

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNIČKI FAKULTET U BORU

Aleksandra M. Mitovski

**KARAKTERIZACIJA NESTANDARDNIH  
KONCENTRATA BAKRA  
I MOGUĆNOSTI NJIHOVE PRERADE**

Doktorska disertacija

Bor, 2015.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
TECHNICAL FACULTY IN BOR

Aleksandra M. Mitovski

**CHARACTERIZATION OF THE NON-  
-STANDARD COPPER CONCENTRATES  
AND POTENTIALS FOR THEIR  
PROCESSING**

Doctoral Dissertation

Bor, 2015.

Komisija za pregled i odbranu:

Mentor:

*Dr Nada Štrbac, redovni profesor*

Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

Članovi komisije:

*Dr Dragana Živković, redovni profesor*

Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

*Dr Željko Kamberović, redovni profesor*

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu

*Dr Ivan Mihajlović, vanredni profesor*

Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

*Dr Miroslav Sokić, viši naučni saradnik*

Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

Datum odbrane:

## Zahvalnost

---

Izuzetnu zahvalnost na pomoći pri izradi ovog rada dugujem svom mentoru prof. dr Nadi Štrbac, koja je svojim stručnim savetima, sugestijama i primedbama doprinela da se rad definiše i dobije svoju konačnu formu. Rame uz rame sa prof. dr Štrbac, veliku zahvalnost dugujem i prof. dr Dragani Živković, mom mentoru na diplomskom radu, koja aktivno prati moj istraživački rad još od studentskih dana i koja je uvek imala mudru reč za sve moje i naučne i životne nedoumice.

Takođe, zahvalnost dugujem i članovima komisije - prof. dr Željku Kamberoviću, prof. dr Ivanu Mihajloviću i dr Miroslavu Sokiću, koji su svojim korisnim savetima i sugestijama značajno doprineli da se ova disertacija uobliči.

Zahvaljujem se i prof. dr Draganu Manasijeviću sa Tehničkog fakulteta u Boru na konstruktivnim savetima vezanim za obradu dela rezultata prezentovanih u disertaciji.

Zahvaljujem dr Jovici Stojanoviću i dr Milanu Kragoviću iz ITNMS u Beogradu na stručnoj pomoći pri izvođenju eksperimentalnih analiza, dr Veliboru Andriću iz Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, Mr Miloradu Ćirkoviću na pomoći pri proračunima u softverskom paketu HSC Chemistry i dipl. inž. Brankici Anđelić iz IRM Bor na korisnim sugestijama, kao i laborantima Javorki Stošić i Radmili Ilić sa Tehničkog fakulteta u Boru, na pomoći u eksperimentalnim istraživanjima izvedenim u laboratorijama Katedre za metalurško inženjerstvo Tehničkog fakulteta u Boru.

Takođe, zahvalnost dugujem dragim kolegama i prijateljima sa Tehničkog fakulteta u Boru – docentima: dr Ljubiši Balanoviću, dr Vesni Grekulović i dr Ivani Marković, na nesebičnoj pomoći oko tehničke pripreme disertacije i konstruktivnim diskusijama naučne i nenaučne prirode.

Zahvalnost ide i mojim divnim prijateljima, na širenju pozitivne energije, vedrog duha i zdravog humora, čime su me bodrili i ohrabivali tokom rada na disertaciji.

Zahvaljujem i Miri Stevanović, nastavniku srpskog jezika, na prijateljskoj pomoći u lektorisanju rada i konstruktivnim lingvističkim raspravama.

Na kraju, ali ne i manje važno, neizmernu zahvalnost dugujem svojim dvema porodicama (majci Branki i ocu Milančetu sa svojim porodicama) koji su mi svih ovih godina bili najveći oslonac i podrška, pružajući mi razumevanje i ulivajući nadu da istrajem na ovom najvišem akademskom putu.



## Rezime

---

Poznavanje sastava i karakteristika nestandardnih koncentrata bakra sulfidnog tipa, termodinamičkih i kinetičkih parametara, mehanizama procesa oksidacionog prženja koncentrata, kao i tehnoloških mogućnosti za odvajanje štetnih primesa i uključivanje u konvencionalnu pirometaluršku proizvodnju bakra, neki su od važnih aspekata obuhvaćenih istraživanjem u okviru ove doktorske disertacije.

Za eksperimentalna istraživanja bila su odabrana tri polimetalna koncentrata bakra sulfidnog tipa, jedna rudna sirovina enargitskog tipa i tri sintetisane mešavine polaznih koncentrata sa dodatkom određene količine Pb, Zn, Ni i Cd u obliku sulfida u cilju dobijanja nestandardnih koncentrata. Karakterizacija je obuhvatala: 1) određivanje hemijskog sastava polaznih uzoraka putem ICP-AES, AAS, elektrogravimetrije i EDXRF; 2) određivanje mineraloškog sastava polaznih uzoraka i produkata oksidacionog prženja putem XRD analize; i 3) mikrostrukturne analize polaznih uzoraka i produkata oksidacionog prženja putem SEM-EDS metode i optičke mikroskopije.

U cilju boljeg poznavanja termodinamičkih karakteristika nestandardnih koncentrata bakra, izvršena je termodinamička analiza procesa oksidacije u sistemu Cu–Me–S–O ( $Me = Fe, Pb, Zn, As, Ni, Cd, Hg \text{ i } Sb$ ) i konstruisani su dijagrami stabilnosti faza (*Phase Stability Diagrams*) kao zavisnosti  $\log p_{SO_2} = f(\log p_{O_2})$  na temperaturama od 25 °C do 1000 °C. Određene su vrednosti  $\Delta G_T^0$  na 450, 650 i 900 °C za moguće reakcije u ispitivanim Me-S-O sistemima. Konstruisani su dijagrami ravnotežnog sastava i određeni odnosi gasa i koncentrata (*šarže*) za optimalne uslove procesa oksidacionog prženja koncentrata. Analizirano je ponašanje svake od prisutnih komponenti šarže tokom zagrevanja do 1000 °C. Termijska analiza vršena je putem DTA-TG analize u neizotermnim uslovima na osnovu koje su definisani mehanizmi procesa oksidacije ispitivanih koncentrata i sintetisanih mešavina. Za definisanje kinetičkih parametara procesa oksidacionog prženja koncentrata bakra, izvršena je kinetička obrada eksperimentalnih rezultata polaznih koncentrata i sintetisanih mešavina, primenom metoda izotermske (*metoda Sharpa*) i neizotermske kinetike (*metode Kissingera i Ozawe*) i određene energije aktivacije procesa oksidacionog prženja koncentrata. Analiziran je uticaj količine prisutnih štetnih primesa u koncentratima bakra, temperature i vremena na kinetičke pokazatelje procesa oksidacionog prženja.

Za nestandardni koncentrat bakra koji, zbog povišenog sadržaja arsena, nije primenljiv u pirometalurškom procesu proizvodnje bakra, putem matematičkog modelovanja metodama faktorskog dizajna eksperimenta i višestruke linearne regresije, primenjenim na eksperimentalno dobijene podatke o selektivnom izdvajanju arsena luženjem sa natrijum-hipohloritom, utvrđen je set parametara procesa pri kojima se dobija optimalni stepen uklanjanja arsena pre dalje metalurške prerade. Za koncentrate za koje je ustanovljeno da ni na koji način ne mogu samostalno sačinjavati deo šarže za topioničku proizvodnju bakra, prvenstveno iz ekoloških razloga, na osnovu rezultata eksperimentalnih istraživanja, predložena je tehnološka šema predtretmana navedenih koncentrata.

Uzimajući u obzir sve rigorozniju zakonsku regulativu vezanu za zaštitu radne i životne sredine kako u svetu tako i kod nas, a takođe i činjenicu da u ovoj oblasti itekako ima prostora i interesa za dalja istraživanja, obzirom da u dostupnoj literaturi nema dovoljno podataka o ispitivanoj problematici, a posebno je malo literaturnih podataka o nestandardnim i siromašnim koncentratima bakra, istraživanje u okviru ove doktorske disertacije poseduje značajnu aktuelnost. Rezultati eksperimentalnih istraživanja, sprovedeni u okviru ove doktorske disertacije, obezbeđuju dodatne korisne informacije vezane za problematiku tretmana nestandardnih koncentrata bakra sa povišenim sadržajem štetnih primesa u industriji. Pored mogućnosti implementiranja u postojeću pirometaluršku praksu proizvodnje bakra, dobijeni rezultati mogu biti od značaja i za smanjenje negativnih uticaja zagađenja u skladu sa aktuelnim zahtevima o zaštiti radne i životne sredine.

**Ključne reči:** *nestandardni koncentrat bakra, karakterizacija, štetne komponente, termijska analiza, mehanizam oksidacije, PSD dijagram, faktorski dizajn*

**Naučna oblast:** Metalurško inženjerstvo

**Uža naučna oblast:** Ekstraktivna metalurgija

**UDK broj:** 622.78:669.3:66.094.3]:544.016.5(043.3)

## Abstract

---

Knowledge of the composition and characteristics of the non-standard sulphide type copper concentrates, thermodynamic and kinetic parameters, mechanisms of oxidative roasting process, as well as the technological possibilities for the separation of impurities and the implementation in the conventional pyrometallurgical copper production, represent some of the important aspects that were surveyed in the frame of this doctoral dissertation.

For the experimental investigations three sulphide polymetallic copper concentrates, one enargite-type raw ore material and three synthesized mixtures, made from the initial concentrates with the addition of certain amounts of Pb, Zn, Ni and Cd in the form of sulfides in order to obtain non-standard concentrates, were selected. Characterization included: 1) determination the chemical composition of the initial samples by ICP-AES, AAS, electrogravimetry and EDXRF; 2) determination the mineralogical composition of the initial samples and products of oxidative roasting by XRD analysis; and 3) the microstructural analysis of the initial samples and products of oxidative roasting by SEM-EDS methods and optical microscopy.

Due to better understanding of the thermodynamic properties of non-standard copper concentrates, thermodynamic analysis of oxidation process in the system Cu-S-Me-O ( $Me = Fe, Pb, Zn, As, Ni, Cd, Hg \text{ and } Sb$ ) was done. Phase Stability Diagrams as a functions  $\log p_{SO_2} = f(\log p_{O_2})$  were constructed at temperatures from 25 °C to 1000 °C. The values of  $\Delta G^0_T$  at 450, 650 and 900 °C for the possible reactions in the investigated Me-S-O systems were calculated. Equilibrium composition diagrams were constructed and mole fractions of gas and concentrate (batch) for the optimal oxidation process were determined. The behaviour of the each batch component during heating up to 1000 °C was analysed. Thermal analysis in isothermal and non-isothermal conditions was performed by DTA-TG- analysis under which the oxidation mechanisms of investigated concentrates and mixtures were defined. For defining the kinetic parameters of oxidative roasting process, the kinetic analysis of the experimental results for the initial concentrates and synthesized mixtures was done, using the methods of isothermal (*Sharp's method*) and non-isothermal kinetics (*methods of Kissinger and Ozawa*) and activation energies of the oxidation were determined. The impacts of harmful impurities in copper concentrates and influence of temperature and time on kinetic parameters of the process were analysed.

For the non-standard copper concentrate, which, due to high arsenic content, is not applicable in pyrometallurgical copper production, through mathematical modeling by methods of experimental factorial design and multiple linear regression applied to experimental data of selective arsenic separation by leaching with sodium hypochlorite, the set of process parameters was determined, at which the optimum level of arsenic removal is achieved, before further metallurgical processing. For the concentrates for which was established that in any way cannot independently constitute part of the batch for copper smelting, mainly because the environmental reasons, the technological scheme for pretreatment of mentioned concentrates was proposed.

Having in mind the rigorous legislation related to protection of both working and living environment, worldwide and in our country, and also including the fact that in this research area certainly there is space and interest for future investigations, given that in the available literature there is not enough information about these issues, especially there is insufficient data about non-standard and low grade copper concentrates, the research within this dissertation has considerable relevance. Results of experimental research, conducted in the frame of this dissertation, provide additional useful information related to the issues of the non-standard copper concentrates treatment with high content of harmful impurities in the industry. Besides the possibility of their implementation in the existing pyrometallurgical copper processing, the results may be of importance for reducing the negative pollution impacts in accordance with the current environmental protection and occupational health requirements.

***Keywords:*** *non-standard copper concentrates, characterization, harmful components, thermal analysis, oxidation mechanism, PSD diagram, factorial design*

**Scientific field:** Metallurgical Engineering

**Scientific subfield:** Extractive Metallurgy

**UDC number:** 622.78:669.3:66.094.3]:544.016.5(043.3)

# Sadržaj:

<b>1. UVOD</b> .....	<b>5</b>
<b>1.1 Bakar kroz istoriju</b> .....	<b>5</b>
<b>1.2 Bakar u prirodi i rudne rezerve</b> .....	<b>7</b>
1.2.1 Rezerve bakra na teritoriji Srbije.....	9
<b>1.3 Osnovne karakteristike bakra</b> .....	<b>11</b>
<b>1.4 Minerali bakra</b> .....	<b>14</b>
1.4.1 Samородni bakar - Cu .....	15
1.4.2 Halkopirit - $\text{CuFeS}_2$ .....	16
1.4.3 Bornit - $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ .....	17
1.4.4 Enargit - $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ .....	18
1.4.5 Halkozin - $\text{Cu}_2\text{S}$ .....	19
1.4.6 Kovelin - $\text{CuS}$ .....	20
1.4.7 Digenit - $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ .....	21
1.4.8 Malahit - $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ .....	22
1.4.9 Azurit - $(\text{CuCO}_3)_2 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ .....	23
1.4.10 Hrizokola - $\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	24
1.4.11 Kuprit – $\text{Cu}_2\text{O}$ .....	25
1.4.12 Tenorit - $\text{CuO}$ .....	26
<b>1.5 Koncentrati bakra</b> .....	<b>26</b>
<b>1.6 Uticaj toksičnih elemenata prisutnih u koncentratima bakra na životnu sredinu i zdravlje ljudi</b> .....	<b>28</b>
1.6.1 Arsen .....	30
1.6.2 Živa .....	31
1.6.3 Olovo.....	33
1.6.4 Cink.....	34
1.6.5 Nikl.....	34
1.6.6 Kadmijum.....	35
<b>1.7 Aktuelni trendovi i perspektive u metalurgiji bakra</b> .....	<b>37</b>
<b>2. POSTUPCI PROIZVODNJE BAKRA</b> .....	<b>42</b>
<b>2.1 Autogeni postupci proizvodnje bakra</b> .....	<b>44</b>
<b>2.2 Klasični postupci proizvodnje bakra</b> .....	<b>46</b>
<b>3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA</b> .....	<b>50</b>
<b>4. CILJEVI ISTRAŽIVANJA</b> .....	<b>57</b>
<b>5. TEORIJSKI DEO</b> .....	<b>59</b>
<b>5.1 Oksidaciono prženje koncentrata bakra</b> .....	<b>59</b>

<b>5.2</b>	<b><i>Hemizam procesa oksidacionog prženja</i></b> .....	<b>61</b>
<b>5.3</b>	<b><i>Termodinamička analiza procesa oksidacionog prženja</i></b> .....	<b>62</b>
5.3.1	Određivanje stabilnosti faza u sistemu Me-S-O .....	63
5.3.2	Određivanje ravnotežnog sastava šarže .....	65
5.3.3	Termodinamika hemijskih reakcija .....	65
<b>5.4</b>	<b><i>Kinetička analiza procesa oksidacije koncentrata</i></b> .....	<b>68</b>
5.4.1	Kinetička analiza procesa oksidacije u izotermnim uslovima .....	72
5.4.2	Kinetička analiza procesa oksidacije u neizotermnim uslovima.....	74
5.4.2.1	<i>Metoda H. E. Kissingera</i> .....	74
5.4.2.2	<i>Metoda T. Ozawe</i> .....	75
5.4.2.3	<i>Metoda H. J. Borchardta i F. Danielsa</i> .....	76
5.4.2.4	<i>Metoda Freemana i Carrola</i> .....	77
<b>5.5</b>	<b><i>Mogućnosti uklanjanja zagađujućih elemenata iz koncentrata</i></b> .....	<b>78</b>
5.5.1	Hemizam razlaganja enargita u kiselim rastvorima.....	80
5.5.2	Hemizam razlaganja enargita u alkalnim rastvorima .....	81
5.5.3	Hemizam luženja enargita rastvorom hipohlorita .....	83
5.5.4	Primena faktorskog dizajna eksperimenta u cilju optimizacije uklanjanja štetnih komponenti iz nestandardnih koncentrata bakra .....	84
<b>6.</b>	<b>EKSPERIMENTALNI DEO</b> .....	<b>87</b>
<b>6.1</b>	<b><i>Korišćeni materijali</i></b> .....	<b>87</b>
<b>6.2</b>	<b><i>Eksperimentalne metode karakterizacije koncentrata</i></b> .....	<b>89</b>
6.2.1	Metoda rentgenske difrakcije (XRD) .....	90
6.2.2	Metoda energetski disperzivne rentgenske fluorescencije (EDXRF) .....	91
6.2.3	Atomska emisiona spektroskopija sa indukovano kuplovanom plazmom (ICP-AES)...	92
6.2.4	Atomska apsorpciona spektroskopija (AAS) .....	93
6.2.5	Elektrogravimetrija (EG).....	94
6.2.6	Optička mikroskopija (OM) .....	95
6.2.7	Skenirajuća elektronska mikroskopija sa EDS (SEM/EDS) .....	96
6.2.8	Metoda termogravimetrijske (TG) i diferencijalno-termijske analize (DTA) .....	98
<b>6.3</b>	<b><i>Kinetička ispitivanja u izotermnim uslovima i neizotermnim uslovima</i></b> .....	<b>100</b>
<b>6.4</b>	<b><i>Uklanjanje zagađujućih elemenata iz koncentrata</i></b> .....	<b>102</b>
<b>7.</b>	<b>REZULTATI I DISKUSIJA</b> .....	<b>105</b>
<b>7.1</b>	<b><i>Komparativni rezultati karakterizacije koncentrata A</i></b> .....	<b>105</b>
7.1.1	Rezultati XRD analize .....	105
7.1.2	Rezultati hemijske analize.....	106
7.1.3	Rezultati EDXRF analize .....	107
7.1.4	Rezultati kvantitativne mineraloške analize .....	107

7.1.5	Rezultati optičke mikroskopije.....	108
7.1.6	Rezultati SEM/EDS analize .....	109
<b>7.2</b>	<b>Komparativni rezultati karakterizacije koncentrata B.....</b>	<b>114</b>
7.2.1	Rezultati XRD analize.....	114
7.2.2	Rezultati hemijske analize.....	115
7.2.3	Rezultati EDXRF analize .....	116
7.2.4	Rezultati kvantitativne mineraloške analize .....	116
7.2.5	Rezultati optičke mikroskopije.....	117
7.2.6	Rezultati SEM/EDS analize .....	118
<b>7.3</b>	<b>Komparativni rezultati karakterizacije koncentrata C.....</b>	<b>122</b>
7.3.1	Rezultati XRD analize.....	122
7.3.2	Rezultati hemijske analize.....	123
7.3.3	Rezultati EDXRF analize .....	124
7.3.4	Rezultati kvantitativne mineraloške analize .....	124
7.3.5	Rezultati optičke mikroskopije.....	125
7.3.6	Rezultati SEM/EDS analize .....	126
<b>7.4</b>	<b>Komparativni rezultati karakterizacije rudne sirovine D .....</b>	<b>130</b>
7.4.1	Rezultati XRD analize.....	130
7.4.2	Rezultati hemijske analize.....	131
7.4.3	Rezultati EDXRF analize .....	132
7.4.4	Rezultati kvantitativne mineraloške analize .....	132
7.4.5	Rezultati optičke mikroskopije.....	133
<b>7.5</b>	<b>Rezultati termodinamičke analize procesa oksidacije koncentrata bakra .....</b>	<b>134</b>
7.5.1	Rezultati određivanja stabilnosti faza u Me – S – O sistemima .....	134
7.5.1.1	Termodinamička analiza i stabilnost faza u Cu – S – O sistemu.....	134
7.5.1.2	Termodinamička analiza i stabilnost faza u Fe – S – O sistemu .....	137
7.5.1.3	Termodinamička analiza i stabilnost faza u Pb – S – O sistemu .....	140
7.5.1.4	Termodinamička analiza i stabilnost faza u Hg – S – O sistemu.....	143
7.5.1.5	Termodinamička analiza i stabilnost faza u Zn – S – O sistemu .....	146
7.5.1.6	Termodinamička analiza i stabilnost faza u Cd – S – O sistemu.....	149
7.5.1.7	Termodinamička analiza i stabilnost faza u Ni – S – O sistemu.....	152
7.5.1.8	Termodinamička analiza i stabilnost faza u As – S – O sistemu.....	154
7.5.1.9	Termodinamička analiza i stabilnost faza u Sb – S – O sistemu.....	157
7.5.2	Rezultati određivanja ravnotežnog sastava ispitivanih koncentrata .....	160
7.5.2.1	Rezultati određivanja ravnotežnog sastava koncentrata A.....	160
7.5.2.2	Rezultati određivanja ravnotežnog sastava mešavine AM.....	163
7.5.2.3	Rezultati određivanja ravnotežnog sastava koncentrata C.....	167
7.5.2.4	Rezultati određivanja ravnotežnog sastava mešavine CM <sub>1</sub> .....	171

7.5.2.5	Rezultati određivanja ravnotežnog sastava mešavine $CM_2$ .....	175
<b>7.6</b>	<b>Rezultati DTA / TG analize i određivanje mehanizma oksidacije nestandardnih koncentrata bakra</b> .....	<b>180</b>
7.6.1	DTA / TG analiza i mehanizam oksidacije koncentrata A .....	180
7.6.1.1	Mehanizam oksidacije $PbS$ i $ZnS$ u sintetisanoj mešavini $AM$ .....	183
7.6.1.1.1	Mehanizam oksidacije $PbS$ .....	183
7.6.1.1.2	Mehanizam oksidacije $ZnS$ .....	184
7.6.1.1.3	Mehanizam oksidacije sintetisane mešavine $AM$ .....	185
7.6.2	DTA / TG analiza i mehanizam oksidacije koncentrata B .....	187
7.6.3	DTA / TG analiza i mehanizam oksidacije koncentrata C .....	189
7.6.3.1	Mehanizam oksidacije $Ni_3S_2$ i $CdS$ u sintetisanim mešavinama $CM_1$ i $CM_2$ .....	191
7.6.3.1.1	Mehanizam oksidacije $Ni_3S_2$ .....	191
7.6.3.1.2	Mehanizam oksidacije $CdS$ .....	192
7.6.3.1.3	Mehanizam oksidacije sintetisane mešavine $CM_1$ .....	192
7.6.3.1.4	Mehanizam oksidacije sintetisane mešavine $CM_2$ .....	193
7.6.4	DTA / TG analiza i mehanizam oksidacije rudne sirovine D.....	195
<b>7.7</b>	<b>Rezultati kinetičke analize procesa oksidacije</b> .....	<b>197</b>
7.7.1	Kinetička analiza procesa oksidacije koncentrata A u neizotermkim uslovima .....	197
7.7.2	Kinetička analiza procesa oksidacije koncentrata B u izotermkim uslovima .....	200
7.7.3	Kinetička analiza procesa oksidacije koncentrata C.....	204
7.7.3.1	Kinetička analiza procesa oksidacije mešavine $CM_1$ u izotermkim uslovima .....	207
7.7.3.2	Kinetička analiza procesa oksidacije mešavine $CM_2$ u izotermkim uslovima .....	210
7.7.4	Kinetička analiza procesa oksidacije rudne sirovine D u neizotermkim uslovima .....	213
<b>7.8</b>	<b>Rezultati optimizacije procesa uklanjanja štetnih komponenti iz koncentrata</b> .....	<b>217</b>
7.8.1	Rezultati SEM/EDS analize .....	224
<b>7.9</b>	<b>Predlog tehnološke šeme za sniženje sadržaja arsena u koncentratima bakra</b> .....	<b>228</b>
<b>8.</b>	<b>ZAKLJUČNA RAZMATRANJA</b> .....	<b>230</b>
<b>9.</b>	<b>LITERATURA</b> .....	<b>245</b>
<b>10.</b>	<b>BIOGRAFIJA</b> .....	<b>259</b>
<b>11.</b>	<b>PUBLIKOVANI I SAOPŠTENI RADOVI IZ OKVIRA DOKTORSKE DISERTACIJE</b> .....	<b>260</b>



## 1. UVOD

---

*"Opsa scientia potestas est."*

*F. Bacon*

Smanjena koncentracija bakra u rudnim ležištima i nizak kvalitet koncentrata predstavljaju nezaobilazne probleme u metalurgiji bakra poslednjih godina. Uzimajući u obzir progresivno osiromašivanje postojećih rudnih rezervi sa jedne strane i rastuću potrebu za bakrom na globalnom nivou sa druge strane, postoji potreba za primenom nestandardnih koncentrata bakra, koji do skoro nisu bili u fokusu istraživačkih interesovanja. Reč je o koncentratima bakra sulfidnog tipa neujednačenog sastava u kojima je povećana koncentracija štetnih primesa i pratilaca bakra: Pb, Zn, As, Cd, Hg, Ni, Sb i drugih. Povećano prisustvo ovih elemenata u nestandardnim koncentratima dodatno komplikuje pirometaluršku preradu i povećava cenu finalnog proizvoda. Takođe, neke od prisutnih primesa, pratilaca sulfidnih minerala, obrazuju i lako isparljiva jedinjenja, te sa aspekta zaštite životne sredine predstavljaju štetne komponente u svim tehnološkim fazama procesa proizvodnje bakra.

### 1.1 Bakar kroz istoriju

Bakar predstavlja jedan od prvih metala korišćenih u osvitlu ljudske civilizacije, pre najmanje 10.000 godina u zapadnoj Aziji. Prema arheološkim nalazima, prvenstveno se upotrebljavao za izradu novčića i ukrasa. Glavni razlog za rano otkrivanje i upotrebu bakra tumači se činjenicom da se bakar u prirodi javlja u relativno čistom obliku. Tokom praistorije, u halkolitskom periodu, poznatijem kao bakarno doba (grč. *Chalkos* - bakar), ljudi su otkrili mogućnost kovanja samorodnog bakra i primenjivali ga u izradi bakarnih ukrasa i oruđa (Evans, 1965). U oblasti Mesopotamije, pre 5.000 do 6.000 godina, prvi put je ovladano postupkom ekstrakcije bakra. Već u periodu IV - III milenijuma pre n.e. prvi "metalurzi" ekstrahuju bakar u Evropi u oblasti Huelva (Španija).

Najranija organizovana proizvodnja i primena bakra u različitim civilizacijama može se grubo datirati na sledeći način:

- Mesopotamija, oko 4500 pre n.e.
- Egipat, oko 3500 pre n.e.
- Kina, oko 2800 pre n.e.
- Centralna Amerika, oko 600 n.e.
- Zapadna Afrika, oko 900 n.e.

Otkriće drevnih Mesopotamaca da od bakra, kada se legira kalajem, nastaje bronza, uvodi ljudsku civilizaciju u bronzano doba (3500 – 2500 godine p.n.e), što dalje širi aspekte primene bakra i usmerava ga na izradu tvrdih predmeta - sekira, noževa, dleta i posuda. Hemijska analiza ostataka bronzanih predmeta iz oblasti Mesopotamije ukazuje da su proizvedene bronze sadržale oko 87 % Cu, 10 - 11 % Sn i male količine Fe, Ni, Pb, As i Sb. Proizvodi od bakra, a posebno bronze, šire se po celom Bliskom Istoku, na šta ukazuju ostaci raznih predmeta na prostorima današnje Turske, Irana, Grčke i Azerbejdžana.

Izraelska Dolina Timna bakrom snabdeva drevni Egipat (u egipatskim papirusima zabeležena je upotreba bakra u lečenju infekcija i sterilisanju vode) (Lucas, 1962). U Egiptu su pronađeni ostaci bakarnih cevi proizvedeni od bakarnih listova prečnika 75 mm, dužine 100 m, koje su služile za transport vode. Kipar snabdeva bakrom Feničane, antičke Grke i Rimljane. Reč "bakar" izvedena je iz latinske reči *Cyprium* (u doslovnom prevodu "metal sa Kipra"), obzirom da je najveći udeo bakra kojim su se Rimljani snabdevali bio poreklom sa Kipra. Grci Aristotelovog doba bili su upoznati sa bronzom kao cenjenom legurom bakra. U Južnoj Americi, civilizacije Maja, Asteka i Inka eksploatišu bakar, pored zlata i srebra (Schroeder i Ruhl, 1968).

Oko III veka pre n.e. sa otkrićem mesinga, antički metalurzi Starog Rima variranjem udela bakra i cinka u mesinzima, dobijaju proizvode za različite aplikacije. Ne iznenađuje činjenica da su Rimljani, s obzirom na njihov, za to doba, vrlo razvijeni vodovodni sistem često koristili bakar i bronzu u vodovodnim sistemima (armatura, cevi, ventili, pumpe). Rimljani su takođe koristili bakar i bronzu za izradu oklopa, kaciga, mačeva i kopalja, kao i ukrasnih predmeta, muzičkih instrumenata i ukrasa. Dok

se proizvodnja oružja kasnije preorjentalisala na gvožđe, dekorativni i svečani predmeti nastavili su da se proizvode od bakra, bronzе i mesinga. Metalurgija bakra i bronzе tokom srednjeg veka doživljava ekspanziju na Dalekom Istoku - u Kini, Indiji i Japanu (Tylecote, 1983). Obzirom da je tokom srednjeg veka u Evropi uloga katoličke crkve bila značajna u ekonomskom, društvenom i političkom životu, to se odrazilo na primenu bronzе u izradi crkvenih zvona i vrata na srednjovekovnim katedralama, dok se bakar, kao mekši, koristio za izradu ukrasa na crkvenom nameštaju i religioznim predmetima.

Otkrića i pronalasci koji se odnose na elektricitet i magnetizam krajem XVIII i početkom XIX veka od strane naučnika Ampera, Faradeja, Oma i dr., i razvoj novih proizvoda od bakra, pomogli su u pokretanju industrijske revolucije i uvođenju proizvodnje bakra u novu eru tehnološkog razvoja ljudske civilizacije.

## 1.2 Bakar u prirodi i rudne rezerve

Bakar je prisutan u Zemljinoj kori u koncentraciji od oko 50 – 70 ppm (0,005–0,007 %) (Emsley, 2003), gde se javlja kao samородni bakar ili u vezan u mineralnim formama sulfidnog, karbonatnog ili oksidnog tipa (Hammond, 2004), koji su u rudama prisutni u niskim koncentracijama, uglavnom u porfirskim ležištima. Ostatak se sastoji uglavnom od oksidnih stena (andeziti ili granit), sa niskom količinom železa u obliku pirita. U potrazi za novim rudnim ležištima, u današnje vreme jako je retko naći ležište sa sadržajem bakra 1 - 2 %. Prosečni udeo rude koji se rudnički eksploatiše, u cilju profitabilne proizvodnje bakra, određen je donjom granicom sadržaja bakra, kojom se odvaja ruda od jalovine. Najveći udeo svetske proizvodnje bakra zasniva se na eksploataciji ruda bakra iz porfirskih ležišta velikih površinskih kopova, sa donjom granicom sadržaja bakra 0,4 - 1,0 % (površinska eksploatacija), odnosno 1 % bakra (podzemna eksploatacija) (Vučurović, 1988).

Iako je bakar u upotrebi najmanje 10.000 godina, procenjuje se da je više od 96 % bakra, ikada eksploatisanog i pretopljenog, proizvedeno nakon 1900. godine, dok je više od polovine proizvedeno u poslednjih 25 godina. Ukupne rezerve bakra na Zemlji su ogromne: prema globalnoj proceni Američkog Instituta za geologiju iz 2013. godine, identifikovano je 455 ležišta sa dobro definisanim resursima koji sadrže oko 1,8 milijardi tona bakra, odnosno još 812 potencijalnih ležišta u prvom kilometru zemljine

površine sa procenjenom vrednošću od 3,1 milijardi tona bakra, što predstavlja 180 puta veću primarnu proizvodnju bakra iz 2012. godine (Hammarstrom, 2014; Johnson i dr, 2014).

Većim delom se radi o porfirskim i sedimentnim ležištima, koji obezbeđuju oko 80 % trenutne proizvodnje, a što odgovara eksploataciji od 25 do 60 godina, u zavisnosti od stope rasta proizvodnje (Brown, 2006). U periodu 1975-2005. godine otkriveno je novih 56 ležišta bakarnih ruda (Leonard, 2008). Prema podacima Američkog Geološkog Instituta (US Geological Survey), preostale svetske rezerve bakra sa 310 miliona tona iz 1996. godine (US Geological Survey, 1997), su se više nego udvostručile, da bi 2013. godine iznosile 690 miliona tona (USGS, 2014). Rudne rezerve u ležištima ispod okeana procenjuju se na oko 700 miliona tona (Johnson i dr, 2014; Herzig i Hannington, 1995). Međutim, samo mali deo rudnih rezervi je ekonomski isplativ za eksploataciju, uzimajući u obzir današnju cenu i tehnologije proizvodnje. Najveća rudna nalazišta bakra nalaze se u Čileu, SAD, Zairu, Zambiji i Rusiji.

*Tabela 1. Svetske rezerve bakra (u hiljadama tona)<sup>1</sup>*

<b>ZEMLJA</b>	<b>REZERVE 1996.</b>	<b>%</b>	<b>REZERVE 2014.</b>	<b>%</b>
Čile	88.000	28,4	190.000	27,5
Australija	7.000	2,26	87.000	12,6
Peru	7.000	2,26	70.000	10,1
SAD	45.000	14,5	39.000	5,65
Meksiko	ND	ND	38.000	5,50
Kina	3.000	0,968	30.000	4,35
Rusija	20.000	6,45	30.000	4,35
Indonezija	11.000	3,55	28.000	4,06
Poljska	20.000	6,45	26.000	3,77
Kongo/Kinšasa	ND	ND	20.000	2,90
Zambija	12.000	3,87	20.000	2,90
Kanada	11.000	3,55	10.000	1,45
Kazahstan	14.000	4,52	7.000	1,01
Zair	11.000	3,55	ND	ND
Filipini	7.000	2,26	ND	ND
Ostale zemlje	55.000	17,7	90.000	13,0
<b>SVET</b>	<b>310.000</b>	<b>100,0</b>	<b>690.000</b>	<b>100,0</b>

<sup>1</sup> <http://www.usgs.gov>

<sup>2</sup> Nikolić K., 2009

Srednji sadržaj bakra u rudi je promenljiv i iznosi oko 1,68 % u Čileu, 0,67 % u SAD-u, 1,25 - 2,99 % u Zambiji, 0,3 - 0,4 % u Bugarskoj.

Srbija raspolaže rudnim rezervama bakra, sa oko 2 % u odnosu na svetske rezerve, dok proizvodnja bakra u Srbiji u odnosu na svetsku proizvodnju iznosi 0,00092%, što je očigledna disproporcija proizvodnje u odnosu na raspoložive mineralne resurse u Srbiji. Mineralni resursi rude bakra u Srbiji, koji iznose oko 2,5 milijardi tona rude sa oko 10,5 miliona tona bakra u rudi, omogućavaju znatno viši nivo proizvodnje bakra, što predstavlja ozbiljan privredni potencijal Srbije.

### 1.2.1 Rezerve bakra na teritoriji Srbije

Na teritoriji Srbije postoje mnogobrojne pojave i ležišta bakra od kojih je znatan broj u manjem ili većem stepenu istraživan i eksploatisan u različitim periodima počev od praslovenskog doba. Poznati genetski tipovi ležišta bakra koji se javljaju na teritoriji Srbije uglavnom su skarnovski tip i hidrotermalna ležišta bakra. Najznačajnija ležišta i pojave bakra formirana na teritoriji Srbije pripadaju grupi hidrotermalnih ležišta mineralnih sirovina. Najveće koncentracije bakra nalaze se u Borskoj metalogenetskoj zoni, Karpato – Balkanske metalogenetske provincije, dužine preko 100 km, širine do 20 km.

Tabela 2. Geološke rezerve u Borskoj metalogenetskoj zoni<sup>2</sup>

LEŽIŠTE	RUDA / t	Cu / %	Cu / t	Au / kg	Ag / kg
“Borska reka”	1.007.832.732	0,53	5.374.128	163.978	1.708.084
“Tilva Roš”, “P2A”, “Brezonik”	14.664.684	0,726	106.428	3.710	23.294
”T”	239.978	5,095	12.227	629	1.735
“Veliki Krivelj”,	542.916.903	0,332	1.805.680	38.004	217.166
“Depo topioničke šljake”	9.146.392	0,715	65.397	2.579	41.159
“Cerovo”	319.377.890	0,310	990.392	46.168	275.399
“Kraku Bugaresku cementacija”	70.092.715	0,297	208.235	6.104	83.983
“Južni revir”	404.596.830	0,321	1.298.936	710.301	539.980
“Severni revir”	210.502.353	0,322	677.729	52.712	424.203
“Čoka Marin”	350.000	1,37	4.794	1.216	9.232
<b>UKUPNO RTB</b>	<b>2.579.720.477</b>	<b>0,409</b>	<b>10.543.946</b>	<b>386.131</b>	<b>3.324.235</b>

<sup>2</sup> Nikolić K., 2009

Pored Borske metalogenske zone kao najproduktivnije u Srbiji, u pogledu koncentracije i eksploatacije rude bakra poznate su mnogobrojne pojave i ležišta od kojih su najznačajnija:

- Riđansko Krepoljinska zona – ovoj zoni pripadaju hidrotermalna kontaktno – metasomatska ležišta Riđan, Kučajna i Reškovica. Ograničenog su ekonomskog značaja
- Zapadna Srbija – orudnjenja bakra su pretežno malih razmera, sa štokverknom – impregnacionom, delom i masivno sulfidnim tipom orudnjenja.
- Centralni deo Srpsko – Makedonske metalogenetske provincije – u ovoj zoni poznato je nekoliko ležišta štokverkno – impregnacionog tipa (Tulare, Đavolja Varoš i dr.).

Osim pomenutih orudnjenja na teritoriji Srbije poznato je i više ležišta drugih mineralnih sirovina (Pb-Zn) u kojima se nalaze povećane koncentracije bakra. Njima pripadaju ležišta Kopaoničke metalogenetske oblasti, kao i ležište Rudnik.

*Tabela 3. Nagoveštene rezerve rude bakra u Borskoj metalogenetskoj zoni<sup>3</sup>*

LOKALITET (LEŽIŠTE)	PROCENJENA KOLIČINA RUDE / t	PROCENJENI SREDNJI SADRŽAJ BAKRA / %
„Borska reka“	500.000.000	0,5-0,6
“Veliki Krivelj”	400.000.000	oko 0,35
“Mali Krivelj”	350.000.000	oko 0,3
“Jama Bor”	7-8 miliona	0,8-1
Porfirsko ležište “Borski potok”	ND	ND
“Dimitru potok i Valja Strž”	>500.000.000	oko 0,2

Istražene geološke rezerve dovoljne su za daleko veću proizvodnju od sadašnje, za narednih 5 - 6 decenija, ne računajući potencijalne i nove rezerve koje će biti istražene. Da bi se u narednom periodu podigao nivo proizvodnje bakra u Srbiji, potrebne su značajne investicije u rudarstvo, tako da se sa sadašnjih 25.000 tona bakra dostigne nivo od oko 70 -80 hiljada tona katodnog bakra godišnje (Nikolić, 2009; Cvetanović, 2005).

Pri tome se moraju imati u vidu nekoliko veoma važnih činjenica: količine i kvalitet raspoloživih rudnih rezervi, razvoj tehnike i tehnologije, cene bakra i osnovni faktori koji određuju njihovo dugoročno kretanje, izgrađeni rudnički i metalurški

<sup>3</sup> Nikolić, 2009

kapaciteti, kadrovski potencijal i stečeno iskustvo u ovoj oblasti, raspoložive infrastrukturne, komunalne i druge objekte. Procena perspektive razvoja ove proizvodnje mora biti sveobuhvatna i zasnovana na relevantnim činjenicama.

Dugoročno gledano takva proizvodnja može da se ostvari podizanjem sadašnjih instaliranih kapaciteta za preradu rude u rudnicima od oko 13 miliona tona na oko 23 miliona tona rude godišnje (Nikolić, 2009; Cvetanović, 2005).

### 1.3 Osnovne karakteristike bakra

Bakar je hemijski element označen simbolom Cu (lat. *cuprum*), atomskog broja 29; rastegljiv metal sa veoma visokim vrednostima toplotne i električne provodljivosti. Čist bakar je mek i savitljiv; sveže izložena površina ima crvenkasto - narandžastu boju. Koristi se kao provodnik toplotne i električne energije, u građevinarstvu, i konstitutivni je elemenat raznih metalnih legura.

Bakar je od suštinskog značaja za sve žive organizme kao mikroelement prisutan u ishrani, jer predstavlja ključni sastavni deo respiratornog enzimskog kompleksa citohrom-c-oksidge. U ljudskom telu bakar je prisutan u jetri, mišićima i kostima (Johnson i Larry (eds.), 2008). Jedinjenja bakra koriste se kao bakteriostatske supstance, fungicidi i drveni konzervansi.

Bakar se nalazi u XI grupi periodnog sistema elemenata, ima 1s-orbitalni elektron na vrhu ispunjene d-elektronske orbitale i odlikuje se visokom duktilnošću i električnom provodljivošću. Popunjena d-orbitala ne doprinosi mnogo međuatomskim interakcijama, kojima dominiraju s-elektroni putem metalnih veza. Za razliku od metala sa nepotpunim d-orbitalama, metalnim vezama u bakru nedostaje kovalentni karakter, pa su stoga i relativno slabe. Ovo objašnjava nisku vrednost tvrdoće i visoku duktilnost pojedinačnih kristala bakra (Trigg i Immergut, 1992). Makroskopski posmatrano, uvođenje proširenih defekata u kristalnoj rešetki, kao što su granice zrna, ometa protok materijala pod dejstvom pritiska, čime se povećava njegova tvrdoća. Iz tog razloga, bakar se obično isporučuje u sitnozrnatom polikristalnom obliku, koja ima veću čvrstoću u odnosu na monokristalnu formu (Smith i Hashemi, 2003).

Od fizičkih osobina bakra, treba izdvojiti sledeće: gustina  $8920 \text{ kg m}^{-3}$ , što ga

svrstava u red teških metala, temperatura topljenja iznosi 1083,4 °C, dok je temperatura ključanja 2562 °C. Molska zapremina  $7,11 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ , toplota isparavanja 305 kJ mol<sup>-1</sup>, toplota topljenja 13,1 kJ mol<sup>-1</sup>, specifična toplota 385 J (kg·K)<sup>-1</sup> (Zhang i dr, 2011). Napon pare na 1358 K iznosi 0,0505 Pa, specifična električna provodljivost  $58,1 \cdot 10^6 \text{ S m}^{-1}$ , toplotna provodljivost 400 W (m·K)<sup>-1</sup> (Binder, 1999).

Javlja se u nekoliko oksidacionih stanja: 0, +1, +2, +3 i +4, a najčešća stanja su +1 i +2. Soli bakra(II), uglavnom su plave ili zelene boje. Hemijski, bakar pokazuje osobine slične zlatu i srebru, sa kojima se nalazi u istoj grupi periodnog sistema elemenata. Tako na primer na železnoj igli koja je uronjena u rastvor bakar sulfata, dolazi do izdvajanja sloja metalnog bakra, dok železo ulazi u rastvor istiskujući bakar obrazujući železo(II)-sulfat, s obzirom da je železo neplemenito u odnosu na bakar. Hlorovodonična kiselina u normalnim uslovima ne reaguje sa bakrom, ali u prisustvu kiseonika reaguje vrlo agresivno, dok ga vruća sumporna kiselina rastvara. Takođe ga rastvaraju azotna kiselina i carska voda. Mešavina azotne ili sumporne kiseline sa vodonik peroksidom rastvara bakar izuzetno brzo. U bazama se bakar ponaša stabilno. Kad se zagreje do crvenog usijanja, bakar reaguje sa kiseonikom stvarajući debeli sloj bakar oksida. Kada se izloži fluoru i njegovim jedinjenjima, bakar se pasivizira. Ne reaguje sa (čistim) vazduhom i vodom (Arsenijević, 2001). U tečnom bakru rastvaraju se kiseonik i vodonik, koji se tokom očvršćavanja pretvaraju u vodenu paru pa mogu dovesti do pojave gasne poroznosti u bakarnim odlivcima (Ivanić, 2000).

Niska vrednost tvrdoće bakra delimično objašnjava visoku električnu provodljivost ( $59,6 \cdot 10^6 \text{ S m}^{-1}$ ) i samim tim i visoku toplotnu provodljivost, koja je druga po veličini među čistim metalima na sobnoj temperaturi (Hammond, 2004) zbog toga što otpornost pri transportu elektrona u metalima na sobnoj temperaturi uglavnom potiče iz rasejanja elektrona na termalnim vibracijama rešetke, koji su relativno slaba za mekan metal (Trigg G.L. i Immergut, 1992). Maksimalna dozvoljena gustina struje bakra na otvorenom vazduhu je oko  $3,1 \cdot 10^6 \text{ A m}^{-2}$  poprečnog preseka, iznad koje počinje intenzivno zagrevanje (Resistance Welding Manual, 2003). Po jedinici mase, aluminijum je bolji električni provodnik od bakra. Međutim aluminijum ima veću zapreminu, tako da bakar po jednom kvadratnom centrimetru poprečnog preseka električnog provodnika bolje provodi struju. Iako je bakar reaktivniji od aluminijuma i njegova prerada je komplikovanija, za izradu električnih provodnika mnogo više se



koristi bakar, dok se aluminijum koristi samo gde je potrebno da masa, odnosno bolje mehaničke osobine dođu do izražaja.

Bakar je jedan od četiri metala, pored zlata, cezijuma i osmijuma, čija je prirodna boja različita od sive ili srebrne. Čist bakar je narandžasto – crvene boje koja dobija crvenkastu prevlaku usled oksidacije stajanjem na vazduhu. Karakteristična boja rezultat je elektronskog prelaza između popunjene 3d i polupraznih 4s atomskih orbitala - energetska razlika između ovih orbitala je takva da odgovara narandžastoj boji spektra (Trigg i Immergut, 1992). Bakar ne reaguje sa vodom, ali zato sporo reaguje sa atmosferskim kiseonikom formirajući sloj braon - crnog bakara oksida koji, za razliku od rde koja se formira kada gvožđe biva izloženo dejstvu vlažnog vazduha, štiti unutrašnje slojeve bakra od korozije. Zeleni sloj patine (bakar-karbonata) često se može zapaziti na starim bakarnim statuama. Bakar potamni, odnosno gubi boju kada je izložen dejstvu sulfida pri čemu dolazi do obrazovanja različitih sulfida bakra (Rickett i Payer, 1995).

Postoji 29 izotopa bakra -  $^{63}\text{Cu}$  i  $^{65}\text{Cu}$  su stabilni pri čemu  $^{63}\text{Cu}$  sadrži oko 69% samorodnog bakra. Drugi izotopi su radioaktivni, sa najstabilnijim  $^{67}\text{Cu}$  sa vremenom poluraspada od 61,83 časova. Poznato je i sedam metastabilnih izotopa, pri čemu  $^{68\text{m}}\text{Cu}$  ima najduže vreme poluraspada od 3,8 minuta (Audi i dr, 1997). Izotopi  $^{62}\text{Cu}$  i  $^{64}\text{Cu}$  imaju značajnu primenu:  $^{64}\text{Cu}$  koristi se kao radiokontrastni agens pri rentgenskom snimanju, dok se u obliku kompleksa sa helatima može koristiti za tretman kancerogenih oboljenja.  $^{62}\text{Cu}$  se koristi kao radioaktivni trejser za tomografiju emisijom pozitrona (Okazawa i dr, 1994).

Kada se radi o biološkim osobinama, bakar je otrovan za mnoge mikroorganizme već u vrlo niskim koncentracijama, dok na sisare ne utiče. U mnogim zemljama Evropske Unije i sveta propisana je maksimalna dozvoljena koncentracija bakra u vodi za piće od  $2 \text{ mg l}^{-1}$  (EU Directive 98/83/EC). U poređenju sa mnogim drugim teškim metalima, bakar je relativno slabo otrovan za više organizme. Čovek može dnevno uzeti oko 0,04 grama bakra bez ikakvih posledica za zdravlje. Dnevne potrebe za bakrom odraslog čoveka iznose od 1 do 1,5 mg (Shorrocks i Alloway, 1986).

U ljudskom telu bakar se najvećim delom skladišti u jetri. U slobodnom obliku, nevezanom za belančevine, bakar deluje antibakterijski; kao i kod srebra primećen je oligodinamički efekat. Njegovo otrovno delovanje nastaje kada se joni bakra spajaju na

tiolsku grupu na belančevinama i peroksidiraju masti u ćelijskoj membrani što dovodi do stvaranja slobodnih radikala, koji dalje oštećuju DNK i ćelijsku membranu (Stern, 2010).

## 1.4 Minerali bakra

Bakar u prirodi gradi veliki broj sopstvenih minerala. Takođe, u vidu izomorfne primese ulazi u sastav minerala drugih elemenata. Bakar se koncentriše u brojnim tipovima ležišta kao što su likvaciona, karbonatitska, skarnovska i svi tipovi hidrotermalnih ležišta. Od egzogenih to su infiltraciona, zatim koncentracije bakra povezane sa preobražajem primarnih ležišta i ležišta hemijskih sedimenata. Sa ekonomskog aspekta posebno su značajna hidrotermalna ležišta bakra. U svim tipovima hidrotermalnih ležišta bakar je zastupljen obrazujući sopstveni tip ležišta po pravilu kompleksnog sastava ruda iz kojih se dobija i čitav niz obojenih, plemenitih i retkih metala.

Do sada je identifikovano više od 150 minerala bakra, međutim samo mali broj ima ekonomski značaj (tabela 4).

Tabela 4. Glavni komercijalni minerali bakra<sup>4</sup>

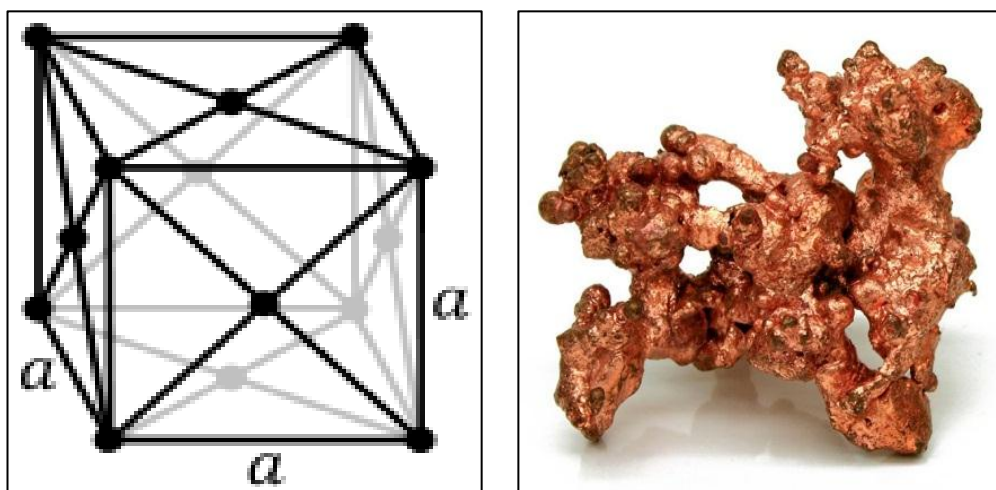
TIP	NAZIV	HEMIJSKA FORMULA	TEORETSKI SADRŽAJ BAKRA / %
<i>Primarni sulfidni minerali</i>	Halkopirit	$\text{CuFeS}_2$	34,6
	Bornit	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	63,3
	Enargit	$\text{Cu}_3\text{AsS}_4$	49
<i>Sekundarni sulfidni minerali</i>	Halkozin	$\text{Cu}_2\text{S}$	77,9
	Kovelin	$\text{CuS}$	66,5
	Digenit	$\text{Cu}_{1,8}\text{S}$	78,1
<i>Samородni bakar</i>	Metal	$\text{Cu}$	100,0
<i>Karbonati</i>	Malahit	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$	57,5
	Azurit	$(\text{CuCO}_3)_2 \cdot \text{Cu(OH)}_2$	55,3
<i>Hidroksi-silikati</i>	Hrizokola	$\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36,2
<i>Oksidi</i>	Kuprit	$\text{Cu}_2\text{O}$	88,8
	Tenorit	$\text{CuO}$	79,9
<i>Sulfati</i>	Antlerit	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu(OH)}_2$	53,7
	Brohantit	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2$	56,2

<sup>4</sup> British Geological Survey, 2007

Bakar-sulfidna ležišta dominiraju u globalnoj proizvodnji bakra. Procenjuje se da halkozin učestvuje sa oko 50 %, halkopirit sa 25 %, enargit 3 %, ostali sulfidi 1 %, samorodni bakar 6 - 7 %, dok oksidni minerali bakra u svetskoj proizvodnji učestvuju sa oko 15 %.

### 1.4.1 Samorodni bakar - Cu

Javlja se u gotovo svim glavnim bakarnim ležištima, samo u malim količinama. Otkriven je u 27 zemalja (SAD, Bolivija, Čile, Australija i dr.). Samorodni bakar je veoma čist, sadrži između 98 i 99,92 % bakra, sa neznatnim udelom mehanički vezanog srebra. Takođe, kao primese u samorodnom bakru mogu se naći cink (do 35 %), srebro (do 8 %), zlato (2 - 3 %), železo, arsen, nikl, bizmut i živa. Hemijski sastav zavisi od parageneze, tako da u endogenim mineralima ima znatno više primesa u poređenju sa egzogenim. Najznačajnije pojave samorodnog bakra javljaju se u oksidacionim i cementacionim zonama bakarnih ležišta, gde je obično u paragenezi sa kupritom, tenoritom, malahitom i drugim mineralima. U pojedinim ležištima može se obrazovati iz sulfatnih rastvora bakra, ispod zone oksidacije, i obično u paragenezi sa sulfidima bakra (Babič, 2003).



Slika 1. Kristalna struktura bakra (levo) i dendriti samorodnog bakra (desno)<sup>5</sup>

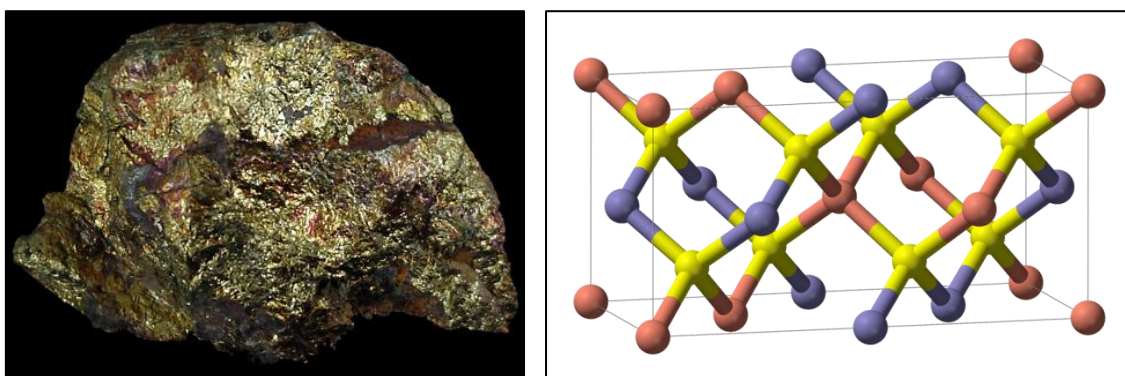
Kristališe teseralno-holoedrijski. Retko se javlja u kristalnim oblicima. U prirodi se nalazi kao jedar ili uprskan u stenama, gde se može naći u obliku lima, pločica,

<sup>5</sup> Mineral and Locality Database (www.mindat.org)

grančica, dendrita i slično. Sveži prelom je bakarnocrvene boje, koja veoma brzo tamni stajanjem na vazduhu. Metalni sjaj, neprovidan i neprozračan. Bez cepljivosti, neravnog uglastog preloma. Bakarno crvenog ogreba, tvrdoće 2-3, specifične mase 8,5. Elastičan, kovan, dobar provodnik elektriciteta i toplote (Janjić i Ristić, 1995).

### 1.4.2 Halkopirit - $\text{CuFeS}_2$

Geografski najrasprostranjeniji mineral, javlja se praktično u svakom bakarnom ležištu. S obzirom da nije preovlađujući mineral u najvećim rudnicima, rangira se iza halkozina. Prema hemijskom sastavu je bakar(II)-železo(II)-sulfid, ili bakar(I)-železo(III)-sulfid sa 34,56 % Cu, 30,52 % Fe i 34,92 % S. Mesingano žute boje, metalnog sjaja, sa zelenkasto-crnim brazdama. Vrlo često se javlja u kompaktnim masama i povremeno u tetragonalnim kristalima. Neprovidan, neprozračan, metalnog sjaja. Bez cepljivosti, školjkastog preloma, crnog ogreba. Tvrdoća 3 - 4, specifična masa 4,1 - 4,3. Parageneza halkopirita može biti različita. Hidrotermalni halkopiriti obrazuju različite sulfidne mineralizacije i ležišta. Najznačajnije su tzv. štokverne hidrotermalne mineralizacije u kojima je u paragenezi sa piritom. Ovakve mineralizacije često obrazuju veća ili manja ležišta bakra. U ležištima bakarnih pešćara, halkopirit se javlja kao glavni mineral bakra. U površinskim uslovima veoma je nestabilan mineral, relativno lako oksiduje i prelazi obično u bornit, halkozin, kovelin, okside bakra i druge mineralne vrste. Kao krajnji produkt mogu se javiti i hidroksidi železa.



Slika 2. Izgled minerala halkopirita (levo) sa kristalnom rešetkom (desno)<sup>6</sup>

<sup>6</sup> Online Mineral Museum (<http://www.johnbetts-fineminerals.com>)

Kristališe tetragonalno-antihemijedrijski, obično zrnast i masivan. Jedinična kristalna rešetka prikazana je na slici 2, gde su atomi bakra obeleženi crvenom bojom, železa plavom, dok su atomi sumpora označeni žutom bojom. Hemizam halkopirita u prirodi je uglavnom složen, usled raspada različitih čvrstih rastvora. Mešljivost halkopirita i sfalerita iznad 450 °C praktično je negraničena. Halkopirit može sadržati promenljive količine primesa Au, Ag, As, Bi, Ge, Ga, Te, Se i drugih elemenata.

Smatra se primarnom rudom bakra zajedno sa bornitom i (Cu, Fe)-piritima. Teorijski sadržaj bakra je 34,6 %, ali sadržaj može biti daleko niži – čak i do 2 %. Međutim, i ovako siromašna ležišta se mogu profitabilno eksploatisati. U svetu su poznata mnoga halkopiritna ležišta: Rusija, Norveška (Ringerik), Španija (Rio Tinto), Kanada (Sadberi), SAD (Montana), Engleska (Kornvol), Nemačka (Frajberg), Čile, Zambija, i dr. U Srbiji su prisutne značajne pojave i ležišta bakra sa halkopiritom u Boru, Majdanpeku i Velikom Krivelju. Obično je u paragenezi sa piritom, drugim mineralima bakra, manjim količinama magnetita, itd. Osnovna ruda za proizvodnju bakra u Srbiji (Klein i dr, 1985; Palache i Berman H, 1944).

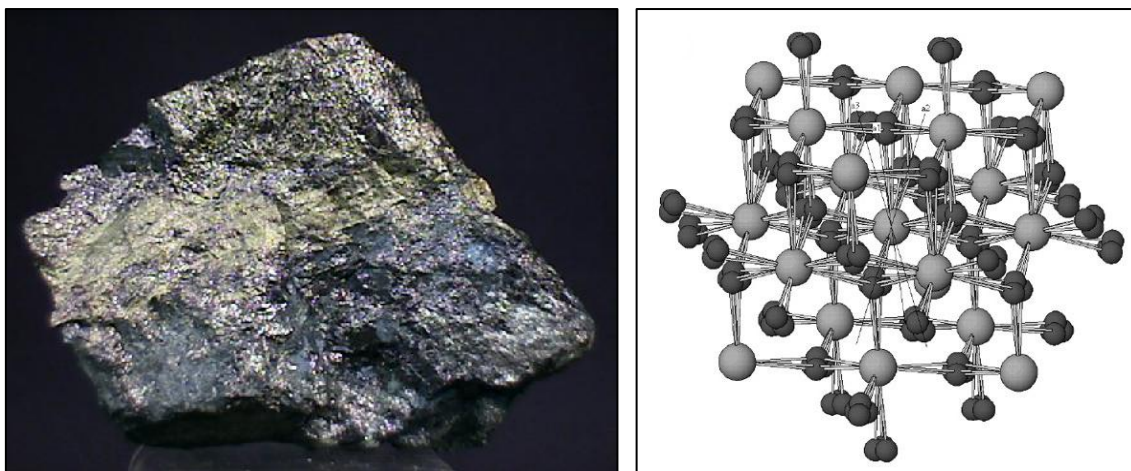
### 1.4.3 Bornit - $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$

Prilično je rasprostranjen u rudnim ležištima, međutim ne u značajnim količinama. Po hemijskom sastavu je bakar(I)-tioferat sa 63,33 % Cu, 11,12 % Fe i 25,55 % S. Sadržaj bakra u bornitu nije stalan, može varirati od 52 do 65 %, sa promenljivim sadržajem železa (6 – 18 %) i sumpora (20 – 27 %). Promenljiv sadržaj bakra uslovljen je sadržajem halkopirita, halkozina, kovelina sa kojima gradi složene čvrste rastvore. U prirodi se retko pojavljuje u kristalnom obliku, najčešće se nalazi u masivnih, zrnastih agregata, obično prevučenih skramom nastalom usled oksidacije. Na svežem prelomu bornit karakteristične tamnije sivo-mrke boje s crvenim primesama. Metaličnog sjaja, neprovidan i neprozračan, crnog ogreba i školjkastog preloma, tvrdoće 3 (Mossova skala), specifične mase 5,0. Poznate su četiri polimorfne modifikacije bornita, od kojih su u prirodi najzastupljenije tetragonalna (stabilna do 228 °C) i teseralna modifikacija (stabilna iznad 228 °C).

Najčešće nastaje hidrotermalno ili u cementacionim zonama bakarnih ležišta putem transformacija halkopirita. Vrlo često su mogući prelazi bornita u halkozin i

kovelin. Obično je u paragenezi sa piritom, halkozinom, kovelinom i drugim mineralima. U oksidacionoj zoni prelazi u bazične karbonate i okside bakra. Od primesa sadrži srebro, bizmut, indijum, galijum, olovo, antimon, arsen i druge elemente.

Ležišta bornita u svetu nalaze se u Meksiku (Kanansa), Čileu (Čikvamata), Rusiji (Ural), SAD (Montana), Engleskoj (Kornvol), Austriji, Zambiji, Kazahstanu. U Srbiji ga ima u Boru, gde je nastao u hidrotermalnoj fazi (Manning, 1966).



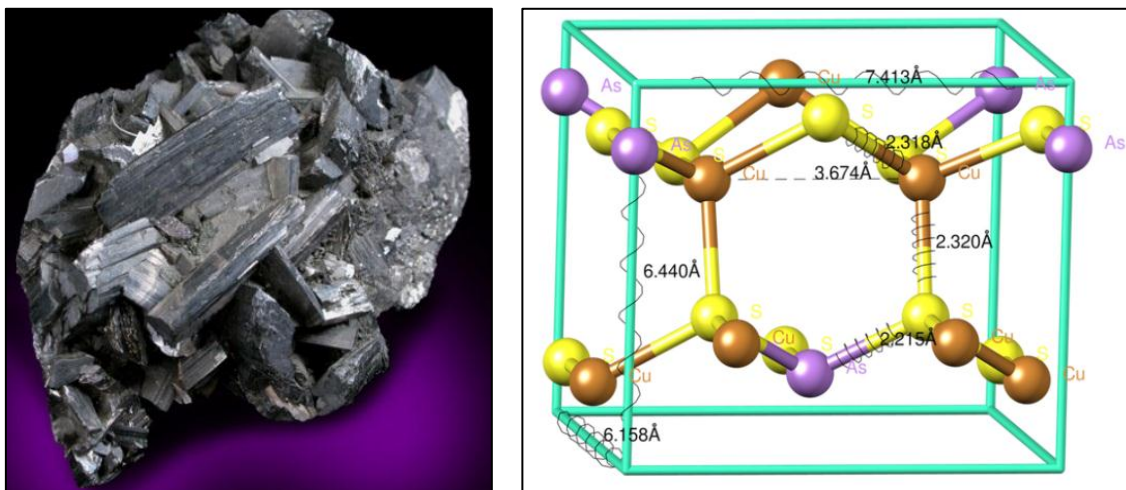
Slika 3. Izgled minerala (levo) sa kristalnom rešetkom visokotemperaturnog bornita (desno)<sup>7</sup>

#### 1.4.4 Enargit - $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$

Sulfoarsenat bakra, relativno redak mineral sem u oblasti But u Montani (SAD), gde se nalaze ležišta koja učestvuju sa oko 3 % u svetskoj proizvodnji bakra. Krt mineral sivo-crne boje koji sadrži 48,42 % Cu, 19,02 % As % i 32,56 % S i predstavljao je važnu sirovinu za sporednu proizvodnju arsen-trioksida. Kristališe rombično-holoedrijski, u obliku tabličastih kristala ili zvezdastih blizanaca po pljosni (321). Može biti zrnast i masivan. Tetragonalna polimorfna modifikacija enargita poznata je kao mineral luzonit. Čeličnosive, sivocrne do gvozdenocrne boje, sivocrnog ogreba, krt, neravnog preloma. Tvrdóće 3, gustine  $4,3 - 4,5 \text{ g cm}^{-3}$ . Ima jasnu cepljivost. Tipičan hidrotermalni mineral, srednjih i niskotemperaturnih asocijacija. Obično je u paragenezi sa piritom, baritom, bornitom i drugim mineralima. Najčešće se javlja u obliku kratkoprizmatičnih agregata. Deo arsena (do 6 %) može da se zameni antimonom i do 2,5 % železom.

<sup>7</sup> Online Mineral Museum (<http://www.johnbetts-fineminerals.com>)





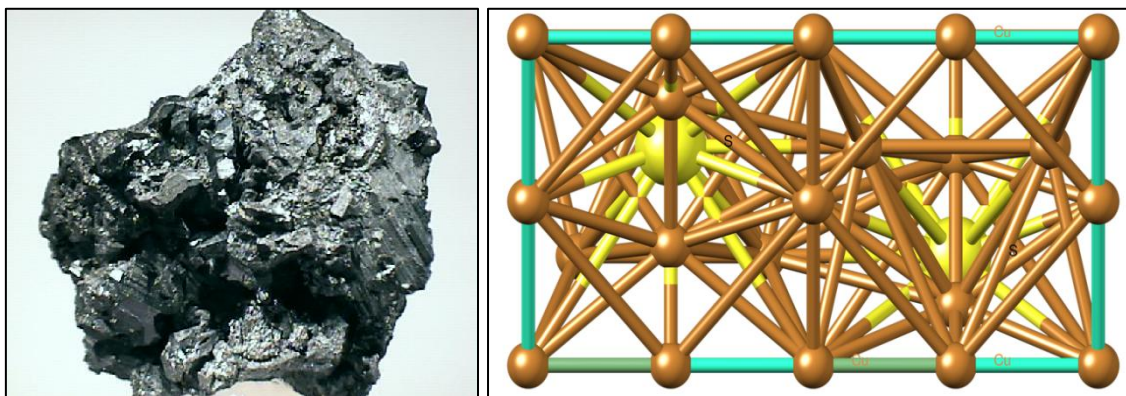
Slika 4. Izgled minerala enargita (levo) sa kristalnom rešetkom (desno)<sup>8</sup>

Od primesa može da sadrži germanijum i telur. Ležišta enargita u svetu nalaze se u Kanadi, Meksiku, Argentini, Čileu, Peruu. U Srbiji se javlja u bakarnom ležištu u Boru (rudno telo „H“), Gornjoj Lipi (ispod Crnog Vrh u blizini Bora), Čoka Marin kod Majdanpeka. U većim količinama, značajna ruda za dobijanje bakra, uzimajući u obzir ekološke zahteve za bezbedno uklanjanje arsena kao izuzetno toksičnog elementa (Bideaux i Nichols, 1990).

### 1.4.5 Halkozin - $\text{Cu}_2\text{S}$

Sistem  $\text{Cu}_2\text{S}$  ima četiri polimorfne modifikacije: monokliničnu (pseudorombičnu), stabilnu do oko 106 °C, heksagonalnu (stabilnu u intervalu 106 – 420 °C), teseralnu (stabilnu iznad 420 °C) i tetragonalnu (na temperaturama stabilnosti teseralne modifikacije, pri visokim pritiscima). Po hemijskom sastavu je bakar(I)-sulfid sa 79,86 % Cu i 20,14 % S. U prirodi se najčešće nalazi kao monoklinični i heksagonalni halkozin. Obrazovanje u ovim zonama odvija se putem složenih preobražaja halkopirita ili bornita, pri čemu se u paragenezi mogu javiti kovelin i drugi minerali. Hidrotermalni halkozini obično su u paragenezi sa kovelinom, enargitom, piritom i drugim mineralima. Halkozin je olovno-sive boje sa metaličnim sjajem, vrlo često tamni do plave ili zelene boje. Tamnosivog ogreba, krt, bez cepljivosti, tvrdoće 2,5 – 3; gustine 5,5 – 5,8 g cm<sup>-3</sup>, dobar provodnik elektriciteta.

<sup>8</sup> Online Mineral Museum (<http://www.johnbetts-fineminerals.com>)



Slika 5. Izgled minerala halkozina (levo) sa kristalnom rešetkom (desno)<sup>9</sup>

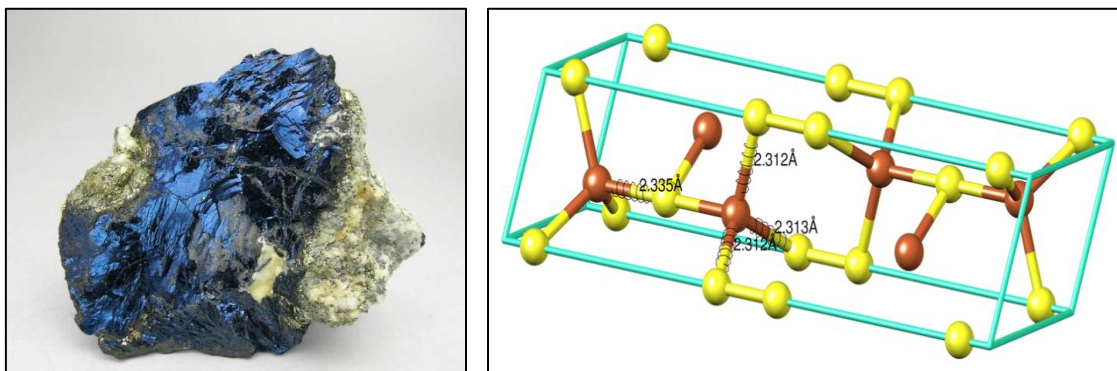
Nastaje hidrotermalno, a čest je i u cementacionim zonama bakarnih ležišta. U prirodi se javlja vrlo čist, pri čemu hemijski sastav može biti vrlo blizak teorijskom. Javlja se i kao pseudomorfoza po galenitu, halkopiritu i drugim mineralima. Od primesa sadrži srebro, železo, kobalt, nikl, arsen, zlato i druge elemente. Kristališe ortorombično, ali izdvojeni kristali su retki u prirodi. Obično se javlja u vidu zrnastih i masivnih agregata. Najznačajnija ležišta u svetu su u SAD (Montana), Rusiji, Čileu, Peruu, Meksiku. Najveće pojave halkozina u Srbiji su u Boru, nešto manje u Majdanpeku i Velikom Krivelju (Janjić i Ristić, 1995).

#### 1.4.6 Kovelin - CuS

Spada u grupu binarnih sulfida bakra, formule  $Cu_xS_y$  i može imati promenljiv udeo bakra i sumpora (Cu : S od 1 : 2 do 2 : 1). Hemijski je manje stabilan u odnosu na halkozin (Goh i dr, 2006). Po hemijskom sastavu je bakar(II)-sulfid sa 66,46 % Cu i 33,52 % S. Od primesa obično sadrži železo, selen, srebro, olovo i dr. Kristališe heksagonalno, holoedrijski. Kristali su vrlo retki i tabličasti. Uglavnom se javlja u sitnozrnim masama (listasti agregati, žilice, prevlake) i u praškastim masama. Karakteristične idiohromatske indigoplave do tamnoplave boje koja prelazi u ljubičastu kada se pokvasi. Sivog do skoro crnog ogreba, elastičan u tankim listićima, inače je krt. Nastaje u oksidacionoj ili na granici oksidacione i cementacione zone pri raspadanju halkopirita, bornita i drugih minerala. Metalične do voštane sjajnosti. Česte su pseudomorfoze kovelina po halkopiritu.

<sup>9</sup> Online Mineral Museum (<http://www.johnbetts-fineminerals.com>)





Slika 6. Izgled minerala kovelina (levo) sa kristalnom rešetkom (desno)<sup>10</sup>

U ležištima bakra prisutan u paragenezi sa drugim sulfidnim mineralima bakra i piritom. Relativno redak rudni mineral, sem u oblasti Montane (SAD), Sardinije (Italija), Argentine i Filipina. U Srbiji ga najviše ima u Boru, manje u Velikom Krivelju i Majdanpeku (Janjić i Ristić, 1995).

#### 1.4.7 Digenit - $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$

Po hemijskom sastavu je bakar(I)-sulfid, nestehiometrijsko jedinjenje sa 78,1 % Cu i 21,89 % S, sa hemijskom formulom  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  gde je  $x = 0,10 - 0,22$ . Sastav prirodnog digenita najviše odgovara formuli  $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ . Poznate su tri polimorfne modifikacije digenita: visoka (stabilna iznad 73 °C), metastabilna (nastaje hlađenjem sa 73 °C) i niska.



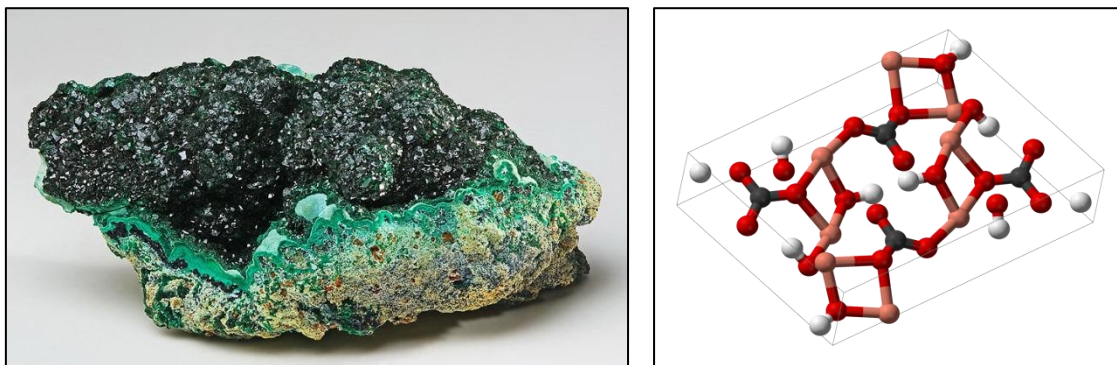
Slika 7. Izgled minerala digenita<sup>6</sup>

<sup>10</sup> Mineral and Locality Database (www.mindat.org)

Kristališe teseralno. Boje olovno-sive, tamnosivog ogreba, metaličnog sjaja. Neprovidan, nesavršene cepljivosti, školjkastog preloma. Krt, tvrdoće 2,5 – 3, gustine 5,5 – 5,7 g/cm<sup>3</sup>. Parageneze slične kao kod halkozina, sa kojim se često javlja u prirodi. Javlja se u prelaznim zonama ležišta primarnih sulfida. Prirodni digenit uvek sadrži male količine železa. Vrlo su česte asocijacije digenita sa halkozinom, kovelinom, bornitom, halkopiritom i piritom. Značajna nalazišta su u Australiji i Nemačkoj (Anthony i dr, 2001).

#### 1.4.8 Malahit - $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$

Po hemijskom sastavu predstavlja bakar(II)-hidroksikarbonat sa 71,95 % CuO, 19,90 % CO<sub>2</sub> i 8,15 % H<sub>2</sub>O. Kristališe monoklinično, međutim u kristalima se izuzetno retko javlja. Može se javiti u obliku prevlaka, kora, zonarno-koncentričnih bubrežastih agregata ili kao pseudomorfoza po azuritu. Kompaktni veći komadi malahita posebno su cenjeni jer se koriste za izradu različitih ukrasnih predmeta. Od primesa obično sadrži Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> i dr. Boje idiohromatski zelene, u različitim nijansama. Krt, neprovidan do poluprozračan, poluškoljkastog do školjkastog preloma, staklaste do dijamantske sjajnosti. Tvrdoće 3,5 – 4, gustine 3,9 – 4,03 g cm<sup>-3</sup>. Makroskopski se lako prepoznaje po načinu pojavljivanja, boji i sjaju. Malahit je tipičan sekundarni mineral bakra, nastaje kao proizvod raspadanja sulfidnih minerala bakra pod dejstvom atmosferilija, odnosno uzajamnim dejstvom sulfata bakra, nastalog oksidacijom sulfida bakra i kalcijum-karbonata.



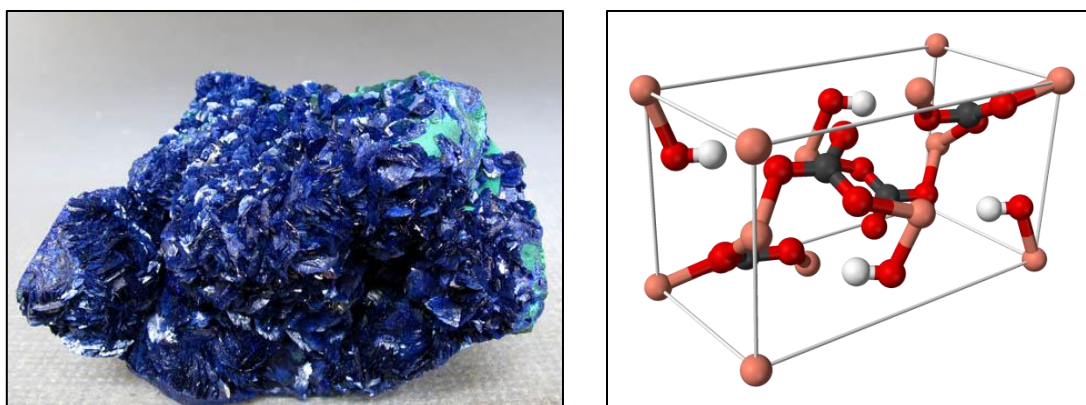
Slika 8. Izgled minerala malahita (levo) sa kristalnom rešetkom (desno)<sup>11</sup>

<sup>11</sup> Online Mineral Museum (<http://www.johnbetts-fineminerals.com>)

Javlja se u oksidacionim zonama bakarnih ležišta i mineralizacija primarnih sulfida bakra. Obično je u paragenezi sa azuritom, hrizokolom, kupritom, samorodnim bakrom, oksidima i hidroksidima železa. U svetu poznati rudnici malahita nalaze se u SAD (Arizona) i u Rusiji (Ural). U Srbiji se nalazi u u Boru i Majdanpeku, dok se kao mineraloška pojava nalazi na Staroj planini, Rudniku i Rudnoj Glavi (Babič, 2003).

#### 1.4.9 Azurit - $(\text{CuCO}_3)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$

Mineral poznat od davnina, koristio se kao pigment na antičkim slikama. Arheološki nalazi ukazuju na eksploataciju malahita i njegovu metaluršku preradu 3000 godina unazad u dolini Timna u Izraelu. Spada u sekundarne minerale bakra. Po hemijskom sastavu malahit je bakar(II)-hidroksi-bis-karbonat, koji sadrži 69,24 % CuO, 25,53 % CO<sub>2</sub> i 5,23 % H<sub>2</sub>O. Kristališe monoklinično, holodrijski, u vidu tabličastih ili kratkoprizmatičnih kristala. U prirodi se uglavnom javlja u vidu radijalno-zrakastih, bubrežastih agregata ili kao impregnacija u vidu tankih prevlaka i kora. Često se javlja kao pseudomorfoza po malahitu. Nešto ređi mineral u odnosu na malahit. Pri povećanoj vlažnosti može da pređe u malahit, dok u prisustvu CO<sub>2</sub> dolazi do transformacije malahita u azurit. Karakteristične azurnoplave boje, prozračan do providan, staklastog do poludijamantskog sjaja, plavog ogreba. Providni kristali cene se kao poludrago do drago kamenje. Tvrdoće 3 – 4, specifične mase 3,80. Azurit je karakteristični mineral oksidacionih zona bakra i drugih mineralizacija sulfida bakra.



Slika 9. Izgled minerala azurita (levo) sa kristalnom rešetkom (desno)<sup>12</sup>

<sup>12</sup> Online Mineral Museum (<http://www.johnbetts-fineminerals.com>)

U odnosu na malahit, za nastanak azurita neophodni su koncentrovaniji rastvori. U mnogim oksidacionim zonama, obrazovanje azurita odvija se nakon nastajanja malahita, zatim njegovo potiskivanje s kasnijim generacijama malahita. Paragenetski se javlja s malahitom i drugim mineralima pratiocima malahita. Velike količine malahita pronađene su u Rusiji (Ural), a prisutan je i u Africi (Kongo, Zambija, Namibija), Južnoj Americi (Meksiko), Evropi (Francuska, Izrael) (Schumann, 1993).

#### 1.4.10 Hrizokola - $\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Po hemijskom sastavu je hidratirani bakar(II)-metasilikat sa vodom, sa sadržajem 32,4 - 42,2 % Cu, 37,9 - 42,5 %  $\text{SiO}_2$  i 12,2 - 18,8 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Kristališe ortorombično. U prirodi se javlja kao amorfan, u vidu grozdastih, bubrežastih masa ili kao kora i prevlaka po drugim mineralima. Takođe se javlja kao pseudomorfoza po malahitu, azuritu i drugim mineralima. Od primesa može da sadrži disperzne uključke oksida i hidrosida železa, mangana i drugih elemenata. Svetlo do tamnozeleno boje, zelenobelog ogreba, staklaste, masne i voštane sjajnosti. Krt, školjkastog preloma.



Slika 10. Izgled minerala hrizokole<sup>13</sup>

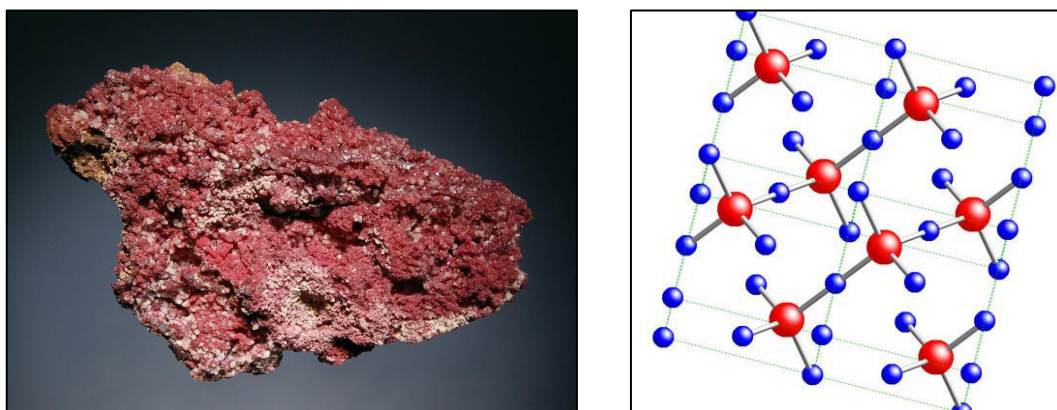
Tvrdoće 2 - 4, gustine 2 - 3,4 g cm<sup>-3</sup>. Nastaje u oksidacionim zonama uticajem površinskih voda na minerale bakra koji sadrže silicijum. U paragenezi je zajedno sa malahitom, azuritom, kupritom, limonitom i drugim sekundarnim mineralima bakra. Drugorazredna bakarna ruda, ima je u Izraelu, Kongu, Čileu, SAD (Pensilvanija, Arizona, Juta). U Srbiji se javlja samo kao mineraloška pojava (Janjić i Ristić, 1995).

<sup>13</sup> Mineral and Locality Database (www.mindat.org)



### 1.4.11 Kuprit – Cu<sub>2</sub>O

Kuprit je oksidni mineral bakra, po hemijskom sastavu bakar(I)-oksid sa 88,80 % Cu i 11,20 % O. Kristališe teseralno, antihemiedrijski. Specifične strukture, obzirom da su anjoni kiseonika u kristalnoj rešetki raspoređeni na rogljevima i na sredini pljosni elementarne ćelije, dok su katjoni bakra smešteni po dijagonalama i na sredini pljosni elementarne ćelije. U prirodi se ređe javlja u kristalnim oblicima, već u zrnastim i zemljastim agregatima. Boje ciglacrvene kod zemljastih agregata, odnosno tamnocrvene do skoro crne, sa sivom prevlakom kod kristala. Ogreba crvenog do mrkocrvenog, dijamantske, polumetalične do metalične sjajnosti, neravnog do školjkastog preloma. Tvrdoće 3,5 – 4, gustine 6,1 g cm<sup>-3</sup>. Od sličnih minerala crvene boje razlikuje se po jarkom sjaju i crvenoj boji. Od primesa sadrži Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZnO, PbO, a u primesama selen, itrijum, germanijum, indijum i druge elemente.



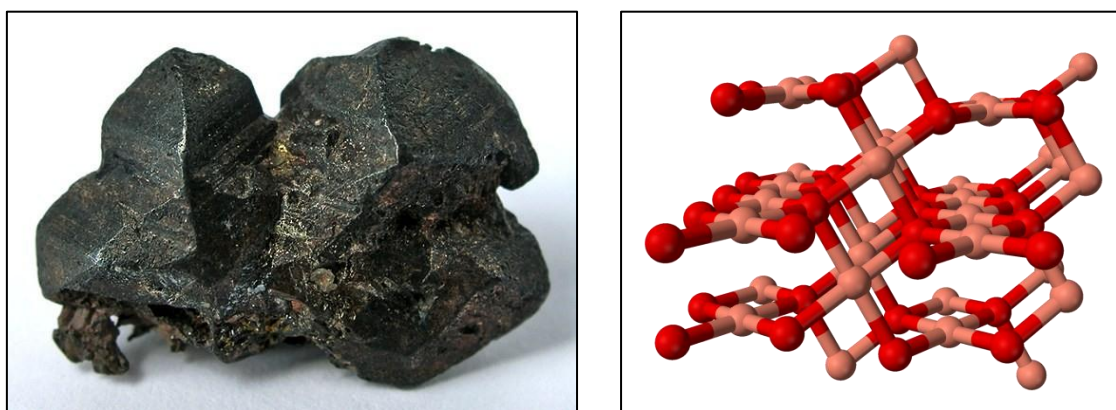
Slika 11. Izgled minerala kuprita (levo) sa kristalnom rešetkom (desno)<sup>14</sup>

Može nastati endogenim i egzogenim putem, pri čemu se endogeni minerali ređe pojavljuju. Kao endogeni može se javiti u bazičnim magmatskim stenama, gde je često prisutan u kristalnim oblicima. Javlja se u gornjim zonama najviše oksidisanih bakarnih rudnih depozita i cementacionih zona sulfidnih minerala bakra. Iako se često javlja u prirodi, skoro nikada ne gradi samostalna ležišta i ne javlja se u ekonomski prihvatljivim koncentracijama. Česta su srašćivanja kuprita sa samorodnim bakrom, kao i pseudomorfoze azurita i malahita po kupritu. Otkriven je u Rusiji (Ural, Altaj), Italiji (Sicilija), Francuskoj, Čileu, Boliviji i Namibiji (Janjić i Ristić, 1995).

<sup>14</sup> Online Mineral Museum (<http://www.johnbetts-fineminerals.com>)

### 1.4.12 Tenorit - CuO

U prirodi je znatno manje zastupljen u odnosu na kuprit. Kristališe monoklinočno. Retko se pojavljuje u kristalnom obliku, već u vidu zemljastih agregata. Boje crne do sivocrne, polumetaličnog sjaja. Tvrdoće 3 – 4. Ređe se javlja u oksidacionim i cementacionim zonama dubljih primarnih bakarnih ležišta. Prisustvo tenorita zapaženo je u vulkanskim sublimatima na planinama Etni i Vezuvu (Italija). U paragenezi je sa kupritom, malahitom, limonitom i drugim mineralima. U Srbiji nije utvrđeno njegovo prisustvo (Babič, 2003).



Slika 12. Izgled minerala tenorita (levo) sa kristalnom rešetkom (desno)<sup>15</sup>

## 1.5 Koncentrati bakra

Bakarne rude su složenog, polimetaličnog sastava. U sulfidnim rudama, kao važnijim, su manje ili više prisutni sulfidi drugih teških obojenih metala. Najčešće su to sulfidi cinka ZnS (sfalerit), olova PbS (galenit), nikla (pentlandit), železa (pirit i pirotin), žive HgS (cinabarit). Pored toga u ležištima bakarnih ruda vrlo često su prisutni plemeniti metali (zlato, srebro i platina), a osim njih i retki i rasejani metali kao što su: selen, telur, indijum, talijum, germanijum, galijum, titan, vanadijum, molibden. Navedeni metali u znatnoj meri povećavaju vrednost bakarnih ruda.

Bakarne rude zbog niskog sadržaja bakra nije moguće ekonomski opravdano

<sup>15</sup> Online Mineral Museum (<http://www.johnbetts-fineminerals.com>)

prerađivati. Zato se izvodi njihovo obogaćivanje. Izuzetak su, jedino, oksidne površinske otkrivke sulfidnih ležišta, koje se tretiraju hidrometalurškim postupcima.

Sulfidne rude bakra obogaćuju se isključivo flotacijom, koja može biti:

1. **selektivna flotacija** kojom se dobijaju monometalni koncentri, a među njima i koncentri bakra, i
2. **kolektivna flotacija** putem koje se dobijaju koncentri bakra, nikla, cinka i drugih korisnih metala.

U cilju potpunijeg korišćenja kompleksnog sastava bakarnih ruda u najvećem broju slučajeva one se podvrgavaju selektivnoj flotaciji. Najrasprostanjenije šeme obogaćivanja bakarnih ruda su sa dobijanjem koncentrata: bakra i pirita; bakra, cinka i pirita; bakra i bakar-niklovog koncentrata. Stepem razdvajanja sulfidnih minerala i dobijanje samostalnih koncentrata zavisi od njihovih strukturno-teksturnih osobina i međusobnog prorastanja. Pri vrlo finom međusobnom prorastanju minerala radi njihovog otvaranja u cilju flotiranja, neophodno je često veliko usitnjavanje mlevenjem. Kada i takvo mlevenje, koje je inače skupa operacija, ne može da razdvoji minerale primenjuje se obogaćivanje kolektivnom flotacijom.

U praksi se obično koriste tri tipa bakarnih koncentrata:

- 1 - halkopiritno-piritni koji sadrži 16-20% Cu, 30-35% S i toliko Fe,
- 2 - halkopiritni koncentri sa 24-28% Cu, po 30-35 % S i Fe i 1-2 % Ni
- 3 - halkozin-bornitni koncentri, koji sadrže do 40 % Cu i po 10-12 % S i Fe.

Stepen iskorišćenja bakra u koncentratima kreće se od 88 do 92 % (Vračar, 2010). U pojedinim rudnim ležištima prisutno je više različitih sulfidnih minerala obojenih, retkih i plemenitih metala, što ovim rudama daje polimetalni karakter. Iz njih veoma često nije moguće flotacijom i drugim metodama pripreme dobiti selektivne koncentrate odgovarajućeg kvaliteta za dalju metaluršku preradu. Razlog za to je prisustvo velikog broja korisnih minerala sitnozrne strukture, njihovih složenih paragenetskih odnosa i bliskih fizičko-hemijskih karakteristika.

Primer ovakvih mineralnih sirovina su polimetalne rude bakra, cinka i olova, u kojima su, pored pomenutih metala često prisutni železo, bizmut, kadmijum, arsen,

antimon, kalaj, zlato, srebro, platina, volfram, molibden, selen, telur i drugi. Pomenuti metali se u rudama ovog tipa najčešće pojavljuju u sledećim mineralima: halkopirit, galenit, sfalerit, luzonit, tetraedrit, kovelin, enargit, bornit, halkozin, digenit, kolusit, seligmanit, burnonit, samorodni bizmut, samorodno zlato, silvanit, samorodno srebro, argentit i mnogi drugi. Ovakvih ruda ima kod nas u istočnoj Srbiji - Borski region, centralnoj Srbiji- region Rudnik, Zapadnoj Srbiji - region Podrinja i dr. (Sokić i dr, 2009a).

## **1.6 Uticaj toksičnih elemenata prisutnih u koncentratima bakra na životnu sredinu i zdravlje ljudi**

U grupu toksičnih elemenata ubrajaju se različiti metali, među kojima jedna grupa ima značajnu fiziološku ulogu u organizmima ljudi i životinja (Fe, Cu, Zn), dok druga grupa čini veoma toksične metale (Pb, Hg, Ni, Cd, Mn) i metaloid As, dok je treća grupa manje toksična (Au, Ag, F, Cr, Mo, Se, Co i Tl). Obzirom da su teški metali izrazito heterogena grupa elemenata, nije moguće izvesti zakonitost u pogledu njihovog biološkog dejstva, iako je realno očekivati slično ponašanje elemenata iste periode periodnog sistema elemenata. Zn spada u grupu esencijalnih elemenata, dok su Cd i Hg izrazito toksični.

Tokom poslednje dve decenije problemu teških metala u zemljištu posvećuje se značajna pažnja. Istraživanja koja su otpočela 60 – ih godina prošlog veka pokazala su da zemljišta u urbanim i industrijskim sredinama sadrže izuzetno visoke koncentracije teških metala. Iako u većini poljoprivrednih zemljišta nivo teških metala još uvek nije toliko visok kako bi prouzrokovao akutne probleme toksičnosti, ipak povećane koncentracije teških metala u hrani mogu prilično uticati na zdravlje ljudi. Poseban problem predstavljaju metali koji se preko hrane akumuliraju u organizmu čoveka, kao što su živa, kadmijum i olovo. Saznanja da Hg, Pb i Cd mogu izazvati brojne bolesti, pa čak i smrt, dovela su do opsežnih istraživanja hemijskog ponašanja teških metala. U zagađenim zemljištima teški metali predstavljaju veliki problem za životnu sredinu jer su mnogi od njih postojani u zemljištu stotinama, pa čak i hiljadama godina, te stoga zagađena zemljišta zahtevaju poseban tretman i način korišćenja.



Metalurška industrija može doprineti zagađenju zemljišta putem emisije gasovitih produkata i prašina koje sadrže metale prenosive vazduhom i na kraju se talože na zemljište i vegetaciju, zatim putem efluenta koji mogu zagađati zemljišta pri izlivanju vodenih tokova, putem stvaranja deponija otpada, odakle metali mogu putem ispiranja da zagađe okolno zemljište. U tabeli 5 prikazane su koncentracije teških metala u poljoprivrednim zemljištima

Bowen, 1979, je izračunao da vreme zadržavanja kadmijuma u zemljištu iznosi 75 – 380 godina, žive 500 – 1000 godina, dok za elemente koji se intenzivnije adsorbuju, uključujući As, Cu, Ni, Pb, Se i Zn vreme zadržavanja iznosi 1000 – 3000 godina. Zbog toga što su navedeni rasponi vrlo široki, zagađenje zemljišta teškim metalima predstavlja dugotrajan problem. Teški metali i njihova jedinjenja posle resorpcije dospevaju u krvotok odakle se raznose do ćelija raznih tkiva i organa.

*Tabela 5. Sadržaj teških metala u poljoprivrednim zemljištima<sup>16</sup>*

<b>Element</b>	<b>Opseg / mg kg<sup>-1</sup></b>	<b>Uobičajena vrednost / mg kg<sup>-1</sup></b>
Ag	0,01 – 8	0,05
As	0,1 – 50	1 – 20
Au	0,001 – 0,002	/
Cd	0,01 – 2,4	0,2 – 1
Co	1 – 40	10
Cr	5 – 1500	70 – 100
Cu	2 – 250	20 – 30
Hg	0,01 – 0,3	0,03 – 0,06
Mn	20 - 10000	1000
Mo	0,2 – 5	1 – 2
Ni	2 – 1000	50
Pb	2 – 3000	10 – 30 (ruralno područje) 30 – 100 (urbano područje)
Sb	0,05 – 260	2
Se	0,01 – 2	0,05
Sn	1 – 200	4
Ti	0,03 – 10	/
U	0,7 – 9	< 2
V	3 – 500	90
W	0,5 – 83	1,5
Zn	10 - 300	50

<sup>16</sup> Webber i dr, 1984.

Toksični elementi i njihovi metaboliti mogu se: (a) ravnomerno deponovati u tkivima; (b) akumulirati u jetri, bubrezima, mozgu i retikulo-endocefalnom sistemu; (c) deponovati u kostima; (d) deponovati u masnom tkivu nekih organa, na šta utiču brojni faktori (fizičko-hemijske osobine, starost organizma, ishrana, i dr.). Odstranjivanje štetnih materija iz organizma vrši se prvenstveno preko respiratornih organa, pljuvačnih žlezda (Pb, Hg, Cd), putem kože, znojnih i lojnih žlezda (Pb, As, Hg, F), urogenitalnog i digestivnog trakta. Ukoliko je eliminacija manja od resorpcije, dolazi do nakupljanja toksičnih elemenata sa kumulativnim svojstvima u organizmu (Vapa i Vapa 1997).

Razvojem industrije antropogeni izvori teških metala postali su značajni zagađivači životne sredine i njihovo dospevanje u vazduh, vodu i zemljište čovek mora sprečiti ili razviti postupke za njihovo kontrolisanje, kako bi u sistemu zemljište-biljka-čovek krajnji korisnik bio što manje izložen štetnom toksičnih elemenata.

### 1.6.1 Arsen

Arsen je identifikovan u više od 200 minerala, od čega su oko 60 % arsenati, 20 % sulfidi i sulfosoli, dok ostatak čine arsenidi, arseniti, oksidi i elementarni arsen. Izvori As u zemljištu su najčešće minerali  $As_2S_3$ ,  $AsS$  i  $Cu_3AsS_4$  (Duker i dr, 2005).

Prema globalnoj proceni ciklusa arsena (Chilvers i Peterson, 1987), prirodni priliv u atmosferi iznosi  $45000 \text{ t As god}^{-1}$ , od čega je  $28000 \text{ t As god}^{-1}$  antropogenog porekla. U zemljištu se sadržaj As kreće u intervalu  $1 - 40 \text{ mg As kg}^{-1}$ , dok je u većini zemljišta do  $20 \text{ mg As kg}^{-1}$ . Culbard i Johnson, 1984, utvrdili su da sadržaj arsena u površinskom humusnom sloju zemljišta pet puta veći u odnosu na dublje humusne slojeve, što znači da je arsen u površinski sloj dospao atmosferskom depozicijom (Peterson i Steinnes 1983). Arsen se razlikuje od drugih teških metala, jer je u zemljištu najvećim delom prisutan u organskim jedinjenjima koja su manje toksična od neorganskih jedinjenja As, od kojih je najtoksičniji As(III)-oksid. As(III) se u vodenim rastvorima ponaša kao monobazna kiselina, dok se As(V) ponaša kao trobazna kiselina. U prisustvu koncentrovanog rastvora  $H_2O_2$  As(III) oksidiše u As(V).

Topionice bakra spadaju u najveće antropogene zagađivače arsenom sa udelom od 40 % ukupnog antropogenog zagađenja, dok sagorevanje uglja utiče sa 20 % od ukupnog zagađenja. Emisija arsena u atmosferu varira od topionice do topionice jer je

sadržaj As promenljiv u rudama koje se prerađuju. Procenjuje se da je prosečna emisija u atmosferu  $1,5 \text{ kg As t}^{-1}$  proizvedenog Cu,  $0,4 \text{ kg As t}^{-1}$  Pb i  $0,05 \text{ kg As t}^{-1}$  Zn (Chilvers i Peterson, 1987). Step en zagađenosti zemljišta oko topionica u direktnoj je zavisnosti od udaljenosti od dimnjaka topionice (Hughes i dr, 2011).

Istraživanja hemijskog ponašanja arsena u zemljištu pokazala su da dolazi do znatnog pomeranja As u dublje, vlažnije slojeve i njegovog akumuliranja u sloju na 20 – 40 cm dubine (Veneman i dr, 1983; Woolson, 1983). Na zemljištima slabe sorptivne moći, moguće je ispiranje i kontaminacija podzemnih i nadzemnih voda arsenom unetim pesticidima. Slično fosfatima, As ima veliki afinitet prema amorfnim oksidima železa, dok se slabo adsorbuje za okside (Elkhatib i dr, 1984). Albert i Arndt, 1931, utvrdili su da je  $\text{As}^{3+}$  4 – 10 puta rastvorljiviji u zemljištu u odnosu na  $\text{As}^{5+}$ . U vlažnom zemljištu u redukcionim uslovima, arsenati se redukuju u arsenite pa im koncentracija u zemljišnom rastvoru može biti visoka.

Arsen se akumulira u jetri odakle se sporo oslobađa i raspoređuje u druga tkiva. Ima tendenciju akumuliranja u kostima, koži, noktima i kosi. Kada se deponuje u keratinizirane ćelije kose, ostaje trajno u njima, dok iz mekih tkiva iščezava. Trovanja kod ljudi najčešće su vezana za profesionalne delatnosti, u industrijskim postrojenjima za dobijanje i preradu As-jedinjenja, u rudnicima i topionicama gde se prerađuju rude koje sadrže As, u pogonima za proizvodnju preparata protiv biljnih i životinjskih parazita obzirom da arsen ima široku primenu u poljoprivredi i šumarstvu čiji se preparati koriste za uništavanje insekata i glodara (Graeme i Pollack, 1998). Maksimalna tolerancija sadržaja As u biljnim namirnicama ne sme preći  $1 \text{ mg kg}^{-1}$ . Letalna doza za odraslog čoveka je 0,1 – 0,15 g As(III)-oksida. Maksimalno dozvoljena količina u vazduhu je 0,25 mg As(III)-oksida po  $\text{m}^3$  vazduha. Utvrđeno je da male doze As u vazduhu povećavaju rizik od raka pluća, a takođe je utvrđena korelacija između hronične izloženosti As i raka bubrega, kostiju i debelog creva (Eterline i dr, 1995).

## 1.6.2 Živa

Živa je u prirodi prisutna u više od 20 važnijih minerala, dok se komercijalni proizvodi skoro uvek dobijaju iz cinabarita, HgS. Pored prirodnih izvora, značajan izvor žive u površinskim slojevima zemljišta je atmosferski depozit, koji antropogenim

aktivnostima postaje sve uticajniji faktor zagađenja oko izvora emisija. Najznačajniji izvori emisije su topionice metala, sagorevanje fosilnih goriva i spaljivanje otpadnog materijala. Na udaljenosti do 0,5 km od izvora zagađenja, sadržaj Hg iznosi 1 – 10 mg kg<sup>-1</sup> zemljišta. U poljoprivrednim zemljištima u blizini rudnika izmerene koncentracije Hg iznosile su i do 100 mg kg<sup>-1</sup> (Davies, 1983). U skorije vreme procene antropogenih emisija Hg u atmosferu iznose 2000 – 2500 mg god<sup>-1</sup>, pri čemu Kina predstavlja najvećeg emitenta sa četvrtinom globalne emisije Hg (Ippolito i dr, 2011).

Zavisno od uslova, živa se u zemljištu nalazi u tri različita valentna stanja, kao Hg<sup>0</sup>, Hg<sup>2+</sup> i Hg<sup>2+</sup>. Zbog velikog afiniteta ka obrazovanju kompleksa, retko se dešava da se Hg<sup>2+</sup> nađe u slobodnoj jonskoj formi neutralnih zemljišta. U kiseloj sredini Hg<sup>2+</sup> gradi kompleks HgCl<sub>2</sub>, dok iznad pH 7 dolazi do formiranja stabilnog Hg(OH)<sub>2</sub><sup>0</sup> kompleksa. Takođe je moguće i obrazovanje čvrstih kompleksa sa huminskim materijalima u zemljištu. U jako redukcionim uslovima Hg je postojana u prisustvu H<sub>2</sub>S ili HS<sup>-</sup>, dok sa povećanjem redoks potencijala dolazi do taloženja HgS ili formiranja rastvorljivih jedinjenja HgS<sub>2</sub><sup>2-</sup> u jako alkalnim zemljištima. U prirodnim uslovima dolazi do oslobađanja Hg<sup>0</sup> i moguće volatilizacije jedinjenja Hg. (Skylberg, 2011). Izrazito visoke koncentracije žive u vazduhu zapažene su u okolini naslaga ruda Hg, a tumači se procesima volatilizacije iz površinskih profila zemljišta u odnosu na dublje horizonte. Veliki broj literaturnih podataka ukazuje da se Hg ne ispira iz zemljišta usled vezivanja Hg<sup>2+</sup> jedinjenja i adsorpcije jedinjenja Hg u zemljištu.

U pogledu toksikološkog značaja Hg<sup>2+</sup> zauzima najvažnije mesto posle arsena. S obzirom da ima široku industrijsku primenu (elektroindustrija, papirna, alkalna i rudarska industrija, u poljoprivredi i dr.), zagađenja živom su višestruka, sa mogućnošću akutnog i hroničnog trovanja putem ingestije ili inhalacije. Profesionalna trovanja mogu se javiti usled udisanja para metalne žive u rudnicima, u industriji boja, eksploziva i farmaceutske industrije (Graeme i Pollack, 1998). Metilmerkurna jedinjenja su rastvorljiva u lipidima gde stepen resorpcije iznosi 60 – 100 % od unete količine. Posle ingestije ova jedinjenja mogu se naći u svim tkivima, ali najveće količine akumuliraju se u mozgu, jetri, bubrezima i gastrointestinalnom traktu. (Sakamoto i dr, 2011). Pri kontinuiranoj izloženosti, čak i u malim dozama, dolazi do akumuliranja žive što dovodi do oštećenja fizioloških funkcija ćelija. Količina žive od preko 0,1 mg kg<sup>-1</sup> vazduha može dovesti do hroničnog trovanja, dok je maksimalno

dozvoljena koncentracija  $0,07 \text{ mg m}^{-3}$  vazduha. Zaštita od profesionalnih trovanja živom preduzima se merama lične higijene, ventilacijom radnih prostorija i drugo.

### 1.6.3 Olovo

Kontaminacija zemljišta olovom je antropogenog porekla, pri čemu su glavni izvori zagađenja rudnici i topionice, upotreba otpadnih muljeva, izduvni gasovi vozila i olovo-arsenat ( $\text{PbAsO}_4$ ) koji se koristi kao insekticid. Lindberg i Harriss, 1989, su na osnovu podataka različitih istraživanja odredili ukupno atmosfersko dospevanje Pb u seoskim i industrijskim mestima. U seoskim sredinama ukupno godišnje atmosfersko dospevanje Pb iznosilo je  $3,1 - 31 \text{ mg m}^{-2}$ , odnosno  $27 - 140 \text{ mg m}^{-2}$  u industrijskim područjima. Brojna istraživanja uticaja Pb iz rudnika na životnu sredinu (Colbourn i Thornton, 1978). Czarnowsja i dr, 1983, pokazali su da su zemljišta u blizini rudnika i topionica kontaminirana olovom i neupotrebljiva za gajenje biljaka jer sadrže oko  $1500 \text{ mg kg}^{-1}$ , što je 15 puta više od prirodnog nivoa Pb u poljoprivrednom zemljištu, pri čemu dolazi do veće akumulacije u površinskim slojevima u odnosu na raspored dublje po profilu (Flora i dr, 2006).

Olovo je sistematski otrov koji oštećuje razna tkiva. Profesionalna trovanja olovom hroničnog karaktera nastaju uglavnom kao posledica inhalacije olovnih para ili prašina u topionicama, livnicama, industriji proizvodnje boja, fabrika akumulatora, grafičke i keramičke industrije i dr. Nakon ingestije Pb iz spoljašnje sredine, kod ljudi se resorbuje samo  $5 - 10 \%$  unete količine (Graeme i Pollack, 1998). U koštanom tkivu akumulira se oko  $90 \%$  olova u odnosu na ceo organizam, u obliku nerastvorljive tercijarne soli  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ . Duža izloženost organizma olovu dovodi do uspostavljanja ravnoteže između količine Pb koja se resorbuje i koja se izlučuje iz organizma putem mokraće i fecesa (Guidotti i dr, 2008). Najpoznatije negativno dejstvo Pb na organizam odnosi se na krv, mišiće i nerve, kao i na centralni nervni sistem, bubrege i skelet. Najveća koncentracija Pb u atmosferi koja ne dovodi do hroničnih trovanja iznosi  $0,15 - 0,3 \text{ mg Pb m}^{-3}$  vazduha (Patrick, 2006; Flora i dr, 2012).

### 1.6.4 Cink

Globalni rast potražnje za cinkom direktno dovodi do povećanja koncentracije Zn u atmosferi i zemljištu. Poslednjih decenija koncentracija Zn u nekim zemljištima se povećava, posebno u industrijskim zemljama kao posledica ljudske aktivnosti. Glavni izvori zagađenja su rudnici i livnice Fe, korišćenje otpadnih muljeva u poljoprivredi, kompostirani materijali, pesticidi i đubriva. Ukupan sadržaj cinka u zemljištu u velikoj meri zavisi od sastava matičnog supstrata. Prema Kabata-Pendias i Pendias, 1984, prirodna koncentracija Zn u površinskom sloju zemljišta u velikom broju zemalja iznosi 17 – 125 mg Zn kg<sup>-1</sup>. U zemljištima kontaminiranim cinkom, izmerene koncentracije su od nekoliko hiljada do 10000 mg Zn kg<sup>-1</sup> zemljišta. Dozvoljena količina Zn u zemljištu je do 300 mg Zn kg<sup>-1</sup> zemljišta. Herms, 1982, je eksperimentalno utvrdio da je rastvorljivost Zn u zemljištu u funkciji pH.

Proces adsorpcije Zn odnosi se na vezivanje elemenata iz zemljišnog rastvora u čvrstu fazu zemljišta. Najvažnije komponente zemljišta koje doprinose adsorpciji Zn su minerali gline, organske materije, hidratizirani oksidi metala i ostale koloidne frakcije zemljišta. U kiseloj sredini mehanizam adsorpcije obuhvata izmenu mesta katjona, dok se u alkalnoj sredini objašnjava hemisorpcijom pod uticajem organskih koloida (US EPA, 2005).

Cink spada u grupu važnih oligoelemenata koji učestvuju u brojnim fiziološkim reakcijama u organizmu. Normalan sadržaj Zn u ljudskoj ishrani kreće se u intervalu 12 – 15 mg Zn dan<sup>-1</sup>. Postoje široke granice tolerancije između normalnih količina Zn unetih hranom i onih koji uzrokuju štetne efekte. Zn se resorbuje u digestivnom traktu. Čak i soli nerastvorljive u vodi rastvaraju se pod dejstvom želudačne kiseline. Simptomi trovanja cinkom slični su simptomima trovanja drugim teškim metalima (Nriagu, 2007).

### 1.6.5 Nikl

Nikl se nalazi na 24. mestu po zastupljenosti u Zemljinoj kori, pri čemu je prosečni sadržaj 75 mg Ni kg<sup>-1</sup> stene. Prosečan sadržaj Ni u zemljištu je oko 40 mg kg<sup>-1</sup> zemljišta, mada njegova koncentracija zavisi od tipa zemljišta. Najveće koncentracije nalaze se u prvih 5 cm dubine zemljišta. Osim iz matičnog supstrata, Ni u zemljište

dospeva antropogenim putem i iz atmosferskog depozita. Sagorevanje uglja predstavlja značajan izvor emisije Ni, zatim rudnici i topionice metala, pepeo iz dimnjaka (elektrane, toplane), spaljivanje otpada i dr (Boyle i Robinson, 1988). Emisija Ni u atmosferu od sagorevanja goriva iznosi  $26700 \text{ t Ni god}^{-1}$ , a takođe je utvrđeno da je kontaminacija niklom veća u gradovima sa razvijenom industrijom ( $88 \text{ kg m}^{-2}$ ) u odnosu na ostale sredine ( $2 \text{ kg m}^{-2}$ ). Hutchinson, 1981, dao je procenu da globalno godišnje dospevanje Ni u zemljište iz rudnika i topionica iznosi  $22 - 64 \cdot 10^3 \text{ t Ni}$ .

Hemijsko ponašanje nikla u zemljištu ukazuje na veću rastvorljivost Ni pri nižim pH vrednostima. U kiselim zemljištima dominantni su  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{NiHCO}_3^+$  i organski kompleksi, dok se u alkalnim zemljištima mogu naći  $\text{NiCO}_3$ ,  $\text{NiHCO}_3^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{NiB(OH)}_4^+$ . (Sposito i Page, 1984; Willaert i Veloo, 1988).

Nikl je relativno netoksičan kada se unosi oralnim putem zbog slabe resorpcije (do 10 %), koja se odvija preko digestivnog trakta i respiratornih puteva.. Sadržaj Ni u vodi uglavnom je nizak i kreće se u granicama manjim od  $10 \text{ ng g}^{-1}$  u rekama i izvorima. Nikl iz efluenata industrijskih postrojenja može lokalno povećati sadržaj ovog metala u zemljištu, vodi i vazduhu (Cempel i dr, 2006). Kod radnika u rafinerijama nikla zapažene su promene na respiratornim organima, sa pojavom tumora i promena na koži. Kod žena radnica može doći do rizičnog graviditeta (normalan graviditet utvrđen je kod samo 29 % žena) (Maehle i dr, 1992).

### 1.6.6 Kadmijum

Relativno je redak metal prisutan u Zemljinoj kori, sa sadržajem oko  $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ , po procenama Heinrichs i dr, 1980. Geohemijski je vezan sa cinkom, ali ima veći afinitet prema sumporu od Zn. Najznačajniji izvor Cd je sfalerit,  $\text{ZnS}$  i sekundarni minerali koji sadrže 0,2 – 0,4 % Cd, mada su izmerene i količine do 5 % Cd (Rose i dr, 1979; McLaughlin i dr, 1999). Zagađenje životne sredine kadmijumom naglo se povećava poslednjih decenija, kao posledice povećane potrošnje Cd u industriji. Kadmijum se može naći u visokoj koncentraciji i u površinskom sloju zemljišta, unet đubrivima, atmosferskim talogom i biljnim ostacima (Page i dr, 1987), pri čemu je povećana koncentracija izmerena u prvih 15 cm dubine zemljišta, međutim, mala je mogućnost da Cd ugrozi kvalitet podzemnih voda.

Koncentracija Cd u vazduhu kreće se u opsegu  $1 - 50 \text{ mg m}^{-3}$ , zavisno od udaljenosti od izvora emisije. U Evropi je koncentracija Cd, u neurbanim sredinama  $1 - 6 \text{ mg m}^{-3}$  zemljišta, odnosno i do  $11000 \text{ mg m}^{-3}$  u blizini industrijskih pogona (Bennet, 1981). Ukupna jednogodišnja emisija Cd u atmosferu procenjuje se na 8100 t, od čega je 7300 t iz antropogenih izvora (Nriagy, 1980). Zemljišta neposredno pored rudnika i topionica, pa i na udaljenosti do 40 km mogu biti kontaminirana teškim metalima. U uzorcima povrća gajenog na kontaminiranom zemljištu, posebno visoka koncentracija Cd nađena je u listu salate, spanaća i u kupusu, koji su sadržali 15 – 60 puta više Cd u odnosu na povrće gajeno na nekontaminiranom zemljištu. U slučaju konstantne izloženosti, dolazi do kumulativnog porasta koncentracije Cd u zemljištu što štetno deluje na biološku aktivnost (Crea i dr, 2013).

Kadmijum je u zemljištu najčešće prisutan kao  $\text{Cd}^{2+}$ , koji ima veći stepen površinske adsorpcije za čvrstu fazu u odnosu na druge prisutne oblike Cd. Tills i Aloway, 1985, utvrdili su da slobodni joni  $\text{Cd}^{2+}$  prevladavaju u kiseloj sredini kao  $\text{CdSO}_4$  ili  $\text{CdCl}_2$ . U zemljištu je Cd dosta mobilan i stoga pristupačniji biljkama (posebno detelini za ishranu stoke) u odnosu na druge teške metale. Adsorpcija je brza i u prvih 10 minuta, više od 90 % Cd se adsorbuje u zemljištu (Christensen, 1987). Isti autor utvrdio je da se adsorpcija Cd značajno povećava sa povećanjem pH od 4 do 7,7, kao i da joni drugih metala (Co, Cr, Cu, Zn, Ni i Pb) inhibiraju adsorpciju Cd. Zemljišta koja sadrže slobodni  $\text{CaCO}_3$  dobro vežu Cd, smanjujući njegovu pristupačnost za biljke (McBride, 1980; Papadopoulos, 1988).

Dnevna konzumacija Cd kod odraslih ljudi procenjuje se na 0,2-0,5 mg, zavisno od vrste hrane. Takođe, Cd se može uneti u organizam putem vazduha (prah oksida Cd) i vode (galvanizovane i polietilenske cevi). Smatra se da do blagih simptoma trovanja kadmijumom dolazi posle unošenja  $15 \mu\text{g g}^{-1}$ . Kod fabričkih radnika izloženih udisanju prašina Cd-oksida, dolazi do deponovanja visokih koncentracija Cd u jetri i bubrezima, a moguća je i pojava emfizema pri dužem udisanju, što za posledicu ima pojavu hipertenzije i kardiovaskularnih bolesti. Akutna toksikoza pri visokim koncentracijama može dovesti do ozbiljne, akutne, a često i fatalne upale pluća (Staessen i Lauweys, 1993).



## 1.7 Aktuelni trendovi i perspektive u metalurgiji bakra

Bakar spada u red važnijih obojenih metala neophodan za razvoj modernih zemalja i ima značajnu ulogu kao osnovni materijal koji se koristi u građevinarstvu, elektronici, transportu, itd. Bakar i legure na bazi bakra primenjuju se u različitim proizvodima, neophodnim za savremeni život. Njegova neprestana proizvodnja i upotreba od suštinskog su značaja za razvoj ljudskog društva u celini. Bakar daje važan doprinos nacionalnim ekonomijama kako razvijenih država tako i srednje razvijenim i državama u razvoju. Rudarstvo, prerada, reciklaža i proizvodnja finalnih proizvoda od bakra, stvaraju radna mesta i samim tim rast životnog standarda. Ove aktivnosti doprinose izgradnji i održavanju infrastrukture zemlje i stvaraju mogućnosti za trgovinu i investicije. Ovo je naročito važno za manje razvijene zemlje koje žele da poboljšaju svoj životni standard.

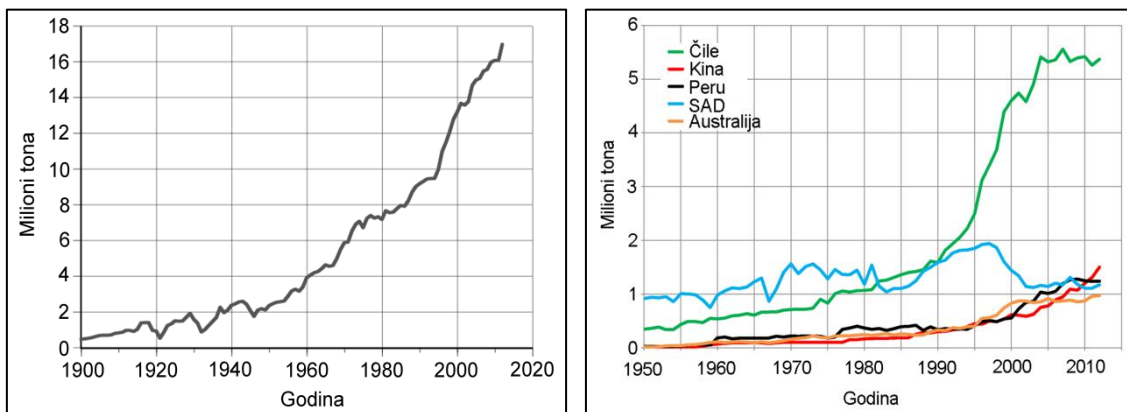
Rast i razvoj proizvodnje bakra je sa većim ili manjim intenzitetom pratio razvoj industrijske proizvodnje u svetu, pojavu novih proizvoda i krupne strukturne promene u toj oblasti. Ali ta veza nije bila jednosmerna u kojoj se razvoj proizvodnje bakra pojavljuje kao posledica opšteg privrednog progressa, već je bakar sa svojim upotrebnim svojstvima bio podsticaj i osnova za istraživanje i pojavu novih proizvoda kojima se širila struktura svetske proizvodnje u skladu sa naučnim i tehnološkim dostignućima. U tom procesu poseban je doprinos bakra bio u razvoju proizvodnje i potrošnje električne energije, elektroindustrije, telekomunikacija, saobraćajnih sredstava, vojne industrije, elektronike i savremenih informatičkih tehnologija.

Rast proizvodnje bakra u XX veku zasnivao se na intenzivnom razvoju tehnike i tehnologije, koji je omogućio masovnu proizvodnju i eksploataciju sve siromašnijih ruda, povećanje produktivnosti rada i realno sniženje troškova proizvodnje.

Novi materijali su poslednjih decenija u znatnoj meri potisli bakar u nekim oblastima potrošnje, ali je bakar i dalje ostao dominantna sirovina u tradicionalnim sektorima potrošnje, a mnoge procene ukazuju da će ovaj metal imati sve značajnije mesto u novim oblastima proizvodnje koje su karakteristične za savremenu civilizaciju u XXI veku.

Najniži prihvatljivi sadržaj bakra za izvođenje rudarskih radova zavisi od

kvaliteta ležišta. Za podzemnu eksploataciju, donja granica sadržaja bakra u rudi je 1,2-2 %. Za površinske kopove ta vrednost iznosi oko 0,5 % Cu. U slučaju da ležišta sadrže vredne sporedne metale, prihvatljivi sadržaji za površinsku eksploataciju su 0,25-0,3 % Cu (EU Policy on Natural Resources, 2012).



Slika 13. Trend svetske proizvodnje bakra u periodu 1900-2020. (levo) i prikaz kretanja proizvodnje bakra najvećih svetskih proizvođača za period 1950-2012. (desno)<sup>17</sup>

Prema podacima ICSG, 2012, u poslednjih 50 godina globalna potrošnja rafinisanog bakra je utrostručena (20,5 miliona tona); topionička proizvodnja dostigla je vrednost od 16,7 miliona tona, dok je Kina postala najveći proizvođač blister i anodnog bakra sa proizvedenih 5,3 miliona tona.

Tabela 6. Globalna proizvodnja i potrošnja katodnog bakra za period 2012-2015.<sup>18</sup>

KONTINENT (1000 t)	PROIZVODNJA U RUDNICIMA			PROIZVODNJA KATODNOG BAKRA			POTROŠNJA KATODNOG BAKRA		
	2013	2014	2015	2013	2014	2015	2013	2014	2015
Afrika	1,828	2,068	2,389	1,304	1,489	1,719	258	267	281
S. Amerika	2,379	2,668	2,896	1,725	1,833	1,946	2,321	2,378	2,450
J. Amerika	7,555	8,077	8,475	3,392	3,653	3,611	630	651	674
ASEAN-10/Okeanija <sup>19</sup>	1,905	1,891	2,217	969	1,004	1,097	927	911	947
Azija bez ASEAN/CIS <sup>20</sup>	2,077	2,271	2,524	9,409	10,147	10,717	12,806	13,335	13,886
Azija-CIS	583	596	629	461	461	470	101	102	103
EU	855	859	887	2,665	2,784	2,808	3,039	3,089	3,147
Evropa - ostali	876	901	926	1,067	1,081	1,107	1,191	1,222	1,252
<b>UKUPNO</b>	<b>18,059</b>	<b>19,330</b>	<b>20,942</b>	<b>20,991</b>	<b>22,453</b>	<b>23,475</b>	<b>21,273</b>	<b>21,957</b>	<b>22,740</b>

<sup>17</sup> Mineral Commodity Summaries (<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/>)

<sup>18</sup> International Copper Study Group, Copper Market Forecast 2014-2015, April 2014, Lisabon, Portugal

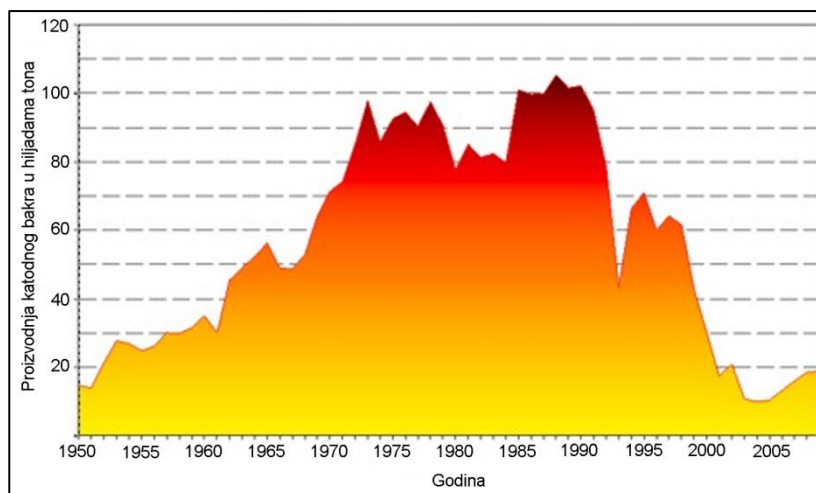
<sup>19</sup> ASEAN-10 (Association of Southeast Asian Nations): Indonezija, Tajland, Malezija, Singapur, Filipini, Vijetnam, Mijanmar, Bruneji, Kambodža i Laos.

<sup>20</sup> CIS (Commonwealth of Independent States): Rusija, Ukrajina, Belorusija, Jermenija, Azerbejdžan, Gruzija, Kazahstan, Kirgistan, Moldavija, Tadžikistan, Turkmenistan i Uzbekistan.

Trend proizvodnje bakra pretapanjem sekundarnih sirovina i dobijanjem direktno iz ruda primenom hidrometalurških procesa od 2000. godine su u značajnom porastu.

Potražnja za bakrom svake godine progresivno raste i trenutno iznosi više od 575.000 tona godišnje. Na osnovu podataka o potrošnji bakra po glavi stanovnika iz 2006. godine, Nassar i dr, 2012, izračunali da će do 2100. globalna potražnja za bakrom nadmašiti iznos svetske proizvodnje. Kina učestvuje sa više od 22% svetske potražnje bakra u 2008. godini, da bi se taj udeo skoro duplirao 2014. godine (približno 40 %).

Srbija je prema podacima Britanskog Geološkog Instituta<sup>21</sup> (<http://www.bgs.ac.uk>) iz 2006. godine bila na 37. mestu sa proizvedenih 11.100 tona rude bakra.



Slika 14. Proizvodnja katodnog bakra u Srbiji u periodu 1950-2009. godine<sup>22</sup>

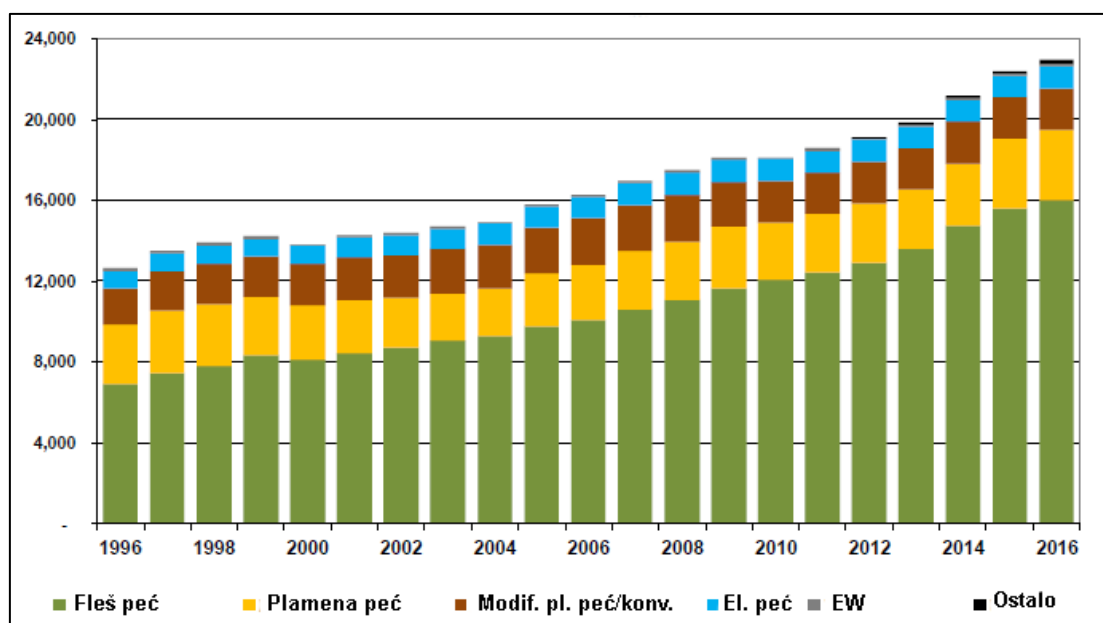
Proizvodnja bakra u Srbiji, kao što je i prikazano na slici 14, od svog početka, 1905. godine, imala je stalni rast uz sporadične kratkotrajne padove, tako da je 1990. godine dostigla nivo od 105.000 tona katodnog bakra iz sopstvenih sirovina, da bi od tada pa do danas bila u stalnom padu i sada iznosi oko 20.000 tona godišnje. Sadašnja proizvodnja bakra limitirana je sa nekoliko faktora, koji su vezani pre svega za: stanje rudarskih radova u rudnicima, zastarelost opreme i tehnologije i instalirane rudarske i metalurške kapacitete. Zbog zastarelosti opreme i tehnologije ostvaruju se veoma niski

<sup>21</sup> British Geological Survey (<http://www.bgs.ac.uk>)

<sup>22</sup> Tehnički izveštaji proizvodnje bakra, RTB Bor, 2009.

učinci u proizvodnji, a u isto vreme visoki troškovi proizvodnje, što sadašnju proizvodnju bakra čine neprofitabilnom i uprkos veoma povoljnoj ceni bakra.

Prema Strategiji upravljanja mineralnim resursima Srbije do 2030. godine, izgradnja nove topionice u Boru i njeno snabdevanje koncentratom bakra iz domaćih izvora iz kojih je planirano da se dobije do 70.000 tona metala bakra, predstavlja optimističku razvojnu varijantu. Današnja proizvodnja koncentrata bakra u pogonima u Boru i u Majdanpeku je 130.000 – 150.000 tona godišnje, iz koga se godišnje proizvodi oko 30000 tona bakra. Drugi važan faktor koji će uticati na planirani razvoj je cena bakra na svetskom tržištu, koja je u periodu 2000 - 2010. godine porasla sa 1940 na 7540 USD t<sup>-1</sup> (Mitrović i Živković, 2009).



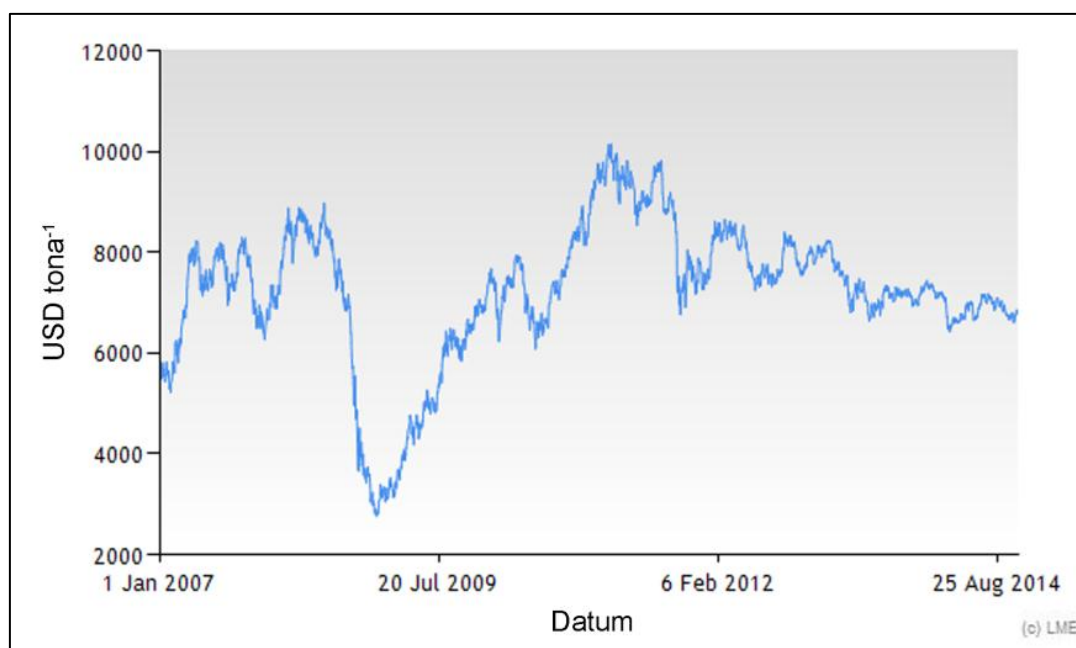
Slika 15. Trendovi u kapacitetima topioničke proizvodnje bakra za period 1996-2016.<sup>23</sup>

Potražnja za bakrom uslovljava potrebu za intenzivnim geološkim istraživanjima i otvaranjem novih rudnih ležišta, uvođenjem tehnoloških poboljšanja u tekuću proizvodnju, dizajniranjem novih tehnologija koje prate ekološke trendove i povećanjem udela bakra proizvedenog reciklažom iz sekundarnih sirovina - učešće bakra dobijenog reciklažom u svetskoj potrošnji 2011. godine iznosilo je 35 % (International Copper Study Group, 2013).

<sup>23</sup>ICSG, Directory of Copper Mines and Plants, 2013.

U poslednjih tridesetak godina, pored klasičnog načina otkopavanja i prerade rude i koncentrata bakra u rudnicima, razvijene su i alternativne metode dobijanja i prerade bakra, kao što su luženje kiselinama ili bio-luženje i prerada Solvent extraction-ElectroWinning tehnologijom (SX-EW). Izraziti rast i razvoj alternativnih metoda dobijanja bakra naročito je izražen u poslednjih desetak godina.

U analizama kretanja cena na međunarodnom finansijskom tržištu cena bakra na berzi vrlo često zauzima značajno mesto i interesovanje investitora. Za sve učesnike na međunarodnom finansijskom tržištu i svetskim robnim berzama od suštinskog je značaja činjenica da su bakar i cena bakra na berzi u snažnoj sprezi sa privrednim rastom, na prvom mestu u industrijskom razvoju Kine.



*Slika 16. Kretanje cene bakra u periodu na Londonskoj berzi metala (London Metal Exchange) za period jan. 2007 – nov. 2014.*

Velike potrebe Kine za bakrom koja ima značajni rast proizvodnje u građevinskoj i telekomunikacijskoj industriji prouzrokovala je i nagle promene cena bakra na berzi. Slična situacija je i u drugim vodećim ekonomijama sveta, tako da je krajem 2010. godine zabeležena rekordna cena bakra na Londonskoj berzi metala od 9.392 dolara za metričku tonu bakra (slika 16).

---

## 2. POSTUPCI PROIZVODNJE BAKRA

---

Proizvodnja obojenih metala uopšte, prošla je kroz značajne transformacije u toku poslednje decenije, u pogledu razvoja i usvajanja novih tehnologija. Najnovije tehnološke inovacije su u velikoj meri vođene potrebom za značajnim unapređenjem zaštite životne sredine, pored povećanja produktivnosti. Razvoj ekološki prihvatljivih tehnologija pratio je i druge korisne inovacije u industriji obojenih metala, koje uključuju trend razvoja kontinualnih procesa, većih postrojenja, korišćenje obogaćenog kiseonika u procesnim gasovima, veću energetska efikasnost, bolju kontrolu procesa, smanjenje štetnih emisija, smanjene potrebe ljudstva i poslovanje sa više stručnog kadra. Intenzivnija je primena kompjuterskih simulacija i modelovanja složenih procesa koji su postali pouzdani, realni, a time i sve korisniji posredni alati u proizvodnji metala. Navedena poboljšanja povećavaju konkurentnost proizvođača koji usvajaju nove tehnologije. Iskustvo je pokazalo da implementacija čistih tehnologija često dovodi do profitabilnijeg poslovanja, jer je usko povezana sa napretkom srodnih tehnologija. Takođe, postoje i druge pokretačke snage za nove tehnologije, kao što su smanjenje operativnih i kapitalnih troškova, kao i bolji kvalitet proizvoda (Sohn i dr, 2005).

Tehnološki postupci proizvodnje bakra, različiti po načinu i prostoru izvođenja, dele se na *pirometalurške* i *hidrometalurške*.

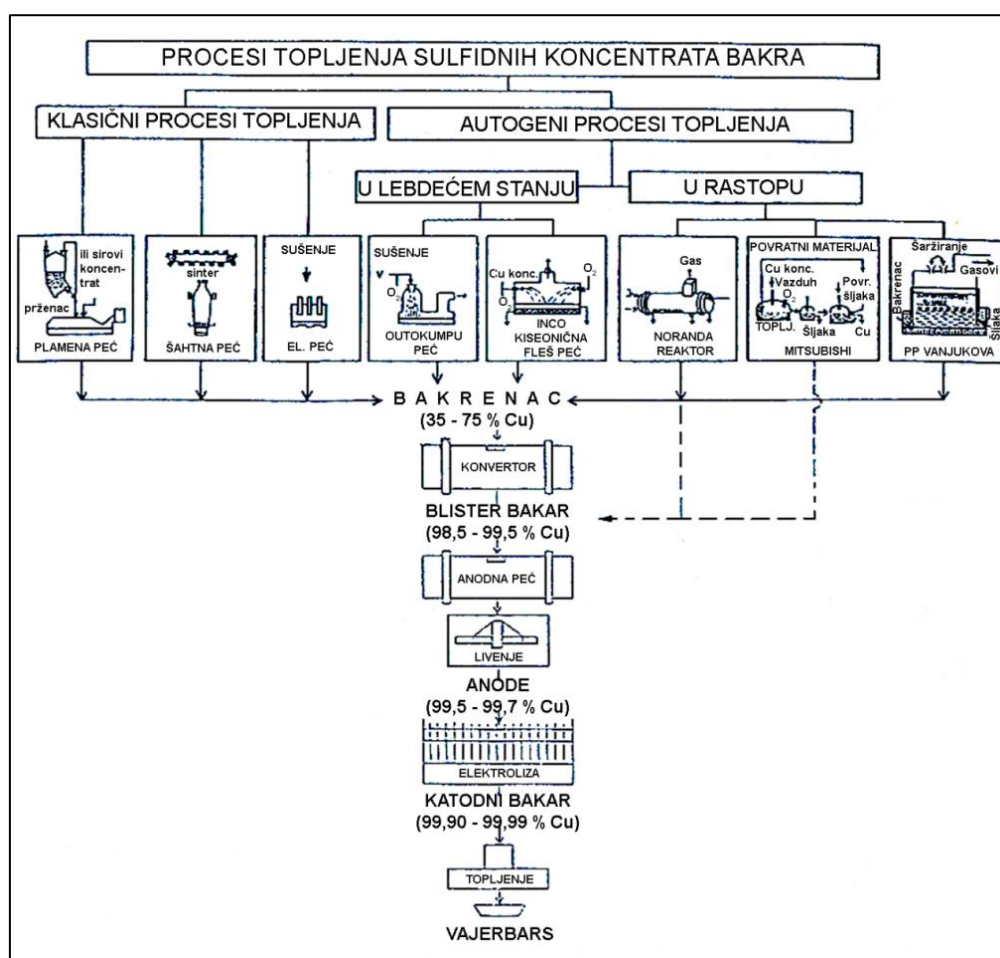
Rude bakra otkopavaju se površinski - površinska eksploatacija (oko 70%) i podzemnim putem - podzemna eksploatacija (oko 30%). Sulfidne rude se podvrgavaju flotaciji i daljoj pirometalurškoj preradi koncentrata, a oksidne i mešane oksidno-sulfidne rude luženju, odnosno hidrometalurškoj preradi. Kao rezultat krupnih unapređenja u svim fazama proizvodnje (priprema rude, luženje, solvent ekstrakcija i elektro dobijanje) i prerade starih odlagališta oksidnih ruda, očekuje se porast učešća hidrometalurškog dobijanja bakra i do 20 %.

Pored sulfidnih i oksidnih ruda bakra, treći važan izvor bakra predstavlja otpadni bakar i njegove legure. Proizvodnja bakra iz otpadnih sirovina bakra (sekundarna proizvodnja) iznosi približno 10 - 15% od njegove proizvodnje iz rudnih ležišta (primarna proizvodnja).

Pirometalurški postupci proizvodnje bakra (slika 17), koji čine 80 % svetske

proizvodnje bakra, klasifikovani su na:

- **autogene** - topljenje u lebdećem stanju - plamenu (*Flash Smelting – Outokumpu flash smelting proces, Outotec proces, INCO – Oxygen flash smelting proces*)
  - topljenje u tečnom kupatilu - rastopu (*Bath Smelting – Noranda proces, proces Vanjukova, Teniente konvertor*)
  - topljenje sa kopljem vertikalno uronjenim u rastop (*Ausmelt proces, Isasmelt proces, Mitsubishi proces*)
- **klasične** - topljenje u plamenoj peći
  - topljenje u elektropeći
  - topljenje u šahtnoj peći



Slika 17. Šematski prikaz klasičnih i autogenih postupaka pirometalurške proizvodnje bakra<sup>24</sup>

<sup>24</sup> Vračar, 2010

Ruda koja se koristi za proizvodnju bakra uglavnom sadrži manje od 2 % bakra. Većina komercijalnih ruda za proizvodnju bakra su sulfidi, posebno halkopirit ( $\text{CuFeS}_2$ ) i u manjoj meri halkozin ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ). Nakon otkopavanja vrši se obogaćivanje, primenom sledećih postupaka: drobljenje i mlevenje, flotacijska koncentracija samlevene rude, zgušnjavanje, filtracija i sušenje proizvedenog koncentrata. Na taj način se dobija koncentrat bakra koji sadrži 10 - 15 % Cu, odnosno 30 % Cu ako se radi o visokokvalitetnim koncentratima.

## 2.1 Autogeni postupci proizvodnje bakra

Autogenost u pirometalurškoj proizvodnji bakra poznata je duže od jednog veka i to prvenstveno kod prženja sulfidnih koncentrata, topljenja piritnih ruda i konvertorovanja bakrenca. Klasični procesi prerade sulfidnih bakarnih koncentrata karakterišu se oslobađanjem i nepovratnim gubicima velike količine toplote u fazi prženja, odnosno potrošnjom velike količine skupih energenata (nafte, uglja ili prirodnog gasa) u fazi topljenja. Takvi postupci proizvodnje su vremenom postali neracionalni i neodrživi. Uz drastični porast cene energije i donošenje rigoroznih zakona o zaštiti životne sredine, sredinom prošlog veka imperativno je zahtevan razvoj i primena modernijih i racionalnijih tehnoloških rešenja, baziranih na principima autogenosti topljenja, odnosno korišćenja hemijske energije sumpora sulfidnih bakarnih koncentrata. Najveći deo toplote potrebne za autogeno topljenje bakarnih koncentrata stvara se kroz egzotermne reakcije oksidacije sulfidnih minerala iz koncentrata-šarže, prvenstveno sulfida železa i bakra: pirita ( $\text{FeS}_2$ ) i halkopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ). Sadržaj sulfidnih komponenata u koncentratima bakra definiše parametre oksidacionog agensa, i to: stepen obogaćenja vazduha kiseonikom, temperaturu obogaćenog vazduha i količinu dodatnog goriva. Autogene karakteristike procesa prerade koncentrata bakra uticale su na razvoj potpuno novih pirometalurških procesa, i to prvenstveno onih koji polaze od zahteva za objedinjavanjem pojedinih faza prerade, odnosno onih čiji su osnovni ciljevi:

1. efikasnije iskorišćenje hemijske energije koncentrata i smanjenje specifične potrošnje goriva,

2. maksimalna ekološka zaštita životne sredine i proizvodnja gasa sa visokim sadržajem  $\text{SO}_2$ ,



3. visoko iskorišćenje osnovnog i pratećih metala (Schlesinger i dr, 2011).

Polazeći od ovih osnovnih principa, mnoge svetske kompanije razvile su sopstvene autogene procese topljenja bakarnih koncentrata, tehnološki i operaciono različite. U tehnološkim aspektima, procesi se razlikuju po načinu sagorevanja sulfida i topljenja. Glavne prednosti autogenih postupaka topljenja u odnosu na klasične su:

- bolje iskorišćenje energije,
- bolja zaštita radne i životne sredine,
- povećanje brzine hemijskih reakcija i na toj osnovi povećanje kapaciteta topljenja peći,
- smanjenje troškova,
- poboljšanje automatizacije procesa,
- smanjenje troškova radne snage.

Na osnovu primenjene tehnologije, autogeni procesi topljenja dele se na:

1. Topljenje u lebdećem stanju (fleš topljenje): *Outotec, INCO*,
2. Topljenje sa duvnicama uronjenim u rastop: *Noranda, Teniente i Vanyukov*,
3. Topljenje sa kopljem uronjenim u rastop: *Ausmelt, Isasmelt, Mitshubishi* (Schlesinger i dr, 2011).

Produkti topljenja su:

(a) *tečni bakrenac sa 35-75% Cu*, koji se u konvertoru konvertuje (oksidise) do sirovog bakra

(b) *tečni oksidni rastop – šljaka*, koja se dalje prerađuje u cilju dobijanja bakra iz šljake

(c) *zagrejani pećni gas koji sadrži 10-60% SO<sub>2</sub>* koji se dalje prerađuje u cilju dobijanja H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (Vučurović i dr, 1996).

## 2.2 Klasični postupci proizvodnje bakra

Prema slici 17, klasični postupci proizvodnje bakra obuhvataju sledeće faze:

1. **prženje** – prva tehnološka faza pirometalurške prerade koncentrata bakra. Vršiti se u cilju smanjenja sadržaja sumpora i ostalih primesa prisutnih u polaznom koncentratu (šarži) na račun egzotermnih reakcija koje se odvijaju u sistemu Cu-Fe-S-O. Radnu masu šarže čine koncentrat (oko 73 % suve mase), 10 % vlage, a ostatak su topitelji – krečnjak i kvarc. Proces se odvija u fluo-solid reaktoru. Lako isparljive komponente (arsen, živa, antimon, olovo, sumpor i dr.) na temperaturi prženja isparavaju i odlaze sa gasovima. Deo sumpora (20-50 %) oksidiše do SO<sub>2</sub> gasa koji se, nakon hlađenja i otprašivanja, koristi za proizvodnju sumporne kiseline.

Postoje tri različita tipa procesa prženja u zavisnosti od daljeg tehnološkog tretmana prženca:

- prženje “na mrtvo” – podrazumeva potpunu oksidaciju sulfida u okside
- sulfatizaciono prženje – sulfidi bakra se transformišu u rastvorne sulfate, dok se sulfidi železa transformišu u nerastvorne okside
- delimično prženje - sumpor se samo delimično oksiduje, u zavisnosti od polaznog sastava koncentrata i potrebnog sastava prženca. U nekim slučajevima, cilj delimičnog prženja koncentrata je uklanjanje neželjenih komponenata, kao što su arsen i antimon, pre daljeg topljenja prženca.

2. **topljenje** – cilj topljenja sastoji se povećanju sadržaja bakra u bakrencu (bakarnom kamencu) – produktu topljenja, odnosno formiranje šljake čije su osnovne komponente CaO-FeO-SiO<sub>2</sub>, i konačno, odvajanje šljake od bakrenca. Prženac, čvrsti produkt procesa prženja, sa temperaturom 500-600 °C uvodi se u peć na topljenje. Proces topljenja prvenstveno se bazira na činjenici da sumpor ima veći afinitet prema bakru od železa i drugih metala prisutnih u koncentratu, odnosno bakar će prvenstveno ostati u obliku sulfida, dok svi ostali metali ne budu prevedeni u okside. Oksidovani metali grade silikatnu šljaku sa SiO<sub>2</sub> iz šarže, koja je specifično lakša od bakrenca, te isplivava na površinu rastopa i uklanja se iz sistema (Moore i Musgrove, 1985).

Osnovne reakcije topljenja bakra zasnivaju se na oksidaciji FeS u FeO ili Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,

odnosno konverziji  $\text{Cu}_2\text{S}$  u  $\text{Cu}$ . Šljaka se u tečnom stanju odvozi na deponiju ili se granulise, dok se gasoviti produkti, obzirom da su siromašni na  $\text{SO}_2$ , uglavnom ispuštaju u atmosferu. Prilikom topljenja šarže, odvijaju se intenzivne fizičko-hemijske promene u sistemu: disocijacija, destilacija, redukcija, oksidacija, reakcije sa gasovima, i dr. U zoni topljenja postiže se temperatura od oko  $1550\text{ }^\circ\text{C}$ , čime se omogućava odvijanje reakcija disocijacije viših sulfida, oksida, karbonata i uzajamne interakcije pojedinih komponenata u rastopu. Formiranje šljake vrši se u dve faze: u prvoj fazi odvija se topljenje najlakše topivih komponenata, jedinjenja ili eutektičkih smeša, dok u drugoj fazi dolazi do rastvaranja komponenata sa višom tačkom topljenja u stvorenom rastopu lakše topivih komponenata (Živković i Savović, 1996). Toplota potrebna za topljenje šarže dobija se sagorevanjem goriva (oko 70 %), dok se ostatak unosi sa pržencem, konvertorskom šljakom i vazduhom, kao i sa predgrejanim pržencem.

Koncentrati sa većim sadržajem bakra (više od 30 %) tope se bez prethodnog prženja.

3. **konvertorovanje** – proces oksidacije tečnog bakrenca vazduhom ili vazduhom obogaćenog kiseonikom. Konvertorovanjem se iz bakrenca oksidacijom uklanjaju železo i sumpor. Proces se najčešće izvodi u Peirce-Smith konvertorima. Proizvedeni rastop bakrenca zagrejan na  $1220\text{ }^\circ\text{C}$  uliva se u konvertor i kroz sloj rastopa u konvertoru vrši se prodivavanje vazduhom kroz sistem horizontalno postavljenih duvnica. Prodivavanje se odvija u dva perioda. U toku prvog perioda odvija se oksidacija sulfida železa do oksida iz bakrenca i obrazovanje bakar sulfida koji sadrži 78 - 80 %  $\text{Cu}$ . U drugom periodu, nakon odvajanja železo oksida i odšljakivanja, bakar sulfid se transformiše u blister bakar sa sadržajem 96-98 %  $\text{Cu}$ . Gasoviti produkti sadrže 10 - 18 %  $\text{SO}_2$  i koriste se za proizvodnju sumporne kiseline. Toplota oslobođena reakcijama oksidacije  $\text{Fe}$  i  $\text{S}$  dovoljna je da se proces konvertovanja izvodi autogeno.

4. **plamena (anodnu) rafinacija** – blister bakar u tečnom agregatnom stanju uliva se u anodnu peć, u kojoj se proces anodne rafinacije odvija u dve faze. Prva faza plamene rafinacije je oksidacija blister bakra i vrši se uduvanjem komprimovanog vazduha pomoću dve čelične cevi u rastop. Sumpor iz blister bakra reaguje sa kiseonikom i kao  $\text{SO}_2$  odlazi sa gasnim proizvodima. Pri oksidaciji formira se bakar(I)-

oksid,  $\text{Cu}_2\text{O}$ . U ovoj fazi procesa plamene rafinacije, osim oksidacije bakra, formira se i šljaka od oksida primesa. Posle odvajanja šljake iz anodne peći počinje operacija redukcije (polovanja) koja se vrši reducentom – drvetom, konkretno sirovim bukovim deblima, tako što se ista uranjaju u rastop, pri čemu se odvija suva destilacija drveta. Posle odvajanja gasova iz rastopa,  $\text{Cu}_2\text{O}$  se redukuje do Cu i dobija se anodni bakar sa sadržajem (99,55-99,75) % Cu, (0,03-0,15) %  $\text{O}_2$ , (0,035-0,04) g Au/kg i (0,25-0,4) g Ag/kg. Anodni (rafinisani) bakar lije se u pogodan oblik – anode, koje se dalje elektrolitički rafinišu do dobijanja katodnog bakra sa sadržajem bakra od 99,99%.

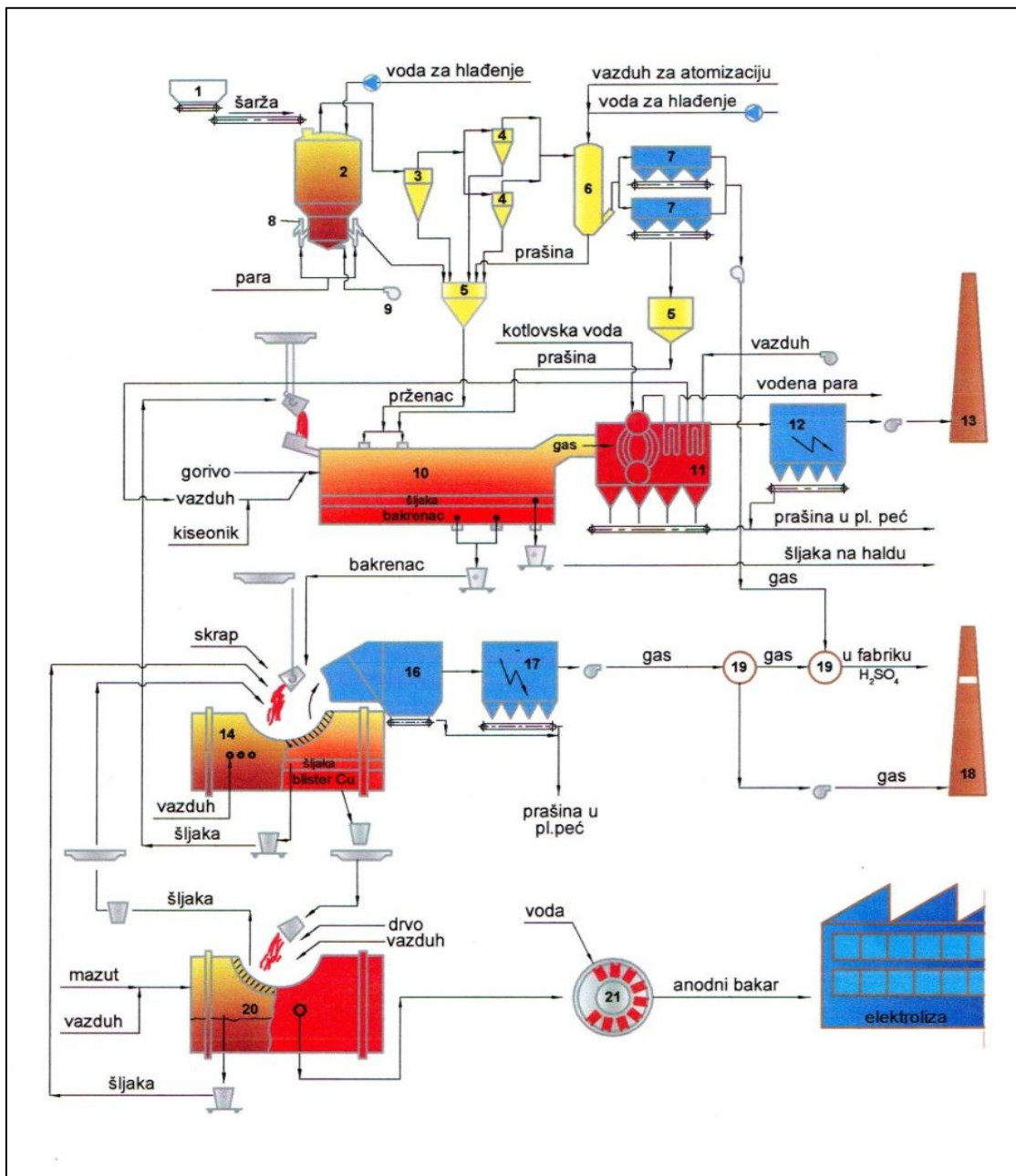
5. **elektrolitička rafinacija** – anodni bakar, posle livenja, podvrgava se elektrolitičkoj rafinaciji u cilju izdvajanja primesa i plemenitih metala. Proizvedeni katodni bakar sadrži 99,90-99,99 % Cu i kao polufabrikat se koristi dalje u industriji za dobijanje finalnih proizvoda od bakra i bakarnih legura.

6. **proizvodnja sumporne kiseline** – gasovi prženja, konvertorovanja i autogenih procesa topljenja služe za proizvodnju sumporne kiseline. Otprašeni gasovi podvrgavaju se postupku kontaktne oksidacije  $\text{SO}_2$  u  $\text{SO}_3$  gas i dalje adsorpcije  $\text{SO}_3$  u  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

U Poglavlju 5 biće detaljnije objašnjen hemizam procesa prženja s termodinamičkog i kinetičkog aspekta, s obzirom da je deo istraživanja u okviru disertacije bio vezan za određivanje reakcionog mehanizma i kinetike oksidacije ispitivanih koncentrata u atmosferi vazduha.

Na slici 18 prikazana je tehnološka šema pirometalurške proizvodnje bakra u RTB – Bor Group. Proces proizvodnje bakra u Topionici u Boru obuhvata prženje šarže u fluo-solid reaktoru, topljenje prženca u plamenoj peći, konvertorovanje bakrenca u Pierce-Smith konvertorima i rafinaciju blister bakra do anodnog bakra u anodnim pećima. Dobijene anode transportuju se u pogon Elektrolize gde se putem elektrolitičke rafinacije proizvodi katodni bakar, čistoće 99,99 %. Reaktorski i konvertorski izlazni gas koristi se za proizvodnju sumporne kiseline, dok se plamenopećni gasovi ispuštaju u atmosferu.

U toku je izgradnja nove topionice prema Outokumpu flash-smelting tehnologiji, koja će kao savremenija, energetska efikasnija i ekološki prihvatljivija, zameniti postojeću tehnologiju.



Slika 18. Tehnološka šema pirometalurške proizvodnje bakra u Boru

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

---

### 3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

---

Nestandardni sulfidni koncentracije bakra osim osnovnih elemenata - bakra, železa i sumpora u obliku sulfida, često sadrže i niz drugih, zagađujućih elemenata čije prisustvo ometa proces prerade, kao i sulfide plemenitih i retkih metala čije izdvajanje ima bitan ekonomski značaj na celokupan proces. Iz ovih razloga sulfidni koncentracije su bili tema brojnih istraživanja (Khalafalla i Shah I.D, 1970; Shah i Khalafalla, 1971; Lindkvist i Holmstrom, 1983; Udupa i dr, 1983; Prajsnar i dr, 2002; Cocić i dr, 2011).

U radu Živković i dr, 1997, predstavljeni su rezultati termodinamičkih i kinetičkih ispitivanja procesa prženja koncentrata bakra. Određene su zavisnosti izobaro-izotermnog potencijala od temperature za karakteristične reakcije prženja i predstavljen dijagram fazne stabilnosti za sistem Cu-Fe-S-O na osnovu čega je utvrđena mogućnost i redosled odvijanja oksidacije prisutnih sulfida. Na bazi eksperimentalnih rezultata dobijenih ispitivanjem desulfurizacije koncentrata bakra u izotermnim uslovima, izvršena je kinetička analiza i utvrđeni karakteristični kinetički parametri procesa oksidacije. Kod ispitivanja halkopiritno-piritnog koncentrata (Ivanović i dr, 1998), predstavljeni su rezultati do kojih se došlo ispitivanjem hemijskog sastava i mineraloških transformacija pri prženju ovih koncentrata u fluo-solid reaktoru Topionice bakra u Boru. Rezultati pokazuju da se pri prženju halkopiritno-piritne šarže odvija potpuna disocijacija pirita i delimična disocijacija halkopirita do bornita i pirotina. Štrbac i dr, 2002, vršili su termijsku analizu procesa oksidacije sulfidnih minerala bakra. Eksperimentalno istraživanje, na osnovu rezultata termičke analize i konstrukcijom PSD dijagrama za sistem Cu-S-O na različitim temperaturama definiše mehanizme procesa. U istraživanju su korišćene DTA-TG-DTG i RDA metode.

Kao sporedni proizvod topionice stvara se prašina u kojoj se nalazi i izvesna količina bakra. Luženje prašine bilo je tema više istraživanja. U radu Hu i dr, 2010, ispitivano je luženje topioničke prašine sa visokim sadržajem bakra i arsena sumpornom kiselinom na temperaturama od 95 - 180°C, sa variranjem parametara luženja (vreme, brzina mešanja, koncentracija kiseline). Rezultati ispitivanja pokazali su da se luženjem prašine može povratiti 95-99 % Cu, 20 % As i 6 % Fe.

Fazne ravnoteže silikatnih šljaka, koje se odnose na operacije topljenja i

konvertorovanja bakra prikazani su u radu Zhao i dr, 2013. Izabrani sistemi su od industrijskog značaja jer daju dodatne informacije vezane za hemijske osobine bakarnih šljaka. Eksperimentalna tehnika uključuje određivanje ravnotežnih stanja brzim hlađenjem šljake sa visokih temperatura i preciznim određivanjem sastava faza koristeći X- zračnu mikroanalizu (EPMA). Efekti CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i MgO na faze ravnoteže u ovom sistemu su ispitivani u intervalu 1200 - 1300 °C i parcijalnom pritisku kiseonika 10<sup>-5</sup> - 10<sup>-9</sup> atm. Utvrđeno je da su spineli i silikati glavne faze koje se javljaju pri topljenju kompleksnih bakarnih koncentrata. Prisustvo CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i MgO u šljaci povećava temperaturu likvidusa spinela. Na temperaturu likvidusa silikata parcijalni pritisak kiseonika nema uticaj. Likvidus temperatura u spinelnoj primarnoj fazi se povećava sa parcijalnim pritiskom kiseonika. Na temperaturi od 1300 °C i niskom parcijalnom pritisku kiseonika primarna faza postaje vistic.

Istraživanja vezana za oksidaciono razlaganje halkopirita tokom zagrevanja u atmosferi vazduha bavila su se uticajima različitih eksperimentalnih parametara (način mlevenja, veličina zrna, brzina zagrevanja, izotermalni tretman, atmosfera u kojoj se vrši zagrevanje, dubina posteljice, razblaživanje inertnim prahovima, i dr.) na proces oksidacionog prženja (Whitehead i Urie, 1961). Rezultati istraživanja ukazuju da se CuFeS<sub>2</sub> tokom zagrevanja u atmosferi vazduha u prvom stupnju razlaže uz oslobađanje sumpora, nakon čega sledi oksidacija sulfida na temperaturama iznad 350 °C (Juhn, 1985).

Istraživanje Bayer i Wiedemann, 1992, pokazalo je da je početno razlaganje halkopirita uz izdvajenje gasovitog SO<sub>2</sub>, praćeno značajnim porastom mase u temperaturnom opsegu 330 - 350 °C pri veličini zrna halkopirita do 10 μm, odnosno iznad 400 °C, kada je veličina zrna do 60 μm. Autori su utvrdili da se u svim ispitivanim slučajevima kao krajnji produkti oksidacije javljaju α Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i CuSO<sub>4</sub> na temperaturama višim od 450 °C. Iznad 600 °C u produktima je detektovan CuO kao produkt razlaganja CuSO<sub>4</sub>. U literaturi postoji generalno slaganje da su krajnji produkti reakcije oksidacije na temperaturama ispod 700 °C CuSO<sub>4</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, odnosno bakar-ferit iznad 900 °C, nakon razlaganja CuSO<sub>4</sub> do CuO i njegove reakcije sa Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sargsyan i Hovhannisyanyan, 2010)

Termogravimetrijska analiza termalnog razlaganja enargita u temperaturnom

intervalu 575 – 700 °C pokazala je da se dekompozicija odvija u dva konsekutivna stadijuma, kroz obrazovanje tenantita ( $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ) kao međuproizvoda i mešavine hakovina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) i nestehiometrijskih bakar-sulfida ( $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$  i  $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ ). Utvrđeno je da je u oba slučaja reakcija hemijski kontrolisana, a izračunate energije aktivacije iznosile su  $125 \text{ kJ mol}^{-1}$  za proces razlaganja enargita, odnosno  $236 \text{ kJ mol}^{-1}$  za razlaganje tenantita (Padilla i dr, 2001).

U radu Štrbac i dr, 2006, eksperimentalno je istraživan proces oksidacije minerala bakra halkopirita i bornita u atmosferi vazduha, određeni su termodinamički i kinetički parametri procesa u izotermnim uslovima po metodi Sharpa.

Kim i dr, 2008, vršili su termodinamičko, kinetičko i mikrostrukturno ispitivanje oksidacionog prženja prirodnog kompleksnog koncentrata bakra halkopiritno-piritnog tipa sa primesama ZnS i PbS. Eksperimentalna istraživanja sprovedena su u neizotermnim uslovima u atmosferi vazduha pri brzinama 2, 4, 6, i 8  $\text{K min}^{-1}$ , od sobne temperature do 850 °C. Utvrđeno je da su reakcije oksidacije koncentrata podeljene u tri stadijuma. U prvom stupnju, ispod 407 °C dolazi do gubitka oko 2 % mase, što su autori tumačili mogućim obrazovanjem CuO i  $\text{CuSO}_4$ . Drugi stupanj bio je praćen porastom mase uzorka do 715 °C, usled obrazovanja sulfata metala prisutnih u koncentratu, nakon čega dolazi do dekompozicije sulfata do oksida. Takođe, konstruisan je dijagram ravnotežnog sastava za interval 450-750 °C, a ravnotežni sastav na svakoj temperaturi određen je kalkulacijom putem HSC 5.1 softverskog paketa. Mikrostruktura polaznog uzorka i uzorka zagrevanog na 655 °C primenom SEM metode pokazala je postojanje sulfatnih produkata na površini zrna koncentrata. Izračunata energija aktivacije za temperaturni interval 715 – 850 °C iznosila je 56 – 68  $\text{kJ mol}^{-1}$ , pri čemu je kinetički model procesa najviše odgovarao modelu nukleacije i rasta.

Oksidaciju enargita na temperaturama prženja, određivanje reakcionog mehanizma i kinetike proučavali su Padilla i dr, 2012, koji su utvrdili da reakcioni mehanizam oksidacije enargita protiče u tri sekvencijalna stupnja: u prvom stupnju arsen iz enargita oksidovao je do gasovitog  $\text{As}_4\text{O}_6$ , dok je bakar iz enargita oksidovao do  $\text{Cu}_2\text{S}$  u prvom stupnju,  $\text{Cu}_2\text{O}$  u drugom i CuO u trećem stupnju oksidacije. Energija aktivacije za prvi stupanj u temperaturnom opsegu 375 – 625 °C iznosila je 44  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

Iako su sprovedena brojna istraživanja na polju oksidacije sulfidnih koncentrata



bakra, još uvek nema dovoljno podataka o termodinamičkom i kinetičkom ponašanju siromašnih i kompleksnih koncentrata koji se moraju ozbiljno razmotriti kao buduća sirovina za primarnu proizvodnju bakra.

U poslednjih nekoliko godina interesovanje za primenu različitih reagenasa za tretman sulfidnih koncentrata hidrometalurškim putem je porastao. Većina radova koja obrađuje problematiku luženja bakarnih sulfida, pretežno se zasniva na istraživanju halkopirita i halkopiritnih koncentrata. Sokić i dr, 2009b, ispitivali su kinetiku luženja halkopirita natrijum nitratom u sumpornoj kiselini. Utvrđeno je da povećanje temperature, koncentracije  $\text{NaNO}_3$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , odnosno smanjenje brzine mešanja i veličine čestica čvrste faze povećavaju stepen izluženja bakra. Izračunata energija aktivacije iznosi  $83 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Ustanovljeno je da elementarni sumpor, koji se javlja kao glavni produkt luženja inhibira brzinu procesa.

Dutrizac i McDonald, 1972a, pokazali su da se enargit jako sporo razlaže, postižući stepen izluženja bakra od 50% posle sedam dana sa veličinom frakcije od -100 mesh. Utvrđeno je da je brzina ukupne reakcije kontrolisana brzinom odvijanja hemijske reakcije na površini, za razliku od difuzionog procesa koji je odgovoran za brzinu reakcije luženja halkopirita (Dutrizac i dr, 1969). Ova grupa autora takođe je proučavala rastvaranje sintetičkog enargita u feri-sulfatnim rastvorima u temperaturnom opsegu  $65 - 90 \text{ }^\circ\text{C}$  i predložila mehanizam luženja enargita u odsustvu kiseonika.

Razmatranje mogućnosti separacije enargita i tenantita od sulfidnih minerala bakra putem selektivne oksidacije ili rastvaranja pokazalo je da je flotacijska separacija halkozina, kovelina ili halkopirita od enargita ili tenantita otežana pri normalnim uslovima oksidacije. Intenzivnija separacija zapažena je pri pH 5 nakon selektivne oksidacije sa  $\text{H}_2\text{O}_2$ , odnosno pri pH 11 nakon oksidacije sa  $\text{H}_2\text{O}_2$  i dodavanja EDTA u cilju selektivnog uklanjanja površinski formiranih produkata oksidacije (Fornasiero, i dr, 2001).

Padilla i dr, 2008, sprovedli su termodinamičko istraživanje  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4\text{-H}_2\text{O}$  sistema na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  putem termodinamičkog softvera HSC. Rezultujući E-pH dijagram pokazao je da se za vrednosti  $\text{pH} < 2$  i E između 0,4 i 0,58 V enargit teoretski razlaže na  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  i  $\text{HSO}_4^-$ .

Ispitivanje uticaja veličine čestica na brzinu luženja halkopiritnih koncentrata

(Pawlek, 1972) pokazalo je da sa smanjenjem veličina zrna dolazi do porasta brzine luženja, odnosno nakon dodatnih 20 minuta usitnjavanja čvrstog uzorka i 30 minuta luženja, stepen izluženja bakra je porastao sa 30% na više od 90%. Slični rezultati dobijeni su pri ispitivanju enargita (Padilla i dr, 2005).

Takođe su vršena ispitivanja uticaja temperature (Lu i dr, 2000) i određene energije aktivacije luženja različitih bakarnih sulfida (Al-Harabsheh i dr, 2008). Vrednosti energija aktivacije su u rasponu  $1,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  -  $86,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ , zavisno od porekla koncentrata i specifičnih uslova reakcije. Vilcaez i dr, 2009, proučavali su uticaj početne pH vrednosti na rastvaranje bakra koristeći četiri različita halkopiritna koncentrata. Jedan broj autora bazirao je svoja istraživanja na uticaj prisustva pirita na stepen izluženja iz različitih bakarnih sulfida iz kojih su proistekle i različite teorije (Hourn i dr, 1999; Muller i dr, 2007; Littlejohn i Dixon, 2008, Holmes i Crundwell, 2000).

U dostupnoj literaturi mogu se, pored referenci vezanih za metaluršku preradu koncentrata, naći i istraživanja mogućnosti uklanjanja štetnih primesa iz polimetalčnih bakarnih koncentrata (Štrbac i dr, 2007; Wilkomirsky i Parra R., 2012; Sokić i dr, 2009c). Lindkvist i Holmstrom, 1983, su u cilju utvrđivanja optimalnih uslova (temperatura, vreme reakcije, parcijalni pritisak sumpora) za uklanjanje primesa iz kompleksnih koncentrata bakra sa visokim sadržajem arsena (8 - 28 % As i 28 % Cu i minimalni sadržaj Sb), eksperimente vršili u specijalno dizajniranom reaktoru. Dobijeni prženac sadržao je 0,3 % As uz uklanjanje Sb od 80 – 90 %. Na osnovu faznog dijagrama Cu-Fe-As sistema na  $727 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , zaključeno je da  $p_{\text{O}_2}$  za proces prženja iznosi  $10^{-12,5}$  -  $10^{-16}$  atm, dok je  $p_{\text{SO}_2}$  iznosio  $10^{-1}$  -  $10^{-1,5}$  atm. Rezultati su pokazali da povećanje  $p_{\text{O}_2}$  dovodi do obrazovanja  $\text{Cu}_3\text{As}$  i  $\text{Cu}_2\text{O}$  koje mogu reagovati u čvrstom stanju i formirati sinterovane depozite u pržencu, smanjujući stepen uklanjanja arsena. Takođe je utvrđeno da uklanjanje arsena ne zavisi od polaznog sadržaja As u koncentratu. Björkman i dr, 1994, ispitivali su kinetiku prženja četiri tipa prašina – poletina sa arsenom iz topionice Boliden (Švedska). Ispitivanje je vršeno na  $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$  u vertikalnom cevnom reaktoru, uz kontrolu vremena prženja i protoka gasa, kako bi se eliminisala zavisnost od difuzije. Uklanjanje arsena iznosilo je 90 % za 10 minuta prženja u slučaju reaktorske prašine, odnosno 19 % As za 15 minuta u slučaju topioničke prašine.

Padilla i dr, 1997, sproveli su termogravimetrijsku analizu kako bi se pratila dekompozicija i isparavanje arsena iz enargita,  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ , u neutralnoj atmosferi azota i blago oksidativnoj atmosferi. Rezultati su pokazali da temperatura ima veći uticaj na isparavanje As, koja je dostigla vrednost od približno 95% za manje od 30 minuta na 650 °C u atmosferi azota, dok je u blago oksidativnoj atmosferi isti iznos stepena isparavanja postignut za manje od 20 minuta. Utvrđeno je da As isparava u obliku sulfida u neutralnoj atmosferi, odnosno kao mešavina sulfida i oksida u blago oksidativnoj atmosferi.

Fan, 1997, je u istraživanjima procesa prženja koncentrata bakra na bazi enargita došao do zaključka da se As eliminiše skoro u potpunosti (99 %) putem termalnog razlaganja na 650 °C u neutralnoj atmosferi tokom 60 minuta, ili na 700 °C u toku 15 minuta. Kinetika dekompozicije može se podeliti u dva stadijuma: ispod 600 °C gde difuzija gasovitih produkata kroz sloj produkata predstavlja limitirajući stupanj brzine reakcije dok se iznad 600 °C reakcija odvija u kinetičkoj oblasti sa hemijskom reakcijom kao limitirajućim stupnjem, a može se predstaviti modelom nukleacije i rasta zrna.

Padilla i dr, 1999, proučavali su razlaganje enargita različitih frakcija u inertnoj atmosferi u temperaturnom intervalu 530 – 750 °C. Rezultati su ukazivali da je razlaganje započinjalo na oko 500 °C, pri čemu je utvrđeno postojanje dve zavisne temperaturne zone: niskotemperaturne (550 – 650 °C) i visokotemperaturne (650 – 750 °C). Kinetika razlaganja predstavljena je topohemijskim reakcionim modelom za sferne čestice, sa energijom aktivacije od 12 kJ mol<sup>-1</sup> za nižu i 111 kJ mol<sup>-1</sup> za visokotemperaturnu zonu, respektivno.

U novije vreme se ispituje uticaj različitih medija za luženje na stepen uklanjanja arsena iz ruda i koncentrata bakra: NaHS (Tongamp i dr, 2009) alkalnih  $\text{Na}_2\text{S}$  rastvora Curreli i dr, 2009), i dr. Primena alkalnih rastvora natrijum-sulfida favorizuje selektivno luženje arsena, dok je bakar koji ostaje kao deo čvrstog ostatka pogodan za dalji pirometalurški tretman. Eksperimenti su pokazali da se više od 90 % arsena može izdvojiti ekstrakcijom iz enargita alkalnim luženjem na 90 °C u atmosferskim uslovima (Balaz i Achimovicova, 1999).

Mihajlović i dr, 2011, kao rešenje potencijalnog metalušskog tretmana

koncentrata bakra sa visokim sadržajem arsena predložili su postupak selektivnog alkalno oksidujućeg luženja rastvorom hipohlorita. Utvrđeno je da najveći udeo arsena uklonjen u prvih 30 minuta procesa (skoro 89 % As) pri temperaturi luženja od 60 °C, dok je nakon 120 minuta na 60 °C skoro 99 % enargita izreagovalo. Na početku procesa energija aktivacije iznosila je 27 kJ mol<sup>-1</sup>, dok se posle određenog vremena brzina smanjuje usled formiranja sloja oksida bakra na površini enargita, što se odražava na pad vrednosti energije aktivacije (17 kJ mol<sup>-1</sup>) i pomeranje reakcije u difuzionu oblast. Do sličnih rezultata došli su Herreros i dr, 2002, proučavajući kinetiku rastvaranja enargita sa hlorom kao produktom reakcije između NaClO i HCl.

Selektivna flotacija sintetičkog enargita (18,94% As) iz prirodnog halkopirita, sa odnosom halkopirita i enargita 1 : 1, pri različitim potencijalima pulpe vršena je u cilju ispitivanja mogućnosti uklanjanja enargita iz halkopiritnog koncentrata. Rezultati istraživanja pokazali su da halkopirit oksidiše brže pri nižim potencijalima od enargita (Guo i Yen, 2005).

Jedan od komercijalnih procesa za tretman velikih količina enargitskih koncentrata je Outotecov proces delimičnog prženja. Proces se sastoji u delimičnom prženju koncentrata na 600 - 750°C kako bi se proizveo prženac sa niskim sadržajem arsena koji se prodaje topionicama i arsen-trioksid (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) koji se nudi tržištu ili skladišti. Prodaja značajnih količina As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> više nije moguća, međutim fiksacija arsena iz gasovite faze na ekološki prihvatljiv način je višestruko potvrđena (Lattanzi i dr, 2008; Peacey i dr, 2010).

---

## 4. CILJEVI ISTRAŽIVANJA

---

Osnovni cilj istraživanja u okviru disertacije ogleda se u ispitivanju fizičko-hemijskih i strukturnih karakteristika nestandardnih koncentrata bakra i utvrđivanju uslova pod kojima se nestandardni koncentri bakra sa povišenim sadržajem štetnih primesa mogu uključiti u pirometaluršku proizvodnju bakra.

Poznavanje sastava i karakteristika potencijalnih nestandardnih koncentrata bakra, termodinamičkih i kinetičkih parametara procesa oksidacije, zatim mehanizama procesa oksidacionog prženja koncentrata, osnovni je preduslov efikasnog upravljanja tehnološkim procesima u industrijskim uslovima. Sledstveno tome, istraživanje u okviru disertacije sprovedeno je i u cilju boljeg poznavanja termodinamičkih i kinetičkih karakteristika nestandardnih koncentrata bakra, koji se ogledaju u:

1- termodinamičkoj analizi procesa oksidacije u sistemu Cu–Me–S–O ( $Me = Fe, Pb, Zn, As, Ni, Cd, Hg$  i  $Sb$ );

2 - konstrukciji dijagrama stabilnosti faza (*Phase Stability Diagrams*) kao zavisnosti  $\log p_{SO_2} = f(\log p_{O_2})$  na temperaturama od 25 °C do 1000 °C;

3 - određivanju vrednosti  $\Delta G^0_T$  na određenim karakterističnim, literaturno potvrđenim temperaturama procesa oksidacije, za moguće reakcije u ispitivanim Me-S-O sistemima;

4 - konstrukciji dijagrama ravnotežnog sastava, određivanju odnosa gasa i koncentrata (*šarže*) za optimalne uslove procesa oksidacionog prženja koncentrata i analiziranju termodinamičkog ponašanja svake od prisutnih komponenti šarže tokom zagrevanja do 1000 °C;

5 - termijskoj analizi u neizotermkim uslovima i definisanju mehanizama procesa oksidacije ispitivanih koncentrata i sintetisanih mešavina;

6 – kinetičkoj analizi i utvrđivanju kinetičkih parametara u izotermkim i neizotermkim uslovima i određivanju energija aktivacije procesa oksidacionog prženja koncentrata;

7 – razmatranju uticaja prisutnih štetnih primesa u koncentratima bakra, temperature

i vremena na kinetičke pokazatelje procesa oksidacionog prženja.

Istraživanja su sprovedena sa ciljem utvrđivanja tehnoloških mogućnosti za odvajanje prisutnih štetnih primesa iz nestandardnih koncentrata bakra, i to:

1 - za koncentrate za koje se pokaže da su primenljivi u procesu proizvodnje bakra, utvrđeni su parametri procesa pri kojima se dobija optimalni stepen uklanjanja štetnih primesa iz koncentrata pre dalje metalurške prerade;

2 - za koncentrate za koje se ustanovi da ni na koji način ne mogu u celosti sačinjavati deo šarže za topioničku proizvodnju bakra, prvenstveno iz ekoloških razloga, na osnovu rezultata eksperimentalnih istraživanja, predloženi su mogući tehnološki postupci kojima bi se adekvatno tretirali ovakvi koncentрати.

Eksperimentalna istraživanja, sprovedena u okviru disertacije, vršena su sa ciljem obezbeđivanja dodatnih korisnih informacija vezanih za problematiku tretmana nestandardnih koncentrata bakra sa povišenim sadržajem štetnih primesa u industriji. Pored mogućnosti implementiranja u postojeću metaluršku praksu proizvodnje bakra, dobijeni rezultati istraživanja mogu biti od značaja i za smanjenje negativnih uticaja zagađenja u skladu sa aktuelnim zahtevima o zaštiti životne sredine.

Uzimajući u obzir sve rigorozniju zakonsku regulativu vezanu za zaštitu radne i životne sredine u svetu i kod nas, i činjenicu da u ovoj oblasti itekako ima prostora i interesa za dalja istraživanja, jer u dostupnoj literaturi nema dovoljno podataka u vezi ove problematike, ova disertacija po predmetu i ciljevima istraživanja poseduje značajnu aktuelnost.

---

## 5. TEORIJSKI DEO

---

### 5.1 Oksidaciono prženje koncentrata bakra

Metali iz sulfidnih koncentrata se ne ekstrahuju termičkom redukcijom zbog toga što ne postoje efikasni reducenti sulfida. Ugljenik i vodonik, koji se često koriste za redukciju oksida, su neefikasni reducenti sulfida metala. Takođe, metali i sulfidi metala imaju znatnu međusobnu rastvorljivost što dodatno otežava proces razdvajanja. Zbog toga proces ekstrakcije metala koji se javljaju u sulfidnom obliku poput bakra, nikla, olova, cinka uključuje početnu pirometaluršku operaciju prženja u cilju transformacije polaznih sulfidnih minerala iz koncentrata u okside koji se lakše redukuju, ili sulfate koji su pogodni za luženje i postupke hidrometalurške ekstrakcije.

Proces prženja predstavlja proces pripreme koncentrata za narednu fazu metalurške operacije topljenja. Suština procesa sastoji se u zagrevanju materijala u odgovarajućoj atmosferi i do određene temperature, na kojoj ne dolazi do topljenja, a sa ciljem da se koncentratu promeni sastav. Pri prženju se odvijaju procesi između čvrstih i gasovitih materijala, bez pojave tečne faze, gde kao produkti nastaju oksidi ili sulfati datog metala. Oksidacija sulfida može biti parcijalna ili kompletna u zavisnosti od daljeg procesa ekstrakcije metala. Prženje se izvodi ispod temperatura topljenja odgovarajućih sulfida i oksida koji učestvuju u reakcijama (obično ispod 1000 °C). Kako bi se reakcije oksidacije sulfida inicirale potrebno je izvršiti početno zagrevanje šarže do temperatura paljenja sulfida (400 - 600 °C). Kada reakcije prženja dostignu odgovarajuću brzinu dalji proces prženja se obično može vršiti autogeno, na račun toplote oslobođene reakcijama oksidacije sulfida (Rosenquist, 2004). Sulfid svakog metala ima određenu temperaturu paljenja, tj. takvu temperaturu pri kojoj se oksidacija sulfida odvija tako intenzivno da je količina toplote izdvojena reakcijom oksidacije dovoljna za samostalno odvijanje procesa u celokupnoj masi materijala. Temperatura paljenja sulfida koja određuje početak prženja zavisi od fizičkih osobina sulfida, specifične toplote, toplotne provodljivosti, gustine sulfida i produkata njegove oksidacije, veličine čestica, itd. Sam koncentrat ima nižu temperaturu tačke paljenja, te stoga ima i kraće vreme prženja, tj. vreme zadržavanja čestica šarže u procesnom prostoru reaktora. Sa povećanjem koncentracije kiseonika u vazduhu, proces prženja je

intenzivniji, tako da pri sadržaju 68 % u struji vazduha temperatura paljenja raste od 840 °C do 935 °C pri 90% O<sub>2</sub> (Smirnov i dr, 1953).

U tabeli 7 prikazane su temperature paljenja različitih sulfidnih minerala (Penzimonž, 1956).

*Tabela 7. Temperatura paljenja nekih sulfida*

Veličina zrna / mm	Temperatura paljenja / °C				
	CuFeS <sub>2</sub>	FeS <sub>2</sub>	FeS	ZnS	PbS
+0,0-0,05	280	290	330	554	505
+0,05-0,075	335	345	419	605	697
+0,075-0,10	357	405	444	623	710
+0,10-0,15	364	422	460	637	720
+0,15-0,20	375	423	465	644	730
+0,20-0,30	380	424	471	646	730
+0,30-0,50	385	426	475	646	735
+0,50-1,00	395	426	480	646	740
+1,00-2,00	410	428	482	646	750

Visoke temperature prženja se izbegavaju zbog toga što intenzivna oksidacija železnih komponenti u koncentratu može dovesti do obrazovanja magnetita, koji stvara probleme pri topljenju - povećava gubitke bakra sa šljakom i taloži se na dnu peći smanjujući njen korisni kapacitet (Moore i Musgrove, 1985).

Prženje koncentrata pre topljenja ima svoje brojne prednosti: povećava se kapacitet daljeg procesa topljenja, manje energije je potrebno za topljenje vrelog prženca u odnosu na vlažan koncentrat, gasoviti produkti prženja bogati su na SO<sub>2</sub> (5-15 % SO<sub>2</sub>), uklanjaju se neke isparljive primese prisutne u koncentratu.

Prženje može biti oksidaciono, kada je cilj prevođenje sulfida metala u odgovarajuće okside. Oksidaciono prženje može biti parcijalno (delimično), gde je cilj postići delimičnu oksidaciju sulfida. Takav je slučaj kod prženja bakarnog koncentrata kod klasičnog postupka dobijanja bakra koji prethodi postupku topljenja na bakrenac. Cilj ovakvog načina prženja je da se odgori sumpor u količini koja je potrebna da bi se kasnije, u procesu topljenja, dobio bakrenac bogat na bakru, da bi se isušio materijal, da se dobije gas bogat na SO<sub>2</sub> za proizvodnju sumporne kiseline i da se materijal što brže prenese u agregat za topljenje. Oksidaciono prženje može biti i potpuno, kada je cilj



prevesti sve sulfide iz koncentrata u odgovarajuće okside koji se potom redukciono tope u cilju ekstrakcije metala. Ovo je slučaj kod prženja koncentrata olova i cinka koji se posle prženja ekstrahuju karbotermičkom redukcijom.

Ranija istraživanja procesa prženja halkopiritnih koncentrata bakra, navodila su na zaključak da se oksidacija halkopirita ne odvija razlaganjem u proste sulfide bakra i železa, već se transformacija odvija kroz međufazu stvaranja bornita (Rosenquist, 1978; Yazawa, 1979; Bakirdžiev i dr, 1986). Proces je teoretski objašnjen difuzionim procesima na površini i difuzijom unutar zrna koncentrata. Tokom oksidacije bakar se koncentriše u jezgru zrna, dok se spoljni sloj sastoji od oksida železa. Promena u strukturi zrna zavisi od vremena oksidacije. Nakon kraćeg vremena oksidacije, sloj oksida železa formira se na površini zrna, drugi sloj čini halkopirit, dok se u samom jezgru nalazi neizreagovani polazni koncentrat. Pri dužem oksidacionom prženju površinski sloj se takođe sastoji od oksida železa, ispod koga su slojevi bogati bakar-sulfidom (bornitom), zatim slojevi halkopirita (siromašni na bakar-sulfidu), da bi u samom jezgru ostao neizreagovani polazni koncentrat. Kompletno oksidovano zrno halkopirita prema prezentovanom tumačenju sastoji se od površinskog sloja oksida železa i unutrašnjeg sloja koji se u celoj zapremini sastoji od obogaćenog sulfida bakra (Smirnov i Tihonov, 1966). Levenspiel, 1972 je definisao model neizreagovanog jezgra koji opisuje proces delimičnog oksidacionog prženja. Prema ovom modelu, reakcija oksidacije prvo se odvija na površini čestice. Reakciona zona se zatim postepeno prenosi prema centru čestice, pri čemu se tokom vremena smanjuje količina reaktanta, dok se ukupna veličina čestice ne menja.

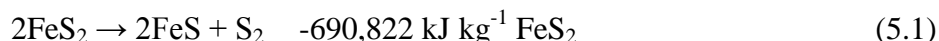
U toku procesa prženja dolazi do reakcija disocijacije viših sulfida u niže, oksidacije sumporovih para do  $\text{SO}_2$  i delimične oksidacije nižih sulfida do oksida.

## 5.2 Hemizam procesa oksidacionog prženja

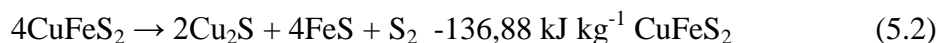
Prema Smirnovu i Tihonovu, 1966, oksidacija sulfidnih minerala odvija se prema sledećem redosledu:  $\text{FeS}_2 > \text{CuFeS}_2 > \text{CdS} > \text{Cu}_2\text{S} > \text{PbS} > \text{ZnS}$ .

Hemizam procesa oksidacionog prženja podrazumeva odvijanje sledećih reakcija:

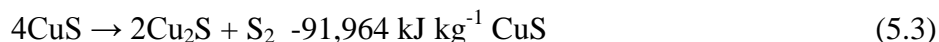
1. Disocijacija pirita odvija se na temperaturi 200 - 300 °C:



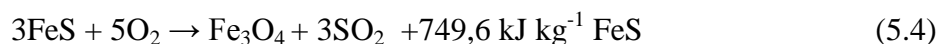
2. Halkopirit disocira prema jednačini:



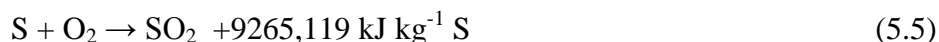
3. Kovelin počinje da disocira od 358 °C:



4. Ferosulfid se prži u temperaturnom intervalu 250-270 °C, a kompletna reakcija ima oblik:



5. Sagorevanje sumpora dobijenog disocijacijom prema jednačinama (5.1-5.3), odvija se prema jednačini:



Reakcije (5.1-5.3) odvijaju se u celosti, dok se reakcija (5.4) odvija do željenog stepena odsumporavanja, potrebnog za dobijanje bakrenca sa željenim sadržajem bakra.

U slučajevima hidrometalurške ekstrakcije metala cilj prženja je prevođenje sulfida metala u sulfate pogodne za rastvaranje i dalju hidrometaluršku ekstrakciju putem postupka sulfatizacionog prženja.

### 5.3 Termodinamička analiza procesa oksidacionog prženja

Proces oksidacionog prženja sulfidnih koncentrata metala, predstavlja jednu od najvažnijih i najsloženijih pirometalurških operacija. Prženje sulfidnih ruda ili koncentrata vrši se zagrevanjem sulfida metala u atmosferi vazduha ili kiseonika, u cilju ostvarivanja:

- 1 - parcijalne oksidacije – uklanjanje dela sumpora;
- 2 - oksidacije sa obrazovanjem sulfata – sulfatizaciono prženje;
- 3 - potpunog uklanjanja sumpora – prženje na mrtvo.

U zavisnosti od uslova izvođenja procesa prženja, konačni proizvodi oksidacije sulfida mogu biti: sulfati, oksidi ili metali. Uslovi su definisani termodinamičkim karakteristikama metal-sumpor-kiseonik (M-S-O) sistema.

Termodinamički proračuni u disertaciji izvršeni su primenom softvera „HSC Chemistry 6“ Outokumpu Finland (Roine, 2002). Korišćena su četiri modula sadržana u softveru:

1 – modul *TPP - dijagram*

2 – modul *LPP - dijagram*

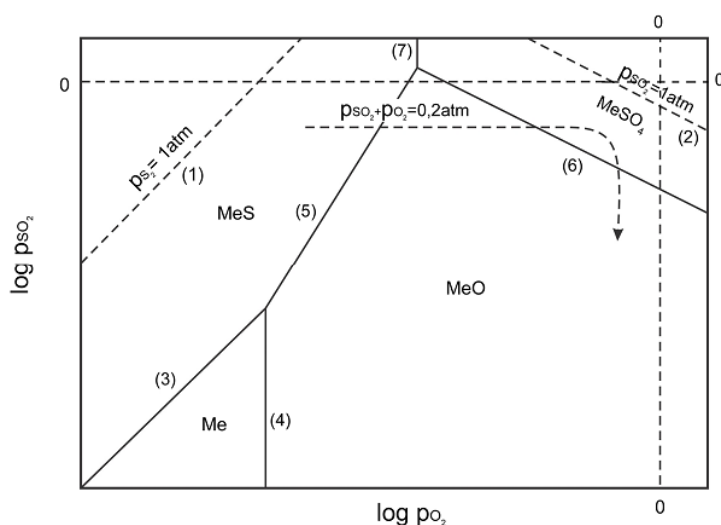
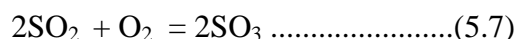
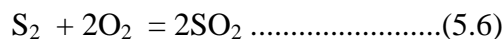
koji se koriste za proračun dijagrama stabilnosti faza

3 - modul *Ravnotežni sastav* koji se koristi za proračun dijagrama ravnotežnih sastava u višekomponentnim sistemima

4 – modul *Jednačine reakcija* za izračunavanje promene Gibsove energije mogućih hemijskih reakcija tokom procesa oksidacionog prženja koncentrata.

### 5.3.1 Određivanje stabilnosti faza u sistemu Me-S-O

Za grafički prikaz termodinamičke stabilnosti kondenzovanih faza u zavisnosti od sastava gasovite faze se koriste dijagrami stabilnosti faza (*Phase Stability Diagrams*) tzv. Kelloggovi dijagrami. Ovi dijagrami se najčešće konstruišu za konstantnu temperaturu kada se kao promenljive uzimaju parcijalni pritisci  $O_2$  i  $SO_2$ . Podaci koji se mogu dobiti iz dijagrama stabilnosti faza mogu biti od značaja za procese prženja sulfidnih ruda i koncentrata. Posebno pogodni za procese sulfatizirajućeg prženja su dijagrami  $pSO_2 - pO_2$ . Različiti procesi topljenja koji uključuju direktnu proizvodnju metala iz sulfidnih ruda mogu se razmatrati primenom dijagrama stabilnosti faza. Ponašanje pri isparavanju različitih elemenata prisutnih u koncentratima, poput cinka, kadmijuma i žive (Yazawa, 1979). Konstrukcija dijagrama sa temperaturom i parcijalnim pritiskom  $O_2$  ili  $SO_2$  kao promenljivim veličinama vrši se kada je potrebno fiksirati parcijalni pritisak jedne gasovite komponente. Na slici 19. prikazan je termodinamički dijagram stabilnosti faza u sistemu Me-S-O na datoj temperaturi. Gasna faza sadrži  $O_2$  i  $SO_2$  ali takođe i  $SO_3$  i  $S_2$  mogu biti prisutni. Između ovih gasovitih jedinjenja dolazi do sledećih reakcija i uspostavlja se termodinamička ravnoteža:



Slika 19. Dijagram stabilnosti faza (Kellogg dijagram) za sistem Me-S-O na konstantnoj temperaturi (Živković i Živković, 2001).

Linije na dijagramu označavaju ravnotežu između bilo koje dve kondenzovane faze i izračunate su na osnovu ravnoteže sledećih jednačina:



Ukoliko metal formira više sulfida i oksida, pri konstrukciji dijagrama stabilnosti faza, moraju se uzeti u obzir i jednačine obrazovanja  $\text{MeS}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Me}_2(\text{SO}_4)_3$ , itd. Takođe, mogu se javiti i bazni sulfati kao što je  $\text{MeO} \cdot \text{MeSO}_4$ .

Polja na dijagramu predstavljaju područja stabilnosti pojedinih kondenzovanih faza. Sa dijagrama se može uvrđiti da dokle god je u sistemu stabilna jedna kondenzovana faza, parcijalni pritisci  $\text{SO}_2$  i  $\text{O}_2$  se mogu menjati nezavisno jedan od drugog tj. sistem na konstantnoj temperaturi ima dva stepena slobode. Duž linija u ravnoteži su dve kondenzovane faze i sistem ima jedan stepen slobode tj. može se

proizvoljno menjati samo parcijalni pritisak jednog gasa ( $\text{SO}_2$  ili  $\text{O}_2$ ). U presečnoj tački tri linije tri kondenzovane faze su u termodinamičkoj ravnoteži i sistem je invarijantan, odnosno nema nijedan stepen slobode (Manasijević i Živković, 2011).

### 5.3.2 Određivanje ravnotežnog sastava šarže

Poznavanjem ravnotežnog sastava šarže dobija se uvid u efekte procesnih parametara, kao što su temperatura i količina sirovina na sastav dobijenih produkata, odnosno moguće je predvideti sastav i količinu preovladavajuće faze u reaktoru tokom procesa prženja. Za potrebe proračuna korišćen je softverski paket "HSC 6" Outokumpu-Finland.

U cilju izračunavanja višekomponentne ravnoteže u heterogenim sistemima, potrebno je definisati reakcije u sistemu, sa učestvujućim fazama i vrstama i definisati ulaznu količinu sirovina koje čine šaržu. Takođe, moraju se navesti i potencijalno stabilne faze koje se očekuju kao i temperature ulaznih sirovina. Proračunom, koji koristi metod minimizacije Gibsove energije, dobijaju se vrednosti mase proizvoda u ravnoteži u izotermnim i izobarnim uslovima. Rezultati mogu biti prikazani grafički, kao funkcije količine komponenata od parcijalnog pritiska ili temperature.

### 5.3.3 Termodinamika hemijskih reakcija

Termodinamička analiza hemijskih reakcija koje se odvijaju tokom nekog procesa, daje mogućnost procene verovatnoće odvijanja pojedinačnih reakcija i izbor temperaturnih uslova za njihovo odigravanje. Analiza se zasniva na proračunu promene Gibsove energije, odnosno, konstanti ravnoteža hemijskih reakcija. Na osnovu vrednosti promene Gibsove energije pre eksperimentalnog istraživanja moguće je odrediti:

- 1 - verovatnoću odvijanja hemijskih reakcija,
- 2 - verovatnoću nastajanja odgovarajućih produkata reakcije,
- 3 - mogući redosled odvijanja reakcija,
- 4 - stepen pomeranja ravnoteže pojedinih reakcija (preko vrednosti  $k$ ).

Poznavanje vrednosti  $\Delta G_T^\circ$  hemijskih reakcija, odnosno grafički prikazi

$\Delta G_T^\circ = f(T)$ , vrlo su značajni sa aspekta metalurške prakse, jer je na osnovu njih moguće predvideti ponašanje metala i drugih elemenata tokom oksidacije, na osnovu njihovog afiniteta prema kiseoniku.

Hemijska reakcija odigrava se sleva na desno po jednačini i to sa verovatnoćom prioriteta utoliko većom ukoliko je negativnija vrednost promene Gibsove energije (Đorđević i Dražić, 1982).

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ = -RT \ln k \quad (5.14)$$

Da bi se mogle odrediti vrednosti promene slobodne energije, prethodno je neophodno poznavati:

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

Promena slobodne energije sa promenom temperature data je jednačinom S.Đ. Đorđević, V.J. Dražić, Fizička hemija, Univerzitet u Beogradu, TMF, Beograd (1982):

$$\left( \frac{\partial \left( \frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (5.15)$$

gde je:

$\Delta H$  - promena entalpije hemijske reakcije.

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

$$\left( \frac{\partial (\Delta H)}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p \quad (5.16)$$

gde je:

$\Delta C_p$  - razlika molarnih toplotnih kapaciteta proizvoda i reaktanata hemijske reakcije.

Ako je  $\Delta C_p$  izraženo u obliku:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2} + \Delta dT^2 \quad (5.17)$$

i ako u posmatranom intervalu temperature ne dolazi do fazne transformacije nekog reaktanta ili proizvoda, neodređeni integral jednačine 5.17 će biti:

$$\Delta H_T = \Delta H^0 + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2}T^2 - \Delta c\frac{1}{T} + \frac{\Delta d}{3}T^3 \quad (5.18)$$

Standardna promena entalpije ( $\Delta H_0$ ) u jednačini predstavlja integracionu konstantu, čija vrednost se može odrediti ako je poznata promena entalpije posmatrane reakcije na nekoj temperaturi (na primer na 298 K).

Kada se jednačina 5.18 uvrsti u jednačinu 5.16 dobija se:

$$d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}dT = -\left(\frac{\Delta H^0}{T^2} + \frac{\Delta a}{T} + \frac{\Delta b}{2}T^2 + \Delta c\frac{1}{T^3} + \frac{\Delta d}{3}T\right)dT \quad (5.19)$$

tako da se integraljenje dobijene jednačine može vršiti uz uslov konstantnog pritiska.

Neodređeni integral ove jednačine glasi:

$$\frac{\Delta G}{T} = I + \frac{\Delta H^0}{T} - \Delta a \ln T - \frac{\Delta b}{2}T - \frac{\Delta c}{2}\frac{1}{T^2} + \frac{\Delta d}{6}T^2 \quad (5.20)$$

iz kojeg se  $\Delta G$  može izraziti eksplicitno:

$$\Delta G = \Delta H^0 + IT - \Delta aT \ln T - \frac{\Delta b}{2}T^2 - \frac{\Delta c}{2}\frac{1}{T} + \frac{\Delta d}{6}T^3 \quad (5.21)$$

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

## 5.4 Kinetička analiza procesa oksidacije koncentrata

Kinetička ispitivanja zasnivaju se na proučavanju brzina hemijskih reakcija i omogućavaju određivanje približnih uslova za primenu sistema u praksi, odnosno interpretaciju mehanizma reakcije. Kinetika je podeljena na proučavanje homogenih reakcija, koje se odvijaju u potpunosti u jednoj fazi, i heterogenih reakcija, koje se odvijaju na graničnoj površini faza. Najveći broj metalurških reakcija je heterogene prirode (čvrsto-gas, čvrsto-tečno, čvrsto-čvrsto, tečno-gas i tečno-tečno), pri čemu najsporiji stupanj može biti i heterogen (međupovršina i čvrsto-tečno, čvrsto-gas) i homogen (difuzija kroz jednu fazu).

Jedna od osnovnih karakteristika heterogenih reakcija je postojanje granice deobe faza, odnosno komponenta reakcije. Kod reakcija čvrsto telo – gas, granicu deobe faza predstavlja površina čvrstog tela. Što je čvrsto telo više dispergovano, to će biti veća brzina reakcije. Na brzinu reakcije utiče geometrijski oblik čvrstog reaktanta. Ako čvrsto telo ima sferičan oblik, to se tokom odvijanja reakcije smanjuje reakciona površina, a samim tim i brzina reakcije.

Mehanizam reakcije čvrsto telo – gas na povišenim temperaturama u nekom trenutku odvijanja reakcije može se podeliti na sledeće elementarne stupnjeve:

1. Dovođenje gasa iz gasne struje difuzijom do spoljne površine čvrstog tela;
2. Difuzija molekula gasa kroz sloj čvrstih produkata reakcije, ka granici deobe faza neizreagovani deo čestice/čvrsti produkti reakcije i prodiranje molekula gasa u izvesnu dubinu unutar polaznog uzorka. Ovaj deo zapremine formira reakcionu zonu;
3. Hemijska adsorpcija gasnog agensa na površini, reakcija sa molekulima komponenta čvrstog tela, odnosno kristalohemijska transformacija;
4. Desorpcija gasnih produkata reakcije od čvrste površine;
5. Difuzija gasovitih produkata reakcije kroz sloj čvrstih produkata i laminarni sloj u gasnu struju;
6. Difuzija katjona i anjona čvrstog reaktanta unutar kristala čvrstih produkata reakcije (Rosenquist, 2004).

U prisustvu pograničnog sloja između reaktanata, brzina reakcije zavisice od

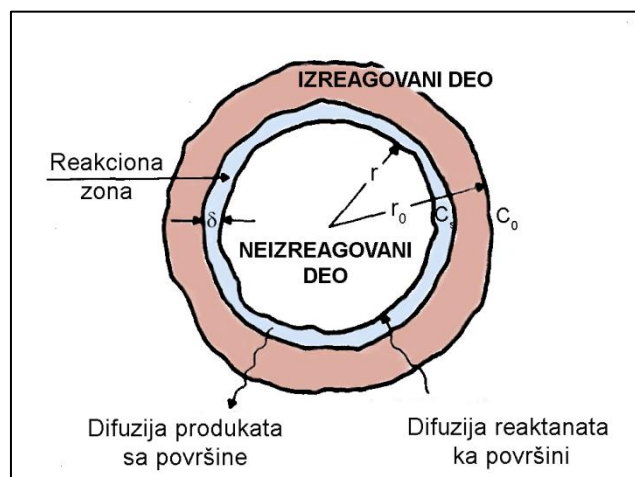


najsporijeg stadijuma procesa. Ukoliko je brzina limitirana difuzijom reaktanata, reakcija se odvija u difuzionoj oblasti. Ako je brzina limitirana brzinom stupnja hemijske reakcije, tada se reakcija odvija u kinetičkoj oblasti, odnosno u prelaznoj oblasti, ukoliko su brzine difuzije i hemijske reakcije približno jednake, pri čemu i difuzija i brzina hemijske reakcije limitiraju ukupnu brzinu reakcije. Ukoliko se reakcija odvija u difuzionoj oblasti, temperatura u manjem obimu utiče na brzinu reakcije, dok je ova zavisnost izraženija kod procesa gde ukupnu brzinu procesa limitira brzina stadijuma hemijske reakcije. Kod difuzionih procesa uzajamno dejstvo gasa i čvrste površine zavisi i od protoka gasa; pri malim brzinama gasnog protoka proces se odvija samo u difuzionoj oblasti.

Na kinetiku heterogenih metalurških reakcija u značajnoj meri utiče i stepen poroznosti čvrstih produkata reakcije. Ukoliko je produkt porozan, u tom slučaju gasni reaktant praktično nesmetano prodire do čvrstog tela. Ako je stvoreni sloj produkata reakcije neporozan, brzina reakcije se smanjuje u toku vremena. Najsporiji proces uslovljava ukupnu brzinu reakcije oksidacije. Najveći otpor pruža sloj čvrstih produkata reakcije, a ne gasni sloj. U slučaju heterogenih metalurških reakcija, u najvećem broju slučajeva brzina difuzije gasovitog reaktanta kroz sloj čvrstih produkata reakcije predstavlja najsporiji stupanj procesa oksidacije (Ilić, 1974).

Bilo koji reakcioni sistem čini niz stupnjeva od kojih jedan ili više njih mogu kontrolisati ukupnu brzinu reakcije. Takvi reakcioni sistemi mogu se opisati modelom reakcione zone, kao specijalnim slučajem mešovite kinetike u kojoj se promena površine odražava na ukupnu kinetiku procesa u toku dužeg vremenskog perioda reakcije. Kod modela reakcione zone čestice rude posmatraju se tako da sadrže rasejane čestice sulfida sa poroznošću koja je razvijena kao rezultat kretanja gasnih reaktanata kroz konstituente koji omogućavaju kretanje reakcione zone od površine ka centru čestice. U toku reakcionog vremena kinetika reakcije kontrolisana je brzinom reakcije unutar reakcione zone i brzinom difuzije kroz izreagovani sloj između reakcione zone i spoljne periferije čestica (Živković, 1991).

Na slici 20 prikazan je teorijski mehanizam procesa oksidacije sferične čestice sa reakcionom zonom debljine  $\delta$  za slučaj hemijski i difuziono kontrolisanih reakcija:



Slika 20. Model reakcione zone za slučaj sfernog zrna izloženog dejstvu kiseonika u uslovima oksidacionog prženja (Pacović, 1979)

Reakcije oksidacije pri oksidacionom prženju odvijaju se na površini čvrstih sulfidnih čestica. Nakon određenog vremena odvijanja procesa, na površini čestice dolazi do formiranja sloja oksida i sulfata. Sa povećanjem debljine sloja formiranih produkata reakcije, unutar kojih dolazi do stvaranja pora i kanala koji otežavaju difuziju kiseonika do reakcione zone, a samim tim usporavaju oksidaciju polaznih sulfida (Šivrin, 1982).

Brzina reakcije unutar reakcione zone može se predstaviti izrazom:

$$\frac{dn}{d\tau} = - \left( \frac{4\pi r^2 \delta n_p A_p}{N} \right) C_s K_o K_s \quad (5.22)$$

gde su:

- n – broj molova minerala koji se oksiduje
- $\tau$  – vreme reakcije
- $n_p$  – broj čestica minerala po jedinici zapremine rudne stene
- $A_p$  – prosečna površina čestice u reakcionoj zoni
- $K_o$  – broj reakcionih mesta po  $\text{cm}^2$  na površini minerala
- $K_s$  – konstanta brzine
- $C_s$  – koncentracija reaktanta u reakcionoj zoni
- N – Avogadrov broj

U stacionarnim uslovima brzina transporta reakcione zone biće jednaka brzini reakcije u reakcionoj zoni. Difuzija kroz pore ka reakcionoj zoni može se predstaviti izrazom:

$$\frac{dn}{d\tau} = \left( \frac{4\pi r^2 D f K_h}{\sigma} \right) \cdot \left( \frac{dc}{dr} \right) \quad (5.23)$$

gde su:

D – koeficijent difuzije

f – deo površine nagrađene od površine pora

$K_h$  – Henry-eva konstanta

C – koncentracija reaktanta u masi gasa

$\sigma$  – stehiometrijski faktor (broj potrebnih molova reaktanta po molu produkta)

Integracijom jednačine 5.23 za transport u stacionarnom stanju, rešavanjem po Cs i zamenom u jednačinu 5.22 dobija se:

$$\frac{dn}{d\tau} = 4\pi r^2 C \left( \frac{1}{\frac{N}{\sigma n_p A_p K_0 K_s} + \frac{r(r_0 - r)}{D f r_0 K_h}} \right) \quad (5.24)$$

Broj molova neizreagovanog minerala u središtu dat je izrazom:

$$n = \frac{4}{3} \left( \frac{r^3 \pi W \rho_r}{V \rho_m} \right) \quad (5.25)$$

gde su:

$W$  – težinski udeo stene u kome je mineral koji se oksiduje

$\rho_r$  – gustina stene koja obuhvata prvobitne pore

$\rho_m$  – gustina minerala

$V$  – molska zapremina minerala

Diferenciranjem izraza 5.25 po vremenu  $\tau$ , može se dobiti druga jednačina za brzinu reakcije:

$$\frac{dn}{d\tau} = - \left( \frac{4\pi r^2 W \rho_r}{V \rho_m} \right) \cdot \frac{dr}{d\tau} \quad (5.26)$$

Izjednačavanjem jednačina 5.24 i 5.26 dobija se brzina kretanja reakcione zone (Živković, 1991):

$$\frac{dr}{d\tau} = \left( \frac{V \rho_r}{W \rho_m} \right) C \left( \frac{1}{\frac{N}{\delta n_p A_p K_0 K_s} + \frac{r(r_0 - r)\sigma}{Dfr_0 K_h}} \right) \quad (5.27)$$

#### 5.4.1 Kinetička analiza procesa oksidacije u izotermnim uslovima

Kinetički rezultati dobijeni u izotermnim uslovima, u obliku zavisnosti stepena odvijanja reakcije od vremena za različite temperature,  $\alpha = F(\tau)$ , predstavljaju polaznu osnovu za kinetičku analizu razmatranog metalurškog procesa.

Jedino kinetička funkcija koja opisuje razmatrani proces linearizuje eksperimentalno dobijene rezultate, dok ostale funkcije i posle obrade rezultata daju krive linije. Radi lakšeg određivanja, Sharp je preračunao sve kinetičke funkcije za vrednosti  $\alpha$  od 0 do 99 % (uzevši interval za  $\alpha$  od 0 do 1), što omogućava znatno brže testiranje kinetičkog modela.

Najčešće korišćene jednačine za obradu eksperimentalnih rezultata u cilju određivanja kinetičkih parametara, prikazane su u tabeli 8.

Tabela 8. Kinetički modeli za linearizaciju eksperimentalnih izoterma<sup>25</sup>

FUNKCIJA	JEDNAČINA	PROCES KOJI ODREĐUJE BRZINU REAKCIJE
D <sub>1</sub>	$\alpha^2 = k \cdot \tau$	Jednodimenzionalna difuzija, Dvodimenzionalna difuzija
D <sub>2</sub>	$(1-\alpha) \cdot \ln(1-\alpha) + \alpha = k \cdot \tau$	Cilindrična simetrija
D <sub>3</sub>	$\left[1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^2 = k \cdot \tau$	Trodimenzionalna difuzija, Sferična simetrija, Janderova jednačina
D <sub>4</sub>	$\left(1 - \frac{2}{3}\alpha\right) - (1-\alpha)^{\frac{2}{3}} = k \cdot \tau$	Trodimenzionalna difuzija, Sferična simetrija, jednačina Ginstling-Brounstein
F <sub>1</sub>	$-\ln(1-\alpha) = k \cdot \tau$	Slučajno obrazovanje centara nove faze, jedan centar na jednu česticu
A <sub>2</sub>	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}} = k \cdot \tau$	Slučajno obrazovanje centara nove faze, jednačina Avrami (I)
A <sub>3</sub>	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{3}} = k \cdot \tau$	Slučajno obrazovanje centara nove faze, jednačina Avrami (II)
R <sub>2</sub>	$1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{2}} = k \cdot \tau$	Reakcija na granici deobe faza, cilindrična simetrija
R <sub>3</sub>	$1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}} = k \cdot \tau$	Reakcija na granici deobe faza, sferična simetrija

Sharp je sa saradnicima razradio metodu za brzo određivanje mehanizma reakcije iz eksperimentalnih rezultata, uvođenjem dijagrama redukovanoog vremena ili poluvremena reakcije, prema:

$$F(\alpha) = A \left( \tau/\tau_{0,5} \right) \quad (5.28)$$

gde su:

$\tau_{0,5}$  - poluvreme reakcije (za koje  $\alpha$  iznosi 50 %),

A - konstanta koja zavisi od oblika funkcije F( $\alpha$ ).

Redosled obrade eksperimentalnih rezultata dobijenih u izotermkim uslovima je sledeći:

- 1 - grafički prikaz zavisnosti  $\alpha = F(\tau)$  za različite temperature
- 2 - grafički prikaz zavisnosti  $\alpha = f(\tau/\tau_{0,5})$  za različite kinetičke jednačine na različitim temperaturama i izbor jednačine koja najviše odgovara eksperimentalnoj

<sup>25</sup> Vyazovkin i Wight, 1988

zavisnosti

3 - grafički prikaz zavisnosti  $F(\alpha) = f(\tau)$ , za različite temperature ( gde se iz nagiba određuje konstanta brzine za datu temperaturu ) i

4 - grafički prikaz zavisnosti  $\log k = f(1000 \cdot T^{-1})$ , baziranoj na Arrheniusovoj jednačini  $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$ , odakle se iz nagiba određuje energija aktivacije procesa oksidacije (Živković i Živković, 2001).

## 5.4.2 Kinetička analiza procesa oksidacije u neizotermnim uslovima

Metode koje se primenjuju u neizotermnoj kinetici i koriste se za izračunavanje kinetičkih parametara, mogu se podeliti u dve osnovne grupe:

1 - metode koje se baziraju na eksperimentu pri različitim brzinama zagrevanja (više zavisnosti), među kojima su najvažnije metoda Kissingera H.E. (Kissinger, 1957) i metoda Ozawa T. (Ozawa, 1970).

2 - metode koje se baziraju na eksperimentu pri jednoj brzini zagrevanja (jedna zavisnost), gde se kao najvažnije mogu izdvojiti metoda Borchardta i Danielsa (Borchardt i Daniels, 1957). i metoda Freemana i Carrola (Freeman E., Caroll, 1968).

### 5.4.2.1 Metoda H. E. Kissingera

Imajući u vidu karakter procesa u ispitivanom sistemu Cu-Me-S-O, koji rezultira i odgovarajućim oblikom termoanalitičkih zavisnosti, moguće je putem metode neizotermne kinetike koja se bazira na eksperimentu sa različitim brzinama zagrevanja proračunati energije aktivacije procesa oksidacije ispitivanih metalnih sulfida koji ulaze u sastav nestandardnih koncentrata bakra.

Metoda H.E. Kissingera polazi od činjenice da vrednost maksimuma na DTA krivi ( $\Delta T_m$ ) odgovara maksimalnoj brzini procesa  $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \tau}\right)_m$ . Kod skoro svih integralnih metoda usvojena je funkcija  $f(\alpha)$ , koja proizilazi iz jednačine:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^b \quad (5.29)$$

gde je:

b - red reakcije.

Polazeći od pretpostavke da se radi o reakciji prvog reda, polazna jednačina ima oblik:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha) \quad (5.30)$$

Diferenciranjem date jednačine po temperaturi i nakon sređivanja dobija se izraz u diferencijalnom obliku:

$$\ln\left(\frac{\Phi}{T_m^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_m} + C \quad (5.31)$$

gde su:

- $\Phi$  - brzina zagrevanja °/min,
- $T_m$  - temperatura maksimuma na DTA krivoj,
- R - univerzalna gasna konstanta,
- C - integraciona konstanta,
- $E_a$  - energija aktivacije ispitivanog procesa / kJ mol<sup>-1</sup>.

Jednačina 5.31 nudi mogućnost da se na osnovu nekoliko DTA ili DTG krivih definiše pravolinijska zavisnost:  $\ln\left(\frac{\Phi}{T_m^2}\right) = f\left(\frac{1}{T_m}\right)$ , iz čijeg nagiba je moguće odrediti vrednosti energije aktivacije i integracione konstante.

Metoda H. E. Kissingera koristi se za približno određivanje kinetičkih parametara. Naročito je pogodna u slučajevima gde dolazi do međusobnog preklapanja procesa pa se jedino može registrovati maksimum na DTA krivi, kada se postiže maksimalna brzina procesa (Živković, 1991).

#### 5.4.2.2 Metoda T. Ozawe

Metoda T. Ozawe takođe se zasniva na primeni rezultata maksimuma pikova kod DTA krive, i u pojednostavljenom obliku predstavljena je izrazom:

$$\ln \Phi = -\frac{E_a}{RT_m} + C \quad (5.32)$$

Crtanjem grafika zavisnosti  $\ln \Phi = f\left(\frac{1}{T_m}\right)$ ,

gde su:

$\Phi$  - brzina zagrevanja °/min,

$T_m$  - temperatura maksimuma na DTA krivoj,

za nekoliko različitih brzina zagrevanja dobija se prava linija iz čijeg nagiba se određuje vrednost energije aktivacije.

Ograničenja i prednosti prisutne kod metode H. E. Kissingera prisutne su i kod metode T. Ozawe, međutim, uprkos tome, značajna je praktična primena ovih metoda (Živković, 1991).

#### 5.4.2.3 Metoda H. J. Borchardta i F. Danielsa

Za određivanje kinetičkih parametara procesa, metoda Borchardta i Danielsa (Borchardt i Daniels, 1957), koristi eksperimentalne rezultate dobijene pri jednoj brzini zagrevanja.

Ova metoda se zasniva na sledećim postavkama:

- 1 - temperatura u uzorku i etalonu je ista,
- 2 - toplota se predaje na račun toplotne provodljivosti,
- 3 - koeficijenti toplotne provodljivosti uzorka i etalona su jednaki,
- 4 - specifične toplote uzorka i etalona moraju biti jednake.

Na osnovu prethodnih usvajanja, računskim putem dobija se izraz za konstantu brzine reakcije prvog reda:

$$k_i = \frac{\Delta T_i}{A - a_i} \quad (5.33)$$

gde su:



A-povrina pika na DTA snimku  $\text{mm}^{-2}$ ,  
 $a_i$ -površina pika do datog segmenta  $\text{mm}^{-2}$ ,  
 $\Delta T_i$  - promena temperature po segmentu.

#### 5.4.2.4 Metoda Freemana i Carrola

Metoda neizotemske kinetike koja koristi jednu brzinu zagrevanja (Freeman E., Caroll, 1968). Zasniva se na zameni izraza:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (5.34)$$

u izraz za brzinu reakcije u neizotemskim uslovima:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = A \cdot \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \cdot f(\alpha) \quad (5.35)$$

pri čemu se dobija:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = A \cdot \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \cdot (1 - \alpha)^n \quad (5.36)$$

Logaritmovanjem prethodne jednačine i deljenjem sa  $\Delta \log(1 - \alpha)$  dobija se linearna zavisnost oblika  $y = kx + n$ :

$$\frac{\Delta \log \frac{d\alpha}{d\tau}}{\Delta \log(1 - \alpha)} = -\frac{E}{2,303R} \cdot \frac{\Delta \left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta \log(1 - \alpha)} + n \quad (5.37)$$

Iz nagiba dobijene linearne funkcije određuje se vrednost energije aktivacije, dok se iz odsečka prave sa ordinatom dobija vrednost reda reakcije ( $n$ ) (Živković, 1991).

U ovom radu analiza eksperimentalnih rezultata i određivanje kinetičkih parametara reakcije oksidacije koncentrata bakra vršena je primenom Sharpove metode izotemske kinetike i metode neizotemske kinetike Kissingera i Ozawe.

## 5.5 Mogućnosti uklanjanja zagađujućih elemenata iz koncentrata

Konvencionalni postupci proizvodnje metala suočavaju se sa poteškoćama pri tretmanu ruda i koncentrata koji sadrže arsen, usled pooštavanja ekološke zakonske regulative na globalnom nivou koja se odnosi na gasovite, tečne i čvrste emisije, visoki penali za sadržaje arsena u koncentratima veće od 0,5%. Mnoga značajna sulfidna rudna ležišta sadrže bakar vezan sa arsenom u enargitu. Uzimajući u obzir rastuću globalnu potražnju za bakrom, srebrom i zlatom, i progresivno osiromašivanje bogatih ležišta, tretman sulfidnih enargitskih ležišta postaje rastuća briga u metalurgiji bakra i nezaobilazno pitanje koje se postavlja nauci i privredi, u smislu iznalaženja mogućih i primenljivih tehnoloških rešenja za uklanjanje arsena iz nestandardnih koncentrata bakra (Conner i Anderson, 2013; Chen i dr, 2010).

Arsen je jedan od elementa koji je najčešći pratilac bakra u sulfidnim koncentratima (tabela 9).

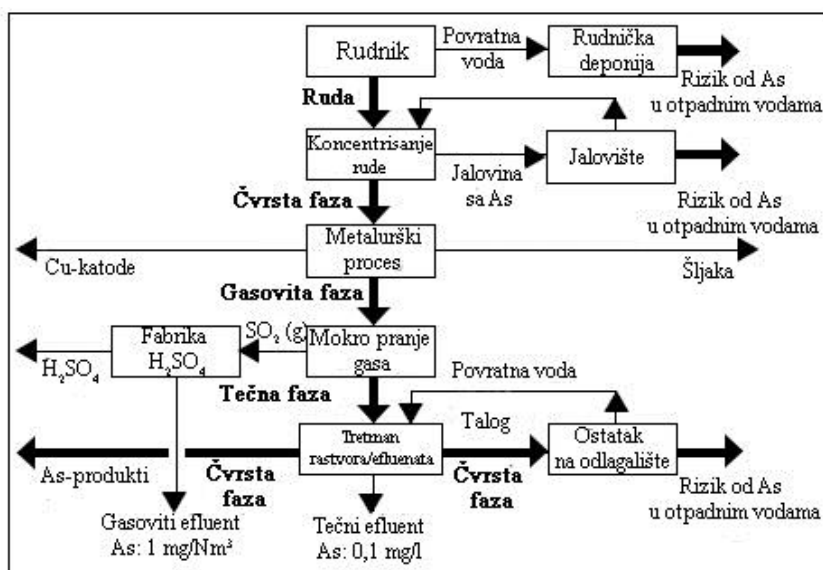
Tabela 9. Sadržaj arsena u koncentratima bakra<sup>26</sup>

Arsen / %	Nivo	Učestalost pojavljivanja / %
<0,010	Vrlo nizak	25
0,01-0,1	Nizak	38
0,1-0,3	Srednji	22
0,3-1,0	Visok	10
1,0-2,0	Vrlo visok	3
>2,0	Neophodan predtretman	2

Tokom pirometalurške prerade koncentrata bakra, arsen predstavlja smetnju kako pri topljenju, tako i pri rafinaciji, tako da je u proizvodnom procesu neophodna implementacija kontrole sadržaja arsena. Tokom procesa topljenja, arsen, prisutan u koncentratu, obrazuje opasne oksidne prašine i isparenja čija stabilizacija radi neškodljivog uklanjanja nije jednostavna. Neka jedinjenja arsena ostaju u metalnoj fazi onečišćujući finalni proizvod (Dreisinger, 2005), što je prikazano na slici 21. Koncentrati sa visokim sadržajem arsena mogu se pretapati direktno, međutim većina topionica limitira inpute arsena zbog ekoloških i ekonomskih razloga. Prosečan nivo

<sup>26</sup> Copper Studies, Copper Concentrate Quality, 20 (1)(1992), London:CRU.

arsena u standardnim koncentratima bakra takođe je u porastu, dodatno ograničavajući potencijalno tržište za koncentrate sa povišenim sadržajem arsena (Peacey i dr, 2010).



Slika 21. Glavni tokovi arsena u metalurgiji bakra<sup>27</sup>

Uz adekvatnu tehnologiju, u savremenim topionicama moguće je postići niske sadržaje arsena u koncentratima, čak i sa visokim sadržajem arsena na ulazu u proces.

Enargit ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) obično se javlja kao najčešći pratilac halkopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), Kada je sadržaj enargita u koncentratima halkopiritnog tipa relativno nizak ( $<0.5\%$  As), koncentri se tretiraju konvencionalnim pirometalurškim postupcima za proizvodnju bakra. Međutim, kada je udeo enargita u koncentratu veći, direktno topljenje koncentrata vezano je za probleme izdvajanja isparljivih jedinjenja arsena, njihovo prevođenje u stabilnu formu i bezbedno uklanjanje (Hoffmann, 1993).

Procesi luženja sulfida bakra oduvek su smatrani održivim alternativama za proizvodnju bakra kada direktno topljenje nije tehnički izvodljivo. Selektivno luženje ili bakra ili arsena iz halkopiritnih koncentrata koji sadrže enargit, predstavlja potencijalno prihvatljivu opciju proizvodnje bakra iz ovakvih koncentrata, uz smanjenje zagađenja životne sredine arsenovim jedinjenjima.

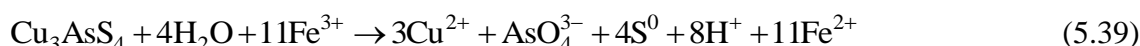
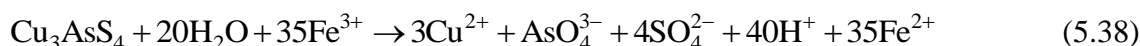
Obzirom da je enargit vrlo često prisutan u koncentratima bakra, poznavanje njegovog ponašanja pri razlaganju, omogućava određivanje specifičnih uslova za

<sup>27</sup> Piret i Spitz, 1994

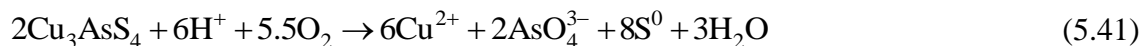
selektivno luženje bakra ili arsena iz koncentrata bakra koji sadrže enargit. Za kontrolu sadržaja arsena u metalurgiji bakra potreban je integrisani pristup koji uključuje svaku proizvodnu fazu do finalnog proizvoda.

### 5.5.1 Hemizam razlaganja enargita u kiselim rastvorima

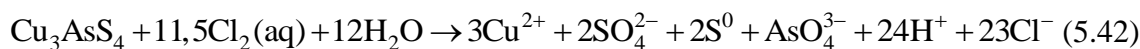
Enargit se može razložiti u oksidnim kiselim rastvorima uz potpunu oksidaciju sulfidnog sumpora u sulfatni ili delimičnu oksidaciju do elementarnog sumpora. Ukoliko se kao oksidans koriste feri- joni, ukupne reakcije u oba slučaja se mogu zapisati kao:



U prisustvu kiseonika, zbirne reakcije stvaranja sulfatnog ili elementarnog sumpora bile bi:



Istraživanja su pokazala da pri luženju enargita u kiselom ferisulfatnom rastvoru, oko 70% sumpora iz enargita oksiduje do elementarnog sumpora i oko 30% oksiduje do sulfata. Kada se vrši oksidacija hlorom, oko 50% sumpora iz enargita oksiduje do elementarnog sumpora, a druga polovina do sulfatnog, prema sledećoj zbirnoj reakciji:



Uopšte je zapaženo da pri luženju enargita u sulfatnim kiselim medijima, sulfidni sumpor oksiduje i u elementarni sumpor i u sulfatni. Udeli elementarnog, odnosno stvorenog sulfatnog sumpora zavise od količine oksidansa i reakcionih uslova (Koch i Grasselly, 1952).

Istraživači su se bavili ponašanjem enargita u sulfidno-hloridnim rastvorima u oksidacionoj atmosferi i pri različitim reakcionim uslovima (Herrerros i dr, 2003; Dutrizac i MacDonald, 1972b; Lawson i dr, 1992; Lu i dr, 2000; Deng i dr, 2001;

Padilla i dr, 2003; Padilla i dr, 2005).

Luženje enargita ispitivano je primenom hlora dobijenog *in situ*, kao proizvod reakcije HCl i NaClO. Zapaženo je da se razlaganje enargita odvija u dva stupnja, pri čemu je prvi stupanj izuzetn brz, prema linearnoj kinetici, dok se drugi stupanj javlja pri jako malim brzinama prema paraboličnoj kinetici, usled obrazovanja sloja sumpora na površini koji otežava i na kraju stopira reakciju. Dobijene su energije aktivacije od 14,6 i 20,9 kJ mol<sup>-1</sup> za prvi i drugi stupanj, respektivno (Dutrizac i MacDonald, 1972b).

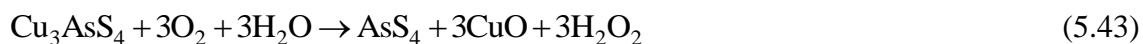
Proučavanje kinetike razlaganja sintetičkog i prirodnog minerala enargita u ferisulfatnim rastvorima i temperaturnom opsegu 60 - 95 °C dovelo je do zaključka da se razlaganje enargita odvija sporo sa linearnom kinetikom (Lawson i dr, 1992) dok je energija aktivacije procesa iznosila 55,6 kJ mol<sup>-1</sup>.

Ispitivanjem luženja enargita u rastvoru H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl u prisustvu kiseonika kao oksidansa, došlo se do zaključka da je brzina rastvaranja arsena mala, odnosno oko 6% arsena se rastvorilo za 7 časova pri luženju na 100 °C u rastvoru koji je sadržao 0,25 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 1,5 M NaCl pri protoku kiseonika od 0.3 l min<sup>-1</sup> (Padilla i dr, 2005).

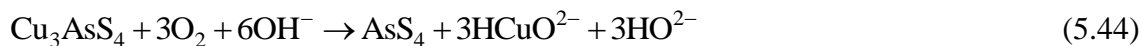
### 5.5.2 Hemizam razlaganja enargita u alkalnim rastvorima

Od sredine devedesetih godina prošlog veka, većina istraživanja razlaganja enargita vršena je u alkalnim sredinama, koja su uključivala primenu tehnika koje daju informacije o površinskim procesima, bilo indirektno (npr. elektrohemija), ili direktno (npr. X- ray fotoelektronska spektroskopija) (Pauporté i Schuhmann, 1996; Rossi i dr, 2001; Velasquez i dr, 2000). Proučavanje površinskih pojava pri tretmanu enargita sa rastvorima hipohlorita pri pH = 12,5 dovelo je do zaključka da je enargit reagovao veoma brzo i za kratko vreme bio prekriven debelim filmom bakarnog oksida, koji, međutim ne inhibira reakciju obzirom da je porozan. Procenjena je i energija aktivacije procesa od 58 kJ/mol u temperaturnom opsegu 25 – 60 °C (Viñals i dr, 2003; Mihajlovic i dr, 2007).

Predložena reakcija razlaganja enargita u rastvorima sa pH ≤ 9.2:



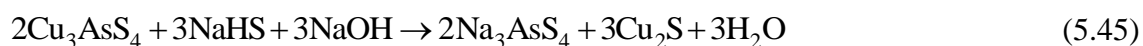
dok bi moguća reakcija pri pH > 11 bila:



Na osnovu elektroforetskih merenja ponašanja enargita pri razlaganju, pri  $\text{pH} > 11$  i u kiseonikom zasićenoj sredini, zapaženo je da enargit ima manju sklonost ka oksidaciji od halkozita i tenantita, ali sa druge strane, brže oksiduje u odnosu na halkopirit i bornit. Takođe je utvrđeno da prirodni enargit brže oksiduje u odnosu na sintetički, ali na ovakvo ponašanje je uticalo prisustvo dodatnih faza.

Jedan od ispitivanih i predloženih procesa za uklanjanje rastvorenog arsena iz  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ - $\text{NaHS}$ - $\text{NaOH}$  sistema u obliku stabilnog  $\text{Na}_3\text{AsS}_4$ , može se izvesti i bez neophodnog podešavanja  $\text{pH}$ . Prvo, filtrat iz operacije luženja se kontinuirano reciklira sve do sadržaj arsena ne pređe 35 g/l. Rastvor se zatim tretira u precipitacionom/taložnom procesu gde se dodaju elementarni sumpor i antimon u cilju delimične precipitacije (50 - 60%) rastvorenog arsena u obliku  $\text{Na}_3\text{AsS}_4$ , dok se filtrat vraća u fazu luženja i tako se kontinuirano koristi (Tongamp i dr, 2010a).

Predložene reakcije procesa su:

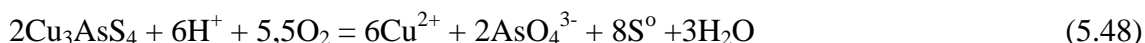


Kinetika luženja opisana je difuziono kontrolisanim modelom  $kt = 1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha)$ , dok je proračunata energija aktivacije  $70,26 \pm 4,74 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Tongamp i dr, 2010a ; Tongamp i dr, 2010b).

Ispitivanja su vršena pri različitim koncentracijama  $\text{NaHS}$ ,  $\text{NaOH}$ , i količinama dodatih sumpora i antimona, u prisustvu  $\text{As}_2\text{S}_3$  i  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  kao izvora arsena, a sumirani rezultati ukazuju na sledeće: minimalne koncentracije  $\text{NaHS}$  i  $\text{NaOH}$  za potpuno rastvaranje  $\text{As}_2\text{S}_3$  i  $\text{S}$  na  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  za 1h, moraju biti u opsegu  $180\text{-}250 \text{ g l}^{-1}$  ( $\text{NaHS}$ ), odnosno  $60\text{-}100 \text{ g l}^{-1}$  ( $\text{NaOH}$ ); da bi se obrazovala dovoljna količina taloga, neophodno je postići koncentraciju arsena od preko  $35 \text{ g l}^{-1}$ , kao i da minimalna količina dodatog sumpora mora treba biti jednaka polovini mase arsena; hlađenje rastvora sa  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  na  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  u trajanju 3–5 h, dovelo je do uklanjanja 50–80%  $\text{As}$ .

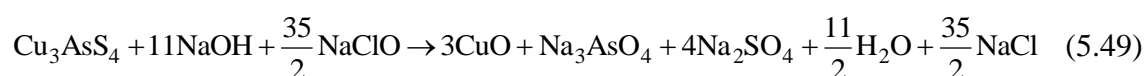
### 5.5.3 Hemizam luženja enargita rastvorom hipohlorita

U prisustvu kiseonika, sledeće dve reakcije su moguće, pri čemu se pokazalo da je reakcija (2) dominantna pri atmosferskim uslovima (Padilla i dr, 2005).



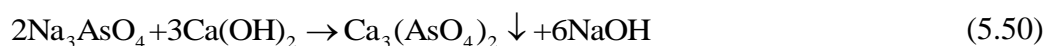
Vrlo često se pri luženju sumpor iz enargita oksiduje i do elementarnog sumpora i do sulfata.

Selektivno alkalno-oksidaciono luženje enargita rastvorom hipohlorita može biti upotrebljeno za uklanjanje arsena iz koncentrata bakra. Reakcija luženja enargita hipohloritom može se opisati sledećom hemijskom reakcijom:



Dobijeni rezultati slažu se sa literaturnim podacima (Gersten i dr, 2000; Vinals i dr, 2003) u smislu formiranja tenorita (CuO) kao produkta oksidacije enargita u opisanim uslovima.

Nakon uspešnog prevođenja arsena u rastvor, arsen može biti stabilizovan taloženjem pomoću  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  u obliku arsenata (Kucharsky i Szafiriska, 2002; Mihajlović i dr, 2011), što se može predstaviti reakcijom (5.50):



#### **5.5.4 Primena faktorskog dizajna eksperimenta u cilju optimizacije uklanjanja štetnih komponenti iz nestandardnih koncentrata bakra**

Planiranje eksperimenta je metod kojim se još u fazi projektovanja i dizajniranja procesa ili proizvoda, pronalazi optimalna formula svih uticajnih parametara i predstavlja veoma važan alat za primenu u svim proizvodnim industrijama. Može se koristiti i u laboratorijskim uslovima za razvoj novih proizvoda i procesa i u neposrednoj proizvodnji, za poboljšanje procesa (Schmidt, i Launsby, 1992).

Kod dizajna eksperimenta za razvijanje matematičkih modela kojim će se predvideti način uticaja ulaznih promenljivih na izlazne promenljive (odzive), koristi se statistički aparat. Model, koji prikazuje na koji način su ulazi i odzivi povezani, jeste rezultat izvođenja planirane sekvence većeg broja eksperimenata koji predstavljaju dizajn eksperimenta. Matematički model omogućava istraživačima da predvide kako se odzivi menjaju i u kakvoj su interakciji sa ostalim uticajnim faktorima. Takođe, meri i kontroliše grešku eksperimenta.

Izvođenje eksperimenata podrazumeva plansku promenu kontrolnih faktora (nezavisnih promenljivih) kako bi se procenio efekat ovih promena na odziv (zavisno promenljivu).

Prema pristupu, eksperimenti se dele na:

- klasični eksperiment i
- planirani eksperiment.

Klasičan eksperiment je pouzdan i konzervativan pristup eksperimentisanju i danas ga koristi većina naučno-istraživačkih i razvojnih ustanova. Omogućava izračunavanje efekta jednog faktora na odziv sistema. Rezultat svakog prethodnog eksperimenta uzima se u obzir pre izvođenja sledećeg. Upoređivanjem rezultata jednog eksperimenta sa rezultatima drugog eksperimenta daje jasnu sliku za razumevanje procesa. U praksi je upoređivanje rezultata dva eksperimenta vrlo često statistički bez značaja za razumevanje procesa, te je stoga klasični pristup eksperimentu neefikasan. Interakcije faktora se ne mogu otkriti klasičnim eksperimentom i one su najčešće izvor



konfuzije u pogledu efekata faktora na odziv sistema. Klasični eksperiment onemogućava predviđanje odziva za uslove, koje se mogu u procesu promeniti, a nisu bili uključeni u eksperiment.

Planirani eksperiment obezbeđuje praktičan i efikasan plan kako varirati faktore (nezavisno promenljive) da bi se odgovorilo na dobro definisan cilj istraživanja. Rezultat planiranog eksperimenta je maksimum informacija po eksperimentu i objektivno razumevanje istraživačkog sistema. Obzirom na svoju superiornost, upoređujući sa klasičnim eksperimentom, planirani eksperiment ne prestaje da bude značajna prednost u odnosu na konkurenciju koja to ne koristi u svom istraživanju.

Još dvadesetih godina prošlog veka, Fisher, 1926. je započeo razvoj efikasne i pouzdane metode utvrđivanja povezanosti između uzroka i efekata, radi analiziranja i proučavanja uticaja različitih tretmana na prihode žetve. Metoda je kasnije usavršena radovima Jijua (Jiju, 1996), Boxa (Box i dr, 2005) Taguchija (Taguchi i dr, 1989) i drugih, tako da one danas predstavljaju izvanredan alat za bilo kakav zadatak optimizacije.

Osnovna ideja planiranog eksperimenta sastoji se u definisanju minimalnog seta eksperimenata u kojima će svaki faktor biti variran na sistematski način. Ovaj set eksperimenata obično broji 10 - 20 eksperimenata. Analizom podataka planiranog eksperimenta utvrđuju se optimalni uslovi, faktori koji su najznačajniji za odziv (zavisnu promenljivu), faktore koji nemaju značajan efekat, prisutnost interakcija između faktora, sinergizam, itd. Najvažnija prednost planiranog eksperimenta je u striktnoj, matematički definisanoj, istovremenoj promeni svih faktora u minimalnom broju eksperimenata.

Da bi se dobio pouzdan statistički model, neophodno je prethodno poznavati metodologiju eksperimentalnog istraživanja kome se pristupa. Tri koraka koji se koriste u eksperimentalnom dizajnu uključuju statistički dizajn eksperimenata, procenu koeficijenata putem matematičkog modela sa prognozom odziva (izlaza), i statistička analiza (Oughlis-Hammache i dr, 2010).

Jedan od zastupljenijih i u današnje vreme jedan od najviše korišćenih je  $2^n$  faktorski dizajn, koji se primenjuje za procenu glavnih efekata kao i efekata interakcije, gde se svaka promenljiva ( $X_i = 1 \div n$ ) istražuje u najmanje dva nivoa (Montgomery,

1976; Sayen i dr, 2001). Sa povećanjem broja faktora (n), broj eksperimenata za kompletnu reprodukciju dizajna takođe se brzo povećava. Matematičko modelovanje može se izvršiti primenom modela prvog reda, definisanog jednačinom:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n b_{ij} x_i x_j \quad (5.51)$$

ili primenom modela drugog reda:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} (x_i^2 - \overline{x_i^2}) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n b_{ij} x_i x_j \quad (5.52)$$

pri čemu je:

$$\overline{x_i^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i^2 \quad (5.53)$$

gde je:

- N ukupan broj eksperimenata, uključujući i replikante.

Uzimajući u obzir navedeno, sa sledećom aproksimacijom:

$$b_0' = b_0 - \sum_{i=1}^n b_{ii} \overline{x_i^2} \quad (5.54)$$

model drugog reda se može predstaviti kao:

$$y = b_0' + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n b_{ij} x_i x_j \quad (5.55)$$

Procena tačnosti razvijenog modela (za modele i prvog i drugog reda ) može biti urađena pomoću standardne devijacije (*Root Mean Square Error*) proračunom između modela dobijenog predikcijom i eksperimentalno dobijenih vrednosti izlazne promenljive, primenjena i na replikante, koji se dodaju planu eksperimenta u cilju procene eksperimentalne greške.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{m_0} \sum_{i=1}^{m_0} (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (5.56)$$

---

## 6. EKSPERIMENTALNI DEO

---

### 6.1 Korišćeni materijali

Za eksperimentalna ispitivanja korišćena su tri polimetalna koncentrata, jedna rudna sirovina enargitskog tipa i tri sintetisane mešavine, formirane od osnovnog koncentrata sa dodatkom Pb, Zn, Ni i Cd u obliku sulfida PbS, ZnS, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> i CdS, u cilju dobijanja nestandardnih koncentrata i praćanja uticaja dodatih štetnih primesa pri zagrevanju intervalu 25 – 1000 °C u atmosferi vazduha. Svi ispitivani koncentraci su flotacijski koncentraci proizvedeni iz ruda borskih rudnih ležišta Bor-jama (koncentrat A), Čoka Marin (koncentrat B), Veliki Krivelj (koncentrat C) i rudno telo „H“ (rudna sirovina D).

#### **Koncentrat A**

Za potrebe eksperimentalnih istraživanja usvajaju se sledeće oznake:

**A<sub>0</sub>** - polazni uzorak ispitivan na 25 °C

**A<sub>1</sub>** – uzorak žaren 1 h na 450 °C u atmosferi vazduha

**A<sub>2</sub>** – uzorak žaren 1 h na 650 °C u atmosferi vazduha

**A<sub>3</sub>** – uzorak žaren 1 h na 900 °C u atmosferi vazduha

**AM** - sintetisana mešavina koja se sastoji od uzorka A<sub>0</sub> i dodatka 1,8 % Pb u obliku PbS i 11,58 % Zn u obliku ZnS.

#### **Koncentrat B**

Koncentrat B čine uzorci flotacijskog koncentrata iz polimetalnog rudnog ležišta Čoka Marin (Srbija).

Za potrebe eksperimentalnih istraživanja usvajaju se sledeće oznake:

**B<sub>0</sub>** – polazni uzorak ispitivan na 25 °C

**B<sub>1</sub>** – uzorak žaren 1 h na 700 °C u atmosferi vazduha

**B<sub>2</sub>** – uzorak žaren 1 h na 1000 °C u atmosferi vazduha

### **Koncentrat C**

Koncentrat C čine uzorci flotacijskog koncentrata iz rudnog ležišta Veliki Krivelj (Srbija).

Za potrebe eksperimentalnih istraživanja usvajaju se sledeće oznake:

**C<sub>0</sub>** – polazni uzorak ispitivan na 25 °C

**C<sub>1</sub>** – uzorak žaren 1 h na 425 °C u atmosferi vazduha

**C<sub>2</sub>** – uzorak žaren 1 h na 675 °C u atmosferi vazduha

**C<sub>3</sub>** – uzorak žaren 1 h na 950 °C u atmosferi vazduha

**CM<sub>1</sub>** – sintetisana mešavina koja se sastoji od uzorka C<sub>0</sub> i dodatka 7% Ni u obliku Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>

**CM<sub>2</sub>** – sintetisana mešavina koja se sastoji od uzorka C<sub>0</sub> i dodatka 7% Cd u obliku CdS.

### **Rudna sirovina D**

Rudnu sirovinu D čine uzorci rude iz rudnog ležišta “H” (Srbija).

Za potrebe eksperimentalnih istraživanja usvajaju se sledeće oznake:

**D<sub>0</sub>** - polazni uzorak ispitivan na 25 °C

**D<sub>1</sub>** - uzorak žaren 1 h na 425 °C u atmosferi vazduha

**D<sub>2</sub>** - uzorak žaren 1 h na 650 °C u atmosferi vazduha

**D<sub>3</sub>** - uzorak žaren 1 h na 900 °C u atmosferi vazduha

**D<sub>4</sub>** - čvrsti ostatak nakon luženja pri srednjim vrednostima polaznih uslova, definisanih planom eksperimenta prema faktorskom dizajnu eksperimenta (eksperiment 19):

- koncentracija NaClO ..... 0,42 mol dm<sup>-3</sup>

- masa uzorka ..... 0,5 g
- brzina mešanja .....  $100 \text{ min}^{-1}$
- temperatura .....  $40 \text{ }^\circ\text{C}$
- vreme luženja ..... 60 min

**D<sub>5</sub>** – čvrsti ostatak nakon luženja pri maksimalnim vrednostima polaznih uslova, definisanih planom eksperimenta prema faktorskom dizajnu eksperimenta (eksperiment br. 22):

- koncentracija NaClO .....  $0,42 \text{ mol dm}^{-3}$
- masa uzorka ..... 0,7 g
- brzina mešanja .....  $600 \text{ min}^{-1}$
- temperatura .....  $60 \text{ }^\circ\text{C}$
- vreme luženja ..... 120 min

## 6.2 Eksperimentalne metode karakterizacije koncentrata

Postojeće fizičke teorijske i eksperimentalne metode karakterizacije materijala (Raković, 1995a, Raković, 1995b). mogle bi se uslovno podeliti na karakterizaciju njihove molekulske težine, prostorne strukture i električnih svojstava. Difrakcione metode (rentgenska, neutronska i elektronska difrakcija) su najznačajnije metode za strukturnu karakterizaciju materijala u kristalnoj formi. Mikroskopske metode su od velikog značaja kako za karakterizaciju nadmolekularne morfološke strukture materijala (elektronska mikroskopija) tako i njihovih subatomske detalja.

Prostorna struktura uzoraka koncentrata, hemijski i fazni sastav određivani su:

- metodama difrakcije (EDXRF – *energetski disperzivna rentgenska fluorescencija* i XRD – *rentgenska difrakcija*)

- spektroskopskim metodama (ICP-AES – *atomska emisiona spektroskopija sa indukovano kuplovanom plazmom* i AAS – *atomska apsorpciona spektroskopija*)

- elektroanalitičkom metodom (EG - *elektrogravimetrija*)
- mikroskopskim metodama (OM – *optička mikroskopija* i SEM/EDS – *skenirajuća elektronska mikroskopija/energetski disperzivna spektrometrija*).

Masene i toplotne promene, kao i fazne transformacije u uzorcima tokom njihovog zagrevanja određivane su:

- metodom termijske analize (simultana TG - *termogravimetrija* i DTA – *diferencijalna termijska analiza*).

### 6.2.1 Metoda rentgenske difrakcije (XRD)

Rentgenska difrakcija koristi efekat difrakcije X-zraka ( $\lambda_x \sim 0,1\text{nm}$ ) na kristalnoj rešetki, gde se difrakcioni maksimumi ostvaruju pod uslovom da se rasejani zraci na kristalnim ravnima nalaze u fazi, odakle sledi Bragov zakon:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (6.1)$$

gde je

$\lambda$  - talasna dužina X-zraka,

d - rastojanje između kristalnih ravni na kojima se ostvaruje difrakcija,

$\theta$  - difrakcioni ugao između pravca upadnog X-zraka i kristalne ravni pri kome se ostvaruje difrakcioni maksimum,  $n = 0,1,2, \dots$  (Karanović i Poleti, 2003).

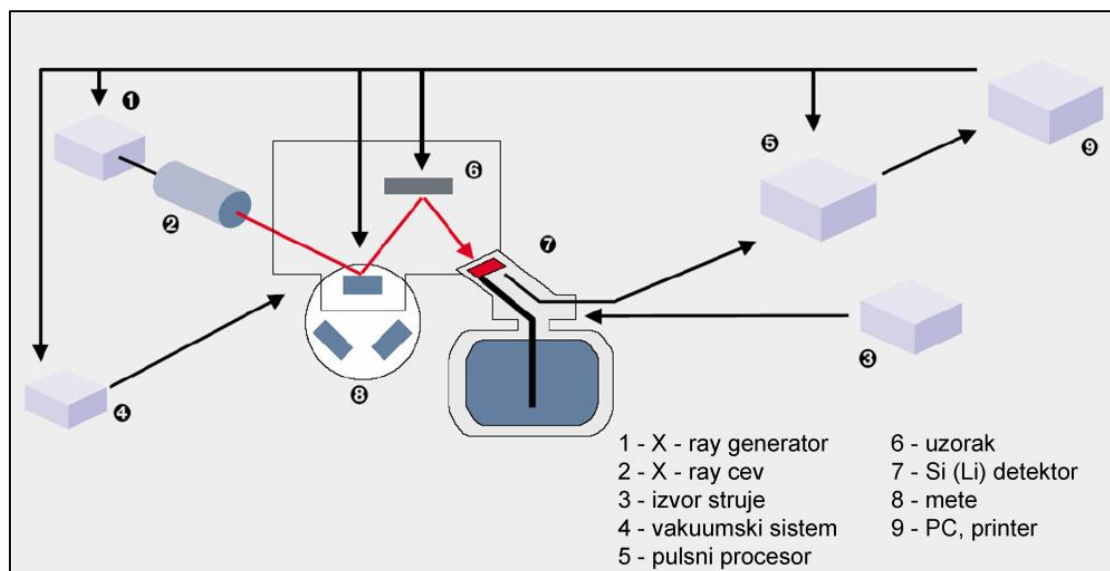


Slika 22. X-Ray difraktometar "PHILIPS", model PW-1710

Eksperimentalna merenja vršena su u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Beogradu, na uređaju prikazanom na slici 22. Rendgenska difrakciona analiza korišćena je za određivanje i praćenje faznog sastava uzoraka. Uzorci su analizirani na rendgenskom difraktometru marke "PHILIPS", model PW-1710, sa zakrivljenim grafitnim monohromatorom i scintilacionim brojačem. Inteziteti difraktovanog  $\text{CuK}\alpha$  rendgenskog zračenja ( $\lambda=1,54178 \text{ \AA}$ ) mereni su na sobnoj temperaturi u intervalima  $0,02^\circ 2\theta$  i vremenu od 0,5 s, a u opsegu od  $4^\circ$  do  $65^\circ 2\theta$ . Rendgenska cev bila je opterećena naponom od 40 kV i struji 30 mA, dok su prorezi za usmeravanje primarnog i difraktovanog snopa bili  $1^\circ$  i 0,1 mm.

### 6.2.2 Metoda energetski disperzivne rentgenske fluorescencije (EDXRF)

Energetski disperzivna rentgenska fluorescencija predstavlja jednu od najjednostavnijih, ekonomičnih analitičkih metoda određivanja hemijskog sastava raznih tipova materijala. Može se primenjivati za detekciju širokog spektra elemenata, od natrijuma do urana i obezbeđuje granice detekcije na sub-ppm nivou. Takođe može meriti i koncentracije do 100 %, simultano i jednostavno.



Slika 23. Princip rada EDXRF uređaja<sup>28</sup>

<sup>28</sup> Dziunikowski, 1989.

Princip rada uređaja zasniva se pobuđivanju atoma uzorka X – zracima emitovanim iz cevi ili radioizotopa. Za pojačanje osetljivosti primarni ekscitacioni izvor može se polarizovati primenom specifičnih meta između rentgenske cevi i uzorka. Svi atomi prisutnih elemenata u ispitivanom uzorku nakon fotoelektrične jonizacije emituju signale koji se simultano mere putem poluprovodnog detektora. Intenzitet zračenja signala svakog elementa, koji je proporcionalan koncentraciji elementa u uzorku, interno se preračunava preko baze kalibracionih krivih i prikazuje se direktno kao vrednost koncentracije (Koen, 2000).

EDXRF spektroskopija polaznih uzoraka koncentrata urađena je na uređaju “CANBERRA” sa radioizotopima za ekscitaciju Cd-109 (22,1 keV). Masa uzorka iznosila je 0,5 grama. Eksperimentalna merenja vršena su u Institutu za nuklearne nauke “Vinča” u Beogradu.

### **6.2.3 Atomska emisiona spektroskopija sa indukovano kuplovanom plazmom (ICP-AES)**

Analitička tehnika koja se koristi za detekciju metala u tragovima. To je tip emisione spektroskopije sa indukovanom kuplovanom plazmom za proizvodnju ekscitovanih atoma i jona koji emituju elektromagnetno zračenje na talasnim dužinama karakterističnim za određeni element (Stefánsson i dr, 2007; Mermet, 2005). Za stvaranje plazme obično se koristi argon. ICP-AES metoda temelji se na činjenici da pobuđeni elektroni pri povratku u osnovno stanje emituju energiju tačno određene talasne dužine, odnosno da svaki element emituje zračenje određene talasne dužine. Iako svaki element emitira „smešu“ talasnih dužina, u ICP-AES tehnici izdvaja se jedan ili manji broj specifičnih talasnih dužina za ispitivani element. Intenzitet energije emitovane na odabranoj talasnoj dužini proporcionalan je koncentraciji elementa u analiziranom uzorku, odnosno, određivanjem talasnih dužina koje emituje analizirani uzorak i njihovog intenziteta određuje se kvalitativni i kvantitativni sastav uzorka.

Na slici 24 prikazan je atomski emisioni spektrometar sa indukovano kuplovanom plazmom, marke “Spectro” model “Ciros Vision” na kome je vršena kvantitativna hemijska analiza ispitivanih uzoraka koncentrata u Institutu za rudarstvo i metalurgiju u Boru.





Slika 24. ICP-AES uređaj "SPECTRO Ciros Vision"

#### 6.2.4 Atomska apsorpciona spektroskopija (AAS)

Spektroanalitička tehnika za kvantitativno određivanje hemijskih elemenata koristeći apsorpciju optičkog zračenja slobodnim atomima u gasovitom stanju. Koristi se za određivanje koncentracije određenog elementa (analita) u analiziranom uzorku. Atomskom apsorpcionom spektroskopijom moguće je odrediti preko 70 različitih elemenata u rastvoru ili direktno u čvrstih uzoraka.



Slika 25. AAS uređaj marke "Perkin Elmer", model 2380 sa plamenom peći

Analizirani metal je potrebno prevesti u atomski oblik i to se postiže u 3 koraka:

- 1 – desolvacija - isparavanje rastvarača, ostatak je suvi uzorak
- 2 – vaporizacija - suvi uzorak pretvara se u gas (atomizacija)
- 3 – volatilizacija - komponente koje čine uzorak prevode se u slobodne atome

Svetlost koja je usmerena na plamen nastaje u lampi. Unutar lampe nalazi se katoda od metala kojom se pobuđuje anoda. Atomi metala u katodi pobuđuju se visokim

naponom i emituju svetlost tačno određenog spektra. Tip lampe zavisi od analiziranog uzorka (npr. ako je potrebno odrediti koncentraciju bakra u rastvoru, koristi se bakarna katoda). Uzorak se atomizira u plamenu kroz koji prolazi svetlost na putu prema detektoru. Elektroni analiziranog metala mogu se pobuditi apsorbovanjem tačno određenih kvanta energije karakterističnih za pojedine elektronske prelaze. Količina energije koja ulazi u plamen je poznata, a ona koja izlazi beleži se detektorom. Na osnovu toga moguće je izračunati koliko se elektronskih prelaza dogodilo pri prolasku kroz analizirani uzorak, tj. moguće je odrediti koncentraciju analiziranog metala (Welz, 1999). Eksperimentalna merenja vršena su u Institutu za rudarstvo i metalurgiju u Boru, na uređaju prikazanom na slici 25.

### 6.2.5 Elektrogravimetrija (EG)

Elektrogravimetrija je elektroanalitička hemijska tehnika kojom se meri masa taloga metala ili oksida metala izdvojenog na elektrodi kao produkt elektrohemijske reakcije. Elektroliza teče do potpune redukcije ili oksidacije analizirane vrste u proizvod poznatog sastava.



Slika 26. Uređaj za elektrogravimetrijsko određivanje hemijskog sastava

Pri elektrogravimetrijskim određivanjima nastali proizvod (metal ili oksid metala), koji je izdvojen na radnoj elektrodi, nakon ispiranja i sušenja se meri. Na osnovu njegovog (poznatog) hemijskog sastava, iz razlike u masama se izračunava sadržaj određivane vrste u uzorku. Eksperimentalna merenja vršena su u Institutu za rudarstvo i metalurgiju u Boru, na uređaju razvijenom u Institutu za rudarstvo i metalurgiju u Boru.

## 6.2.6 Optička mikroskopija (OM)

Optička mikroskopija spada u red osnovnih metoda za ispitivanje makroskopskih detalja prostorne strukture materijala. Naročito je pogodna za ispitivanje površinske strukture neprovidnih materijala, kao i za izučavanje strukture u tečnokristalnim fazama. S obzirom da je talasna dužina vidljive svetlosti  $\lambda_v \sim 102-103$  nm, to je zbog difrakcije na aperturi mikroskopa moć razdvajanja (razlučivost) optičke mikroskopije ograničena na detalje strukture ovog reda veličine, što spada u domen ispitivanja makroskopskih defekata.

Strukturne karakteristike agregata podeljene su u pet motiva:

1. *samostalna zrna* (predstavljaju slobodna mineralna zrna sa oko 100 % vidljive površine).

2. *sa uklopcima* (predstavlja ispitivani mineral, koji u sebi sadrži druge minerale čije ukupne površine ne prelaze 10-30 % (inkluzija, relik, izdvajanje, i dr.).

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

4. *prosti sraslac* (predstavlja ispitivani mineral, koji je jednostavno srastao sa jednim mineralom, gde njegova ukupna površina se kreće od 30 - 70 % (dvojni sraslac, izdvajanje, pseudomorfoze, raspadi “čvrstih” rastvora, i dr.).

5. *složeni sraslac* (predstavlja ispitivani mineral, koji je srastao sa više minerala, gde njegova ukupna površina se kreće od 10 - 50 % (višebrojni sraslac, izdvajanje, pseudomorfoza, oksidacija, raspad “čvrstog” rastvora, i dr.).

Za kvalitativno-kvantitativne mineraloške analize, preparati za mikroskopska ispitivanja izrađeni su u pleksiglasu, sa nanošenjem zrna srednje gustine, i površinom preparata od  $2,2 \text{ cm}^2$ .

Kvalitativna mineraloška analiza rađena je pod polarizacionim mikroskopom za odbijenu i propuštenu svetlost marke “JENAPOL-U”, firme Carl Zeiss-Jena sa indentifikacijom rudnih i nerudnih minerala. i sistemom za mikrofotografiju “STUDIO PCTV” (Pinnacle Systems). Uvećanje objektivna je od 10 do 50 puta. Nerudni minerali

nisu određivani pojedinačno, već je u tekstu dat njihov generalni opis (zajednički naziv: minerali jalovine). Ispitivanja su vršena su u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Beogradu, na optičkom mikroskopu prikazanom na slici 27.



Slika 27. Optički polazicioni mikroskop "JENAPOL-U"

Površine ispitivanih agregata određivane su pomoću programskog paketa OZARIA v2.5 i sistema za mikrofotografiju.

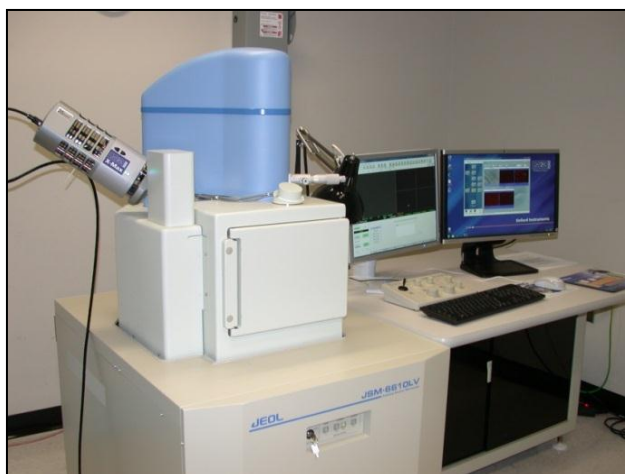
### 6.2.7 Skenirajuća elektronska mikroskopija sa EDS (SEM/EDS)

Elektronska mikroskopija koristi talasna svojstva elektrona, omogućavajući istraživanje detalja prostorne strukture i do nekoliko međuatomskih rastojanja. Može se koristiti kako za posmatranje pojedinačnih makromolekula, tako i njihove nadmolekularne strukture, koja često sadrži i amorfne oblasti teško dostupne karakterizaciji difrakcionim metodama. Postoje različite varijacije elektronske mikroskopije (transmisiona, refleksiona, skenirajuća, itd.), sa stepenima uvećanja  $\sim 10^5$  –  $10^6$  koji variraju zavisno od energije (i talasne dužine) ubrzanih i fokusiranih elektrona.

Skenirajuća elektronska mikroskopija jedna je od najviše korišćenih metoda u karakterizaciji površine materijala. SEM uređaji rade na uvećanjima od 10 do preko 500.000, a osim morfologije ispitivanog materijala (topografija) u mogućnosti su da pruže preciznu informaciju o hemijskom sastavu materijala u blizini njegove površine. U tipičnom SEM eksperimentu generiše se snop primarnih elektrona fokusiran u finu tačku (spot) prečnika oko 5 nm, sa energijama elektrona koje variraju od 100 eV do 50

keV. U slučaju neelastičnog rasejanja primarni elektroni predaju deo svoje energije elektronima u materijalu, čime se stvaraju uslovi za njihovu emisiju u vidu sekundarnih elektrona koji obično imaju energiju manju od 50 eV. Deo neelastično predate energije primarnih elektrona dovodi i do pobuđivanja elektrona iz elektronskih ljuski atoma, a tako pobuđeni atomi deeksituju se u osnovno stanje ili emisijom fotona karakterističnog X-zračenja ili emisijom Oževih elektrona. Deo elastično rasejanih primarnih elektrona vraća se iz materijala kroz površinu kao kontrarasejani elektroni sa verovatnoćom proporcionalnom atomskom broju posmatrane regije materijala.

SEM sistem formira sliku detektovanjem svih pomenutih tipova zračenja koji se javljaju kao rezultat interakcije primarnog elektronskog snopa sa materijalom (Ranogajec, 2005).



*Slika 28. Skenirajući elektronski mikroskop „JEOL“ model JSM-6610LV*

SEM-EDS analiza izvršena je na skenirajućem elektronskom mikroskopu marke “JEOL” model JSM–6610LV na Rudarsko-geološkom fakultetu u Beogradu. Prikazani skenirajući elektronski mikroskop (slika 28) postiže visoku rezoluciju od 10 nm na 20 kV, maksimalno uvećanje do 100000 puta, može da radi u uslovima niskog i visokog vakuuma, a kao izvor elektrona (katode) koristi volframsko vlakno ili kristal LaB<sub>6</sub>. Energija elektrona iznosila je 10 - 50 keV. Pored detektora za sekundarne elektrone (SE) i povratno-rasute elektrone (BSE), kojim su opremljeni uglavnom svi elektronski mikroskopi, ovaj mikroskop je opremljen i savremenim energetski disperzivnim spektrometrom (EDS).

Kako ne bi došlo do nagomilavanja naelektrisanja i zagrevanja uzoraka, odnosno

kako bi se unutar mikroskopa održao visoki vakuum, uzorci moraju biti neisparljivi. Takođe, uslov je i obezbeđivanje svojstva elektroprovodnosti ispitivanih uzoraka.



*Slika 29. Uređaj za neparavanje uzoraka LEICA. model SCD005*

U tu svrhu sprovedeno je prethodno neparavanje uzoraka, tj. prekrivanje tankim slojem (15-25 nm) elektroprovodnog materijala. Neparavanje uzoraka vršeno je zlatom (jer zlato daje bolji kontrast na nepoliranim uzorcima), u atmosferi argona, pomoću struje jačine 30 mA sa udaljenosti 50 nm u vremenu 180 s. Neparavanje je vršeno na uređaju za neparavanje LEICA. model SCD005, prikazanom na slici 29.

### **6.2.8 Metoda termogravimetrijske (TG) i diferencijalno-termijske analize (DTA)**

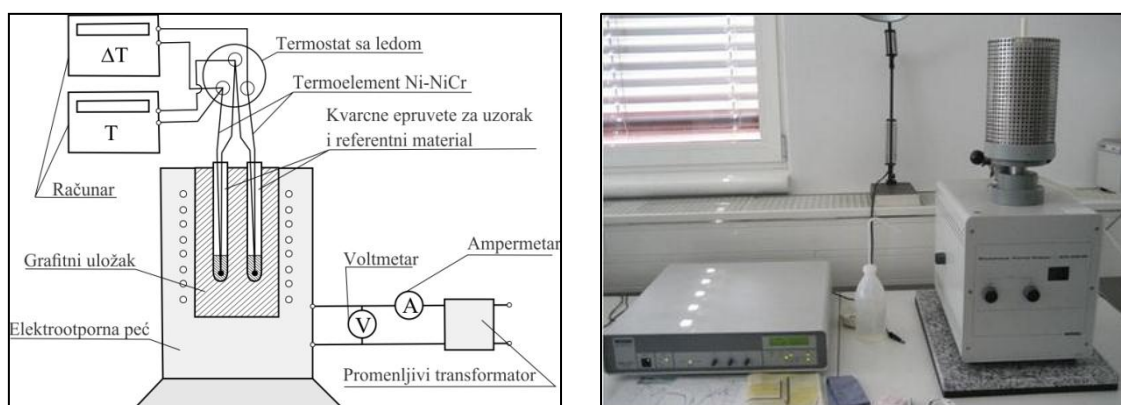
Primenom termijske analize u nauci o materijalima mogu se pratiti reakcije u čvrstom stanju, procesi razlaganja pod uticajem toplotne energije, fazne transformacije i određivati fazni dijagrami. Metode termijske analize obuhvataju skup tehnika kojima se prate promene fizičkih i hemijskih svojstava uzoraka u funkciji vremena ili temperature, pri čemu je uzorak podvrgnut programiranoj promeni temperature u kontrolisanoj atmosferi (Mackenzie, 1979). Merenja se mogu izvoditi u izotermnim uslovima, tj. praćenjem ponašanja ispitivane materije u funkciji od vremena izlaganja stalnoj temperaturi, ili dinamički, zagrevanjem ili hlađenjem uzorka po pravilu stalnom brzinom do konačne temperature. Programirana temperatura odnosi se na zagrevanje ili hlađenje uzorka uz konstantnu brzinu promene temperature, izotermni režim ili kombinaciju ova tri režima. Najširu primenu imaju termogravimetrija, diferencijalna

termijska analiza i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (Brown, 1998).

Termogravimetrija (TG) je metoda koja prati promenu mase uzorka u toku zagrevanja ili hlađenja. Predstavlja pogodnu metodu za praćenje fizičko-hemijskih promena u uzorku pri kojima dolazi do promene mase - isparavanja, sublimacije, dehidratacije, dehidroksilacije, sagorevanja, reakcija sa gasovima iz atmosfere, i dr.

Metoda diferencijalne termijske analize (DTA) spada u komparativne metode kod koje se porede temperatura uzorka i temperatura inertnog referentnog materijala (silicijum-karbid, glinica, staklene perle, grafit, i dr.) tokom zadate promene temperature. Temperature se javljaju kao posledica različitih fizičkih ili hemijskih procesa u uzorku praćenih promenom entalpije. Temperature uzorka i referentnog materijala su jednake sve dok ne dođe do nekog termalnog procesa - topljenja, razlaganja ili promena kristalne strukture. U tom trenutku temperatura uzorka postaje niža (ako je proces endoterman) ili viša (ako je proces egzoterman) u odnosu na temperaturu referentnog materijala (Živković i Dobovišek, 1984). Pomoću DTA lako i brzo se analiziraju polimorfne fazne transformacije; one su od ogromnog značaja, jer kao posledica faznih transformacija dolazi do modifikacije ili potpune promene mnogih svojstava ispitivanog materijala (West, 1999).

Merenja su vršena na Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Beogradu, na uređaju prikazanom na slici 30. Brzina zagrevanja podešavana je pomoću promenljivog transformatora.



Slika 30. Blok šema DTA aparature (levo)  
i DTA/TG analizator NETZSCH STA 409 EP (desno)

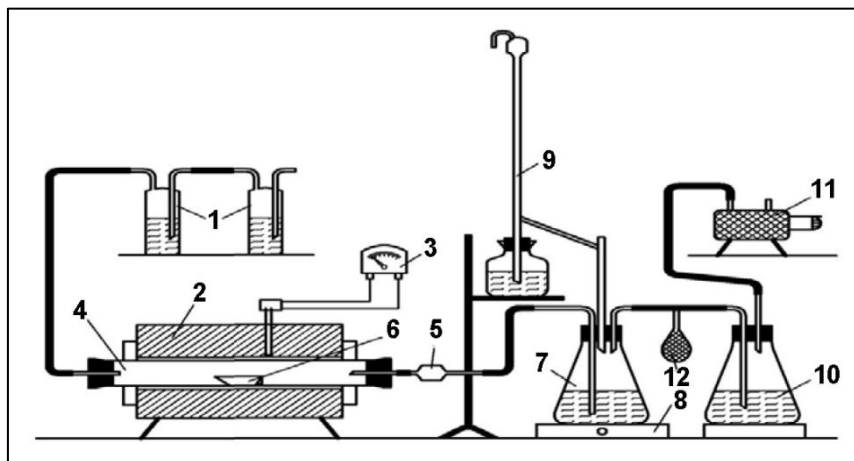
Određivanje karakterističnih temperatura faznih transformacija i faznog sastava međuprodukata nastalih tokom oksidacije ispitivanih uzoraka koncentrata, kao i promene mase uzoraka pri zagrevanju, vršena su primenom kuplovane diferencijalno termijske i termogravimetrijske analize (DTA/TG). Eksperimentalna ispitivanja uzoraka koncentrata vršena su na uređaju marke "NETZSCH" model STA 409 EP, koji se sastoji iz peći za zagrevanje uzorka, TG/DTA termovage, komandnog dela i kompjutera sa programom za obradu eksperimentalnih rezultata. Za eksperimente su korišćeni uzorci mase 100 mg.

### **6.3 Kinetička ispitivanja u izotermnim uslovima i neizotermnim uslovima**

Proces oksidacionog prženja ispitivanih uzoraka u izotermnim uslovima u eksperimentalnim uslovima vršen je na aparaturi šematski prikazanoj na slici 30.

Ispitivani uzorci mase 0,5 g stavljani su u porcelansku lađicu koja se dalje smešta u kvarcnu cev Marsove peći (horizontalna cevna peć) (2), predgrejanu na unapred zadatu temperaturu. Zagrevanje ispitivanog uzorka vrši se na konstantnoj temperaturi, dok se određivanje stepena odsumporavanja sprovodilo uzorkovanjem u različitim vremenskim intervalima (3, 6, 9, 12, 15 i 30 min). Ceo sistem povezan je sa vakuum pumpom (11), čime se u reakcionom prostoru stvara potpritisak za usisavanje vazduha, koji se pre ulaska u peć prečišćava, prolaskom kroz ispiralicu (1). Kiseonik iz vazduha reaguje sa sumporom, prisutnim u obliku sulfida u uzorku koncentrata, obrazujući gasovite produkte –  $\text{SO}_2$  i  $\text{SO}_3$ . Gasovi se izvode iz reakcionog prostora i prolaze kroz spiralnu staklenu cev, koja ima ulogu filtera – kondenzatora (5), kako bi se kondenzovali prisutni oksidi lako isparljivih primesa. Prečišćen gas uvodi se u apsorpcionu posudu (7) sa rastvorom vodonik-peroksida, koji, reagujući sa  $\text{SO}_2$  i  $\text{SO}_3$ , obrazuje sumpornu kiselinu. Sumporna kiselina, u prisustvu Taširovog indikatora, titriše se standardnim rastvorom NaOH na osnovu čega se izračunava sadržaj sumpora izdvojenog tokom oksidacionog prženja, odnosno stepen odsumporavanja ispitivanog uzorka.





Slika 31. Šema aparature za ispitivanje procesa oksidacionog prženja u izotermnim uslovima<sup>29</sup>

(1-ispiralica, 2-Marsova peć, 3-pirometar, 4-cev od kvarcnog stakla, 5-filter za gas, 6-porcelanska lađica za probu, 7-apsorpciona posuda, 8-magnetna mešalica, 9-automatska bireta, 10-kontrolna apsorpciona posuda, 11-vakuum pumpa, 12-ručna pumpa za ispiranje cevi)

Eksperimentalna ispitivanja vršena su na Katedri za metalurško inženjerstvo na Tehničkom fakultetu u Boru.

Količina sumpora koji je reagovao sa kiseonikom tokom oksidacionog prženja računa se prema jednačini:

$$\%S = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot E_S}{1000} \cdot \frac{100}{m} \quad (6.2)$$

gde su:

$V_{\text{NaOH}}$  – zapremina titracijom utrošenog standardnog rastvora NaOH;

$N_{\text{NaOH}}$  – normalitet rastvora NaOH;

$E_S$  – ekvivalent za sumpor;

$m$  – masa uzorka.

Dalje, stepen odsumporavanja računao se prema izrazu:

$$\%S = \frac{\%S}{S_1} \cdot 100 \quad (6.3)$$

<sup>29</sup> Bugarski, 1977.

gde su:

% S – udeo sumpora koji je izreagovao sa kiseonikom tokom oksidacionog prženja koncentrata;

$S_1$  – količina sumpora prisutna u polaznom uzorku.

Za potrebe proračuna kinetičkih parametara oksidacionog procesa u neizotermnim uslovima zagrevanje je vršeno na DTA/TG aparaturi prikazanoj na slici 30 u atmosferi vazduha, u temperaturnom opsegu 25 - 1000 °C. Za proračun po metodama Kissingera i Ozawe, koje koriste različite brzine zagrevanja, zagrevanje je vršeno pri brzinama 5, 10, 15 i 20 ° min<sup>-1</sup>.

#### 6.4 Uklanjanje zagađujućih elemenata iz koncentrata

U okviru disertacije, ispitivana je i mogućnost selektivnog uklanjanja zagađujućih elemenata prisutnih u ispitivanim polimetalničnim koncentratima.

Za eksperimentalno ispitivanje odabrana je rudna sirovina D, s obzirom da su prethodno urađene hemijska i rentgenska analiza rezultovale povećanim prisustvom arsena u obliku enargita ( $Cu_3AsS_4$ ) i tenantita ( $Cu_{12}As_4S_{13}$ ). Sadržaj arsena u polaznom uzorku iznosio je 3,44 %, što je skoro sedam puta veća koncentracija od gornje dozvoljene granice od 0,5 % za pirometaluršku preradu koncentrata. Kao agens za luženje korišćen je rastvor NaClO, s obzirom da je i literaturno potvrđena njegoa selektivnost pri ekstrakciji arsena iz polimetalčnih koncentrata bakra.

Za potrebe matematičkog modelovanja utvrđeno je pet uticajnih faktora – varijabli, važnih za ispitivani proces: koncentracija rastvora NaClO (*varijabla*  $X_1$ ), masa uzorka (*varijabla*  $X_2$ ); brzina mešanja (*varijabla*  $X_3$ ); temperatura luženja (*varijabla*  $X_4$ ) i vreme luženja (*varijabla*  $X_5$ ). Plan eksperimenta definisan je za tri faktorska nivoa, prikazanih u tabeli 10.

Tabela 10. Faktorski nivoi

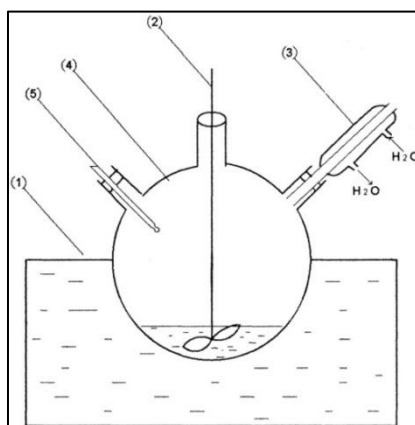
Faktori	Minimalna vrednost (-)	Srednja vrednost (0)	Maksimalna vrednost (+)
Koncentracija NaClO / mol dm <sup>-3</sup> (X <sub>1</sub> )	0,18	0,30	0,42
Masa uzorka / g (X <sub>2</sub> )	0,30	0,50	0,70
Brzina mešanja / min <sup>-1</sup> (X <sub>3</sub> )	100	300	600
Temperatura luženja / °C (X <sub>4</sub> )	25	40	60
Vreme luženja / min (X <sub>5</sub> )	20	60	120

Eksperimentalna istraživanja vršena su prema prethodno definisanom planu eksperimenta, baziranom na faktorskom dizajnu eksperimenta (tabela 11). Za dobijanje eksperimentalnih podataka, korišćene su jednačine modela i prvog i drugog reda (5.51 i 5.52; poglavlje 6.5).

Tabela 11. Plan eksperimenta prema faktorskom dizajnu

Br. eksp.	Konc. NaClO / mol dm <sup>-3</sup>	Masa uzorka / g	Brzina mešanja / min <sup>-1</sup>	Temp. luženja / °C	Vreme luženja / min
1	0,18	0,3	100	25	20
2	0,42	0,3	600	25	60
3	0,18	0,3	100	40	120
4	0,3	0,3	300	60	20
5	0,3	0,3	600	40	20
6	0,18	0,3	100	25	20
7	0,42	0,5	100	60	20
8	0,18	0,5	300	40	60
9	0,42	0,7	100	40	20
10	0,42	0,3	300	25	120
11	0,18	0,5	600	25	20
12	0,18	0,7	300	25	20
13	0,18	0,7	600	60	120
14	0,3	0,5	100	25	120
15	0,3	0,7	100	25	60
16	0,18	0,3	100	60	60
17	0,3	0,5	100	40	60
18	0,3	0,3	100	40	120
19	0,42	0,5	100	40	60
20	0,18	0,3	100	40	20
21	0,42	0,7	600	25	120
22	0,42	0,7	600	60	120

Uzimanjem pet faktora ( $X_1$  do  $X_5$ ), i tri faktorska nivoa, SPSS softver korišćen u proceduri (SPSS Inc.) rezultirao je faktorskim eksperimentalnim dizajnom sa šesnaest eksperimenata i šest replikanata, koji su dodati radi procene eksperimentalne greške. Eksperimenti su izvođeni slučajnim redosledom kako bi se izbegle sistematske greške. Eksperimentalnom ispitivanju podvrgnuti su usitnjeni uzorci rudne sirovine D. Za luženje je korišćen rastvor NaClO sa dodatkom  $5 \text{ g dm}^{-3}$  NaOH, u cilju regulacije pH vrednosti rastvora ( $\text{pH} = 12$ ). Zapremina rastvora u svim eksperimentima bila je konstantna i iznosila je  $800 \text{ cm}^3$ . Eksperimenti su izvedeni sa upotrebom velike zapremine rastvora i male količine čvrste faze. Eksperimenti su vršeni u laboratorijskom reaktoru, šematski prikazanom na slici 32, a proceduralno su vođeni tako da se rastvor NaClO, koji se nalazi u trogrlom balonu, prethodno predgreva na račun predaje toplote od strane vode iz termostata (1). U rastvor NaClO, predgrejan na temperaturu eksperimenta, ubacuje se uzorak i eksperiment vodi pri zadatim parametrima, definisanim planom eksperimenta (tabela 11).



Slika 32. Šema aparature korišćene za ispitivanje selektivnog uklanjanja arsena iz koncentrata<sup>30</sup> (1 – ultratermostat, 2 - mehanička mešalica, 3 – kondenzator, 4 - trogrli balon, 5 –termometar)

Nakon odvajanja čvrste od tečne faze, sadržaj arsena u tečnoj fazi određivan je putem ICP-AES metode, na osnovu čega se proračunavao stepen izluženja arsena.

Dobijene vrednosti izluženja arsena predstavljale su izlaznu veličinu za matematičko modelovanje putem višestruke regresione analize (MLRA) u cilju optimizacije procesa uklanjanja arsena iz koncentrata, odnosno utvrđivanja seta operacionih varijabli pri kojima se dobija optimalno izluženje arsena.

<sup>30</sup> Štrbac i dr, 2004.

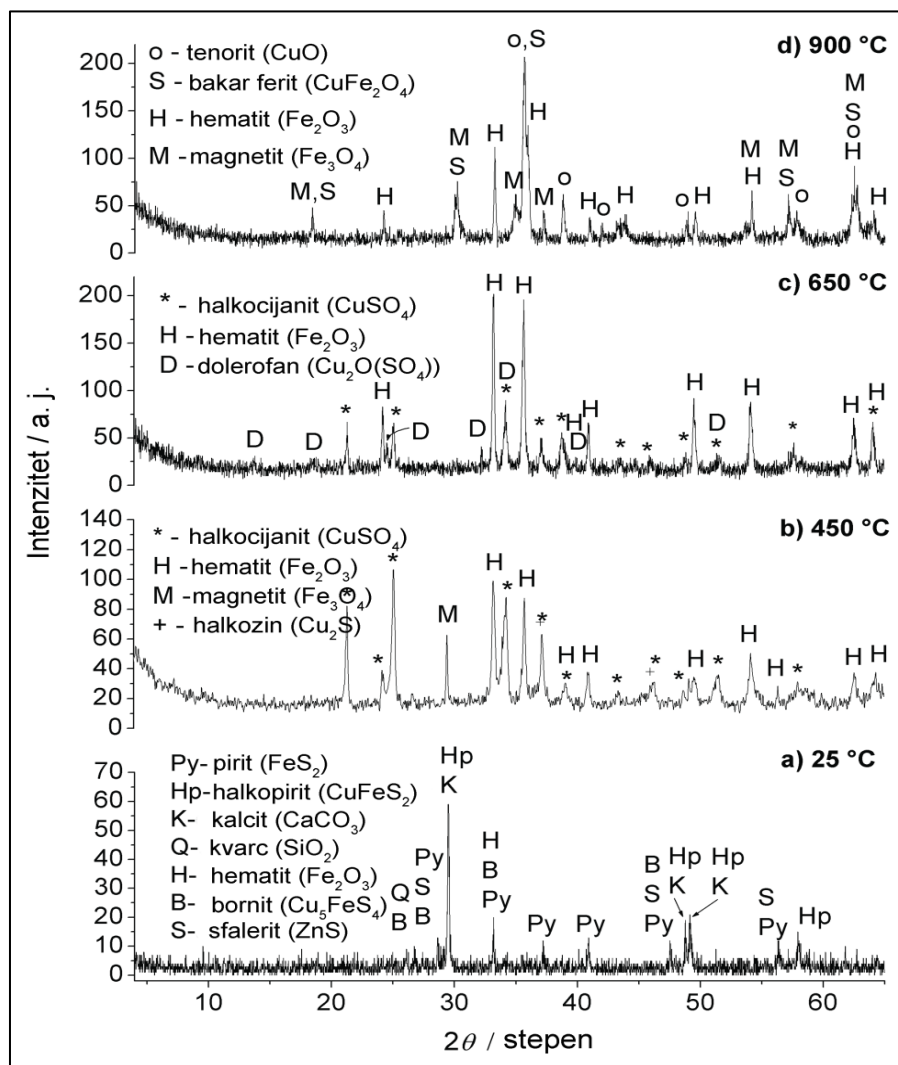
## 7. REZULTATI I DISKUSIJA

### 7.1 Komparativni rezultati karakterizacije koncentrata A

Komparativna analiza urađena je za polazni uzorak koncentrata A ( $A_0$ ) i za čvrste produkte oksidacije na 450 °C, 650 °C i 900 °C (uzorci  $A_1$  -  $A_3$ ).

#### 7.1.1 Rezultati XRD analize

Na slici 33 prikazani su difraktogrami uzoraka koncentrata A.



Slika 33. Difraktogrami uzoraka koncentrata A ( $A_0$  – polazni uzorak (a),  $A_1$  – uzorak žaren 1 h na 450 °C u atmosferi vazduha (b),  $A_2$  – uzorak žaren 1 h na 650 °C u atmosferi vazduha (c),  $A_3$  – uzorak žaren 1 h na 900 °C u atmosferi vazduha (d))

Polazni uzorak koncentrata A na sobnoj temperaturi sastoji se od sulfidnih dvojnih i trojnih minerala bakra i železa (pirit, halkopirit i bornit), oksidnih minerala železa (hematit), uz prisustvo cink-sulfida (sfalerit) i oksidnih jalovinskih minerala kvarca i kalcita. Prisustvo hematita, bornita i sfalerita je upitno jer ne postoje njihove slobodne refleksije. Tokom zagrevanja u atmosferi vazduha, na 450 °C u Cu-Fe-S-O sistemu ispitivanog koncentrata, prisutni trojni sulfidi bakra razloženi su na binarni sulfid bakra (halkozin) koji je delimično oksidovao do sulfata, obrazujući halkocijanit. Železo prisutno u trojnim sulfidima oksidisalo je do magnetita i hematita. Daljim zagrevanjem, na 650 °C, u uzorku se pored hematita i halkocijanita zapaža i prisustvo oksisulfata bakra (dolerofan). Na 900 °C prisutan je oksid bakra (tenorit), kao produkt razlaganja sulfata i oksisulfata. Detektovano je i prisustvo bakar-ferita, koji se javlja kao rezultat difuzije halkopirita u spinelnu formu ferita. Ova faza stvara se unutar zrna, obrazujući se kroz intermedijatne faze  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CuO}$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Sargsyan i Hovhannisyanyan, 2010; Ali i dr, 2011; Salavati-Niasari i dr, 2012).

### 7.1.2 Rezultati hemijske analize

Rezultati kvantitativne hemijske analize osnovnih elemenata u polaznom uzorku koncentrata A ( $A_0$ ) prikazani su u tabeli 12.

Tabela 12. Hemijski sastav osnovnih elemenata u polaznom uzorku koncentrata A ( $A_0$ )

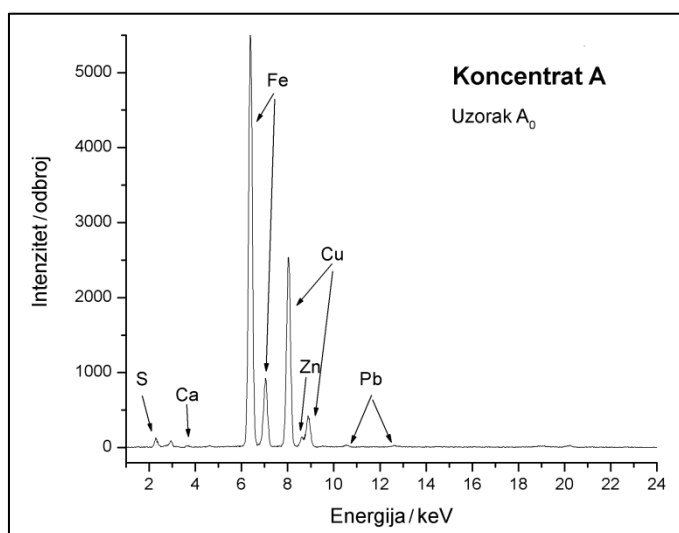
U z o r a k $A_0$			
Element	Sadržaj / mas. %	Element	Sadržaj / mas. %
Cu	15,84	Ni	0,032
Fe	33,19	Cd	0,0011
S	35,80	Sb	0,016
Zn	0,88	As	0,0084
Pb	0,062	Hg	0,00005
Ostalo			14,17
$\Sigma$			<b>100,00</b>

U uzorku se zapaža dominantno prisustvo sumpora i železa, sa više od 30 %, zatim bakra koji je prisutan sa 15,84 %. Ostali analizirani elementi prisutni su u količini manjoj od 1 %. Stavka “ostalo” odnosi se na jalovinske minerale kvarc i kalcit, detektovane na difraktogramu (slika 33, potpoglavlje 7.1.1).

### 7.1.3 Rezultati EDXRF analize

Na slici 34 prikazan je EDXRF spektar polaznog uzorka koncentrata A ( $A_0$ ).

U uzorku je detektovano prisustvo železa, bakra, sumpora, cinka, olova i kalcijuma, čime su u velikoj meri potvrđeni rezultati hemijske analize.



Slika 34. EDXRF spektar polaznog uzorka koncentrata A ( $A_0$ )  
(masa uzorka 0,5 g; vreme merenja 33 s; XRT Rh; 40 kV; 0,8mA)

### 7.1.4 Rezultati kvantitativne mineraloške analize

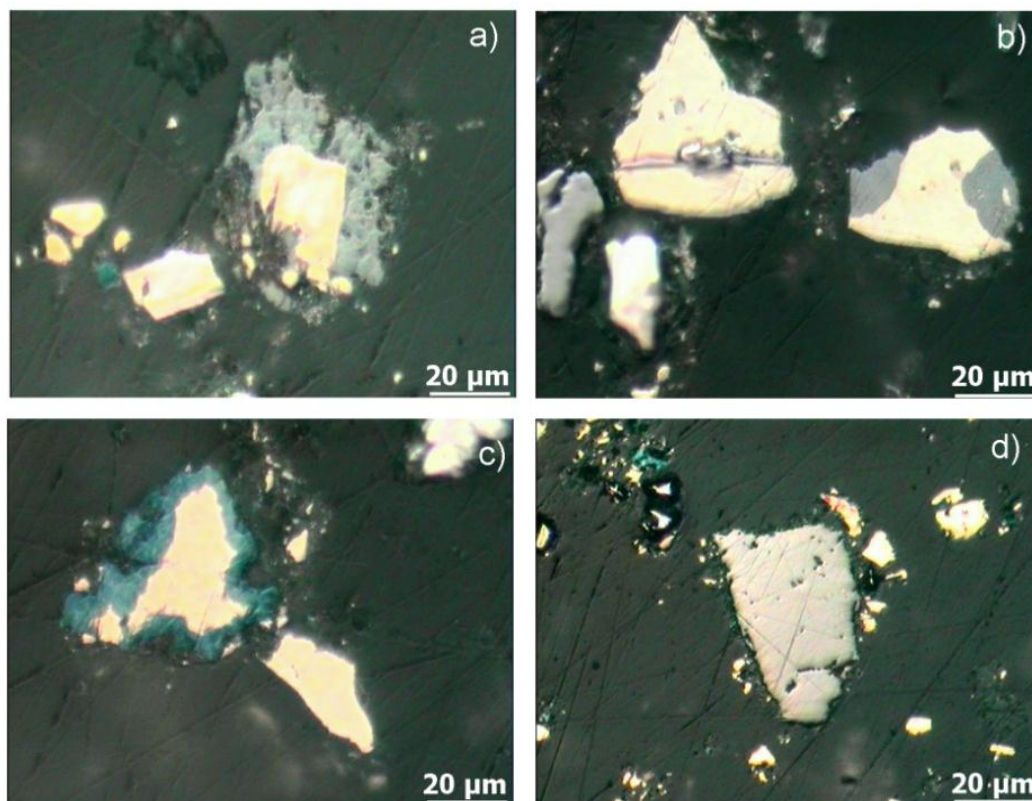
Na osnovu dobijenih kvalitativnih mineraloških analiza u uzorku koncentrata  $A_0$  utvrđen je sledeći mineralni sastav: koncentrat je piritno-halkopiritni, sa malim količinama bornita, hematita i sfalerita. Minerale jalovine čine kvarc i kalcit. Orjentacioni kvantitativni mineraloški sastav je prikazan u tabeli 13.

Tabela 13. Orjentacioni kvantitativni mineraloški sastav koncentrata A (u %)

MINERAL	Hem. formula	SADRŽAJ / mas. %
Pirit	$\text{FeS}_2$	41,56
Halkopirit	$\text{CuFeS}_2$	39,67
Bornit	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	0,21
Hematit	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,18
Sfalerit	$\text{ZnS}$	1,40
Jalovina	$\text{SiO}_2, \text{CaCO}_3$	16,98
<b>UKUPNO</b>		<b>100,00</b>

### 7.1.5 Rezultati optičke mikroskopije

Na slici 35 prikazane su mikrofotografije polaznog uzorka koncentrata A ( $A_0$ ).



*Slika 35. Optička mikroskopija uzoraka koncentrata  $A_0$*

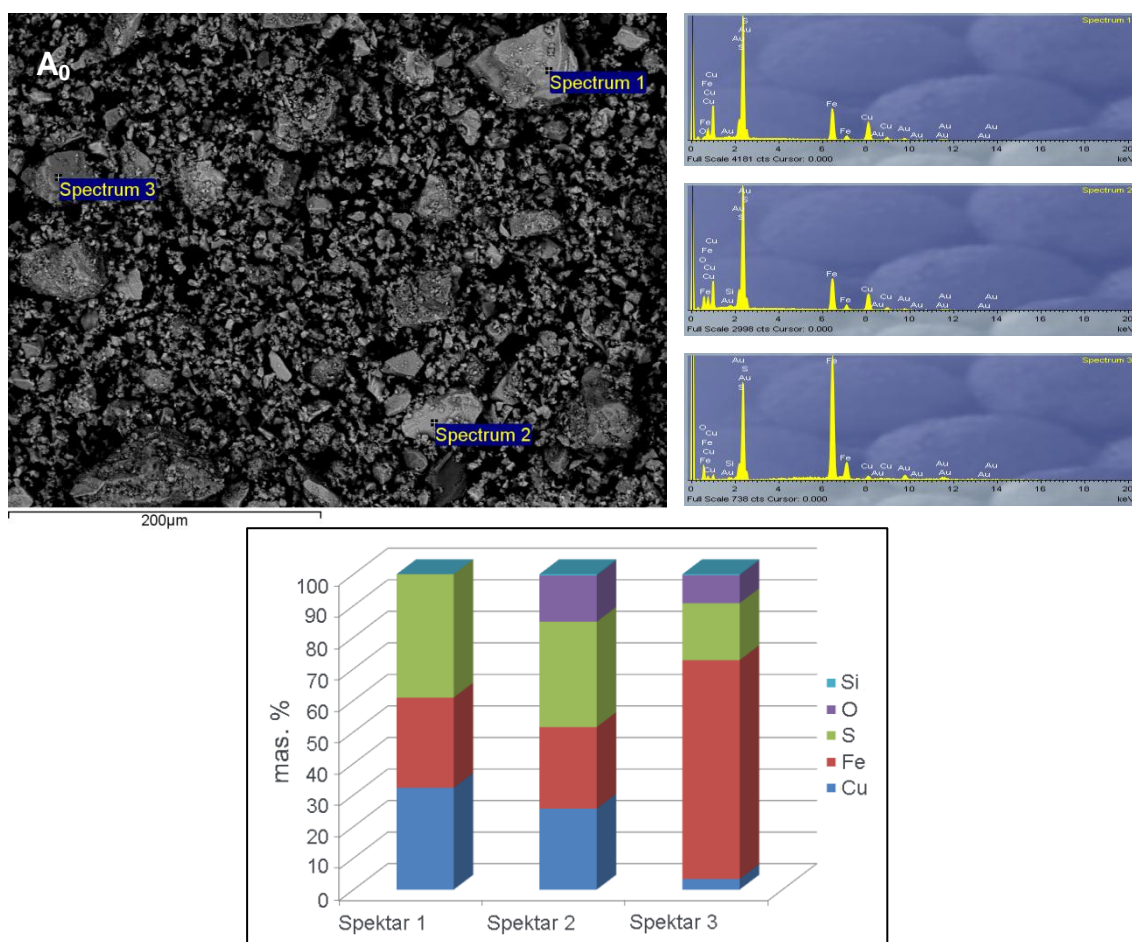
*(Hematitski rub oko halkopirita (a); uklopci sfalerita (sivo) u halkopiritu (b); kovelinski rub (plavo) oko halkopirita (c); slobodno zrno sfalerita (sivo) (d). Odbijena svetlost, vazduh, II N)*

Optičkom mikroskopijom uzorka koncentrata  $A_0$  utvrđeno je postojanje halkopirita, hematita koji se javlja na rubovima halkopirita, i uklopaka i slobodnih zrna sfalerita, čime je potvrđeno dobro slaganje sa rezultatima rentgenske analize, gde su u polaznom uzorku detektovane navedene mineralne forme.



### 7.1.6 Rezultati SEM/EDS analize

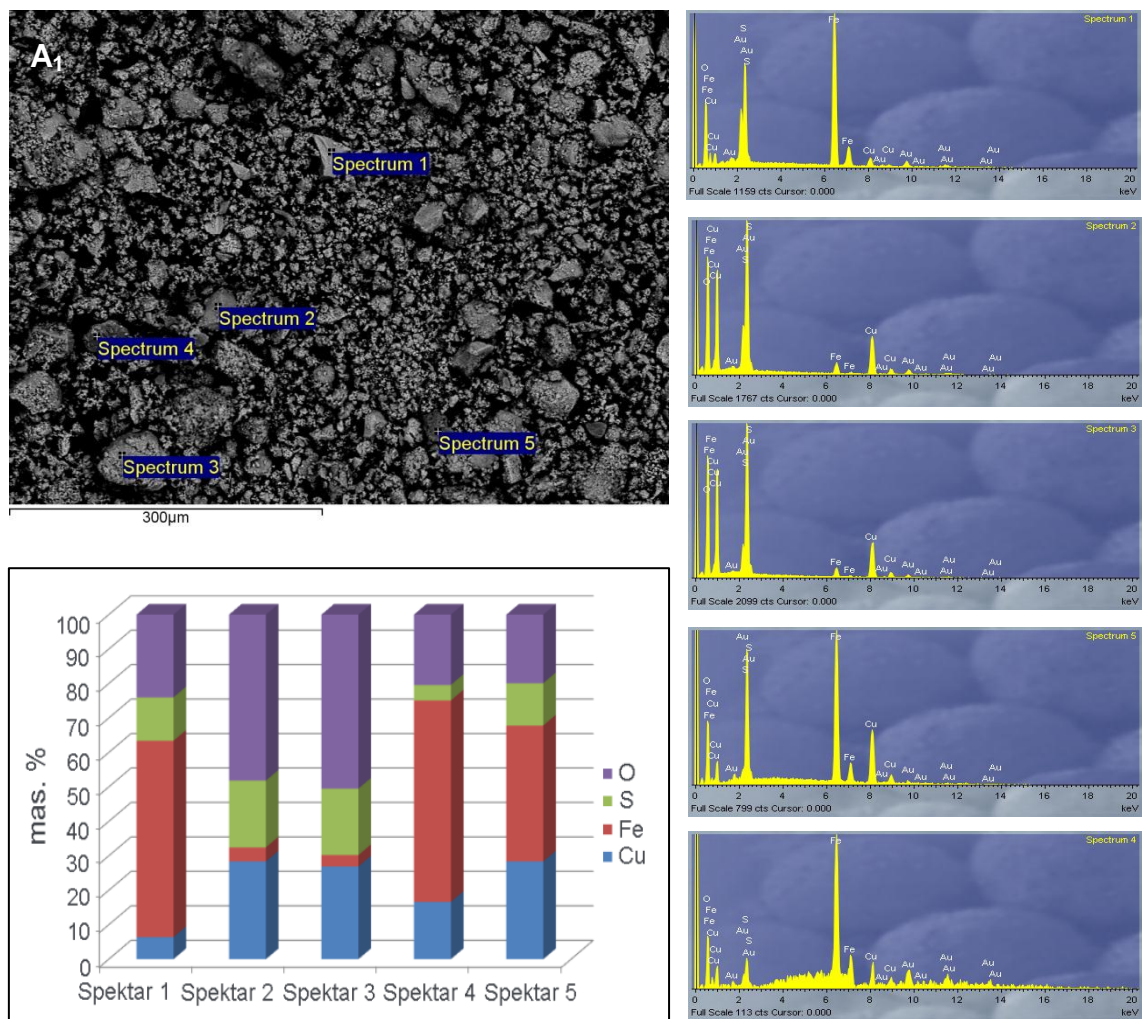
SEM/EDS analiza urađena je za polazni uzorak ( $A_0$ ) i za čvrste ostatke posle žarenja na 450 °C ( $A_1$ ), 650 °C ( $A_2$ ) i 900 °C ( $A_3$ ), u cilju komparacije dobijenih rezultata sa rezultatima hemijske analize, XRD i EDXRF difraktogramima.



Slika 36. Rezultati SEM/EDS analize polaznog uzorka koncentrata A ( $A_0$ ) (SEM mikrofotografija sa EDS spektrom i rezultati kvantitativne analize)

Tabela 14. Analiza odabranih površina uzorka  $A_0$  sa slike 36

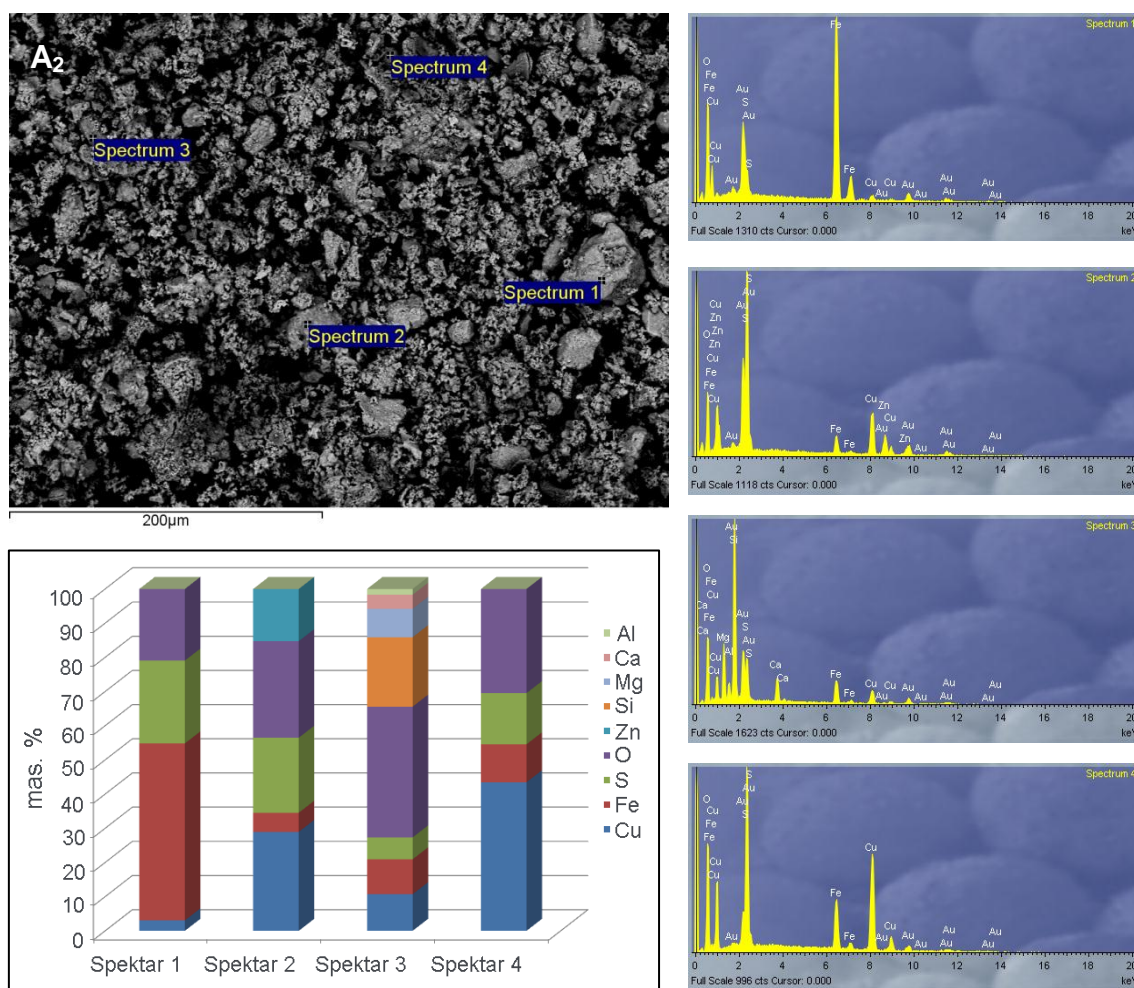
Br. spektra	Spektar 1	Spektar 2	Spektar 3
Element	mas. %		
Cu	32,3	25,7	3,4
Fe	28,6	25,9	69,5
S	39,1	33,4	18,1
O	0	14,7	8,9
Si	0	0,4	0,3
$\Sigma$	100,0	100,0	100,0



Slika 37. SEM/EDS analiza uzorka koncentrata  $A_1$  žarenog 1 h na 450 °C u atmosferi vazduha (SEM mikrofotografija sa EDS spektrom i rezultati kvantitativne analize)

Tabela 15. Analiza odabranih površina uzorka  $A_1$  sa slike 37

Br. spektra	Spektar 1	Spektar 2	Spektar 3	Spektar 4	Spektar 5
Element	mas. %				
Cu	6,4	28,4	26,9	16,6	28,4
Fe	57,0	4,1	3,3	58,5	39,5
S	12,6	19,4	19,3	4,5	12,3
O	24,0	48,2	50,5	20,3	19,9
$\Sigma$	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>

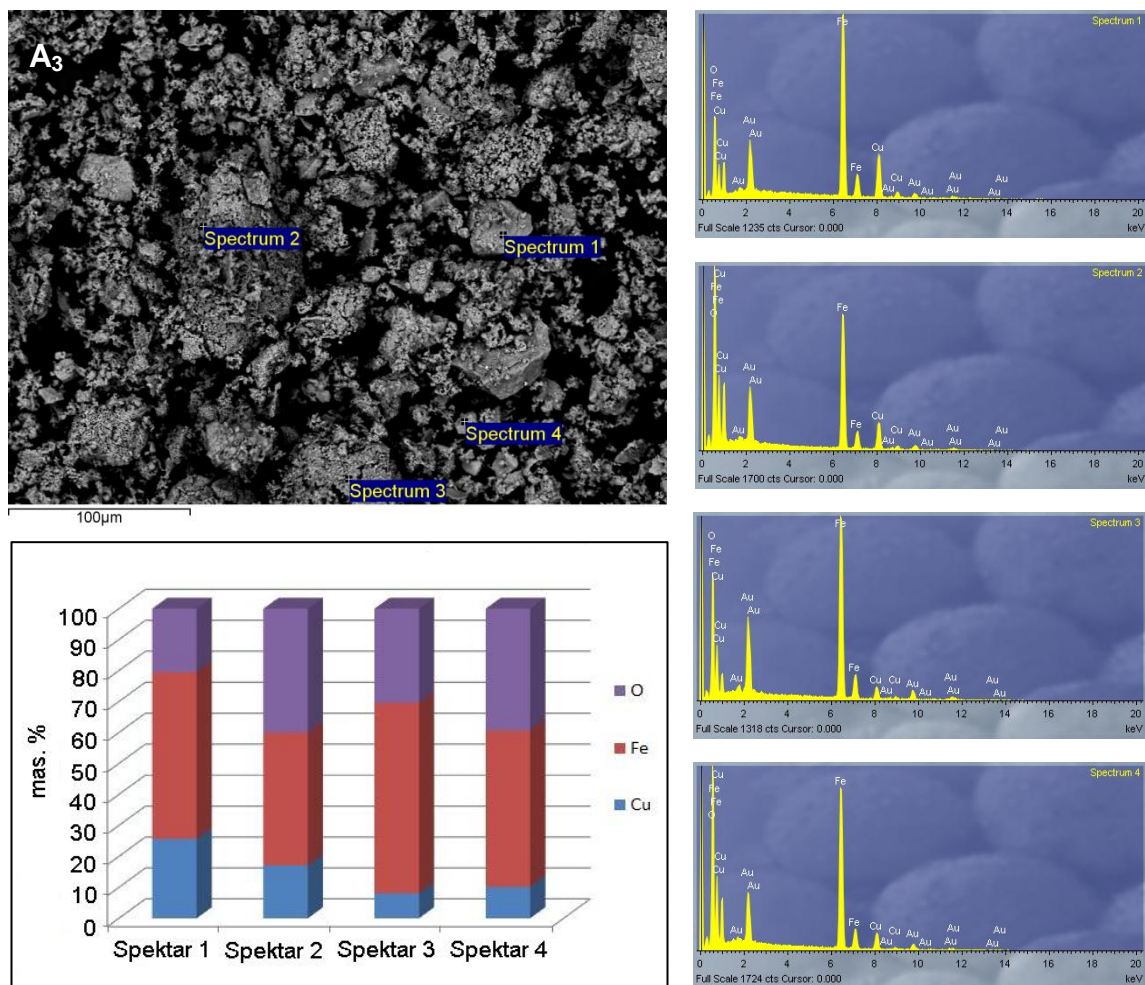


Slika 38. SEM/EDS analiza uzorka koncentrata A<sub>2</sub> žarenog 1 h na 650 °C u atmosferi vazduha (SEM mikrofotografija sa EDS spektrom i rezultati kvantitativne analize)

Tabela 16. Analiza odabranih površina uzorka A<sub>2</sub> sa slike 38

Br. spektra	Spektar 1	Spektar 2	Spektar 3	Spektar 4
Element	mas. %			
Cu	3,9	29,0	10,7	43,5
Fe	66,2	5,6	10,2	11,1
S	3,1	22,0	6,4	15,0
O	26,8	28,2	38,2	30,5
Zn	0	15,2	0	0
Si	0	0	20,3	0
Mg	0	0	8,3	0
Ca	0	0	4,1	0
Al	0	0	1,8	0
$\Sigma$	100,0	100,0	100,0	100,0





Slika 39. SEM/EDS analiza uzorka koncentrata A<sub>3</sub> žarenog 1 h na 900 °C u atmosferi vazduha (SEM mikrofotografija sa EDS spektrom i rezultati kvantitativne analize)

Tabela 17. Analiza odabranih površina uzorka A<sub>3</sub> sa slike 39

Br. spektra	Spektral 1	Spektral 2	Spektral 3	Spektral 4
Element	mas. %			
Cu	25,6	17,1	8,1	10,2
Fe	53,9	42,9	61,5	50,5
O	20,5	40,0	30,3	39,3
$\Sigma$	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>

Na slikama 36 – 39 prikazani su rezultati SEM analize sa spektrima koji odgovaraju ispitivanim karakterističnim tačkama analiziranih uzoraka koncentrata A, dok su u tabelama 14 - 17 prikazani sadržaji elemenata kao rezultati EDS analize u ispitivanim spektrima.

U polaznom uzorku A<sub>0</sub> SEM/EDS analiza vršena je u tri tačke. Hemijski sastav u prvoj tački (spektar 1) odgovara halkopiritu (CuFeS<sub>2</sub>), u drugoj tački (spektar 2) odgovara piritu (FeS<sub>2</sub>), halkopiritu (CuFeS<sub>2</sub>) i hematitu (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), dok su u trećoj tački (spektar 3) detektovani pirit (FeS<sub>2</sub>), hematit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) i male količine halkopirita (CuFeS<sub>2</sub>).

U uzorku A<sub>1</sub>, žarenom na 450 °C, SEM/EDS analiza vršena je u pet tačaka. Hemijski sastav u prvoj tački (spektar 1) odgovara sulfatima bakra i železa (FeSO<sub>4</sub> i CuSO<sub>4</sub>). Sulfat železa (FeSO<sub>4</sub>) nema izražene slobodne refleksije na XRD difraktogramu, usled nedovoljnog vremena da kristališe na ispitivanoj temperaturi. Druga i treća ispitivana tačka (spektre 2 i 3) odgovaraju sulfatu bakra halkocijanitu (CuSO<sub>4</sub>). U četvrtoj tački (spektar 4) detektovani su magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) i halkozin (Cu<sub>2</sub>S), dok je u petoj tački, pored halkozina, utvrđeno prisustvo hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

U uzorku A<sub>2</sub>, žarenom na 650 °C, SEM/EDS analiza vršena je u četiri tačke. U prvoj tački (spektar 1) hemijski sastav odgovara hematitu (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), u drugoj (spektar 2) sulfatima bakra i cinka (CuSO<sub>4</sub> i ZnSO<sub>4</sub>), oksisulfatu bakra dolerofanu (CuO · CuSO<sub>4</sub>) i malim količinama hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). U trećoj tački (spektar 3) detektovani su halkocijanit (CuSO<sub>4</sub>) i jalovinski minerali kvarc (SiO<sub>2</sub>), korund (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) i dolomit (CaCO<sub>3</sub> · MgCO<sub>3</sub>). U četvrtoj tački (spektar 4), EDS analiza pokazala je prisustvo dolerofana (CuO · CuSO<sub>4</sub>) i hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

U uzorku A<sub>3</sub>, žarenom na 900 °C, SEM/EDS analiza vršena je u četiri tačke. U prvoj tački (spektar 1) detektovano je prisustvo bakar-ferita (CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). U drugoj tački (spektar 2) zapaža se prisustvo tenorita (CuO) i bakar-ferita. Treću tačku (spektar 3) čine tenorit i hematit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), dok su u četvrtoj tački identifikovani tenorit i magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

Sa povećanjem temperature zapaža se smanjenje kompaktnosti i veličine zrna uzoraka, uz pojavu poroznog sloja na površini, posebno na povišenim temperaturama (650 i 900 °C). Navedene pojave posledica su dekompozicije prisutnih sulfida, kontinuirane oksidacije komponenti koncentrata kiseonikom iz vazduha i izvođenja obrazovanih gasovitih produkata reakcije iz reakcione zone unutar zrna.

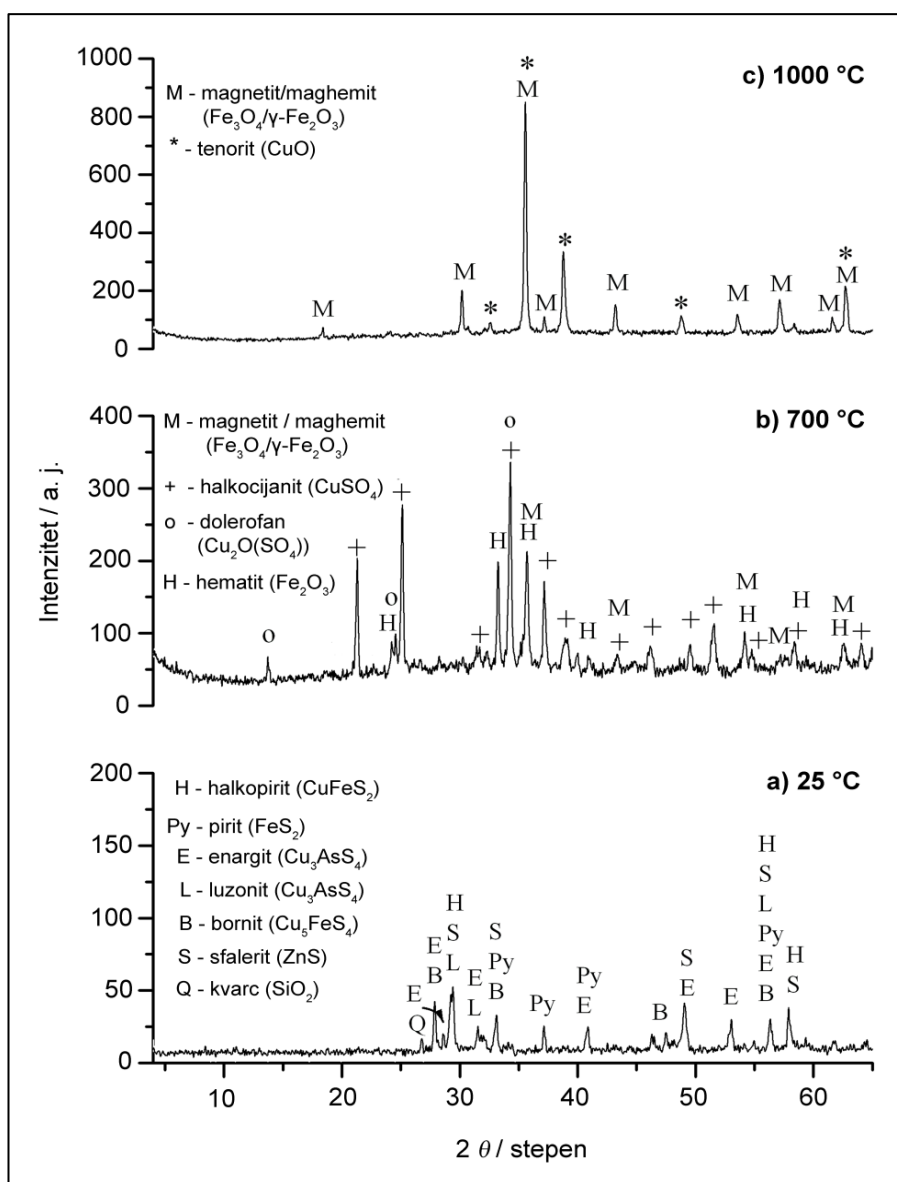
Komparacija rezultata karakterizacije uzoraka koncentrata A, dobijenih XRD i SEM/EDS metodama ukazuje na uzajamno dobro slaganje dobijenih rezultata.

## 7.2 Komparativni rezultati karakterizacije koncentrata B

Komparativna analiza urađena je za polazni uzorak koncentrata B ( $B_0$ ) i za čvrste produkte oksidacije na 700 °C i 1000 °C (uzorci  $B_1$  i  $B_2$ ).

### 7.2.1 Rezultati XRD analize

Na slici 40 prikazani su difraktogrami uzoraka koncentrata B.



Slika 40. Difraktogrami uzoraka koncentrata B ( $B_0$  – polazni uzorak (a),  $B_1$  – uzorak žaren 1 h na 700 °C u atmosferi vazduha (b),  $B_2$  – uzorak žaren 1 h na 1000 °C u atmosferi vazduha (c))

Polazni uzorak koncentrata B na sobnoj temperaturi sastoji se od sulfidnih dvojnih i trojnih minerala bakra i železa (pirita, halkopirita i bornita), sulfidnih minerala bakra i arsena (enargita i luzonita), uz prisustvo cink-sulfida (sfalerita) i oksidnih jalovinskih minerala (kvarca). Tokom zagrevanja u atmosferi vazduha, na 700 °C u Cu-Fe-S-O sistemu ispitivanog koncentrata, prisutni trojni sulfidi bakra razložili su se i oksidovali do oksisulfata i sulfata, obrazujući dolerofan i halkocijanit. Železo prisutno u trojnim sulfidima oksidiše se do magnetita/maghemita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) i hematita. Daljim zagrevanjem, na 1000 °C, oksisulfati i sulfati bakra su se razložili do oksida, tako da krajnje produkte oksidacionog prženja koncentrata B<sub>0</sub> čine oksidi bakra (tenorit) i železa (magnetit i maghemit).

Pretpostavlja se da su ostali elementi određeni hemijskom analizom, takođe prisutni u formi sulfida (zbog toga što je sumpor u značajnoj količini prisutan u uzorku), ali u koncentracijama nižim od granice detekcije XRD uređaja, pa se stoga ne registruju na prikazanim difraktogramima.

## 7.2.2 Rezultati hemijske analize

Rezultati kvantitativne hemijske analize osnovnih elemenata u polaznom uzorku koncentrata B (B<sub>0</sub>) prikazani su u tabeli 18.

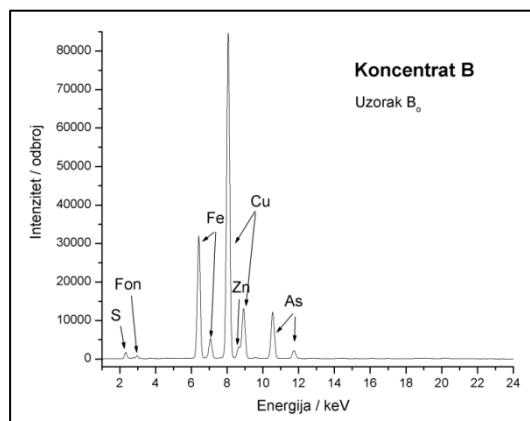
Tabela 18. Hemijski sastav osnovnih elemenata u polaznom uzorku koncentrata B (B<sub>0</sub>)

Uzorak B <sub>0</sub>			
Element	Sadržaj / mas. %	Element	Sadržaj / mas. %
Cu	33,38	Ni	0,0015
Fe	19,63	Cd	0,0017
S	34,31	Sb	0,27
Zn	0,94	As	0,0516
Pb	0,24	Hg	0,0000014
Ostalo			11,175
<b>Σ</b>			<b>100,00</b>

Rezultati hemijske analize uzorka koncentrata B pokazali su približno jednak sadržaj bakra i sumpora (iznad 30 % svaki), dok je železo prisutno u količini manjoj od 20 %.

### 7.2.3 Rezultati EDXRF analize

Na slici 41 prikazan je EDXRF spektar polaznog uzorka koncentrata B ( $B_0$ ). U uzorku je detektovano prisustvo železa, bakra, sumpora, cinka i arsena, čime su u velikoj meri potvrđeni rezultati hemijske analize.



Slika 41. EDXRF spektar polaznog uzorka koncentrata B (masa uzorka 0,5 g; vreme merenja 300 s; XRT Rh; 40 kV, 0,8mA)

### 7.2.4 Rezultati kvantitativne mineraloške analize

Na osnovu dobijenih kvalitativnih mineraloških analiza u uzorku koncentrata  $B_0$  utvrđen je sledeći mineralni sastav: pirit, halkopirit, bornit, enargit, luzonit, sfalerit, galenit, hezlevudit, grinokit, stibnit i cinabarit. Mineral jalovine čini kvarc. Orjentacioni kvantitativni mineraloški sastav je prikazan u tabeli 19.

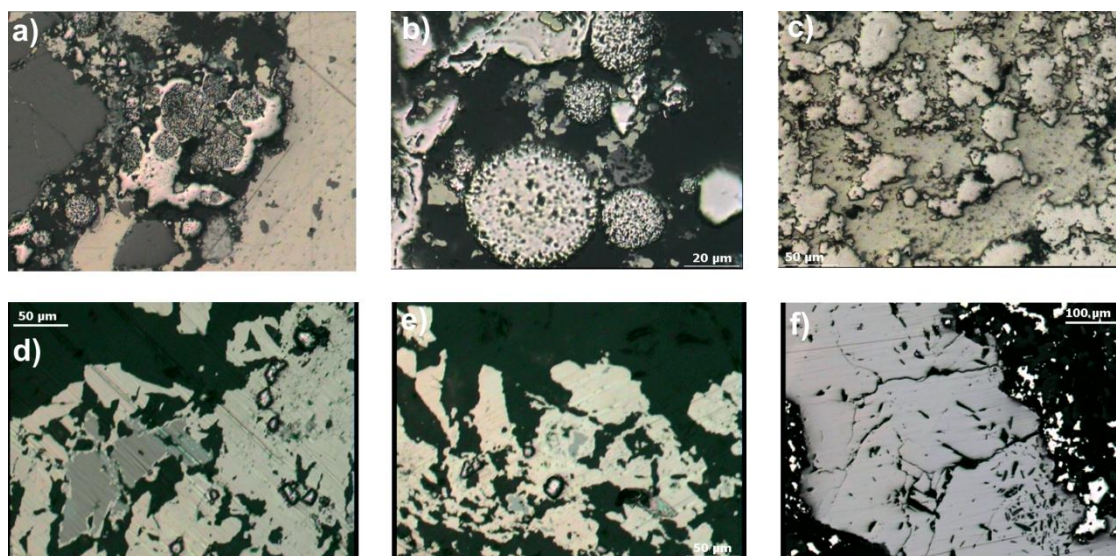
Tabela 19. Orjentacioni kvantitativni mineraloški sastav koncentrata B (u %)

MINERAL	Hem. formula	SADRŽAJ / mas. %
Pirit	$FeS_2$	14,31
Halkopirit	$CuFeS_2$	43,34
Bornit	$Cu_5FeS_4$	28,85
Enargit	$Cu_3AsS_4$	0,13
Luzonit	$Cu_3AsS_4$	0,13
Galenit	$PbS$	0,28
Sfalerit	$ZnS$	1,40
Hezlevudit	$Ni_3S_2$	0,002
Grinokit	$CdS$	0,0021
Stibnit	$Sb_2S_3$	0,38
Cinabarit	$HgS$	0,0000162
Jalovina	$SiO_2$	11,17
<b>UKUPNO</b>		<b>100,00</b>



## 7.2.5 Rezultati optičke mikroskopije

Na slici 42 prikazane su mikrofotografije polaznog uzorka koncentrata B ( $B_0$ ).



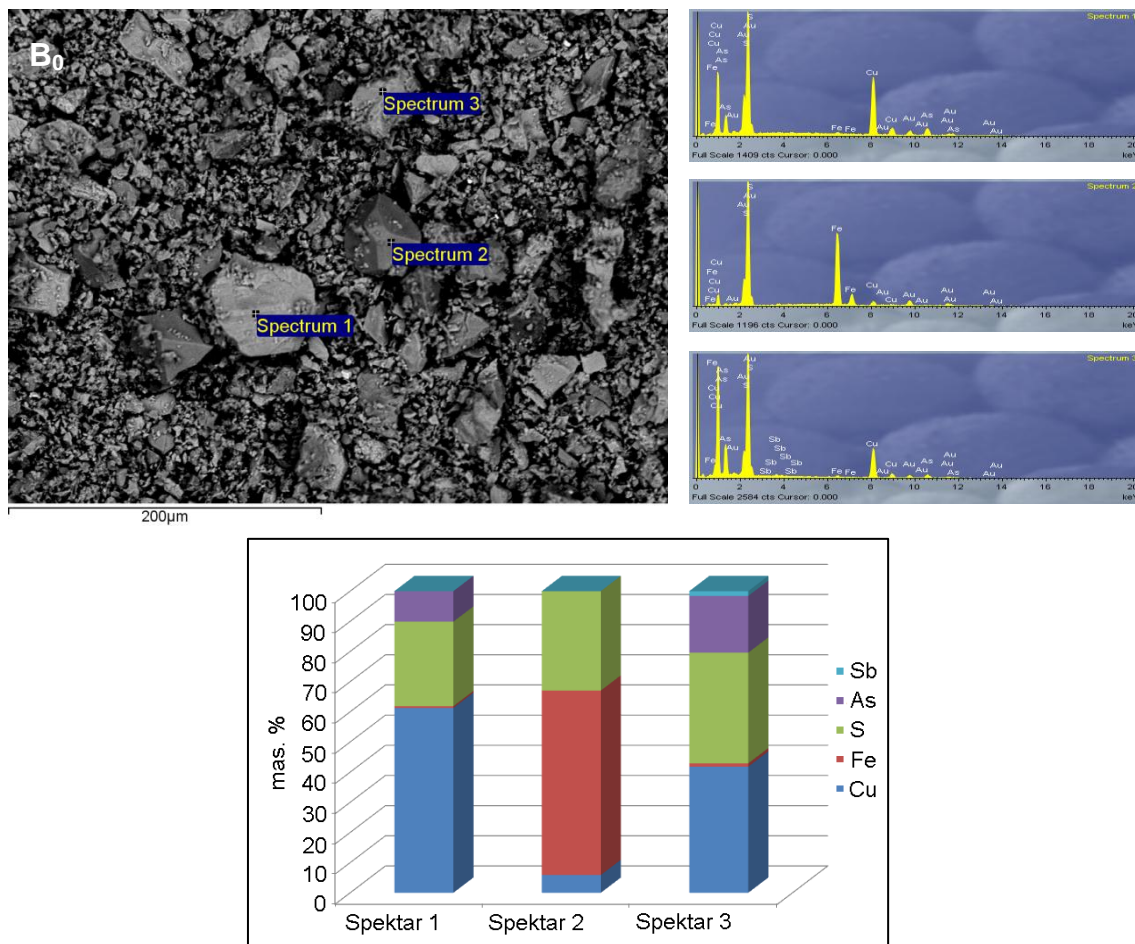
Slika 42. Optička mikroskopija uzorka koncentrata  $B_0$

(Bakteroidni pirit cementovan piritom, sa halkopiritom (žuto) i sfaleritom (sivo) (a); kolonija bakteroidnog pirita (lopte), sa miksom od sfalerita (sivo), halkopirita (žuto), utopljena u baritsku jalovinu (crno) (b); miksagregat pirita i halkopirita (žuto) (c); sfalerit (sivo) cementovan enargitom (rozikasto) (d); enargitski agregati sa uklopcima sfalerita (sivo) i pirita (žuto) (e); agregat enargita (f). Odbijena svetlost, vazduh, II N)

Optičkom mikroskopijom uzorka koncentrata  $B_0$  utvrđeno je postojanje pirita cementovanog halkopiritom i sfaleritom, miksagregati halkopirita i pirita, uklopaka sfalerita na enargitskim agregatima i sfalerit cementovan enargitom, čime je potvrđeno dobro slaganje sa rezultatima rentgenske analize, gde su u polaznom uzorku detektovane ove mineralne forme.

## 7.2.6 Rezultati SEM/EDS analize

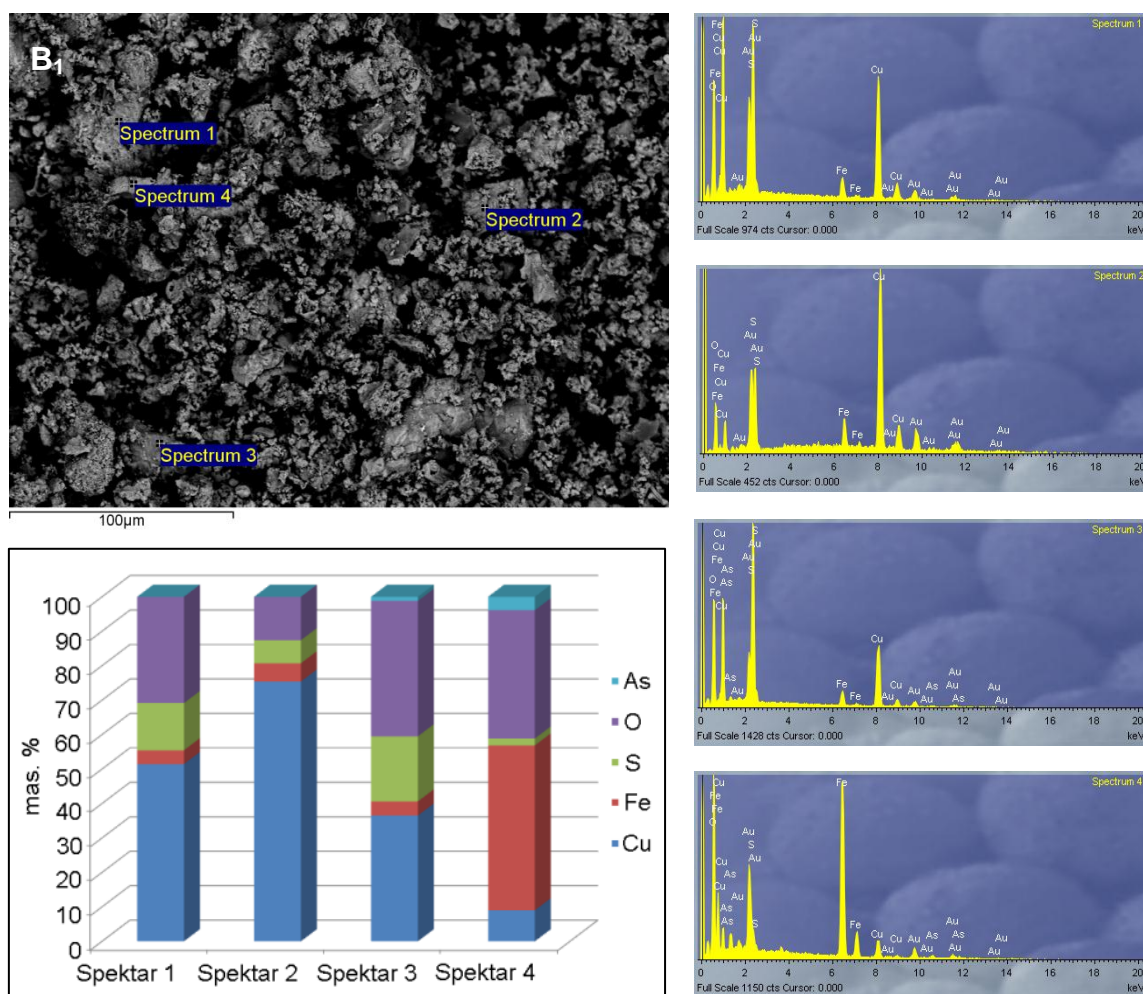
SEM/EDS analiza urađena je za polazni uzorak ( $B_0$ ) i za čvrste ostatke posle žarenja na  $700\text{ }^\circ\text{C}$  ( $B_1$ ) i  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  ( $B_2$ ) u cilju komparacije dobijenih rezultata sa rezultatima EDXRF, hemijske analize i rentgenske difrakcije.



Slika 43. Rezultati SEM/EDS analize polaznog uzorka koncentrata B ( $B_0$ ) (SEM mikrofotografija sa EDS spektrom i rezultati kvantitativne analize)

Tabela 20. Analiza odabranih površina uzorka  $B_0$  sa slike 43

Br. spektra	Spektar 1	Spektar 2	Spektar 3
Element	mas. %		
Cu	61,2	5,9	41,8
Fe	0,6	61,2	1,1
S	28,0	33,0	36,7
As	10,1	0	18,8
Sb	0	0	1,6
$\Sigma$	100,0	100,0	100,0

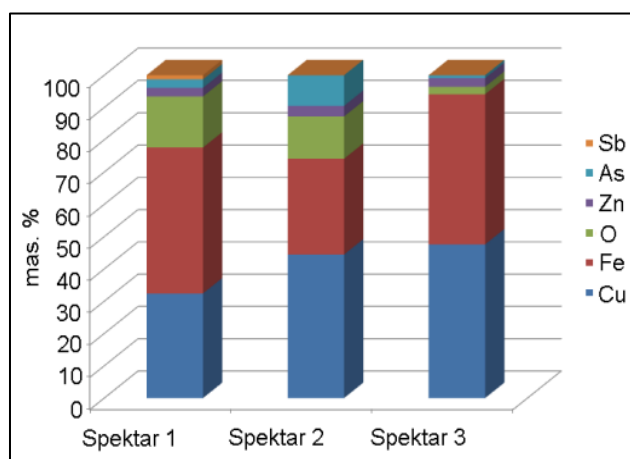
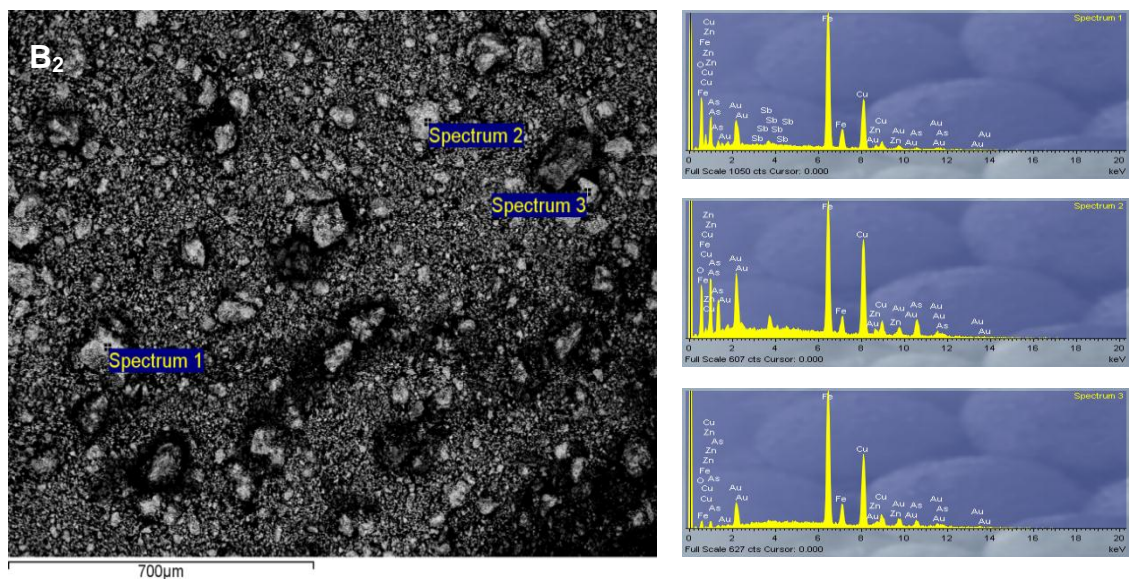


Slika 44. SEM/EDS analiza uzorka B<sub>1</sub> žarenog 1 h na 700 °C u atmosferi vazduha (SEM mikrofotografija sa EDS spektrom i rezultati kvantitativne analize)

Tabela 21. Analiza odabranih površina uzorka B<sub>1</sub> sa slike 44

Br. spektra	Spektar 1	Spektar 2	Spektar 3	Spektar 4
Element	mas. %			
Cu	51,5	75,4	36,5	9,0
Fe	4,0	5,3	4,1	47,8
S	13,7	6,7	18,9	2,0
O	30,9	12,6	39,3	37,2
As	0	0	1,2	3,9
$\Sigma$	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>





Slika 45. SEM/EDS analiza uzorka  $B_2$  žarenog 1 h na 1000 °C u atmosferi vazduha (SEM mikrofotografija sa EDS spektrom i rezultati kvantitativne analize)

Tabela 22. Analiza odabranih površina uzorka  $B_2$  sa slike 45

Br. spektra	Spektar 1	Spektar 2	Spektar 3
Element	mas. %		
Cu	32,4	44,5	47,6
Fe	45,2	29,7	46,5
O	15,8	13,1	2,3
Zn	2,7	3,3	2,7
As	2,6	9,5	0,9
Sb	1,3	0	0
$\Sigma$	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>

Na slikama 43 – 45 prikazani su rezultati SEM analize sa spektrima koji odgovaraju ispitivanim karakterističnim tačkama analiziranih uzoraka koncentrata B, dok su u tabelama 20 - 22 prikazani sadržaji elemenata kao rezultati EDS analize u ispitivanim spektrima.

Polazni uzorak koncentrata B ( $B_0$ ) analiziran je u tri tačke. U prvoj tački (spektar 1), elementarni sastav odgovara enargitu ( $Cu_3AsS_4$ ), u drugoj tački (spektar 2) piritu ( $FeS_2$ ) halkopiritu ( $CuFeS_2$ ), dok je u trećoj tački utvrđeno prisustvo luzonita ( $Cu_3AsS_4$ ) i stibnita ( $Sb_2S_3$ ).

Uzorak  $B_1$ , žaren na  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , analiziran je u četiri tačke. U prvoj tački (spektar 1), detektovani su dolerofan ( $CuO \cdot CuSO_4$ ) i magnetit ( $Fe_3O_4$ ). Druga tačka (spektar 2) odgovara dolerofanu, treća (spektar 3) halkocijanitu ( $CuSO_4$ ), dok u četvrtoj analiziranoj tački (spektar 4) sadržaj elemenata odgovara hematitu ( $Fe_2O_3$ ) i tenoritu ( $CuO$ ).

Uzorak  $B_2$ , žaren na  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , analiziran je u tri tačke. Sastav u ispitivanim tačkama odgovara tenoritu ( $CuO$ ), magnetitu/maghemitu ( $Fe_3O_4 / \gamma Fe_2O_3$ ), dok je u spektrima 2 i 3 utvrđeno prisustvo arsena, što se može tumačiti formiranjem arsenata. Takođe, u sve tri tačke prisutan je Zn u obliku cinkita ( $ZnO$ ), dok je antimon prisutan u prvoj tački u obliku  $SbO_2$ .

Sa povećanjem temperature zapaža se smanjenje kompaktnosti i veličine zrna uzoraka, uz pojavu poroznog sloja na površini, posebno na povišenim temperaturama. Navedene pojave posledica su dekompozicije prisutnih sulfida, kontinuirane oksidacije komponenti koncentrata kiseonikom iz vazduha i izvođenja obrazovanih gasovitih produkata reakcije iz reakcione zone unutar zrna.

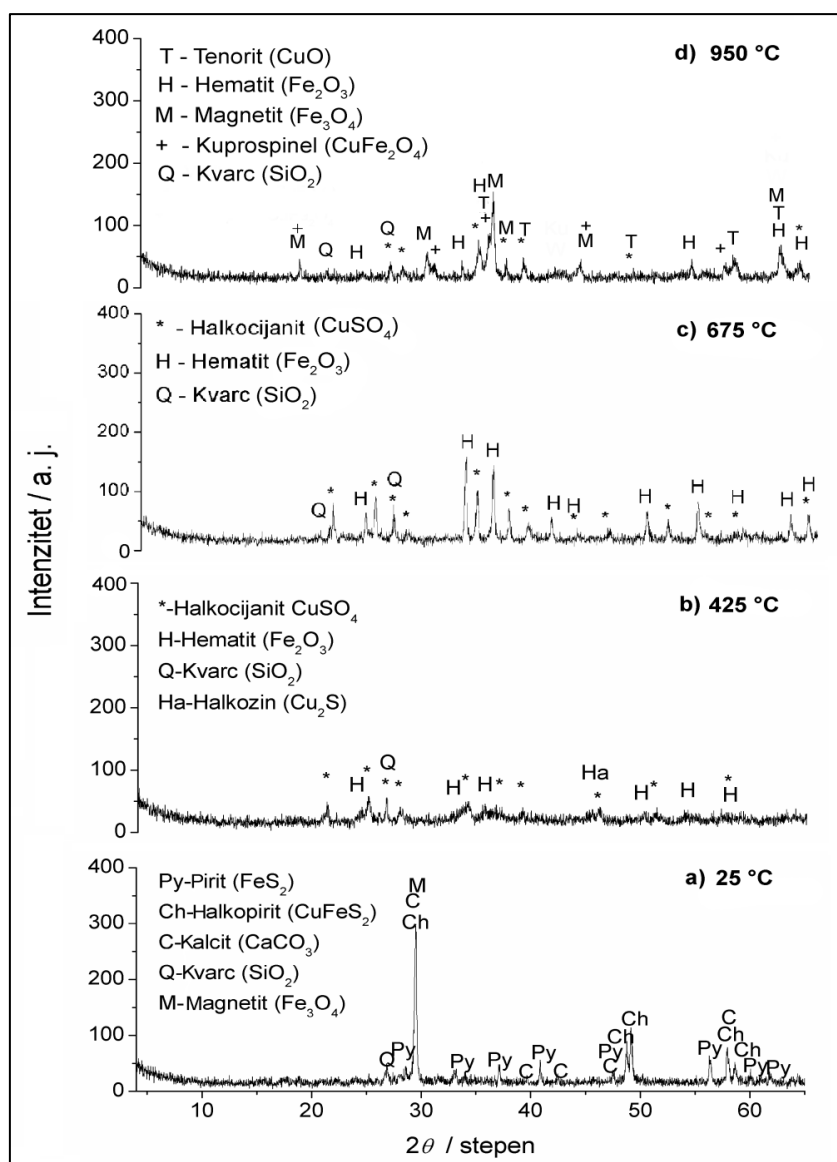
Komparacija rezultata karakterizacije koncentrata B, dobijenih XRD i SEM/EDS metodama ukazuje na uzajamno dobro slaganje dobijenih rezultata.

### 7.3 Komparativni rezultati karakterizacije koncentrata C

Komparativna analiza urađena je za polazni uzorak koncentrata C ( $C_0$ ) i za čvrste produkte oksidacije na 425 °C, 675 °C i 950 °C (uzorci  $C_1 - C_3$ ).

#### 7.3.1 Rezultati XRD analize

Na slici 46 prikazani su difraktogrami uzoraka koncentrata C.



Slika 46. Difraktogrami uzoraka koncentrata C ( $C_0$  – polazni uzorak (a),  $C_1$  – uzorak žaren 1 h na 450 °C u atmosferi vazduha (b),  $C_2$  – uzorak žaren 1 h na 650 °C u atmosferi vazduha (c),  $C_3$  – uzorak žaren 1 h na 900 °C u atmosferi vazduha (d))

U polaznom uzorku, pored sulfidnih minerala bakra i železa (halkopirita i pirita), na difraktogramu je detektovan i oksid železa magnetit. Takođe, identifikovani su i jalovinski minerali kvarc i kalcit. Na 425 °C u uzorku se zapažaju halkozin i halkocijanit, kao produkti raspadanja halkopirita do sulfida i njihove dalje oksidacije do sulfata. Magnetit je prešao u stabilniji hematit. Na 675 °C u strukturi ispitivanog uzorka detektovani su halkocijanit i hematit. Dalje zagrevanje do 950 °C dovelo je do stvaranja oksida - tenorita i dvojnog oksida bakra sa železom – bakar-ferita. Železo je, pored bakar-ferita, na ovoj temperaturi prisutno i u obliku oksida hematita i magnetita.

### 7.3.2 Rezultati hemijske analize

Rezultati kvantitativne hemijske analize osnovnih elemenata u polaznom uzorku koncentrata C ( $C_0$ ) prikazani su u tabeli 23.

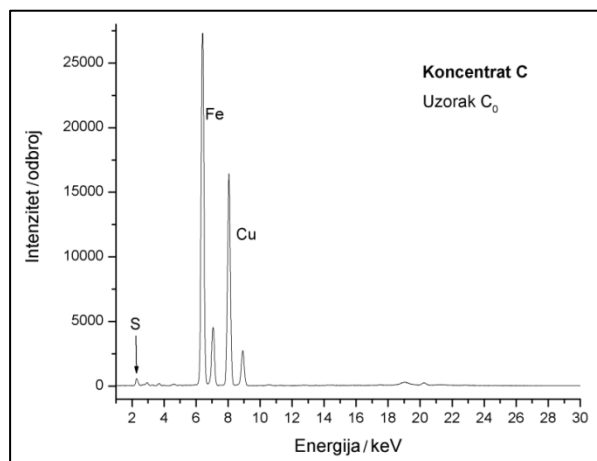
Tabela 23. Hemijski sastav osnovnih elemenata u polaznom uzorku koncentrata C ( $C_0$ )

Uzorak $C_0$			
Element	Sadržaj / mas. %	Element	Sadržaj / mas. %
Cu	23,40	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,84
Fe	26,83	Ni	0,005
S	30,48	Cd	0,0025
Zn	0,034	Sb	0,005
Pb	0,025	As	0,003
SiO <sub>2</sub>	10,84	Hg	0,00001
Ostalo			5,535
<b>Σ</b>			<b>100,00</b>

Rezultati hemijske analize uzorka koncentrata C pokazali su da sumpor čini trećinu mase uzorka, železo četvrtinu, dok je sadržaj bakra iznad 20 %.

### 7.3.3 Rezultati EDXRF analize

Na slici 47 prikazan je EDXRF spektar polaznog uzorka koncentrata C ( $C_0$ ). U uzorku je detektovano prisustvo železa, bakra i sumpora, čime su u velikoj meri potvrđeni rezultati hemijske analize.



Slika 47. EDXRF spektar polaznog uzorka koncentrata C ( $C_0$ ) (masa uzorka 0,5 g; vreme merenja 180 s; XRT Rh; 40 kV, 0,8mA)

### 7.3.4 Rezultati kvantitativne mineraloške analize

Na osnovu dobijenih kvalitativnih mineraloških analiza u uzorku koncentrata  $C_0$  utvrđen je sledeći mineralni sastav: pirit, halkopirit, kovelin, halkozin, bornit, sfalerit, galenit, molibdenit, magnetit. Minerali jalovine su: kvarc, kalcit i silikati. Orientacioni kvantitativni mineraloški sastav je prikazan u tabeli 24.

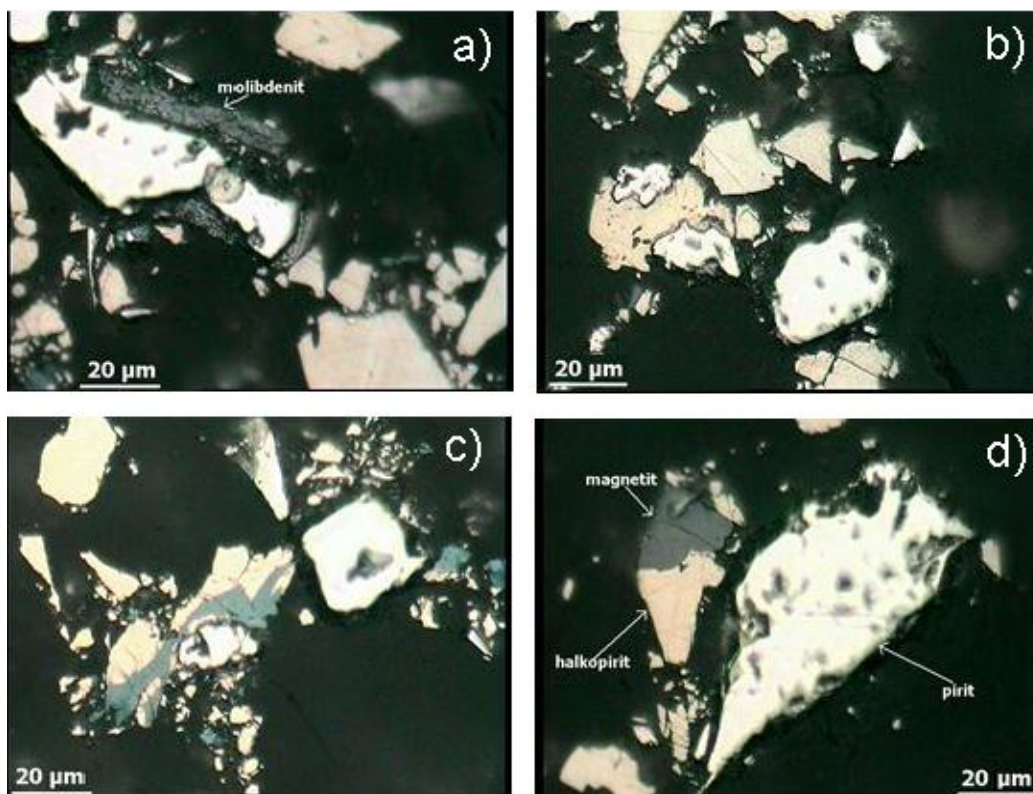
Tabela 24. Orientacioni kvantitativni mineraloški sastav koncentrata C (u %)

MINERAL	Hem. formula	SADRŽAJ / mas. %
Pirit	$\text{FeS}_2$	14,58
Halkopirit	$\text{CuFeS}_2$	65,45
Kovelin	$\text{CuS}$	0,43
Halkozin	$\text{Cu}_2\text{S}$	0,58
Bornit	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	0,04
Sfalerit	$\text{ZnS}$	0,07
Galenit	$\text{PbS}$	0,03
Molibdenit	$\text{MoS}_2$	0,10
Magnetit	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	0,12
Jalovina	$\text{SiO}_2, \text{CaCO}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$	18,60
<b>UKUPNO</b>		<b>100,00</b>



### 7.3.5 Rezultati optičke mikroskopije

Na slici 48 prikazane su mikrofotografije polaznog uzorka koncentrata C ( $C_0$ ).



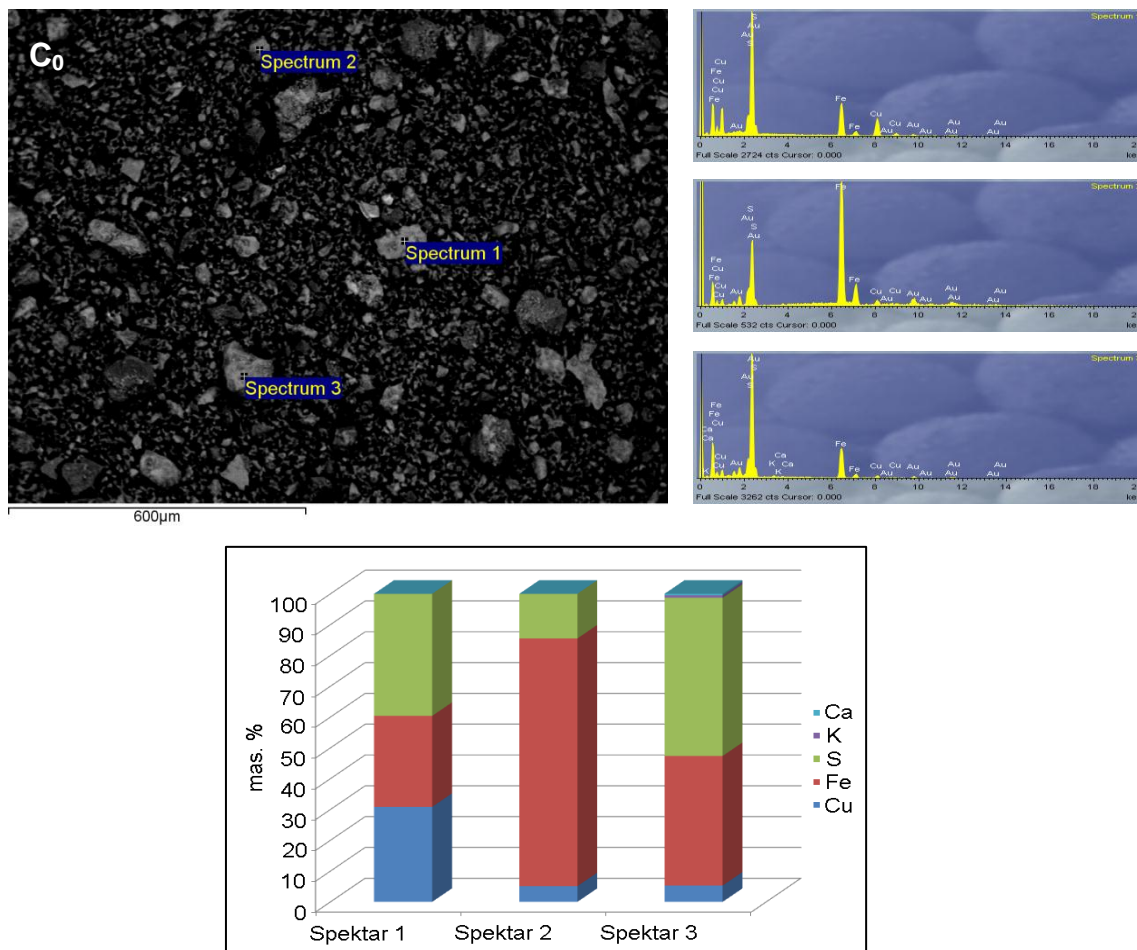
Slika 48. Optička mikroskopija uzorka koncentrata C

(Složeni sraslac molibdenit, pirit i halkopirit (a); prosti sraslac halkopirit i pirit (b); složeni sraslac halkopirit, halkozin i pirit (c); izgled sulfidnih zrna (d). Odbijena svetlost, vazduh, II N)

Optičkom mikroskopijom uzorka koncentrata  $C_0$  utvrđeno je postojanje prostih i složenih sraslaca halkopirita, pirita i halkozina, kao i magnetita i halkopirita, čime je potvrđeno dobro slaganje sa rezultatima rentgenske analize, gde su u polaznom uzorku detektovani pirit, halkopirit i magnetit.

### 7.3.6 Rezultati SEM/EDS analize

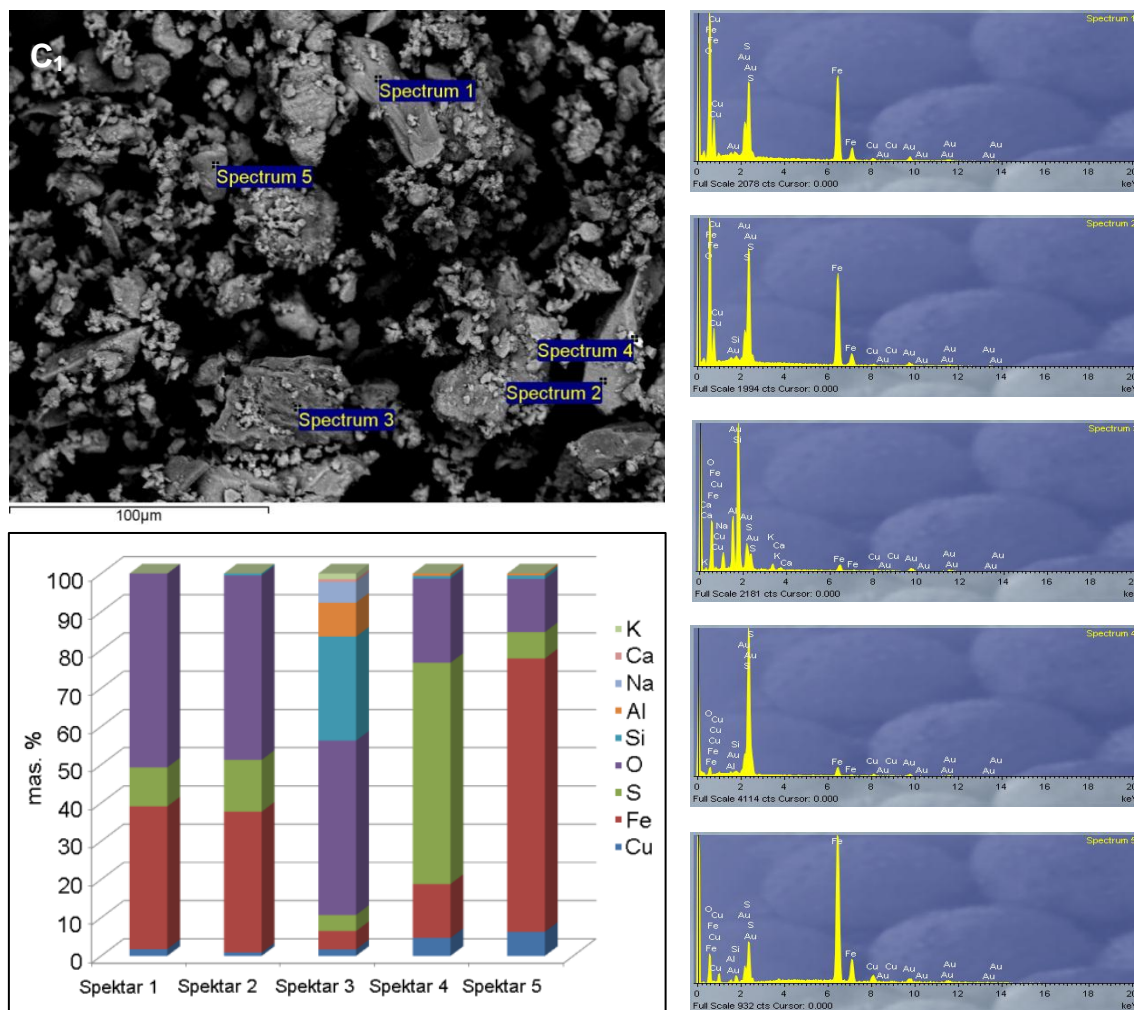
SEM/EDS analiza urađena je za polazni uzorak ( $C_0$ ) i za čvrste ostatke posle žarenja na 425 °C ( $C_1$ ) i 675 °C ( $C_2$ ), u cilju komparacije dobijenih rezultata sa rezultatima EDXRF, hemijske analize i rentgenske difrakcije.



Slika 49. Rezultati SEM/EDS analize polaznog uzorka koncentrata C ( $C_0$ ) (SEM mikrofotografija sa EDS spektrom i rezultati kvantitativne analize)

Tabela 25. Analiza odabranih površina uzorka  $C_0$  sa slike 49

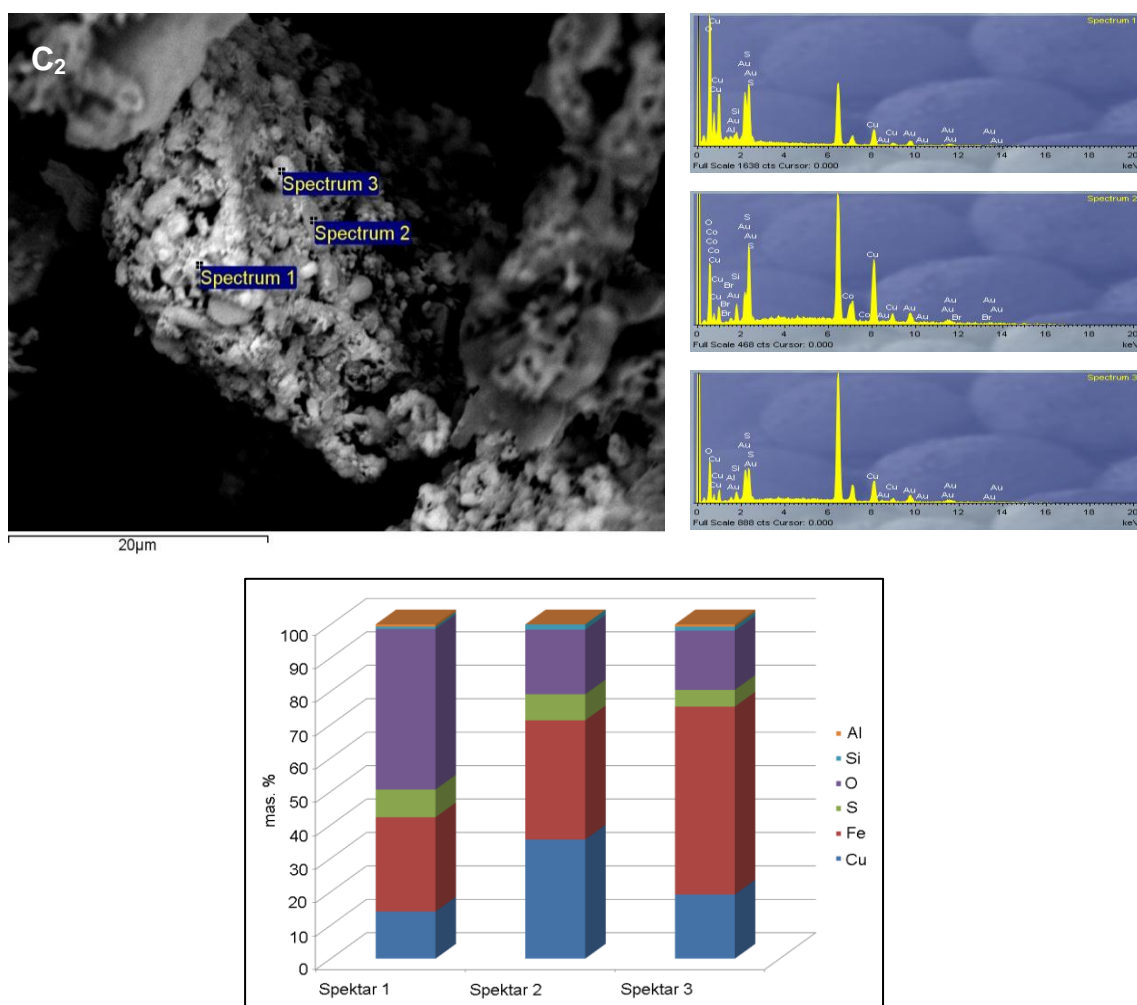
Br. spektra	Spektar 1	Spektar 2	Spektar 3
Element	mas. %		
Cu	30,8	5,1	5,3
Fe	29,5	80,4	42,1
S	39,6	14,5	51,4
K	0	0	0,8
Ca	0	0	0,5
$\Sigma$	100,0	100,0	100,0



Slika 50. Rezultati SEM/EDS analize uzorka C<sub>1</sub>, žarenog 1 h na 425 °C u atmosferi vazduha (SEM mikrofotografija sa EDS spektrom i rezultati kvantitativne analize)

Tabela 26. Analiza odabranih površina uzorka C<sub>1</sub> sa slike 50

Br. spektra	Spektar 1	Spektar 2	Spektar 3	Spektar 4	Spektar 5
Element	mas. %				
Cu	1,8	0,9	1,7	4,7	6,3
Fe	37,3	37,5	4,8	14,1	71,5
S	10,2	13,8	4,2	57,8	6,9
O	50,7	49,1	45,6	22,0	13,9
Si	0	0,5	27,2	0,7	0,9
Al	0	0	8,9	0,6	0,5
Na	0	0	5,4	0	0
Ca	0	0	0,7	0	0
K	0	0	1,5	0	0
$\Sigma$	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>



Slika 51. Rezultati SEM/EDS analize uzorka koncentrata C<sub>2</sub>, žarenog 1 h na 675 °C u atmosferi vazduha (SEM mikrofotografija sa EDS spektrom i rezultati kvantitativne analize)

Tabela 27. Analiza odabranih površina uzorka C<sub>2</sub> sa slike 51

Br. spektra	Spektar 1	Spektar 2	Spektar 3
Element	mas. %		
Cu	14,1	35,6	19,2
Fe	28,2	35,6	56,2
S	8,3	7,8	5,0
O	48,0	19,3	17,7
Si	0,7	1,6	1,2
Al	0,7	0	0,7
<b>Σ</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>

Na slikama 49 - 51 prikazani su rezultati SEM analize sa spektrima koji odgovaraju ispitivanim karakterističnim tačkama analiziranih uzoraka koncentrata C, dok su u tabelama 25 - 27 prikazani sadržaji elemenata kao rezultati EDS analize u ispitivanim spektrima.

Polazni uzorak koncentrata C ( $C_0$ ) analiziran je u tri tačke. U prvoj tački (spektar 1) elementarna analiza pokazala je prisustvo halkopirita ( $CuFeS_2$ ), u drugoj tački (spektar 2) detektovani su pirit ( $FeS_2$ ) i halkopirit ( $CuFeS_2$ ), dok je u trećoj tački (spektar 3), detektovan pirit.

EDS analiza uzorka  $C_1$ , žarenog na  $425\text{ }^\circ\text{C}$ , vršena je u pet tačaka. U prvoj tački (spektar 1), sadržaj detektovanih elemenata odgovara mineralima halkozinu ( $Cu_2S$ ) i hematitu ( $Fe_2O_3$ ). Druga tačka (spektar 2) pokazala je prisustvo hematita ( $Fe_2O_3$ ) i halkocijanita ( $CuSO_4$ ). U trećoj tački (spektar 3) elementarni sastav odgovara hematitu, u četvrtoj tački (spektar 4) halkocijanitu, dok je u petoj tački (spektar 5) utvrđeno prisustvo sulfida bakra halkozina.

Uzorak  $C_2$ , žaren na  $675\text{ }^\circ\text{C}$ , analiziran je u tri tačke. U prvoj tački (spektar 1) utvrđeno je prisustvo hematita ( $Fe_2O_3$ ), dok su u druge dve tačke (spektri 2 i 3) sadržaji elemenata odgovarali halkocijanitu ( $CuSO_4$ ).

U svim ispitivanim uzorcima utvrđeno je i prisustvo jalovinskih minerala – kvarca, dok su u nekim ispitivanim tačkama detektovani i alumosilikati.

Sa povećanjem temperature zapaža se smanjenje kompaktnosti i veličine zrna uzoraka, uz pojavu poroznog sloja na površini, posebno na povišenim temperaturama. Navedene pojave posledica su dekompozicije prisutnih sulfida, kontinuirane oksidacije komponenti koncentrata kiseonikom iz vazduha i izvođenja obrazovanih gasovitih produkata reakcije iz reakcione zone unutar zrna.

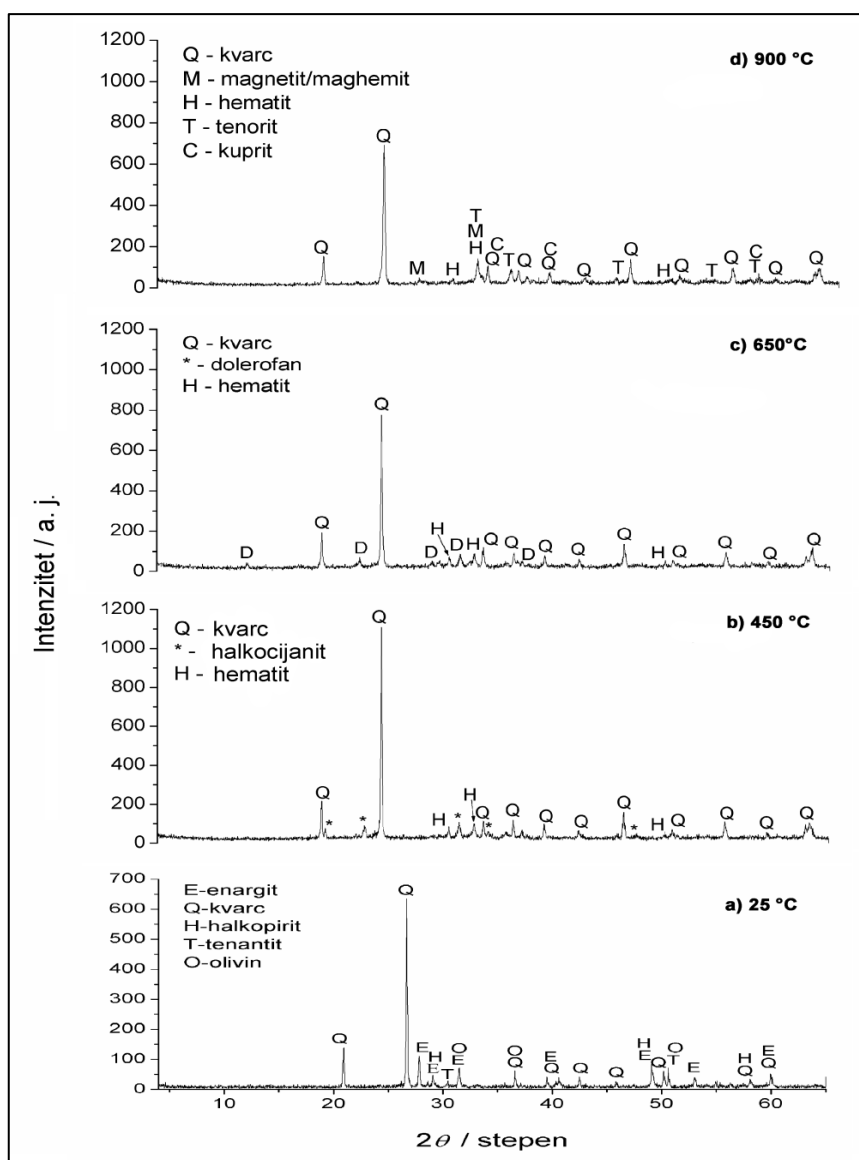
Komparacija rezultata karakterizacije koncentrata C, dobijenih XRD i SEM/EDS metodama ukazuje na uzajamno dobro slaganje dobijenih rezultata.

## 7.4 Komparativni rezultati karakterizacije rudne sirovine D

Komparativna analiza urađena je za polazni uzorak rudne sirovine D ( $D_0$ ) i za čvrste produkte oksidacije na 450 °C, 650 °C i 900 °C (uzorci  $D_1 - D_3$ ).

### 7.4.1 Rezultati XRD analize

Na slici 52 prikazani su difraktogrami uzoraka rudne sirovine D.



Slika 52. Difraktogrami uzoraka rudne sirovine D ( $D_0$  – polazni uzorak (a),  $D_1$  – uzorak žaren 1 h na 450 °C u atmosferi vazduha (b),  $D_2$  – uzorak žaren 1 h na 650 °C u atmosferi vazduha (c),  $D_3$  – uzorak žaren 1 h na 900 °C u atmosferi vazduha (d))



Polazni uzorak sirovine D na sobnoj temperaturi sastoji se od sulfidnih minerala bakra i železa, halkopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) i enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ), kao i sulfosoli bakra i arsena, tenantita ( $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ). Ostatak čine jalovinski minerali olivin i kvarc. Zagrevanjem na  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , bakar obrazuje sulfat halkocijanit ( $\text{CuSO}_4$ ), dok se železo oksiduje do hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), koji je prisutan u uzorcima zagrevanim i na  $650\text{ }^\circ\text{C}$  i na  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . U strukturi uzorka zagrevanog na  $650\text{ }^\circ\text{C}$  zapaža se prisustvo oksisulfata bakra dolerofana ( $\text{CuO}\cdot\text{CuSO}_4$ ). Na  $900\text{ }^\circ\text{C}$  su prisutni oksidi bakra tenorit ( $\text{CuO}$ ) i kuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), dok se deo hematita transformisao u magnetit / maghemit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

#### 7.4.2 Rezultati hemijske analize

Rezultati kvantitativne hemijske analize osnovnih elemenata u polaznom uzorku rudne sirovine D ( $D_0$ ) prikazani su u tabeli 28.

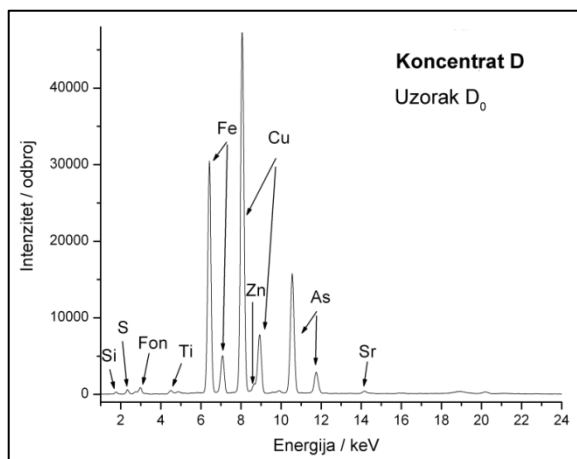
Tabela 28. Hemijski sastav osnovnih elemenata u polaznom uzorku sirovine D ( $D_0$ )

Uzorak $D_0$			
Element	Sadržaj / mas. %	Element	Sadržaj / mas. %
Cu	9,52	Cd	0,0009
Fe	10,07	Sb	0,15
S	11,0	As	3,44
Zn	0,18	$\text{SiO}_2$	49,34
Pb	0,006	$\text{Al}_2\text{O}_3$	7,67
Ni	0,0005	Ostalo	8,62
$\Sigma$			<b>100,00</b>

Rezultati hemijske analize uzorka sirovine D pokazali su da je ovaj koncentrat nosilac najvećeg jalovinskog balasta jer je sadržaj jalovinskih minerala skoro 50 %. Od svih koncentrata u koncentratu ima najmanje bakra (ispod 10 %), a takođe su i sadržaji železa i sumpora oko 10 %. Ono što je najnepovoljnije je sadržaj arsena, koji u ovom uzorku iznosi 3,44 %, što je skoro sedam puta više od maksimalno dozvoljene količine za pirometaluršku proizvodnju bakra iz sulfidnih ruda i koncentrata. Zbog toga se ovaj koncentrat sam po sebi predstavlja nestandardni koncentrat, koji je zbog visokog sadržaja As uzet u razmatranje mogućnosti smanjenja sadržaja ove štetne primese.

### 7.4.3 Rezultati EDXRF analize

Na slici 53 prikazan je EDXRF spektar polaznog uzorka rudne sirovine D ( $D_0$ ). U uzorku je detektovano prisustvo železa, bakra, sumpora, cinka, arsena i silicijuma, čime su u velikoj meri potvrđeni rezultati hemijske analize.



Slika 53. EDXRF spektar polaznog uzorka rudne sirovine D ( $D_0$ ) (masa uzorka 0,5 g; vreme merenja 300 s; XRT Rh; 40 kV, 0,8mA)

### 7.4.4 Rezultati kvantitativne mineraloške analize

Na osnovu dobijenih kvalitativnih mineraloških analiza u uzorku sirovine  $D_0$  utvrđen je sledeći mineralni sastav: halkopirit, enargit, tenantit, sfalerit, galenit, hezlevudit, grinokit i stibnit. Minerali jalovine su: kvarc, korund i olivini. Orjentacioni kvantitativni mineraloški sastav je prikazan u tabeli 29.

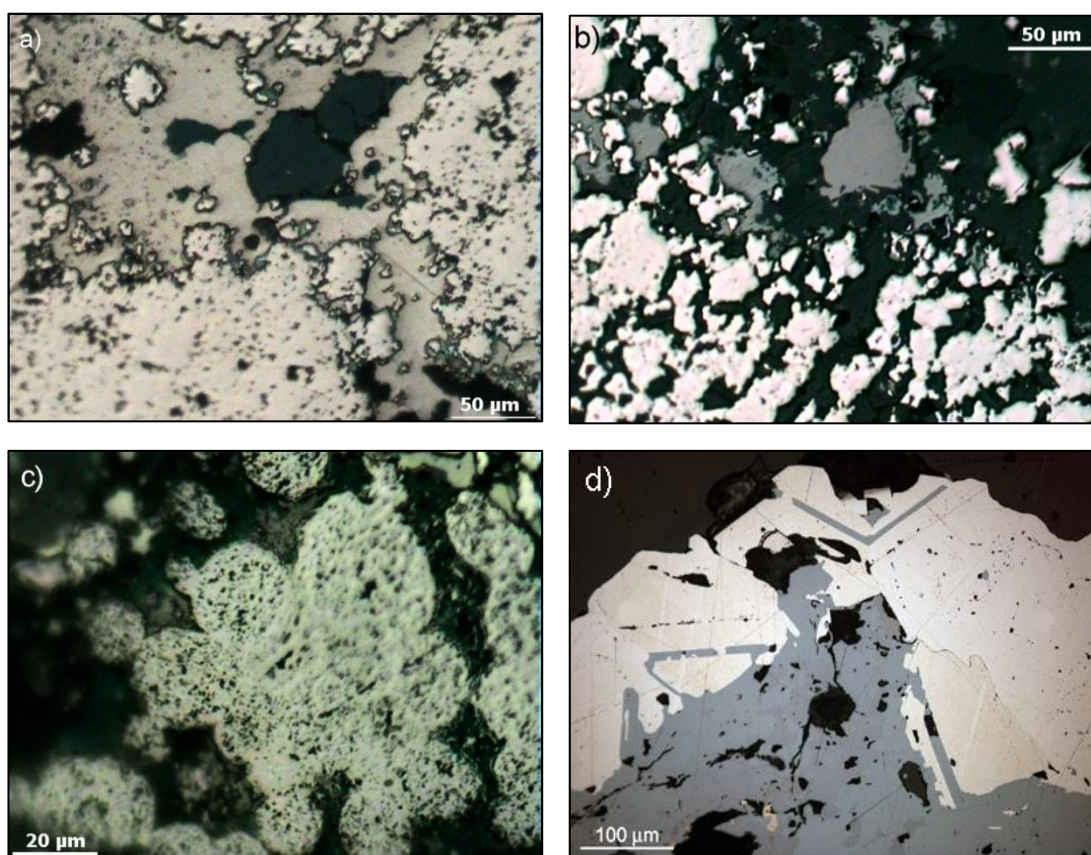
Tabela 29. Orjentacioni kvantitativni mineraloški sastav sirovine D (u %)

MINERAL	Hem. formula	SADRŽAJ / mas. %
Halkopirit	$\text{CuFeS}_2$	16,35
Enargit	$\text{Cu}_3\text{AsS}_4$	9,05
Tenantit	$\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$	8,48
Sfalerit	$\text{ZnS}$	0,268
Galenit	$\text{PbS}$	0,00693
Hezlevudit	$\text{Ni}_3\text{S}_2$	0,00068
Grinokit	$\text{CdS}$	0,00116
Stibnit	$\text{Sb}_2\text{S}_3$	0,21
Jalovina	$\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, (\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$	65,63
<b>UKUPNO</b>		<b>100,00</b>



### 7.4.5 Rezultati optičke mikroskopije

Na slici 54 prikazane su mikrostrukturne fotografije polaznog uzorka rudne sirovine D ( $D_0$ ).



Slika 54. Optička mikroskopija uzorka rudne sirovine  $D_0$

(„Sunđerasti“ agregati pirita sa cementom od halkopirita (žuto) (a); miks zrna pirita (svetlo) i enargita (sivo)(b); bakterioidni pirit (crno) (c); vena enargita (sivo) i pirita (svetložuto) sa uklopcima halkopirita (tamnožuto). Odbijena svetlost, vazduh, II N)

Optičkom mikroskopijom uzorka rudne sirovine  $D_0$  utvrđeno je postojanje sunđerastih agregata pirita sa cementom od halkopirita, miks zrna pirita i enargita, kao i pirita sa uklopcima halkopirita, čime je potvrđeno dobro slaganje sa rezultatima rentgenske analize, gde su u polaznom uzorku detektovani enargit, tenantit i halkopirit.

## 7.5 Rezultati termodinamičke analize procesa oksidacije koncentrata bakra

Termodinamička analiza obuhvatala je konstrukciju dijagrama stabilnosti faza (PSD dijagrami) u Me-S-O sistemima karakterističnim za nestandardne koncentrate bakra i određivanje ravnotežnog sastava za ispitivane koncentrate tj. šaržu, pri različitim molskim odnosima gasa i šarže, kako bi se ispitalo ponašanje komponenata pri nepotpunom i potpunom prženju, a u cilju utvrđivanja optimalnog odnosa gasa i šarže pri kojima se dobijaju željeni produkti oksidacionog prženja.

Svi proračuni izvedeni su primenom podataka iz termodinamičke baze programa "HSC Chemistry 6".

### 7.5.1 Rezultati određivanja stabilnosti faza u Me – S – O sistemima

Određivanje stabilnosti faza podrazumevalo je konstrukciju dijagrama stabilnosti faza (PSD dijagrami) u Me-S-O sistemima ( $Me = Cu, Fe, Pb, Hg, Zn, Cd, Ni, As, Sb$ ) karakterističnim za nestandardne koncentrate bakra, kao funkcije  $\log pSO_2(g) = f(\log pO_2(g))$  i  $pSO_2(g) = f(T)$ , identifikovanje mogućih reakcija u sistemu i termodinamičko određivanje teorijskog mehanizma procesa oksidacionog prženja.

Na dijagramima stabilnosti faza u ispitivanim Me-S-O sistemima, ucrtane su izobare za oblast parcijalnih pritisaka  $SO_2$  između 1 bar ( $\log pSO_2(g) = 0$ ) i  $10^{-4}$  bar ( $\log pSO_2(g) = -4$ ) i vrednost pritiska  $O_2(g)$  od 0,1 bar ( $\log pO_2(g) = -1$ ), koje odgovaraju industrijskim vrednostima parcijalnih pritisaka  $SO_2$  i  $O_2$  gasa, tako da su unutar te oblasti definisani teorijski mehanizmi procesa oksidacionog prženja.

#### 7.5.1.1 Termodinamička analiza i stabilnost faza u Cu – S – O sistemu

Za proračun dijagrama stabilnosti faza u Cu-S-O sistemu definisane su sledeće stabilne kondenzovane faze koje se mogu stvoriti tokom procesa oksidacionog prženja:

- oksidi:  $CuO, Cu_2O$ ,

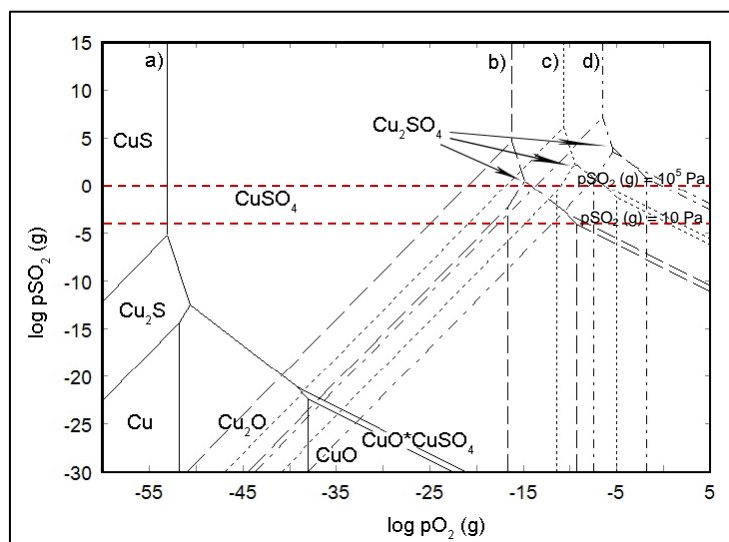
- sulfidi:  $CuS, Cu_2S$ ,

- sulfati:  $CuSO_4, Cu_2SO_4$ ,

- oksisulfati:  $\text{CuO}\cdot\text{CuSO}_4$ ,

- metal:  $\text{Cu}$ .

Na slici 55 prikazan je dijagram stabilnosti faza u  $\text{Cu-S-O}$  sistemu na temperaturama  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $450\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $650\text{ }^\circ\text{C}$  i  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , kao zavisnost  $\log p\text{SO}_2(\text{g}) = f(\log p\text{O}_2(\text{g}))$ .



Slika 55. Dijagram stabilnosti faza u  $\text{Cu-S-O}$  sistemu na  $25\text{ }^\circ\text{C}$  (a),  $450\text{ }^\circ\text{C}$  (b),  $650\text{ }^\circ\text{C}$  (c) i  $900\text{ }^\circ\text{C}$  (d) kao zavisnost  $\log p\text{SO}_2 = f(\log p\text{O}_2)$

Sa dijagrama stabilnosti faza zapaža se da je na  $450\text{ }^\circ\text{C}$  stabilna faza  $\text{CuSO}_4$ , tako da reakcioni mehanizam na ovoj temperaturi prati oksidaciju  $\text{CuS}$  do  $\text{CuSO}_4$ . Na  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , pri višim vrednostima  $p\text{SO}_2(\text{g})$ , stabilna faza je  $\text{CuSO}_4$ , dok se pri nižim vrednostima  $p\text{SO}_2(\text{g})$  kao krajnji produkti prženja mogu očekivati  $\text{CuO}\cdot\text{CuSO}_4$ , odnosno  $\text{CuO}$  (pri  $p\text{SO}_2(\text{g}) = 10\text{ Pa}$ ). Na  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , u celom ispitivanom intervalu parcijalnih pritisaka  $\text{SO}_2$  gasa, stabilna faza je  $\text{CuO}$ .

Na osnovu dijagrama stabilnosti faza, predložene su moguće reakcije u  $\text{Cu-S-O}$  sistemu i za njih izračunate vrednosti promene Gibsove energije na temperaturama  $450\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $650\text{ }^\circ\text{C}$  i  $900\text{ }^\circ\text{C}$  (tabela 30).

Tabela 30. Moguće reakcije u Cu – S – O sistemu i vrednosti  $\Delta G_T^0$  za reakcije na 450 °C, 650 °C i 900 °C

Reakcija	$\Delta G_T^0 / J mol^{-1}$		
	450 °C	650 °C	900 °C
$2CuS + O_2(g) = Cu_2S + SO_2(g)$	-273089	-289610	-307072
$Cu_2S + 1,5O_2(g) = Cu_2O + SO_2(g)$	-361718	-315755	-261605
$0,5Cu_2O + 0,75O_2(g) + SO_2(g) = CuSO_4$	-288184	-147364	-5810
$Cu_2S + O_2(g) = 2Cu + SO_2(g)$	-213874	-199965	-178399
$2Cu + 0,5O_2(g) = Cu_2O$	-147844	-115789	-83205
$Cu_2O + O_2(g) + SO_2(g) = CuO \cdot CuSO_4$	-344319	-183655	-23152
$0,5CuO \cdot CuSO_4 + 0,25O_2(g) + 0,5SO_2(g) \rightarrow CuSO_4$	-116024	-55536	-5766
$Cu_2O + 0,5O_2(g) = 2CuO$	-108310	-63980	-20439
$2CuO + 0,5O_2(g) + SO_2(g) = CuO \cdot CuSO_4$	-236009	-119675	-2713

Na osnovu dijagrama stabilnosti faza, i reakcija prikazanih u tabeli 30, teorijski reakcioni mehanizam procesa oksidacije Cu-S-O sistema, mogao bi se predstaviti sledećim reakcionim putanjama:

**- na 450 °C**

- $CuS \rightarrow Cu_2S \rightarrow Cu_2O \rightarrow CuSO_4$  ( $p_{SO_2}(g) = 10^5$  Pa)
- $CuS \rightarrow Cu_2S \rightarrow Cu \rightarrow Cu_2O \rightarrow CuO \cdot CuSO_4 \rightarrow CuSO_4$  ( $p_{SO_2}(g) = 10$  Pa)

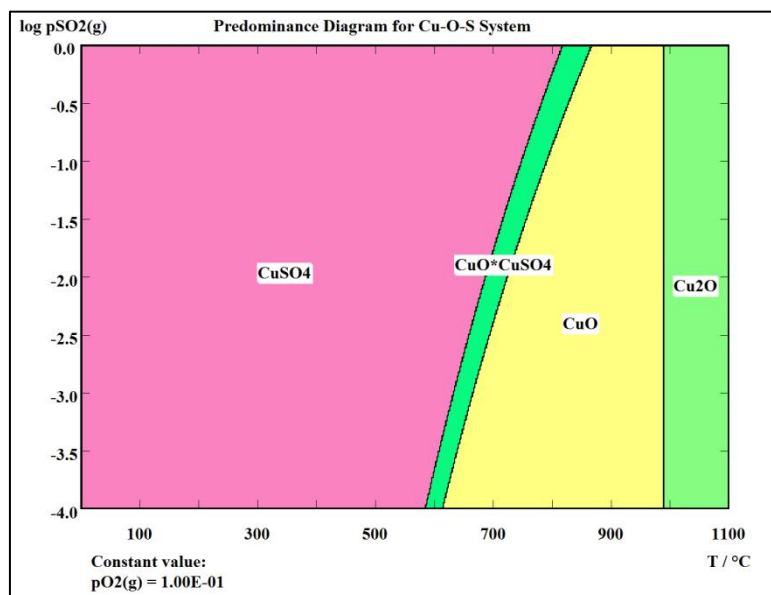
**- na 650 °C**

- $CuS \rightarrow Cu_2S \rightarrow Cu_2O \rightarrow CuSO_4$  ( $p_{SO_2}(g)=10^5$  Pa)
- $CuS \rightarrow Cu_2S \rightarrow Cu \rightarrow Cu_2O \rightarrow CuSO_4$
- $CuS \rightarrow Cu_2S \rightarrow Cu \rightarrow Cu_2O \rightarrow CuO \cdot CuSO_4 \rightarrow CuSO_4$
- $CuS \rightarrow Cu_2S \rightarrow Cu \rightarrow Cu_2O \rightarrow CuO \rightarrow CuO \cdot CuSO_4 \rightarrow CuSO_4$
- $CuS \rightarrow Cu_2S \rightarrow Cu \rightarrow Cu_2O \rightarrow CuO \rightarrow CuO \cdot CuSO_4$
- $CuS \rightarrow Cu_2S \rightarrow Cu \rightarrow Cu_2O \rightarrow CuO$  ( $p_{SO_2}(g)=10$  Pa)

**- na 900 °C**

- $CuS \rightarrow Cu_2S \rightarrow Cu \rightarrow Cu_2O \rightarrow CuO$  ( $p_{SO_2}(g) = 10^5 \div 10$  Pa)

Na slici 56 prikazan je ravnotežni dijagram stabilnosti kondenzovanih faza u sistemu Cu-S-O u funkciji temperature i pritiska  $SO_2$  gasa.



Slika 56. Dijagram stabilnosti faza u Cu-S-O sistemu kao zavisnost  $\log pSO_2(g) = f(T)$ , pri konstantnom pritisku kiseonika od 0,1 bar

Sa dijagrama prikazanog na slici 56 zapaža se da je na nižim temperaturama stabilna faza  $CuSO_4$ . Sa porastom temperature prženja iznad  $580\text{ }^\circ\text{C}$  moguća je pojava oksisulfata  $CuO \cdot CuSO_4$ , čija oblast stabilnosti nije široka, tako da se već na  $620\text{ }^\circ\text{C}$  može očekivati raspadanje oksisulfata i stvaranje oksida  $CuO$ . Za dalju oksidaciju do višeg oksida  $Cu_2O$  potrebno je zagrevanje do skoro  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

Prikazana termodinamička analiza ukazuje da oksidacijom  $CuS$  u atmosferi vazduha prvo dolazi do stvaranja bakar-sulfata i bakar oksisulfata. Direktna transformacija  $CuS$  u  $CuO$  nije moguća jer na konstruisanim dijagramima stabilnosti faza ne postoji zajednička linija za polja  $CuS$  i  $CuO$ . Takođe, sa porastom temperature širi se polje stabilnosti  $CuO$  i  $Cu$ .

### 7.5.1.2 Termodinamička analiza i stabilnost faza u Fe – S – O sistemu

Za proračun dijagrama stabilnosti faza u Fe-S-O sistemu definisane su sledeće stabilne kondenzovane faze koje se mogu stvoriti tokom procesa oksidacionog prženja:

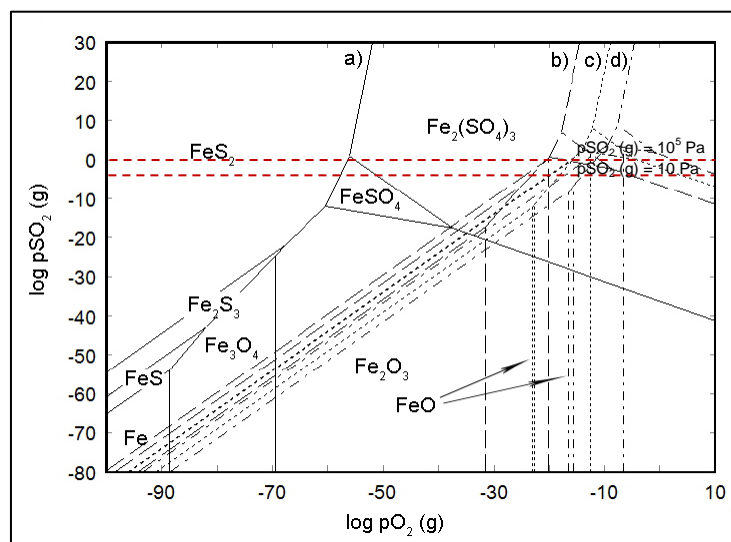
- oksidi:  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,

- sulfidi:  $FeS$ ,  $Fe_2S_3$ ,  $FeS_2$ ,

- sulfati:  $FeSO_4$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,

- metal: Fe.

Na slici 57 prikazan je dijagram stabilnosti faza u Fe–S–O sistemu na temperaturama 25 °C, 450 °C, 650 °C i 900 °C, kao zavisnost  $\log p_{\text{SO}_2}(\text{g}) = f(\log p_{\text{O}_2}(\text{g}))$ .



Slika 57. Dijagram stabilnosti faza u Fe-S-O sistemu na 25 °C (a), 450 °C (b), 650 °C (c) i 900 °C (d) kao zavisnost  $\log p_{\text{SO}_2} = f(\log p_{\text{O}_2})$

Sa dijagrama prikazanog slikom 57 može se zapaziti da je na temperaturama do 450 °C stabilna faza  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  i da reakcioni mehanizam na ovoj temperaturi prati oksidaciju  $\text{FeS}_2$  preko oksida železa, do nižeg i višeg sulfata. Na 650 °C i 900 °C termodinamički stabilna faza je  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , koja prati transformaciju viših u niže sulfide, a koji se dalje transformišu do krajnjeg oksida  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Na osnovu dijagrama stabilnosti faza, predložene su moguće reakcije u Fe-S-O sistemu i za njih izračunate vrednosti promene Gibsove energije na temperaturama 450 °C, 650 °C i 900 °C (tabela 31).

Tabela 31. Moguće reakcije u Fe – S – O sistemu  
i vrednosti  $\Delta G_T^0$  za reakcije na 450 °C, 650 °C i 900 °C

Reakcija	$\Delta G_T^0 / J mol^{-1}$		
	450 °C	650 °C	900 °C
$FeS_2 + 2,667O_2(g) = 0,333Fe_3O_4 + 2SO_2(g)$	-753891	-743857	-732132
$Fe_3O_4 + 0,25O_2(g) = 1,5Fe_2O_3$	-70095	-55012	-36380
$0,5Fe_2O_3 + 0,25O_2(g) + SO_2(g) = FeSO_4$	-61038	-18104	-34919
$2FeSO_4 + O_2(g) + SO_2(g) = Fe_2(SO_4)_3$	-148911	-71473	24856
$2FeS_2 + O_2(g) = Fe_2S_3 + SO_2(g)$	-282195	-283978	-280737
$Fe_2S_3 + 4,333O_2(g) = 0,667Fe_3O_4 + 3SO_2(g)$	-1225587	-1203737	-1183527
$Fe_2O_3 + 1,5O_2(g) + 3SO_2(g) = Fe_2(SO_4)_3$	-270986	-107681	94694
$Fe_2S_3 + O_2(g) = 2FeS + SO_2(g)$	-253420	-278263	-314760
$FeS + 1,667O_2(g) = 0,333Fe_3O_4 + SO_2(g)$	-486083	-462737	-434384
$FeS_2 + O_2(g) = FeS + SO_2(g)$	-267808	-281120	-297749

Na osnovu dijagrama stabilnosti faza, i reakcija prikazanih u tabeli 31, teorijski reakcioni mehanizam procesa oksidacije Fe-S-O sistema, mogao bi se predstaviti sledećim reakcionim putanjama:

**- na 450 °C**

- $FeS_2 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow FeSO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3$  (pSO<sub>2</sub>(g) = 10<sup>5</sup> Pa)
- $FeS_2 \rightarrow Fe_2S_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow FeSO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3$
- $FeS_2 \rightarrow Fe_2S_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3$  (pSO<sub>2</sub>(g) = 10 Pa)

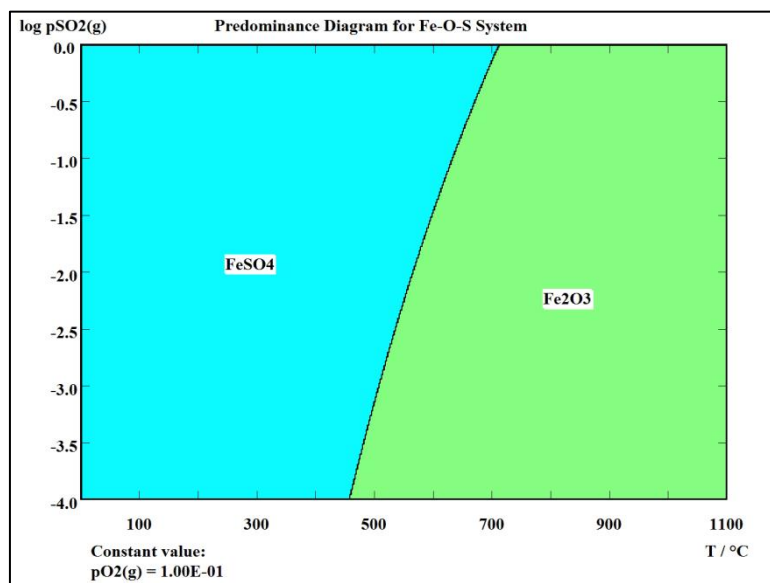
**- na 650 °C**

- $FeS_2 \rightarrow Fe_2S_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$  (pSO<sub>2</sub>(g) = 10<sup>5</sup> Pa)
- $FeS_2 \rightarrow Fe_2S_3 \rightarrow FeS \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$  (pSO<sub>2</sub>(g) = 10 Pa)

**- na 900 °C**

- $FeS_2 \rightarrow FeS \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$  (pSO<sub>2</sub>(g) = 10<sup>5</sup> ÷ 10 Pa)

Na slici 58 prikazan je ravnotežni dijagram stabilnosti kondenzovanih faza u sistemu Fe-S-O u funkciji temperature i pritiska SO<sub>2</sub> gasa.



Slika 58. Dijagram stabilnosti faza u Fe-S-O sistemu kao zavisnost  $\log p_{SO_2}(g) = f(T)$ , pri konstantnom pritisku kiseonika od 0,1 bar

Sa dijagrama na slici 58 može se zapaziti da je do 455 °C stabilna faza FeSO<sub>4</sub>, da bi pri oksidacionom prženju na temperaturama višim od 455 °C u Fe-S-O sistemu kao stabilna faza egzistira Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 7.5.1.3 Termodinamička analiza i stabilnost faza u Pb – S – O sistemu

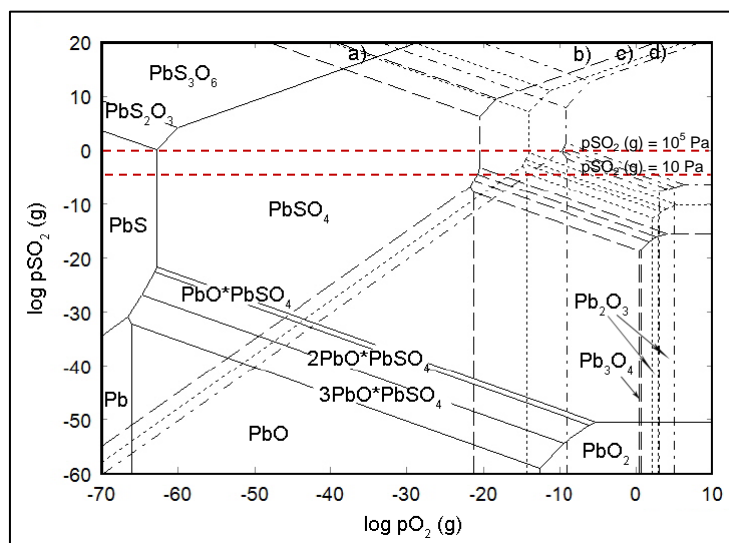
Za proračun dijagrama stabilnosti faza u Pb-S-O sistemu definisane su sledeće stabilne kondenzovane faze koje se mogu stvoriti tokom procesa oksidacionog prženja:

- oksidi:  $PbO$ ,  $PbO_2$ ,  $Pb_2O_3$ ,  $Pb_3O_4$ ,
- sulfidi:  $PbS$ ,
- oksisulfidi:  $PbS_2O_3$ ,  $PbS_3O_6$ ,
- sulfati:  $PbSO_4$ ,
- oksisulfati:  $PbO \cdot PbSO_4$ ,  $2PbO \cdot PbSO_4$ ,  $3PbO \cdot PbSO_4$ ,

*Metal: Pb*

Na slici 59 prikazan je dijagram stabilnosti faza u Pb–S–O sistemu na temperaturama 25 °C, 450 °C, 650 °C i 900 °C, kao zavisnost  $\log p_{SO_2}(g) = f(\log p_{O_2}(g))$ .





Slika 59. Dijagram stabilnosti faza u Pb-S-O sistemu na 25 °C (a), 450 °C (b), 650 °C (c) i 900 °C (d) kao zavisnost  $\log p\text{SO}_2 = f(\log p\text{O}_2)$

Sa prikazanog dijagrama može se utvrditi da je na temperaturama do 650 °C termodinamički stabilna faza  $\text{PbSO}_4$ . Na temperaturi od 900 °C, pri višim vrednostima  $p\text{SO}_2(\text{g})$ , stabilna faza je  $\text{PbSO}_4$ , međutim sa sniženjem vrednosti  $p\text{SO}_2(\text{g})$ , pri  $p\text{O}_2(\text{g}) = 10^4 \text{ Pa}$ , stabilna faza postaju oksisulfati olova.

Na osnovu dijagrama stabilnosti faza, predložene su moguće reakcije u Pb-S-O sistemu i za njih izračunate vrednosti promene Gibsove energije na temperaturama 450 °C, 650 °C i 900 °C (tabela 32).

Tabela 32. Moguće reakcije u Pb – S – O sistemu i vrednosti  $\Delta G_T^0$  za reakcije na 450 °C, 650 °C i 900 °C

Reakcija	$\Delta G_T^0 / \text{J mol}^{-1}$		
	450 °C	650 °C	900 °C
$\text{PbS} + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{PbSO}_4$	-566252	-497031	-413745
$\text{PbS} + 1,75\text{O}_2(\text{g}) = 0,5(\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4) + 0,5\text{SO}_2(\text{g})$	-473204	-430800	-379303
$0,5(\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4) + 0,25\text{O}_2(\text{g}) + 0,5\text{SO}_2(\text{g}) = \text{PbSO}_4$	-93048	-66231	-34442
$\text{PbS} + 1,667\text{O}_2(\text{g}) = 0,333(2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4) + 0,667\text{SO}_2(\text{g})$	-438880	-404717	-363199
$(2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4) + 0,25\text{O}_2(\text{g}) + 0,5\text{SO}_2(\text{g}) = 1,5(\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4)$	-102971	-78249	-48314
$\text{PbS} + 1,625\text{O}_2(\text{g}) = 0,25(3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4) + 0,75\text{SO}_2(\text{g})$	-420164	-390225	-353772
$(3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4) + 0,167\text{O}_2(\text{g}) + 0,333\text{SO}_2(\text{g}) = 1,333(2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4)$	-74866	-57969	-37706
$\text{PbS} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{Pb} + \text{SO}_2(\text{g})$	-209445	-212811	-216740
$4 \text{Pb} + 2,5\text{O}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) = 3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$	-842875	-709655	-548127
$\text{Pb} + 0,5\text{O}_2(\text{g}) = \text{PbO}$	-146920	-126814	-102595
$4\text{PbO} + 0,5\text{O}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) = 3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$	-255195	-202401	-137745

Na osnovu dijagrama stabilnosti faza, i reakcija prikazanih u tabeli 32, teorijski reakcioni mehanizam procesa oksidacije Pb-S-O sistema, mogao bi se predstaviti sledećim reakcionim putanjama:

**- na 450 °C**

1.  $\text{PbS} \rightarrow \text{PbSO}_4$  ( $p_{\text{SO}_2(\text{g})} = 10^5 \text{ Pa}$ )
2.  $\text{PbS} \rightarrow \text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4$  ( $p_{\text{SO}_2(\text{g})} = 10 \text{ Pa}$ )

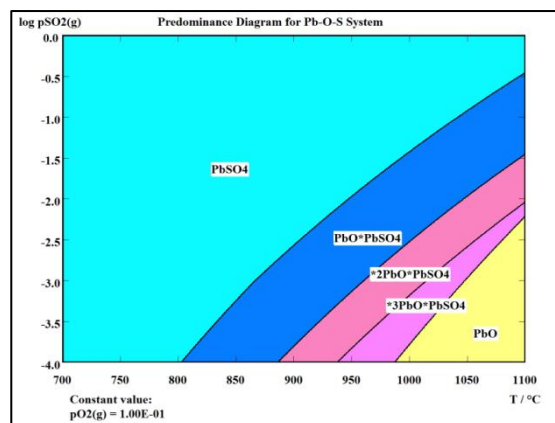
**- na 650 °C**

1.  $\text{PbS} \rightarrow \text{PbSO}_4$  ( $p_{\text{SO}_2(\text{g})} = 10^5 \text{ Pa}$ )
2.  $\text{PbS} \rightarrow \text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4$
3.  $\text{PbS} \rightarrow 2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4$
4.  $\text{PbS} \rightarrow 3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \rightarrow 2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4$
5.  $\text{PbS} \rightarrow \text{Pb} \rightarrow 3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \rightarrow 2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$   
 $\rightarrow \text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4$  ( $p_{\text{SO}_2(\text{g})} = 10 \text{ Pa}$ )

**- na 900 °C**

1.  $\text{PbS} \rightarrow \text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4$  ( $p_{\text{SO}_2(\text{g})} = 10^5 \text{ Pa}$ )
2.  $\text{PbS} \rightarrow 2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4$
3.  $\text{PbS} \rightarrow \text{Pb} \rightarrow 3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \rightarrow 2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$
4.  $\text{PbS} \rightarrow \text{Pb} \rightarrow \text{PbO} \rightarrow 3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \rightarrow 2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$  ( $p_{\text{SO}_2(\text{g})} = 10 \text{ Pa}$ )

Na slici 60 prikazan je ravnotežni dijagram stabilnosti kondenzovanih faza u sistemu Pb-S-O u funkciji temperature i parcijalnog pritiska  $\text{SO}_2$  gasa.



Slika 60. Dijagram stabilnosti faza u Pb-S-O sistemu kao zavisnost  $\log p_{\text{SO}_2(\text{g})} = f(T)$ , pri konstantnom parcijalnom pritisku kiseonika od 0,1 bar

Sa dijagrama prikazanog na slici 60 primećuje se da je na temperaturama do oko 800 °C stabilna faza PbSO<sub>4</sub>. Sa porastom temperature prženja moguća je pojava oksisulfata (PbO·PbSO<sub>4</sub>, 2PbO·PbSO<sub>4</sub> i 3PbO·PbSO<sub>4</sub>), dok su za dobijanje PbO potrebne vrlo visoke temperature prženja (iznad 950 °C ako je pSO<sub>2</sub>(g) = 10<sup>4</sup> Pa).

Prikazana termodinamička analiza ukazuje da oksidacijom PbS u atmosferi vazduha prvo dolazi do stvaranja olovo-sulfata i olovo oksisulfata. Direktna transformacija PbS u PbO nije moguća jer na konstruisanim dijagramima stabilnosti faza ne postoji zajednička linija za polja PbS i PbO. Takođe, sa porastom temperature širi se polje stabilnosti PbO i Pb, tako da stvaranje PbO, kao i tečnog olova, postaje moguće tek na visokim temperaturama oksidacije (iznad 900 °C).

#### 7.5.1.4 Termodinamička analiza i stabilnost faza u Hg – S – O sistemu

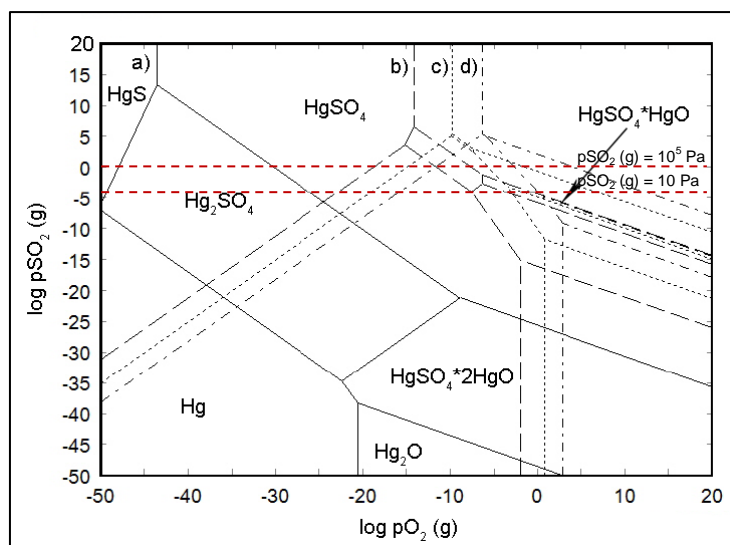
Za proračun dijagrama stabilnosti faza u Hg-S-O sistemu definisane su sledeće stabilne kondenzovane faze koje se mogu stvoriti tokom procesa oksidacionog prženja:

- sulfidi: HgS
- sulfati: HgSO<sub>4</sub>, Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- oksisulfati: HgSO<sub>4</sub>·HgO, HgSO<sub>4</sub>·2HgO
- metal: Hg

Na slici 61 prikazan je dijagram stabilnosti faza u Hg–S–O sistemu na temperaturama 25 °C, 450 °C, 650 °C i 900 °C, kao zavisnost log pSO<sub>2</sub> (g) = f (log pO<sub>2</sub> (g)).

Sa prikazanog dijagrama može se utvrditi da je na temperaturama do 450 °C termodinamički stabilna faza HgSO<sub>4</sub> pri višim vrednostima pSO<sub>2</sub>(g), odnosno oksisulfat HgO·HgSO<sub>4</sub>, pri nižim vrednostima pSO<sub>2</sub>(g). Na 650 °C, u celom ispitivanom intervalu parcijalnih pritisaka SO<sub>2</sub>(g) stabilnu fazu čini oksisulfat HgO·HgSO<sub>4</sub>. Daljim zagrevanjem, na 900 °C pri višim vrednostima pSO<sub>2</sub>(g) u Hg-S-O sistemu i dalje je stabilan oksisulfat HgO·HgSO<sub>4</sub>, dok se pri nižim pritiscima SO<sub>2</sub>(g) HgS direktno oksiduje do Hg. Sa porastom temperature dolazi do širenja oblasti stabilnosti Hg i HgO, dok se oblasti Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 2HgO·HgSO<sub>4</sub> sužavaju tako da na povišenim temperaturama više ne postoje oblasti njihove stabilnosti. Na 650 °C javlja se niži oksisulfat

$\text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4$ . U sistemu Hg-S-O nije moguća oksidacija HgS do HgO jer ne postoje zajedničke linije ravnoteže za ove dve faze.



Slika 61. Dijagram stabilnosti faza u Hg-S-O sistemu na 25 °C (a), 450 °C (b), 650 °C (c) i 900 °C (d) kao zavisnost  $\log p\text{SO}_2 = f(\log p\text{O}_2)$

Na osnovu dijagrama stabilnosti faza, predložene su moguće reakcije u Hg-S-O sistemu i za njih izračunate vrednosti promene Gibsove energije na temperaturama 450 °C, 650 °C i 900 °C (tabela 33).

Tabela 33. Moguće reakcije u Hg – S – O sistemu i vrednosti  $\Delta G_T^0$  za reakcije na 450 °C, 650 °C i 900 °C

Reakcija	$\Delta G_T^0 / \text{J mol}^{-1}$		
	450 °C	650 °C	900 °C
$\text{HgS} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{Hg} + \text{SO}_2(\text{g})$	-259684	-263847	-265732
$2 \text{Hg} + \text{O}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) = \text{Hg}_2\text{SO}_4$	-158617	-84511	4012
$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) = 2\text{HgSO}_4$	-104382	-76522	-45550
$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{O}_2(\text{g}) = \text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4$	-43641	-64947	-92353
$\text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4 + 0,5\text{O}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) = 2\text{HgSO}_4$	-60742	-11574	46803
$1,5\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{O}_2(\text{g}) = (2\text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4) + 0,5\text{SO}_2(\text{g})$	-25215	-53405	-88261
$(2\text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4) + 0,25\text{O}_2(\text{g}) + 0,5\text{SO}_2(\text{g}) = 1,5(\text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4)$	-40246	-44016	-50269
$3\text{Hg} + 2\text{O}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) = 2\text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4$	-263141	-180172	-82242
$2\text{Hg} + 1,5\text{O}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) = \text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4$	-202258	-149459	-88341

Na osnovu dijagrama stabilnosti faza, i reakcija prikazanih u tabeli 33, teorijski reakcioni mehanizam procesa oksidacije Hg-S-O sistema, mogao bi se predstaviti

sledećim reakcionim putanjama:

- na 450 °C

1.  $\text{HgS} \rightarrow \text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HgSO}_4$  ( $p_{\text{SO}_2(\text{g})} = 10^5 \text{ Pa}$ )
2.  $\text{HgS} \rightarrow \text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4 \rightarrow \text{HgSO}_4$
3.  $\text{HgS} \rightarrow \text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4 \rightarrow \text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4 \rightarrow \text{HgSO}_4$
4.  $\text{HgS} \rightarrow \text{Hg} \rightarrow 2\text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4 \rightarrow \text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4$  ( $p_{\text{SO}_2(\text{g})} = 10 \text{ Pa}$ )

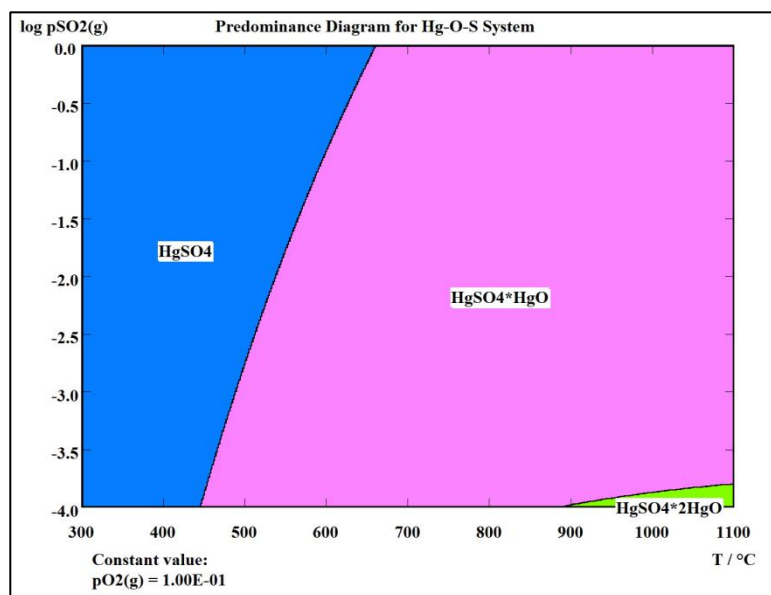
- na 650 °C

1.  $\text{HgS} \rightarrow \text{Hg} \rightarrow \text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4$  ( $p_{\text{SO}_2(\text{g})} = 10^5 \text{ Pa}$ )
2.  $\text{HgS} \rightarrow \text{Hg} \rightarrow 2\text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4 \rightarrow \text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4$  ( $p_{\text{SO}_2(\text{g})} = 10 \text{ Pa}$ )

- na 900 °C

1.  $\text{HgS} \rightarrow \text{Hg} \rightarrow \text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4$  ( $p_{\text{SO}_2(\text{g})} = 10^5 \text{ Pa}$ )
2.  $\text{HgS} \rightarrow \text{Hg}$  ( $p_{\text{SO}_2(\text{g})} = 10 \text{ Pa}$ )

Na slici 62 prikazan je ravnotežni dijagram stabilnosti kondenzovanih faza u sistemu Hg-S-O u funkciji temperature i parcijalnog pritiska  $\text{SO}_2$  gasa.



Slika 62. Dijagram stabilnosti faza u Hg-S-O sistemu kao zavisnost  $\log p_{\text{SO}_2(\text{g})} = f(T)$ , pri konstantnom pritisku kiseonika od 0,1 bar

Na dijagramu prikazanom na slici 62, zapaža se da je na temperaturi do 450 °C stabilna faza  $\text{HgSO}_4$ . U temperaturnom intervalu 650 – 900 °C, stabilna faza je oksisulfat  $\text{HgO}\cdot\text{HgSO}_4$ , nakon čega on daljim zagrevanjem na povišenim temperaturama u atmosferi vazduha oksiduje do višeg oksisulfata  $2\text{HgO}\cdot\text{HgSO}_4$ .

Na osnovu prethodne termodinamičke analize može se zaključiti da oksidacijom  $\text{HgS}$  u atmosferi vazduha živa-sulfid  $\text{HgS}$  prvo prelazi u metal  $\text{Hg}$ . Dužim prženjem u atmosferi vazduha moguća je dalja oksidacija  $\text{Hg}$  i stvaranje živinih sulfata.

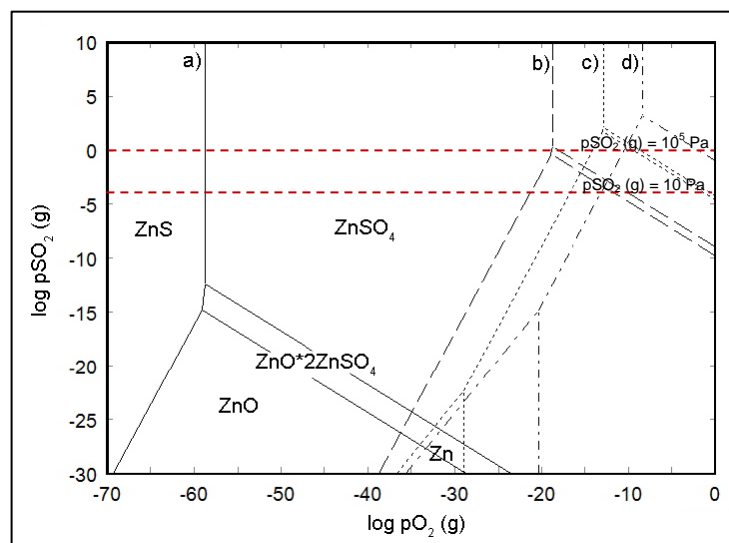
### 7.5.1.5 Termodinamička analiza i stabilnost faza u Zn – S – O sistemu

Za proračun dijagrama stabilnosti faza u Zn-S-O sistemu definisane su sledeće stabilne kondenzovane faze koje se mogu stvoriti tokom procesa oksidacionog prženja:

- sulfidi:  $\text{ZnS}$
- sulfati:  $\text{ZnSO}_4$
- oksisulfati:  $\text{ZnO}\cdot 2\text{ZnSO}_4$
- oksidi:  $\text{ZnO}$
- metal:  $\text{Zn}$

Na slici 63 prikazan je dijagram stabilnosti faza u Zn–S–O sistemu na temperaturama 25 °C, 450 °C, 650 °C i 900 °C, kao zavisnost  $\log p\text{SO}_2(\text{g}) = f(\log p\text{O}_2(\text{g}))$ .

Sa dijagrama se zapaža da je na 450 °C stabilna faza  $\text{ZnSO}_4$ , i to u celom ispitivanom opsegu vrednosti parcijalnih pritisaka  $\text{SO}_2(\text{g})$ , s tim što oksidacija  $\text{Zn}$  pri nižim pritiscima ide preko obrazovanja oksida i oksisulfata, dok pri višim pritiscima oksidacija ide direktno sa sulfida na oksisulfatnu fazu. Na 650 °C pri višim vrednostima  $p\text{SO}_2(\text{g})$  stabilna faza je još uvek  $\text{ZnSO}_4$ , da bi se sa smanjenjem  $p\text{SO}_2(\text{g})$  kao stabilna faza mogao očekivati oksisulfat  $\text{ZnO}\cdot\text{ZnSO}_4$ . Na 900 °C pri višim pritiscima  $\text{SO}_2(\text{g})$  stabilna faza je  $\text{ZnSO}_4$ , dok se pri nižim pritiscima u sistemu može očekivati oksid  $\text{ZnO}$ .



Slika 63. Dijagram stabilnosti faza u Zn-S-O sistemu na 25 °C (a), 450 °C (b), 650 °C (c) i 900 °C (d) kao zavisnost  $\log p\text{SO}_2 = f(\log p\text{O}_2)$

Na osnovu dijagrama stabilnosti faza, predložene su moguće reakcije u Zn-S-O sistemu i za njih izračunate vrednosti promene Gibsove energije na temperaturama 450 °C, 650 °C i 900 °C (tabela 34).

Tabela 34. Moguće reakcije u Zn – S – O sistemu i vrednosti  $\Delta G_T^0$  za reakcije na 450 °C, 650 °C i 900 °C

Reakcija	$\Delta G_T^0 / \text{J mol}^{-1}$		
	450 °C	650 °C	900 °C
$\text{ZnS} + 1,833\text{O}_2(\text{g}) = 0,333\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4 + 0,333\text{SO}_2(\text{g})$	-479415	-428061	-364785
$0,333\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4 + 0,167\text{O}_2(\text{g}) + 0,333\text{SO}_2(\text{g}) = \text{ZnSO}_4$	-41575	-25063	-8775
$\text{ZnS} + 1,5\text{O}_2(\text{g}) = \text{ZnO} + \text{SO}_2(\text{g})$	-388939	-373261	-353719
$3\text{ZnO} + \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{SO}_2(\text{g}) = \text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$	-271426	-164400	-33199
$\text{ZnS} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{Zn} + \text{SO}_2(\text{g})$	-111218	-117279	-124741
$3\text{Zn} + 2,5\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{SO}_2(\text{g}) = \text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$	-1104590	-932347	-720131

Na osnovu dijagrama stabilnosti faza, i reakcija prikazanih u tabeli 34, teorijski reakcioni mehanizam procesa oksidacije Zn-S-O sistema, mogao bi se predstaviti sledećim reakcionim putanjama:

- na 450 °C

1.  $\text{ZnS} \rightarrow \text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4$  ( $p_{\text{SO}_2}(\text{g}) = 10^5 \text{ Pa}$ )
2.  $\text{ZnS} \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow \text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4$  ( $p_{\text{SO}_2}(\text{g}) = 10 \text{ Pa}$ )

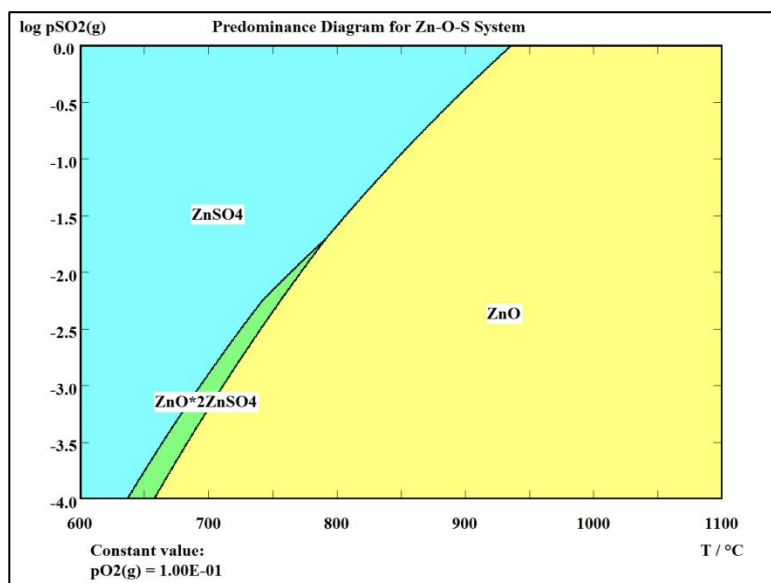
- na 650 °C

1.  $\text{ZnS} \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow \text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4$  ( $p_{\text{SO}_2}(\text{g}) = 10^5 \text{ Pa}$ )
2.  $\text{ZnS} \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow \text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$  ( $p_{\text{SO}_2}(\text{g}) = 10 \text{ Pa}$ )

- na 900 °C

1.  $\text{ZnS} \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow \text{ZnSO}_4$  ( $p_{\text{SO}_2}(\text{g}) = 10^5 \text{ Pa}$ )
2.  $\text{ZnS} \rightarrow \text{ZnO}$  ( $p_{\text{SO}_2}(\text{g}) = 10 \text{ Pa}$ )

Na slici 64 prikazan je ravnotežni dijagram stabilnosti kondenzovanih faza u sistemu Zn-S-O u funkciji temperature i pritiska  $\text{SO}_2$  gasa.



Slika 64. Dijagram stabilnosti faza u Zn-S-O sistemu kao zavisnost  $\log p_{\text{SO}_2}(\text{g}) = f(T)$ , pri konstantnom pritisku kiseonika od 0,1 bar

Na temperaturama do oko 640 °C, stabilna faza je  $\text{ZnSO}_4$ . U uskom intervalu temperatura (640 – 660 °C) stabilan je oksisulfat koji se daljim zagrevanjem u atmosferi vazduha razlaže do oksida. Na temperaturi od 900 °C, pri višim vrednostima parcijalnog pritiska  $\text{SO}_2(\text{g})$  stabilna je još uvek sulfatna faza, dok je sa sniženjem pritiska pri istoj



temperaturi, stabilna oksidna faza ZnO.

Termodinamička analiza ukazuje na različiti reakcioni mehanizam oksidacije ZnS u odnosu na PbS i HgS. Dok oksidacijom PbS prvo dolazi do stvaranja PbSO<sub>4</sub> a oksidacijom HgS prvo nastaje Hg, oksidacijom ZnS u atmosferi vazduha prvo dolazi do stvaranja ZnO (polja termodinamičke stabilnosti ZnS i ZnO imaju zajedničku graničnu liniju na svim ispitivanim temperaturama). Dužim prženjem nastali ZnO može preći u ZnSO<sub>4</sub> na niskim temperaturama procesa prženja dok je na višim temperaturama termodinamički stabilna faza oksid cinka, ZnO.

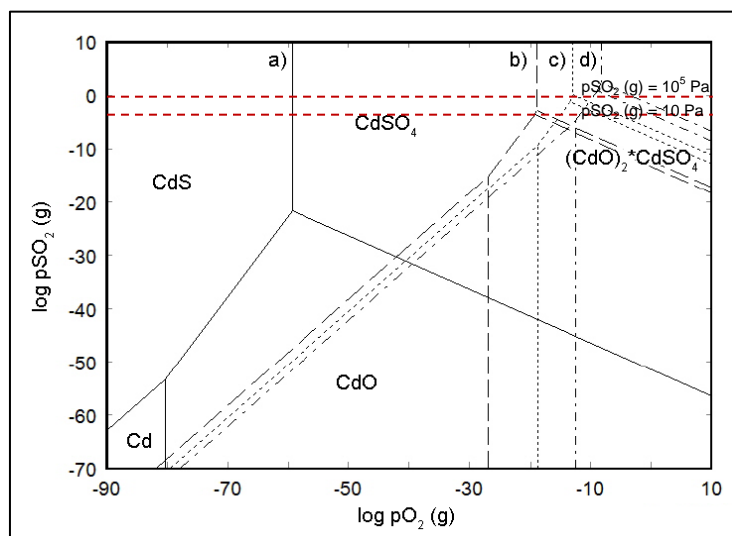
#### 7.5.1.6 Termodinamička analiza i stabilnost faza u Cd – S – O sistemu

Za proračun dijagrama stabilnosti faza u Cd-S-O sistemu definisane su sledeće stabilne kondenzovane faze koje se mogu stvoriti tokom procesa oksidacionog prženja:

- sulfidi: CdS
- sulfati: CdSO<sub>4</sub>
- oksisulfati: (CdO)<sub>2</sub>·2ZnSO<sub>4</sub>
- oksidi: CdO
- metal: Cd

Na slici 65 prikazan je dijagram stabilnosti faza u Cd–S–O sistemu na temperaturama 25 °C, 450 °C, 650 °C i 900 °C, kao zavisnost  $\log p_{\text{SO}_2}(\text{g}) = f(\log p_{\text{O}_2}(\text{g}))$ .

Sa dijagrama se zapaža da je do 650 °C u Cd-S-O sistemu stabilna faza CdSO<sub>4</sub>, koja nastaje kao produkt oksidacije sulfida CdS. Na višim vrednostima pSO<sub>2</sub>(g) oksidacija teče direktno iz sulfida do sulfata, dok se na nižim vrednostima pSO<sub>2</sub>(g) oksidacija do sulfata odvija preko međuprodukata – oksida i oksisulfata. Na 900 °C, pri višim vrednostima pSO<sub>2</sub>(g) u sistemu je i dalje stabilna sulfatna faza. Sa sniženjem parcijalnog pritiska SO<sub>2</sub>(g) stabilna faza postaje oksisulfatna, odnosno na niskim vrednostima pSO<sub>2</sub>(g) u Cd-S-O sistemu je oksid kadmijuma, CdO.



Slika 65. Dijagram stabilnosti faza u Cd-S-O sistemu na 25 °C (a), 450 °C (b), 650 °C (c) i 900 °C (d) kao zavisnost  $\log p\text{SO}_2 = f(\log p\text{O}_2)$

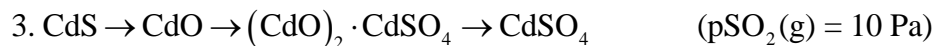
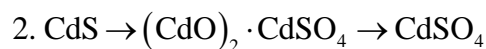
Na osnovu dijagrama stabilnosti faza, predložene su moguće reakcije u Cd-S-O sistemu i za njih izračunate vrednosti promene Gibsove energije na temperaturama 450 °C, 650 °C i 900 °C (tabela 35).

Tabela 35. Moguće reakcije u Cd – S – O sistemu  
i vrednosti  $\Delta G_T^0$  za reakcije na 450 °C, 650 °C i 900 °C

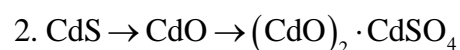
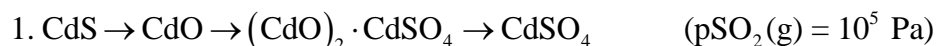
Reakcija	$\Delta G_T^0 / \text{J mol}^{-1}$		
	450 °C	650 °C	900 °C
$\text{CdS} + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CdSO}_4$	-523999	-452972	-365765
$\text{CdS} + 1,667 \text{O}_2(\text{g}) = 0,333(\text{CdO})_2 \cdot \text{CdSO}_4 + 0,667\text{SO}_2(\text{g})$	-411254	-379835	-341398
$0,333(\text{CdO})_2 \cdot \text{CdSO}_4 + 0,333\text{O}_2(\text{g}) + 0,667 \text{SO}_2(\text{g}) = \text{CdSO}_4$	-112745	-73137	-24368
$\text{CdS} + 1,5\text{O}_2(\text{g}) = \text{CdO} + \text{SO}_2(\text{g})$	-350063	-334348	-314841
$3\text{CdO} + 0,5\text{O}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) = (\text{CdO})_2 \cdot \text{CdSO}_4$	-183575	-136462	-79671

Na osnovu dijagrama stabilnosti faza, i reakcija prikazanih u tabeli 35, teorijski reakcioni mehanizam procesa oksidacije Cd-S-O sistema, mogao bi se predstaviti sledećim reakcionim putanjama:

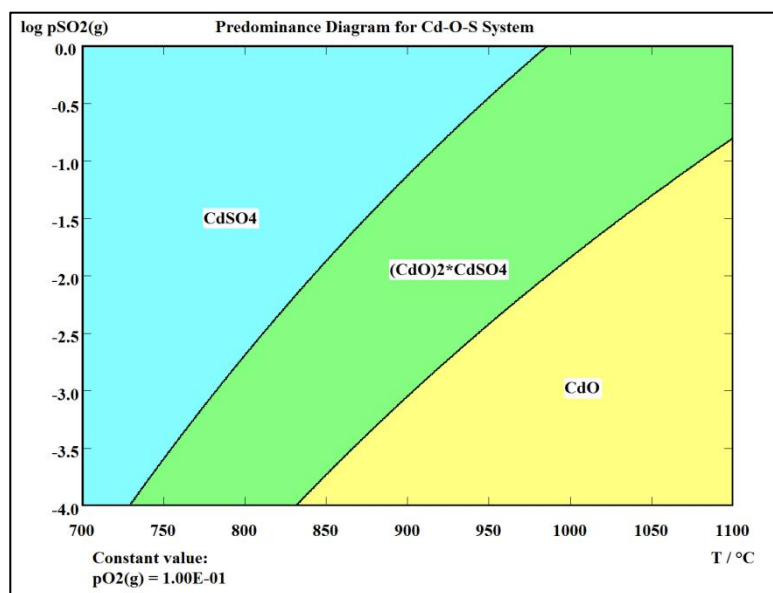
- na 450 °C i 650 °C



- na 900 °C



Na slici 66 prikazan je ravnotežni dijagram stabilnosti kondenzovanih faza u sistemu Cd-S-O u funkciji temperature i pritiska  $\text{SO}_2$  gasa.



Slika 66. Dijagram stabilnosti faza u Cd-S-O sistemu kao zavisnost  $\log p_{\text{SO}_2}(\text{g}) = f(T)$ , pri konstantnom pritisku kiseonika od 0,1 bar

Sa dijagrama se može uočiti da se pri zagrevanju do oko 730 °C u Cd-S-O sistemu u produktima prženja može očekivati  $\text{CdSO}_4$ . Na višim temperaturama on oksiduje do stabilnijeg oksisulfata. Iznad 830 °C, u produktima oksidacionog prženja može se očekivati  $\text{CdO}$  kao stabilna faza.

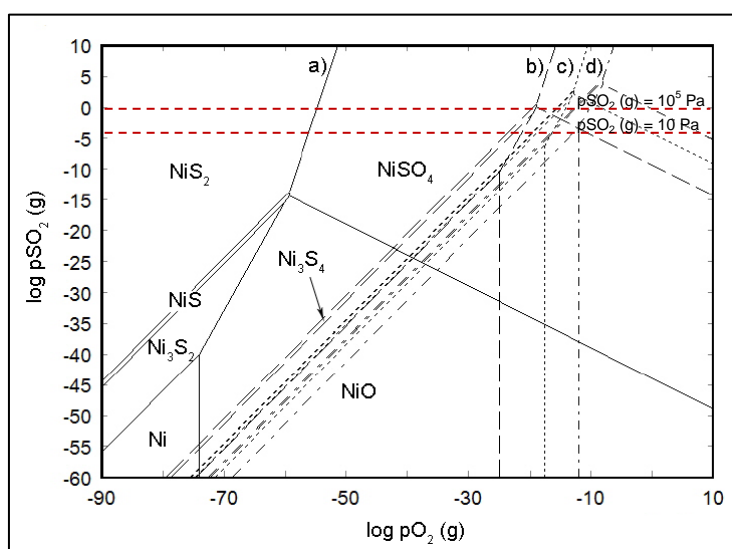
Prikazana termodinamička analiza ukazuje da oksidacijom CdS u atmosferi vazduha prvo dolazi do stvaranja sulfata i oksisulfata kadmijuma. Direktna transformacija CdS u CdO je moguća jer na konstruisanim dijagramima stabilnosti faza u celom temperaturnom intervalu postoji zajednička linija za polja CdS i CdO.

#### 7.5.1.7 Termodinamička analiza i stabilnost faza u Ni – S – O sistemu

Za proračun dijagrama stabilnosti faza u Ni-S-O sistemu definisane su sledeće stabilne kondenzovane faze koje se mogu stvoriti tokom procesa oksidacionog prženja:

- sulfidi:  $NiS$ ,  $NiS_2$ ,  $Ni_3S_2$ ,  $Ni_3S_4$ ,
- sulfati:  $NiSO_4$
- oksidi:  $NiO$
- metal:  $Ni$

Na slici 67 prikazan je dijagram stabilnosti faza u Ni-S-O sistemu na temperaturama 25 °C, 450 °C, 650 °C i 900 °C, kao zavisnost  $\log pSO_2(g) = f(\log pO_2(g))$ .



Slika 67. Dijagram stabilnosti faza u Ni-S-O sistemu na 25 °C (a), 450 °C (b), 650 °C (c) i 900 °C (d) kao zavisnost  $\log pSO_2 = f(\log pO_2)$

Sa dijagrama se može utvrditi da je na 450 °C stabilna faza  $NiSO_4$ , pri čemu oksidacija ide od viših ka nižim sulfidima. Na 650 °C pri višim vrednostima  $pSO_2(g)$  u

Ni-S-O sistemu još uvek je stabilna sulfatna faza. Sa sniženjem  $p\text{SO}_2(\text{g})$ , kao stabilna faza pojavljuje se NiO, koji ostaje stabilna faza i nakon zagrevanja na  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

Na osnovu dijagrama stabilnosti faza, predložene su moguće reakcije u Ni-S-O sistemu i za njih izračunate vrednosti promene Gibsove energije na temperaturama  $450\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $650\text{ }^\circ\text{C}$  i  $900\text{ }^\circ\text{C}$  (tabela 36).

Tabela 36. Moguće reakcije u Ni – S – O sistemu  
i vrednosti  $\Delta G_T^0$  za reakcije na  $450\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $650\text{ }^\circ\text{C}$  i  $900\text{ }^\circ\text{C}$

Reakcija	$\Delta G_T^0 / \text{J mol}^{-1}$		
	450 °C	650 °C	900 °C
$3\text{NiS}_2 + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{Ni}_3\text{S}_4 + 2\text{SO}_2(\text{g})$	-539749	-551534	-568980
$\text{Ni}_3\text{S}_4 + \text{O}_2(\text{g}) = 3\text{NiS} + \text{SO}_2(\text{g})$	-268981	-273333	-275619
$\text{NiS} + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{NiSO}_4$	-523461	-450921	-361434
$\text{NiS} + 1,5\text{O}_2(\text{g}) = \text{NiO} + \text{SO}_2(\text{g})$	-393809	-376914	-355574
$\text{NiO} + 0,5\text{O}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) = \text{NiSO}_4$	-129653	-74007	-5860
$3\text{NiS} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{Ni}_3\text{S}_2 + \text{SO}_2(\text{g})$	-258093	-260692	-276207
$\text{Ni}_3\text{S}_2 + 3,5\text{O}_2(\text{g}) = 3\text{NiO} + 2\text{SO}_2(\text{g})$	-923333	-870049	-790515
$\text{Ni}_3\text{S}_4 + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{Ni}_3\text{S}_2 + 2\text{SO}_2(\text{g})$	-527074	-534025	-551827

Na osnovu dijagrama stabilnosti faza, i reakcija prikazanih u tabeli 36, teorijski reakcioni mehanizam procesa oksidacije Ni-S-O sistema, mogao bi se predstaviti sledećim reakcionim putanjama:

**- na  $450\text{ }^\circ\text{C}$**

- $\text{NiS}_2 \rightarrow \text{Ni}_3\text{S}_4 \rightarrow \text{NiS} \rightarrow \text{NiSO}_4$  ( $p\text{SO}_2(\text{g}) = 10^5\text{ Pa}$ )
- $\text{NiS}_2 \rightarrow \text{Ni}_3\text{S}_4 \rightarrow \text{NiS} \rightarrow \text{NiO} \rightarrow \text{NiSO}_4$
- $\text{NiS}_2 \rightarrow \text{Ni}_3\text{S}_4 \rightarrow \text{NiS} \rightarrow \text{Ni}_3\text{S}_2 \rightarrow \text{NiO} \rightarrow \text{NiSO}_4$  ( $p\text{SO}_2(\text{g}) = 10\text{ Pa}$ )

**- na  $650\text{ }^\circ\text{C}$**

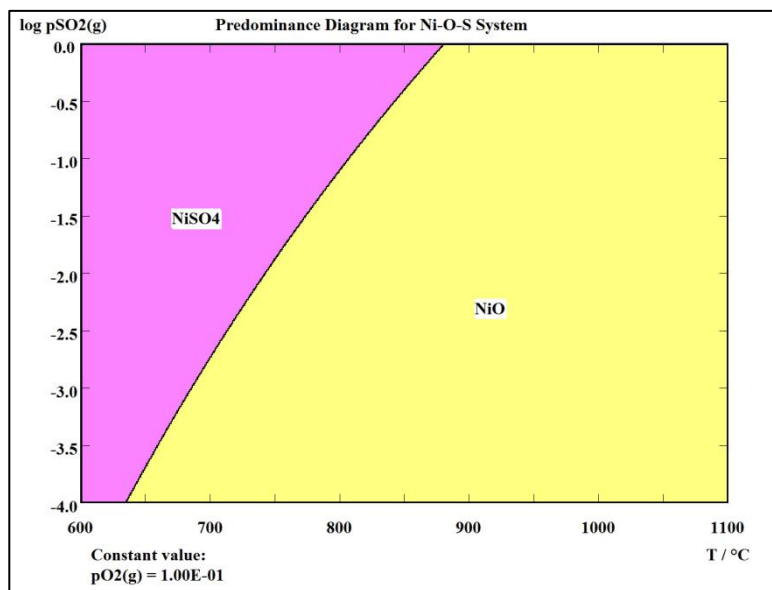
- $\text{NiS}_2 \rightarrow \text{Ni}_3\text{S}_4 \rightarrow \text{NiS} \rightarrow \text{Ni}_3\text{S}_2 \rightarrow \text{NiO} \rightarrow \text{NiSO}_4$  ( $p\text{SO}_2(\text{g}) = 10^5\text{ Pa}$ )
- $\text{NiS}_2 \rightarrow \text{Ni}_3\text{S}_4 \rightarrow \text{NiS} \rightarrow \text{Ni}_3\text{S}_2 \rightarrow \text{NiO}$  ( $p\text{SO}_2(\text{g}) = 10\text{ Pa}$ )

**- na  $900\text{ }^\circ\text{C}$**

- $\text{NiS}_2 \rightarrow \text{Ni}_3\text{S}_4 \rightarrow \text{Ni}_3\text{S}_2 \rightarrow \text{NiO}$  ( $p\text{SO}_2(\text{g}) = 10^5\text{ Pa}$ )
- $\text{NiS}_2 \rightarrow \text{Ni}_3\text{S}_4 \rightarrow \text{Ni}_3\text{S}_2 \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{NiO}$  ( $p\text{SO}_2(\text{g}) = 10\text{ Pa}$ )

Na slici 68 prikazan je ravnotežni dijagram stabilnosti kondenzovanih faza u

sistemu Ni-S-O u funkciji temperature i pritiska SO<sub>2</sub> gasa.



Slika 68. Dijagram stabilnosti faza u Ni-S-O sistemu kao zavisnost  $\log pSO_2(g) = f(T)$ , pri konstantnom pritisku kiseonika od 0,1 bar

Sa dijagrama se može zapaziti da je NiSO<sub>4</sub> faza koja je stabilna pri oksidacionom prženju u atmosferi vazduha do temperature 640 °C, iznad koje je stabilan oksid, NiO.

Prikazana termodinamička analiza ukazuje da oksidacijom NiS<sub>2</sub> u atmosferi vazduha prvo dolazi do stvaranja sulfata nikla. Direktna transformacija NiS<sub>2</sub> u NiO nije moguća jer na konstruisanim dijagramima stabilnosti faza ne postoji zajednička linija za polja NiS<sub>2</sub> i NiO.

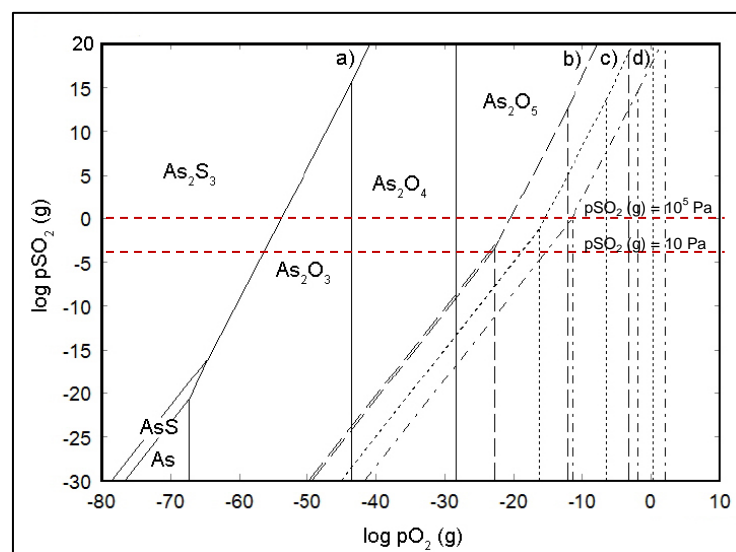
#### 7.5.1.8 Termodinamička analiza i stabilnost faza u As – S – O sistemu

Za proračun dijagrama stabilnosti faza u As-S-O sistemu definisane su sledeće stabilne kondenzovane faze koje se mogu stvoriti tokom procesa oksidacionog prženja:

- sulfidi: AsS, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,
- oksidi: As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,
- metal: As

Na slici 69 prikazan je dijagram stabilnosti faza u As-S-O sistemu na temperaturama 25 °C, 450 °C, 650 °C i 900 °C, kao zavisnost  $\log pSO_2(g) = f(\log pO_2)$

(g).



Slika 69. Dijagram stabilnosti faza u As-S-O sistemu na 25 °C (a), 450 °C (b), 650 °C (c) i 900 °C (d) kao zavisnost  $\log pSO_2 = f(\log pO_2)$

Sa dijagrama stabilnosti faza u As-S-O sistemu može se zapaziti da je na 450 °C u celom intervalu ispitivanih parcijalnih pritisaka  $SO_2(g)$  i  $O_2(g)$  stabilna faza  $As_2O_5$ . Daljim porastom temperature do 900 °C stabilna faza je  $As_2O_4$ .

Na osnovu dijagrama stabilnosti faza, predložene su moguće reakcije u As-S-O sistemu i za njih izračunate vrednosti promene Gibsove energije na temperaturama 450 °C, 650 °C i 900 °C (tabela 37).

Tabela 37. Moguće reakcije u As – S – O sistemu i vrednosti  $\Delta G_T^0$  za reakcije na 450 °C, 650 °C i 900 °C

Reakcija	$\Delta G_T^0 / J mol^{-1}$		
	450 °C	650 °C	900 °C
$As_2S_3 + 4,5O_2(g) = As_2O_3 + 3SO_2(g)$	-1284779	-1234171	-66806
$As_2O_3 + 0,5O_2(g) = As_2O_4$	-84457	-57002	-1207
$As_2O_4 + 0,5O_2(g) = As_2O_5$	-22379	3071	1347
$As_2S_3 + O_2(g) = 2AsS + SO_2(g)$	-273976	-267184	-14714
$AsS + 1,75O_2(g) = 0,5As_2O_3 + SO_2(g)$	-505402	-483493	-26046
$AsS + O_2(g) = As + SO_2(g)$	-268359	-266099	-15061
$2As + 1,5O_2(g) = As_2O_3$	-474085	-434789	-21971
$As_2S_3 + 3O_2(g) = 2As + 3SO_2(g)$	-810694	-799382	-44836

Na osnovu dijagrama stabilnosti faza, i reakcija prikazanih u tabeli 37, teorijski reakcioni mehanizam procesa oksidacije As-S-O sistema, mogao bi se predstaviti sledećim reakcionim putanjama:

**- na 450 °C**

1.  $\text{As}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_5$  ( $p\text{SO}_2(\text{g}) = 10^5 \text{ Pa}$ )
2.  $\text{As}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{AsS} \rightarrow \text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_5$
3.  $\text{As}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{AsS} \rightarrow \text{As} \rightarrow \text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_5$  ( $p\text{SO}_2(\text{g}) = 10 \text{ Pa}$ )

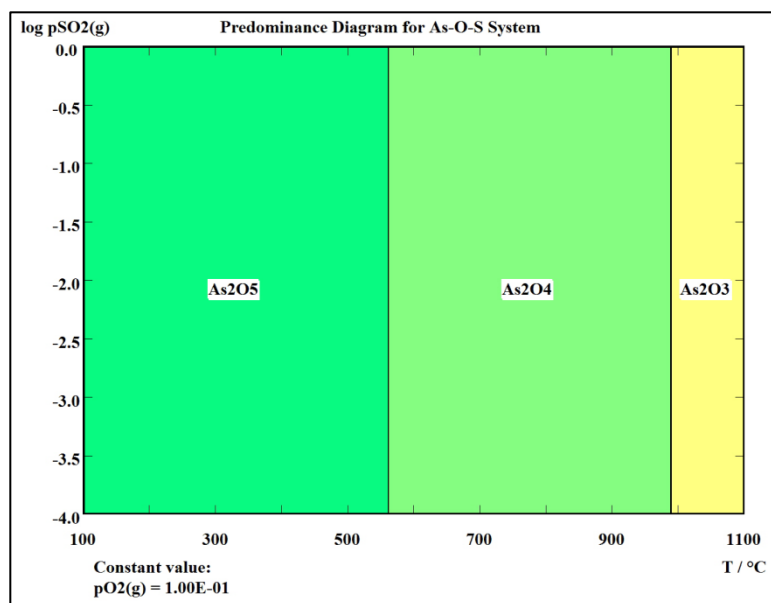
**- na 650 °C**

1.  $\text{As}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_4$  ( $p\text{SO}_2(\text{g}) = 10^5 \text{ Pa}$ )
2.  $\text{As}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{As} \rightarrow \text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_4$  ( $p\text{SO}_2(\text{g}) = 10 \text{ Pa}$ )

**- na 900 °C**

1.  $\text{As}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{As} \rightarrow \text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_4$  ( $p\text{SO}_2(\text{g}) = 10^5 \div 10 \text{ Pa}$ )

Na slici 70 prikazan je ravnotežni dijagram stabilnosti kondenzovanih faza u sistemu Ni-S-O u funkciji temperature i pritiska  $\text{SO}_2$  gasa.



Slika 70. Dijagram stabilnosti faza u As-S-O sistemu kao zavisnost  $\log p\text{SO}_2(\text{g}) = f(T)$ , pri konstantnom pritisku kiseonika od 0,1 bar



Sa dijagrama se može zapaziti da su u sistemu As-S-O pri oksidacionom prženju u atmosferi vazduha stabilne oksidne faze:  $As_2O_5$  do 560 °C,  $As_2O_4$  u intervalu 560 – 990 °C, dok je pri prženju na temperaturama višim od 990 °C stabilan oksid  $As_2O_3$  (Barten, 1984).

Prikazana termodinamička analiza ukazuje da je mehanizam oksidacije arsena u As-S-O različit u odnosu na prethodno ispitivane Me-S-O sisteme, obzirom da se ne grade oksisulfati. Oksidacijom  $As_2S_3$  u atmosferi vazduha na svim ispitivanim temperaturama dolazi do stvaranja oksida arsena, nižih i viših, zavisno od temperature oksidacije.

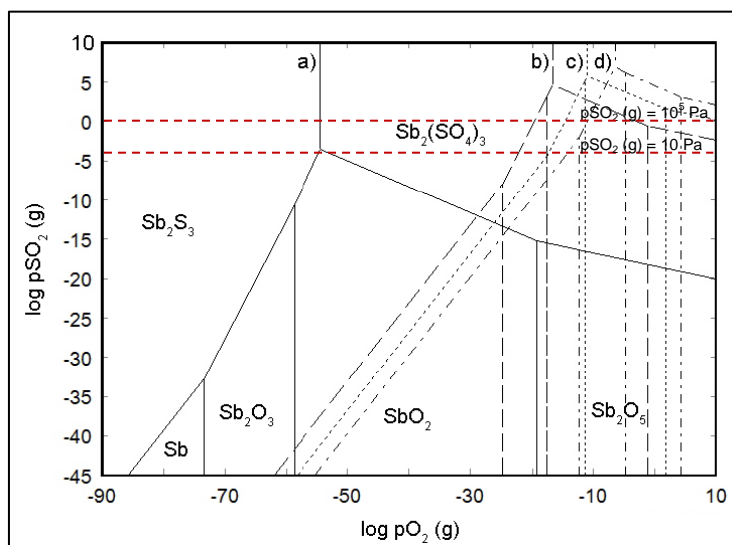
#### 7.5.1.9 Termodinamička analiza i stabilnost faza u Sb – S – O sistemu

Za proračun dijagrama stabilnosti faza u Sb-S-O sistemu definisane su sledeće stabilne kondenzovane faze koje se mogu stvoriti tokom procesa oksidacionog prženja:

- sulfidi:  $Sb_2S_3$ ,
- oksisulfati:  $Sb_2(SO_4)_3$ ,
- oksidi:  $Sb_2O_3$ ,  $SbO_2$ ,  $Sb_2O_5$ ,
- metal:  $Sb$

Na slici 71 prikazan je dijagram stabilnosti faza u Sb–S–O sistemu na temperaturama 25 °C, 450 °C, 650 °C i 900 °C, kao zavisnost  $\log pSO_2(g) = f(\log pO_2(g))$ .

Sa dijagrama stabilnosti faza može se zapaziti da je do temperature od 450 °C pri višim vrednostima parcijalnog pritiska  $SO_2(g)$  stabilna sulfatna faza,  $Sb_2(SO_4)_3$ , dok je pri nižim vrednostima  $pSO_2(g)$  stabilna oksidna faza,  $Sb_2O_5$ . Sa porastom temperature do 900 °C u Sb-S-O sistemu stabilna je oksidna faza  $SbO_2$ .



Slika 71. Dijagram stabilnosti faza u Sb-S-O sistemu na 25 °C (a), 450 °C (b), 650 °C (c) i 900 °C (d) kao zavisnost  $\log p\text{SO}_2 = f(\log p\text{O}_2)$

Na osnovu dijagrama stabilnosti faza, predložene su moguće reakcije u Sb-S-O sistemu i za njih izračunate vrednosti promene Gibsove energije na temperaturama 450 °C, 650 °C i 900 °C (tabela 38).

Tabela 38. Moguće reakcije u Sb – S – O sistemu i vrednosti  $\Delta G_T^0$  za reakcije na 450 °C, 650 °C i 900 °C

Reakcija	$\Delta G_T^0 / \text{J mol}^{-1}$		
	450 °C	650 °C	900 °C
$\text{Sb}_2\text{S}_3 + 4,5\text{O}_2(\text{g}) = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2(\text{g})$	-1223225	-1168860	-1111275
$\text{Sb}_2\text{O}_3 + 0,5\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{SbO}_2$	-121770	-99232	-52526
$2\text{SbO}_2 + \text{O}_2(\text{g}) + 3\text{SO}_2(\text{g}) = \text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$	-38873	115373	306013
$2\text{SbO}_2 + 0,5\text{O}_2(\text{g}) = \text{Sb}_2\text{O}_5$	-7957	16226	48884
$\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{Sb} + 3\text{SO}_2(\text{g})$	-705780	-701709	-696713
$2\text{Sb} + 1,5\text{O}_2(\text{g}) = \text{Sb}_2\text{O}_3$	-517445	-467151	-414562

Na osnovu dijagrama stabilnosti faza, i reakcija prikazanih u tabeli 38, teorijski reakcioni mehanizam procesa oksidacije Sb-S-O sistema, mogao bi se predstaviti sledećim reakcionim putanjama:

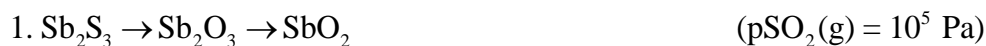
- na 450 °C

- $\text{Sb}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SbO}_2 \rightarrow \text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $p\text{SO}_2(\text{g}) = 10^5 \text{ Pa}$ )
- $\text{Sb}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SbO}_2 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_5$  ( $p\text{SO}_2(\text{g}) = 10 \text{ Pa}$ )

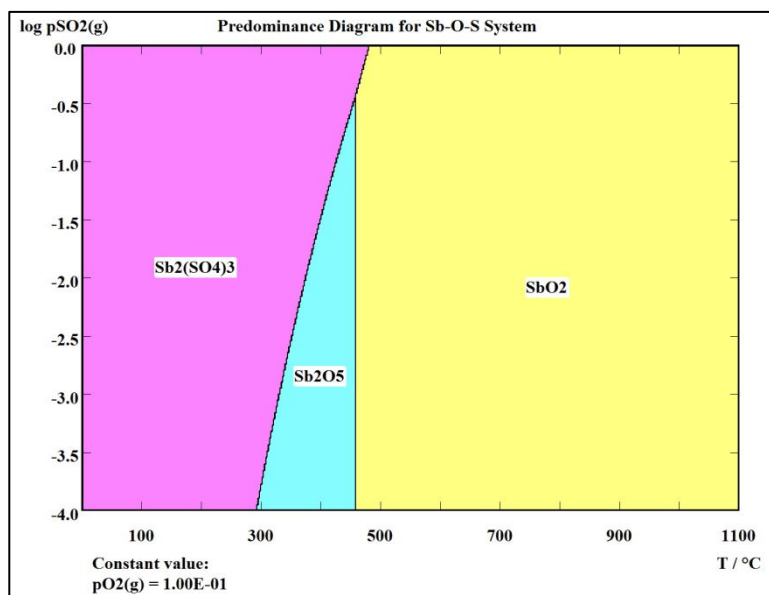
- na 650 °C



- na 900 °C



Na slici 72 prikazan je ravnotežni dijagram stabilnosti kondenzovanih faza u sistemu Sb-S-O u funkciji temperature i pritiska  $\text{SO}_2$  gasa.



Slika 72. Dijagram stabilnosti faza u Sb-S-O sistemu kao zavisnost  $\log p\text{SO}_2(\text{g}) = f(T)$ , pri konstantnom pritisku kiseonika od 0,1 bar

Dijagram stabilnosti faza u Sb-S-O sistemu ukazuje da je do oko 395 °C stabilna sulfatna faza,  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ . Sa porastom temperature, stabilne su oksidne faze, prvo  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  do oko 460 °C, da bi sa daljim zagrevanjem u sistemu bila stabilna viša oksidna faza  $\text{SbO}_2$ . Takođe, postoji mogućnost oksidacije  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$  do  $\text{SbO}_2$  na višim pritiscima  $\text{O}_2(\text{g})$ .

## 7.5.2 Rezultati određivanja ravnotežnog sastava ispitivanih koncentrata

Drugi deo termodinamičke analize uključivao je konstrukciju dijagrama ravnotežnog sastava za ispitivane koncentrate i sintetisane mešavine, pri različitim molskim odnosima gasa i šarže, kako bi se pratilo ponašanje pre svega dodatih komponenata pri nepotpunoj i potpunoj oksidaciji, a u cilju utvrđivanja optimalnog odnosa gasa i šarže pri kojima se dobijaju željeni produkti oksidacionog prženja.

Proračun je urađen za koncentrate A i C i za mešavine AM, CM<sub>1</sub> i CM<sub>2</sub>.

### 7.5.2.1 Rezultati određivanja ravnotežnog sastava koncentrata A

Na osnovu kvantitativne mineraloške analize koncentrata A, definisane su kondenzovane faze čija je stabilnost razmatrana pri konstrukciji dijagrama ravnotežnog sastava datog koncentrata, a koje su prikazane u tabeli 39. Formiranje silikata nije uzeto u obzir zbog spore brzine reakcija između čvrstih faza na relativno niskim temperaturama na kojima se izvodi proces prženja.

Proračun je izvršen za molske odnose gasa i šarže 5 : 1, 10 : 1 i 20 : 1.

*Tabela 39. Razmatrane kondenzovane faze u sistemu Cu-Fe-S-Ca-Si-C-O pri proračunu dijagrama ravnotežnog sastava procesa prženja koncentrata A*

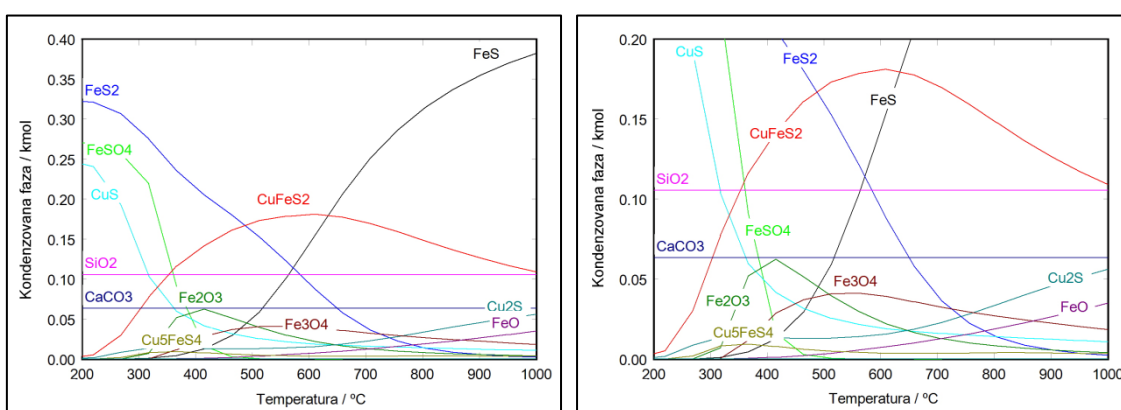
<b>Kondenzovane faze čija je stabilnost razmatrana prilikom proračuna dijagrama ravnotežnog sastava koncentrata A</b>	
Oksidi, sulfati, oksi-sulfati, feriti	CaCO <sub>3</sub> , CuO, Cu <sub>2</sub> O, CuO·CuSO <sub>4</sub> , CuO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cu <sub>2</sub> O·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuSO <sub>4</sub> , Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , FeSO <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>
Sulfidi	CuFeS <sub>2</sub> , Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> , CuS, Cu <sub>2</sub> S, FeS, FeS <sub>2</sub>
Metali	Cu, Fe

U tabeli 40 dati su polazni podaci na osnovu kojih je izvršen proračun dijagrama ravnotežnih sastava.

Tabela 40. Polazni uslovi za proračun dijagrama ravnotežnog sastava koncentrata A pri molaskom odnosu gas : šarža = 5 : 1

Količina gasa / kmol			Koncentrat A / 100 kg	Gas : šarža / Molaski odnos
$N_2(g)$	$O_2(g)$	$SO_2(g)$		
2,116 (71 %)	0,566 (19 %)	0,298 (10 %)	41,56 kg $FeS_2$ ; 45,78 kg $CuFeS_2$ ; 6,33 kg $CaCO_3$ ; 6,33 kg $SiO_2$	5 : 1

Proračunati dijagram ravnotežnog sastava u sistemu koncentrat A + gas (71%  $N_2$ , 19%  $O_2$ , 10%  $SO_2$ ) pri molaskom odnosu gas : šarža = 5 : 1 u zavisnosti od temperature prikazan je na slici 73.



Slika 73. Dijagram ravnotežnog sastava u sistemu koncentrat A + gas (71 %  $N_2$ , 19 %  $O_2$ , 10 %  $SO_2$ ) u zavisnosti od temperature pri molaskom odnosu gas : šarža = 5 : 1, pri pritisku gasa od 1 bar

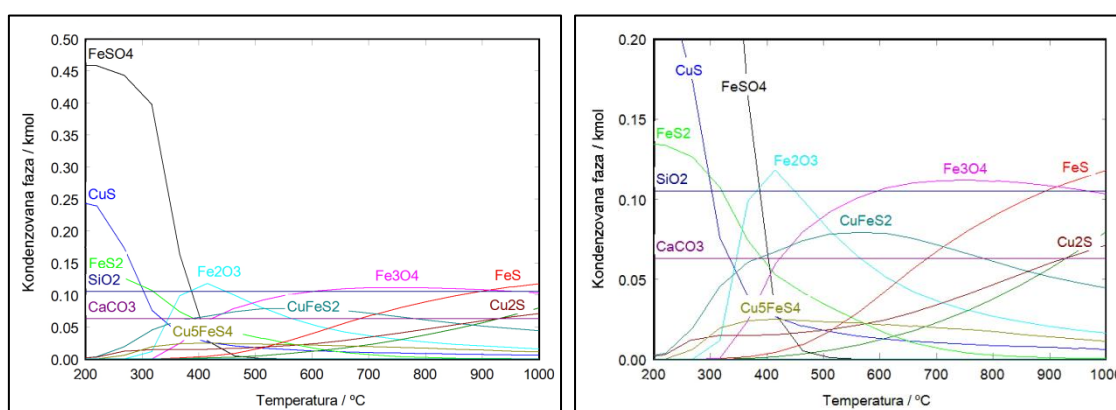
Pri količinskom odnosu gasa i šarže 5 : 1, u polaznom gasu prisutna je manja količina  $O_2$  od stehiometrijski potrebne količine za potpunu oksidaciju sulfida pa se polazni sulfidi tek neznatno menjaju. Minerali kalcit i kvarc ne reaguju na ovim temperaturama, dok se  $FeS_2$  i  $CuFeS_2$  delom oksidišu i prelaze u  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $FeSO_4$ ,  $FeS_2$ ,  $CuS$  i  $Cu_5FeS_4$ . Sav bakar ostaje u sulfidnom obliku. Na temperaturama do 500 °C  $CuFeS_2$  je delom prešao u  $CuS$ , a nakon toga počinje da se nagrađuje i bornit. Pirit na temperaturama do 500 °C prelazi u sulfat, a zatim u okside i delom ostaje neoksidisan.

Proračun dijagrama ravnotežnog sastava za ispitivani koncentrat urađen je za vrednost molaskog odnosa gas : šarža = 10 : 1, pri čemu su polazni uslovi za proračun sistematizovani u tabeli 41.

Tabela 41. Polazni uslovi za proračun dijagrama ravnotežnog sastava koncentrata A pri molskom odnosu gas : šarža = 10 : 1

Količina gasa / kmol			Koncentrat A / 100 kg	Gas:šarža / Molski odnos
$N_2(g)$	$O_2(g)$	$SO_2(g)$		
4,232 (71 %)	1,132 (19 %)	0,596 (10 %)	41,56 kg $FeS_2$ ; 45,78 kg $CuFeS_2$ ; 6,33 kg $CaCO_3$ ; 6,33 kg $SiO_2$	10 : 1

Proračunati dijagram ravnotežnog sastava u sistemu koncentrat A + gas (71%  $N_2$ , 19%  $O_2$ , 10%  $SO_2$ ) pri molskom odnosu gas : šarža = 10 : 1 u zavisnosti od temperature prikazan je na slici 74.



Slika 74. Dijagram ravnotežnog sastava u sistemu koncentrat A + gas (71 %  $N_2$ , 19 %  $O_2$ , 10 %  $SO_2$ ) u zavisnosti od temperature pri molskom odnosu gas : šarža = 10 : 1, pri pritisku gasa od 1 bar

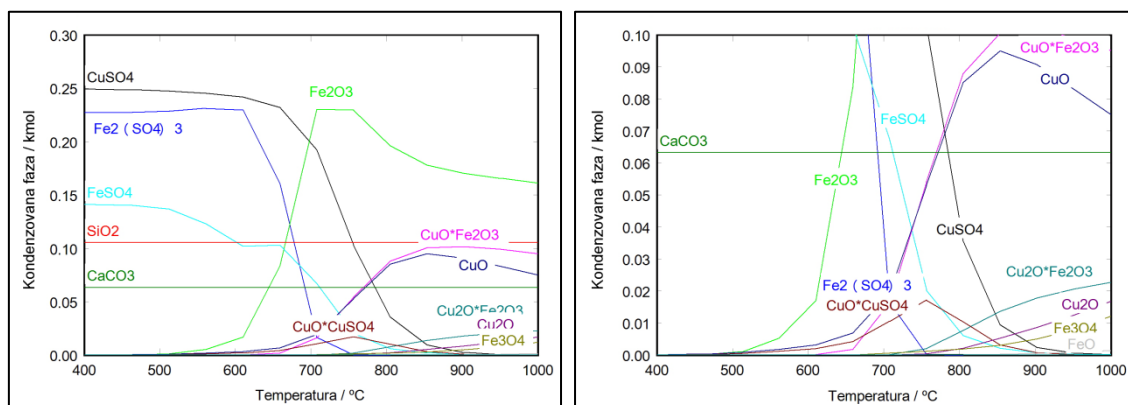
Pri količinskom odnosu gasa i šarže 10 : 1 u polaznom gasu još uvek nema dovoljno kiseonika za oksidaciju svih sulfida. Sulfidi železa prelaze u odgovarajuće okside  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  koji su predominantni na nižim temperaturama dok sa porastom temperature postepeno raste sadržaj  $FeO$ . Pri datom količinskom odnosu gasa i koncentrata 10 : 1 bakar ostaje u obliku svojih sulfida, ali se za razliku od slučaja kada je molski odnos gasa i šarže 5 : 1 sada najviše izdvaja  $Cu_2S$ , dok su drugi sulfidi bakra prisutni ( $CuS$ ,  $Cu_5FeS_4$ ) u znatno manjim količinama.

Proračun dijagrama ravnotežnog sastava za ispitivani koncentrat urađen je za vrednost molskog odnosa gas : šarža = 20 : 1, pri čemu su polazni uslovi za proračun sistematizovani u tabeli 42.

Tabela 42. Polazni uslovi za proračun dijagrama ravnotežnog sastava koncentrata A pri molskom odnosu gas : šarža = 20 : 1

Količina gasa / kmol			Koncentrat A/ 100 kg	Gas : šarža / Molski odnos
$N_2(g)$	$O_2(g)$	$SO_2(g)$		
8,464 (71 %)	2,264 (19 %)	1,192 (10 %)	41,56 kg $FeS_2$ ; 45,78 kg $CuFeS_2$ ; 6,33 kg $CaCO_3$ ; 6,33 kg $SiO_2$	20 : 1

Proračunati dijagram ravnotežnog sastava u sistemu koncentrat A + gas (71%  $N_2$ , 19%  $O_2$ , 10%  $SO_2$ ) pri molskom odnosu gas : šarža = 20 : 1 u zavisnosti od temperature prikazan je na slici 75.



Slika 75. Dijagram ravnotežnog sastava u sistemu koncentrat A + gas (71 %  $N_2$ , 19 %  $O_2$ , 10 %  $SO_2$ ) u zavisnosti od temperature pri molskom odnosu gas : šarža = 20 : 1, pri pritisku gasa od 1 bar

Pri količinskom odnosu gasa i šarže 20 : 1 u gasu je dovoljno kiseonika za oksidaciju svih sulfida. Nagrađen je novi dvojni sulfat železa  $Fe_2(SO_4)_3$  koji prevladava na temperaturama do 600 °C, a zatim se njegova količina naglo smanjuje na račun oksida  $Fe_2O_3$  koji raste. Iznad 700 °C u produktima oksidacije javlja se i  $Fe_3O_4$ . Bakarni sulfid je u potpunosti oksidisan i nalazi se u obliku sulfata  $CuSO_4$ , a iznad temperature 600 °C u produktima oksidacije javlja se i  $CuO$ .

### 7.5.2.2 Rezultati određivanja ravnotežnog sastava mešavine AM

Kako bi se termodinamički ispitalo ponašanje sulfida  $PbS$  i  $ZnS$  koji su prisutni u nestandardnim koncentratima bakra pripremljena je sintetisana mešavina polaznog koncentrata A sa dodatkom 1,8 %  $Pb$  u obliku  $PbS$  i 11,58 %  $Zn$  u obliku  $ZnS$ .

Za potrebe proračuna definisane su kondenzovane faze čija je stabilnost razmatrana pri konstrukciji dijagrama ravnotežnog sastava datog koncentrata, a koje su prikazane u tabeli 43.

Proračun je izvršen za molske odnose gasa i šarže 5 : 1, 10 : 1 i 20 : 1.

*Tabela 43. Razmatrane kondenzovane faze u sistemu Cu-Fe-S-Ca-Si-C-O pri proračunu dijagrama ravnotežnog sastava procesa prženja mešavine AM*

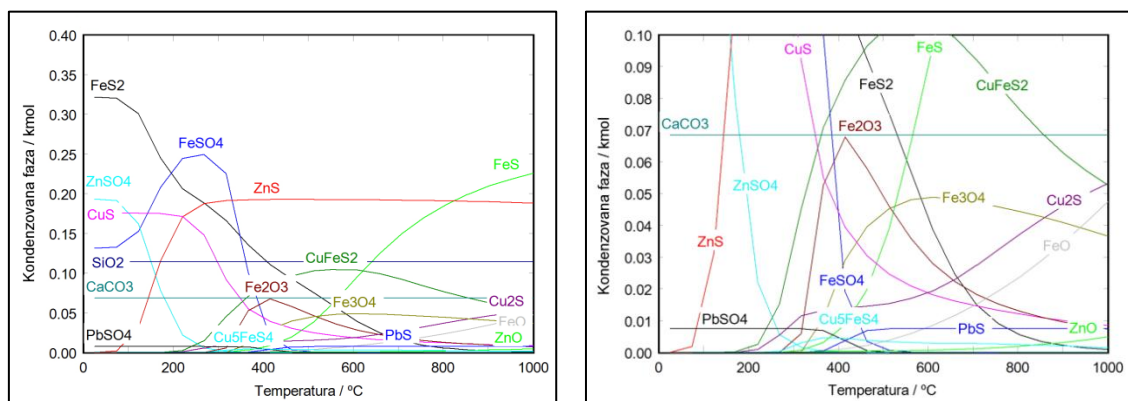
<b>Kondenzovane faze čija je stabilnost razmatrana prilikom proračuna dijagrama ravnotežnog sastava mešavine AM</b>	
Oksidi, sulfati, oksisulfati, feriti	CaCO <sub>3</sub> , CuO, Cu <sub>2</sub> O, CuO·CuSO <sub>4</sub> , CuO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cu <sub>2</sub> O·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuSO <sub>4</sub> , Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , FeSO <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , PbO, PbSO <sub>4</sub> , PbO·PbSO <sub>4</sub> , PbO·2PbSO <sub>4</sub> , PbO·3PbSO <sub>4</sub> , PbO·4PbSO <sub>4</sub> , ZnO·2ZnSO <sub>4</sub>
Sulfidi	CuFeS <sub>2</sub> , Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> , CuS, Cu <sub>2</sub> S, FeS, FeS <sub>2</sub> , PbS, ZnS
Metali	Cu, Fe, Pb, Zn

U tabeli 44 prikazani su polazni podaci na osnovu kojih je izvršen proračun dijagrama ravnotežnih sastava, dok je proračunati dijagram ravnotežnog sastava u sistemu koncentrat A + gas (71% N<sub>2</sub>, 19% O<sub>2</sub>, 10% SO<sub>2</sub>) pri molskom odnosu gas : šarža = 5 : 1 u zavisnosti od temperature prikazan je na slici 76.

*Tabela 44. Polazni uslovi za proračun dijagrama ravnotežnog sastava mešavine AM pri molskom odnosu gas : šarža = 5 : 1*

<b>Količina gasa / kmol</b>			<b>Mešavina AM / 100 kg</b>	<b>Gas : šarža / Molski odnos</b>
<b>N<sub>2</sub>(g)</b>	<b>O<sub>2</sub>(g)</b>	<b>SO<sub>2</sub>(g)</b>		
2,322 (71 %)	0,621 (19 %)	0,327 (10 %)	31,93 kg CuFeS <sub>2</sub> ; 0,17 kg Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> ; 33,45 kg FeS <sub>2</sub> , 18,82 kg ZnS; 1,80 kg PbS; 0,14 kg Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 6,845 kg SiO <sub>2</sub> ; 6,845 kg CaCO <sub>3</sub>	5 : 1





Slika 76. Dijagram ravnotežnog sastava u sistemu mešavina AM + gas (71 %  $N_2$ , 19 %  $O_2$ , 10 %  $SO_2$ ) u zavisnosti od temperature pri molskom odnosu gas : šarža = 5 : 1, pri pritisku gasa od 1 bar

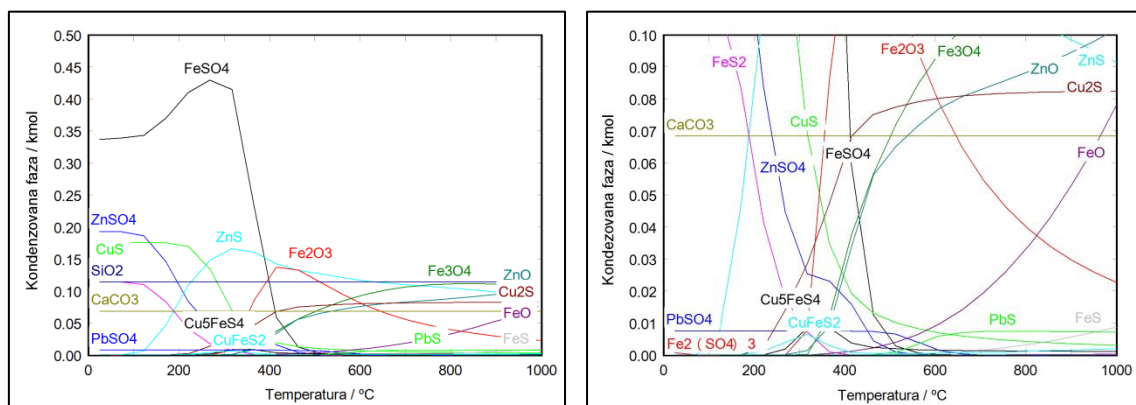
Pri količinskom odnosu gasa i šarže 5 : 1 u polaznom gasu je prisutna manja količina  $O_2$  od stehiometrijski potrebne količine za potpunu oksidaciju sulfida. Cink sulfid se na temperaturama iznad 700 °C oksidiše u ZnO, ali su te količine zanemarljive u odnosu na neoksidisani ZnS. Olovni sulfid se na temperaturama do 500 °C delom oksidiše do  $PbSO_4$ , ali većim delom ostaje PbS. Železo gradi FeS, FeO,  $FeSO_4$ ,  $Fe_2O_3$ , ali ostaje i u početnoj formi  $FeS_2$ . Od produkata oksidacije koji sadrže bakar javljaju se CuS,  $Cu_5FeS_4$  i početni  $CuFeS_2$ .

Proračun dijagrama ravnotežnog sastava za ispitivanu mešavinu AM urađen je za vrednost molskog odnosa gas : šarža = 10 : 1, pri čemu su polazni uslovi za proračun sistematizovani u tabeli 45.

Tabela 45. Polazni uslovi za proračun dijagrama ravnotežnog sastava mešavine AM pri molskom odnosu gas : šarža = 10 : 1

Količina gasa / kmol			Mešavina AM / 100 kg	Gas : šarža / Molski odnos
$N_2(g)$	$O_2(g)$	$SO_2(g)$		
4,644 (71 %)	1,242 (19 %)	0,654 (10 %)	31,93 kg $CuFeS_2$ ; 0,17 kg $Cu_5FeS_4$ ; 33,45 kg $FeS_2$ , 18,82 kg ZnS; 1,80 kg PbS; 0,14 kg $Fe_2O_3$ ; 6,845 kg $SiO_2$ ; 6,845 kg $CaCO_3$	10 : 1

Proračunati dijagram ravnotežnog sastava u sistemu mešavina AM + gas (71%  $N_2$ , 19%  $O_2$ , 10%  $SO_2$ ) pri molskom odnosu gas : šarža = 10 : 1 u zavisnosti od temperature prikazan je na slici 77.



Slika 77. Dijagram ravnotežnog sastava u sistemu mešavina AM + gas (71 %  $N_2$ , 19 %  $O_2$ , 10 %  $SO_2$ ) u zavisnosti od temperature pri molaskom odnosu gas : šarža = 10 : 1, pri pritisku gasa od 1 bar

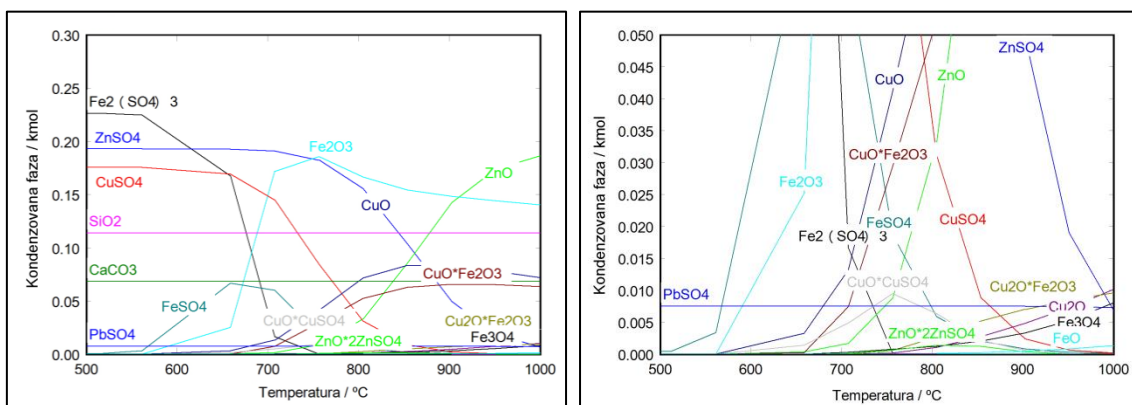
Pri količinskom odnosu gasa i šarže 10 : 1 u polaznom gasu sulfid cinka je potpuno oksidisan i prešao je u ZnO, a u manjim količinama je prisutan i  $ZnO \cdot 2ZnSO_4$  ali samo do temperature od 500 °C. Olovo je prisutno kao  $PbSO_4$  i PbO. Železo je oksidisano u više oksida, ima ga u novonastalom bornitu, sulfatu, ali nema više sulfida železa. Produkti oksidacije koji sadrže bakar se  $Cu_2O$ , CuO i  $Cu_5FeS_4$ .

Proračun dijagrama ravnotežnog sastava za ispitivanu mešavinu AM urađen je za vrednost molaskog odnosa gas : šarža = 10 : 1, pri čemu su polazni uslovi za proračun sistematizovani u tabeli 46.

Tabela 46. Polazni uslovi za proračun dijagrama ravnotežnog sastava mešavine AM pri molaskom odnosu gas : šarža = 20 : 1

Količina gasa / kmol			Mešavina AM / 100 kg	Gas : šarža / Molaski odnos
$N_2(g)$	$O_2(g)$	$SO_2(g)$		
9,287 (71 %)	2,485 (19 %)	1,308 (10 %)	31,93 kg $CuFeS_2$ ; 0,17 kg $Cu_5FeS_4$ ; 33,45 kg $FeS_2$ , 18,82 kg ZnS; 1,80 kg PbS; 0,14 kg $Fe_2O_3$ ; 6,845 kg $SiO_2$ ; 6,845 kg $CaCO_3$	20 : 1

Proračunati dijagram ravnotežnog sastava u sistemu koncentrat A + gas (71%  $N_2$ , 19%  $O_2$ , 10%  $SO_2$ ) pri molaskom odnosu gas : šarža = 20 : 1 u zavisnosti od temperature prikazan je na slici 78.



Slika 78. Dijagram ravnotežnog sastava u sistemu mešavina AM + gas (71 % N<sub>2</sub>, 19 % O<sub>2</sub>, 10 % SO<sub>2</sub>) u zavisnosti od temperature pri molskom odnosu gas : šarža = 20 : 1, pri pritisku gasa od 1 bar

Pri količinskom odnosu gasa i šarže 20 : 1 u polaznom gasu svi sulfidi su prešli u okside, sulfate i složene sulfate. Produkti koji sadrže bakar su CuSO<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>O i CuO. Železo se javlja u obliku sulfata Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, FeSO<sub>4</sub> na nižim temperaturama, i u obliku oksida, pretežno Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na višim temperaturama. Cink se na nižim temperaturama javlja u obliku ZnO·ZnSO<sub>4</sub> dok se na višim temperaturama najviše javlja kao ZnO. Olovo prelazi u PbSO<sub>4</sub> dok se ne dostigne temperatura stvaranja PbO.

### 7.5.2.3 Rezultati određivanja ravnotežnog sastava koncentrata C

Na osnovu kvantitativne mineraloške analize koncentrata C, definisane su kondenzovane faze čija je stabilnost razmatrana pri konstrukciji dijagrama ravnotežnog sastava datog koncentrata, a koje su prikazane u tabeli 47. Formiranje silikata nije uzeto u obzir zbog spore brzine reakcija između čvrstih faza na relativno niskim temperaturama na kojima se izvodi proces prženja.

Proračun je izvršen za molske odnose gasa i šarže 5 : 1, 10 : 1 i 20 : 1.

Tabela 47. Razmatrane kondenzovane faze u sistemu Cu-Fe-Pb-Zn-Mo-Ca-Si-Al-C-O-S pri proračunu dijagrama ravnotežnog sastava procesa prženja koncentrata C

<b>Kondenzovane faze čija je stabilnost razmatrana prilikom proračuna dijagrama ravnotežnog sastava koncentrata C</b>	
Oksidi, sulfati, oksisulfati, feriti	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaCO <sub>3</sub> , CuO, Cu <sub>2</sub> O, CuSO <sub>4</sub> , Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , CuO·CuSO <sub>4</sub> , CuO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cu <sub>2</sub> O·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3CuO·2MoO <sub>3</sub> , 3Cu <sub>2</sub> O·5MoO <sub>3</sub> , FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , FeSO <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , MoO <sub>2</sub> , MoO <sub>3</sub> , PbO, PbO <sub>2</sub> , PbO·PbSO <sub>4</sub> , 2PbO·PbSO <sub>4</sub> , 3PbO·PbSO <sub>4</sub> , 4PbO·PbSO <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub> , ZnMoO <sub>4</sub> , ZnO, 2ZnO·3MoO <sub>3</sub> , 3ZnO·2MoO <sub>3</sub> , ZnSO <sub>4</sub> , ZnO·2ZnSO <sub>4</sub>
Sulfidi	CuFeS <sub>2</sub> , Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> , CuS, Cu <sub>2</sub> S, FeS, FeS <sub>2</sub> , MoS <sub>2</sub> , ZnS, PbS
Metali	Cu, Fe, Mo, Pb, Zn

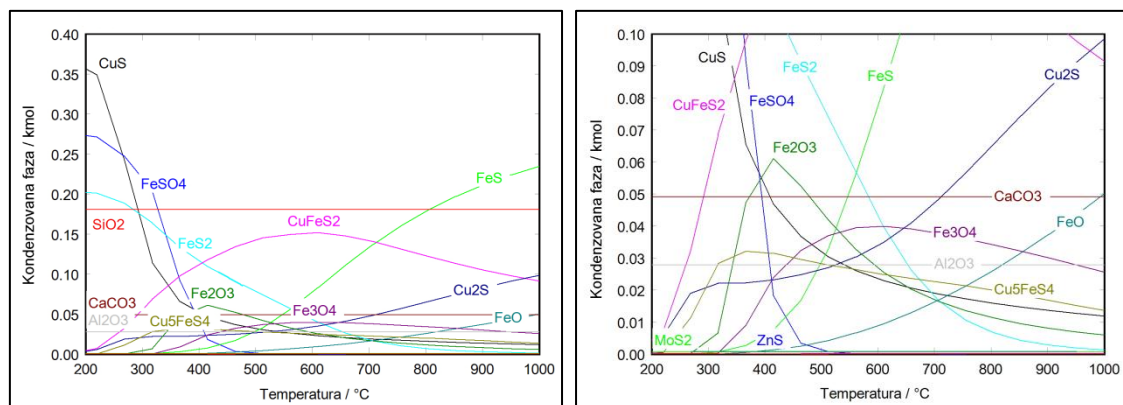
U tabeli 48 su dati polazni podaci na osnovu kojih je izvršen proračun dijagrama ravnotežnih sastava koncentrata C za molski odnos gasa i šarže 5 : 1.

Tabela 48. Polazni uslovi za proračun dijagrama ravnotežnog sastava koncentrata C pri molskom odnosu gas : šarža = 5 : 1

<b>Količina gasa / kmol</b>			<b>Koncentrat C / 100 kg</b>	<b>Gas:šarža / Molski odnos</b>
<i>N<sub>2</sub>(g)</i>	<i>O<sub>2</sub>(g)</i>	<i>SO<sub>2</sub>(g)</i>		
1,732 (71 %)	0,464 (19 %)	0,244 (10 %)	65,45 kg CuFeS <sub>2</sub> , 14,58 kg FeS <sub>2</sub> , 0,43 kg CuS, 0,58 kg Cu <sub>2</sub> S, 0,04 kg Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> , 0,07 kg ZnS, 0,03 kg PbS, 0,1 kg MoS <sub>2</sub> , 0,12 kg Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 4,92 kg CaCO <sub>3</sub> , 10,84 kg SiO <sub>2</sub> , 2,84 kg Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 : 1

Na slici 79 prikazani su ravnotežni dijagrami u uslovima nepotpunog prženja (kada u početnom gasu ima manje kiseonika od stehiometrijski potrebne količine za oksidaciju svih prisutnih sulfida). Dijagrami su prikazani pri različitim udelima kondenzovanih faza, kako bi se utvrdilo ponašanje svake od razmatranih komponenti koncentrata.

Pri početnom molskom odnosu gas : šarža = 5 : 1 ne postoji dovoljna količina kiseonika za oksidaciju svih sulfida prisutnih u šarži. Na osnovu proračuna je vidljivo da pri ovim uslovima prženja jedan deo CuFeS<sub>2</sub> i Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub> minerala ostaje neizreagovan. Njihov ravnotežni sadržaj se postepeno smanjuje sa porastom temperature procesa prženja usled njihove disocijacije. Železo iz polaznog koncentrata delom prelazi u okside Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Sa porastom temperature raste sadržaj Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> u pržencu. Pri datim uslovima ne dolazi do oksidacije Cu<sub>2</sub>S i CuS tako da bakar ostaje u sulfidnom obliku.



Slika 79. Dijagram ravnotežnog sastava u sistemu koncentrat C + gas (71 %  $N_2$ , 19 %  $O_2$ , 10 %  $SO_2$ ) u zavisnosti od temperature pri molaskom odnosu gas : šarža = 5 : 1, pri pritisku gasa od 1 bar

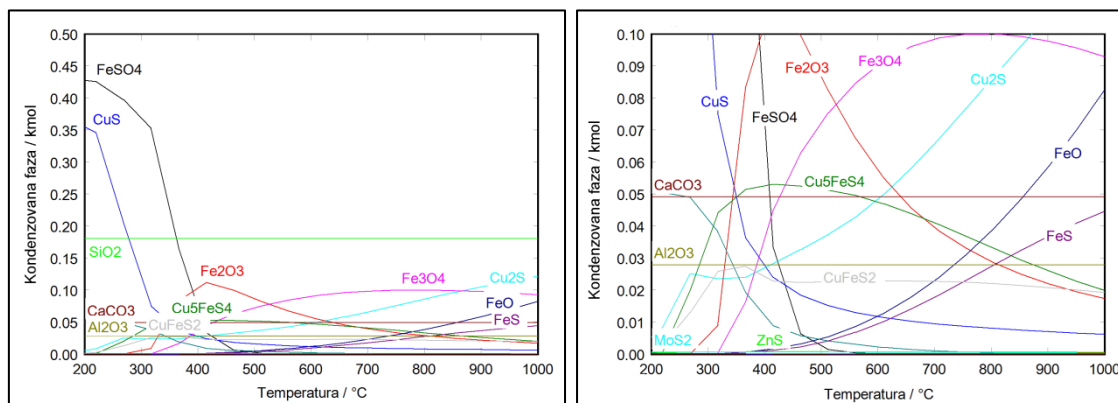
Na temperaturi od 650 - 700 °C dolazi do početka oksidacije  $ZnS$  i  $MoS_2$  tako da se njihov ravnotežni sadržaj smanjuje, a dolazi do postepenog povećanja sadržaja  $ZnO$  i  $MoO_2$  u pržencu sa daljim porastom temperature.  $PbS$  pri ovim uslovima ostaje neizreagovan.

U tabeli 49 dati su polazni podaci na osnovu kojih je izvršen proračun dijagrama ravnotežnih sastava koncentrata C za molaski odnos gasa i šarže 10 : 1, dok je dijagram ravnotežnog sastava prikazan na slici 80.

Tabela 49. Polazni uslovi za proračun dijagrama ravnotežnog sastava koncentrata C pri molaskom odnosu gas : šarža = 10 : 1

Količina gasa / kmol			Koncentrat C / 100 kg	Gas : šarža / Molaski odnos
$N_2(g)$	$O_2(g)$	$SO_2(g)$		
3,465 (71 %)	0,927 (19 %)	0,488 (10 %)	65,45 kg $CuFeS_2$ , 14,58 kg $FeS_2$ , 0,43 kg $CuS$ , 0,58 kg $Cu_2S$ , 0,04 kg $Cu_5FeS_4$ , 0,07 kg $ZnS$ , 0,03 kg $PbS$ , 0,1 kg $MoS_2$ , 0,12 kg $Fe_3O_4$ , 4,92 kg $CaCO_3$ , 10,84 kg $SiO_2$ , 2,84 kg $Al_2O_3$	10 : 1

Pri početnom molaskom odnosu gas : šarža = 10 : 1 još uvek ne postoji dovoljna količina kiseonika za oksidaciju svih sulfida prisutnih u šarži. Na osnovu proračuna je vidljivo da pri ovom uslovima prženja dolazi do disocijacije  $CuFeS_2$  i  $Cu_5FeS_4$  minerala do  $CuS$  i  $Cu_2S$  i delimične oksidacije nastalih sulfida na višim temperaturama.



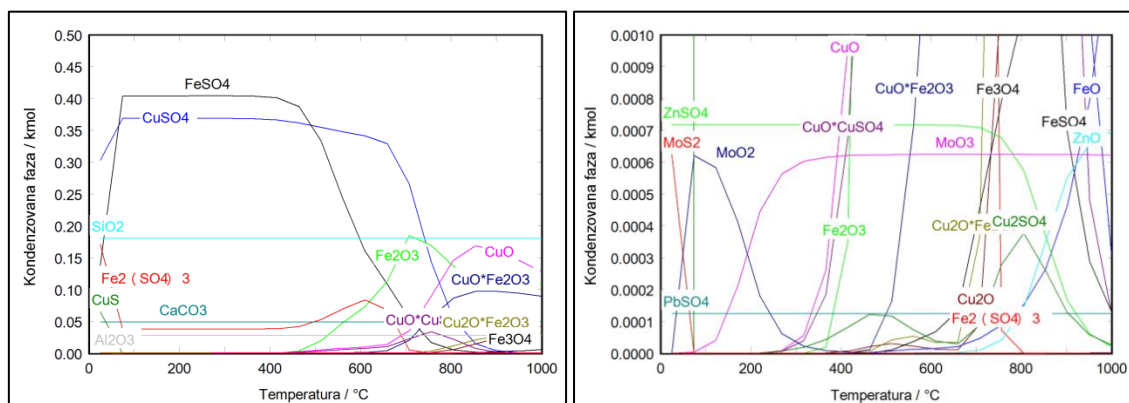
Slika 80. Dijagram ravnotežnog sastava u sistemu koncentrat C + gas (71 %  $N_2$ , 19 %  $O_2$ , 10 %  $SO_2$ ) u zavisnosti od temperature pri polaznom molskom odnosu gas : šarža = 10 : 1, pri pritisku gasa od 1 bar

Železo je na niskim temperaturama prisutno u obliku  $FeSO_4$ . Na temperaturama iznad 500 °C železo je pretežno u obliku  $Fe_2O_3$  i  $Fe_3O_4$ . Pb je prisutno kao  $PbSO_4$  na temperaturama do 400 °C, čija se količina smanjuje na račun stvaranja  $PbS$  na temperaturama iznad 400 °C. Zn se u ravnotežnim uslovima javlja kao  $ZnO$ . Mo je u ravnotežnim uslovima prisutan u obliku oksida  $MoO_2$ .

U tabeli 50 su dati polazni podaci na osnovu kojih je izvršen proračun dijagrama ravnotežnih sastava koncentrata C za molski odnos gasa i šarže 20 : 1, dok je proračunati dijagram ravnotežnog sastava u sistemu koncentrat C + gas, prikazan na slici 81.

Tabela. 50. Polazni uslovi za proračun dijagrama ravnotežnog sastava koncentrata C pri molskom odnosu gas : šarža = 20 : 1

Količina gasa / kmol			Koncentrat C / 100 kg	Gas : šarža / Molski odnos
$N_2(g)$	$O_2(g)$	$SO_2(g)$		
6.930 (71 %)	1,854 (19 %)	0,976 (10 %)	65,45 kg $CuFeS_2$ , 14,58 kg $FeS_2$ , 0,43 kg $CuS$ , 0,58 kg $Cu_2S$ , 0,04 kg $Cu_5FeS_4$ , 0,07 kg $ZnS$ , 0,03 kg $PbS$ , 0,1 kg $MoS_2$ , 0,12 kg $Fe_3O_4$ , 4,92 kg $CaCO_3$ , 10,84 kg $SiO_2$ , 2,84 kg $Al_2O_3$	20 : 1



Slika 81. Dijagram ravnotežnog sastava u sistemu koncentrat C + gas (71 %  $N_2$ , 19 %  $O_2$ , 10 %  $SO_2$ ) u zavisnosti od temperature pri polaznom molskom odnosu gas : šarža = 20 : 1, pri pritisku gasa od 1 bar

Pri molskom odnosu gasa i šarže od 20 : 1, u sistemu je prisutno dovoljno kiseonika za oksidaciju svih sulfida metala prisutnih u koncentratu. Bakar je na nižim temperaturama prisutan u obliku sulfida, čija se količina progresivno smanjuje sa porastom temperature na račun obrazovanja sulfata,  $CuSO_4$ . Sulfatna faza je stabilna do oko 650 °C, nakon čega dolazi do obrazovanja oksisulfata i bakar – ferita ( $CuO \cdot Fe_2O_3$  i  $Cu_2O \cdot Fe_2O_3$ ). Molibden je na nižim temperaturama stabilan kao  $MoO_2$ , čija se količina naglo smanjuje od 100 °C naviše na račun obrazovanja višeg sulfida  $MoO_3$ . Cink je stabilan kao sulfat do oko 700 °C, kada dolazi do disocijacije sulfata i obrazovanja  $ZnO$ . Olovo je u celom temperaturnom intervalu prisutno u obliku sulfata nepromenjene mase.

#### 7.5.2.4 Rezultati određivanja ravnotežnog sastava mešavine $CM_1$

Kako bi se termodinamički ispitalo ponašanje sulfida  $Ni_3S_2$  pri oksidacionom prženju, pripremljen je mešani koncentrat  $CM_1$ . Kao polazni koncentrat iskorišćen je koncentrat C i dodavanjem 7% Ni u obliku  $Ni_3S_2$  dobijena je mešavina mineraloškog sastava prikazana u tabeli 51.

Proračun je izvršen za molske odnose gasa i šarže 5 : 1, 10 : 1 i 20 : 1.



Tabela 51. Razmatrane kondenzovane faze u sistemu Cu-Fe-Pb-Zn-Ni-Mo-Ca-Si-Al-C-O-S pri proračunu dijagrama ravnotežnog sastava procesa prženja mešavine CM<sub>1</sub>

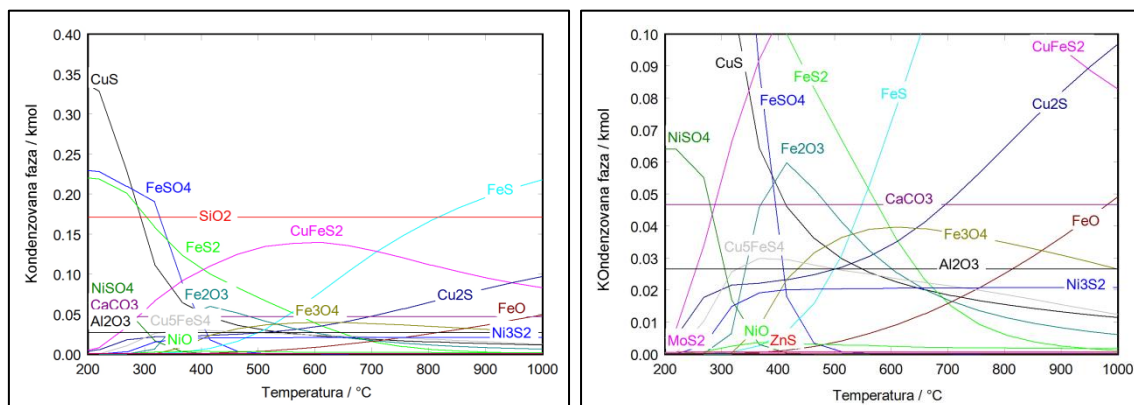
Kondenzovane faze čija je stabilnost razmatrana prilikom proračuna dijagrama ravnotežnog sastava mešavine CM <sub>1</sub>	
Oksidi, sulfati, oksisulfati, feriti	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaCO <sub>3</sub> , CuO, Cu <sub>2</sub> O, CuSO <sub>4</sub> , Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , CuO·CuSO <sub>4</sub> , CuO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cu <sub>2</sub> O·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3CuO·2MoO <sub>3</sub> , 3Cu <sub>2</sub> O·5MoO <sub>3</sub> , FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , FeSO <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , MoO <sub>2</sub> , MoO <sub>3</sub> , PbO, PbO·PbSO <sub>4</sub> , 2PbO·PbSO <sub>4</sub> , 3PbO·PbSO <sub>4</sub> , 4PbO·PbSO <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub> , ZnMoO <sub>4</sub> , ZnO, 2ZnO·3MoO <sub>3</sub> , 3ZnO·2MoO <sub>3</sub> , ZnSO <sub>4</sub> , ZnO·2ZnSO <sub>4</sub> , NiO, NiSO <sub>4</sub>
Sulfidi	CuFeS <sub>2</sub> , Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> , CuS, Cu <sub>2</sub> S, FeS, FeS <sub>2</sub> , MoS <sub>2</sub> , ZnS, PbS, Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>
Metali	Cu, Fe, Mo, Pb, Zn, Ni

U tabeli 52 prikazani su polazni podaci na osnovu kojih je izvršen proračun dijagrama ravnotežnih sastava mešavine CM<sub>1</sub> pri odnosu gasa i šarže 5 : 1.

Tabela 52. Polazni uslovi za proračun dijagrama ravnotežnog sastava mešavine CM<sub>1</sub> pri molaskom odnosu gas : šarža = 5 : 1

Količina gasa / kmol			Mešavina CM <sub>1</sub> / 100 kg	Gas : šarža / Molaski odnos
N <sub>2</sub> (g)	O <sub>2</sub> (g)	SO <sub>2</sub> (g)		
1,718 (71 %)	0,460 (19 %)	0,242 (10 %)	62,09 kg CuFeS <sub>2</sub> , 13,83 kg FeS <sub>2</sub> , 0,41 kg CuS, 0,55 kg Cu <sub>2</sub> S, 0,037 kg Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> , 0,066 kg ZnS, 0,028 kg PbS, 0,09 kg MoS <sub>2</sub> , 0,11 kg Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 5,13 kg Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> , 4,67 kg CaCO <sub>3</sub> , 10,28 kg SiO <sub>2</sub> , 2,71 kg Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 : 1

Proračunati dijagram ravnotežnog sastava u sistemu mešavina CM<sub>1</sub> + gas pri molaskom odnosu gas : šarža = 5 : 1 u zavisnosti od temperature prikazan je na slici 82.



Slika 82. Dijagram ravnotežnog sastava u sistemu mešavina CM<sub>1</sub> + gas (71 % N<sub>2</sub>, 19 % O<sub>2</sub>, 10 % SO<sub>2</sub>) u zavisnosti od temperature pri polaznom molaskom odnosu gas : šarža = 5 : 1, pri pritisku gasa od 1 bar



Pri molaskom odnosu gasa i mešavine od 5 : 1, u sistemu je prisutno nedovoljno kiseonika za oksidaciju sulfidnih komponenata koncentrata. Bakar, cink i olovo prisutni su u obliku sulfida u celom posmatranom temperaturnom intervalu, dok molibden i cink obrazuju male količine oksida tek na visokim temperaturama. Železo na nižim temperaturama (do oko 500 °C) stabilno je u sulfatnom obliku, ali čija se količina smanjuje na račun obrazovanja oksida  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , odnosno male količine stvorenog  $\text{FeO}$  na višim temperaturama. Obzirom da u sistemu nema dovoljno kiseonika za oksidaciju celokupne količine sulfida železa, sa porastom temperature u sistemu raste sadržaj  $\text{FeS}$ . Nikl u mešavini na nižim temperaturama u ravnotežnim uslovima prisutan je u obliku sulfata, čija količina naglo pada do 400 °C, na račun obrazovanja  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  čiji je sadržaj konstantan do kraja posmatranog temperaturnog intervala i male količine  $\text{NiO}$ , koja je stabilna na temperaturama između 300 °C i 400 °C.

U tabeli 53 prikazani su polazni podaci na osnovu kojih je izvršen proračun dijagrama ravnotežnih sastava mešavine  $\text{CM}_1$  pri odnosu gasa i šarže 10 : 1.

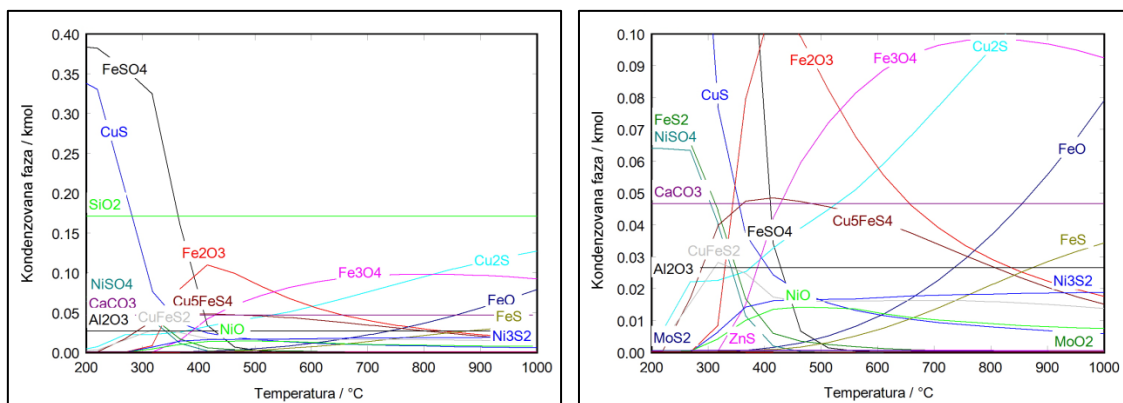
Tabela 53. Polazni uslovi za proračun dijagrama ravnotežnog sastava mešavine  $\text{CM}_1$  pri molaskom odnosu gas : šarža = 10 : 1

Količina gasa / kmol			Mešavina $\text{CM}_1$ / 100 kg	Gas:šarža / Molaski odnos
$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{SO}_2(\text{g})$		
3,437 (71 %)	0,919 (19 %)	0,484 (10 %)	62,09 kg $\text{CuFeS}_2$ , 13,83 kg $\text{FeS}_2$ , 0,41 kg $\text{CuS}$ , 0,55 kg $\text{Cu}_2\text{S}$ , 0,037 kg $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ , 0,066 kg $\text{ZnS}$ , 0,028 kg $\text{PbS}$ , 0,09 kg $\text{MoS}_2$ , 0,11 kg $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 5,13 kg $\text{Ni}_3\text{S}_2$ , 4,67 kg $\text{CaCO}_3$ , 10,28 kg $\text{SiO}_2$ , 2,71 kg $\text{Al}_2\text{O}_3$	10 : 1

Proračunati dijagram ravnotežnog sastava u sistemu mešavina  $\text{CM}_1$  + gas pri molaskom odnosu gas : šarža = 10 : 1 u zavisnosti od temperature prikazan je na slici 83.

Količina gasa deset puta veća od količine šarže još uvek nije dovoljna za oksidaciju svih prisutnih metalnih sulfida. Bakar i nikl su u ravnotežnim uslovima prisutni u sulfidnom obliku, uz neznatne količine  $\text{CuO}$  koji se stvara na visokim temperaturama. Na nižim temperaturama  $\text{Ni}$  je stabilan u obliku sulfata, koji se razlaže do  $\text{NiO}$  čija se količina progresivno smanjuje sa porastom temperature. Cink je na niskim temperaturama stabilan u obliku sulfata  $\text{ZnSO}_4$ , dok sa porastom temperature

dolazi do razlaganja sulfata i formiranja oksida ZnO.



Slika 83. Dijagram ravnotežnog sastava u sistemu mešavina  $CM_1$  + gas (71 %  $N_2$ , 19 %  $O_2$ , 10 %  $SO_2$ ) u zavisnosti od temperature pri polaznom molaskom odnosu gas : šarža = 10 : 1, pri pritisku gasa od 1 bar

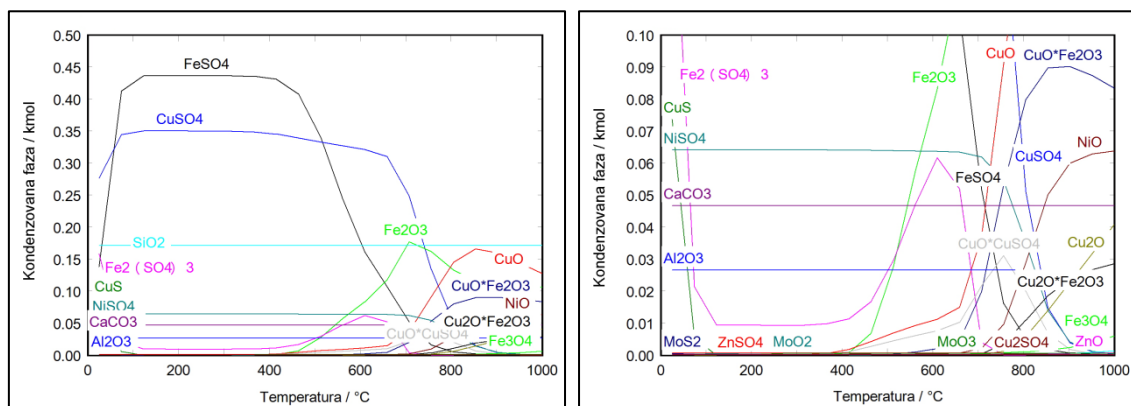
Molibden je na niskim temperaturama stabilan u obliku sulfida, čija se količina sa porastom temperature progresivno smanjuje na račun obrazovanja oksida  $MoO_2$ . Železo je na nižim temperaturama prisutno u sulfatnom obliku, dok sa porastom temperature dolazi do disocijacije sulfata i obrazovanja nižih i viših oksida. Na visokim temperaturama u ravnotežnim uslovima stabilan je FeO. Olovo je na nižim temperaturama stabilno u obliku sulfata, dok je na višim temperaturama stabilno kao sulfid PbS.

U tabeli 54 prikazani su polazni podaci na osnovu kojih je izvršen proračun dijagrama ravnotežnih sastava mešavine  $CM_1$  pri odnosu gasa i šarže 20 : 1.

Tabela 54. Polazni uslovi za proračun dijagrama ravnotežnog sastava mešavine  $CM_1$  pri molaskom odnosu gas : šarža = 20 : 1

Količina gasa / kmol			Mešavina $CM_1$ / 100 kg	Gas:šarža / Molski odnos
$N_2(g)$	$O_2(g)$	$SO_2(g)$		
6,873 (71 %)	1,839 (19 %)	0,968 (10 %)	62,09 kg $CuFeS_2$ , 13,83 kg $FeS_2$ , 0,41 kg $CuS$ , 0,55 kg $Cu_2S$ , 0,037 kg $Cu_5FeS_4$ , 0,066 kg $ZnS$ , 0,028 kg $PbS$ , 0,09 kg $MoS_2$ , 0,11 kg $Fe_3O_4$ , 5,13 kg $Ni_3S_2$ , 4,67 kg $CaCO_3$ , 10,28 kg $SiO_2$ , 2,71 kg $Al_2O_3$	20 : 1

Proračunati dijagram ravnotežnog sastava u sistemu mešavina  $CM_1$  + gas pri molском odnosu gas : šarža = 20 : 1 u zavisnosti od temperature prikazan je na slici 84.



Slika 84. Dijagram ravnotežnog sastava u sistemu mešavina  $CM_1$  + gas (71 %  $N_2$ , 19 %  $O_2$ , 10 %  $SO_2$ ) u zavisnosti od temperature pri polaznom molском odnosu gas : šarža = 20 : 1, pri pritisku gasa od 1 bar

Kao i u slučaju koncentrata C, količina gasa 20 puta veća od količine šarže pokazala se dovoljnom za oksidaciju svih metalnih sulfida prisutnih u koncentratu. Bakar i železo su u ravnoteži prisutni u obliku sulfata na nižim temperaturama. Količina sulfata železa iznad 400 °C naglo opada na račun obrazovanja oksida  $Fe_2O_3$  i  $Fe_3O_4$ . Količina sulfata bakra drastično počinje da se smanjuje iznad 650 °C, na račun obrazovanja bakar ferita i bakar oksida. Nikl, cink i molibden u potpunosti su oksidovali, te su u sistemu prisutni u obliku svojih oksida  $ZnO$ ,  $NiO$ ,  $MoO_2$  i  $MoO_3$ . Olovo je u sistemu stabilno u obliku sulfata u celom temperaturnom opsegu, nepromenjene mase.

#### 7.5.2.5 Rezultati određivanja ravnotežnog sastava mešavine $CM_2$

Kako bi se termodinamički ispitalo ponašanje sulfida  $CdS$  pri oksidacionom prženju, pripremljen je mešani koncentrat  $CM_2$ . Kao polazni koncentrat iskorišćen je koncentrat C i dodavanjem 7% Cd u obliku  $CdS$  dobijen je koncentrat mineraloškog sastava, prikazan u tabeli 55.

Proračun je izvršen za molske odnose gasa i šarže 5 : 1, 10 : 1 i 20 : 1.

Tabela 55. Razmatrane kondenzovane faze u sistemu Cu-Fe-Pb-Zn-Cd-Mo-Ca-Si-Al-C-O-S pri proračunu dijagrama ravnotežnog sastava procesa prženja mešavine CM<sub>2</sub>

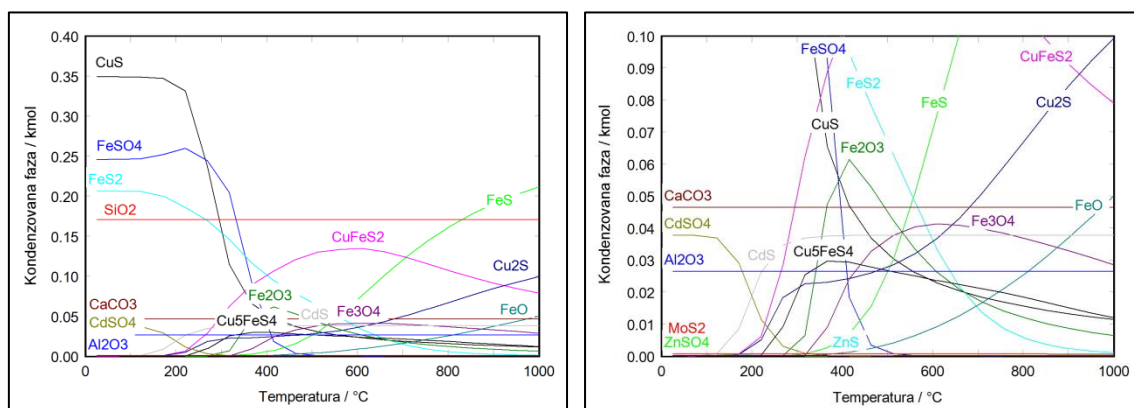
<b>Kondenzovane faze čija je stabilnost razmatrana prilikom proračuna dijagrama ravnotežnog sastava mešavine CM<sub>2</sub></b>	
Oksidi, sulfati, oksi-sulfati, feriti	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaCO <sub>3</sub> , CuO, Cu <sub>2</sub> O, CuSO <sub>4</sub> , Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , CuO·CuSO <sub>4</sub> , CuO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cu <sub>2</sub> O·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3CuO·2MoO <sub>3</sub> , 3Cu <sub>2</sub> O·5MoO <sub>3</sub> , FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , FeSO <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , MoO <sub>2</sub> , MoO <sub>3</sub> , PbO, PbO·PbSO <sub>4</sub> , 2PbO·PbSO <sub>4</sub> , 3PbO·PbSO <sub>4</sub> , 4PbO·PbSO <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub> , ZnMoO <sub>4</sub> , ZnO, 2ZnO·3MoO <sub>3</sub> , 3ZnO·2MoO <sub>3</sub> , ZnSO <sub>4</sub> , ZnO·2ZnSO <sub>4</sub> , CdO, (CdO) <sub>2</sub> ·CdSO <sub>4</sub> , CdSO <sub>4</sub>
Sulfidi	CuFeS <sub>2</sub> , Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> , CuS, Cu <sub>2</sub> S, FeS, FeS <sub>2</sub> , MoS <sub>2</sub> , ZnS, PbS, CdS
Metali	Cu, Fe, Mo, Pb, Zn, Cd

U tabeli 56 prikazani su polazni podaci na osnovu kojih je izvršen proračun dijagrama ravnotežnih sastava mešavine CM<sub>2</sub> za molski odnos gasa i šarže 5 : 1, dok je proračunati dijagram ravnotežnog sastava u sistemu mešavina CM<sub>2</sub> + u zavisnosti od temperature prikazan na slici 85.

Tabela 56. Polazni uslovi za proračun dijagrama ravnotežnog sastava mešavine CM<sub>2</sub> pri molskom odnosu gas : šarža = 5 : 1

<b>Količina gasa / kmol</b>			<b>Mešavina CM<sub>2</sub> / 100 kg</b>	<b>Gas : šarža / Molski odnos</b>
<i>N<sub>2</sub>(g)</i>	<i>O<sub>2</sub>(g)</i>	<i>SO<sub>2</sub>(g)</i>		
1,772 (71 %)	0,474 (19 %)	0,250 (10 %)	61,88 kg CuFeS <sub>2</sub> , 13,78 kg FeS <sub>2</sub> , 0,41 kg CuS, 0,55 kg Cu <sub>2</sub> S, 0,038 kg Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> , 0,066 kg ZnS, 0,028 kg PbS, 0,094 kg MoS <sub>2</sub> , 0,11 kg Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 5,45 kg CdS, 4,65 kg CaCO <sub>3</sub> , 10,25 kg SiO <sub>2</sub> , 2,694 kg Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 : 1

Pri molskom odnosu gasa i šarže od 5 : 1, u sistemu CM<sub>2</sub> + gas prisutno je nedovoljno kiseonika za oksidaciju svih prisutnih metalnih sulfida. Komponente Cu, Fe, Zn, Pb i Mo ponašaju se analogno ponašanju u koncentratu C i mešavini CM<sub>1</sub>. Prisutni kadmijum je na nižim temperaturama stabilan u sulfatnom obliku, pri čemu na oko 100 °C njegova količina naglo počinje da se smanjuje na račun povećanja količine CdS koja na oko 300 °C dostiže svoju maksimalnu vrednost i sa daljim povećanjem temperature ostaje u sistemu konstantna.



Slika 85. Dijagram ravnotežnog sastava u sistemu mešavina  $CM_2$  + gas (71 %  $N_2$ , 19 %  $O_2$ , 10 %  $SO_2$ ) u zavisnosti od temperature pri polaznom molaskom odnosu gas : šarža = 5 : 1, pri pritisku gasa od 1 bar

U tabeli 57 prikazani su polazni podaci na osnovu kojih je izvršen proračun dijagrama ravnotežnih sastava mešavine  $CM_2$  za molaski odnos gasa i šarže 10 : 1.

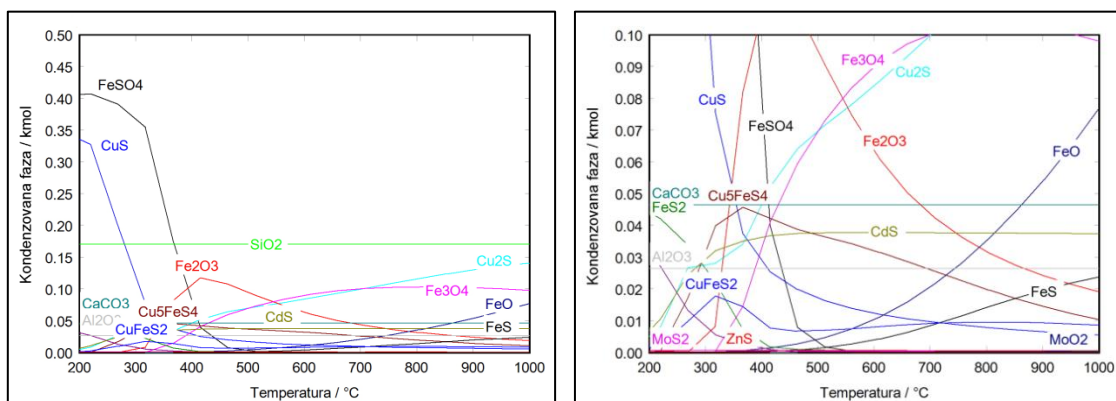
Tabela 57. Polazni uslovi za proračun dijagrama ravnotežnog sastava mešavine  $CM_2$  pri molaskom odnosu gas : šarža = 10 : 1

Količina gasa / kmol			Mešavina $CM_2$ / 100 kg	Gas : šarža / Molaski odnos
$N_2(g)$	$O_2(g)$	$SO_2(g)$		
3,543 (71 %)	0,948 (19 %)	0,499 (10 %)	61,88 kg $CuFeS_2$ , 13,78 kg $FeS_2$ , 0,41 kg $CuS$ , 0,55 kg $Cu_2S$ , 0,038 kg $Cu_5FeS_4$ , 0,066 kg $ZnS$ , 0,028 kg $PbS$ , 0,094 kg $MoS_2$ , 0,11 kg $Fe_3O_4$ , 5,45 kg $CdS$ , 4,65 kg $CaCO_3$ , 10,25 kg $SiO_2$ , 2,694 kg $Al_2O_3$	10 : 1

Proračunati dijagram ravnotežnog sastava u sistemu mešavina  $CM_2$  + gas pri molaskom odnosu gas : šarža = 10 : 1 u zavisnosti od temperature prikazan je na slici 86.

Sadržaj kiseonika pri molaskom odnosu gasa i šarže od 10 : 1 još uvek nije dovoljan za potpunu oksidaciju prisutnih sulfida. Na nižim temperaturama, kadmijum je stabilan u obliku sulfata do oko 600 °C, koji disocira, stvarajući jako male količine  $CdO$  na visokim temperaturama.

U celom ispitivanom temperaturnom intervalu stabilan je sulfid kadmijuma,  $CdS$ . Molibden je pri ovom odnosu gasa i šarže u potpunosti oksidovan do  $MoO_2$ , a na visokim temperaturama javlja se i viši oksid  $MoO_3$ .



Slika 86. Dijagram ravnotežnog sastava u sistemu mešavina  $CM_2$  + gas (71 %  $N_2$ , 19 %  $O_2$ , 10 %  $SO_2$ ) u zavisnosti od temperature pri polaznom molaskom odnosu gas : šarža = 10 : 1, pri pritisku gasa od 1 bar

Olovo je na temperaturama do 600 °C stabilno u sulfatnom obliku, odnosno na oko 400 °C u sistemu raste stabilnost  $PbS$ , koja ostaje konstantna do kraja posmatranog temperaturnog intervala.

Cink je stabilan u obliku sulfida u celom temperaturnom intervalu, odnosno sulfata na nižim temperaturama, čija se količina progresivno smanjuje sa porastom temperature, na račun stvaranja malih količina  $ZnO$  koje kreće od oko 300 °C. Ponašanje kondenzovanih faza bakra i železa analogno je ponašanju u koncentratu C i mešavini  $CM_1$ .

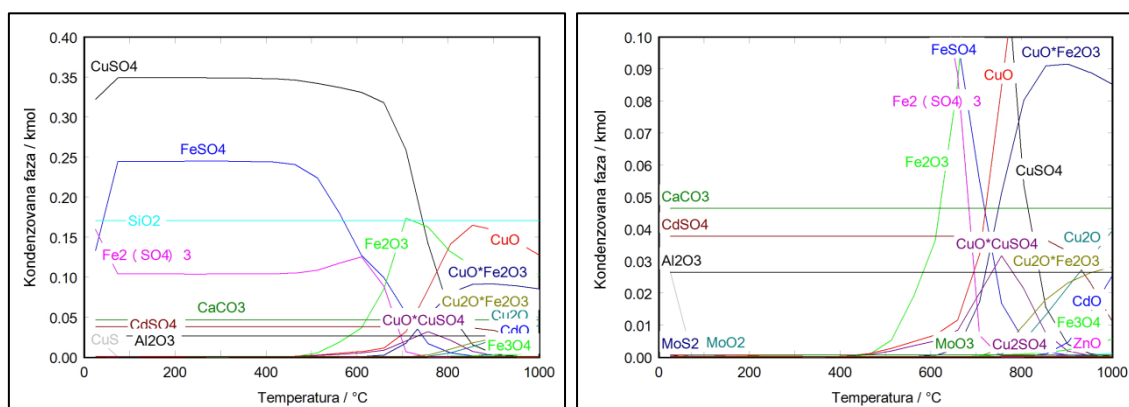
U tabeli 58 prikazani su polazni podaci na osnovu kojih je izvršen proračun dijagrama ravnotežnih sastava mešavine  $CM_2$  za molaski odnos gasa i šarže 20 : 1.

Tabela 58. Polazni uslovi za proračun dijagrama ravnotežnog sastava mešavine  $CM_2$  pri molaskom odnosu gas : šarža = 20 : 1

Količina gasa / kmol			Mešavina $CM_2$ / 100 kg	Gas : šarža / Molaski odnos
$N_2(g)$	$O_2(g)$	$SO_2(g)$		
7,086 (71 %)	1,896 (19 %)	0,998 (10 %)	61,88 kg $CuFeS_2$ , 13,78 kg $FeS_2$ , 0,41 kg $CuS$ , 0,55 kg $Cu_2S$ , 0,038 kg $Cu_5FeS_4$ , 0,066 kg $ZnS$ , 0,028 kg $PbS$ , 0,094 kg $MoS_2$ , 0,11 kg $Fe_3O_4$ , 5,45 kg $CdS$ , 4,65 kg $CaCO_3$ , 10,25 kg $SiO_2$ , 2,694 kg $Al_2O_3$	20 : 1

Proračunati dijagram ravnotežnog sastava u sistemu mešavina  $CM_2$  + gas pri molaskom odnosu gas : šarža = 20 : 1 u zavisnosti od temperature prikazan je na slici 87.

Pri molaskom odnosu gasa i šarže od 20 : 1 u sistemu ima dovoljno kiseonika za oksidaciju svih sulfida metala prisutnih u polaznoj mešavini (iznad 90 °C u sistemu u ravnoteži ne postoji nijedna stabilna sulfidna faza). Železo i kadmijum su na nižim temperaturama prisutni u obliku sulfata, bakar u obliku sulfata i oksisulfata, koji u intervalu 600 - 800 °C disociraju formirajući više i niže okside. Takođe, iznad 600 °C u ravnotežnim uslovima stabilni su i niži i viši feriti bakra.



Slika 87. Dijagram ravnotežnog sastava u sistemu mešavina  $CM_2$  + gas (71 %  $N_2$ , 19 %  $O_2$ , 10 %  $SO_2$ ) u zavisnosti od temperature pri polaznom molaskom odnosu gas : šarža = 20 : 1, pri pritisku gasa od 1 bar

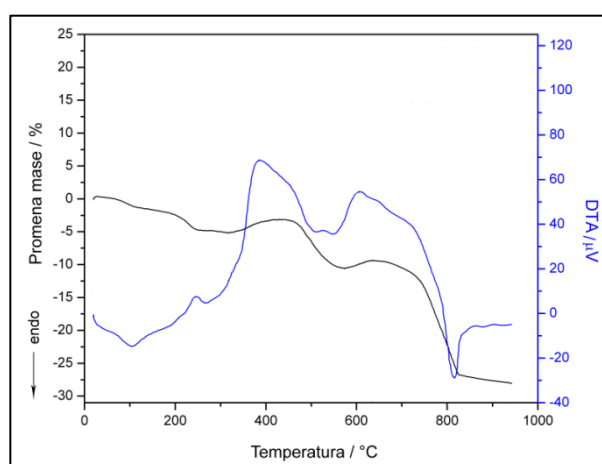
Kadmijum je pri povišenom sadržaju gasa na nižim temperaturama stabilan u obliku sulfata do oko 800 °C, kada počinje njegova disocijacija i stvaranje CdO, kao jedine stabilne kondenzovane faze na višim temperaturama. Iznad 850 °C kao stabilna kondenzovana faza u ravnoteži javlja se i oksisulfat kadmijuma,  $(CdO)_2 \cdot CdSO_4$ . Olovo je u celom temperaturnom intervalu prisutno u obliku sulfata, čija količina neznatno počinje da se snižava iznad 900 °C. Molibden je u sistemu prisutan kao oksid  $MoO_2$  na nižim temperaturama odnosno  $MoO_3$  iznad 600 °C.

## 7.6 Rezultati DTA / TG analize i određivanje mehanizma oksidacije nestandardnih koncentrata bakra

Za sve ispitivane koncentrate urađena je DTA/TG analiza pri brzini zagrevanja  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  u temperaturnom intervalu  $25 - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Na osnovu DTA/TG analize i rezultata dobijenih XRD metodom, određeni su reakcioni mehanizmi procesa oksidacije u atmosferi vazduha. U definisanju mehanizma, na osnovu proračuna  $\Delta G_T^0 = f(T)$ , u obzir su uzete samo termodinamički moguće reakcije za ispitivani temperaturni interval.

### 7.6.1 DTA / TG analiza i mehanizam oksidacije koncentrata A

Rezultati komparativne termijske i termogravimetrijske analize koncentrata A, na osnovu kojih je definisan reakcioni mehanizam oksidacije u atmosferi vazduha, prikazani su na slici 88.



Slika 88. DTA i TG krive za proces oksidacije koncentrata A

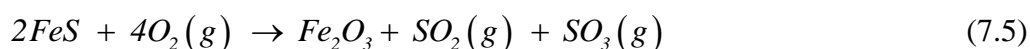
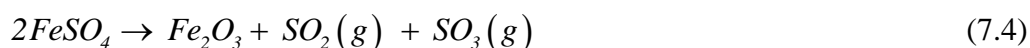
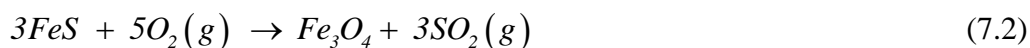
Zagrevanje uzorka koncentrata A u intervalu  $25 - 138\text{ }^{\circ}\text{C}$  dovodi do pojave endoternog pika na DTA krivoj na  $107\text{ }^{\circ}\text{C}$  i pada mase na TG krivoj što odgovara uklanjanju vlage iz uzorka.

Temperaturni interval  $173 - 261\text{ }^{\circ}\text{C}$  karakteriše oksidacija pirita, praćena daljim padom mase na TG krivoj i pojavom egzoternog pika na  $248\text{ }^{\circ}\text{C}$ , prema reakciji:

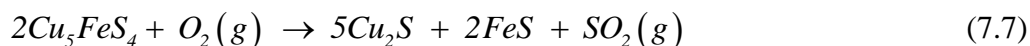
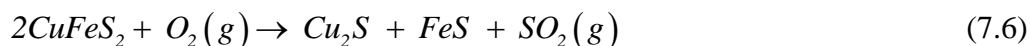




Daljim zagrevanjem, u intervalu 275 - 596 °C, obrazovani FeS dalje oksidiše, obrazujući sulfat železa, FeSO<sub>4</sub> i okside, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Proces je praćen porastom mase na TG krivoj u intervalu 275 – 393 °C i pojavom egzotermnog pika na 385 °C registrovanog na DTA krivoj, prikazan reakcijama:



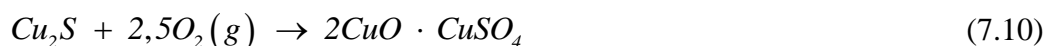
Istovremeno dolazi do razlaganja halkopirita i bornita prisutnih u koncentratu do Cu<sub>2</sub>S, FeSO<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, što je praćeno padom mase na TG krivoj u intervalu 423 – 564 °C i pojavom dva endotermna pika na 500 °C i 550 °C. Navedeni procesi mogu se opisati sledećim reakcijama:



Na 474 °C, stvoreni magnetit počinje da se oksidiše u hematit prema reakciji:



Nakon disocijacije halkopirita i bornita, obrazovani FeS oksidiše prema reakcijama 7.3 i 7.4, dok Cu<sub>2</sub>S oksidiše do sulfata i oksisulfata, prema reakcijama:



Reakcije se završavaju na 620 °C, praćene porastom mase na TG krivoj i egzotermnim pikom na 596 °C.

Iznad 700 °C, magnetit je stabilan, tako da se deo hematita transformiše u magnetit (Sargsyan i Hovhannisiyan, 2010).



Prema literaturi (Sargsyan i Hovhannisiyan, 2010), reakcija 7.11 se odvija na temperaturama iznad 676 °C.

U temperaturnom intervalu 714 – 847 °C, sulfati i oksisulfati bakra počinju da se razlažu do CuO, što je praćeno padom mase na TG krivoj, sa maksimumom disocijacije na 800 °C i pojavom endoternog pika na 806 °C na DTA krivoj. Procesi se mogu opisati sledećim reakcijama:



Na difraktogramu, prikazanom na slici 93, na 900 °C detektovan je bakar ferit, čije se obrazovanje može opisati reakcijom:



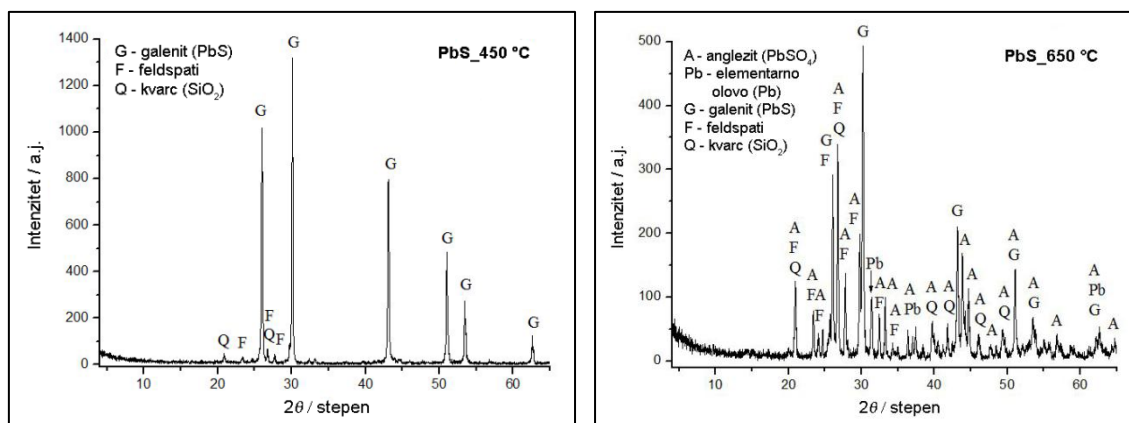
Reakcija 7.4 postaje termodinamički moguća na 724 °C, dok reakcije 7.11, 7.12 i 7.13 postaju termodinamički moguće iznad 960 °C. Za reakciju 7.14, koja opisuje obrazovanje bakar ferita, postoje literaturni podaci (Sarsyan i Hovhannisiyan, 2010), gde je naznačeno da se feriti javljaju u intervalu 923 – 980 °C. Bakar ferit (nestehiometrijski tip čvrstog rastvora  $\text{Cu}_{1+x}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ , gde je  $x \leq 1$ ) nastaje iz polaznog halkopirita, putem prelaza halkopirita u spinel feritnu fazu i javlja se unutar zrna, kao i kroz intermedijatne faze  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ili  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Oksidi bakra i železa koji sačinjavaju bakar-ferit ne predstavljaju mehaničku smešu odvojenih čestica, već se mešaju na molekulskom nivou putem difuzije u čvrstom stanju. Zbog toga se obrazovanje ferita, po odvija u uskom temperaturnom intervalu iznad 900 °C, a proces je praćen endoternim efektom na DTA krivoj. Međutim, rezultati istraživanja u okviru disertacije pokazuju da se feriti mogu javiti i na temperaturama nižim od 900 °C, što potvrđuje istraživanja (Yund, 1964; Gadalla, 1966; Jefferson, 1965; Jacob, 1977; Mexmain, 1969; Brabers, 1977; O'Bryan, 1966; Seishiro, 1966), koja ukazuju da reakcija u čvrstom stanju između CuO and  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , koja vodi do obrazovanja ferita, počinje iznad 700 °C. Za sastav spinela koji odgovara  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0$ ), zapaža se prisustvo slobodnog CuO u produktima, kao posledica parcijalne redukcije dela Cu(II) do Cu(I) na temperaturi od oko 800 °C.

### 7.6.1.1 Mehanizam oksidacije PbS i ZnS u sintetisanoj mešavini AM

Sintetisana mešavina AM predstavlja mešavinu koncentrata A sa dodatkom 1,8 % Pb u obliku PbS i 11,58 % Zn u obliku Zn, koja je ispitivana sa aspekta ponašanja dodatih primesa pri oksidaciji u atmosferi vazduha.

#### 7.6.1.1.1 Mehanizam oksidacije PbS

Na slici 89. prikazani su difraktogrami produkata oksidacije čistog sulfida PbS, zagrevanog na 450 i 650 °C. Sa slike se može utvrditi da na 450 °C, još uvek nije započela oksidacija PbS, dok je na 650 °C zapaženo prisustvo sulfata olova anglezita (PbSO<sub>4</sub>), dela neizreagovanog sulfida PbS i elementarnog olova.



Slika 89. Difraktogrami produkata oksidacije čistog PbS zagrevanog na 450 i 650 °C

Na osnovu podataka dobijenih iz dijagrama stabilnosti faza, difraktograma prikazanih na slici 89 i dostupne literature (Tuffrey i dr, 1995; Malinowski, 1987; Culver, 1961; Štrbac i dr, 2005), mehanizam oksidacije dodatog PbS može se predstaviti na sledeći način:

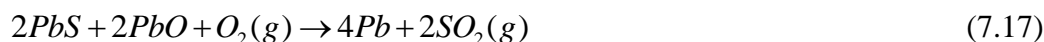
zagrevanjem do 700 °C u atmosferi vazduha, prisutni PbS reaguje sa kiseonikom gradeći sulfat prema reakciji:



Stvoreni sulfat reaguje sa sulfidom olova, obrazujući PbO prema reakciji:



Deo galenita reaguje sa nastalim PbO, gradeći elementarno olovo:

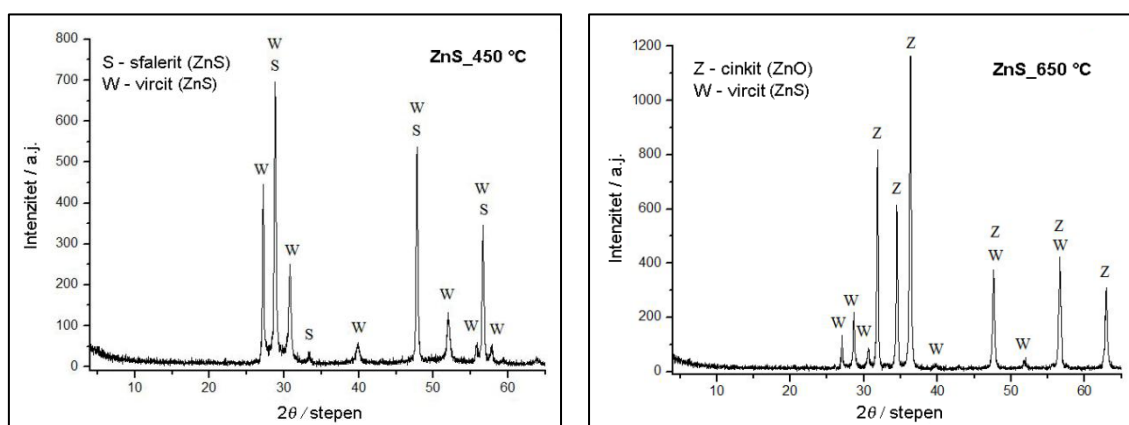


Iznad 700 °C, stvoreni sulfat disocira do oksida:



### 7.6.1.1.2 Mehanizam oksidacije ZnS

Na slici 90. prikazani su difraktogrami produkata oksidacije čistog sulfida ZnS, zagrevanog na 450 i 650 °C. Na 450 °C, cink je još uvek prisutan u sulfidnom obliku kao sfalerit i vircit. Na 650 °C, difraktogram pokazuje prisustvo oksida cinkita (ZnO) i deo neizreagovanog sulfida vircita (ZnS).



Slika 90. Difraktogrami produkata oksidacije čistog ZnS zagrevanog na 450 i 650 °C

Na osnovu podataka dobijenih iz dijagrama stabilnosti faza, difraktograma prikazanih na slici 90 i dostupne literature (Sofekun i dr, 1996; Malinowski i Malinowska, 1994) mehanizam oksidacije dodatog ZnS može se predstaviti:

u oksidacionoj atmosferi, prema literturnim navodima (Sofekun i dr, 1996; Štrbac i dr, 2005) pri temperaturama 600 – 700 °C, sfalerit i vircit oksidišu do sulfata, prema reakciji:



Međutim, u slučaju ispitivanog sulfida, nije bilo dovoljno vremena za oksidaciju sulfida do sulfata, a uzimajući u obzir teorijski reakcioni mehanizam procesa oksidacije

Zn-S-O sistema određen na osnovu dijagrama stabilnosti faza, prikazan u Poglavlju 7.5.1, oksidacija u konkretnom slučaju može se opisati reakcijom 7.20:



Prema literaturi (Štrbac i dr, 2005), sulfat cinka pri daljem zagrevanju iznad 720 °C disocira do oksida:



Deo ZnS reaguje sa stvorenim sulfatom gradeći oksid (Šivrin, 1982):



Na temperaturama iznad 800 °C, odvija se intenzivna oksidacija sfalerita do oksida (Prabhu i dr, 1984):

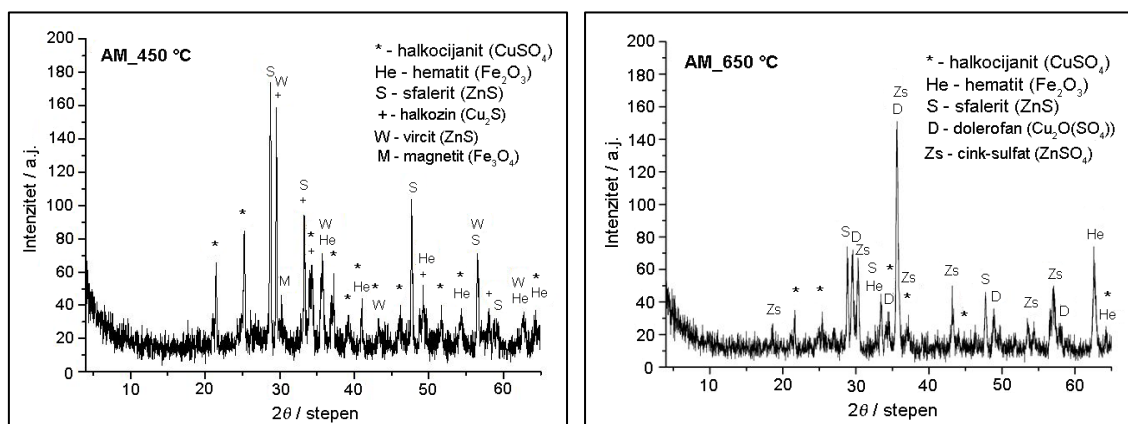


Iznad 900 °C može doći do reakcije između ZnO i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pri čemu dolazi do obrazovanja spinela franklinita, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Kim i dr, 2010):



### 7.6.1.1.3 Mehanizam oksidacije sintetisane mešavine AM

Na slici 91 prikazani su rezultati XRD analize produkata oksidacije uzoraka mešavine AM, zagrevanih na 450 i 650 °C.



Slika 91. Difraktogrami produkata oksidacije mešavine AM zagrevane na 450 i 650 °C

U produktima oksidacije mešavine AM zagrevane na 450 °C utvrđeno je prisustvo sulfida bakra i cinka - halkozina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), sfalerita i vircita ( $\text{ZnS}$ ), sulfata bakra halkocijanita ( $\text{CuSO}_4$ ) i oksida železa hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) i magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Produkti zagrevanja mešavine AM na 650 °C pokazali su prisustvo sulfata i oksisulfata bakra – halkocijanita ( $\text{CuSO}_4$ ) i dolerofana ( $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ ), sulfida i sulfata cinka - sfalerita ( $\text{ZnS}$ ) i  $\text{ZnSO}_4$  i oksida železa hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Produkti oksidacije sulfida olova PbS nisu detektovani na difraktogramima mešavine AM, jer je količina sulfida manja od 3 %, što je ispod granice detekcije difraktometra, ali se pošlo od pretpostavke da PbS oksidiše po mehanizmu predloženom u potpoglavlju 7.6.1.1.1. Takođe treba napomenuti da je u slučaju mešavine AM zagrevanje bilo dovoljno dugo tako da se ZnS transformisao u  $\text{ZnSO}_4$ .

Poređenjem difraktograma uzoraka koncentrata A zagrevanih na 450 i 650 °C (slika 33), sa rezultatima produkata oksidacije čistih sulfida PbS i ZnS (slike 89 i 90) i difraktograma produkata oksidacije sintetisane mešavine AM, prikazanih na slici 91, zapaža se dobra saglasnost među dobijenim rezultatima. Imajući u vidu da se inicijalna mešavina sastojala od pirita, halkopirita, hematita, bornita, galenita, sfalerita, vircita i jalovinskih minerala kvarca i kalcita, mehanizam oksidacije mešavine AM mogao bi se predstaviti na sledeći način:

➤ **25 – 450 °C**

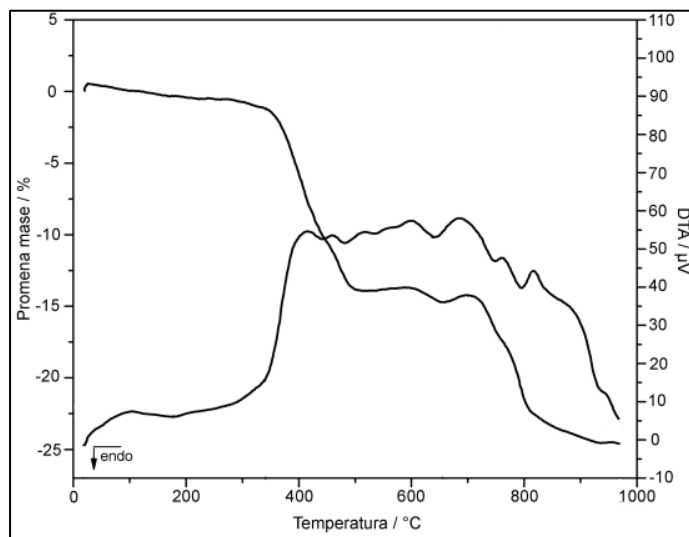
- oksidacija pirita do hematita i magnetita prema reakcijama (7.1 – 7.5)
- razlaganje halkopirita do halkozina prema reakciji (7.6)
- razlaganje bornita do halkozina prema reakciji (7.7)
- oksidacija halkozina do halkocijanita prema reakciji (7.9)

➤ **450 – 650 °C**

- oksidacija magnetita do hematita prema reakciji (7.8)
- oksidacija halkozina do halkocijanita prema reakciji (7.9)
- oksidacija halkozina do dolerofana prema reakciji (7.10)
- oksidacija vircita i dela sfalerita do cink-sulfata prema reakciji (7.19)
- oksidacija dela galenita do anglezita i elementarnog olova prema reakcijama (7.15 – 7.17)

## 7.6.2 DTA / TG analiza i mehanizam oksidacije koncentrata B

Rezultati komparativne termijske i termogravimetrijske analize koncentrata B, na osnovu kojih je definisan reakcioni mehanizam oksidacije u atmosferi vazduha, prikazani su na slici 92.

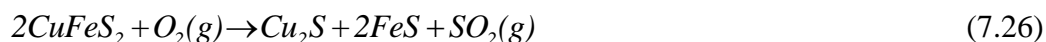


Slika 92. DTA i TG krive za proces oksidacije koncentrata B

Nakon uklanjanja vlage iz uzorka, zagrevanjem na temperaturama 300 - 340 °C započinje oksidacija spoljašnjih slojeva pirita (Vaughon i Craig, 1978). U intervalu 340 – 440 °C dolazi do intenzivne disocijacije pirita, pri čemu izdvojeni sumpor reaguje sa kiseonikom obrazujući  $SO_2(g)$  koji izlazi iz sistema (Živković i dr, 1996). Proces je praćen padom mase na TG krivoj i pojavom egzotermnog pika na 408 °C, a odvija se prema reakciji:



Drugi egzotermni pik javlja se na 460 °C, praćen je padom mase uzorka na TG krivoj, što odgovara disocijaciji halkopirita (Smirnov i Tihonov, 1966; Cornell i Schwertmann, 2003) u oksidacionoj atmosferi, prema reakciji:

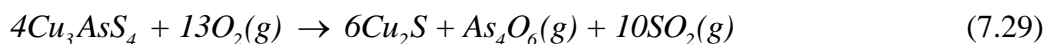


Stvoreni FeS, reaguje sa kiseonikom, gradeći magnetit i hematit:

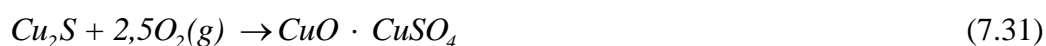




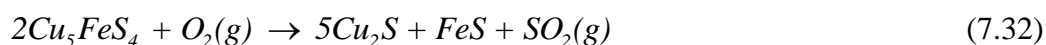
Porast temperature do 540 °C dovodi do pada mase uzorka i pojave trećeg egzotermnog pika na 516 °C, što odgovara disocijaciji enargita i luzonita:



U temperaturnom intervalu 540 – 558 °C javlja se četvrti egzotermni pik sa maksimumom na 552 °C i dolazi do porasta mase na TG krivoj, što odgovara obrazovanju sulfata i oksisulfata bakra, halkocijanita i dolerofana, prema reakcijama:

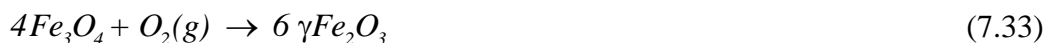


Razlaganje bornita do Cu<sub>2</sub>S i FeS odvija se u intervalu 558 – 640 °C. Proces je praćen padom mase na TG krivoj i pojavom petog egzotermnog pika na 600 °C:



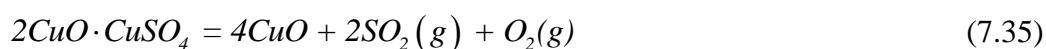
Stvoreni Cu<sub>2</sub>S oksidiše do sulfata i oksisulfata prema reakcijama 7.28 i 7.29, dok stvoreni FeS oksidiše do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prema reakcijama 7.27 i 7.28.

Na temperaturama između 640 °C i 700 °C, prisutni magnetit reaguje sa kiseonikom, obrazujući maghemit, γFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:



Iznad 700 °C celokupni magnetit oksiduje do maghemita, koji, prema XRD rezultatima, ostaje kao jedina železna faza u ostatku posle žarenja na 1000 °C.

Razlaganje halkocijanita i dolerofana započinje na temperaturama iznad 815 °C. Prema podacima iz literature, razlaganje halkocijanita započinje na 925 °C, odnosno dolerofana na 975 °C, i u oba slučaja ide do tenorita, CuO. Reakcije pokazuju endotermne efekte uz smanjenje mase na TG krivoj (Živković i dr, 2005):



Upoređivanjem eksperimentalnih rezultata dobijenih XRD, DTA/TG analizom,

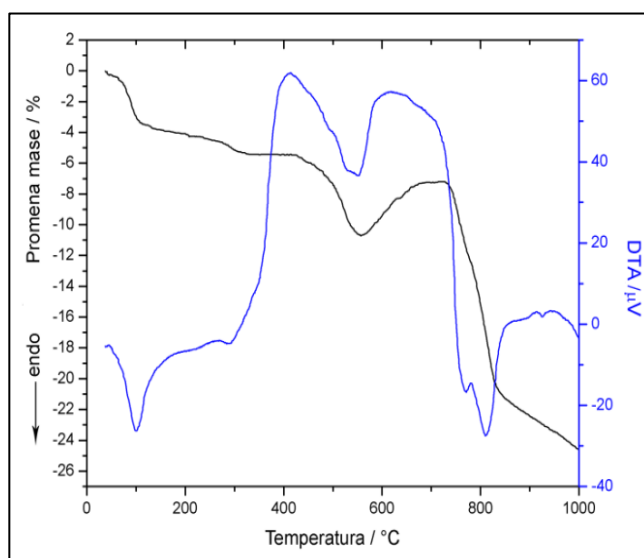


kao i termodinamičkih predviđanja, proces oksidacije koncentrata B se može podeliti u dva stupnja. Prvi stupanj čine reakcije oksidacije sulfida sa karakterističnim egzotermnim efektima ispod 600 °C, dok obrazovanje sulfata i oksisulfata i njihovo razlaganje do oksida bakra i železa čini drugi stupanj, praćen karakterističnim endotermnim efektima iznad 815 °C.

Proračun zavisnosti  $\Delta G_T^0 = f(T)$  za temperaturni interval 0 – 1000 °C, na osnovu vrednosti iz termodinamičke baze HSC Chemistry 6.0, ukazuje da su sve reakcije sem reakcija 7.34 i 7.35, kojima je opisan mehanizam oksidacije koncentrata B, termodinamički moguće u celom ispitivanom temperaturnom intervalu. Reakcija 7.34 termodinamički postaje moguća na 880 °C, odnosno reakcija 7.35 postaje moguća na 907 °C. Međutim, dobijeni rezultati u okviru ovog istraživanja saglasni su sa literaturnim navodima prema kojima se navedene reakcije odvijaju iznad 700 °C, (Živković i dr, 1996; Sokić i dr, 2008; Živković i dr, 2005).

### 7.6.3 DTA / TG analiza i mehanizam oksidacije koncentrata C

Rezultati komparativne termijske i termogravimetrijske analize koncentrata C, na osnovu kojih je definisan reakcioni mehanizam oksidacije u atmosferi vazduha, prikazani su na slici 93.



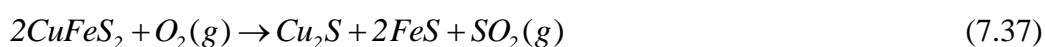
Slika 93. DTA i TG krive za proces oksidacije koncentrata C

Pri zagrevanju uzorka koncentrata C, prvi detektovani endotermni pik na DTA

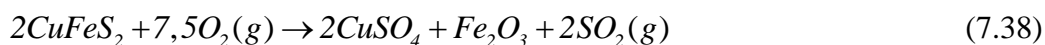
krivoj na 105 °C i pad mase na TG krivoj odgovaraju uklanjanju vlage iz uzorka. Daljim zagrevanjem u intervalu 175 - 287 °C zapaža se egzotermni pik na 269 °C uz pad mase na TG krivoj što odgovara oksidaciji spoljašnjih slojeva pirita, koja se odvija prema reakciji:



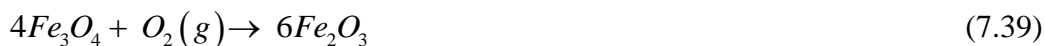
Zagrevanje do 525 °C dovodi do izrazite egzotermne reakcije sa maksimumom na 400 °C, praćene padom mase na TG krivoj, što odgovara udruženoj intenzivnoj oksidaciji unutrašnjih slojeva pirita prema reakciji 7.36 i halkopirita:



Deo halkopirita direktno se transformiše u halkocijanit, s obzirom da je na difraktogramu uzorka žarenog na 425 °C, pored halkozina, utvrđeno i prisustvo CuSO<sub>4</sub>:



U ovom temperaturnom intervalu odvijaju se i egzotermne reakcije oksidacije magnetita i pirotina do hematita:



Masa na TG krivoj je skoro konstantna u intervalu 319 – 422 °C, da bi se značajniji pad registrovao sa porastom temperature do 550 °C.

Sa povećanjem temperature u intervalu 550 – 710 °C, masa uzorka raste, a na DTA krivoj se javlja egzotermni pik na 619 °C, što odgovara obrazovanju halkocijanita i dolerofana usled oksidacije halkozina, prema reakcijama:



dok Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> predstavlja jedini oksid železa prisutan u čvrstom ostatku žarenom na 675 °C, registrovan na difraktogramu.

U intervalu 710 – 862 °C dolazi do oštrog pada mase uzorka i pojave dva endotermna pika na 772 °C i 812 °C. Prvi pik odgovara disocijaciji halkocijanita do

tenorita:



dok je drugi endotermni pik rezultat disocijacije dolerofana do tenorita:



Porastom temperature u intervalu 864 – 910 °C dolazi do transformacije dela hematita u magnetit, a što je na DTA krivoj praćeno pojavom manje izraženog endotermnog pika na 891 °C:



Daljim zagrevanjem uzorka na 925 °C javlja se poslednji endotermni pik na DTA krivoj, kao rezultat stvaranja bakar-ferita, prema reakciji:



Kao krajnji produkti oksidacije uzorka koncentrata C na 950 °C javljaju se tenorit, hematit, magnetit, bakar-ferit i kvarc (verovatno je na ovoj temperaturi kvarc prisutan kao  $\alpha$ -tridimit, obzirom da mehanizam transformacije polaznog kvarca tj. njegove  $\beta$  modifikacije ide do  $\alpha$ -kvarca na 573 °C, koji se dalje alotropski preuređuje u  $\alpha$ -tridimit na 870 °C (Emlin i Gasik, 1978)).

### 7.6.3.1 Mehanizam oksidacije $\text{Ni}_3\text{S}_2$ i CdS u sintetisanim mešavinama $\text{CM}_1$ i $\text{CM}_2$

Sintetisana mešavina  $\text{CM}_1$  predstavlja mešavinu polaznog koncentrata C sa dodatkom 7 % Ni u obliku  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ , dok sintetisana mešavina  $\text{CM}_2$  predstavlja mešavinu polaznog koncentrata C sa dodatkom 7 % Cd u obliku CdS. Mešavine su ispitivane sa aspekta ponašanja dodatih primesa pri oksidaciji u atmosferi vazduha.

#### 7.6.3.1.1 Mehanizam oksidacije $\text{Ni}_3\text{S}_2$

Na osnovu podataka dobijenih iz dijagrama stabilnosti faza i dostupne literature (Štrbac i dr, 2008; Mehrotra i dr, 1985; Dunn i dr, 1977), mehanizam oksidacije dodatog  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  može se predstaviti na sledeći način:

Sulfid nikla  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  pri oksidaciji u atmosferi vazduha stabilan je sve do 700 °C.

U temperaturnom intervalu 700 – 900 °C dolazi do oksidacije Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> u NiO, prema reakciji:



Prema navodima istraživača na osnovu TG/DTA, SEM/EDS, XRD i ICP-OES analiza (Asaki i dr, 1984; Yu i dr, 2014) utvrđeno je da je iznad 700 °C NiO stabilna faza.

#### 7.6.3.1.2 *Mehanizam oksidacije CdS*

Hemizam procesa oksidacije kadmijum-sulfida (Adamiano i dr, 1957; Štrbac i dr, 2013) ukazuje na formiranje sulfata, CdSO<sub>4</sub>. Daljim zagrevanjem na 600 °C u reakcionim produktima zapaža se prisustvo oksida CdO. Na 700 °C u strukturi više nema sulfida.

Na osnovu podataka dobijenih iz dijagrama stabilnosti faza i dostupne literature (Vanjukov i Zaitsev 1994; Moldovanska i dr, 2000; Štrbac i dr, 2013) mehanizam oksidacije dodatog CdS može se predstaviti na sledeći način:

na 300 °C sulfid kadmijuma oksidiše do sulfata prema reakciji:



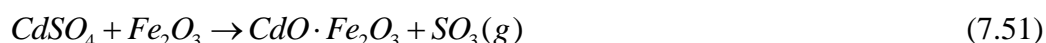
U temperaturnom intervalu 600 - 700 °C javlja se metalni kadmijum kao rezultat reakcije:



Metalni kadmijum reaguje sa kiseonikom gradeći CdO:



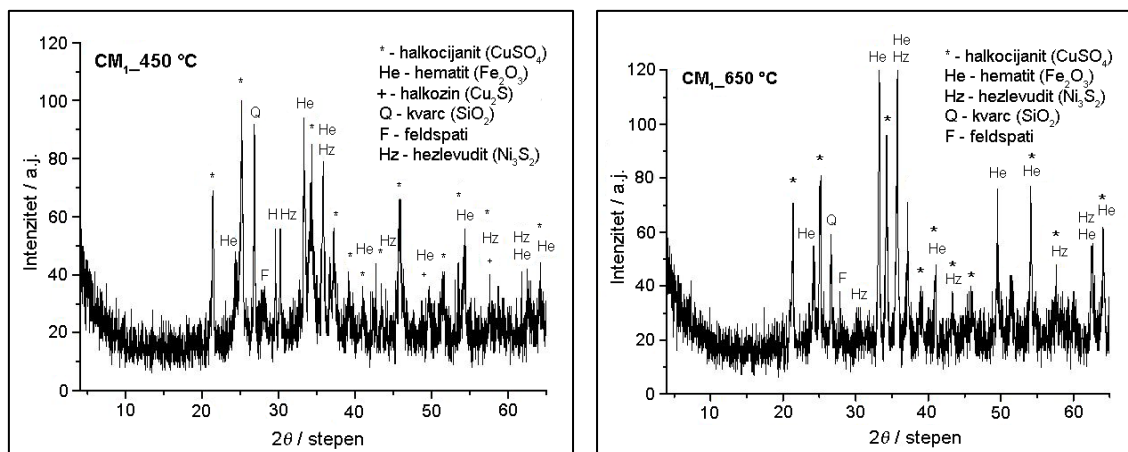
U intervalu 700 – 900 °C moguće je obrazovanje ferita:



#### 7.6.3.1.3 *Mehanizam oksidacije sintetisane mešavine CM<sub>1</sub>*

Na slici 94 prikazani su rezultati XRD analize produkata oksidacije uzoraka

mešavine  $CM_1$ , zagrevanih na 450 i 650 °C.



Slika 94. Difraktogrami produkata oksidacije mešavine  $CM_1$  zagrevane na 450 i 650 °C

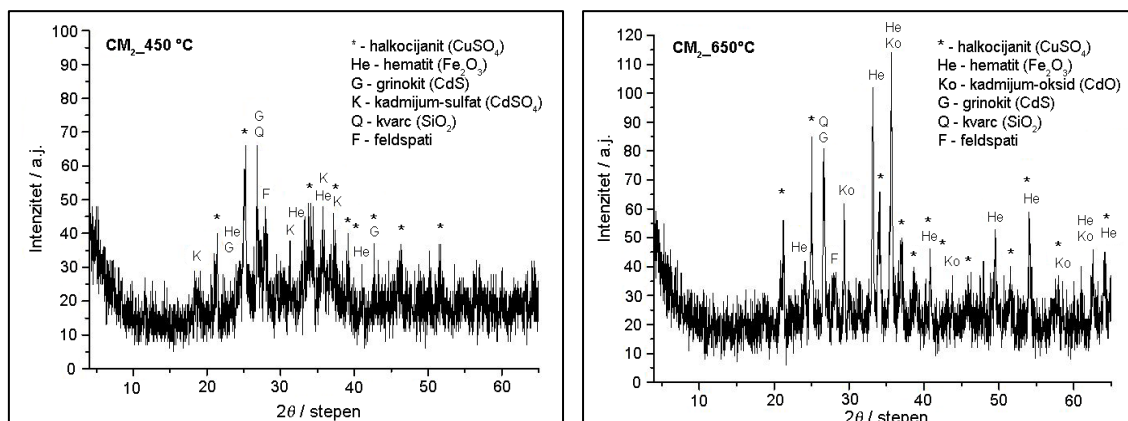
U produktima oksidacije sintetisane mešavine  $CM_1$  zagrevane na 450 °C zapaža se prisustvo sulfida i sulfata bakra - halkozina ( $Cu_2S$ ) i halkocijanita ( $CuSO_4$ ), oksida železa hematita ( $Fe_2O_3$ ), sulfida nikla – hezlevudita ( $Ni_3S_2$ ) i jalovinskih minerala kvarca i feldspata. Na 650 °C produkte oksidacije čine halkocijanit, hematit, hezlevudit i jalovinski minerali. Dodati sulfid nikla ostao je nepromenjen, s obzirom da su za njegovu oksidaciju potrebne temperature iznad 700 °C (reakcija 7.47). Poređenjem difraktograma uzoraka koncentrata C zagrevanih na 450 i 650 °C (slika 46, potpoglavlje 7.3.1), rezultatima dobijenim termodinamičkom analizom (potpoglavlje 7.5.2), sa difraktogramima produkata oksidacije sintetisane mešavine  $CM_1$ , prikazanim na slici 94, zapaža se dobra saglasnost među dobijenim rezultatima. Imajući u vidu da se inicijalna mešavina sastojala od pirita, halkopirita, magnetita, hezlevudita, kalcita i kvarca, mehanizam oksidacije mešavine  $CM_1$  mogao bi se predstaviti na sledeći način:

- **25 – 450 °C**
  - oksidacija pirita do hematita prema reakcijama (7.36 i 7.40)
  - razlaganje halkopirita do halkozina prema reakciji (7.37)
  - oksidacija magnetita do hematita prema reakciji (7.39)
  - oksidacija halkozina do halkocijanita prema reakciji (7.41)
- **450 – 650 °C**
  - oksidacija halkozina do halkocijanita prema reakciji (7.41)

#### 7.6.3.1.4 Mehanizam oksidacije sintetisane mešavine $CM_2$

Na slici 95 prikazani su rezultati XRD analize produkata oksidacije uzoraka

mešavine  $CM_2$ , zagrevanih na 450 i 650 °C.



Slika 95. Difraktogrami produkata oksidacije mešavine  $CM_2$  zagrevane na 450 i 650 °C

U produktima oksidacije sintetisane mešavine  $CM_2$  zagrevane na 450 °C utvrđeno je prisustvo sulfida i sulfata bakra - halkozina ( $Cu_2S$ ) i halkocijanita ( $CuSO_4$ ), oksida železa hematita ( $Fe_2O_3$ ) i sulfida i sulfata kadmijuma - grinokita ( $CdS$ ) i  $CdSO_4$  i jalovinskih minerala kvarca ( $SiO_2$ ) i feldspata. Na 650 °C produkte oksidacije čine halkocijanit, hematit, sulfidi i oksidi kadmijuma –  $CdS$  i  $CdO$  i jalovinski minerali. Poređenjem difraktograma uzoraka koncentrata C zagrevanih na 450 i 650 °C (slika 46, potpoglavlje 7.3.1), sa difraktogramima produkata oksidacije sintetisane mešavine  $CM_2$ , prikazanim na slici 95, zapaža se dobra saglasnost među dobijenim rezultatima. Imajući u vidu da se inicijalna mešavina sastojala od pirita, halkopirita, magnetita, grinokita, kalcita i kvarca, mehanizam oksidacije mešavine  $CM_2$  mogao bi se predstaviti na sledeći način:

➤ **25 – 450 °C**

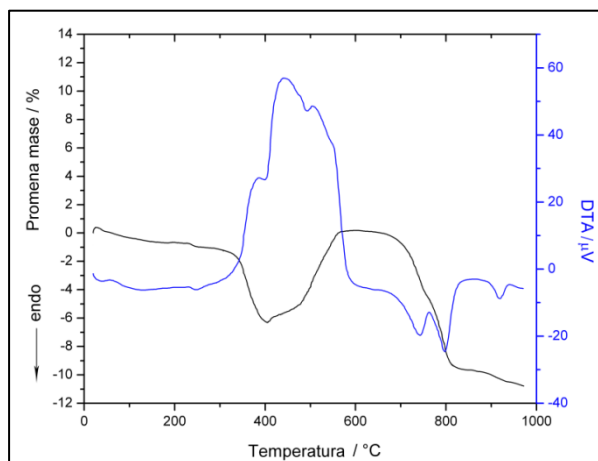
- oksidacija pirita do hematita prema reakcijama (7.36 i 7.40)
- razlaganje halkopirita do halkozina prema reakciji (7.37)
- oksidacija magnetita do hematita prema reakciji (7.39)
- oksidacija halkozina do halkocijanita prema reakciji (7.41)
- oksidacija grinokita do  $CdSO_4$  prema reakciji (7.48)

➤ **450 – 650 °C**

- oksidacija halkozina do halkocijanita prema reakciji (7.41)
- obrazovanje  $CdO$  prema reakcijama (7.49 i 7.50)

### 7.6.4 DTA / TG analiza i mehanizam oksidacije rudne sirovine D

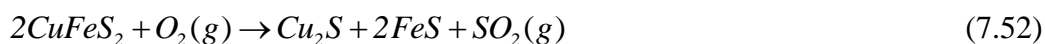
Rezultati komparativne termijske i termogravimetrijske analize rudne sirovine D, na osnovu kojih je definisan reakcioni mehanizam oksidacije u atmosferi vazduha, prikazani su na slici 96.



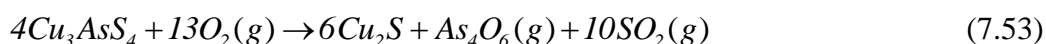
Slika 96. DTA i TG krive za proces oksidacije rudne sirovine D

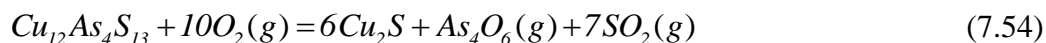
Zagrevanjem u atmosferi vazduha u intervalu 25 – 310 °C dolazi do smanjenja mase uzorka sirovine D usled uklanjanja vlage, praćenog neznatnim endotermnim pikom na TG krivoj. Daljim zagrevanjem u intervalu 310 – 600 °C na DTA krivoj se identifikuju tri sukcesivna egzotermna pika, uz značajni pad mase na TG krivoj u intervalu 310 – 405 °C. Povezani pikovi ukazuju na sukcesivno odvijanje tri procesa. Istraživanja drugih autora pri utvrđivanju mehanizma oksidacije mešavine realgara i auripigmenta (Štrbac i dr, 2009) ukazala su na postojanje dva seta od po dva povezana egzotermna pika na 276 °C, 305 °C, 584 °C i 645 °C, što je tumačeno isparavanjem arsenovih oksida na nižim temperaturama, odnosno oksidacijom pirita na višim temperaturama.

Prvi egzotermni pik na 385 °C odgovara oksidaciji halkopirita:



Drugi pik na 442 °C predstavlja termijsku promenu usled oksidacije enargita i tenantita, prema reakcijama:





Iznad 405 °C na TG krivoj zapaža se porast mase, što odgovara oksidaciji FeS do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prema:



dok stvoreni Cu<sub>2</sub>S oksidiše obrazujući halkocijanit, CuSO<sub>4</sub>:



Treći egzotermni pik na 506 °C uz dalji porast mase na TG krivoj odgovara obrazovanju dolerofana iz halkocijanita:



U intervalu 650 – 764 °C dolazi do dekompozicije halkocijanita do tenorita praćenog endotermnim pikom na 743 °C i padom mase na TG krivoj:



Iznad 700 °C magnetit je stabilan, pa se deo hematita transformiše u magnetit:



Temperaturni interval 764 – 850 °C karakteriše pojava endotermnog pika na 796 °C, uz pad mase na TG krivoj, što odgovara dekompoziciji dolerofana do tenorita:



Disocijacija SO<sub>3</sub>(g) u gasnoj fazi odvija se prema reakciji:



Daljim porastom temperature u intervalu 890 – 945 °C dolazi do transformacije magnetita u maghemit:



kao i oksidacije tenorita do kuprita:





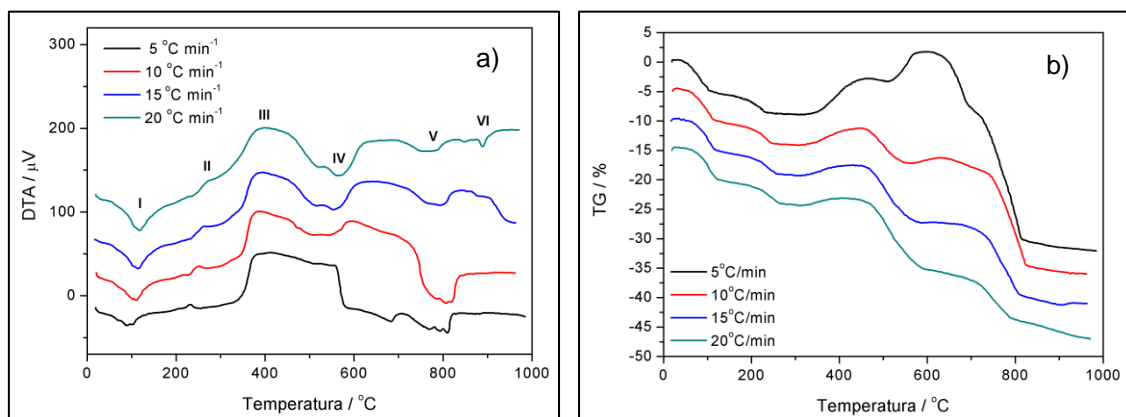
## 7.7 Rezultati kinetičke analize procesa oksidacije

Kinetička analiza ispitivanih koncentrata urađena je primenom metoda izotermne i neizotermne kinetike. Određivanje kinetičkih parametara i energije aktivacije oksidacionog procesa u izotermnim uslovima, po metodi Sharpa, urađeno je za uzorke koncentrata B i C i mešavina AM, CM<sub>1</sub> i CM<sub>2</sub>. Metoda neizotermne kinetike Kissingera i Ozawe korišćena je za određivanje parametara oksidacije koncentrata A i D.

### 7.7.1 Kinetička analiza procesa oksidacije koncentrata A u neizotermnim uslovima

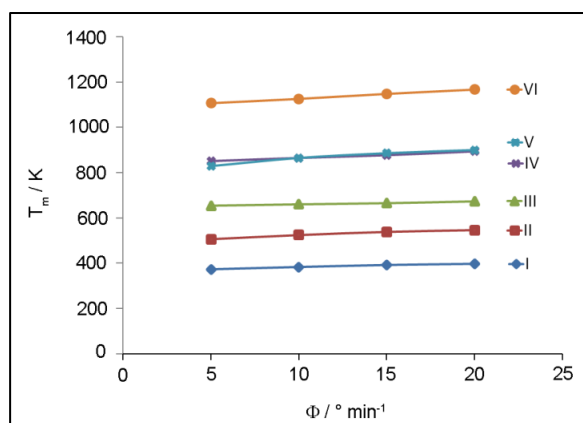
Uzimajući u obzir kompleksnost procesa oksidacije u ispitivanom sistemu Cu-Fe-S-O-Me, koji rezultira i odgovarajućim oblikom termoanalitičkih krivih, moguće je primenom metoda neizotermne kinetike, H. E. Kissingera i T. Ozawe, koje se zasnivaju na eksperimentu sa različitim brzinama zagrevanja, izvršiti proračun energije aktivacije procesa oksidacije ispitivanog koncentrata A.

Za potrebe kinetičkih istraživanja, uzorci koncentrata A zagrevani su u atmosferi vazduha u temperaturnom intervalu 25 – 1000 °C, pri brzinama zagrevanja od 5, 10, 15 i 20 ° min<sup>-1</sup>. Na osnovu određenog reakcionog mehanizma, definisano je šest karakterističnih stupnjeva procesa tokom oksidacije koncentrata A u atmosferi vazduha, sa svojim odgovarajućim ekstremnim vrednostima (T<sub>m</sub>), za koje je određena energija aktivacije procesa. Snimljene DTA i TG krive ispitivanih uzoraka koncentrata A prikazane su na slici 97.



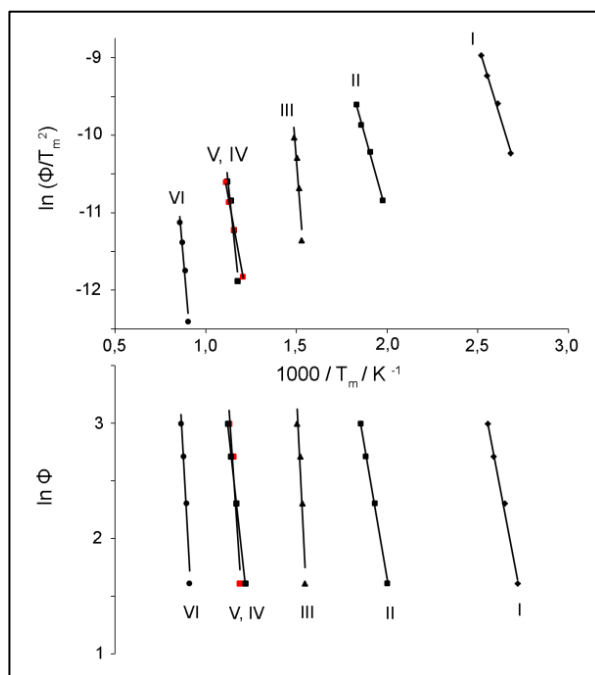
Slika 97. DTA krive (a) i TG krive (b) za proces oksidacije koncentrata A u neizotermnim uslovima

Na slici 98 prikazana je zavisnost  $T_m$  od brzine zagrevanja, sa koje se može zapaziti da sa povećanjem brzine zagrevanja, dolazi do pomeranja pikova karakterističnih za određene stadijume procesa oksidacije ka višim vrednostima temperatura.



Slika 98. Zavisnost  $T_m$  od brzine zagrevanja za reakcije koji se dešavaju pri oksidaciji koncentrata A

Grafičke zavisnosti  $\ln(\Phi/T_m^2) = f(1000 \cdot T_m^{-1})$  i  $\ln \Phi = f(1000 \cdot T_m^{-1})$  prikazane su na slici 99.



Slika 99. Zavisnosti  $\ln(\Phi/T_m^2) = f(1000 \cdot T^{-1})$  i  $\ln \Phi = f(1000 \cdot T^{-1})$  za proces oksidacije koncentrata A

Na osnovu nagiba linearnih zavisnosti prikazanih na slici 99, izračunate su vrednosti energija aktivacije i integracione konstante  $C$  i  $C_1$ , za svaki od ispitivanih procesa, a rezultati su sumirani u tabeli 59.

Tabela 59. Izračunate vrednosti energija aktivacije i integracionih konstanti za proces oksidacije koncentrata A

STUPANJ PROCESA <sup>31</sup>	METODA			
	Kissinger		Ozawa	
	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$C$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$C_1$
I	63	10,24	70	24,15
II	70	5,76	78	20,29
III	253	35,39	264	50,39
IV	188	14,89	203	30,43
V	106	3,54	120	19,06
VI	224	12,04	243	28,11

Dobijene vrednosti energije aktivacije za proces oksidacije koncentrata A pokazuju da se svi ispitivani stupnjevi procesa odvijaju u kinetičkoj oblasti, što ukazuje

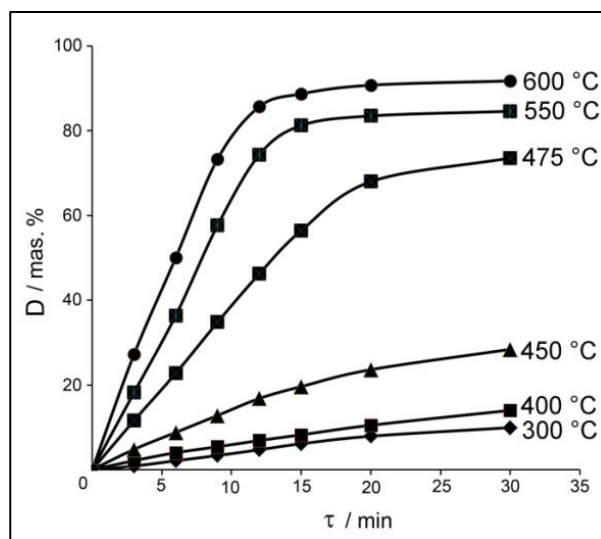
<sup>31</sup> I –uklanjanje vlage iz uzorka; II – oksidacija površinskih slojeva sulfida bakra i železa; III – oksidacija unutrašnjih slojeva sulfida bakra i železa; IV – obrazovanje sulfata i oksisulfata; V – disocijacija sulfata i oksisulfata; VI – obrazovanje bakar-ferita

na dominantan uticaj temperature na brzinu oksidacije, kao i na činjenicu da se veći deo procesa odvija na površini čestica.

### 7.7.2 Kinetička analiza procesa oksidacije koncentrata B u izotermnim uslovima

Proračun kinetičkih parametara procesa oksidacije koncentrata B izvršen je metodom izotemske kinetike primenom metode redukovanog poluvremena reakcije H. J. Sharpa.

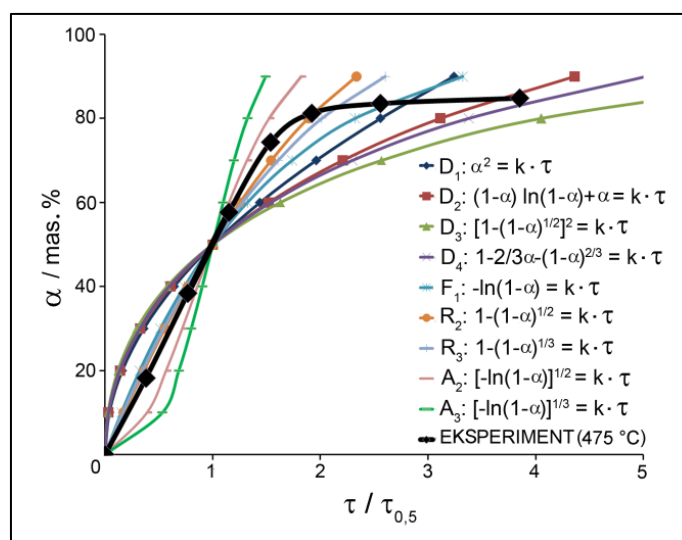
Na slici 100 prikazane su polazne izoterme koje predstavljaju zavisnost stepena odsumporavanja od vremena,  $D (\%) = f(\tau)$ , na temperaturama 300, 400, 450, 475, 550 i 600 °C.



Slika 100. Grafička zavisnost stepena odsumporavanja za proces oksidacije koncentrata B u funkciji vremena i temperature

Eksperimentalni podaci dobijeni iz polaznih izoterma, pokazuju da je stepen desulfurizacije koncentrata B do 450 °C nizak – iznosi 28,42 % na 30 minuta. Oksidacija na temperaturama iznad 450 °C praćena je intenzivnim porastom stepena desulfurizacije. Do 475 °C, stepen desulfurizacije raste 2,5 puta (71,67 % na 30 minuta oksidacije). Maksimalna vrednost od 91,79 % postiže se na 600 °C za 30 minuta odvijanja reakcije oksidacije koncentrata B.

Sa izoterma na slici 100 moguće je očitati vrednosti vremena i poluvremena reakcije ( $\tau$  i  $\tau_{0,5}$ ) za različite stepene izreagovanosti uzoraka, na osnovu kojih se može vršiti komparacija eksperimentalnih vrednosti  $\tau/\tau_{0,5}$  sa vrednostima za različite kinetičke jednačine predložene od strane H. J. Sharpa, (Poglavlje 5, tabela 8), što je prikazano na slici 102.



Slika 101. Izbor kinetičkog modela za linearizaciju eksperimentalnih izoterma prema metodi H.J. Sharpa

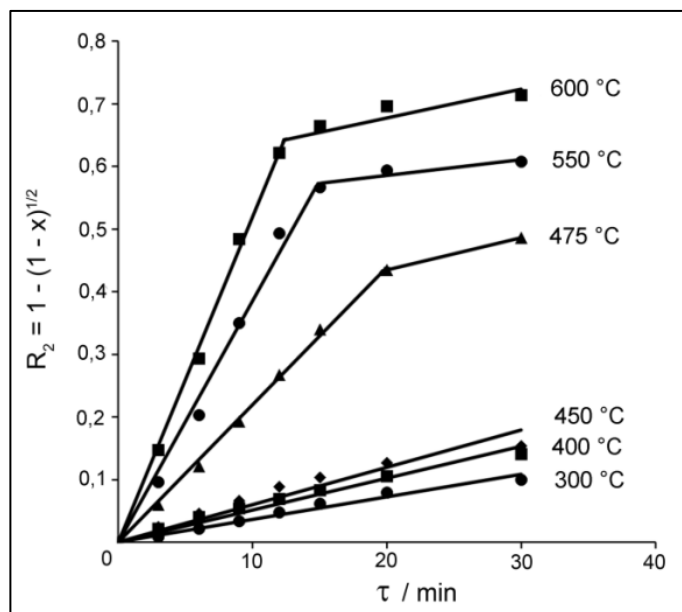
Upoređivanjem kinetičkih jednačina i eksperimentalnih podataka može se uočiti da se vrednosti redukovano poluvremena reakcije najpribližnije aproksimiraju modelom funkcije  $R_2: 1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}} = k \cdot \tau$ , tako da će se ova jednačina koristiti za linearizaciju eksperimentalnih rezultata.

Prema kinetičkom modelu definisanom jednačinom  $R_2$  reakcije na granici deobe faza određuju brzinu reakcije, što ukazuje na heterogenu prirodu hemijskih reakcija tokom procesa oksidacije. Brzina heterogene hemijske reakcije, tj. obrazovanje nove faze zavisi kako od brzine hemijske reakcije tako i od brzine difuzije kroz sloj produkata reakcije i određena je brzinom sporijeg procesa kod sukcesivnih reakcija, odnosno brzinom najbržeg stupnja kod paralelnih reakcija (Wright, 2004).

Stoga, u početnim stadijumima procesa, oksidacija može biti limitirana procesom hemijske reakcije kiseonika sa sumporom iz halkopirita i pirita na površini

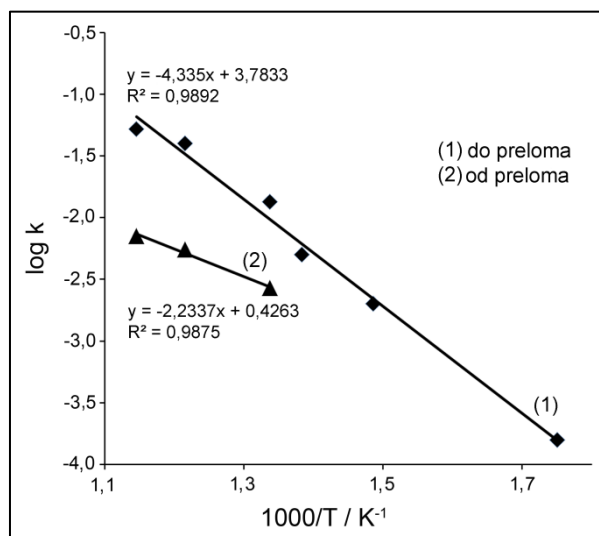
čestice koncentrata. Sa formiranjem produkata reakcije oko čestice, difuzija kiseonika kroz sloj produkata može postati stupanj koji kontroliše brzinu reakcije. Promena iz površinski kontrolisane u difuziono kontrolisanu reakciju je postepena, tako da se može očekivati i postojanje prelazne oblasti.

Linearizovane eksperimentalne izoterme prikazane su na slici 102.



Slika 102. Grafički prikaz kinetičke jednačine  $R_2(\alpha) = f(\tau)$  za ispitivane temperature oksidacije koncentrata B

Na osnovu podataka sa slike 102, konstruisan je Arrheniusov dijagram, prikazan na slici 103, iz čijeg nagiba je određena energija aktivacije procesa oksidacije koncentrata B.



Slika 103. Arrheniusov dijagram za proces oksidacije koncentrata B

Kinetički parametri procesa oksidacije koncentrata B, proračunati po metodi Sharpa, prikazani su u tabeli 60.

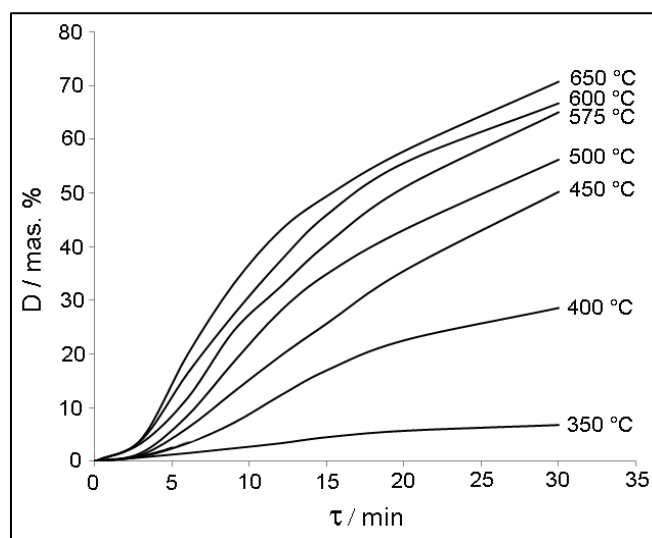
Tabela 60. Kinetički parametri procesa oksidacije koncentrata B u atmosferi vazduha

<b>Proces oksidacije koncentrata B</b>	<b>Brzina reakcije / s<sup>-1</sup></b>	Do preloma: $k_1 = 43,99 \cdot e^{-\frac{9863}{T}}$ Od preloma: $k_2 = 1,5315 \cdot e^{-\frac{5052}{T}}$
	<b>Kinetička jednačina</b>	Do preloma: $1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}} = 43,99 \cdot e^{-\frac{9863}{T}} \cdot \tau$ Od preloma: $1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}} = 1,5315 \cdot e^{-\frac{5052}{T}} \cdot \tau$
	<b>Energija aktivacije / kJ mol<sup>-1</sup></b>	Do preloma: 82 Od preloma: 42

Izračunate vrednosti za energiju aktivacije iznose  $E_1 = 82 \text{ kJ mol}^{-1}$  za početnu fazu procesa oksidacije (do  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ) i  $E_2 = 42 \text{ kJ mol}^{-1}$  za fazu procesa gde je stepen odsumporavanja 68-86 % (na temperaturama oksidacije od  $475 \text{ }^\circ\text{C}$  pa naviše). Ove vrednosti ukazuju da se obe faze procesa oksidacije odvijaju u kinetičkoj oblasti. Treba napomenuti da se jednačina  $R_2$  koristi za kinetički kontrolisane procese, pa s tim u vezi, dobijene vrednosti energije aktivacije impliciraju da je oksidacija koncentrata B hemijski kontrolisana reakcija. Više vrednosti energije aktivacije pokazuju dominantan uticaj temperature na brzinu oksidacije. U daljem toku procesa, uticaj difuzije raste, usled otežanog transporta reaktanata kroz sloj produkata reakcije do reakcione zone, što se odražava na smanjenje vrednosti  $E_a$ , ali nedovoljno za promenu reakcionog mehanizma, iako je vrednost energije aktivacije od  $42 \text{ kJ mol}^{-1}$  blizu prelazne oblasti.

### 7.7.3 Kinetička analiza procesa oksidacije koncentrata C

Proračun kinetičkih parametara procesa oksidacije koncentrata C izvršen je metodom izotemske kinetike primenom metode redukovanog poluvremena reakcije H. J. Sharpa. Na slici 104 prikazane su polazne izoterme koje predstavljaju zavisnost stepena odsumporavanja od vremena,  $D (\%) = f(\tau)$ , na temperaturama 350, 400, 450, 500, 575, 600 i  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ .

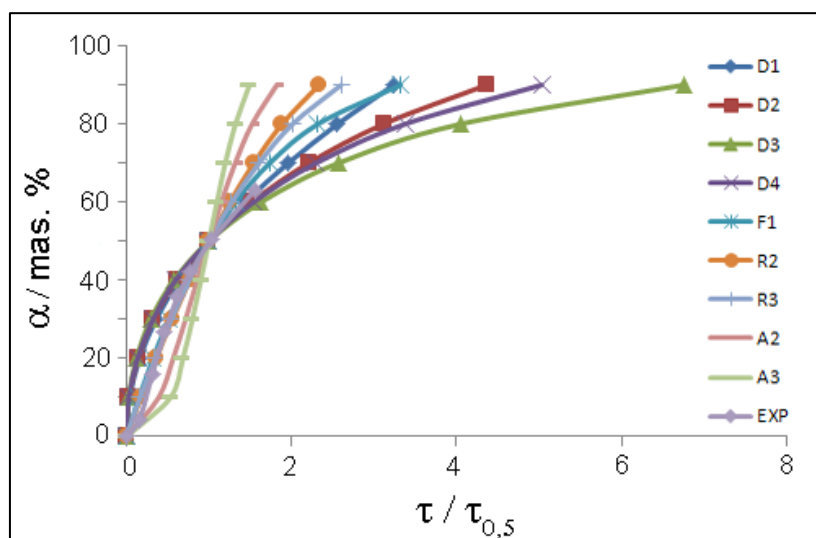


Slika 104. Grafička zavisnost stepena odsumporavanja za proces oksidacije koncentrata C u funkciji vremena i temperature



Na najnižoj ispitivanoj temperaturi (350 °C) stepen odsumporavanja je jako nizak i pri maksimalnom vremenu oksidacije od 30 min iznosi 6,75 %. Sa porastom temperature stepen odsumporavanja raste, da bi se na temperaturi od 450 °C pri oksidaciji od 30 min dostigla vrednost od 50,2 %. Dalje povećanje temperature dovodi do progresivnog povećanja stepena desulfurizacije, tako da se maksimalna vrednost od 70,72 % postiže na 650 °C, pri oksidaciji od 30 min.

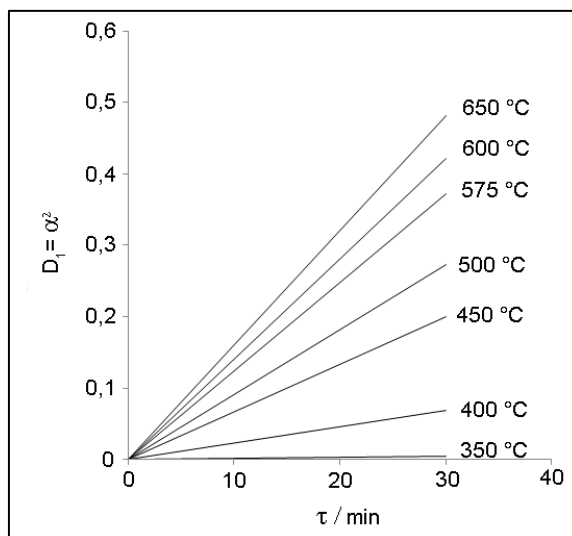
Sa izoterma na slici 108 moguće je očitati vrednosti vremena i poluvremena reakcije ( $\tau$  i  $\tau_{0,5}$ ) za različite stepene izreagovanosti uzoraka, na osnovu kojih se može vršiti komparacija eksperimentalnih vrednosti  $\tau/\tau_{0,5}$  sa vrednostima za različite kinetičke jednačine predložene od strane H. J. Sharpa, (Poglavlje 5, tabela 8), što je prikazano na slici 105.



Slika 105. Izbor kinetičkog modela za linearizaciju eksperimentalnih izoterma prema metodi H.J. Sharpa

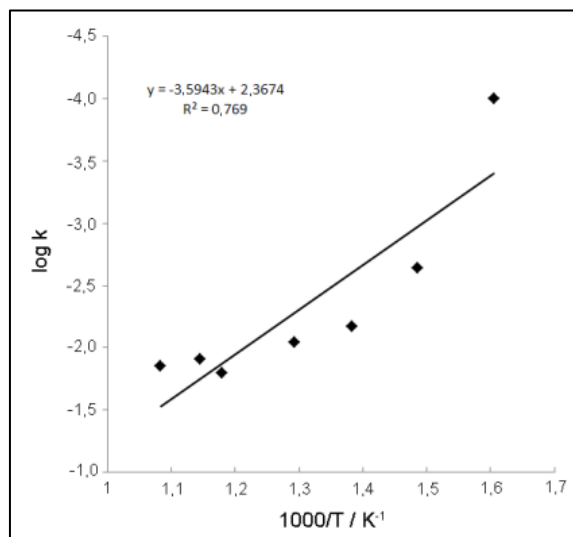
Upoređivanjem kinetičkih jednačina i eksperimentalnih podataka može se uočiti da se vrednosti redukovano poluvremena reakcije najpribližnije aproksimiraju modelom funkcije  $D_2$ :  $\alpha^2 = k \cdot \tau$ , tako da će se ova jednačina koristiti za linearizaciju eksperimentalnih rezultata. Prema kinetičkom modelu definisanom jednačinom  $D_2$  brzinu reakcije određuju jednodimenzionalna i dvodimenzionalna difuzija.

Linearizovane eksperimentalne izoterme prikazane su na slici 106.



Slika 106. Grafički prikaz kinetičke jednačine  $D_1(\alpha) = f(\tau)$  za ispitivane temperature oksidacije koncentrata C

Na osnovu podataka sa slike 106, konstruisan je Arrheniusov dijagram, prikazan na slici 107 iz čijeg nagiba je određena energija aktivacije procesa oksidacije koncentrata C.



Slika 107. Arrheniusov dijagram za proces oksidacije koncentrata C

Kinetički parametri procesa oksidacije koncentrata C proračunati po metodi Sharpa, prikazani su u tabeli 61.

Tabela 61. Kinetički parametri procesa oksidacije koncentrata C u atmosferi vazduha

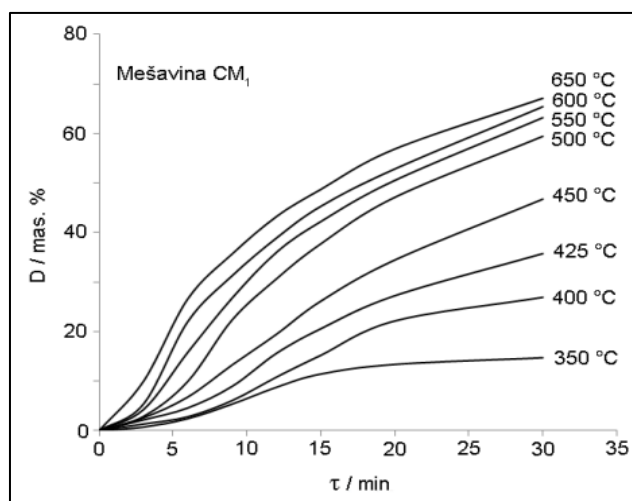
<b>Proces oksidacije koncentrata C</b>	<b>Brzina reakcije / s<sup>-1</sup></b>	$k = 10,7 \cdot e^{-\frac{8299}{T}}$
	<b>Kinetička jednačina</b>	$\alpha^2 = 10,7 \cdot e^{-\frac{8299}{T}} \cdot \tau$
	<b>Energija aktivacije / kJ mol<sup>-1</sup></b>	69

Izračunata vrednost energije aktivacije za proces oksidacije ispitivanog koncentrata iznosi 69 kJ mol<sup>-1</sup>, i pokazuje da se proces odvija u kinetičkoj oblasti, što ukazuje na činjenicu da reakciona površina i temperatura imaju limitirajući uticaj na brzinu reakcije.

### 7.7.3.1 Kinetička analiza procesa oksidacije mešavine CM<sub>1</sub> u izotermnim uslovima

U cilju određivanja uticaja primesa Ni na kinetičke parametre procesa oksidacije, urađena je i kinetička analiza po metodi H.J. Sharpa za mešavinu CM<sub>1</sub> (mešavina koncentrata C i 7 % Ni u obliku Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>). Oksidacija mešavine CM<sub>1</sub> praćena je na 350, 400, 425, 450, 500, 550, 600 i 650 °C.

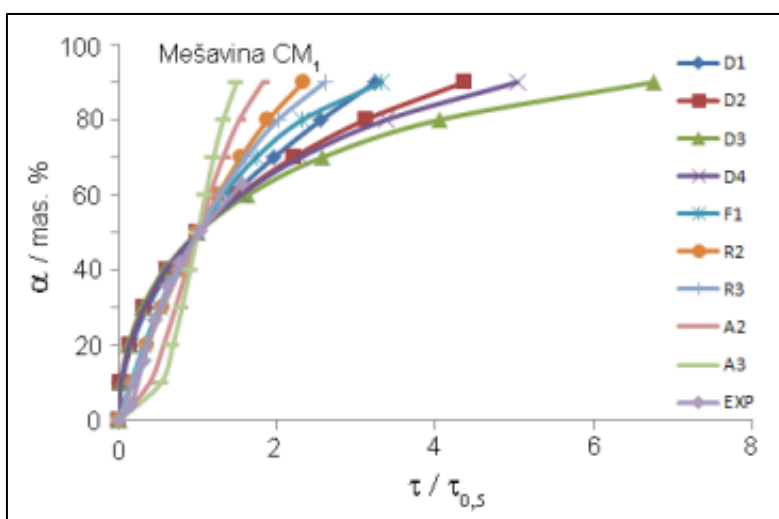
Na slici 108 prikazane su polazne izoterme koje predstavljaju zavisnost stepena odsumporavanja od vremena,  $D (\%) = f(\tau)$ .



Slika 108. Grafička zavisnost stepena odsumporavanja za proces oksidacije mešavina CM<sub>1</sub> funkciji vremena i temperature

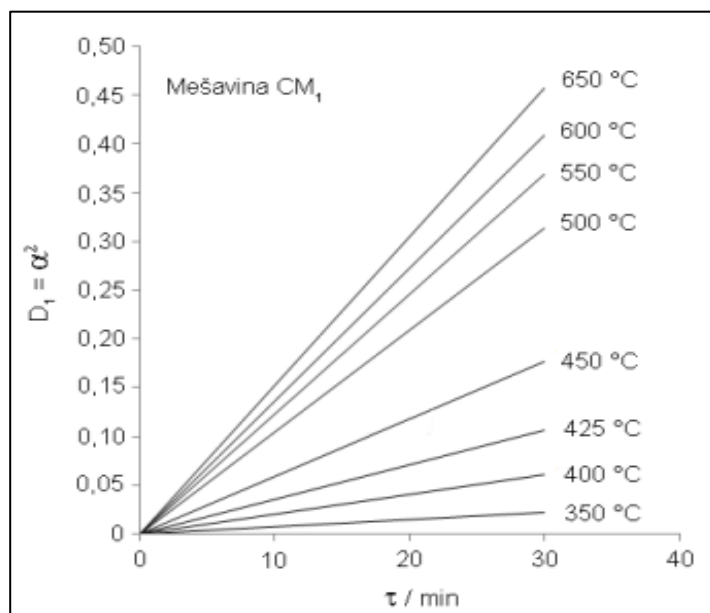
Sa slike 108 može se zapaziti da na 400 °C stepen odsumporavanja iznosi 26,9 %. Sa porastom temperature stepen uklanjanja sumpora raste, da bi na 500 °C u toku 30 minuta ta vrednost iznosila 59,41 %. Maksimalna vrednost stepena desulfurizacije od 67,08 % postiže se na 650 °C za reakciju oksidacije od 30 minuta.

Sa izotermi na slici 108 moguće je očitati vrednosti vremena i poluvremena reakcije ( $\tau$  i  $\tau_{0,5}$ ) za različite stepene izreagovanosti uzoraka, na osnovu kojih se može vršiti komparacija eksperimentalnih vrednosti  $\tau/\tau_{0,5}$  sa vrednostima za različite kinetičke jednačine predložene od strane H. J. Sharpa, (Poglavlje 5, tabela 8), što je prikazano na slici 109.



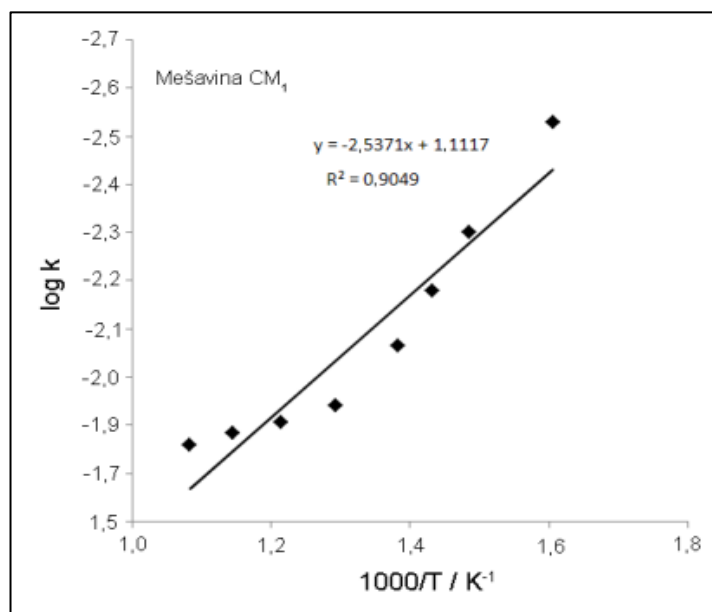
Slika 109. Izbor kinetičkog modela za linearizaciju eksperimentalnih izotermi prema metodi H.J. Sharpa

Upoređivanjem kinetičkih jednačina i eksperimentalnih podataka može se uočiti da se vrednost redukovano poluvremena reakcije najpribližnije aproksimira modelom funkcije D<sub>2</sub>:  $\alpha^2 = k \cdot \tau$ . Kinetički model za mešavinu CM<sub>1</sub> isti je kao u slučaju koncentrata C, prema kome difuzija ima odlučujući uticaj na brzinu reakcije. Linearizovane eksperimentalne izoterme prikazane su na slici 110.



Slika 110. Grafički prikaz kinetičke jednačine  $D_1(\alpha) = f(\tau)$  za ispitivani proces oksidacije mešavine CM<sub>1</sub>

Na osnovu podataka sa slike 110, konstruisan je Arrheniusov dijagram, prikazan na slici 111, iz čijeg nagiba je određena energija aktivacije procesa oksidacije mešavine CM<sub>1</sub>.



Slika 111. Arrheniusov dijagram za proces oksidacije mešavine CM<sub>1</sub>

Kinetički parametri procesa oksidacije mešavine CM<sub>1</sub> proračunati po metodi Sharpa, prikazani su u tabeli 62.

Tabela 62. Kinetički parametri procesa oksidacije mešavine CM<sub>1</sub> u atmosferi vazduha, proračunati po metodi Sharpa

Proces oksidacije mešavine CM <sub>1</sub>	Brzina reakcije / s <sup>-1</sup>	$k = 3,039 \cdot e^{-\frac{5894}{T}}$
	Kinetička jednačina	$\alpha^2 = 3,039 \cdot e^{-\frac{5894}{T}} \cdot \tau$
	Energija aktivacije / kJ mol <sup>-1</sup>	49

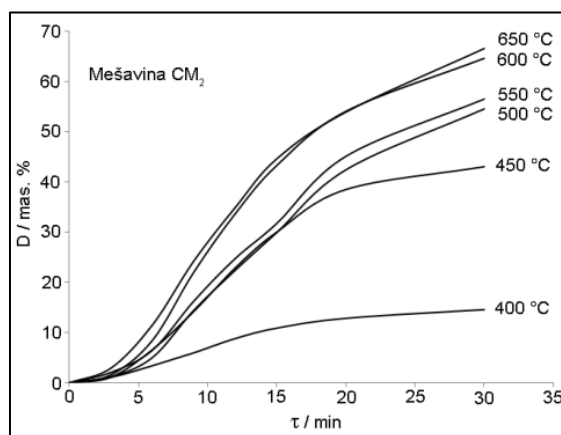
Dobijena vrednost E<sub>a</sub> za mešavinu CM<sub>1</sub> iznosi 49 kJ mol<sup>-1</sup> i ukazuje da se ispitivani proces nalazi u kinetičkoj oblasti, što je u saglasnosti sa mehanizmom oksidacije mešavine CM<sub>1</sub> (potpoglavlje 7.6.3.1.3). Prema termodinamičkoj analizi i predloženom mehanizmu oksidacije, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> na temperaturama nižim od 700 °C ne oksidiše. Međutim, ukoliko se uporede vrednosti E<sub>a</sub> za koncentrat C (69 kJ mol<sup>-1</sup>), sa vrednošću E<sub>a</sub> za CM<sub>1</sub> (49 kJ mol<sup>-1</sup>), može se zaključiti da dodatak Ni u obliku Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> dovodi do smanjenja energije aktivacije procesa oksidacije sintetisane mešavine, ali ne i promene reakcionog mehanizma. Smanjenje energije aktivacije može se tumačiti povećanjem potencijalne energije kristalne rešetke Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> na temperaturama bliskim temperaturi transformacije Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> u NiO (Đorđević i Dražić, 1982).

### 7.7.3.2 Kinetička analiza procesa oksidacije mešavine CM<sub>2</sub> u izotermnim uslovima

U cilju određivanja uticaja primesa Cd na kinetičke parametre procesa oksidacije, urađena je i kinetička analiza po metodi H.J. Sharpa za mešavinu CM<sub>2</sub> (mešavina koncentrata C i 7 % Cd u obliku CdS). Oksidacija mešavine CM<sub>2</sub> praćena je na 400, 450, 500, 550, 600 i 650 °C.

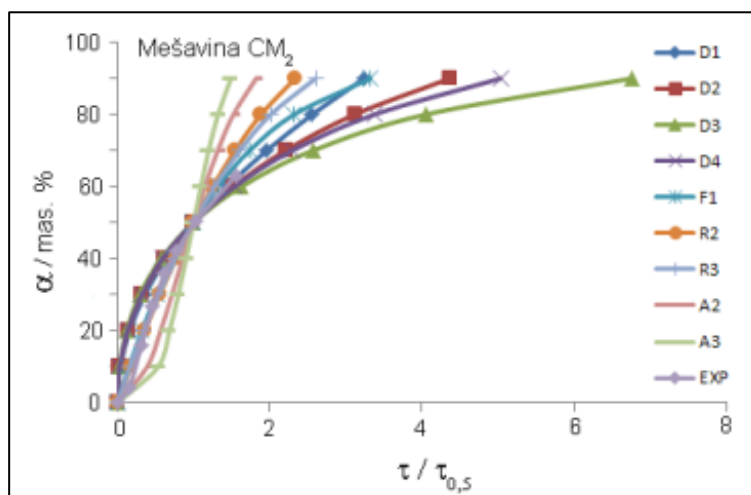
Na slici 112 prikazane su polazne izoterme koje predstavljaju zavisnost stepena odsumporavanja od vremena, D (%) = f(τ).

Sa slike se može zapaziti da je kod mešavine  $CM_2$  na  $400\text{ }^\circ\text{C}$  stepen odsumporavanja  $14,58\%$ . Sa porastom temperature stepen uklanjanja sumpora raste, da bi na  $500\text{ }^\circ\text{C}$  u toku 30 minuta ta vrednost iznosila  $54,6\%$ . Maksimalna vrednost stepena desulfurizacije postiže se na  $650\text{ }^\circ\text{C}$  za reakciju od 30 minuta i iznosi  $66,64\%$ .



Slika 112. Grafička zavisnost stepena odsumporavanja za proces oksidacije mešavina  $CM_1$  i  $CM_2$  funkciji vremena i temperature

Sa izoterma na slici 112 moguće je očitati vrednosti vremena i poluvremena reakcije ( $\tau$  i  $\tau_{0,5}$ ) za različite stepene izreagovanosti uzoraka, na osnovu kojih se može vršiti komparacija eksperimentalnih vrednosti  $\tau/\tau_{0,5}$  sa vrednostima za različite kinetičke jednačine predložene od strane H. J. Sharpa, (Poglavlje 5, tabela 8), što je prikazano na slici 113.

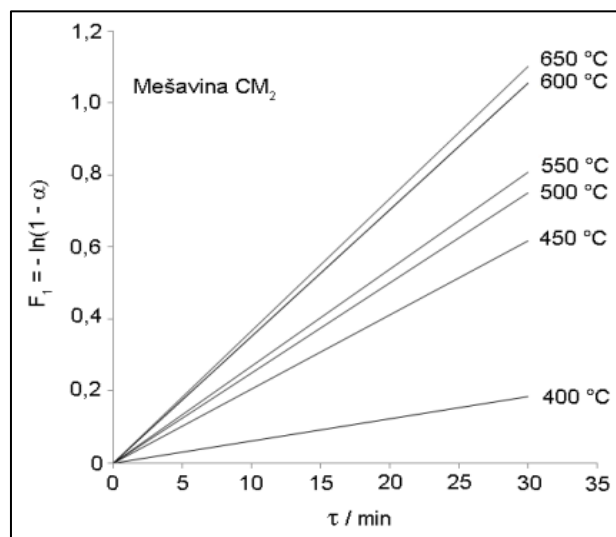


Slika 113. Izbor kinetičkog modela za linearizaciju eksperimentalnih izoterma prema metodi H.J. Sharpa

Upoređivanjem kinetičkih jednačina i eksperimentalnih podataka može se uočiti

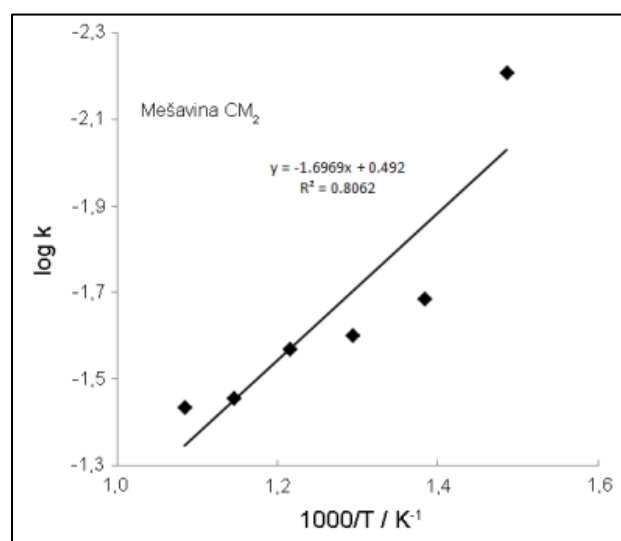
da se vrednosti redukovano poluvremena reakcije mešavine  $CM_2$  najpribližnije aproksimiraju modelom funkcije  $F_1$ :  $-\ln(1-\alpha) = k \cdot \tau$ . Prema funkciji  $F_1$  slučajno obrazovanje centara nove faze je proces koji određuje brzinu reakcije oksidacije.

Linearizovane eksperimentalne izoterme prikazane su na slici 114.



Slika 114. Grafički prikaz kinetičke jednačine  $F_1(\alpha) = f(\tau)$  za ispitivani proces oksidacije mešavine  $CM_2$

Na osnovu podataka sa slike 114, konstruisan je Arrheniusov dijagram, prikazan na slici 115, iz čijeg nagiba je određena energija aktivacije procesa oksidacije mešavine  $CM_2$ .



Slika 115. Arrheniusov dijagram za proces oksidacije mešavine  $CM_2$



Kinetički parametri procesa oksidacije mešavine  $CM_2$ , proračunati po metodi Sharpa, prikazan je u tabeli 63.

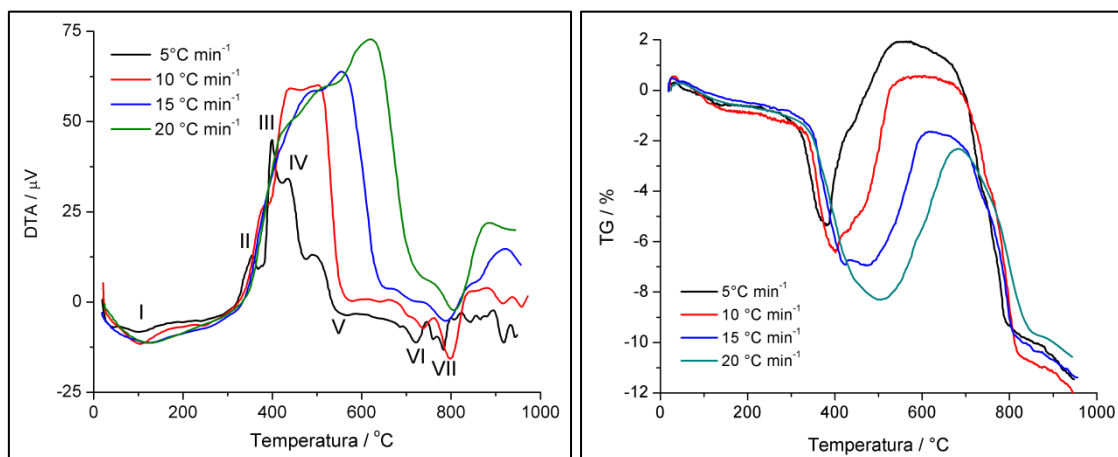
Tabela 63. Kinetički parametri procesa oksidacije mešavine  $CM_2$  u atmosferi vazduha, proračunati po metodi Sharpa

Proces oksidacije mešavine $CM_2$	Brzina reakcije / $s^{-1}$	$k = 1,635 \cdot e^{-\frac{3969}{T}}$
	Kinetička jednačina	$-\ln(1 - \alpha) = 1,635 \cdot e^{-\frac{3969}{T}} \cdot \tau$
	Energija aktivacije / $kJ mol^{-1}$	33

Vrednost  $E_a$  za mešavinu  $CM_2$  iznosi  $33 kJ mol^{-1}$  i nalazi se u prelaznoj oblasti, Obzirom da je izračunata  $E_a$  koncentrata C iznosila  $69 kJ mol^{-1}$ , može se zaključiti da dodatak Cd koncentratu C u obliku CdS dovodi do smanjenja energije aktivacije procesa oksidacije, usled formiranja produkata oksidacije  $CdSO_4$  i  $CdO$ , prema mehanizmu objašnjenom u potpoglavlju 7.6.3.1.3.

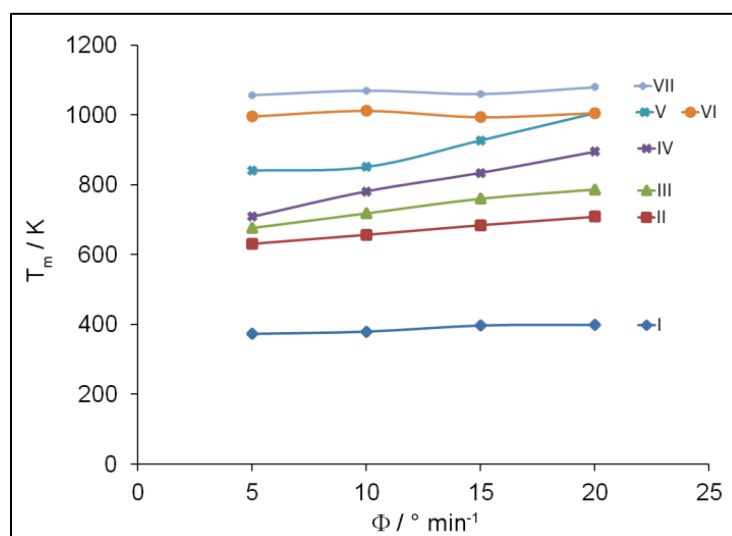
#### 7.7.4 Kinetička analiza procesa oksidacije rudne sirovine D u neizotermnim uslovima

Za potrebe kinetičkih istraživanja, uzorci rudne sirovine D zagrevani su u atmosferi vazduha u temperaturnom intervalu  $25 - 1000 ^\circ C$ , pri brzinama zagrevanja od  $5, 10, 15$  i  $20 ^\circ min^{-1}$ . Na osnovu određenog reakcionog mehanizma, definisano je šest karakterističnih stupnjeva procesa tokom oksidacije komponenata rudne sirovine D u atmosferi vazduha, sa svojim odgovarajućim ekstremnim vrednostima ( $T_m$ ), za koje je određena energija aktivacije procesa. Snimljene DTA i TG krive ispitivanih uzoraka sirovine D prikazane su na slici 116.



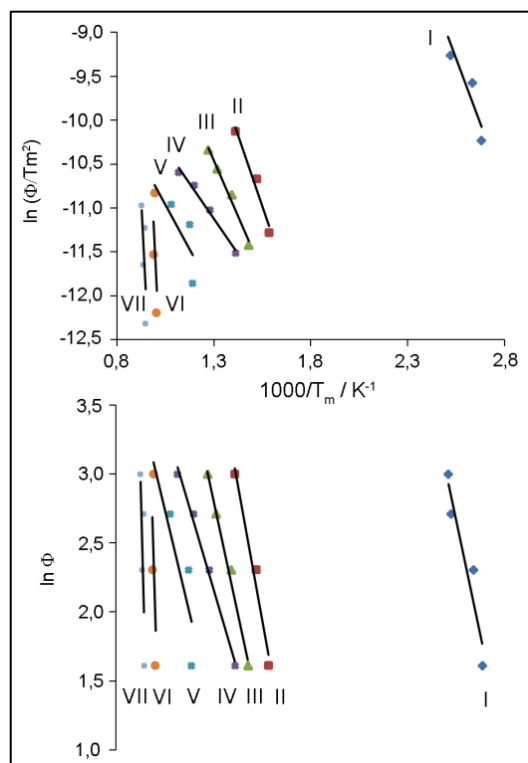
Slika 116. DTA krive (a) i TG krive (b) za proces oksidacije rudne sirovine D u neizotermnim uslovima

Na slici 117 prikazana je zavisnost  $T_m$  od brzine zagrevanja, sa koje se može zapaziti da sa povećanjem brzine zagrevanja, dolazi do pomeranja pikova karakterističnih za određene procese ka višim vrednostima temperatura.



Slika 117. Zavisnost  $T_m$  od brzine zagrevanja za reakcije koji se dešavaju pri oksidaciji rudne sirovine D

Grafičke zavisnosti  $\ln(\Phi/T_m^2) = f(1000 \cdot T_m^{-1})$  i  $\ln \Phi = f(1000 \cdot T_m^{-1})$  prikazane su na slici 118.



Slika 118. Zavisnosti  $\ln(\Phi/T_m^2) = f(1000 \cdot T^{-1})$  i  $\ln \Phi = f(1000 \cdot T^{-1})$  za proces oksidacije rudne sirovine D

Na osnovu nagiba linearnih zavisnosti prikazanih na slici 118, izračunate su vrednosti energija aktivacije i integracione konstante C i  $C_1$ , za svaki od ispitivanih procesa, a rezultati su sumirani u tabeli 64.

Tabela 64. Izračunate vrednosti energija aktivacije i integracionih konstanti za proces oksidacije rudne sirovine D

STUPANJ PROCESA <sup>32</sup>	METODA			
	Kissinger		Ozawa	
	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	C	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$C_1$
I	49	5,77	55	19,68
II	54	-0,96	65	14,05
III	42	-3,81	55	11,37
IV	26	-6,97	40	8,38
V	34	-6,64	49	9,0
VI	412	37,81	428	53,63
VII	378	31,07	396	47,02

<sup>32</sup> I –uklanjanje vlage iz uzorka; II – oksidacija površinskih slojeva halkopirita; III – oksidacija unutrašnjih slojeva halkopirita; IV – oksidacija enargita i tenantita; V – obrazovanje dolerofana; VI – razlaganje halkocijanita do tenorita; VII – razlaganje dolerofana do tenorita

Dobijene vrednosti energije aktivacije za proces oksidacije sirovine D po metodi Kissingera pokazuju da se stupnjevi IV i V nalaze u prelaznoj oblasti, dok se ostali stupnjevi nalaze u kinetičkoj oblasti.

Kod stupnjeva I – III vrednosti  $E_a$  su bliske vrednostima koje odgovaraju prelaznoj oblasti, odnosno kod ovih procesa, pored temperature, na brzinu odvijanja reakcija, pored temperature, uticaj ima i difuzija.

Rudna sirovina D pored halkopirita sadrži još i enargit i tenantit, koji se tokom oksidacije raspadaju, pri čemu se arsen oksidiše do  $As_4O_6$ .

Kod stupnjeva VI i VII energija aktivacije naglo raste, što pokazuje da temperatura ima najveći uticaj na brzinu odvijanja reakcija. Arsen je formirao okside koji su izvedeni iz reakcione zone, tako da gasoviti produkti razlaganja sulfata i oksisulfata neometano, bez difuzionih otpora, izlaze iz sistema.

## 7.8 Rezultati optimizacije procesa uklanjanja štetnih komponenti iz koncentrata

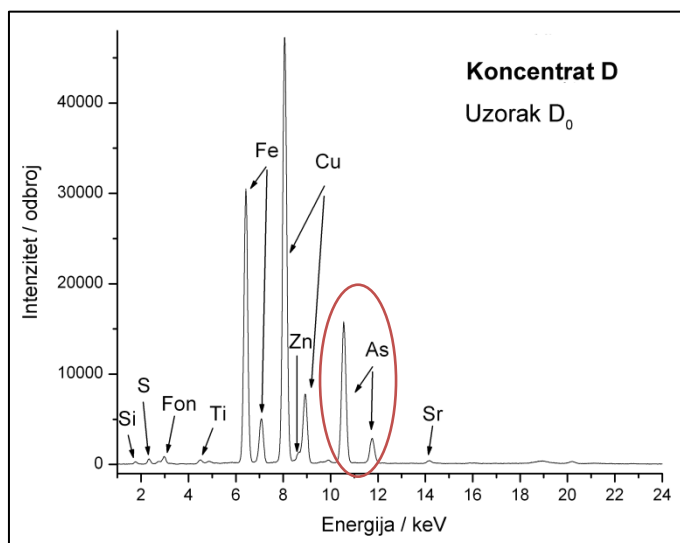
Nakon izvođenja 22 eksperimenta (16 osnovnih eksperimenata i 6 replikanata) definisanih faktorskim dizajnom, stepen izluženja arsena predstavljao je izlaznu veličinu (Y) unetu u bazu podataka za matematičko modelovanje, prikazanu u tabeli 65.

Tabela 65. Faktorski dizajn eksperimenta sa stepenom izluženja As kao izlaznom veličinom

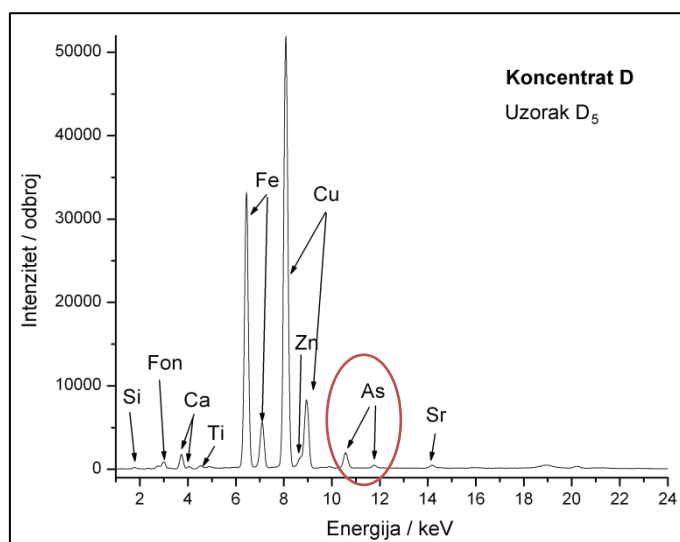
Br. eksp.	X <sub>1</sub> M <sub>NaClO</sub> / mol dm <sup>-3</sup>	X <sub>2</sub> Masa uzorka / g	X <sub>3</sub> Brzina mešanja / min <sup>-1</sup>	X <sub>4</sub> Temperatura / °C	X <sub>5</sub> Vreme luženja / min	Y Izluženje As / %
1	-	-	-	-	-	30,05
2	+	-	+	-	0	63,95
3	-	-	-	0	+	87,21
4	0	-	0	+	-	87,21
5	0	-	+	0	-	93,02
6	-	-	-	-	-	29,07
7	+	0	-	+	-	81,39
8	-	0	0	0	0	87,21
9	+	+	-	0	-	69,77
10	+	-	0	-	+	69,77
11	-	0	+	-	-	34,88
12	-	+	0	-	-	23,67
13	-	+	+	+	+	93,02
14	0	0	-	-	+	57,56
15	0	-	-	0	+	98,84
16	-	-	-	+	0	93,02
17 <sup>a</sup>	0	0	-	0	0	75,58
18 <sup>a</sup>	0	+	-	-	0	35,71
19 <sup>a</sup>	+	0	-	0	0	75,58
20 <sup>a</sup>	-	-	-	0	-	81,39
21 <sup>a</sup>	+	+	+	-	+	75,58
22 <sup>a</sup>	+	+	+	+	+	95,51

a – replikanti

Na slikama 119 i 120 komparativno su prikazani EDXRF spektri za polazni uzorak rudne sirovine D (D<sub>0</sub>) i spektar uzorka čvrstog ostatka sirovine D nakon luženja pri maksimalnim parametrima luženja (D<sub>5</sub> - eksperiment br. 22)



Slika 119. EDXRF spektar polaznog uzorka rudne sirovine D ( $D_0$ ) (masa uzorka 0,5 g; vreme merenja 300 s; XRT Rh; 40 kV, 0,8mA)



Slika 120. EDXRF spektar uzorka čvrstog ostatka rudne sirovine D nakon luženja pri maksimalnim parametrima luženja ( $D_5$  - eksperiment br. 22) (masa uzorka 0,5 g; vreme merenja 300 s; XRT Rh; 40 kV, 0,8mA)

EDXRF spektri polaznog uzorka sirovine D ( $D_0$ ) i čvrstog ostatka nakon luženja pri maksimalnim parametrima procesa luženja ( $D_5$ ), definisanim planom eksperimenta ( $C_{\text{NaClO}} = 0,42 \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $m_{\text{uz.}} = 0,7 \text{ g}$ ;  $v_{\text{meš}} = 600 \text{ min}^{-1}$ ;  $t = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 120 \text{ min}$ ), pokazali su selektivnost luženja koncentrata bakra sa povećanim sadržajem arsena.

Sa prikazanih slika može se zapaziti da je u slučaju uzorka  $D_5$ , gde je izluženje arsena 95,91 %, visina pika detektovanog zračenjem arsena iz analiziranog čvrstog

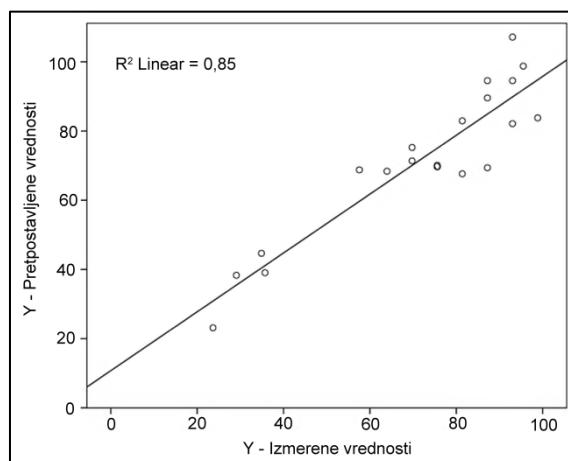
ostatka D<sub>5</sub> oko šest puta manja u odnosu na polazni uzorak D<sub>0</sub>. Visine pikova bakra i železa približno su jednake u polaznom uzorku i čvrstom ostatku. Ukoliko se pođe principa rada EDXRF uređaja koja se zasniva na činjenici da je intenzitet zračenja određenog elementa proporcionalan njegovom sadržaju u uzorku, može se zaključiti da je luženjem uzorka sirovine D u rastvoru NaClO došlo do znatnog smanjenja sadržaja arsena u ispitivanom čvrstom ostatku D<sub>5</sub>, pri skoro neznatnim promjenama sadržaja bakra i železa, čime je potvrđena selektivnost rastvora hipohlorita kao agensa za luženje koncentrata bakra sa povišenim sadržajem arsena.

Primenom višestruke linearne regresione analize (MLRA) na rezultate prvih 16 eksperimenata, prikazanih u tabeli 65, dobijen je model prvog reda, prikazan jednačinom 5.51. Na osnovu rezultata regresione analize, dobijena je finalna jednačina modela prvog reda:

$$\begin{aligned} Y = & 2,749 + 106,465 \cdot X_1 - 210,109 \cdot X_2 - 0,045 \cdot X_3 + 2,352 \cdot X_4 + 0,828 \cdot X_5 + 279,439 \cdot X_1 \cdot X_2 \\ & + 0,172 \cdot X_1 \cdot X_3 - 6,615 \cdot X_1 \cdot X_4 + 0,075 \cdot X_1 \cdot X_5 + 0,135 \cdot X_2 \cdot X_3 + 3,187 \cdot X_2 \cdot X_4 - 0,277 \cdot X_2 \cdot X_5 - \\ & - 0,001 \cdot X_3 \cdot X_5 - 0,010 \cdot X_4 \cdot X_5 \end{aligned} \quad (7.64)$$

Interna validnost dobijenog modela testirana je primenom kontrolnih testova na šest replikanata definisanih planom eksperimenta. Nakon proračuna standardne devijacije između predviđenog modela i vrednosti izluženja arsena dobijenih eksperimentalno, za šest replikanata, došlo se do zaključka da su podaci dobijeni eksperimentalno i vrednosti dobijene modelovanjem u dobroj saglasnosti.

Koeficijent determinacije modela prvog reda iznosi  $R^2 = 0,85$ , kao što je naznačeno na slici 121. Koeficijent determinacije definiše se kao kvadratna vrednost više koeficijenata korelacije i predstavlja procenat objašnjenih varijacija kod zavisne promenljive datim modelom. Visoka vrednost koeficijenta determinacije (85 %) ukazuje da model dobro predviđa vrednosti izlazne varijable.



Slika 121. Korelacija između eksperimentalno određenih vrednosti i pretpostavljenih vrednosti izdvajanja arsena prema modelu prvog reda

S obzirom da koeficijent determinacije modela prvog reda nije zadovoljavajuće visok za potrebe modelovanja procesa, za proračun je formiran model drugog reda prema izrazu 5.52 u naknadnoj analizi. Vrednosti koeficijenata dobijenih modelom koji imaju statističku značajnost ( $p < 0,01$ ), prikazani su u tabeli 66.

Tabela 66. Parametri modela drugog reda za proces uklanjanja arsena iz rudne sirovine D

Model	$\beta$ nestandardizovan	Standard na greška	$\beta$ standardizovan	t	Značajnost (p)
constant	-130,414	14,248		-9,153	0,000
$X_4$	8,105	0,653	4,826	12,404	0,000
$X_5$	0,444	0,078	0,833	5,686	0,000
$X_4X_4$	-0,073	0,008	-3,688	-9,634	0,000
$X_1X_3$	0,093	0,014	0,330	6,530	0,000
$X_2X_4$	-0,599	0,176	-0,256	-3,400	0,004
$X_4X_5$	-0,006	0,002	-0,552	-3,209	0,006

Na osnovu rezultata iz tabele 66, došlo se do finalne jednačine modela drugog reda, dobijene metodom stepenaste regresije u šest iteracija, prikazane izrazom:

$$Y = -130,414 + 8,105 \cdot X_4 + 0,444 \cdot X_5 - 0,073 \cdot (X_4)^2 + 0,093 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,599 \cdot X_2 \cdot X_4 - 0,006 \cdot X_4 \cdot X_5 \quad (7.65)$$

Jedino su varijable čiji je nivo statističke značajnosti manji od 0,05 ( $p < 0,05$ ) ostale u jednačini finalnog modela.



Vrednosti koeficijenata u jednačini finalnog modela, omogućavaju regresionu analizu jednačine i određivanje veličine uticaja svakog od faktora. Sledstveno tome, regresiona jednačina pokazuje glavne uticaje pet izabranih faktora na stepen izdvajanja arsena. Ukoliko se posmatraju samo standardizovani koeficijenti ( $\beta$  –standardizovano u tabeli 66, može se zapaziti da temperatura luženja ( $X_4$ ) ima najjači efekat na odziv, obzirom da je vrednost odgovarajućeg  $\beta$  – standardizovanog koeficijenta ( $b = 4,826$ ) veća od  $\beta$  – koeficijenata drugih ispitivanih faktora. Pozitivan znak koeficijenta ukazuje da porast temperature luženja dovodi do povećanja stepena uklanjanja arsena iz koncentrata.

Drugi bitan faktor je vreme luženja ( $X_5$  sa  $\beta = 0,833$ ). Ovaj koeficijent takođe ima pozitivan predznak, što ukazuje da i vreme luženja utiče na efikasnije izdvajanje arsena. Sa druge strane, druge ulazne varijable ( $X_1 - X_3$ ), nemaju statističku značajnost u nezavisnoj formi. Dizajn eksperimenta za uklanjanje arsena, nakon luženja iz uzorka rudne sirovine D, takođe pokazuje međusobne interakcije između ispitivanih faktora.

Najjača pozitivna međusobna interakcija zapaža se između koncentracije NaClO ( $X_1$ ) i brzine mešanja tokom luženja ( $X_3$ ), sa koeficijentom  $\beta = 0,330$ .

Interna validnost dobijenog modela dalje je testirana primenom kontrolnih testova na šest replikanata, prikazana u tabeli 65. Nakon izračunavanja standardne devijacije između pretpostavljenog modela i eksperimentalno dobijenih vrednosti izlazne varijable (% As), može se zaključiti da postoji dobra saglasnost između eksperimentalnih podataka i podataka dobijenih modelovanjem.

Pouzdanost finalnog modela dalje je testirana primenom ANOVA testa, čiji su rezultati razvijenog modela prikazani u tabeli 67.

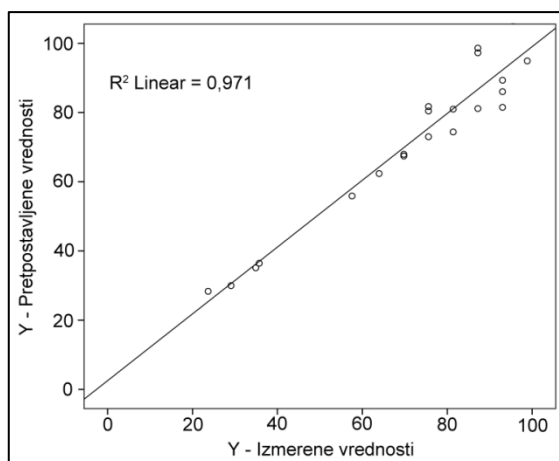
*Tabela 67. Rezultati ANOVA testa dobijenog finalnog modela drugog reda*

Source	Sum of Squares	df	Mean Squares	F	Sig.
Regression	10356,189	6	1726,031	78,529	0,000 <sup>t</sup>
Residual	307,712	14	21,979		
Uncorrected Total	10663,901	20			

Zavisna varijabla: Y

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 68 može se videti da je izračunati nivo značajnosti  $p < 0,01$ , što znači da je model statistički značajan.

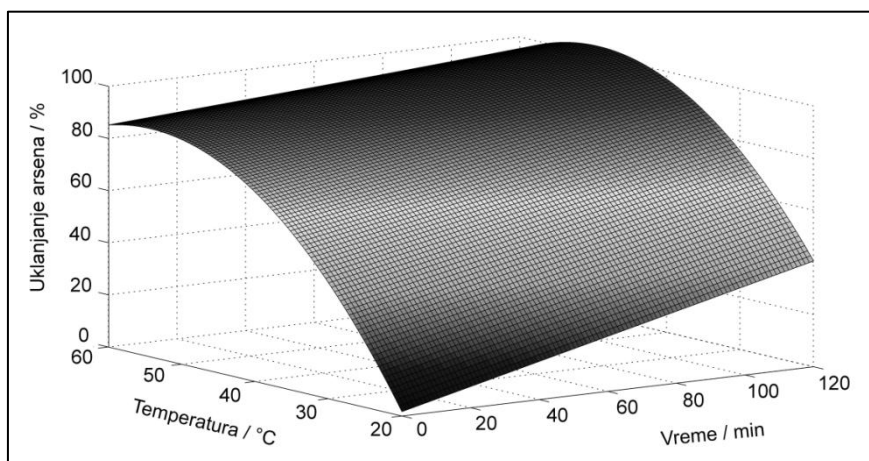
Koeficijent determinacije finalnog modela iznosi  $R^2 = 0,971$ , kao što je naznačeno na slici 122. To upućuje na činjenicu da dati model objašnjava 97 % varijacija zavisne promenljive (Y). Njegova vrednost bliska je jedinici i ukazuje na jaku vezu između eksperimentalno određenih i modelom pretpostavljenih vrednosti zavisne varijable. Takođe izračunata je i vrednost procene standardne greške, koja iznosi 4,68823. Na osnovu toga je odlučeno da se model drugog reda može primeniti za predviđanje uklanjanja arsena iz rudne sirovine D sa zadovoljavajućom preciznošću.



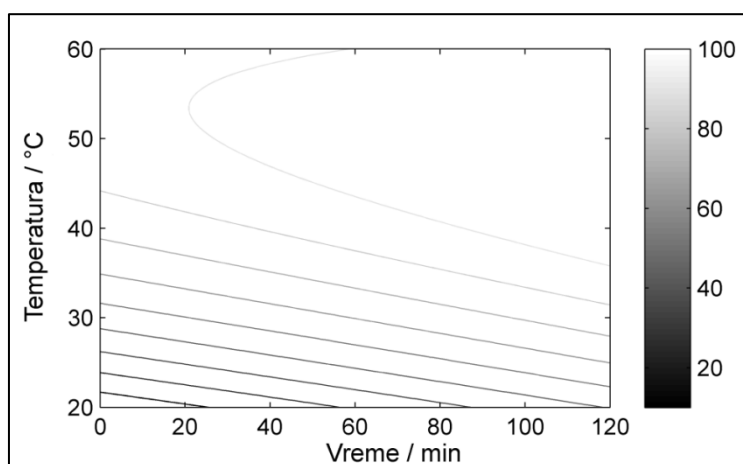
Slika 122. Prikaz eksperimentalno određenih vrednosti (simboli) i modelom predviđenih vrednosti (linija) izdvajanja As

Primenom finalne jednačine modela koja predviđa stepen uklanjanja arsena dovoljno tačno ( $R^2 = 0,971$ ), moguće je odrediti optimalne uslove za upravljanje procesom, obzirom da model dovoljno dobro fituje eksperimentalne rezultate. Optimizacija se sastoji od nalaženja takvog seta operacionih varijabli koje će rezultovati optimalnim stepenom izluženja arsena. Lokalizacija optimalnog seta operacionih varijabli može se dobiti putem različitih metoda (Montgomery, 1976). Među jednostavnijim metodama za interpretaciju je konstrukcija prostornog dijagrama, ukoliko je poznata jednačina modela. Prostorni dijagrami su analizirani primenom softverskog paketa Matlab 7.0<sup>33</sup>, kako bi se odredilo optimalno rešenje. Prostorni dijagram i projekcija prostornog dijagrama, prikazani na slikama 123 i 124, ucrtani su u ravni temperatura luženja – vreme luženja, kada su ostale varijable pri svojim optimalnim vrednostima za eksperiment br. 15 (tabela 65).

<sup>33</sup> <http://www.mathworks.com>



Slika 123. Prostorni dijagram zavisnosti uklanjanja arsena od temperature luženja ili vremena luženja pri optimalnim vrednostima ostalih varijabli u eksperimentu br. 15



Slika 124. Projekcija prostornog dijagrama sa slike 123 za stepen uklanjanja arsena u zavisnosti od temperature luženja i vremena luženja pri optimalnim vrednostima ostalih varijabli u eksperimentu br. 15

Krive na dijagramu omogućuju određivanje oblasti radnih parametara pri kojima je optimalan stepen uklanjanja arsena iz uzoraka. Na osnovu toga, ukoliko je molska koncentracija  $\text{NaClO}$  ( $X_1$ )  $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$ , masa polaznog uzorka koncentrata ( $X_2$ )  $0,3 \text{ g}$ ; brzina mešanja ( $X_3$ )  $100 \text{ min}^{-1}$ , tada vrednost stepena izluženja arsena ( $Y$ ) može dostići vrednost od  $97,93 \%$ , ukoliko luženje traje  $120$  minuta na temperaturama iznad  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vrednost dobijena modelovanjem jako dobro se slaže sa eksperimentalno dobijenom vrednosti izluženja arsena od  $98,84 \%$  u eksperimentu br. 15, što još jednom potvrđuje pouzdanost prikazanog modela. Štrbac i dr, 2013, su primenom Taguchi metode optimizacije na eksperimentalno dobijene vrednosti izluženja arsena iz okvira prezentovanih rezultata u ovoj disertaciji utvrdili da na stepen izluženja najveći uticaj

imaju redom: temperatura (68 % uticaja), vreme luženja (11 % uticaja) i koncentracija NaClO (8 %) uticaja.

### 7.8.1 Rezultati SEM/EDS analize

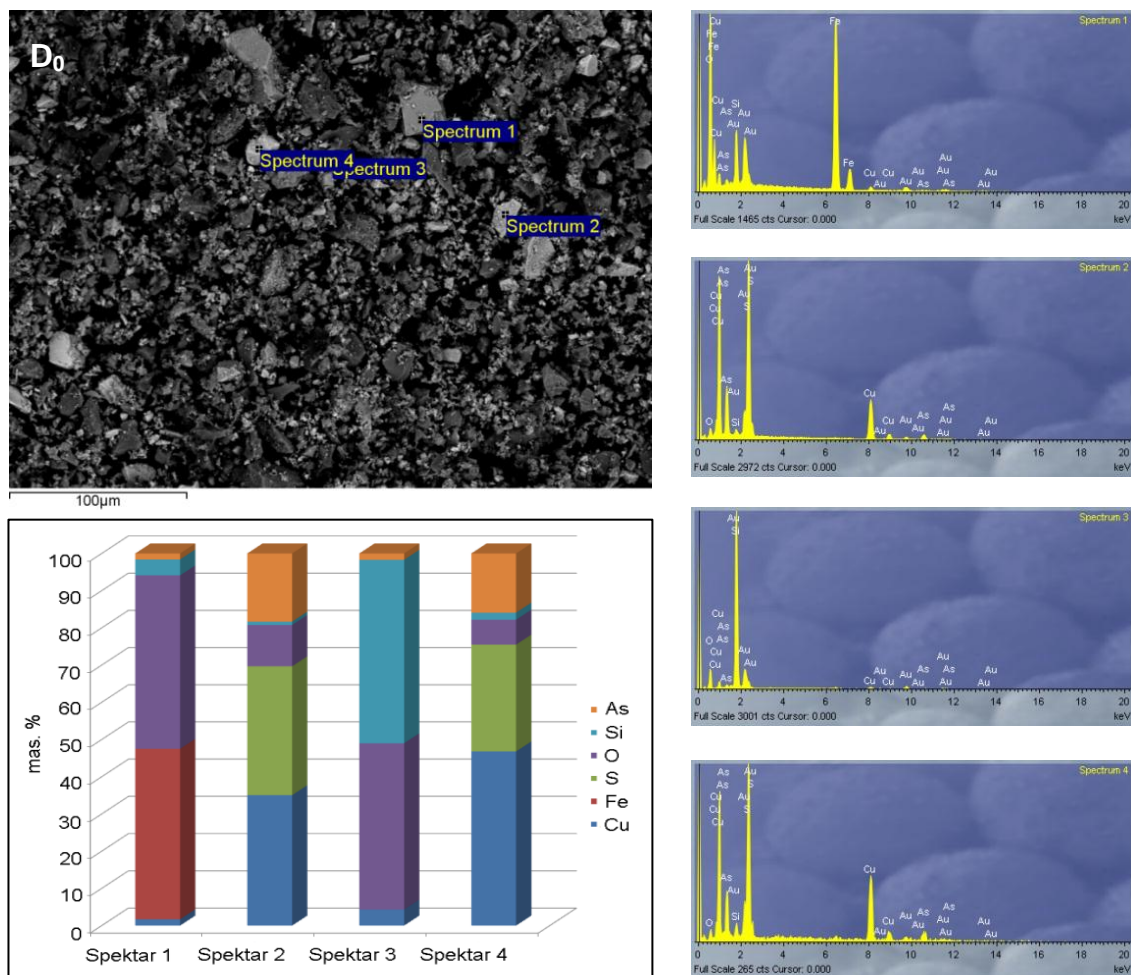
U cilju potvrde selektivnosti NaClO kao agensa za luženje arsena iz koncentrata bakra i komparacije dobijenih rezultata sa rezultatima EDXRF, hemijske analize i rentgenske difrakcije, urađena je SEM/EDS analiza polaznog uzorka rudne sirovine D ( $D_0$ ) i čvrstih ostataka posle luženja sa NaClO:

- $D_4$  (čvrsti ostatak nakon luženja pri srednjim vrednostima polaznih uslova luženja:  $c_{\text{NaClO}} = 0,42 \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $m_{D_0} = 0,5 \text{ g}$ ;  $v_{\text{meš}} = 100 \text{ min}^{-1}$ ;  $t_{\text{luž}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\tau_{\text{luž}} = 60 \text{ min}$ ), i
- $D_5$  (čvrsti ostatak nakon luženja pri maksimalnim vrednostima polaznih uslova luženja:  $c_{\text{NaClO}} = 0,42 \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $m_{D_0} = 0,7 \text{ g}$ ;  $v_{\text{meš}} = 600 \text{ min}^{-1}$ ;  $t_{\text{luž}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\tau_{\text{luž}} = 120 \text{ min}$ ).

Na slikama 125 –127 prikazani su rezultati SEM analize sa spektrima koji odgovaraju ispitivanim karakterističnim tačkama analiziranih uzoraka rudne sirovine D, dok su u tabelama 69 -71 prikazani sadržaji elemenata kao rezultati EDS analize u ispitivanim spektrima. Polazni uzorak sirovine D ( $D_0$ ) analiziran je u četiri tačke. U drugoj i četvrtoj tački detektovano je prisustvo enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) i tenantita ( $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ). U svim ispitivanim tačkama zapaža se prisustvo kvarca ( $\text{SiO}_2$ ), dok je u prvoj tački detektovano železo, koje ulazi u sastav olivina. Uzorak  $D_4$  takođe je analiziran u 4 tačke. U prvoj tački detektovana je baritna jalovina ( $\text{BaSO}_4$ ), koja je potvrđena i pomoću metode optičke mikroskopije i kod uzorka koncentrata  $B_0$ . U drugoj tački detektovani su halkopirit ( $\text{CuFeS}_2$ ) i tenorit ( $\text{CuO}$ ), dok je u trećoj tački, pored navedenih komponenti, detektovan i deo neizluženog enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ). U četvrtoj tački identifikovano je prisustvo kvarca ( $\text{SiO}_2$ ). Uzorak  $D_5$  analiziran je u tri tačke gde je takođe utvrđeno prisustvo baritne jalovine ( $\text{BaSO}_4$ ), tenorita ( $\text{CuO}$ ), kvarca ( $\text{SiO}_2$ ) i olivina ( $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$  (Kostić i Kostić, 1997).

U polaznom uzorku u svim tačkama je utvrđeno prisustvo arsena. U uzorku  $D_4$  od četiri moguće, arsen je bio detektovan samo u jednoj tački, dok u uzorku  $D_5$  nije bio detektovan, a s obzirom da je u čvrstom ostatku  $D_4$  identifikovan halkopirit, time je i na

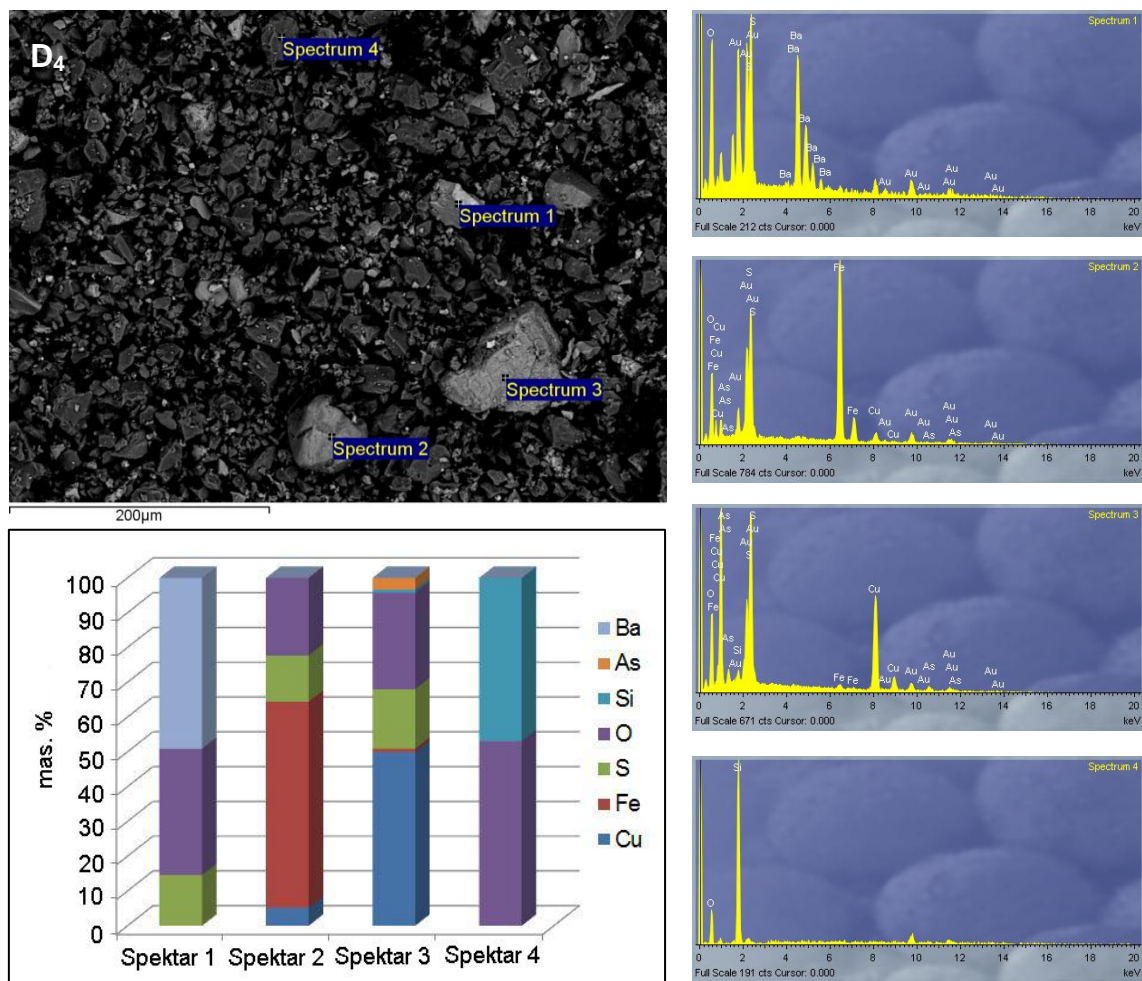
ovaj način potvrđena selektivnost hipohlorita kao reagensa za snižavanje sadržaja arsena iz koncentrata bakra sa povišenim sadržajem ovog teškog metala.



Slika 125. Rezultati SEM/EDS analize polaznog uzorka rudne sirovine D ( $D_0$ ) (SEM mikrofotografija sa EDS spektrom i rezultati kvantitativne analize)

Tabela 68. Analiza odabranih površina uzorka  $D_0$  sa slike 120

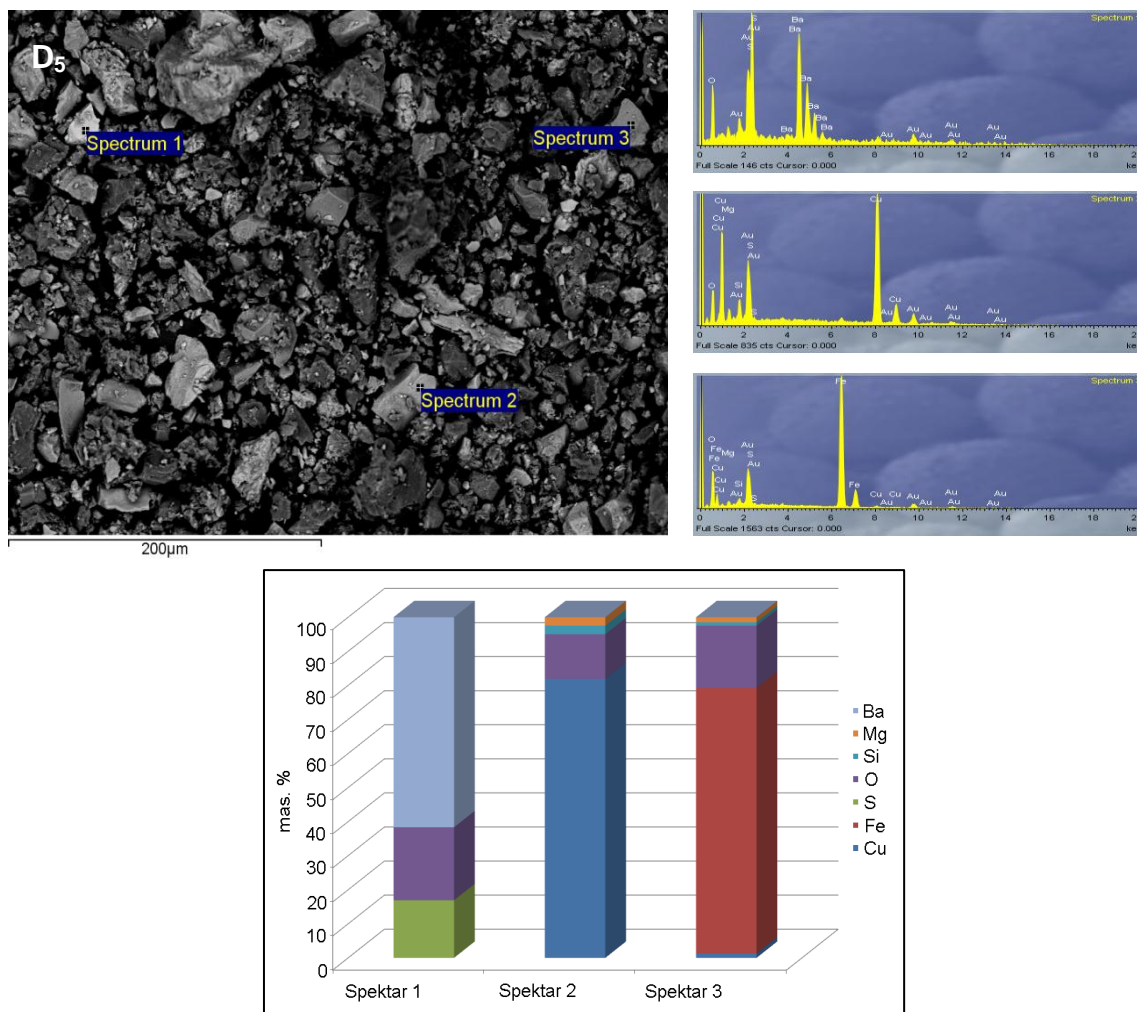
Br. spektra	Spektar 1	Spektar 2	Spektar 3	Spektar 4
Element	mas. %			
Cu	1,7	35,0	4,3	46,8
Fe	45,8	0	0	0
S	0	34,6	0	28,7
O	46,6	11,1	44,7	6,7
Si	4,3	0,9	49,3	1,9
As	1,6	18,3	1,7	15,9
$\Sigma$	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>



Slika 126. Rezultati SEM/EDS analize uzorka D<sub>4</sub>,  
(SEM mikrofotografija sa EDS spektrom i rezultati kvantitativne analize)

Tabela 69. Analiza odabranih površina uzorka D<sub>4</sub> sa slike 121

Br. spektra	Spektar 1	Spektar 2	Spektar 3	Spektar 4
Element	mas. %			
Cu	0	5,2	49,9	0
Fe	0	59,2	1,0	0
S	14,6	13,3	17,1	0
O	36,3	22,3	27,7	53,1
Si	0	0	0,9	46,9
As	0	0	3,4	0
Ba	49,1	0	0	0
$\Sigma$	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>



Slika 127. Rezultati SEM/EDS analize uzorka D<sub>5</sub>,  
(SEM mikrofotografija sa EDS spektrom i rezultati kvantitativne analize)

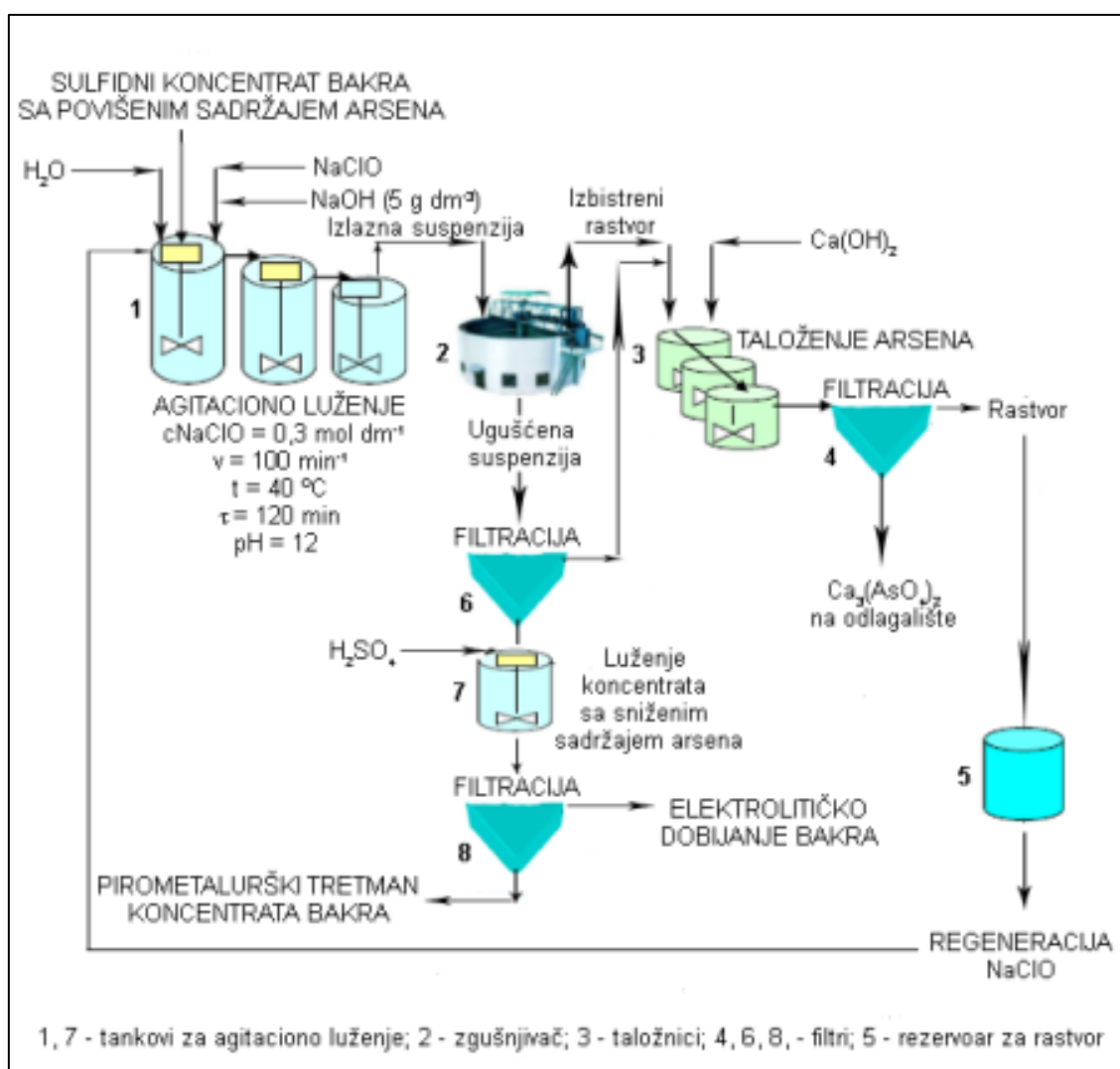
Tabela 70. Analiza odabranih površina uzorka D<sub>5</sub> sa slike 122

Br. spektra	Spektar 1	Spektar 2	Spektar 3
Element	mas. %		
Cu	0	81,9	1,3
Fe	0	0	77,9
S	16,9	0	0
O	21,4	13,1	18,3
Si	0	2,5	1,0
Mg	0	2,5	1,5
Ba	61,6	0	0
$\Sigma$	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>



## 7.9 Predlog tehnološke šeme za sniženje sadržaja arsena u koncentratima bakra

Na osnovu razmatranja literature u vezi razmatrane problematike uklanjanja arsena iz koncentrata bakra, zatim rezultata dobijenih eksperimentalnim merenjem stepena izluženja arsena putem luženja sa natrijum-hipohloritom, pri unapred definisanim parametrima eksperimenta, kao i rezultata prezentovanom matematičkog modelovanja procesa uklanjanja arsena iz koncentrata bakra sa povišenim sadržajem ovog toksičnog elementa, predlaže se tehnološka šema prikazana na slici 128.



Slika 128. Aparaturno – tehnološka šema za proces snižavanja sadržaja arsena u sulfidnim koncentratima bakra



Predložena aparaturno - tehnološka šema za ulazne procesne parametre koristi vrednosti iz eksperimenta 15 na osnovu definisanog plana eksperimenta, prema kome je eksperimentalno određeni stepen izluženja arsena od 98,84 % As, odnosno 97,93 % As, dobijen modelovanjem.

Šema uključuje višestepeno agitaciono luženje sulfidnog koncentrata bakra sa povećanim sadržajem arsena u rezervoarima za agitaciono luženje (1) sa rastvorom NaClO uz dodatak NaOH u cilju regulacije pH. Izlazna suspenzija se uvodi u zgušnjivač (2). Izlaz iz zgušnjivača čine izbistreni rastvor ( $\text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ ) i ugušćena suspenzija koncentrata bakra. Izbistreni rastvor se uvodi u taložnike za separaciju čvrsto – tečno (3), u kojima se vrši taloženje arsena iz natrijum-arsenata sa  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Obrazovani stabilni  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$  se nakon filtriranja (4) skladišti ili transportuje na odlagalište. Rastvor se nakon filtriranja regeneriše i vraća na početak procesa.

Ugušćena suspenzija koncentrata bakra sa sniženim sadržajem arsena iz zgušnjivača (2) se filtrira (6). Izdvojena tečna faza se uvodi u taložnike (3) zajedno sa izbistrenim rastvorom iz zgušnjivača (2). Čvrsta faza se podvrgava luženju sa  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u cilju prevođenja bakra iz CuO (reakcija 5.49, potpoglavlje 5.5.3) u rastvorni oblik i njegovo dobijanje elektrolitičkim putem.

Koncentrat bakra sa smanjenim sadržajem arsena, koji čini čvrstu fazu, dalje se pirometalurški prerađuje, obzirom da NaClO neznatno reaguje sa ostalim prisutnim sulfidnim mineralima bakra u koncentratu (Mihajlović i dr, 2007). Dalji pirometalurški tretman ne dovodi do izdvajanja gasovitog hlora u koncentracijama većim od dozvoljenih granica, prema važećoj zakonskoj regulativi, čime predloženi proces predtretmana sulfidnih koncentrata bakra sa povišenim sadržajem arsena može predstavljati osnovu novog procesa uklanjanja arsena iz koncentrata bakra (Mihajlović i dr, 2007).

---

## 8. ZAKLJUČNA RAZMATRANJA

---

Na osnovu prikazanih rezultata istraživanja, mogu se izvesti sledeći zaključci:

- Sprovedena istraživanja vršena su na:
  - uzorcima tri flotacijska koncentrata bakra sulfidnog tipa iz domaćih rudnih ležišta,
  - uzorcima jedne rudne sirovine enargitskog tipa iz domaćeg rudnog ležišta, i
  - tri sintetisane mešavine pripremljene od osnovnih koncentrata sa dodatkom određene količine Pb, Zn, Ni i Cd u obliku sulfida kako bi se dobili nestandardni koncentracije i pratio uticaj štetnih primesa na proces oksidacije u atmosferi vazduha.
  
- Karakterizacija fizičko – hemijskih i strukturnih osobina ispitivanih koncentrata obuhvatala je hemijsku analizu, XRD i EDXRF analizu, određivanje mineraloškog sastava, optičku mikroskopiju i SEM/EDS analizu.
  
- Karakterizacija koncentrata bakra primenom metoda kvantitativne hemijske analize - ICP-AES, AAS i elektrogravimetrije potvrdila je dominantno prisustvo bakra, železa i sumpora u ispitivanim koncentratima.
  - Najviše bakra prisutno je u uzorku B<sub>0</sub> (33,38 %), a najmanje u uzorku D<sub>0</sub> (9,52 %). Železo i sumpor maksimum sadržaja imaju u uzorku koncentrata A<sub>0</sub> (33,19 % Fe i 35,80 % S), odnosno minimum u uzorku D<sub>0</sub> (10,07 % Fe i 11,0 % S).
  - Pored ovih “nosilaca” koncentrata, u svim uzorcima su detektovani i toksični elementi Zn, Pb, Ni, Cd i Sb, ali u koncentracijama nižim od 1 %. Najviše Zn, Pb i Sb detektovano je u uzorku B<sub>0</sub> (0,94 % Zn, 0,24 % Pb i 0,27 % Sb), dok su u ostalim uzorcima oni zastupljeni u količini manjoj od 0,2 % (Zn i Sb), odnosno 0,07 % (Pb). Maksimalni sadržaj nikla prisutan je u uzorku A<sub>0</sub> (0,032 %), odnosno kadmijuma u uzorku C<sub>0</sub> (0,0025 %).
  - U uzorcima A<sub>0</sub> i D<sub>0</sub> utvrđeno je prisustvo arsena. U uzorku A<sub>0</sub>, sadržaj As je zanemarljiv, međutim sadržaj arsena u uzorku D<sub>0</sub> iznosi 3,44 %, što je šest puta više u odnosu na gornju dozvoljenu granicu za pirometaluršku preradu, tako da je ovaj nestandardni koncentrat izabran za ispitivanje mogućnosti predtretman i optimizaciju parametara procesa smanjenja sadržaja arsena u cilju utvrđivanja mogućnosti njegove pirometalurške prerade.

- Karakterizacija koncentrata primenom XRD metode, urađena je na uzorcima polaznih koncentrata žarenim u atmosferi vazduha na različitim temperaturama u intervalu 25 – 1000 °C.
- Na 25 °C u strukturi polaznih koncentrata utvrđeno je prisustvo dvojnih i trojnih sulfida bakra i železa – pirita, halkopirita i bornita, oksida železa – hematita i magnetita i jalovinskih minerala (uzorci A i C). Kod uzoraka B i D, pored gore navedenih, utvrđeno je prisustvo sulfida bakra sa arsenom – enargita i luzonita (uzorak B), odnosno enargita i tenantita (uzorak D), čime je potvrđena dobra saglasnost sa rezultatima hemijske analize.
  - Uzorak C žaren 1h na 425 °C strukturno se sastoji od sulfida i sulfata bakra halkozina i halkocijanita i oksida železa hematita, što je identično strukturi uzorka A, žarenog 1h na 450 °C. Uzorak D, žaren 1h na 450 °C, u strukturi je pokazao postojanje sulfata bakra halkocijanita i oksida železa hematita.
  - Uzorci A i D, žareni 1h na 650 °C, sastoje se od sulfata i oksisulfata bakra – halkocijanita i dolerofana (uzorak A), odnosno dolerofana (uzorak D) i oksida železa hematita (A i D).
  - Uzorak C, žaren 1h na 675 °C, sadrži oksisulfat bakra dolerofan i oksid železa hematit.
  - Mineraloški sastav uzorka B, žarenog 1h na 700 °C, uključuje sulfat i oksisulfat bakra – halkocijanit i dolerofan, i okside železa – hematit i magnetit.
  - Uzorci A i D, žareni 1h na 900 °C, u strukturi su pokazali prisustvo oksida bakra i železa. Uzorak A sadrži tenorit i bakar-ferit (spinel), uzorak D, pored tenorita sadrži i kuprit. Oba uzorka u strukturi sadrže okside železa hematit i magnetit, dok uzorak D sadrži i  $\gamma$  – modifikaciju hematita – maghemit.
  - Uzorak C, žaren 1h na 950 °C, strukturno je pokazao okside bakra tenorit i bakar-ferit (spinel) i okside železa hematit i magnetit.
  - Uzorak B, žaren 1h na 1000 °C sastoji se od oksida bakra i železa – tenorita i magnetita.

Na osnovu sistematizovanih rezultata karakterizacije polaznih uzoraka koncentrata putem metode rentgenske difrakcije može se izvesti opšti zaključak da su sulfidi bakra i železa nestabilni u oksidacionoj atmosferi, odnosno da se sa porastom temperature oksidacije sulfidi razlažu do nižih sulfida koji su stabilni do oko 425 °C, koji dalje oksiduju do sulfata i oksisulfata na temperaturama do oko 700 °C,

nakon čega dolazi do njihove disocijacije u okside. Na temperaturama iznad 900 °C dolazi do stvaranja bakar-ferita u spinelnoj formi, kao posledice difuzije halkopirita unutar zrna u spinelnu formu ferita.

- Rezultati karakterizacije uzoraka polaznih koncentrata primenom EDXRF metode u velikoj meri su potvrdili rezultate dobijene hemijskom i XRD analizom.
  - U uzorku A<sub>0</sub> detektovano je prisustvo železa, bakra, sumpora, cinka, olova i kalcijuma.
  - U uzorku B<sub>0</sub> detektovano je prisustvo železa, bakra, sumpora, cinka i arsena.
  - U uzorku C<sub>0</sub> detektovano je prisustvo železa, bakra i sumpora.
  - U uzorku D<sub>0</sub> detektovano je prisustvo železa, bakra, sumpora, cinka, arsena i silicijuma.
  
- Rezultati mineraloške analize pokazali su sledeće:
  - Koncentrat A<sub>0</sub> je piritno - halkopiritni, sa približnim udelom pirita i halkopirita, uz prisustvo malih količina bornita, hematita i sfalerita. Minerale jalovine čine kvarc i kalcit.
  - U uzorku B<sub>0</sub> utvrđen je mineralni sastav: pirit, halkopirit, bornit, enargit, luzonit, sfalerit, galenit, hezlevudit, grinokit, stibnit i cinabarit. Mineral jalovine čini kvarc. Trojni sulfidni minerali bakra i železa čine skoro 73 % koncentrata.
  - U uzorku C<sub>0</sub> utvrđen je mineralni sastav: pirit, halkopirit, kovelin, halkozin, bornit, sfalerit, galenit, molibdenit, magnetit. Minerali jalovine su: kvarc, kalcit i silikati. U ovom uzorku utvrđeno je najviše halkopirita (65,45 %).
  - U uzorku D<sub>0</sub> utvrđen je mineralni sastav: halkopirit, enargit, tenantit, sfalerit, galenit, hezlevudit, grinokit i stibnit. Minerali jalovine su: kvarc, korund i olivini. U ovom uzorku, s obzirom da se radi o rudnoj sirovini, utvrđeno je najmanje halkopirita (16,35 %), odnosno ovaj uzorka je nosilac najvećeg jalovinskog balasta (65,63 %).

Sumiranjem rezultata mineraloške analize, može se zaključiti da su sa aspekta pirometalurške prerade, s obzirom na sadržaj korisnih minerala, najpovoljniji koncentracije B i C, dok se rudna sirovina D ne može primeniti zbog sadržaja arsena koji je iznad gornje dozvoljene granice.

- Optička mikroskopija vršena je na polaznim uzorcima ispitivanih koncentrata.
  - U uzorku  $A_0$  utvrđeno je postojanje halkopirita, hematita koji se javlja na rubovima halkopirita, i uklopaka i slobodnih zrna sfalerita.
  - U uzorku  $B_0$  detektovan je pirit cementovan halkopiritom i sfaleritom, miksagregati halkopirita i pirita, uklopci sfalerita na enargitskim agregatima i sfalerit cementovan enargitom.
  - Uzorak  $C_0$  sastoji se od prostih i složenih sraslaca halkopirita, pirita i halkozina, kao i magnetita i halkopirita.
  - Kod uzorka  $D_0$  zapaženo je postojanje sunderastih agregata pirita sa cementom od halkopirita, miksevi zrna pirita i enargita, kao i pirita sa uklopcima halkopirita.

Rezimiranjem rezultata optičke mikroskopije može se zaključiti dobra saglasnost sa rezultatima rentgenske analize.

- Karakterizacija koncentrata primenom SEM/EDS metode urađena je u cilju komparacije dobijenih rezultata sa rezultatima hemijske analize i difraktogramima XRD i EDXRF analize. SEM/EDS analiza urađena je za:

- *Uzorak  $A_0$  i čvrste ostatke posle žarenja na 450 °C ( $A_1$ ), 650 °C ( $A_2$ ) i 900 °C ( $A_3$ ).* U uzorku  $A_0$  EDS analiza u ispitivanim tačkama pokazala je prisustvo halkopirita, pirita i hematita. U uzorku  $A_1$  hemijski sastav ispitivanih tačaka odgovara sulfatima bakra i železa ( $\text{FeSO}_4$  i  $\text{CuSO}_4$ ), halkozinu ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), hematitu ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) i magnetitu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). U uzorku  $A_2$ , EDS analiza u tačkama detektovala je hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), sulfate bakra i cinka ( $\text{CuSO}_4$  i  $\text{ZnSO}_4$ ) i oksisulfat bakra dolerofan ( $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ ), halkocijanit ( $\text{CuSO}_4$ ) i jalovinske minerale kvarc ( $\text{SiO}_2$ ), korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) i dolomit ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ). U uzorku  $A_3$ , u ispitivanim tačkama detektovano je prisustvo oksida bakra tenorita ( $\text{CuO}$ ), bakar-ferita ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ), kao oksida železa magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) i hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).
- *Uzorak  $B_0$  i čvrste ostatke posle žarenja na 700 °C ( $B_1$ ) i 1000 °C ( $B_2$ ).* U uzorku  $B_0$  elementarni sastav analiziranih tačaka odgovara enargitu ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ), piritu ( $\text{FeS}_2$ ), halkopiritu ( $\text{CuFeS}_2$ ), luzonitu ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) i stibnitu ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ). EDS analiza uzorka  $B_1$ , ukazala je na postojanje dolerofana ( $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ ), halkocijanita ( $\text{CuSO}_4$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) i tenorita ( $\text{CuO}$ ). U uzorku  $B_2$ , sastav u ispitivanim tačkama odgovara tenoritu ( $\text{CuO}$ ) i magnetitu/maghemitu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), cinkitu ( $\text{ZnO}$ ), dok je antimon prisutan u prvoj tački u obliku  $\text{SbO}_2$ . i arsen što se može tumačiti formiranjem

arsenata.

- *Uzorak C<sub>0</sub> i za čvrste ostatke posle žarenja na 425 °C (C<sub>1</sub>) i 675 °C (C<sub>2</sub>).* U uzorku C<sub>0</sub> elementarna EDS analiza pokazala je prisustvo halkopirita (CuFeS<sub>2</sub>) i pirita (FeS<sub>2</sub>). U uzorku C<sub>1</sub>, sadržaj detektovanih elemenata odgovara mineralima halkozinu (Cu<sub>2</sub>S), halkocijanitu (CuSO<sub>4</sub>) i hematitu (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Uzorak C<sub>2</sub>, pokazao je prisustvo hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) i halkocijanita (CuSO<sub>4</sub>). U svim ispitivanim uzorcima utvrđeno je i prisustvo jalovinskih minerala – kvarca, dok su u nekim ispitivanim tačkama detektovani i alumosilikati.

Sa povećanjem temperature na svim analiziranim uzorcima zapaža se smanjenje kompaktnosti i veličine zrna uz pojavu poroznog sloja na površini, posebno na povišenim temperaturama. Navedene pojave posledica su dekompozicije prisutnih sulfida, kontinuirane oksidacije komponenti koncentrata kiseonikom iz vazduha i izvođenja obrazovanih gasovitih produkata reakcije iz reakcione zone unutar zrna.

Analiziranjem rezultata karakterizacije primenom SEM/EDS metode i komparacijom sa rezultatima dobijenim putem XRD analize, dolazi se do zaključka da postoji jako dobro uzajamno slaganje. I rezultati SEM/EDS potvrdili su nestabilnost sulfida u oksidacionim uslovima, koje je praćeno formiranjem sulfata i oksisulfata bakra i železa i njihovim razlaganjem do oksida na povišenim temperaturama. Sa povećanjem temperature smanjuje se kompaktnost i veličina zrna uzoraka, uz pojavu poroznog sloja na površini, posebno na povišenim temperaturama (650 i 900 °C). Navedene pojave posledica su dekompozicije prisutnih sulfida, kontinuirane oksidacije komponenti koncentrata kiseonikom iz vazduha i izvođenja obrazovanog SO<sub>2</sub> iz reakcione zone unutar zrna.

- Termodinamička analiza i određivanje stabilnosti faza podrazumevali su konstrukciju dijagrama stabilnosti faza na 450 °C, 650 °C i 900 °C u Me-S-O sistemima (Me = Cu, Fe, Pb, Hg, Zn, Cd, Ni, As), karakterističnim za nestandardne koncentrate bakra, kao funkcije  $\log p_{\text{SO}_2}(\text{g}) = f(\log p_{\text{O}_2}(\text{g}))$  i  $p_{\text{SO}_2}(\text{g}) = f(T)$ ; identifikovanje mogućih reakcija u sistemu i termodinamičko određivanje teorijskog mehanizma procesa oksidacionog prženja. Na osnovu dijagrama stabilnosti faza, predložene su termodinamički moguće reakcije u analiziranim Me-S-O sistemima i za njih izračunate vrednosti promene Gibsove energije na

temperaturama 450 °C, 650 °C i 900 °C.

- *Termodinamička analiza Cu-S-O sistema* ukazuje da oksidacijom CuS u atmosferi vazduha prvo dolazi do stvaranja bakar-sulfata i bakar oksisulfata. Direktna transformacija CuS u CuO nije moguća jer na konstruisanim dijagramima stabilnosti faza ne postoji zajednička linija za polja CuS i CuO.
- *Termodinamička analiza Fe-S-O sistema* pokazuje da je na temperaturama do 450 °C stabilna faza  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  i da reakcioni mehanizam na ovoj temperaturi prati oksidaciju  $\text{FeS}_2$  preko oksida železa, do nižeg i višeg sulfata. Na 650 °C i 900 °C termodinamički stabilna faza je  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , koja prati transformaciju viših u niže sulfide, a koji se dalje transformišu do krajnjeg oksida  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
- *Termodinamička analiza Pb-S-O sistema* pokazuje da je na temperaturama do 650 °C termodinamički stabilna faza  $\text{PbSO}_4$ . Na 900 °C, pri višim vrednostima  $p\text{SO}_2(\text{g})$ , stabilna faza je  $\text{PbSO}_4$ , međutim sa sniženjem vrednosti  $p\text{SO}_2(\text{g})$ , pri  $p\text{O}_2(\text{g}) = 10^4$  Pa, stabilna faza postaju oksisulfati olova.
- *Termodinamička analiza Hg-S-O sistema* pokazuje da je na temperaturi do 450 °C stabilna faza  $\text{HgSO}_4$ . U temperaturnom intervalu 650 – 900 °C, stabilna faza je oksisulfat  $\text{HgO}\cdot\text{HgSO}_4$ , nakon čega on daljim zagrevanjem na povišenim temperaturama u atmosferi vazduha oksiduje do višeg oksisulfata  $2\text{HgO}\cdot\text{HgSO}_4$ . Oksidacijom  $\text{HgS}$  u atmosferi vazduha živa-sulfid  $\text{HgS}$  prvo prelazi u metal Hg. Dužim prženjem u atmosferi vazduha moguća je dalja oksidacija Hg i stvaranje živinih sulfata. U sistemu Hg-S-O nije moguća oksidacija  $\text{HgS}$  do  $\text{HgO}$  jer ne postoje zajedničke linije ravnoteže za ove dve faze.
- *Termodinamička analiza Zn-S-O sistema* pokazuje da je na temperaturama do oko 640 °C, stabilna faza  $\text{ZnSO}_4$ . U uskom intervalu temperatura (640 – 660 °C) stabilan je oksisulfat koji se daljim zagrevanjem u atmosferi vazduha razlaže do oksida. Na 900 °C, pri višim vrednostima parcijalnog pritiska  $\text{SO}_2(\text{g})$  stabilna je sulfatna faza, dok je sa sniženjem pritiska pri istoj temperaturi, stabilna oksidna faza ZnO.
- *Termodinamička analiza Cd-S-O sistema* pokazuje da se pri zagrevanju do oko 730 °C u u produktima prženja može očekivati  $\text{CdSO}_4$ . Na višim temperaturama on oksiduje do stabilnijeg oksisulfata. Iznad 830 °C, u produktima oksidacionog prženja može se očekivati CdO kao stabilna faza. Moguća je i direktna transformacija CdS u CdO jer na konstruisanim dijagramima stabilnosti faza u celom temperaturnom intervalu postoji zajednička linija za polja CdS i CdO.
- *Termodinamička analiza Ni-S-O sistema* ukazuje da je na 450 °C stabilna

faza  $\text{NiSO}_4$ , pri čemu oksidacija ide od viših ka nižim sulfidima. Na  $650\text{ }^\circ\text{C}$  pri višim vrednostima  $p\text{SO}_2(\text{g})$  u Ni-S-O sistemu još uvek je stabilna sulfatna faza. Sa sniženjem  $p\text{SO}_2(\text{g})$ , kao stabilna faza pojavljuje se NiO, koji ostaje stabilna faza i nakon zagrevanja na  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

- *Termodinamička analiza As-S-O sistema* pokazuje da su pri oksidacionom prženju u atmosferi vazduha stabilne oksidne faze:  $\text{As}_2\text{O}_5$  do  $560\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_4$  u intervalu  $560 - 990\text{ }^\circ\text{C}$ , dok je pri prženju na temperaturama višim od  $990\text{ }^\circ\text{C}$  stabilan oksid  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Mehanizam oksidacije arsena različit je u odnosu na ostale ispitivane Me-S-O sisteme, obzirom da ne dolazi do stvaranja oksisulfata. Oksidacijom  $\text{As}_2\text{S}_3$  u atmosferi vazduha na svim ispitivanim temperaturama dolazi do stvaranja oksida arsena, nižih i viših, zavisno od temperature oksidacije i parcijalnih pritiska  $\text{O}_2(\text{g})$  i  $\text{SO}_2(\text{g})$ .
- *Termodinamička analiza Sb-S-O sistema* indicira da je do oko  $395\text{ }^\circ\text{C}$  stabilna sulfatna faza,  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ . Sa porastom temperature, stabilne su oksidne faze, prvo  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  do oko  $460\text{ }^\circ\text{C}$ , da bi sa daljim zagrevanjem u sistemu bila stabilna viša oksidna faza  $\text{SbO}_2$ . Takođe, postoji mogućnost oksidacije  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$  do  $\text{SbO}_2$  na višim pritiscima  $\text{O}_2(\text{g})$ .

Na osnovu prikazanih sumiranih rezultata, opšti zaključak termodinamičke analize ispitivanih Me-S-O sistema je da se oksidacija sulfida odvija uz obrazovanje sulfata i oksisulfata koji se na višim temperaturama razlažu na okside. Izuzetak su sulfidi arsena, koji oksidacijom ne formiraju oksisulfate, i sulfidi žive, čija oksidacija do sulfata ide preko metalne žive.

- Drugi deo termodinamičke analize obuhvatao je konstrukciju dijagrama ravnotežnog sastava za ispitivane koncentrate i sintetisane mešavine, pri različitim molskim odnosima gasa i šarže, kako bi se pratilo ponašanje pre svega dodatih komponenata pri nepotpunoj i potpunoj oksidaciji, a u cilju utvrđivanja optimalnog odnosa gasa i šarže pri kojima se dobijaju željeni produkti oksidacionog prženja. Proračun je urađen za koncentrate A i C i za mešavine AM ( $A_0 + 1,8\%$  Pb u obliku PbS i  $11,58\%$  Zn u obliku ZnS),  $\text{CM}_1$  ( $C_0 + 7\%$  Ni u obliku  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ) i  $\text{CM}_2$  ( $C_0 + 7\%$  Cd u obliku CdS), pri molskim odnosima gasa i šarže  $5 : 1$ ,  $10 : 1$  i  $20 : 1$ .

- U svim analiziranim slučajevima, molski odnos gas : šarža =  $5 : 1$  je nedovoljan za



oksidaciju prisutnih sulfida.

- *U slučaju koncentrata A*,  $\text{FeS}_2$  i  $\text{CuFeS}_2$  delom oksidišu i prelaze u  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CuS}$  i  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ . Sav bakar ostaje u sulfidnom obliku.
  - *U slučaju koncentrata C*, deo  $\text{CuFeS}_2$  i  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  minerala ostaje neizreagovan, dok se njihov ravnotežni sadržaj se postepeno smanjuje sa porastom temperature procesa prženja usled njihove disocijacije. Železo iz polaznog koncentrata delom prelazi u okside  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Sa porastom temperature raste sadržaj  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  u pržencu. Pri datim uslovima ne dolazi do oksidacije  $\text{Cu}_2\text{S}$  i  $\text{CuS}$  tako da bakar ostaje u sulfidnom obliku.
  - *U slučaju mešavine AM*, cink sulfid se na temperaturama iznad  $700\text{ }^\circ\text{C}$  oksidiše u  $\text{ZnO}$ , ali su te količine zanemarljive u odnosu na neoksidisani  $\text{ZnS}$ . Olovni sulfid se na temperaturama do  $500\text{ }^\circ\text{C}$  delom oksidiše do  $\text{PbSO}_4$ , ali većim delom ostaje  $\text{PbS}$ . Železo gradi  $\text{FeS}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ali ostaje i u početnoj formi  $\text{FeS}_2$ . Od produkata oksidacije koji sadrže bakar javljaju se  $\text{CuS}$ ,  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  i početni  $\text{CuFeS}_2$ .
  - *U slučaju mešavine  $\text{CM}_1$* , nikel je na nižim temperaturama u ravnotežnim uslovima prisutan u obliku sulfata, čija količina naglo pada do  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , na račun obrazovanja  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  čiji je sadržaj konstantan do kraja posmatranog temperaturnog intervala, i male količine  $\text{NiO}$ , koja je stabilna na temperaturama između  $300\text{ }^\circ\text{C}$  i  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .
  - *U slučaju mešavine  $\text{CM}_2$* , prisutni kadmijum je na nižim temperaturama stabilan u sulfatnom obliku, pri čemu na oko  $100\text{ }^\circ\text{C}$  njegova količina naglo opada na račun porasta količine  $\text{CdS}$  koja na oko  $300\text{ }^\circ\text{C}$  dostiže svoju maksimalnu vrednost i sa daljim povećanjem temperature ostaje u sistemu konstantna.
- Pri molaskom odnosu gasa i šarže od  $10 : 1$  u polaznom gasu još uvek nema dovoljno kiseonika za oksidaciju svih sulfida.
    - *U slučaju koncentrata A*, sulfidi železa prelaze u odgovarajuće okside  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  koji su predominantni na nižim temperaturama dok sa porastom temperature postepeno raste sadržaj  $\text{FeO}$ . Bakar ostaje u obliku svojih sulfida, ali se u ovom slučaju najviše izdvaja  $\text{Cu}_2\text{S}$ , dok su drugi sulfidi bakra prisutni ( $\text{CuS}$ ,  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) u znatno manjim količinama.
    - *U slučaju koncentrata C*, železo je na niskim temperaturama prisutno u obliku  $\text{FeSO}_4$ . Iznad  $500\text{ }^\circ\text{C}$  železo je pretežno u obliku  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .  $\text{Pb}$  je prisutno kao  $\text{PbSO}_4$  do  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , čija se količina smanjuje na račun

- stvaranja PbS iznad 400 °C. Zn se u ravnotežnim uslovima javlja kao ZnO.
- *U slučaju mešavine AM*, sulfid cinka je potpuno oksidisan i prešao je u ZnO, dok je manjim količinama prisutan i  $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$ , ali samo do 500 °C. Olovo je prisutno kao  $\text{PbSO}_4$  i PbO. Železo je oksidisano u više oksida, ali nema više sulfida železa. Produkti oksidacije koji sadrže bakar su  $\text{Cu}_2\text{O}$ , CuO i  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ .
  - *U slučaju mešavine  $\text{CM}_1$* , bakar i nikel su u ravnotežnim uslovima prisutni u sulfidnom obliku, uz neznatne količine CuO koji se stvara na visokim temperaturama. Na nižim temperaturama Ni je stabilan u obliku sulfata, koji se razlaže do NiO čija se količina progresivno smanjuje sa porastom temperature.
  - *U slučaju mešavine  $\text{CM}_2$* , na nižim temperaturama, kadmijum je stabilan u obliku sulfata do oko 600 °C, koji zatim disocira, stvarajući jako male količine CdO na visokim temperaturama. U celom ispitivanom temperaturnom intervalu stabilan je sulfid kadmijuma, CdS.
- Pri molskom odnosu gasa i šarže 20 : 1 u gasu ima dovoljno kiseonika za oksidaciju svih sulfida.
    - *U slučaju koncentrata A*, nagrađen je dvojni sulfat železa  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  koji preovladava na temperaturama do 600 °C, a zatim se njegova količina naglo smanjuje na račun oksida  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  koji raste. Iznad 700 °C u produktima oksidacije javlja se i  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Bakarni sulfid je u potpunosti oksidisan i nalazi se u obliku sulfata  $\text{CuSO}_4$ , dok se iznad 600 °C u produktima oksidacije javlja i CuO.
    - *U slučaju koncentrata C*, bakar je na nižim temperaturama prisutan u obliku sulfida, čija se količina progresivno smanjuje sa porastom temperature na račun obrazovanja sulfata,  $\text{CuSO}_4$ . Sulfatna faza je stabilna do oko 650 °C, nakon čega dolazi do obrazovanja oksisulfata i bakar – ferita ( $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ).
    - *U slučaju mešavine AM*, svi sulfidi su prešli u okside, sulfate i složene sulfate. Produkti koji sadrže bakar su  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  i CuO. Železo se javlja u obliku sulfata  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeSO}_4$  na nižim temperaturama, i u obliku oksida, pretežno  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na višim temperaturama. Cink se na nižim temperaturama javlja u obliku  $\text{ZnO} \cdot \text{ZnSO}_4$  dok se na višim temperaturama najviše javlja kao ZnO. Olovo prelazi u  $\text{PbSO}_4$  dok se ne dostigne temperatura stvaranja PbO.

- *U slučaju mešavine CM<sub>1</sub>*, bakar i železo su u ravnoteži prisutni u obliku sulfata na nižim temperaturama. Količina sulfata železa iznad 400 °C naglo opada na račun obrazovanja oksida Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Količina sulfata bakra drastično počinje da se smanjuje iznad 650 °C, na račun obrazovanja bakar ferita i bakar oksida. Nikl, cink i molibden u potpunosti su oksidovali, te su u sistemu prisutni u obliku svojih oksida ZnO, NiO, MoO<sub>2</sub> i MoO<sub>3</sub>.
  - *U slučaju mešavine CM<sub>2</sub>*, železo i kadmijum su na nižim temperaturama prisutni u obliku sulfata, bakar u obliku sulfata i oksisulfata, koji u intervalu 600 - 800 °C disociraju formirajući više i niže okside. Takođe, iznad 600 °C u ravnotežnim uslovima stabilni su i niži i viši feriti bakra. Kadmijum je pri povišenom sadržaju gasa na nižim temperaturama stabilan u obliku sulfata do oko 800 °C, kada počinje njegova disocijacija i stvaranje CdO, kao jedine stabilne kondenzovane faze na višim temperaturama. Iznad 850 °C kao stabilna kondenzovana faza u ravnoteži javlja se i oksisulfat kadmijuma, (CdO)<sub>2</sub>·CdSO<sub>4</sub>.
- Za sve ispitivane koncentrate urađena je termijska analiza pri brzini zagrevanja 10 °C min<sup>-1</sup> u temperaturnom intervalu 25 - 1000 °C. Na osnovu DTA/TG i XRD rezultata, određeni su reakcioni mehanizmi procesa oksidacije u atmosferi vazduha. U definisanju mehanizma, na osnovu proračuna,  $\Delta G_T^0 = f(T)$ , u obzir su uzete samo termodinamički moguće reakcije za ispitivani temperaturni interval. Za sintetisane mešavine predloženi su mehanizmi oksidacije na osnovu rezultata prikazane termodinamičke analize, rezultata XRD analize produkata oksidacije čistih sulfida i sintetisanih mešavina na 450 i 650 °C i literaturno verifikovanih rezultata, pri čemu je potvrđeno dobro slaganje među dobijenim rezultatima. Upoređivanjem eksperimentalnih rezultata dobijenih XRD, DTA/TG analizom i termodinamičkih predviđanja, može se zaključiti da se proces oksidacije sulfidnih koncentrata bakra može podeliti u dva stupnja: prvi stupanj čine reakcije oksidacije sulfida sa karakterističnim egzotermnim efektima ispod 600 °C, dok obrazovanje sulfata i oksisulfata i njihovo razlaganje do oksida bakra i železa čini drugi stupanj, praćen karakterističnim endotermnim efektima na višim temperaturama.
- Kinetička analiza ispitivanih koncentrata urađena je primenom metoda izotermske i neizotermske kinetike. Određivanje kinetičkih parametara i energije aktivacije

oksidacionog procesa u izotermnim uslovima, po metodi Sharpa, urađeno je za uzorke koncentrata B i C i mešavina CM<sub>1</sub> i CM<sub>2</sub>. Metoda neizotemske kinetike Kissingera i Ozawe korišćena je za određivanje parametara oksidacije koncentrata A i rudne sirovine D. DTA/TG analiza za potrebe kinetičke analize vršena je pri brzinama zagrevanja 5, 10, 15 i 20 ° min<sup>-1</sup>.

- Kinetička analiza u izotermnim uslovima
  - *Koncentrat B* - Usvojena funkcija koja najbolje aproksimira vrednosti redukovano poluvremena reakcije oksidacije koncentrata B je R<sub>2</sub>:  
$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}} = k \cdot \tau$$
, prema kojoj reakcije na granici deobe faza limitiraju brzinu reakcije oksidacije. Izračunate vrednosti za energiju aktivacije iznose E<sub>1</sub> = 82 kJ mol<sup>-1</sup> za početnu fazu procesa oksidacije (do 450 °C) i E<sub>2</sub> = 42 kJ mol<sup>-1</sup> za fazu procesa gde je stepen odsumporavanja 68-86 % (na temperaturama oksidacije od 475 °C pa naviše). Određeni su kinetički parametri procesa, brzina reakcije i definisane kinetičke jednačine. Vrednosti energije aktivacije pokazuju dominantan uticaj temperature na brzinu oksidacije. U daljem toku procesa, uticaj difuzije raste, usled otežanog transporta reaktanata kroz sloj produkata reakcije do reakcione zone, što se odražava na smanjenje vrednosti E<sub>a</sub>, ali nedovoljno za promenu reakcionog mehanizma, iako je vrednost energije aktivacije od 42 kJ mol<sup>-1</sup> blizu prelazne oblasti.
  - *Koncentrat C* - vrednosti redukovano poluvremena reakcije oksidacije koncentrata C najpribližnije se aproksimiraju modelom funkcije D<sub>2</sub>:  
$$\alpha^2 = k \cdot \tau$$
, prema kome je brzina reakcije limitirana difuzionim procesima. Izračunata vrednost energije aktivacije iznosi 69 kJ mol<sup>-1</sup>, koja pokazuje da se reakcija oksidacije koncentrata C odvija u kinetičkoj oblasti, što ukazuje na činjenicu da reakciona površina i temperatura imaju limitirajući uticaj na brzinu reakcije.
  - *Komparativna analiza procesa oksidacije mešavina CM<sub>1</sub> i CM<sub>2</sub>* - Upoređivanjem kinetičkih jednačina i eksperimentalnih podataka, vrednosti redukovano poluvremena reakcije najpribližnije se aproksimiraju modelom funkcije D<sub>2</sub>:  $\alpha^2 = k \cdot \tau$ , za mešavinu CM<sub>1</sub>, dok je za CM<sub>2</sub> najpribližnija funkcija F<sub>1</sub>:  $-\ln(1 - \alpha) = k \cdot \tau$ , prema kome je slučajno obrazovanje centara nove faze proces koji određuje brzinu reakcije oksidacije. Kinetički model za CM<sub>1</sub> isti je kao u slučaju koncentrata C, prema kome difuzija ima odlučujući

uticaj na brzinu reakcije. Prema funkciji  $F_1$  slučajno obrazovanje centara nove faze je proces koji određuje brzinu reakcije oksidacije ispitivanog koncentrata. Izračunata vrednost  $E_a$  za mešavinu  $CM_1$  iznosi  $49 \text{ kJ mol}^{-1}$  i nalazi se u kinetičkoj oblasti, dok  $E_a$  za  $CM_2$  iznosi  $33 \text{ kJ mol}^{-1}$  i nalazi se u prelaznoj oblasti. S obzirom da je izračunata  $E_a$  koncentrata C iznosila  $69 \text{ kJ mol}^{-1}$ , može se zaključiti da dodatak Ni u obliku  $Ni_3S_2$  koncentratu C, iako  $Ni_3S_2$  ne oksidiše na ispitivanim temperaturama, dovodi do smanjenja  $E_a$ , ali ne i reakcionog mehanizma, usled povećanja potencijalne energije kristalne rešetke  $Ni_3S_2$  na temperaturama bliskim transformaciji u NiO. Sa druge strane, dodatak Cd koncentratu C u obliku CdS dovodi do smanjenja energije aktivacije procesa oksidacije i promene reakcionog mehanizma, prema kome se proces odvija u prelaznoj oblasti, usled formiranja produkata oksidacije  $CdSO_4$  i  $CdO$  i sve većeg uticaja difuzije i slučajnog obrazovanja centara nove faze sa porastom temperature procesa.

- Kinetička analiza u neizotermkim uslovima
  - *Koncentrat A* - Izračunate vrednosti energija aktivacije za proces oksidacije koncentrata A ( $63 - 224 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), pokazuju da se svi ispitivani stupnjevi procesa odvijaju u kinetičkoj oblasti. Dobijene vrednosti energije aktivacije za proces oksidacije koncentrata A pokazuju da se svi ispitivani stupnjevi procesa odvijaju u kinetičkoj oblasti, što ukazuje na dominantan uticaj temperature na brzinu oksidacije, kao i na činjenicu da se veći deo procesa odvija na površini čestica.
  - *Rudna sirovina D* - Izračunate vrednosti energije aktivacije za proces oksidacije rudne sirovine D pokazuju da se svi ispitivani stupnjevi procesa odvijaju u kinetičkoj oblasti, sem stupnjeva u temperaturnom intervalu  $400 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$ , gde je proračun pokazao da se isti nalaze u prelaznoj oblasti. Sirovina D, pored halkopirita, sadrži još i enargit i tenantit, koji se tokom oksidacije raspadaju, pri čemu se arsen oksidiše do gasovitih  $As_2O_3$ ,  $As_2O_4$  i  $As_2O_5$ . Arsen je formirao okside koji su izvedeni iz reakcione zone, tako da gasoviti produkti razlaganja sulfata i oksisulfata neometano, bez difuzionih otpora, izlaze iz sistema.
- Za eksperimentalno ispitivanje mogućnosti selektivnog uklanjanja zagađujućih elemenata prisutnih u koncentratima, odabrana je rudna sirovina D, jer su prethodno urađene hemijska i rentgenska analiza rezultovale povećanim sadržajem

arsena u obliku enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) i tenantita ( $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ). Kao agens za luženje korišćen je rastvor  $\text{NaClO}$ , s obzirom da je i literaturno potvrđena njegova selektivnost pri ekstrakciji arsena iz polimetalčnih koncentrata bakra.

- Selektivnost  $\text{NaClO}$  potvrđena je:

a) *EDXRF spektrogramima polaznog uzorka rudne sirovine D i čvrstog ostatka nakon luženja pri maksimalnim parametrima luženja ( $D_5$ ):*

- U slučaju uzorka  $D_5$ , u kome je izluženje arsena 95,91 %, intenzitet zračenja arsena mnogo je niži u odnosu na polazni uzorak  $D_0$ , dok su visine pikova bakra i železa približno jednake u polaznom uzorku i čvrstom ostatku  $D_5$ . S obzirom da se princip rada EDXRF uređaja zasniva na činjenici da je intenzitet zračenja određenog elementa proporcionalan njegovom sadržaju u uzorku, može se zaključiti da je luženjem uzorka rudne sirovine D u rastvoru  $\text{NaClO}$  došlo do znatnog smanjenja sadržaja arsena u ispitivanom čvrstom ostatku  $D_5$ , pri skoro neznatnim promenama sadržaja bakra i železa.

b) *SEM/EDS analizom polaznog uzorka rudne sirovine D i čvrstih ostataka posle luženja sa  $\text{NaClO}$  pri srednjim ( $D_4$ ) i maksimalnim parametrima luženja ( $D_5$ ), definisanih planom eksperimenta:*

- U polaznom uzorku sirovine D ( $D_0$ ) EDS analiza pokazala je prisustvo enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) i tenantita ( $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ). U svim ispitivanim tačkama zapaža se prisustvo kvarca ( $\text{SiO}_2$ ), dok je u prvoj tački detektovano železo, koje ulazi u sastav olivina ( $\text{Mg, Fe}_2\text{SiO}_4$ ). U polaznom uzorku u svim tačkama je utvrđeno prisustvo arsena. U uzorku  $D_4$  detektovana je baritna jalovina ( $\text{BaSO}_4$ ), koja je potvrđena pomoću metode optičke mikroskopije i kod uzorka koncentrata  $B_0$ . Detektovani su i halkopirit ( $\text{CuFeS}_2$ ), tenorit ( $\text{CuO}$ ) i deo neizluženog enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) uz prisustvo kvarca ( $\text{SiO}_2$ ). Uzorak  $D_5$  takođe je pokazao prisustvo baritne jalovine ( $\text{BaSO}_4$ ), tenorita ( $\text{CuO}$ ), kvarca ( $\text{SiO}_2$ ) i olivina ( $\text{Mg, Fe}_2\text{SiO}_4$ ). U uzorku  $D_4$  od četiri moguće, arsen je bio detektovan samo u jednoj tački, dok u uzorku  $D_5$  nije bio detektovan, a s obzirom da je u čvrstom ostatku  $D_4$  identifikovan halkopirit, može se zaključiti da se pomoću natrijum-hipohlorita može selektivno smanjivati sadržaj arsena iz nestandardnih koncentrata bakra sulfidnog tipa.

Sumiranjem rezultata SEM/EDS analize dodatno je potvrđena je selektivnost

hipohlorita kao reagensa za snižavanje sadržaja arsena iz koncentrata bakra sa povišenim sadržajem ovog teškog metala.

- Za potrebe matematičkog modelovanja optimizacije uklanjanja arsena iz koncentrata definisano je pet uticajnih faktora, važnih za ispitivani proces: koncentracija rastvora NaClO (*varijabla*  $X_1$ ), masa uzorka (*varijabla*  $X_2$ ); brzina mešanja (*varijabla*  $X_3$ ); temperatura luženja (*varijabla*  $X_4$ ) i vreme luženja (*varijabla*  $X_5$ ). Plan eksperimenta, baziran na  $2^n$  faktorskom dizajnu, definisan je za tri faktorska nivoa; obuhvatao je 16 eksperimenata i 6 replikanata. Vrednosti izluženja arsena, dobijene eksperimentalnim putem, predstavljale su izlaznu varijablu za matematičko modelovanje putem višestruke regresione analize.
- Na osnovu rezultata regresione analize, dobijena je finalna jednačina modela prvog reda:

$$Y = 2,749 + 106,465 \cdot X_1 - 210,109 \cdot X_2 - 0,045 \cdot X_3 + 2,352 \cdot X_4 + 0,828 \cdot X_5 + 279,439 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,172 \cdot X_1 \cdot X_3 - 6,615 \cdot X_1 \cdot X_4 + 0,075 \cdot X_1 \cdot X_5 + 0,135 \cdot X_2 \cdot X_3 + 3,187 \cdot X_2 \cdot X_4 - 0,277 \cdot X_2 \cdot X_5 - \dots - 0,001 \cdot X_3 \cdot X_5 - 0,010 \cdot X_4 \cdot X_5$$

Obzirom da koeficijent determinacije nije bio zadovoljavajuće visok, za proračun je formiran model drugog reda i izračunata je finalna jednačina modela:

$$Y = -130,414 + 8,105 \cdot X_4 + 0,444 \cdot X_5 - 0,073 \cdot (X_4)^2 + 0,093 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,599 \cdot X_2 \cdot X_4 - 0,006 \cdot X_4 \cdot X_5$$

- Primenom finalne jednačine modela drugog reda, određeni su optimalni uslovi za upravljanje procesom, s obzirom da model dovoljno dobro fituje eksperimentalne rezultate ( $R^2 = 0,971$ ). Lokalizacija optimalnog seta operacionih varijabli urađena je konstrukcijom prostornog dijagrama i analizom pomoću softverskog paketa Matlab 7.0 u cilju određivanja optimalnog rešenja. Krive na dijagramu omogućuju određivanje oblasti radnih parametara pri kojima je optimalan stepen uklanjanja arsena iz uzoraka. Vrednost dobijena modelovanjem jako dobro se slaže sa eksperimentalno dobijenom vrednosti izluženja arsena od 98,84 % u eksperimentu br. 15, što još jednom potvrđuje pouzdanost prikazanog modela.
- Na osnovu rezultata dobijenih eksperimentalnim putem i na osnovu rezultata matematičkog modelovanja i optimizacije procesa snižavanja sadržaja arsena,

predložena je tehnološka šema predtretmana koncentrata kako bi se koncentracija arsena svela u granice za ekološki prihvatljiv pirometalurški tretman proizvodnje bakra.

Uzimajući u obzir sve rigorozniju zakonsku regulativu vezanu za zaštitu radne i životne sredine kako u svetu tako i kod nas, a takođe i činjenicu da u ovoj oblasti itekako ima prostora i interesa za dalja istraživanja, obzirom da u dostupnoj literaturi nema dovoljno podataka o ispitivanoj problematici, a posebno je malo literaturnih podataka o nestandardnim i siromašnim koncentratima bakra, istraživanje u okviru ove doktorske disertacije poseduje značajnu aktuelnost. Rezultati eksperimentalnih istraživanja i izvedeni zaključci obezbeđuju dodatne korisne informacije vezane za problematiku tretmana nestandardnih koncentrata bakra sa povišenim sadržajem štetnih primesa u industriji. Pored mogućnosti implementiranja u postojeću pirometaluršku praksu proizvodnje bakra, dobijeni rezultati mogu biti od značaja i za smanjenje negativnih uticaja zagađenja u skladu sa aktuelnim zahtevima o zaštiti radne i životne sredine.



---

## 9. LITERATURA

---

1. Adamiano A.J., *J. Phys. Chem.*, 61(1957), 1253.
2. Ali K., Iqbal A., Ahmad M.R., Jamil Y., Khan S.A., Amin N., Iqbal M.A., Jafri M.Z.M., *Sci. Int.*, 23(1)(2011), 21-25.
3. Albert W.B., Arndt C.H., *Carolina Agrc. Exp. Sta. 44th Annual Rep. Clemson, SC*, 1931.
4. Al-Harashsheh M., Kingman S., Al-Harashsheh A., *Ferric chloride leaching of chalcopyrite: synergetic effect of CuCl<sub>2</sub>*, *Hydrometallurgy*, 91(2008), 89-97.
5. Anthony J. W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichols M.C., *Handbook of Mineralogy*, Mineralogical Society of America, 2001.
6. Arsenijević S.R., *Opšta i neorganska hemija*, Partenon, Beograd, 2001.
7. Asaki Z., Hajika K., Tanabe T., Kondo Y., *Oxidation of nickel sulfide*, *Metall. Trans. B.*, 15(1)(1984), 127-133.
8. Audi G.; Bersillon O., Blachot J., Wapstra A.H., *The Nubase evaluation of nuclear and decay properties*, *Nuclear Physics A (Atomic Mass Data Center)* 624(1)(1997), 1-124.
9. Babič D., *Mineralogija*, Beograd, 2003.
10. Bakirdžiev P.N., Grozdanov I.S., *Cvetnie Metalli*, 4(1986), 42-45.
11. Balaz P., Achimovicova M., Sanchez M., Kammel R., *Attrition grinding and leaching of enargite concentrate*, *Metall.*, 53(1-2)(1999), 53-56.
12. Barten H., *On the high temperature stability of diarsenic tetroxide (As<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)*, *Thermochim. Acta*, 78(1-3)(1984), 431-433.
13. Bayer G., Wiedemann H.G., *Thermal analysis of chalcopyrite roasting reactions*, *Thermochim. Acta*, 198(1992), 303-312.
14. Bennet B.G., *Exposure Commitment Assessments of Environmental Pollutants*, 1(1)(1981), MARC, London.
15. Bideaux A., Nichols B., *Handbook of mineralogy*, Vol 1, Mineral Data Publishing, 1990.
16. Binder H.H., *Lexikon der chemischen Elemente*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1999.
17. Björkman B., Gegerstedt U., Lindblom B., Samuelsson C., *Kinetics of impurity elimination during roasting*, *Extraction and Processing for Treatment and Minimization of Wastes*, J. (eds. Hager et al.), Warrendale, PA, The Minerals, Metals and Materials Society, 1994, 825-842.
18. Borchardt H.J., Daniels F., *J. Am. Ceram. Soc.*, 41(1957), 73.
19. Bowen H.J.M., *Environmental chemistry of elements*, Academic Press, London, 1979.
20. Box G.E.; Hunter W.G.; Hunter J.S., *Statistics for experimenters: design, innovation, and discovery (2nd ed.)*. Wiley, 2005.

21. Boyle R.W, Robinson H.A., Nickel in the natural environment, Poglavlje 1 u monografiji "Metal Ions in Biological Systems: Vol. 23: Nickel and its Role in Biology, (eds. Siegel H, Siegel A), Marcel Dekker Inc, New York, 1988.
22. Brabers V.A.M., Klerk J, *Thermochim. Acta*, 18(1977), 287.
23. British Geological Survey, Minerals UK, Copper, 2007. ([www.mineralsuk.com](http://www.mineralsuk.com))
24. British Geological Survey, (<http://www.bgs.ac.uk>).
25. Brown, L., *Plan B 2.0: Rescuing a Planet Under Stress and a Civilization in Trouble*. New York: W.W. Norton, 2006, 109.
26. Brown M.E., *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Principles and practice*, Elsevier, 1998.
27. Bugarski P., *Priručnik iz analitičke hemije bakra i njegovih pratilaca, Knjiga II - praktikum*, Institut za bakar Bor, 1977.
28. Cempel M, Nikel G, Nickel: A review of its sources and environmental toxicology, *Polish J. of Environ. Stud.*, 15(3)(2006), 375-382.
29. Chen C., Zhang L., Jahanshahi S., Thermodynamic Modeling of Arsenic in Copper Smelting Processes. *Metallurgical and Materials Transactions*, 41B (2010), 2010-1175.
30. Chilvers D.C., Peterson P.J., Lead, mercury, cadmium and arsenic in the environment (Eds. Hutchinson T.C., i Meema K.M.), Wiley, New York, Ch.17, 1987.
31. Christensen T.H., *Water, Air, Soil Pollution*, 34(1987), 305-314.
32. Cocić M.B, Logar M., Cocić S.Lj., Dević S.S., Manasijević D.M., Transformation of chalcopyrite in the roasting process of copper concentrate in fluidized bed reactor, *JOM*, 63(2011), 55-59.
33. Colbourn P., Thornton I., *J. Soil Sci.*, 29(1978), 513-523.
34. Conner K., Anderson C., Enargite treatments and pressure oxidation of concentrates, *Journal of Metallurgical Engineering*, 2(4)(2013), 115-123.
35. *Copper Studies, Copper Concentrate Quality*, 20(1)(1992), London:CRU.
36. Cornell R.M., Schwertmann U., *The iron oxides*. 2nd (ed. Wenheim) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2003.
37. Crea F, Foti C, Milea D, Summartano S., Speciation of cadmium in the environment, Poglavlje 3 u monografiji "Cadmium: From toxicity to essentiality", (eds. Siegel A, Siegel H, Siegel R:K.O.), Springer Dordrecht Heidelberg, 2013.
38. Culbard E.B., Johnson L.R., *Proc. Int. Symp. on Environmental Contamination*, London, 1984, 276.
39. Culver R.C., Gray N.B., Spooner E.C.R., Oxidation of galena to lead sulfate, *Nature*, 190(4770)(1961), 78-79.
40. Cvetanović N., *Bakar u Svetu*, Bor, 2005.
41. Curreli L., Garbarino C., Ghiani M., Orrù G., Arsenic leaching from a gold bearing enargite flotation concentrate, *Hydrometallurgy* 96(2009), 258-263.

42. Czarnowsja K., Gworek B., Janowska E., Kozanecka T., Polish Ecol. Stud., 9 (1983), 81-85.
43. Davies R.D., Heavy metals in the environment, CEP. Consultants, Edinburgh, 1983, 330-337.
44. Deng T., Lu Y., Wen Z., Liu D., Oxygenated chloride-assisted leaching of copper residue, Hydrometallurgy, 62(2001), 23–50.
45. Dreisinger, D., The Hydrometallurgical Treatment of Arsenical Copper Concentrates: New Process Options to Unlock Metal Values and Fix Arsenic in Waste. Department of Materials Engineering, University of British Columbia, 2005.
46. Duker A.A., Carranza E.J.M., Hale M., Arsenic geochemistry and health, Environment International, 31(5)(2005), 631-641.
47. Dunn J.G., Kelly C.E., A TG/DTA/MS study of the oxidation of nickel sulphide Journal of Thermal Analysis, 12(1)(1977), 43-52.
48. Dutrizac J.E., McDonald R.J.C., The kinetics of dissolution of enargite in acidified ferric sulphate solutions, Canadian Metallurgical Quarterly, 11(3)(1972a), 469-476.
49. Dutrizac, J.E., MacDonald, R.J.C., The kinetics of dissolution of enargite in acidified ferric sulphate solutions, Can. Metall. Q., 11(3)(1972b), 469–476.
50. Dutrizac J.E., McDonald R.J.C., Ingraham T.R., The kinetics of dissolution of synthetic chalcopyrite aqueous acidified ferric sulphate solutions, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 245(1969), 955-959.
51. Dziunikowski B., Energy dispersive X ray fluorescence analysis, Elsevier, 1989.
52. Đorđević S.Đ., Dražić V.J., Fizička hemija, Univerzitet u Beogradu, TMF, Beograd, 1982.
53. Elkhatib Al E.A., Bennett O.L., Wright R.J., Soil. Sci., Soc. Am. J., 48(1984), 758-762.
54. Emlin B.I., Gasik M.I., Reference Book on Electrochemical Processes, Moscow, Metallurgya, 1978.
55. Emsley J., Nature's building blocks: an A-Z guide to the elements. Oxford University Press, 2003, 121–125.
56. EU Directive 98/83/EC  
(<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:EN:PDF>)
57. EU Policy on Natural Resources, POLINARES, working paper n. 40, Fact Sheet: Copper, 2012.  
([http://www.polinares.eu/docs/d21/polinares\\_wp2\\_annex2\\_factsheet6\\_v1\\_10.pdf](http://www.polinares.eu/docs/d21/polinares_wp2_annex2_factsheet6_v1_10.pdf))
58. Eterline P.E., Day R., Marsh G.M., Occup. Environ. Med., 52(1995), 28-32.
59. Evans J.D., Atti CISPP, 222(1965), 2.
60. Fan Y., Cinética y Mecanismos de Vaporización de Sulfuros de Arsénico desde Concentrados de Cobre, Tesis de Magister en Ciencias de la Ingeniería,

- Mención Metalurgia Extractiva, Universidad de Concepción, Concepción, Chile, 1997.
61. Fisher R., The Arrangement of Field Experiments, *Journal of the Ministry of Agriculture of Great Britain*, 33(1926), 503–513.
  62. Fornasiero, D., Fullston D., Li C., Ralston J., Separation of Enargite and Tennantite from Non-arsenic Copper Sulfide Minerals by Selective Oxidation or Dissolution, *International Journal of Mineral Processing*, 61(2)(2001), 109–119.
  63. Flora S.J.S, Flora G, Saxena G., Environmental occurrence, health effects and management of lead poisoning. In: Lead. (Eds. José S. C, José S) Amsterdam: Elsevier Science B.V.; 2006, 158–228.
  64. Flora G. Gupta D, Tiwari A., Toxicity of lead, *Interdiscip Toxicol.*, 5(2)(2012), 47–58.
  65. Freeman E., Carroll B., *J. Phys. Chem.*, 72(1968), 906.
  66. Gadalla A.M.M., Write J., *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 65(1966), 1.
  67. Gersten J., Fainberg V., Hetsroni G., Shindler Y., *Fuel*, 79(2000), 1679-1686.
  68. Goh S.W., Buckley A.N., Lamb R. N., Copper(II) sulfide, *Minerals Engineering*, 19(2)(2006), 204–208.
  69. Graeme K.A, Pollack C.V., (1998), Heavy metal toxicity, part I: arsenic and mercury, *The Journal of emergency medicine*, 16(1)(1998), 45-56.
  70. Guo H., Yen W.-T., Selective Flotation of Enargite from Chalcopyrite by Electrochemical Control, *Minerals Engineering*, 18(6)(2005), 605–612.
  71. Guidotti T.L, McNamara J, Moses MS., *Indian J Med Res.*, 128(2008), 524–532.
  72. Hammarstrom, J. M., Undiscovered Porphyry Copper Resources—A Global Assessment, *The Geological Society of America: Annual Meeting & Expo*, 2014.
  73. Hammond, C.R. The Elements, in *Handbook of Chemistry and Physics*, 81st edition, CRC press, 2004.
  74. Heinrichs H, Shultz-Dobrick B, Wedepohl K.H., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44(1980), 1519-1532.
  75. Herms U, *Untersuchungen zur schwermwetalloslichkeit in kontaminierten boden und kompostieren siedlungsabfallen in abhangigkeit von boden-reaktion, Redoxbedingungen und stoffbestand*, doctoral thesis, Kiel, 1982.
  76. Herreros O., Quiroz R., Hernandez M.C., Vinals J., Dissolution kinetics of enargite in dilute Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup> media, *Hydrometallurgy*, 64(2002), 143-155.
  77. Herreros O., Fuentes, G., Quiroz R., Vinals J., Leaching of copper concentrates with high arsenic content in chlorine-chloride media. *Rev. Metal. Madrid*, 39(2003), 90–98.
  78. Herzig P.M., Hannington M.D., Polymetallic massive sulfides at a modern sea floor, A review, *Ore Geology Reviews*, 10(1995), 95-115.
  79. Hoffmann, J.E., Remediating copper smelter dust: the arsenic problem, *JOM*, 45(8)(1993), 30–31.

80. Holmes P.R., Crundwell F.K., The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: an electrochemical study, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(2)(2000), 263-274.
81. Hourn M.M., Turner D.W., Holtzberger I.R., Atmospheric mineral leaching process, U.S Patent 5,993,635, Nov. 30, 1999.
82. Hughes M.F., Beck B.D., Chen Y., Lewis A.S., Thomas D.J., Arsenic exposure and toxicology, *Toxicological Sciences*, 123(2)(2011), 305-332.
83. Hutchinson T.C., Effect of heavy metals pollution on plants, Vol. 1 (ed. Lepp N.W), Applied Science Publishers, London, 1981.
84. Hu Z, Li Q, Nie H., Pressure leaching technique of smelter dust with high-copper and high-arsenic, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 20(2010), 176-181.
85. US Geological Survey (<http://www.usgs.gov>).
86. International Copper Study Group, 2012. (<http://www.icsg.org>)
87. International Copper Study Group, The World Copper Factbook 2013, Portugal (<http://www.icsg.org/index.php/press-releases/finish/170-publications-press-releases/1188-2013-world-copper-factbook>).
88. ICSG, Directory of Copper Mines and Plants, February 2013. (<http://www.icsg.org/index.php/press-releases/finish/170-publications-press-releases/1188-2013-world-copper-factbook>).
89. ICSG, Copper Market Forcast 2014-2015, April 2014, Lisabon, Portugal (<http://www.icsg.org/index.php/press-releases/finish/113-forecast-press-release/1671-2014-04-icsg-forecast-press-release>).
90. Ilić I., Odabrana poglavlja teorije i proračuna kinetike metalurških reakcija, Tehnološko-metalurški fakultet Beograd, 1974.
91. Ippolito S.J, Sabri Y.M, Bhargava S.K., Measuring gas phase mercury emissions from industrial effluents, Poglavlje 3 u monografiji "Environmental chemistry and toxicology of mercury", (eds. Liu G, Cai Y, O'Driscoll N), 2011, 59-109.
92. Ivanić Lj., Livarstvo, Bor, 2000.
93. Ivanović S., Šukletović P., Ćirković M., Cocić M., Mehanizam procesa prženja halkopiritno-piritnog koncentrata u fluo-solid reaktoru, *Bakar*, 23(1)(1998), 39-45.
94. Jacob K.T., Fitzner K., Alcock C.B., *Met. Trans. B*, 8B(1977), 451.
95. Janjić S., Ristić P., Mineralogija, Naučna knjiga, Beograd, 1995.
96. Jefferson C.F., *J. Appl. Phys.*, 36(1965), 1165.
97. Jena A.K., Chaturvedi M.C., Phase transformation in materials, University of Michigan, Prentice Hall, 1992.
98. Jiju A., The likes and dislikes of Taguchi method, *Productivity*, 37(3)(1996), 477-481.
99. Johnson K.M., Hammarstorm J.M., Zientek M.L., Dicken C.L., Estimate of undiscovered copper resources of the world, 2013, US Geological Survey Fact Sheet, 2014-3004, 2014.

100. Johnson M.D., Larry E., (ed.), Copper, Merck Manual Home Health Handbook. Merck Sharp & Dohme Corp., a subsidiary of Merck & Co., Inc., 2008.
101. Juhn H.J., *Thermochemic. Acta*, 93(1985), 709-711.
102. Kabata-Pendias A, Pendias H, Trace elements in soils and plants, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1984.
103. Karanović Lj., Poleti D., *Rendgenska strukturna analiza*, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd, 2003.
104. Khalafalla S.E, Shah I.D. *Met. Trans.*, 1(1970), 2151–2155.
105. Kim B.S., Kim E.Y., Kim C.K., Lee H.I., Sohn J.S., Kinetics of oxidative roasting of complex copper concentrate, *Materials Transactions*, 49(3)(2008), 1192-1198.
106. Kissinger H.E., *Anal. Chem.*, 25(1957), 1702.
107. Kim B.S., Jeong S.B., Kim Y.H., Kim H.S., Oxidative roasting of low grade zinc concentrate from Gagok mine in Corea, *Materials Transactions*, 51(8)(2010), 1481-1485.
108. Klein, C., Cornelius S., Hurlbut, Jr., *Manual of Mineralogy*, Wiley, 20th ed., 1985.
109. Koch S., Grasselly G., Data on the oxidation of sulfide ore deposits. *Acta Miner. Petrogv. Szeged.*, 6(1952), 23–29.
110. Kostić V., Kostić Lj., *Hemijsko tehnološki leksikon*, Rad, Beograd, 1997.
111. Koen H.A., Janssens F.A., Rindby A., *Microscopic x-ray fluorescence analysis*, Wiley, 2000.
112. Kucharsky M., Szafirska B., An investigation on stabilization of arsenic removed from blister copper, *Proceedings of the V International conference Metallurgy, Refractories and Environment*, Stara Lesna, High Tatras, Slovakia, May 13-16, (2002), 153-158.
113. Lattanzi P., Da Pelo S., Musu E., Atzei D., Elsener B., Fantauzzi M., Rossi A., Enargite Oxidation: A Review. *Earth-Science Reviews* 86(1-4)(2008), 62–88.
114. Lawson F., Cheng C., Lee L.S.Y., Leaching of copper sulphides and copper mattes in oxygenated chloride/sulphate leachants, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, 8(1992), 183–203.
115. Leonard A., *Peak copper? Salon – How the World Works*, 2008.
116. Levenspiel O., *Chemical reaction engineering*, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1972.
117. Lindberg S.E., Harriss R.C., *Water, Air and Soil Pollut.*, 16(1989), 13-31.
118. Lindkvist G., Holmstrom A., *Advances in Sulfide Smelting*, *Proceedings of the 1983 International Sulfide Smelting Symposium and the 1983 Extractive and Process Metallurgy Meeting of the Metallurgical Society* (ed., by Sohn H Y, George D.B, Zunkel A.D) San Francisco.U.S.A, 1983, 451–472.
119. Littlejohn P.O.L., Dixon D.G., The enhancing effect of pyrite on ferrous oxidation by dissolved oxygen, *Hydrometallurgy 2008*, *Proceedings of the*

- Sixth International Symposium, (eds. Young C.A., Taylor P.R., Anderson C.G., Choi Y.), (2008), 955-966.
120. London metal exchange. (<http://www.lme.com/>)
  121. Lucas A., Ancient Egyptian materials and industries, 4 ed., (revised J. R. Harris), 1962, London.
  122. Lu Z.Y., Jeffrey M.I., and Lawson F., The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions, *Hydrometallurgy*, 56(2000), 189-202.
  123. Mackenzie R.C., Nomenclature in thermal analysis, part IV, *Thermochim. Acta*, 28(1)(1979), 1-6.
  124. Maehle L, Metcalf R.A, Ryberg D. Bennett W.P, Harris C.C, Haugen A., *Cancer Res.*, 52(1992), 218-221.
  125. Malinowski C., Analysis of the chemical reaction between PbSO<sub>4</sub> and PbS, *Thermochim. Acta*, 119(2)(1987), 329-336.
  126. Malinowski C., Malinowska K., Oxidation of zinc sulfide by means of zinc sulfate, *Thermochim. Acta*, 246(1)(1994), 141-152
  127. Manasijević D., Živković D., Osnovi pirometalurških procesa (1. deo), Tehnički fakultet, Bor, 2011.
  128. Manning, P.G., A study of the bonding properties of sulphur in bornite, *The Canadian Mineralogist*, 9(1966), 85-94.
  129. Matlab 7.0, The MathWorks, 3 Apple Hill Drive Natick, MA 01760-2098, USA. (<http://www.mathworks.com>)
  130. Mehrotra G.M., Tare V.B., Wagner Jr. J.B., Oxidation of Nickel Sulfides in Oxygen at 700°C, *J. Electrochem. Soc.*, 132(1)(1985), 244-247.
  131. Mermet, J. M. Is it still possible, necessary and beneficial to perform research in ICP-atomic emission spectrometry?, *J. Anal. At. Spectrom.*, 20(2005), 11-16.
  132. Mexmain J., *Ann. Chim.*, 4(1969), 429.
  133. Mihajlović I., Štrbac N., Nikolić Đ., Živković Ž., Potential metallurgical treatment of copper concentrates with high arsenic contents, *The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 111(6)(2011), 409-416.
  134. Mihajlović I., Štrbac N., Živković Z., Kovacević R., Stehernik M., A potential method for arsenic removal from copper concentrates. *Miner. Eng.*, 20(2007), 26-33.
  135. Mineral Commodity Summaries. (<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/>).
  136. Mitovski M., Ćirković M., *Energija u metalurgiji bakra*, Bor, 2007.
  137. Mitrović S., Živković M., *Dugoročni koncept proizvodnje bakra u RTB Bor*, Bor, 2009.
  138. McBride M.B., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43(1980), 26-28.
  139. McLaughlin M.J, Singh B.R., *Cadmium in soils and plants*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1999.
  140. Mineral and locality database (<http://www.mindat.org>).

141. Moldovanska N., Dimitrov R., Radev L., Kinetic study of CdS oxidation process in non-isothermal conditions, *J. Min. Met.*, 36(1-2)B (2000), 106-110.
142. Moore D.C., Musgrove P.M. Jr. Processing of Concentrates and Development Trends, in *SME Mineral Processing Handbook* (ed. Weiss N.L.), Vol. 2, 1985.
143. Montgomery D.C., *Design and Analysis of Experiments*, New York, USA, John Wiley and Sons, 1976.
144. Muller E.L., Basson P., Nicol M.J., Chloride tank leaching, International Patent WO 2007/134344 A1, Nov. 22, 2007.
145. Nassar N., Graedel T.E., and 12 student collaborators, The criticality of the geological copper family, *Environmental Science & Technology*, 46(2)(2012), 1071-1078.
146. Nikolić K., Dugoročni plan geoloških istraživanja u RTB Bor, Bor, 2009.
147. Nriagu J., *Zinc toxicity in humans*, University of Michigan, Elsevier, 2007.
148. Nriagy J.O., (ed.) *Cadmium in the environment, 1: Ecological cycling*, John Wiley, New York, 1980.
149. O'Bryan H.M.Jr., Levinstein H.J., Sherwood R.C., *J. Appl. Phys.*, 37(1966), 1438.
150. Okazawa H., Yonekura Y., Fujibayashi Y., Nishizawa S., Magata Y., Ishizu K., Tanaka F., Tsuchida T, Tamaki N., Konishi J., Clinical Application and Quantitative Evaluation of Generator-Produced Copper-62-PTSM as a Brain Perfusion Tracer for PET, *Journal of Nuclear Medicine*, 35(12)(1994), 1910–1915.
151. Online Mineral Museum. (<http://www.johnbetts-fineminerals.com>).
152. Oughlis-Hammache F., Hamaidi-Maouche N., Aissani-Benissad F., Bourouina-Bacha S., Central Composite Design for the Modeling of the Phenol Adsorption Process in a Fixed – Bed Reactor, *J. Chem. Eng. Data*, 55(2010), 2489-2494.
153. Ozawa T., *J. Therm. Anal.*, 2(1970), 301.
154. Pacović N., *Hidrometalurgija, ŠRIF „Bakar“*, Bor, 1979.
155. Padilla R., Fan Y., Sánchez M. Wilkomirsky I., 1997, Arsenic volatilization from enargite concentrate, EPD Congress (ed. Mishra B.), Warrendale, PA, The Minerals, Metals and Materials Society, 1997, 73-83.
156. Padilla R., Fan Y., Wilkomirsky I., Thermal decomposition of enargite, EPD Congress (ed. Mishra B.), Warrendale, PA, The Minerals, Metals and Materials Society, 1999, 341-351.
157. Padilla R., Fan Y., Wilkomirsky I., Decomposition of enargite in nitrogen atmosphere, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 40(3)(2001), 335-342.
158. Padilla D., Zambrano P., Ruiz M.C., Leaching of sulfidized chalcopyrite with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl-O<sub>2</sub>. *Metall. Mater. Trans., B, Proc. Metall. Mater. Proc. Sci.*, 34B, (2003), 153–159.
159. Padilla R., Girón D., Ruiz M.C., Leaching of enargite in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl-O<sub>2</sub> media, *Hydrometallurgy*, 80(2005), 272-279



160. Padilla R., Rivas C.A., Ruiz M.C, Kinetics of pressure dissolution of enargite in sulfateoxygen media, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 39B(2008), 399-407.
161. Padilla R., Aracena A., Ruiz M.C, Reaction mechanism and kinetics of enargite oxidation at roasting temperatures, *Metallurgical and Materials Transactions*, 43B(2012), 1119-1126.
162. Page A.L, Elseewi A, Straughan J., *Residue Rev.*, 71(1987), 83-120
163. Palache, C., Berman H., Frondel C. Dana's system of mineralogy, (7th ed.), I(1944), 219–224.
164. Papadopulos P, Rowell D.L., *J. Soil Sci.*, 39(1988), 23-36.
165. Patrick L., *Altern Med Rev.* 11(2006), 2–22.
166. Pawlek, F.E., The influence of grain size and mineralogical composition on the leachability of copper concentrates, *Extractive Metallurgy of Copper* 690-705, 1972.
167. Pauporté T., Schuhmann D., An electrochemical study of natural enargite under conditions relating to those used in flotation of sulphide minerals, *Colloids Surf.*, 111(1–2)(1996), 1–19.
168. Peacey J.G., Gupta M.Z., Ford K.J.R., Review of Process Options to Treat Enargite Concentrates, In *Proceedings of Copper*, 3(2010), 1035–1050. Hamburg, Germany: GDMB.
169. Penzimonž I.I., O vosplamenenii sulfidov metallov, *Cvetnie metalli*, 9, 1956.
170. Peterson H.M., Steinnes E, *Proc. Int Symp. on Heavy Metals in the Environment*, Vol. 1, Heideberg, 1983, 187.
171. Piret N.L., Spitz K., *Metallurgical Aspects of Solid Waste Generation and Minimization in Copper Smelting, Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes* (ed. J.P. Hager et al), Warrendale, PA: TMS, 1994, 843–872.
172. Prabhu G.M., Ulrichson D.M., Pulsifer A.H., Kinetics of the oxidation of zinc sulfide, *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, 23(3)(1984), 271–273.
173. Prajsnar R., Smieszek Z., Czernecki J., Plucilski S., Warmuz M., Garycki L., *Proceedings, Conroast: Sulfide Smelting 2002*, Stephens R.L., Sohn H.Y. (ed.) Seattle, 2002, 433–456.
174. Raković D., *Fizičke osnove i karakteristike elektrotehničkih materijala*, Elektrotehnički fakultet, Beograd, 1995a.
175. Raković D., *Osnovi biofizike*, Grosknjiga, Beograd, 1995b.
176. Ranogajec J., *Metode karakterizacije materijala*, UNS, Tehnološki fakultet Univerziteta u Novom Sadu, 2005.
177. *Resistance Welding Manual* (4th ed.), Resistance Welding Manufacturing Alliance, American Welding Society, 2003, 18–21.
178. Rickett B.I.; Payer J.H., Composition of Copper Tarnish Products Formed in Moist Air with Trace Levels of Pollutant Gas: Hydrogen Sulfide and Sulfur Dioxide/Hydrogen Sulfide, *Journal of the Electrochemical Society* 142(11)(1995), 3723–3728.

179. Roine A., HSC Chemistry 5.1, Outokumpu Research, Oy, Pori, Finland, 2002.
180. Rose A.W, Hawkes H.E, Webb J.S., (Geochemistry in mineral exploration 2nd Edition, Academic Press, London, 1979.
181. Rossi A., Atzei D., Da Pelo S., Frau F., Lattanzi P., England K.E.R., Vaughan D.J., Quantitative X-ray photoelectron spectroscopy study of enargite ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) surface. *Surf. Interface Anal.*, 31(2001), 465–470.
182. Rosenquist T., Principles of extractive metallurgy, Tapir Academic Press, Trondheim, 2004.
183. Rosenquist T., *Metall. Trans. B*, 9B(1978), 337-351.
184. Sakamoto M, Murata K. Kakita A, Sasaki M., A Review of Mercury Toxicity with Special Reference to Methylmercury, Poglavlje 15 u monografiji “Environmental chemistry and toxicology of mercury”, (eds. Liu G., Cai Y., O’Driscoll N), 2011, 501-516.
185. Salavati-Niasari M., Mahmoudi T., Sabet M., Hosseinpour-Mashkani S.M., Soofivand F., Tavakoli F., *J. Clust. Sci.*, 23(4)(2012), 1003-1010.
186. Sargsyan L.E., Hovhannisyan A.M., *Metallurgical and Mining Industry*, 2(3)(2010), 225-229.
187. Sayen E., Bayramogly M., Statistical modelling of sulphuric acid leaching of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  from red mud, *Trans IchemE.*, 79B(2001), 291–296.
188. Schlesinger M.E., King M.J., Sole K.C., Davenport W.G., Extractive metallurgy of copper, Elsevier, 2011.
189. Schmidt, S.R., Launsby R.G., Understanding Industrial Designed Experiments, Air Academy Press, Colorado Springs, Colorado, 1992.
190. Schroeder D. L., Ruhl K.C., *American Antiquity*, 33(1968), 162.
191. Schumann W., Handbook of rock, minerals and gemstones, Houghton Mifflin Company, New York, 1993.
192. Seishiro S., Takashi Y., *J. Appl. Phys.*, 37(1966), 3324.
193. Shah I.D, Khalafalla S.E. *Met. Trans.*, 2(1971), 2637–2643.
194. Shorrocks V.M., Alloway B.J., Copper in Plant, Animal and Human Nutrition, Copper Development Association (1986), UK.
195. Sohn, H.Y., Kang, S., Chang, J, Sulfide smelting fundamentals, technologies and innovations, *Minerals and Metallurgical Processing*, 22(2)(2005), 65-76.
196. Skylberg U., Chemical speciation of mercury in soil and sediment, Ch. 7 in “Environmental chemistry and toxicology of mercury”, (eds. Liu G., Cai Y., O’Driscoll N), 2011, 219-258.
197. Smirnov V.I., Abedeev M.A., Hudjakov I.F., Kloeva A.V., O temperaturah vosplamenenija sulfidov, *Cvetnie metalli*, 6, 1953.
198. Smirnov V.I., Tihonov A.I., Obžig mednih rud i koncentratov, *Metalurgija*, Moskva, 1966.
199. Smith W.F., Hashemi J., Foundations of Materials Science and Engineering, McGraw-Hill Professional, 2003, 223.

200. Sofekun O.A., Doraiswamy L.K., High temperature oxidation of zinc sulfide: kinetic modeling under conditions of strict kinetic control, *Ind.Eng.Chem.Res.*, 35(1996), 3163-3170.
201. Sokić M., Nikolić B., Kamberović Ž., Prerada polimetalčnih sirovina i međuprodukata obojenih metala, Beograd, 2009a.
202. Sokić M., Marković B., Živković D., Kinetics of chalcopyrite leaching by sodium nitrate in sulphuric acid, *Hydrometallurgy* 95(2009b), 273–279.
203. Sokić M., Nikolić B., Kamberović Ž. Processing of polymetallic raw materials and intermediate ferrous metals, Association of Metallurgical Engineers of Serbia, Belgrade, 2009c, 195.
204. Sokić M., Ilić I., Živković D., Vučković N., Investigation of mechanism and kinetics of chalcopyrite concentrate oxidation process, *Metallurgy*, 47(2)(2008), 109-113.
205. Sposito G, Page A.L., Circulation of metal ions in the environmental and biological systems, Vol. 18 (ed. Sigel H), Marcel Dekker, New York, 1984.
206. SPSS Inc. PASW Statistics 18, Predictive Analysis Software Portfolio. ([www.spss.com](http://www.spss.com))
207. Staessen J, Lauweys R., *J. Hum. Hipertens.*, 7(1993), 195-199.
208. Stern B.R., Essentiality and Toxicity In Copper Health Risk Assessment: Overview, Update And Regulatory Considerations, *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 73A(2010),114–127.
209. Stefánsson A, Gunnarsson I, Giroud N., New methods for the direct determination of dissolved inorganic, organic and total carbon in natural waters by Reagent-Free Ion Chromatography and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 582(1)(2007), 69–74.
210. Šivrin G.N., *Metalurgija svinca i cinka*, Metalurgija, Moskva, 1982.
211. Štrbac N., Mihajlović I., Živković D., Živković Ž., Anđelić B., Thermodynamic and kinetic analysis of the Cu-Fe-S system oxidation process, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 41(2)(2006), 161-166.
212. Štrbac N., Mihajlović I., Živković D., Lowering the arsenic content in the copper concentrate in order to protect labor and the environment. *Ecologica*, 13(2007), 153-158.
213. Štrbac N., Živković D., Živković Ž., Mihajlović I., Sulfidi-termijska, termodinamička i kinetička analiza, Punta, Niš, 2005.
214. Štrbac N., Minić D., Živković Ž., Petković D., *Metalurgija obojenih metala – Praktikum za vežbe*, Tehnički fakultet u Boru, Bor, 2004.
215. Štrbac N., Živković D., Mihajlović I., Boyanov B., Živković Ž., Mechanism and kinetics of the oxidation of syntetic  $\alpha$ -NiS, *J. Serb. Chem. Soc.*, 73(2)(2008), 211-219.
216. Štrbac N., Živković D., Dimitrov R., Thermodynamic and kinetic analysis of cadmium sulphide oxidation process, 17th International Research/Expert

- Conference "Trends in the Development of Machinery and Associated Technology", TMT 2013, Istanbul, Turkey.
217. Štrbac N., Mihajlović I., Minić D., Živković D., Živković Ž., Kinetics and mechanism of arsenic sulfides oxidation, *Journal of Mining and Metallurgy*, 45(1)B(2009), 59-67.
  218. Štrbac N., Nikolić Đ., Mihajlović I., Mitovski A., Vuković M., Đorđević P., Arsić M., Arsenic removal from enargite concentrates: determination of optimal leaching conditions by Taguchi optimization method, 45<sup>th</sup> International October Conference on Mining and Metallurgy, 16-19 October 2013, Bor Lake, Serbia, Proceedings, 782-785.
  219. Štrbac N., Živković Ž., Živković D., Mihajlović I., Velinovski V., Thermal analysis of the copper sulfide minerals oxidation process, 34th IOC on Mining and Metallurgy, Bor Lake, 2002, 389-395.
  220. Taguchi G., Elsayed A., Elsayed, T., Hsiang C., Taguchi techniques for quality engineering, Mc-Graw Hill, 1989.
  221. Tehnički izveštaji proizvodnje bakra, RTB Bor, 2009.
  222. Tills A.R., Aloway B.J., *J. Soil Sci.*, 34(1985), 769-781.
  223. Tongamp W., Takasaki Y., Shibayama A., Arsenic removal from copper ores and concentrates through alkaline leaching in NaHS media, *Hydrometallurgy*, 98(2009), 213-218.
  224. Tongamp W., Takasaki Y., Shibayama A., Precipitation of arsenic as  $\text{Na}_3\text{AsS}_4$  from  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ -NaHS-NaOH leach solutions, *Hydrometallurgy*, 105(2010a), 42-46.
  225. Tongamp W., Takasaki Y., Shibayama A., Selective leaching of arsenic from enargite in NaHS-NaOH media, *Hydrometallurgy*, 101(2010b), 64-68.
  226. Trigg G.L., Immergut E.H., *Encyclopedia of applied physics*, 4: Combustion to Diamagnetism. VCH Publishers, 1992, 267-272.
  227. Tuffrey N.E., Richards G.G., Brimacombe J.K., Two-wavelength pyrometry study of the combustion of sulfide minerals: Part II, Galena and commercial lead concentrates, *Metall. Mater. Trans.*, 26B(1995), 943-958.
  228. Tylecote R.F., The evolution of the metallurgy of copper and copper-based alloys, *Journées de Paleometallurgie*, Université de Technologie de Compiègne, 22-23 Feb. 1983, Compiègne, 1983, 193-221.
  229. Udupa A.R., Smith K.A., Moore J.J., *Advances in Sulfide Smelting*, Proceedings of the 1983 International Sulfide Smelting Symposium and the 1983 Extractive and Process Metallurgy Meeting of the Metallurgical Society (ed., by Sohn H Y, George DB, Zunkel AD) San Francisco.U.S.A. 1983, 317-328.
  230. US EPA, Toxicological review of zinc and compounds (EPA/635/R-05/002), 2005, Washington, USA. <http://www.epa.gov/iris/toxreviews/0426tr.pdf>.
  231. US Geological Survey, Mineral commodity summaries, 1997, 53.
  232. USGS, Copper Statistics, 2014. (<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/historical-statistics/ds140-coppe.pdf>).

233. Vanjukov A., Zaitsev V., Theory of pyrometallurgical processes, Metallurgy, Moscow, 1994.
234. Vapa M., Vapa Lj., Teški metali i životinjski svet, u okviru monografije "Teški metali u životnoj sredini" (ed. R. Kastori), Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, 1997, 261-301.
235. Vaughon D.J., Craig J.R., Mineral chemistry of metal sulphides. Cambridge: Cambridge University Press; 1978.
236. Velasquez P., Leinen D., Pascual J., Ramos-Barrado J.R., Córdova R., Gomez H., Schrebler R., SEM, EDX and EIS study of an electrochemically modified electrode surface of natural enargite ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ), *J. Electroanal. Chem.*, 494(2000), 87–95.
237. Veneman P.L.M., Murray J.R., Baker J.H., *J. Environ. Qual.*, 12(1983), 101-104.
238. Vilcáez J., Yamada R., Inoue C., Effect of pH reduction and ferric ion addition on the leaching of chalcopyrite at thermophilic temperatures, *Minerals Engineering*, 22(2009), 229-235.
239. Viñals J., Roca A., Hernández M.C., Benavente O., Topochemical transformation of enargite into copper oxide by hypochlorite leaching, *Hydrometallurgy*, 68(2003), 183–193.
240. Vračar R., Teorija i praksa dobijanja obojenih metala, Savez inženjera metalurgije Srbije, Beograd, 2010.
241. Vučurović, D., Metalurški i rudarski kapaciteti i metalurški procesi u metalurgiji bakra u svetu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1988.
242. Vučurović D., Knežević Č., Savović V., Živković M., Metalurgija bakra u svetu krajem XX veka, XXVIII Oktobarsko savetovanje, Bor, 1-3. oktobar, 1996.
243. Vyazovkin S., Wight C.A., Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids, *International Reviews in Physical Chemistry*, 17(3)(1988), 407-433.
244. Willaert G, Veloo M., *Plant and soil*, 107(1988), 285-292.
245. Webber M.D., Kloke A., Tjell J., Processing and use of sewage sludge (Ed. P. L'Hermite i H.D. Ott), Reidel, Dordrecht, 1984.
246. Welz B., Sperling M., Atomic Absorption Spectrometry, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1999.
247. West A.R., Basic solid state chemistry, Wiley & Sons, 1999.
248. Wilkomirsky I., Parra R.. Roasting kinetics of high-arsenic copper concentrates: A review., *Miner Metall Proc.*, 29(2012), 121-128.
249. Whitehead A.B., Urie R.W., *Proc. Australas. Inst. Min. Metall.*, 199(1961), 51-82.
250. Woolson E.A., Biological and Environmental Effects of Arsenic (Ed. B.A. Fowler), Elsevier, Amsterdam, 1983.
251. Wright M.R., An Introduction to Chemical Kinetics, John Wiley and Sons Ltd., Chichester, England, 2004.

252. Yazawa A., Thermodynamic evaluations of extractive metallurgical processes, *Metall. Trans.*, 10B(1979), 307.
253. Yu D., Barati M., Fluidized Bed Selective Oxidation-Sulfation Roasting of Nickel Sulfide Concentrate: Part I. Oxidation Roasting, *Metallurgical and Materials Transactions*, 45B(2)(2014), 662-674.
254. Yund R.A., Kullerud G., *Amer. Mineral.*, 49(1964), 689.
255. Zhang Y., Evans., J.R.G., Yang S., Corrected Values for Boiling Points and Enthalpies of Vaporization of Elements in Handbooks, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(2011), 328–337.
256. Zhao B., Hayes P., Jak E., Effects of CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO on liquidus temperatures of copper smelting and converting slags under controlled oxygen partial pressures, *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy, J. Min. Metall. Sect. B-Metall.*, 49(2)B(2013) 153-159.
257. Živković D., Živković Ž., Zbirka zadataka iz teorije metalurških procesa (2. deo), Tehnički fakultet, Bor, 2001.
258. Živković Ž., Savović V., Fizičko-hemijske osnove procesa topljenja i konvertorovanja u metalurgiji bakra, Bor, 1996.
259. Živković Ž., Štrbac N., Živković D., Grujičić D., Proces prženja koncentrata bakra - termodinamički i kinetički aspekt, III Savetovanje metalurga Jugoslavije, Bor 1997.
260. Živković Ž., Teorija metalurških procesa (Opšti deo), Tehnički fakultet, Bor, 1991.
261. Živković Ž., Dobovišek B., Diferencijalna termijska analiza - teorija i primena, Tehnički fakultet Bor, 1984.
262. Živković Ž., Mitevska N., Savović V., *Thermochim Acta*, 282(283)(1996), 121–130.
263. Živković Ž., Štrbac N., Živković D., Velinovski V., Mihajlović I., Kinetic study and mechanism of chalcocite and covellite oxidation process, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 79(2005), 715-720.

---

## 10. BIOGRAFIJA

---

*Ime i prezime: ALEKSANDRA M. MITOVSKI*

*E-adresa: amitovski@tf.bor.ac.rs*

*Datum i mesto rođenja: 3. 7. 1977. u Boru*

U Boru završila osnovnu i srednju školu (1996.), smer hemijsko-tehnološki tehničar. Tehnički fakultet u Boru - metalurški odsek, upisala 1996. godine. Diplomirala 2005. godine sa temom „*Termodinamička analiza i ispitivanje fazne ravnoteže u ternarnom sistemu Ag-In-Sn*“, pod mentorstvom prof. dr Dragane Živković, sa ocenom 10 (deset) na diplomskom ispitu i prosečnom ocenom u toku studija 8.44, čime je stekla zvanje *diplomirani inženjer metalurgije*. Tokom osnovnih studija bila aktivno usmerena na naučno-istraživački rad (8 radova prezentovanih na istraživačkim smotrama studenata). Upisala poslediplomske-magistarske studije 2005. godine, na Katedri za metalurško inženjerstvo Tehničkog fakulteta u Boru. Preusmerila se na doktorske studije 2008. godine na istom Fakultetu, gde je u međuvremenu položila sve ispite iz kurikuluma doktorskih studija, sa prosečnom ocenom 9,83.

Zaposlena od 18. 2. 2008. godine na Tehničkom fakultetu u Boru, prvo kao saradnik u nastavi za užu naučnu oblast Ekstraktivna metalurgija i metalni materijali. Za univerzitetskog saradnika u zvanju asistenta za užu naučnu oblast Ekstraktivna metalurgija i metalurško inženjerstvo biva izabrana 12. 2. 2009. godine. Na Katedri za metalurško inženjerstvo zadužena za izvođenje računskih i eksperimentalnih vežbi iz više predmeta na osnovnim akademskim studijama u okviru studijskog programa Metalurško inženjerstvo.

Autor i koautor 23 rada (36 citata) publikovana u međunarodnim časopisima kategorisanim prema JCR-listi, 18 radova u nacionalnim časopisima, 47 saopštenja sa konferencija međunarodnog značaja, 54 saopštenja sa konferencijama nacionalnog značaja i saradnik na razvoju tri tehnička rešenja. Učestvovala u realizaciji četiri međunarodna (jedan u toku) i dva nacionalna projekta (jedan u toku). Bila član organizacionih odbora šest međunarodnih i tri nacionalna skupa. Član Srpskog hemijskog društva od 2008. godine. Od 2012. aktivno učestvuje u promociji nauke među mladima kroz festival nauke „Timočki Naučni Tornado“. Član Akademskog kulturnog kluba TF Bor od 2014. godine.

Nagrađena Zlatnom značkom Bora (1992.), nosilac Vukove diplome (1992. i 1996.) i dobitnik Plakete Tehničkog fakulteta u Boru (1998.).

---

## 11. PUBLIKOVANI I SAOPŠTENI RADOVI IZ OKVIRA DOKTORSKE DISERTACIJE

---

### Rad u istaknutom međunarodnom časopisu - M22

- [1] **A. Mitovski**, N. Štrbac, I. Mihajlović, M. Sokić, J. Stojanović, Thermodynamic and kinetic analysis of the polymetallic copper concentrate oxidation process, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 118 (2)(2014), 1277-1285. (ISSN 1388-6150; DOI: 10.1007/s10973-014-3838-8; Ed. A. Kállay-Menyhárd; Publisher: Akadémiai Kiadó, Rt., Hungary) IF (2013)=2.206 (Chemistry, Analytical 33/76) <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10973-014-3838-8>
- [2] **A. Mitovski**, N. Štrbac, D. Manasijević, M. Sokić, A. Daković, D. Živković, Lj. Balanović, Thermal analysis and kinetics of the chalcopyrite-pyrite concentrate oxidation process, *Metalurgija*, 54 (2)(2015), 311-314, (ISSN 0543-5846; On line: ISSN 1334-2576; Ed. I. Mamuzić, Publisher: Croatian Metallurgical Society) IF (2013)=0.755 (Metallurgy and Metallurgical Engineering, 31/75) [http://public.carnet.hr/metalurg/Metalurgija/Ostalo/List\\_of\\_the\\_Articles\\_for\\_2014\\_2015.html](http://public.carnet.hr/metalurg/Metalurgija/Ostalo/List_of_the_Articles_for_2014_2015.html)

### Rad u međunarodnom časopisu - M23

- [1] **A. Mitovski**, I. Mihajlović, N. Štrbac, M. Sokić, D. Živković, Ž. Živković, Optimization of the arsenic removal process from enargite based complex copper concentrate, *Hemijska industrija OnLine-First* (00):42-42. (ISSN 0367-598X; DOI:10.2298/HEMIND140203042M; Ed. B. Bugarski; Publisher: Association of the Chemical Engineers of Serbia) IF (2013)=0.562 (Engineering, Chemical, 103/133) <http://www.ache.org.rs/HI/index2.htm> (*u štampi*)

### Rad u časopisu nacionalnog značaja - M52

- [1] N. Štrbac, **A. Mitovski**, I. Mihajlović, M. Vuković, M. Sokić, V. Andrić, Mogućnosti prerade nestandardnih koncentrata bakra i zaštita životne sredine, *Ecologica*, 19(67)(2012), 375-379, (ISSN 0354-3285; Ed. L. Jovanović; Izdavač: Naučno-stručno društvo za zaštitu životne sredine Srbije-Ecologica).

### Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini - M33

- [1] N. Štrbac, I. Mihajlović, **A. Mitovski**, Ž. Živković, Đ. Nikolić, Modeling the process of copper extraction from the nonstandard raw materials using factorial experimental design, 5th International Symposium on Industrial Engineering SIE 2012, Belgrade (Serbia), 14-15. June, 2012, Proceedings, 165-168, (ISBN 978-86-7083-758-4; Ed. D. Milanović, M. Misita; Publisher: Faculty of Mechanical Engineering Belgrade).
- [2] M. Sokić, **A. Mitovski**, N. Štrbac, I. Mihajlović, J. Stojanović, V. Andrić, Physical and chemical changes during hydrometallurgical treatment of non-standard copper concentrate, 1st Metallurgical & Materials Engineering Congress of South-East Europe (MME SEE 2013), Belgrade (Serbia), 23-25 May 2013, Proceedings and book of abstracts, 255-261, (ISBN 987-86-87183-24-7; Ed. E. Romhanji, M. T. Jovanović, N. Radović; Publisher: Association of Metallurgical Engineers of Serbia (AMES)).



- [3] N. Štrbac, I. Mihajlović, D. Živković, M. Sokić, V. Andrić, **A. Mitovski**, Physico-chemical characterization of polymetallic copper concentrate, Međunarodni naučni skup "Savremeni materijali", Banja Luka, 5-7. Juli, 2012, Zbornik radova, 2013, Naučni skupovi, knjiga XXV, Odjeljenje prirodno-matematičkih i tehničkih nauka, knjiga 19, 63-70, (ISBN 978-99938-21-45-8; Ed. R. Kuzmanović, Publisher: Akademija nauka i umjetnosti Republike Srpske, 2013).
- [4] N. Štrbac, Đ. Nikolić, I. Mihajlović, **A. Mitovski**, M. Vuković, P. Đorđević, M. Arsić, Arsenic removal from enargite concentrates: determination of optimal leaching conditions by Taguchi optimization method, 45th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor Lake, Bor (Serbia), 16-19. October, 2013, Proceedings, 782-785, (ISBN 978-86-6305-012-9; Ed. N. Štrbac, D. Živković, S. Nestorović; Publisher: Technical Faculty in Bor).
- [5] **A. Mitovski**, N. Štrbac, M. Sokić, D. Živković, Lj. Balanović, M. Vuković, G. Stojanović, Arsenic distribution in the environment and its influence on human health, XXII International Conference Ecological Truth (EcoIst'14), Bor Lake, Bor (Serbia), 10-13 June 2014, Proceedings, 638-644, (ISBN 978-86-6305-021-1; Ed. R.V. Pantović, Z.S. Marković, Publisher: University of Belgrade, Technical Faculty in Bor).
- [6] N. Štrbac, **A. Mitovski**, M. Sokić, D. Manasijević, J. Stojanović, Đ. Nikolić, P. Đorđević, Characterization of copper based complex concentrate, 46th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor Lake, Bor (Serbia), 1-4. October, 2014, Proceedings, 697-700, (ISBN 978-86-6305-026-6; Ed. N. Štrbac, D. Živković, S. Nestorović; Publisher: Technical Faculty in Bor).

#### Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu - M34

- [1] N. Štrbac, **A. Mitovski**, I. Mihajlović, M. Vuković, M. Sokić, V. Andrić, Mogućnosti prerade nestandardnih koncentrata bakra i zaštita životne sredine, Međunarodna naučna konferencija "Nove strategije i tehnologije zaštite životne sredine", Beograd, 18-20. April, 2012, Knjiga apstrakata, 97, (ISBN 978-86-89061-01-7 Ed. L. Jovanović; Izdavač: Naučno-stručno društvo za zaštitu životne sredine Srbije-Ecologica).
- [2] N. Štrbac, I. Mihajlović, D. Živković, M. Sokić, V. Andrić, **A. Mitovski**, Physico-chemical characterization of polymetallic copper concentrate, V International Scientific Conference Contemporary Materials 2012 – Banja Luka (BiH), 5-7 July 2012, Knjiga apstrakata, 84-85, (Ed. R. Kuzmanović; Publisher: Akademija Nauka i Umjetnosti Republike Srpske).
- [3] **A. Mitovski**, N. Štrbac, I. Mihajlović, M. Sokić, J. Stojanović, Thermodynamic and kinetic analysis of the polymetallic copper concentrate, 2nd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, Vilnius (Lithuania), 27-30 August, 2013, Book of abstracts, PS1.21, 183, (ISBN 978-3-940237-33-0; Ed. A. Rotaru, D. Matulis, Publisher: Central and Eastern European Committee for Thermal Analysis and Calorimetry).
- [4] **A. Mitovski**, N. Štrbac, D. Manasijević, M. Sokić, A. Daković, D. Živković, Thermal analysis and kinetics of the chalcopyrite-pyrite copper concentrate oxidation process, 11th International Symposium of Croatian Metallurgical Society SHMD 2014, Šibenik (Croatia), 22-26 June 2014, Sumaries of Abstract, Metalurgija 53(3) 2014, 404, (ISSN 0543-5846; Ed. I. Mamuzić; Publisher: Croatian Metallurgical Society).

#### Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini - M63

- [1] **A. Mitovski**, N. Štrbac, I. Mihajlović, V. Andrić, M. Sokić, Tehnološke mogućnosti za smanjenje sadržaja arsena u nestandardnim koncentratima bakra XL Jubilarno Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Beograd, 14-15. Juni 2012, Knjiga radova, 75-79, (ISBN 978-86-7132-049-8; Ed. Ž. Tešić, A Dekanski, Izdavač: Srpsko hemijsko društvo, Beograd).
- [2] **A. Mitovski**, N. Štrbac, M. Sokić, I. Mihajlović, D. Živković, Lj. Balanović, Natural waste as a potential heavy metals sorbent, 8. Simpozijum Reciklažne tehnologije i održivi razvoj, Borsko jezero, 3-5, Jul 2013, Zbornik radova, 231-238, (ISBN 978-86-6305-010-5; Ed. M. Ž. Trumić, G. D. Bogdanović; Izdavač: Tehnički fakultet u Boru).

#### Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu - M64

- [1] A. Ivanović, P. Đorđević, **A. Mitovski**, I. Mihajlović, N. Štrbac, M. Sokić, Primena termijske analize za karakterizaciju polimetaličnog koncentrata, Peti Simpozijum o termodinamici i faznim dijagramima, Kladovo, 13. oktobar 2011, Zbornik izvoda radova, 25.
- [2] M. Ćirković, V. Andrejić, **A. Mitovski**, I. Mihajlović, N. Štrbac, Primena termijske analize u proučavanju procesa oksidacije u sistemu Cu-Fe-S-O Peti Simpozijum o termodinamici i faznim dijagramima, Kladovo, 13. oktobar 2011, Zbornik izvoda radova, 24.
- [3] **A. Mitovski**, N. Štrbac, I. Mihajlović, V. Andrić, M. Sokić, Tehnološke mogućnosti za smanjenje sadržaja arsena u nestandardnim koncentratima bakra, XL Jubilarno Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Beograd, 14-15. Juni 2012, Program i kratki izvodi radova, 70.
- [4] **A. Mitovski**, N. Štrbac, M. Sokić, I. Mihajlović, V. Andrić, Physical and chemical changes during polymetallic copper concentrates processing, XX Konferencija Srpskog Kristalografskog Društva, 13-15 Jun 2013, Beograd-Avala, Izvodi radova, 84-85.
- [5] N. Štrbac, M. Sokić, **A. Mitovski**, B. Marković, V. Andrić, D. Živković, Karakterizacija piritno-halkopiritnog koncentrata bakra, Šesti simpozijum o termodinamici i faznim dijagramima, Borsko jezero, 19. Oktobar 2013, Zbornik izvoda radova, 17.

\*\*\*

*Navedene reference rezultat su istraživanja u okviru projekta tehnološkog razvoja TR 34023 finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, za period 2011 - 2014. godine*

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани: Александра Митовски

број уписа: 8/08

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Карактеризација нестандардних концентрата бакра  
и могућности њихове прераде

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.
- 

У Бору, \_\_\_\_\_

Потпис докторанда  
\_\_\_\_\_

Прилог 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Александра Митовски

Број уписа: 8/08

Студијски програм: Металуршко инжењерство

Наслов рада: Карактеризација нестандардних концентрата бакра  
и могућности њихове прераде

Ментор: проф. др Нада Штрбац

Потписани Александра Митовски

изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предала за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

У Бору, \_\_\_\_\_

Потпис докторанда  
\_\_\_\_\_

### Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

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

Карактеризација нестандардних концентрата бакра  
и могућности њихове прераде

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предала сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

У Бору, \_\_\_\_\_

**Потпис докторанда**

\_\_\_\_\_