

На основу Правилника о верификацији и валидацији техничко-технолошких решења и процедуре ИП 19, Израда и поступак верификације и валидације техничко-технолошких решења, Научно веће Института за технологију нуклеарних и других минералних сировина, на седници одржаној 29.12.2014. год., донело је

## ОДЛУКУ

Да се резултат истраживачког рада "*Хидрометалуришки поступак прераде полиметаличних Pb-Zn-Cu сулфидних концентрата лужењем раствором сумпорне киселине и натријум-нитрата при стандардном притиску*", који је проистекао као резултат рада на Пројекту

TR 34023

Назив пројеката:

*Развој технолошких процеса прераде нестандардних концентрата бакра у циљу оптимизације емисије загађујућих материја*

аутора:

- др Мирослава Сокића, вишег научног сарадника, ИТНМС, Београд,
- др Бранислава Марковића, научног сарадника, ИТНМС, Београд,
- мр Владислава Матковића, истраживача сарадника, ИТНМС, Београд,
- Проф. др Наде Штрбац, редовни професор Технички факултет Бор,
- Проф. др Драгане Живковић, редовни професор Технички факултет Бор,
- Александра Митовски, асистент, Технички факултет Бор
- Васо Манојловић, истраживача сарадника, ИТНМС, Београд

верификује као техничко решење према индикаторима научне компетентности (М83 - нови технолошки поступак), у складу са Правилником о поступку и начину вредновања и квантитативном исказивању научноистраживачких резултата истраживача (Сл. гласник РС бр. 38/2008), а након усвајања рецензија рецензената Проф. др Жељка Камберовића, редовни професор, Технолошко металуришки факултет, Београд и Проф. др Душка Милића, редовни професор, Факултет техничких наука Косовска Митровица.

Коначну одлуку о верификацији доноси надлежни Матични научни одбор МПНТР Републике Србије.

Доставити:

- руководиоцу Пројекта,
- ауторима,
- архиви НВ



ПРЕДСЕДНИК НАУЧНОГ ВЕЋА

др Мирослав Сокић, виши научни сарадник

НАУЧНО ВЕЋЕ  
ИНСТИТУТА ЗА ТЕХНОЛОГИЈУ НУКЛЕАРНИХ  
И ДРУГИХ МИНЕРАЛНИХ СИРОВИНА  
Франше д' Еперea 86, Београд

Број:13/25-4  
30. 09. 2014. године

На основу члана 40 Статута Института за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Научно веће је, на седници одржаној 30. 09. 2014. год., донело

## ОДЛУКУ

Покреће се поступак за валидацију и верификацију техничког решења под називом "Хидрометалуршки поступак прераде полиметаличних Pb-Zn-Cu сулфидних концентрата лужењем раствором сумпорне киселине и натријум-нитрата при стандардном притиску", аутора др Мирослав Сокић, виши научни сарадник др Бранислав Марковић, научни сарадник, мр Владислав Матковић, истраживач сарадник др Нада Штрбац, редовни професор, др Драгана Живковић, редовни професор Александра Митовски, асистент, Васо Манојловић, истраживач сарадник, и бирају рецензенти Проф. др Жељко Камберовић, редовни професор, Технолошко металуршки факултет, Београд и Проф. др Душко Минић, редовни професор, Факултет техничких наука Косовска Митровица



ПРЕДСЕДНИК НАУЧНОГ ВЕЋА

Др Мирослав Сокић, виши научни сарадник



Na osnovu člana 25. tačka 2) i 3) Zakona o naučnoistraživačkoj delatnosti i Prilogu 2 Pravilnika o postupku i načinu vrednovanja i kvantitativnom iskazivanju naučnoistraživačkih rezultata istraživača daje se

## MIŠLJENJE o tehničkom rešenju

**Naziv tehničkog rešenja :** Hidometalurški postupak prerade polimetaličnih Cu-Zn-Pb sulfidnih koncentrata luženjem rastvorom sumporne kiseline i natrijum-nitrata pri standardnom pritisku

**Autori:** Miroslav Sokić, Branislav Marković, Vladislav Matković, Nada Štrbac, Dragana Živković, Aleksandra Mitovski, Vaso Manojlović

**Godina:** 2014.

**Prijavljena kategorija:** M83 Novi tehnološki postupak

Pregledom svih priloženih dokaza sam utvrdio da:

1. Rešenje poseduje stručnu komponentu celokupnog i samostalnog rezultata	Da
2. Rešenje ima originalni naučno-istraživački doprinos	Da
3. Rešenje poseduje uredan tehnički elaborat (naslovna strana sa osnovnim podacima, potom elaborat sa opisima, crtežima itd)	Da
3.1. Naveden je korisnik rešenja (naručilac)	Da
3.2. Navedeno je ko je rešenje prihvatio, ko ga primenjuje	Da
3.3. Priložen je dokaz o komercijalizaciji rezultata (korišćenju)	Da
4. Opisan je problem koji se rešava	Da
4.1. Dato je stanje rešenosti tog problema u svetu	Da
4.2. Dato je stanje rešenosti tog problema kod nas	Da
5. Opisane su tehničke karakteristike	Da
6. Za kritičke evaluacije podataka, baza podataka	
6.1. Deo je međunarodnog projekta	Ne
6.2. Publikovana je kao internet publikacija ili objavljena na internetu	Ne
6.3. Publikovano u časopisu sa SCI liste	Da
6.3. Ostalo	Ne
7. Rešenje je rađeno u okviru projekta Ministarstva nauke i dat je broj projekta ili broj ugovora sa privredom iz kog proizilazi	Da

\* uneti da/ne u prazne kockice

Dato tehničko rešenje:

1. Ispunjava uslove za priznavanje prijavljene kategorije Da
2. Ispunjava uslove za priznavanje kategorije različite od prijavljene.
3. Ne ispunjava uslove za priznavanje tehničkih rešenja.

**ZAKLJUČAK I MIŠLJENJE RECENZENTA DATO U POSEBNOM DOKUMENTU**

Mesto i datum Beograd, 16. 12. 2014.

RECENZENT

dr Željko Kamberović, redovni profesor  
(Ime i prezime, potpis)



**Predmet:** Recenzija Tehničkog rešenja, kategorije M 83 (Novi tehnološki postupak)

**Naziv:** Hidometalurški postupak prerade polimetalčnih Cu-Zn-Pb sulfidnih koncentrata luženjem rastvorom sumporne kiseline i natrijum-nitrata pri standardnom pritisku

**Autori:** dr Miroslav Sokić, dr Branislav Marković, mr Vladislav Matković, prof. dr Nada Štrbac, prof. dr Dragana Živković, Aleksandra Mitovski, dipl. ing., Vaso Manojlović, dipl. ing.

### **Mišljenje recenzenta**

Odlukom Naučnog veća Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Broj 13/25-14, od 30. 09. 2014. god., određen sam za recenzenta tehničkog rešenja pod nazivom “**Hidometalurški postupak prerade polimetalčnih Cu-Zn-Pb sulfidnih koncentrata luženjem rastvorom sumporne kiseline i natrijum-nitrata pri standardnom pritisku**“ koje predstavlja rezultat istraživanja autora u okviru projekta br. 34023 čiju realizaciju finansira Ministarstvo za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije.

Na osnovu analize priloženog materijala od strane autora tehničkog rešenja, Naučnom veću Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina prilažem:

## **MIŠLJENJE**

Tehničko rešenje predstavljeno je na 22 strane i obuhvata 6 tabela, 10 slika i šemu tehnološkog postupka prerade Cu-Zn-Pb sulfidnih koncentrata. Tehničko rešenje je urađeno u skladu sa zahtevima definisanih „Pravilnikom o postupku i načinu vrednovanja i kvantitativnom iskazivanju naučnoistraživačkih rezultata, Sl. Glasnik, RS 38|2008 i Procedure IP19 – Izrada i postupak verifikacije i validacije tehničkih rešenja u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina.

Sadržaj tehnološkog rešenja prikazan je kroz sledeće celine:

### **1. UVOD**

#### **1.1. Predmet i cilj ispitivanja**

#### **1.2. Problem koji se rešava**

### **2. STANJE HIDROMETALURŠKE PRERADE POLIMETALIČNIH RUDA I KONCENTRATA BAKRA U SVETU**

### **3. FUNDAMENTALNE OSNOVE TEHNIČKOG REŠENJA**

### **4. OPIS I OPTIMALNI PARAMETRI TEHNOLOŠKOG POSTUPKA**



#### 4.1. Luženje rastvorom sumporne kiseline i natrijum-nitrata

##### 4.1.1. Karakteristike polimetalnog koncentrata

##### 4.1.2. Optimalni parametri procesa luženja

##### 4.1.3. Karakteristike neizluženih ostataka

#### 4.2. Cementacija

#### 4.3. Šema tehnološkog postupka

### 5. ZAKLJUČAK

#### LITERATURA

U **Uvodu** je ukazano na predmet i cilj tehničkog rešenja, kao i problem koji se tehničkim rešenjem rešava. Predmet i cilj tehničkog rešenja je novi tehnološki postupak hidrometalurške prerade polimetalnih Cu-Zn-Pb sulfidnih koncentrata luženjem rastvorom sumporne kiseline i natrijum-nitrata pri standardnom pritisku. Primena postupka oksidacionog kiselog luženja polimetalnih mineralnih sirovina na standardnom pritisku, uz valorizaciju bakra i cinka iz lužnih rastvora i olova iz čvrstih ostataka luženja dovodi do racionalnijeg i kompleksnijeg korišćenja prirodnih resursa. Preradom sulfidnih sirovina hidrometalurškim postupkom isključuje se stvaranje SO<sub>2</sub> gasa, što je značajno sa aspekta zaštite okoline.

U odeljku **Stanje hidrometalurške prerade polimetalnih ruda i koncentrata bakra u svetu** dat je detaljan osvrt na industrijski primenjene hidrometalurške postupke prerade kompleksnih bakarnih ruda i koncentrata. Procesi su u osnovi podeljeni na sulfatne, hloridne i nitratne. Od hidrometalurških procesa na bazi sulfata, industrijsku primenu su našli sledeći postupci (ili su u fazi implementacije): Mt. Gordon Copper Process, Phelps Dodge Total Pressure Oxidation, Alliance Copper BIO COP™ Process, Oxiana Sepon Copper Process i Anglo American Corporation – University of British Columbia. Komercijalni sulfatno-hloridni postupci dobijanja bakra su Noranda, Cominco Engineering Services Limited (CESL) i PLATSOL Process, hloridni su Cymet i Cyprus i nitratni su NITROX i Sunshine mine odnosno Nitrogen Species Catalysed (NSC).

U odeljku **Fundamentalne osnove tehničkog rešenja** prikazane su i analizirane hemijske reakcije procesa luženja minerala halkopirita, sfalerita, galenita i pirotina prisutnih u ispitivanom koncentratu, uz osvrt na termodinamičku mogućnost njihovog odvijanja. Termodinamička analiza procesa luženja je uključila proračun standardnih Gibsovih energija navedenih reakcija i E-pH dijagrama stabilnosti.

U odeljku **Opis i optimalni parametri tehnološkog postupka** prikazane su karakteristike ispitivanog koncentrata, optimalni parametri procesa luženja i karakteristike lužnih rastvora i neizluženih ostataka. Za eksperimentalna ispitivanja korišćen je polimetalni koncentrat dobijen flotacijom polimetalne rude ležišta "Rudnik". Hemijskom analizom je utvrđeno da koncentrat sadrži 8,92% Cu, 8,79% Zn, 12,66% Pb i 19,07% Fe, a mineraloškom analizom je utvrđena vrsta i sadržaj minerala: halkopirit 25,62%, sfalerit 13,01%, galenit 14,62% i pirotin 15,70%. Jalovina je silikatno-kvarcna i njen sadržaj je 30,57%. Ispitani su i određeni optimalni parametri procesa luženja: temperatura luženja 90°C, brzini mešanja 300 min<sup>-1</sup>, koncentraciji H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.5M, koncentraciji NaNO<sub>3</sub> 0.6M, gustini rastvora 20 g/1.2dm<sup>3</sup> i krupnoći koncentrata 100% -37µm, vreme 240 min. Pri navedenim uslovima izluži se 92.6% bakra, 99.7% Zn i



93.5% Fe. Karakterizacijom rastvora i neizluženih ostataka utvrđeno je da olovo u vidu anglezita i neizluženog galenita zaostaje u neizluženom ostatku, dok bakar, cink i železo tokom luženja prelaze u rastvor. Na osnovu izvršenih kvalitativnih mineraloških analiza utvrđeno je prisustvo pirotina, halkopirita, sfalerita, galenita, anglezita, limonita, elementarnog sumpora i minerala jalovine. Sadržaj sulfidnih minerala se smanjuje, a anglezita i elementarnog sumpora povećava sa porastom stepena izluženja.

U odeljku **Cementacija** prikazani su postupci prečišćavanja rastvora od železa i razdvajanje bakra i cinka iz rastvora postupkom cementacije. Prečišćavanje rastvora od železa vrši se taloženjem trovalentnog železo-hidroksida podešavanjem pH rastvora na 1,5-1,7, koji se filtriranjem odvaja od matičnog rastvora. Cink i bakar se nakon toga razdvajau cementacijom. Kao metal cementator koristi se cink-prah. Pri dodavanju cink praha 10% u višku, temperaturi 50-60°C, vremenu 45-60 minuta i intenzivnom mešanju, taloži se do 98% bakra iz rastvora. Nakon toga, talog se odvaja od rastvora filtriranjem i prerađuje u cilju valorizacije bakra. Rastvor u sebi sadrži samo cink-sulfat i kao takav je pogodan za proizvodnju cinka ili cink-sulfata.

Na bazi izvršenih ispitivanja i optimizacije tehnoloških parametara, definisana je i prikazana tehnološka šema prerade polimetalčnih Cu-Zn-Pb koncentrata hidrometalurškim postupkom luženja sumpornom kielinom i natrijum-nitrata.

Na osnovu analize priloženog tehničkog rešenja, podnosim sledeći

### ZAKLJUČAK

Dokumentacija tehničkog rešenja **“Hidometalurški postupak prerade polimetalčnih Cu-Zn-Pb sulfidnih koncentrata luženjem rastvorom sumporne kiseline i natrijum-nitrata pri standardnom pritisku”** pripremljena je u skladu sa Pravilnikom o postupku i načinu vrednovanja i kvantitativnom iskazivanju naučnoistraživačkih rezultata istraživača, Sl.GI.38/2008, i pruža sve neophodne informacije o oblasti na koju se tehničko rešenje odnosi kao i problem koji se njime rešava.

Na osnovu izloženih argumenata predlažem Naučnom veću Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina Beograd, da tehničko rešenje prihvati i svrsta u kategoriju **M 83 -(Novi tehnološki postupak)**, pomenutog pravilnika.

16. 12. 2014. god.

RECENZENT

dr Željko Kamberović, redovni profesor TMF



Na osnovu člana 25. tačka 2) i 3) Zakona o naučnoistraživačkoj delatnosti i Prilogu 2 Pravilnika o postupku i načinu vrednovanja i kvantitativnom iskazivanju naučnoistraživačkih rezultata istraživača daje se

## MIŠLJENJE o tehničkom rešenju

**Naziv tehničkog rešenja :** Hidometalurški postupak prerade polimetalčnih Cu-Zn-Pb sulfidnih koncentrata luženjem rastvorom sumporne kiseline i natrijum-nitrata pri standardnom pritisku

**Autori:** Miroslav Sokić, Branislav Marković, Vladislav Matković, Nada Štrbac, Dragana Živković, Aleksandra Mitovski, Vaso Manojlović

**Godina:** 2014.

**Prijavljena kategorija:** M83 Novi tehnološki postupak

Pregledom svih priloženih dokaza sam utvrdio da:

1. Rešenje poseduje stručnu komponentu celokupnog i samostalnog rezultata	Da
2. Rešenje ima originalni naučno-istraživački doprinos	Da
3. Rešenje poseduje uredan tehnički elaborat (naslovna strana sa osnovnim podacima, potom elaborat sa opisima, crtežima itd)	Da
3.1. Naveden je korisnik rešenja (naručilac)	Da
3.2. Navedeno je ko je rešenje prihvatio, ko ga primenjuje	Da
3.3. Priložen je dokaz o komercijalizaciji rezultata (korišćenju)	Da
4. Opisan je problem koji se rešava	Da
4.1. Dato je stanje rešenosti tog problema u svetu	Da
4.2. Dato je stanje rešenosti tog problema kod nas	Da
5. Opisane su tehničke karakteristike	Da
6. Za kritičke evaluacije podataka, baza podataka	
6.1. Deo je međunarodnog projekta	Ne
6.2. Publikovana je kao internet publikacija ili objavljena na internetu	Ne
6.3. Publikovano u časopisu sa SCI liste	Da
6.3. Ostalo	Ne
7. Rešenje je rađeno u okviru projekta Ministarstva nauke i dat je broj projekta ili broj ugovora sa privredom iz kog proizilazi	Da

\* uneti da/ne u prazne kockice

Dato tehničko rešenje:

1. Ispunjava uslove za priznavanje prijavljene kategorije Da
2. Ispunjava uslove za priznavanje kategorije različite od prijavljene.
3. Ne ispunjava uslove za priznavanje tehničkih rešenja.

ZAKLJUČAK I MIŠLJENJE RECENZENTA DATO U POSEBNOM DOKUMENTU

Mesto i datum Beograd, 22. 12. 2014.

RECENZENT  
  
dr Duško Minić, redovni profesor  
(Ime i prezime, potpis)



NAUČNOM VEĆU

Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

**Predmet:** Recenzija Tehničkog rešenja

**Kategorija tehničkog rešenja:** M 83 – Novi tehnološki postupak

**Naziv:** „Hidometalurški postupak prerade polimetalčnih Cu-Zn-Pb sulfidnih koncentrata luženjem rastvorom sumporne kiseline i natrijum-nitrata pri standardnom pritisku“

**Projekat iz koga proizilazi tehničko rešenje kao rezultat:** „Razvoj tehnoloških procesa prerade nestandardnih koncentrata bakra u cilju optimizacije emisije zagađujućih materija“ finansiran od strane **Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije**

**Boj projekta:** TR 34023

**Period realizacije:**2011-2014

**Rukovodilac projekta:** dr Nada Štrbac, redovni profesor

**Autori:**

dr Miroslav Sokić, viši naučni saradnik  
dr Branislav Marković, naučni saradnik  
mr Vladislav Matković, istraživač saradnik  
dr Nada Štrbac, redovni profesor  
dr Dragana Živković, redovni profesor  
Aleksandra Mitovski, istraživač saradnik  
Vaso Manojlović, istraživač saradnik

**Mišljenje recenzenta**

Odlukom Naučnog veća Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Broj 13/25-14, od 30. 09. 2014. god., određen sam za recenzenta tehničkog rešenja pod nazivom **“Hidometalurški postupak prerade polimetalčnih Cu-Zn-Pb sulfidnih koncentrata luženjem rastvorom sumporne kiseline i natrijum-nitrata pri standardnom pritisku“** koji predstavlja rezultat projekta br. **TR 34023**, „Razvoj tehnoloških procesa prerade nestandardnih koncentrata bakra u cilju optimizacije emisije zagađujućih materija“, oblast: Materijali i hemijske tehnologije, finansiran od strane MPNTR Republike Srbije u periodu 2011-2014.



Na osnovu analize priloženog materijala od strane autora tehničkog rešenja, Naučnom veću Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina prilažem:

## MIŠLJENJE

Tehničko rešenje predstavljeno je na 22 strane i uključuje 6 tabela, 10 slika i šemu tehnološkog postupka prerade Cu-Zn-Pb sulfidnih koncentrata. Sadrži uvod, stanje hidrometalurške prerade polimetalčnih ruda i koncentrata bakra u svetu, fundamentalne osnove tehničkog rešenja, detaljan opis i optimalne parametre tehnološkog postupka i zaključke.

U uvodnom delu je ukratko prikazan predmet i cilj tehničkog rešenja, ako i problem koji se njime rešava. Predmet tehničkog rešenja je razvoj novog tehnološkog postupka hidrometalurške prerade kompleksnih polimetalčnih Cu-Zn-Pb koncentrata luženjem pri standardnom pritisku, a cilj je dizajniranje, optimizacija i verifikacija parametara tehnološkog postupka. Hidrometalurški postupci su po svojoj prirodi kompleksniji od drugih konvencionalnih metoda i omogućavaju potpunije korišćenje mineralnih sirovina. Njihova primena omogućava preradu siromašnih ruda i koncentrata koji su po sastavu veoma složeni.

Nakon uvodnih razmatranja detaljno su prikazani industrijski primenjeni sulfatni, hloridni i nitratni postupci prerade polimetalčnih bakarnih ruda i koncentrata. Od sulfatnih, industrijsku primenu su našli Mt. Gordon Copper Process, Phelps Dodge Total Pressure Oxidation, Alliance Copper BIOCOP™ Process, Oxiana Sepon Copper Process i Anglo American Corporation – University of British Columbia. Komercijalni sulfatno-hloridni postupci dobijanja bakra su Noranda i CESL, hloridni su Cymet i Cyprus i nitratni NITROX i Sunshine mine odnosno Nitrogen Species Catalysed (NSC).

Termodinamička analiza procesa luženja halkopirita, sfalerita, galenita i pirotina je uključila proračun standardnih Gibsovih energija navedenih reakcija i E-pH dijagrama stabilnosti. Negativne vrednosti promene standardne Gibsove energije  $\Delta G_T$  pokazuju da se sve odvijaju u temperaturnom opsegu 25-100 °C. E-pH dijagrami stabilnosti pokazuju da pod uslovima visokih elektrodnih potencijala i niskih pH vrednosti rastvora, joni  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  egzistiraju u vodenim rastvorima, dok je  $\text{Pb}^{2+}$  u obliku nerastvornog sulfata olova.

Za eksperimentalna ispitivanja korišćen je polimetalčni koncentrat dobijen flotacijom polimetalčne rude ležišta "Rudnik". Pirotin je najzastupljeniji mineral u ležištu. Značajan deo u mineralnoj paragenezi imaju i sfalerit, galenit, halkopirit i arsenopirit. Hemijskom analizom polimetalčnog koncentrata je utvrđeno da sadrži 8,92% Cu, 8,79% Zn, 12,66% Pb i 19,07% Fe. Rendgeno-difrakcionom (RDA) analizom utvrđeno je prisustvo halkopirita, sfalerita, galenita, pirotina i kvarca. Kvalitativnom i kvantitativnom mineraloškom analizom na optičkom mikroskopu određen je mineraloški sastav: halkopirit 25,62%, sfalerit 13,01%, galenit 14,62% i pirotin 15,70%. Monominerali prisutnih sulfida su uglavnom nepravilnog oblika, dimenzija desetak do sto mikrona.

Nakon karakterizacije koncentrata, ispitani su i određeni optimalni parametri procesa luženja i iznose: temperatura luženja 90°C, brzini mešanja 300 min<sup>-1</sup>, koncentraciji H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.5M, koncentraciji NaNO<sub>3</sub> 0.6M, gustini rastvora 20 g/1.2dm<sup>3</sup> i krupnoći koncentrata 100% -37µm, vreme 240 min. Od sulfidnih minerala u ispitivanim



uslovima najstabilniji je halkopirit, potom pirotin, dok je sfalerit najmnje stabilan i najlakše se luži. Tako je pri navedenim optimalnim parametrima luženja, u rastvor prevedeno 92.6% Cu, 99.7% Zn i 93.5% Fe.

Karakterizacijom rastvora i neizluženih ostataka utvrđeno je da olovo u vidu anglezita i neizluženog galenita zaostaje u neizluženom ostatku, dok bakar, cink i železo tokom luženja prelaze u rastvor. Sadržaj sulfidnih minerala u neizluženim ostacima se smanjuje, a anglezita i elementarnog sumpora povećava sa porastom stepena izluženja.

Nakon luženja vrši se prečišćavanje rastvora od železa taloženjem feri-hidroksida uz prethodno dodavanje vodonik-peroksida u cilju oksidacije fero do feri jona. Podešavanjem pH rastvora na 1,5-1,7 dolazi do taloženja feri-hidroksida koji se filtriranjem odvaja od matičnog rastvora.

Razdvajanje bakra i cinka vrši se cementacijom. Pri dodavanju cink praha 10% u višku, temperaturi 50-60°C, vremenu 45-60 minuta i intenzivnom mešanju, taloži se do 98% bakra iz rastvora.

Cementni bakar se odvaja od rastvora filtriranjem i prerađuje se u cilju valorizacije bakra. Rastvor cink-sulfata se dalje prerađuje elektrolizom u cilju proizvodnje cinka ili uparava do cink-sulfata.

Na bazi eksperimentalnih ispitivanja i optimalnih parametara pojedinih faza tehnološkog postupka, prikazana je tehnološka šema prerade polimetalčnih Cu-Zn-Pb koncentrata hidrometalurškim postupkom luženja sumpornom kielinom i natrijum-nitrata.


Na osnovu analize priloženog tehničkog rešenja, podnosim sledeći

### ZAKLJUČAK

Dokumentacija tehničkog rešenja **“Hidrometalurški postupak prerade polimetalčnih Cu-Zn-Pb sulfidnih koncentrata luženjem rastvorom sumporne kiseline i natrijum-nitrata pri standardnom pritisku”** pripremljena je u skladu sa Pravilnikom o postupku i načinu vrednovanja i kvantitativnom iskazivanju naučnoistraživačkih rezultata istraživača, Sl.Gl.38/2008, i pruža sve neophodne informacije o oblasti na koju se tehničko rešenje odnosi kao i problem koji se njime rešava.

Na osnovu izloženih argumenata predlažem Naučnom veću Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina Beograd, da tehničko rešenje prihvati i svrsta u kategoriju **M 83 -(Novi tehnološki postupak)**, pomenutog pravilnika.

22. 12. 2014. god.

RECENZENT  
  
dr Duško Minić, redovni profesor  
FTN Kosovska Mitrovica





„RUDARSKO – TOPIONIČARSKI BASEN BOR“ GRUPA  
 „TOPIONICA I RAFINACIJA BAKRA BOR“  
 DRUŠTVO SA OGRANIČENOM ODGOVORNOŠĆU - U RESTRUKTURIRANJU

Telegram: „TIR“ Bor, Teleks: 19286, Telefaks: 425-380,  
 Telefon: 030/425-576, 421-576, 422-877, 423-171, 435-489

**Predmet:** Dokaz o prihvaćenom i primenjenom tehničkom rešenju pod nazivom “Hidometalurški postupak prerade polimetalčnih Cu-Zn-Pb sulfidnih koncentrata luženjem rastvorom sumporne kiseline i natrijum-nitrata pri standardnom pritisku”

U okviru projekta TR 34023 finansiranog od strane Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije, pod nazivom “Razvoj tehnoloških procesa prerade nestandardnih koncentrata bakra u cilju optimizacije emisije zagadjućih materija“, rukovodilac Prof. dr Nada Štrbac, period 2011-2014. tokom četvrte godine istraživanja, razvijen je novi tehnološki postupak, do koncepcije tehničkog rešenja, pod nazivom:

**“Hidometalurški postupak prerade polimetalčnih Cu-Zn-Pb sulfidnih koncentrata luženjem rastvorom sumporne kiseline i natrijum-nitrata pri standardnom pritisku”**

autora:

Dr Miroslav Sokić, dipl. inž.  
 Dr Branislav Marković, dipl. inž.  
 Mr Vladislav Matković, dipl. inž.  
 Prof. dr Nada Štrbac, dipl. inž.  
 Prof. dr Dragana Živković, dipl. inž.  
 Aleksandra Mitovski, dipl. inž.  
 Vaso Manojlović, dipl. inž.

S obzirom da je osnovna delatnost RTB-TIR Bor metalurška prerada bakronosnih sirovina i proizvodnja bakra, smatramo korisnim sve poslove-projekte koji obrađuju razvoj procesa i tehnologija proizvodnje bakra iz nestandardnih primarnih i tehnogenih sirovina

Imajući ove činjenice u vidu, TIR Topionica i Rafinacija, u svojstvu participanta, je zainteresovana za rezultate projekta TR 34023. Istraživačke aktivnosti na projektu TR 34023 u 2013. godini, pored ostalog rezultirale su i tehničkim rešenjem pod nazivom “**Hidometalurški postupak prerade polimetalčnih Cu-Zn-Pb sulfidnih koncentrata luženjem rastvorom sumporne kiseline i natrijum-nitrata pri standardnom pritisku**“ koje je prihvaćeno i biće implementirano u skladu sa strategijom poslovanja i razvojnim aktivnostima TIR-Topionica Bor.

Imajući u vidu značaj ovakvih istraživanja, smatramo da dalja istraživanja u ovoj oblasti i na ovom projektu treba nastaviti.

Decembra 2014. god.



RTB Bor-Topionica i Rafinacija  
 Direktor, Boban Todorović, dipl. inž. met.



INSTITUT ZA TEHNOLOGIJU NUKLEARNIH I DRUGIH MINERALNIH SIROVINA

ИНСТИТУТ ЗА ТЕХНОЛОГИЈУ НУКЛЕАРНИХ  
И ДРУГИХ МИНЕРАЛНИХ СИРОВИНА

Број 41247

24. 12. 2014. год.

Београд

Булевар Франца Топека бр. 53, код. пош. 11000

**TEHNIČKO RAZVOJNO REŠENJE**

**Hidometalurški postupak prerade polimetaličnih Cu-Zn-Pb  
sulfidnih koncentrata luženjem rastvorom sumporne kiseline  
i natrijum-nitrata pri standardnom pritisku**

**Autori:**

dr Miroslav Sokić, dr Branislav Marković, mr Vladislav Matković,  
prof. dr Nada Štrbac, prof. dr Dragana Živković,  
Aleksandra Mitovski, dipl. ing., Vaso Manojlović, dipl. ing.

**Beograd, 2014.**



NAZIV TEHNIČKOG REŠENJA:

**Hidometalurški postupak prerade polimetalčnih Cu-Zn-Pb sulfidnih koncentrata luženjem rastvorom sumporne kiseline i natrijum-nitrata pri standardnom pritisku**

AUTORI TEHNIČKOG REŠENJA:

**dr Miroslav Sokić, dr Branislav Marković, mr Vladislav Matković, prof. dr Nada Štrbac, prof. dr Dragana Živković, Aleksandra Mitovski, dipl. ing., Vaso Manojlović, dipl. ing.**

PROJEKAT ILI UGOVOR IZ KOGA PROIZILAZI TEHNIČKO REŠENJE:

**Projekat broj TR 34023 pod nazivom „Razvoj tehnoloških procesa prerade nestandardnih koncentrata bakra u cilju optimizacije emisije zagađujućih materija“ (rukovodilac prof. dr Nada Štrbac) koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije u periodu 2011-2014.**

KATEGORIJA TEHNIČKOG REŠENJA: **M83**

Prema Pravilniku o postupku i načinu vrednovanja i kvantitativnom iskazivanju naučno-istraživačkih rezultata istraživača RS i proceduri ITNMS IP 19 „Izrada i postupak verifikacije i validacije tehničkih rešenja“, kategorija tehničkog rešenja M83 jeste „Novo laboratorijsko postrojenje, novo eksperimentalno postrojenje, novi tehnološki postupak (uz dokaz)“. **Ovo tehničko rešenje je novi tehnološki postupak.**

NAZIV MATIČNOG ODBORA Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije kompetentnog za donošenje odluke o verifikaciji i validaciji tehničkog rešenja:

**Matični odbor za materijale i hemijske tehnologije**

RECENZENTI TEHNIČKOG REŠENJA:

**Prof. dr Željko Kamberović, redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu**

**Prof. dr. Duško Minić, redovni profesor Fakulteta tehničkih nauka Kosovska Mitrovica Univerziteta u Beogradu**

KORISNIK TEHNIČKOG REŠENJA:

**RTB Bor Topionica i rafinacija**

GODINA IZRADE: **2014.**

**SADRŽAJ**

<b>1. UVOD</b>	<b>4</b>
1.1. Predmet i cilj ispitivanja	4
1.2. Problem koji se rešava	4
<b>2. STANJE HIDROMETALURŠKE PRERADE POLIMETALIČNIH RUDA I KONCENTRATA BAKRA U SVETU</b>	<b>5</b>
<b>3. FUNDAMENTALNE OSNOVE TEHNIČKOG REŠENJA</b>	<b>9</b>
<b>4. OPIS I OPTIMALNI PARAMETRI TEHNOLOŠKOG POSTUPKA</b>	<b>10</b>
4.1. Luženje rastvorom sumporne kiselina i natrijum-nitrata	11
4.1.1. Karakteristike polimetalnog koncentrata	11
4.1.2. Optimalni parametri procesa luženja	13
4.1.3. Karakteristike neizluženih ostataka	15
4.2. Cementacija	18
4.3. Šema tehnološkog postupka	19
<b>5. ZAKLJUČAK</b>	<b>20</b>
<b>LITERATURA</b>	<b>21</b>



## 1. UVOD

U skladu sa Prilogom 2 Pravilnika o postupku i načinu vrednovanja i kvantitativnom iskazivanju naučno-istraživačkih rezultata istraživača i institutske procedure IP 19 o Izradi i postupku verifikacije i validacije tehničkih rešenja, tehničko rešenje sadrži predmet i cilj ispitivanja, problem koji se tehničkim rešenjem rešava, stanje rešenosti tog problema u svetu, fundamentalne osnove tehničkog rešenja, detaljan opis sa karakteristikama, zaključak i literaturu.

### 1.1. Predmet i cilj ispitivanja

Predmet tehničkog rešenja je razvoj novog tehnološkog postupka hidrometalurške prerade kompleksnih polimetalnih Cu-Zn-Pb sulfidnih koncentrata luženjem pri standardnom pritisku. Dosadašnji rezultati i naučna dostignuća u istraživanju procesa oksidacionog luženja sulfidnih ruda i koncentrata uglavnom se odnose na ispitivanja primene rastvora feri-sulfata, hlorovodonične kiseline i hlorida, sumporne kiseline i različitih oksidansa i azotne kiseline i nitrata na mogućnosti uspešne prerade ovakvih sirovina. Nakon detaljnog uvida u procesne mogućnosti prerade, za ispitivanja mogućnosti primene odabran je postupak luženja sulfidnih koncentrata rastvorom sumporne kiseline u prisustvu natrijum-nitrata u ulozi oksidansa.

Cilj ispitivanja je dizajniranje, optimizacija i verifikacija parametara tehnološkog postupka. Primena hidrometalurškog postupka prerade polimetalnih Cu-Zn-Pb sulfidnih koncentrata luženjem rastvorom sumporne kiseline i natrijum-nitrata pri standardnom pritisku, uz valorizaciju bakra i cinka iz lužnih rastvora i olova iz čvrstih ostataka luženja dovodi do racionalnijeg i kompleksnijeg korišćenja prirodnih resursa. Preradom sulfidnih sirovina hidrometalurškim postupkom isključuje se stvaranje SO<sub>2</sub> gasa, što je značajno sa aspekta zaštite okoline.

### 1.2. Problem koji se rešava

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

Proučavanje tehnoloških postupaka za korišćenje novih nestandardnih sirovina sa niskim sadržajem metala i pronalaženja mogućnosti njihove prerade, uz poštovanje rigoroznih ekoloških propisa, ubraja se u aktuelne probleme ekstraktivne metalurgije razvijenih zemalja. Jedan deo ovih ruda predstavljaju polimetalne rude iz kojih često nije moguće, postupcima pripreme mineralnih sirovina, dobiti selektivne koncentrate zadovoljavajućeg sastava za dalju metaluršku preradu. Razlog za to je prisustvo većeg broja korisnih minerala sitnozrne strukture u rudi i njihovih kompleksnih međusobnih odnosa i bliskih fizičko-hemijskih osobina. Takođe, korisni minerali su u asocijacijama sa mineralima jalovine na razne načine. Tipičan primer ovakvih sirovina su sulfidne rude bakra u čiji sastav ulaze sulfidi teških metala (Fe, Zn, Pb, Ni), plemenitih metala (Ag, Au, Pt) i minerali jalovine (CaO, MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Zbog činjenice da su oksidne rude bakra iscrpljene i ima ih veoma malo, obično u vidu



gornjih slojeva sulfidnih ruda, danas se preko 90% svetske proizvodnje bakra bazira na preradi sulfidnih ruda.

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

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

Bakar je prvi metal koji je izdvojen u industrijskim razmerama iz vodenih rastvora, pri čemu je bakar iz rastvora dobijan cementacijom sa železom. Danas hidrometalurške metode čine osnovu pri dobijanju aluminijuma, magnezijuma, cinka i zlata, a isto tako i pri dobijanju oksida urana, vanadijuma i dr.

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

## **2. STANJE HIDROMETALURŠKE PRERADE POLIMETALIČNIH RUDA I KONCENTRATA BAKRA U SVETU**

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

Proces luženja metala iz njihovih ruda i koncentrata bazira se na njihovom prevođenju u vodeni rastvor odgovarajućim reagensima za luženje. Kao reagensi za luženje koriste se rastvori soli, kiselina, baze i različita oksidaciona sredstva u različitim kombinacijama. Izbor reagensa za luženje zavisi od polazne rude i koncentrata, tj. oblasti stabilnosti jona značajnih za proces luženja u izabranom sistemu. Najvažniji kriterijumi pri izboru reagensa su cena, selektivnost, rastvorljivost, agresivnost prema opremi, mogućnost regeneracije i dr.

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

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

Procesi su u osnovi podeljeni na sulfatne, hloridne i nitratne. Hemijsko ili biološko luženje sulfatnim rastvorima se može izvoditi na normalnom i povišenom pritisku. Od hidrometalurških procesa na bazi sulfata, industrijsku primenu su našli sledeći postupci (ili su u fazi implementacije): Mt. Gordon Copper Process [1,2], Phelps Dodge Total Pressure Oxidation [3-5], Alliance Copper BIOCOP<sup>TM</sup> Process [6-7], Oxiana Sepon Copper Process [8] i Anglo American Corporation – University of British Columbia [9-10]. Phelps Dodge



proces je nedavno doživeo ekspanziju pri preradi bakarnih koncentrata u Arizoni. Komercijalni sulfatno-hloridni postupci dobijanja bakra su Noranda [11, 12], Cominco Engineering Services Limited (CESL) [10, 13] i PLATSOL [14] Process, hloridni su Cymet [15] i Cyprus [16] i nitratni su NITROX [17] i Sunshine mine [18,19] odnosno Nitrogen Species Catalysed (NSC) [20,21].

### ***Sulfatni procesi***

***Mt. Gordon Copper Proces*** [1,2] je razvijen za preradu halkozinskih ruda u Zapadnoj Australiji. Proces se izvodi u autoklavu na niskim temperaturama direktno iz rude. Flotacija rude u cilju proizvodnje bogatog koncentrata nije bila uspešna zbog veoma složene asocijacije između halkozina i piritita u rudi. Luženje na gomili je odbačeno zbog očekivanog lošijeg izluženja bakra u podeđenju sa agitacionim luženjem i zbog oksidacije piritita koji rezultira stvaranjem viška kiseline, kao i luženje feri-sulfatom na atmosferskom pritisku zbog nemogućnosti regeneracije feri-sulfata.

U ovom procesu halkozin se najpre prevodi u kovelin, a on potom prevodi u bakar-sulfat i elementarni sumpor. Feri jon se regeneriše kiseonikom u autoklavu. Ostali minerali bakra se mogu, takođe, lužiti rastvorom feri-sulfata u prisustvu kiseonika u autoklavu. Pirit se, pri ovim uslovima luži 2-3%. Lužni rastvor bakar-sulfata se prerađuje solvent ekstrakcijom i elektrolizom. Filtracija pre luženja je važna radi održavanja balansa vode koja kruži u procesu i izbegavanja prekomernog razblaženja lužnih rastvora.

Proces luženja je egzoterman, tako da reakcija u autoklavu počinje na 77-80°C a završava se pri temperaturi 85-90°C. Ukupan pritisak iznosi 7,7 bara, a parcijalni pritisak kiseonika 4,2 bara. Mt. Gordon postrojenje je zatvoreno 2004 god zbog promene tipa rude.

***Total pressure oxidation process*** [3-5] koristi visoku temperaturu i pritisak i oksidacione uslove u cilju oksidacije svih sulfidnih minerala do sulfata i sumporne kiseline. Železo se u procesu taloži kao hematit. Total pressure oxidation postrojenja su korišćena u USA pedesetih godina za izvlačenje bakra, kobalta i nikla iz kompleksnih ruda, tako da se ova tehnologija ne smatra novom. Uspešan je za halkopiritne koncentrate.

Placer Dome u saradnji sa University of British Columbia su takođe ispitivali luženje halkopiritnih koncentrata luženjem na visokim temperaturama sa kiseonikom u autoklavu, i nakon toga cijanizaciju čvrstog ostatka radi ekstrakcije zlata. Primese Sb, As, Bi, Se i Te ostaju u ostacima luženja, a Hg prelazi u rastvor. Kao rezultat ispitivanja Placer Dome je instalisao postrojenja u Porgeri i Campbellu, pri čemu oba i danas rade.

Phelps Dodge je revitalizovan i primenjan u širem smislu kao total pressure oxidation na Bagdad postrojenju u Arizoni 2003. godine, gde se može proizvesti 16 000 tona bakra iz koncentrata. U junu 2005. godine ista kompanija je projektovala i najavila gradnju postrojenja u Morenci Mine kapaciteta 235 000 tona bakra.

Isprani talog se neutrališe krečom u četiri stupnja. Ukoliko su prisutni plemeniti metali u koncentratu, neutralisani čvrsti ostatak se luži cijanidima u cilju izdvajanja zlata.

Total pressure oxidation process je pogodan za primenu jer kiselina nastala u procesu u autoklavu može da se koristi. Proces može biti primenjen na postrojenju velikog kapaciteta. Ovaj process se može tretirati kao potvrđena tehnologija.

***BIOCOP™ process*** [6-7] je usavršila BHP Billiton grupa za biotehnologije u Johaneshurgu. Proces bazira na primeni termofilnih bakterija za oksidaciju i luženje bakra iz sulfidnih koncentrata. Termofilne bakterije oksidišu sulfidne minerale do sulfata i sumporne kiseline pri temperaturi 65-80°C.

Osnovne karakteristike BIOCOP™ procesa su:



- Kiseonik se koristi za bioluženje i neophodno ga je obezbediti za nesmetano odvijanje procesa. Nekada je bioluženje zlata izvođeno sa prođuvavanjem vazduha.
- Neophodna je kontrola pH kako tokom procesa ne bi pala na suviše nisku vrednost
- Arsen se može ukloniti u posebnoj fazi u vidu čvrstog ostatka i može se deponovati.
- Bakar se može izvlačiti solvent ekstrakcijom i elektrolizom. Višak kiseline se može koristiti za luženje na gomilama.

Alliance Copper joint venture group je primenio process u Čileu. Izgrađeno je postrojenje kapaciteta 20 000 t/godišnje bakra za preradu koncentrata sa povišenim sadržajem arsena.

BIOCOP™ process je sličan Total pressure oxidation process u kom se visok stepen ekstrakcije bakra do sulfata postiže jakim oksidacionim uslovima. Glavna razlika je u mogućnosti korišćenja kiseline posle solvent ekstrakcije. Kod biološkog luženja deo kiseline se neutrališe u dva supnja dodavanjem krečnjaka u pulpu. Neutralizacija povećava troškove proizvodnje i smanjuje količinu slobodne kiseline koja kruži u procesu. Ipak, bioluženje je favorizovano u odnosu na luženje pod pritiskom. Uspešnim radom Alliance Copper projekta u Čileu, tehnologija je potvrđena. Biološko luženje bakarnih koncentrata se sada smatra potvrđenom i sigurnom tehnologijom.

*The Sepon Copper Process* [8] je razvijen za dobijanje bakra iz kompleksnih Sepon ležišta u Laosu. Bakar je uglavnom prisutan kao halkozin sa piritom i velikim sadržajem gline. Tehnološka šema uključuje luženje feri-sulfatom pri atmosferskom pritisku, ispiranje čvrstog ostatka luženja i njegovu flotaciju. Ključni razvoj u tehnologiji smatra se autoklavni tretman flotiranog koncentrata pirita i elementarnog sumpora. Tokom autokalavnog luženja pirita nastaje feri-sulfat (za razliku od Total pressure oxidation process gde se stvara hematit) koji se koristi za luženje bakarnog koncentrata na atmosferskom pritisku.

Druga prednost Sepon procesa je mogućnost iskorišćenja zaostalih minerala bakra u piritnom koncentratu koji se nisu izlužili pri atmosferskom luženju. Time se povećava iskorišćenje bakra iz Sepon rude. Sepon postrojenje je uspešno startovalo u martu 2005 sa kapacitetom od 60 000 t Cu godišnje. Autoklavna oksidacija pirita i sumpora obezbeđuje celokupnu količinu kiseline, feri-sulfata i toplote za atmosfersko luženje bakra.

*The Anglo American Corp./University of British Columbia (AAC/UBC) Copper Process* [9-10] je proces autokalavnog luženja halkopiritnih koncentrata na srednjim temperaturama. Koncentrat krupnoće 5-20 $\mu$ m luži se pri umerenom pritisku na temperaturi 150°C u kiselo-sulfatnom sistemu. U rastvor se dodaje neka površinski aktivna supstanca koja sprečava pasivizaciju halkopirita taloženjem stopljenog sumpora. Bakar se dobija solvent ekstrakcijom i elektrolizom u vidu kvalitetne katode. Proces se odlikuje visokom ekstrakcijom bakra, formiranjem hematita ili jarosita i elementarnog sumpora kao dominantnog produkta reakcije.

AAC/UBC Copper Process je nedavno potvrđen na poluindustrijskom postrojenju. Zlato se dobija iz ostataka luženja direktno cijanizacijom. Izluženje bakra i cinka je oko 95%, 60% sulfidnog sumpora se oksidiše do elementarnog oblika pri 150°C i vremenu od 2 sata. Prisustvo površinski aktivnih materija ne utiče na ekstrakciju bakra tokom solvent ekstrakcije jer se iste raspadaju u procesu luženja u autoklavu. Ekstrakcija zlata dostiže 80%. Proces je spreman za industrijsku primenu i očekuje se da bude visokokonkurentan u poređenju sa drugim hidrometalurškim postupcima dobijanja bakra.



### ***Sulfatno-hloridni procesi***

Uticajem dodatka hloridnih jona u kiselo sulfatni rastvor za luženje halkopirita na umerenim temperaturama u autoklavu prvi su se bavili u *Norandi* sedamdesetih godina [11, 12]. Dobili su izluženje bakra do 99% na 130-145°C uz kontrolisan dodatak male količine kiseline radi taloženja bakra u obliku bazne sulfo soli ( $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ ). Nakon toga sledi rastvaranje bazne sulfo soli bakra luženjem istrošenim elektrolitom sa pH 2,5 pri normalnom pritisku. Zaoslali talog je ponovo lužen jakom kiselinom u prisustvu natrijumovih jona radi prevođenja hematita u jarosit i oslobađanja eventualno zaostalog bakra u hematitu.

*CESL Process* je sličan Noranda Antlerite Process-u za luženje halkopiritnih koncentrata [10, 13]. Pri temperaturi od 150°C, uz dodatak hlorida kao katalizatora mogu se lužiti koncentracije krupnoće oko 45µm. Kao i kod Noranda procesa, bakar se taloži kao bazna sulfo so i dalje prerađuje na isti način. Zbog upotrebe krupnijeg koncentrata radi efikasnijeg luženja u rastvor se dodaju površinski aktivne supstance koje sprečavaju aglomeraciju neizluženih sulfida stopljenim sumporom. U poređenju sa klasičnim pirometalurškim postupkom dobijanja bakra, troškovi proizvodnje CESL procesom su skoro duplo niži. Zbog toga je CVRD kompanija 2004. godine najavila izgradnju poluindustrijskog postrojenja kapaciteta 10000 tona bakra godišnje po CESL tehnologiji. Nakon potvrde rada ovog postrojenja ista kompanija planira izgradnju industrijskog postrojenja kapaciteta 250 000 t bakra iz različitih bakarnih koncentrata (lokalitet Carajas).

### ***Hloridni procesi***

Od hloridnih procesa prerade halkopiritnih koncentrata značajni su Cymet, Cyprus i Outocumpu Proces, mada nijedan od njih nije primenjen u industrijskom obimu. Razlozi za to su velika agresivnost hlorida i otežano izvlačenje bakra iz hloridnih rastvora. Cymet proces se izvodi na temperaturi 80-100°C, luženje se vrši feri-hloridom, a kao finalni proizvod dobija bakarni prah [15]. Ciprus proces se, pak, izvodi u dva stupnja, luženjem smešom feri-hloridnog i bakar-hloridnog rastvora pri istoj temperaturi [16].

### ***Nitratni procesi***

*NITROX proces* [17] je razvijen za ekstrakciju zlata iz refraktarnih piritnih i arsenopiritnih ruda i izvodi se luženjem rude u ključaloj azotnoj kiselini. Pirit i arsenopirit se rastvaraju veoma brzo u vrućoj azotnoj kiselini, zlato i elementarni sumpor ostaju u neizluženom ostatku, a nastali NO se oksidiše na vazduhu ili u reaktoru do  $\text{NO}_2$ , koji se rastvara u vodi i stvara  $\text{HNO}_3$ , čime je NITROX proces zaokružen. Glavni problem je stvaranje sulfata, što dodatno poskupljuje proces. Stvaranje sulfata se može umanjiti postepenim dodavanjem male količine azotne kiseline, održavajući, na taj način, njenu koncentraciju konstantno niskom.

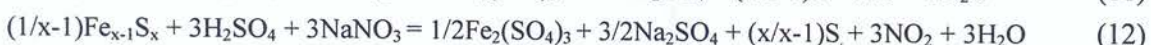
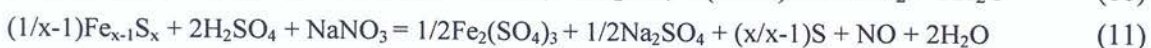
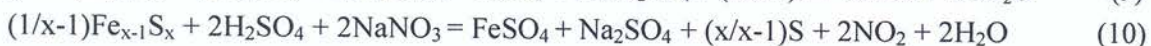
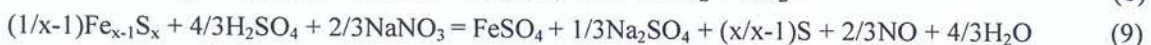
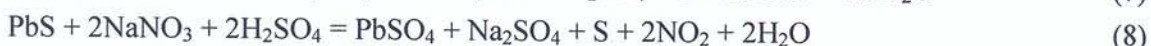
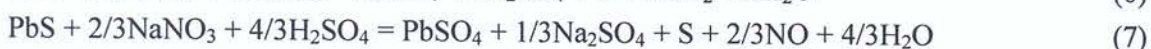
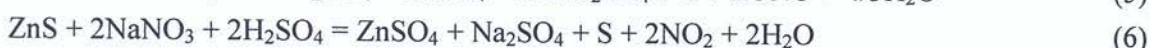
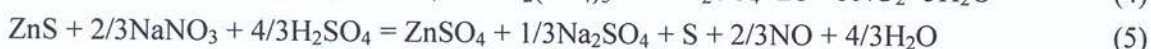
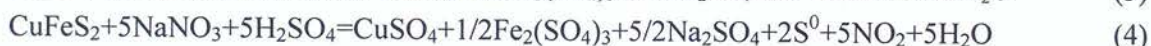
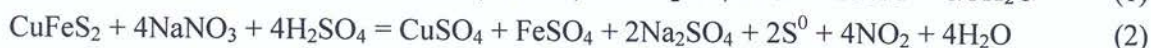
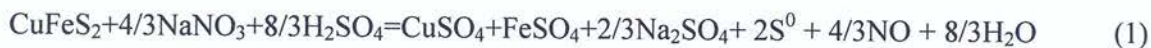
Kompanija "Sunshine Mine" Kellogg, Idaho za luženje Ag-Cu-Fe sulfidnog koncentrata koristi mešavinu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{HNO}_3$  [18-19]. Proces se izvodi u autoklavu na 155°C i pritisku od 710 kPa, pri čemu se Cu i Ag rastvaraju, a sulfidni sumpor se oksiduje do elementarnog oblika. U ovom slučaju azotna kiselina poboljšava rastvaranje sulfidnih minerala i luženje nitratno-sulfatnim rastvorom se pokazalo kao uspešno. Bakar se iz rastvora izdvaja solvent ekstrakcijom, železo taloži u obliku jarosita, a azotna kiselina regeneriše kroz  $\text{NO}_x$  gasove. Regeneracija azotne kiseline vrši se oksidacijom NO gasa i njegovim rastvaranjem u vodi.



*Nitrogen species catalysed (NSC)* tehnologija predstavlja poboljšanu Sunshine Pressure Leach tehnologiju [20-21]. Poboljšanje se ogleda u dodavanju male količine nitritnog jona koji u prisustvu kiseonika deluje katalitički na rastvaranje sulfida.

### 3. FUNDAMENTALNE OSNOVE TEHNIČKOG REŠENJA

Na osnovu literaturnog pregleda ponašanja sulfidnih minerala u oksidaciono-kiselim sredinama [22-30], karakterizacije ispitivanog polimetaličnog koncentrata i čvrstih ostataka luženja, pretpostavljene i analizirane su sledeće hemijske reakcije luženja halkopirita, sfalerita, galenita i pirotina rastvorom sumporne kiseline u prisustvu natrijumnitrata:



Termodinamička analiza procesa luženja je uključila proračun standardnih Gibsovih energija navedenih reakcija i E-pH dijagrama stabilnosti. U cilju određivanja verovatnoće i prioriteta odigravanja reakcija (1) - (12), određene su Gibsove energije reakcija na 25 °C do 90 °C i prikazane u tabeli 1. HSC Chemistry softver i njegova baza podataka termodinamičkih veličina je korišćena za proračun standardne Gibsove energije i konstrukciju E-pH dijagrama stabilnosti.

Tabela 1. Vrednosti promene standardne Gibsove energije ispitivanih reakcija u sistemu polimetalični koncentrat-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O na temperaturama 25 °C i 80 °C

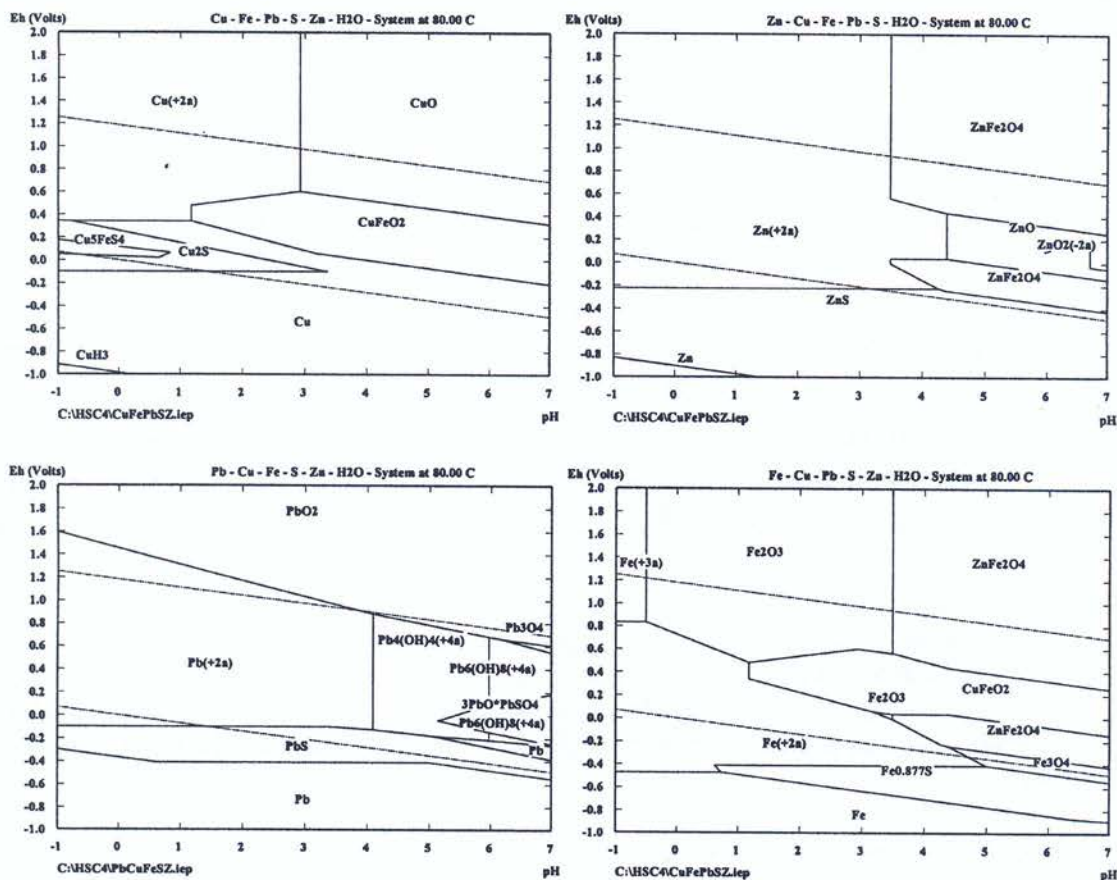
Jednačina	$\Delta G^{\circ}_{298}$ (kJ/mol)	$\Delta G^{\circ}_{363}$ (kJ/mol)	Jednačina	$\Delta G^{\circ}_{298}$ (kJ/mol)	$\Delta G^{\circ}_{363}$ (kJ/mol)
(1)	-330.978	-341.369	(7)	-236.464	-241.964
(2)	-352.302	-391.600	(8)	-247.126	-267.079
(3)	-396.085	-408.423	(9)	-235.312	-240.721
(4)	-422.741	-471.211	(10)	-245.974	-265.836
(5)	-191.784	-196.993	(11)	-300.420	-307.775
(6)	-202.446	-222.108	(12)	-316.413	-345.448

Negativne vrednosti promene standardne Gibsove energije  $\Delta G_T$  za reakcije (1)-(12) pokazuju da su sve termodinamički moguće i da se odvijaju pri standardnom pritisku i



temperaturnom opsegu od 25-100 °C. Veća negativna vrednost  $\Delta G_T$  reakcije (2) nego reakcije (1) ukazuje da je njeno odvijanje sa termodinamičkog aspekta verovatnije. Odnos NO i NO<sub>2</sub> u gasovitim produktima, kao i odnos elementarnog sumpora i sulfata nastalih oksidacijom sulfidnog sumpora tokom luženja zavise od koncentracije nitratnog jona [31]. Na povišenim temperaturama fero-sulfat je stabilan u prisustvu nitratnog jona i veoma slabo se oksidiše do feri-sulfata [32].

E - pH dijagrami pokazuju termodinamičku stabilnost faza u vodenom rastvoru u zavisnosti od elektrohemijskog potencijala i pH vrednosti rastvora. E-pH dijagrami ponašanja bakra, cinka, olova i železa u sistemu Cu-Zn-Pb-Fe-S-H<sub>2</sub>O prikazani su na slici 1.



Slika 1. E-pH dijagrami za Cu, Zn, Pb i Fe u sistemu Cu-Zn-Pb-Fe-S-H-O na 80 °C

Sa slike 1 se može zaključiti da se bakar, cink, olovo i železo luže iz njihovih minerala pri niskim pH vrednostima rastvora i datim oksidacionim uslovima. Pod ovim uslovima visokih elektrodnih potencijala i niskih pH vrednosti rastvora, joni Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> i Fe<sup>3+</sup> egzistiraju u vodenim rastvorima, dok je Pb<sup>2+</sup> u obliku nerastvornog sulfata olova i egzistira u nerastvornom ostatku. Sa povećanjem temperature smanjuje se termodinamička mogućnost pojave Fe<sup>3+</sup> jona u sistemu.

#### 4. OPIS I OPTIMALNI PARAMETRI TEHNOLOŠKOG POSTUPKA

Za eksperimentalna ispitivanja korišćen je polimetalni koncentrat dobijen flotacijom polimetalne rude ležišta "Rudnik". Polimetalno ležište "Rudnik" je najveće i najdetaljnije

istraženo ležište u Šumadijskoj zoni. Kao korisne komponente u rudi javljaju se olovo, cink, bakar, srebro i bizmut. Sadržaj olova i cinka je promenljiv i varira u širokim granicama u okviru jednog rudnog tela. Rudna tela u kontaktolitima sadrže najčešće oko 4% olova i cinka zajedno, do 0,5% Cu, srebra ispod 150 ppm i bizmuta do 450 ppm.

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

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

- analitička,
- metoda rentgenske difrakcije (XRD),
- metoda termogravimetrijske (TG) i diferencijalno termičke analize (DTA) i
- metoda optičke mikroskopije.

#### 4.1. Luženje rastvorom sumporne kiselina i natrijum-nitrata

Ispitivanje parametara luženja polimetalnog koncentrata u sistemu  $H_2SO_4-NaNO_3-H_2O$  je obuhvatilo ispitivanje uticaja temperature i vremena luženja na izluženje bakra, cinka i železa. Optimalne vrednosti ostalih radnih parametara su ispitane za polimetalni koncentrat značajno bogatiji na halkopiritu (oko 70%) i njihove optimalne vrednosti su: brzina mešanja  $300\text{ min}^{-1}$ , koncentracija  $H_2SO_4$   $1,5\text{ mol/dm}^3$ , koncentracija  $NaNO_3$   $0,6\text{ mol/dm}^3$ , veličina čestica  $-37\mu\text{m}$ , i gustina  $20\text{ g koncentrata/1,2dm}^3$  rastvora [26],.

##### 4.1.1. Karakteristike polimetalnog koncentrata

Radi što boljeg sagledavanja karakteristika polimetalnog koncentrata određen je hemijski sastav, izvršena granulometrijska i XRD analiza i kvalitativna i kvantitativna mineraloška analiza primenom optičke mikroskopije. Hemijski sastav koncentrata prikazan je u tabeli 2.

Tabela 2. Hemijski sastav polimetalnog koncentrata iz flotacije "Rudnik"

Cu	Zn	Pb	Fe	S	Bi
8.92%	8.79%	12.66%	19.07%	21.02%	0.083%
Sb	Cd	As	Ag	Au	
0.012%	0.065%	0.034%	0.021%	0.0006%	

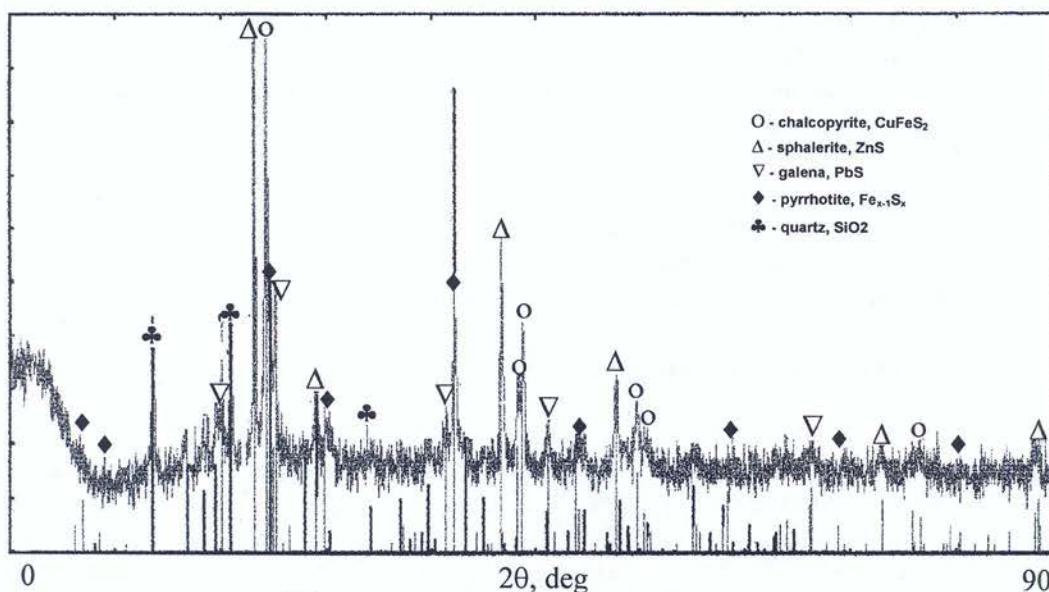
Radi određivanja granulometrijskog sastava koncentrata isti su prosejani mokrim postupkom kroz standardno sito otvora  $37\mu\text{m}$ , a potom krupna frakcija suvo prosejana kroz sita otvora  $50\mu\text{m}$  i  $75\mu\text{m}$ . U tabeli 3 prikazan je granulometrijski sastav koncentrata.

Tabela 3. Granulometrijski sastav koncentrata

Klasa, $\mu\text{m}$	Maseni udeo, %	Masa kumulativno
+ 75	9,4	9,4
- 75 + 50	16,4	25,8
- 50 + 37	21,8	47,6
- 37	52,4	100



Rendgeno-difrakciona (RDA) analiza korišćena je u cilju određivanja faznog sastava polimetalnog koncentrata. Na slici 2 prikazan je njegov rendgenogram. Utvrđeno je prisustvo halkopirita, svalerita, galenita, pirotina i kvarca.



Slika 2. XRD polimetalnog koncentrata

XRD analiza uzorka pokazuje prisustvo halkopirita, sfalerita, galenita, pirotina i kvarca u koncentratu.

Mineraloška ispitivanja urađena su na uzorku koncentrata, i to kvalitativna i kvantitativna mineraloška analiza u celom uzorku. Korekcija kvantitativne analize rađena je pomoću hemijske analize na Cu, Zn i Pb. Za mikroskopska ispitivanja rudni preparati su rađeni u pleksiglasu, sa nanošenjem uzorka srednje gustine i površine preparata od  $2.2\text{cm}^2$ .

Mineralni sastav, određen kvalitativnom i kvantitativnom mineraloškom analizom, prikazan je u tabeli 4.

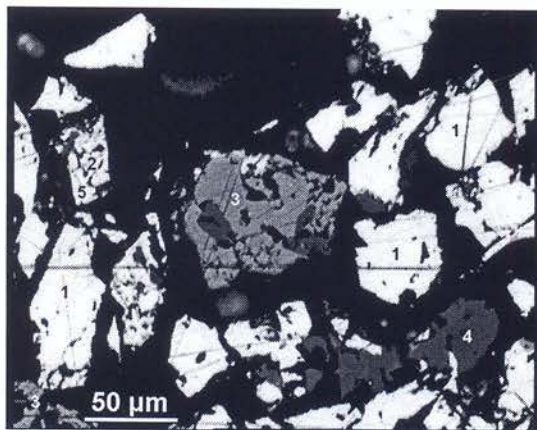
Tabela 4. Mineralni sastav polimetalnog koncentrata iz flotacije "Rudnik"

<b>Mineralni sastav (u %)</b>	
<i>Broj zrna za analizu</i>	859
<i>halkopirit</i>	25.62
<i>sfalerit</i>	13.01
<i>galenit</i>	14.62
<i>pirotin</i>	15.70
<i>markasit</i>	0.25
<i>arsenopirit</i>	0.15
<i>sulfosoli Pb-Bi</i>	0.07
<i>kovelin</i>	0.02
<i>samorodni bizmut</i>	0.04
<i>tetraedrit</i>	0.03
<i>limonit</i>	0.03
<i>jalovina</i>	30.47
<b>total:</b>	<b>100.00</b>



Sadržaj sulfidne mase u celom uzorku iznosi 69.5%, u kojoj se oko 60.9% sulfidnih zrna javlja kao slobodno.

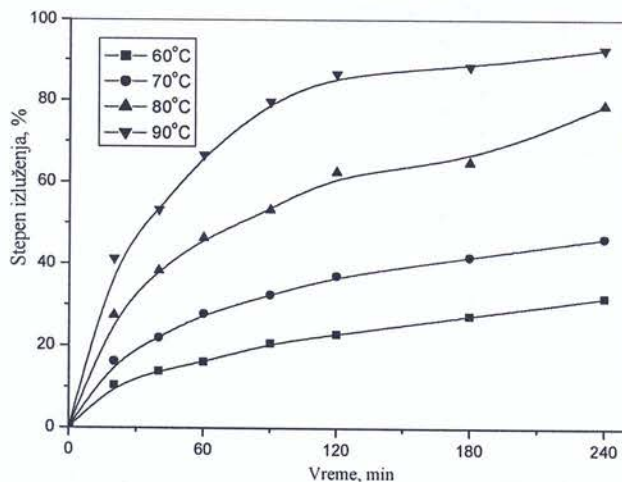
U cilju sagledavanja međusobnih odnosa minerala prisutnih u koncentratu, na slici 3 je prikazana mikrofotografija pripremljenog uzorka. Monominerali prisutnih sulfida su uglavnom nepravilnog oblika, dimenzija desetak do sto mikrona. Pored monomineralnih sulfida, javljaju se i složeniji oblici u vidu prostih i složenih sraslaca. Kombinacije mogu biti raznovrsne. Osim što prisutni korisni minerali međusobno srastaju, isti često kompleksno srastaju i sa mineralima jalovine, uglavnom kvarcom.



Slika 3. Mikrofotografija uzorka polimetalnog koncentrata: 1-halkopirit, 2-pirit, 3-sfalerit, 4-kvarc i 5-galenit

#### 4.1.2. Optimalni parametri procesa luženja

Uticaj temperature i vremena luženja na stepen izluženja bakra, cinka i železa iz polimetalnog koncentrata ispitan je pri temperaturama 60, 70, 80 i 90°C i vremenskom intervalu 0-240 min, pri krupnoći čestica koncentrata 100% -37 μm, brzini mešanja 300 o/min, koncentraciji H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.5M, koncentraciji NaNO<sub>3</sub> 0.6M i odnosu faza 20 g/1.2dm<sup>3</sup>. Izluženja bakra dobijena u navedenim uslovima prikazana su slici 4.

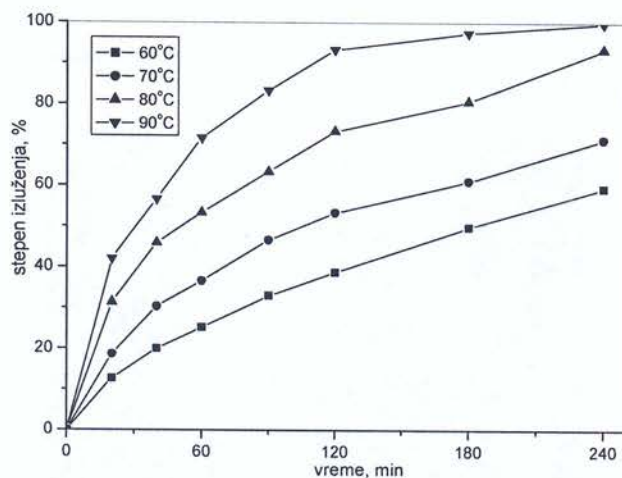


Slika 4. Uticaj temperature i vremena na stepen izluženja bakra



Temperatura ima veliki uticaj na izluženje bakra pri čemu brzina luženja raste sa porastom temperature. Povećanjem temperature od 60 do 90°C izluženje se povećava sa 31.76% na 92.62% pri luženju od 4 časa.

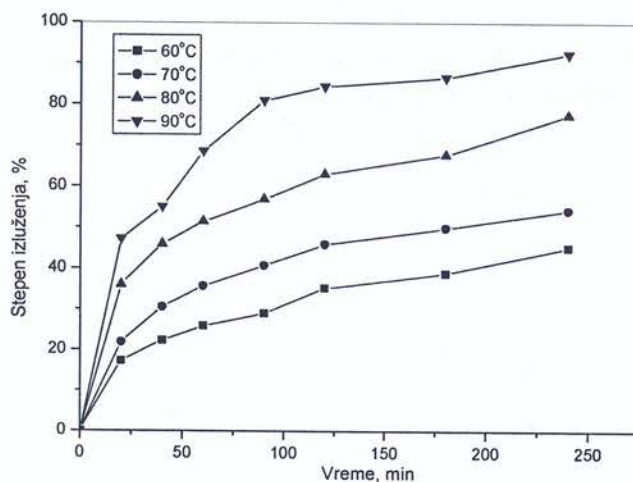
Izluženja cinka su ispitana pri istim uslovima kao i izluženja bakra i prikazana su na slici 5.



Slika 5. Uticaj temperature i vremena na stepen izluženja cinka

Porast temperature značajno utiče na porast izluženja cinka. Povećanjem temperature od 60 do 90°C izluženje se povećava sa 59.40% na 99.83% pri luženju od 4 časa. Izluženje cinka je znatno veće u poređenju sa izluženjem bakra pri istim uslovima luženja. Dobijeni rezultati potvrđuju da je halkopirit znatno stabilniji mineral od sfalerita i da se teže luži.

Izluženja železa dobijena su pri istim uslovima kao i izluženja bakra i cinka i prikazana na slici 6.



Slika 6. Uticaj temperature i vremena na stepen izluženja železa

Porast temperature značajno utiče na porast izluženja železa. Povećanjem temperature od 60 do 90°C izluženje se povećava sa 45.25% na 92.50% pri luženju od 4 časa. Izluženje železa uglavnom prati izluženja bakra jer je u koncentratu železo najvećim delom vezano sa

bakrom u halkopiritu. Nešto veće izluženje železa u poređenju sa bakrom rezultat je manje stabilnosti pirotina u poređenju sa halkopiritom.

#### 4.1.3. Karakteristike neizluženih ostataka

Karakterizacija čvrstih ostataka luženja polimetaličnog koncentrata rastvorom sumporne kiseline i natrijum-nitrata izvršena je analizom hemijskog i faznog sastava. Analiza faznog sastava je obuhvatila XRD, TG i DTA analizu kao i optičku i elektronsku mikroskopiju sa EDAX u cilju fazne karakterizacije mikrokonstituenata.

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

**1. uzorak I/1**, dobijen pri sledećim radnim uslovima:  $t = 60^{\circ}\text{C}$ , brzini mešanja  $300 \text{ min}^{-1}$ , koncentraciji  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.5M, koncentraciji  $\text{NaNO}_3$  0.6M, gustini rastvora  $20 \text{ g}/1.2\text{dm}^3$ , krupnoći koncentrata 100% - $37\mu\text{m}$  i  $t = 20 \text{ min}$ .

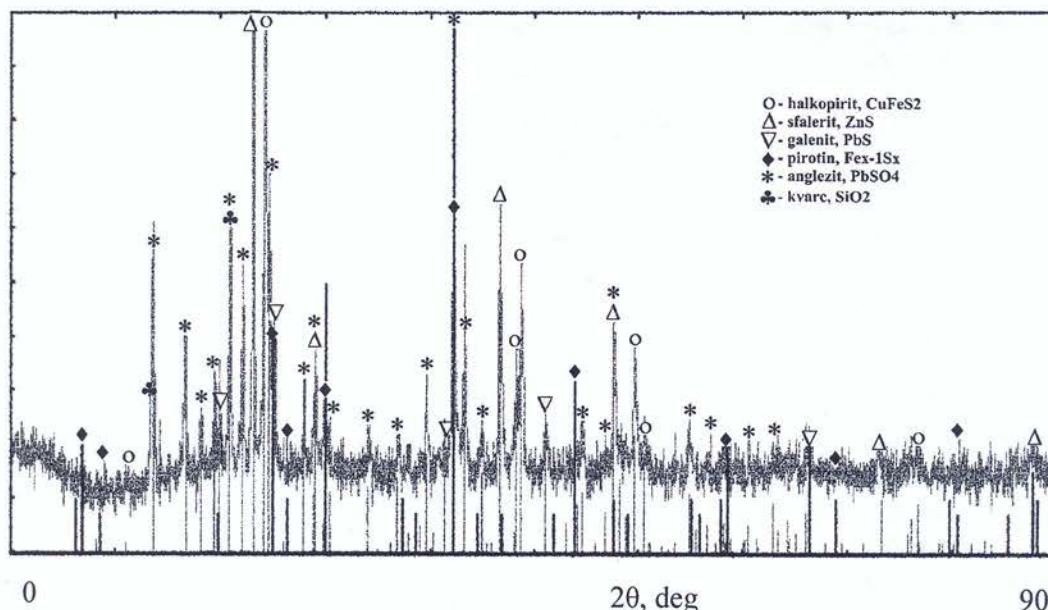
**2. uzorak I/3**, dobijen pri sledećim radnim uslovima:  $t = 80^{\circ}\text{C}$ , brzini mešanja  $300 \text{ min}^{-1}$ , koncentraciji  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.5M, koncentraciji  $\text{NaNO}_3$  0.6M, gustini rastvora  $20 \text{ g}/1.2\text{dm}^3$ , krupnoći koncentrata 100% - $37\mu\text{m}$  i  $t = 240 \text{ min}$ .

Hemijski sastav čvrstih ostataka luženja koncentrata prikazan je u tabeli 5. Pored sadržaja bakra, cinka, olova, železa i sumpora, u istoj tabeli je prikazana masa čvrstog ostatka nakon luženja. Pri svakom luženju početna masa uzorka koncentrata je iznosila 20g.

Tabela 5. Hemijski sastav neizluženih ostataka

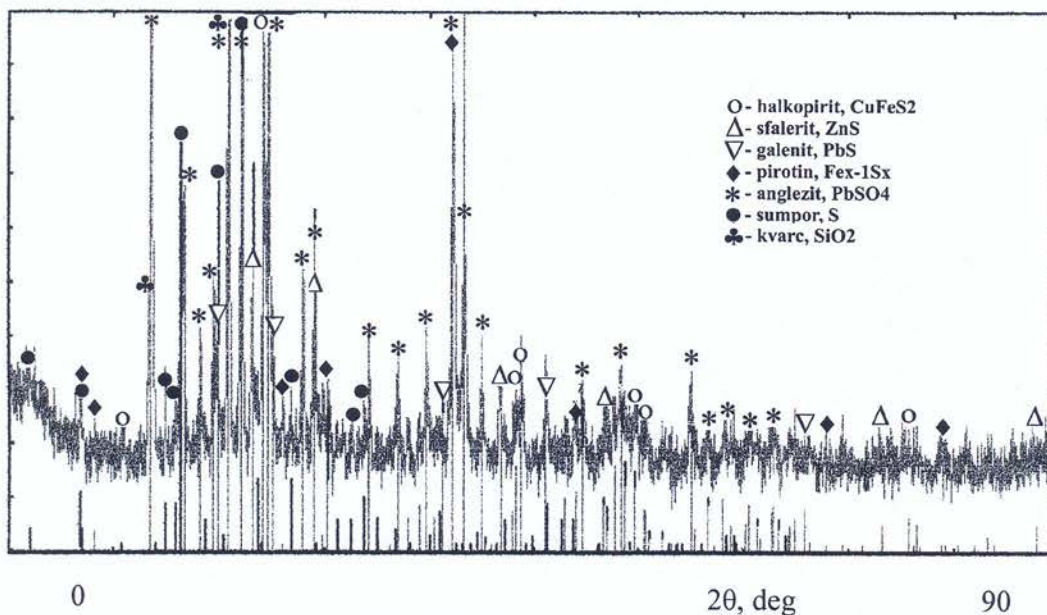
Uzorak	Masa (g)	Sadržaj (%)			
		Zn	Cu	Fe	Pb
PMe I/1	17.66	8.78	8.98	21.25	13.47
PMe I/3	11.78	1.96	3.57	10.75	19.75

Na slikama 7 i 8 prikazani su difraktogrami neizluženih ostataka I/1 i I/3.



Slika 7. Difraktogram ostatka I/1





Slika 8. Difraktogram uzorka I/3

Na difraktogramu ostatka I/1, za razliku od ostatka I/3, nije identifikovan elementarni sumpor, što je razumljivo obzirom da njemu odgovaraju mala izluženja bakra, cinka. U oba čvrsta ostatka je utvrđen anglezit kao nova faza nastala tokom procesa luženjem galenita, zatim neizluženi halkopirit, sfalerit, galenit i pirotin, kao i kvarc koji se na luži tokom procesa.

Mineraloška ispitivanja uzoraka I/1 i I/3 su obuhvatila kvantitativnu i kvalitativnu analizu na celim uzorcima. Korekcija kvantitativne analize rađena je pomoću hemijske analize na Cu, Zn, Pb i Fe. Rezultati kvalitativne i kvantitativne mineraloške analize čvrstih ostataka prikazani su u tabeli 6.

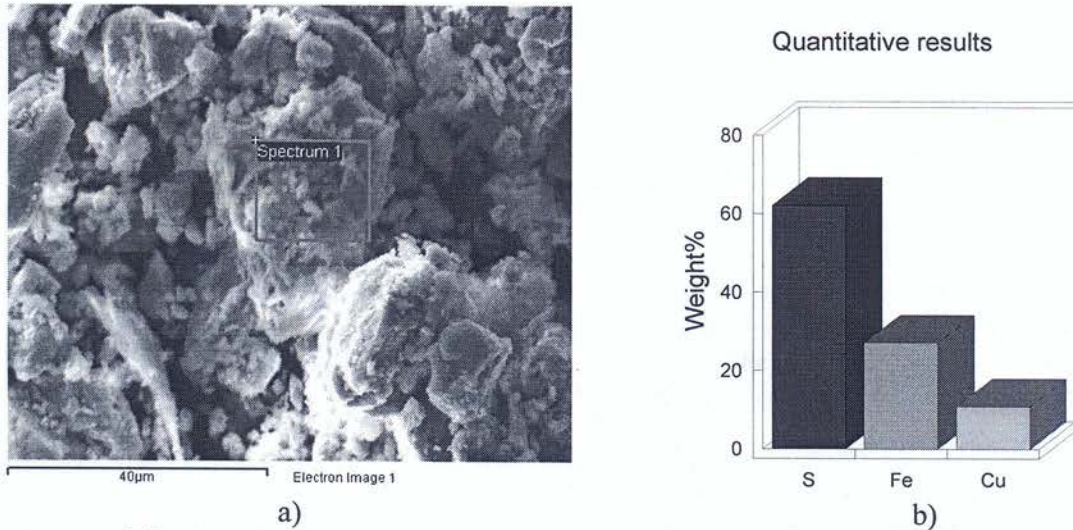
Tabela 6. Kvantitativna mineraloška analiza uzoraka PMe I/1, PMe I/2 i PMe I/3 (u%)

Mineral	I/1	I/3
Broj ispitivanih zrna	720	567
Pirotin	20.50	11.86
Halkopirit	23.47	10.32
Sfalerit	14.86	3.11
Galenit	4.58	4.40
Markasit	n.u.	n.u.
Arsenopirit	n.u.	n.u.
Sulfoso	n.u.	n.u.
Kovelin	n.u.	n.u.
Bizmut	n.u.	n.u.
Tetraedrit	n.u.	n.u.
Limonit	n.u.	n.u.
Anglezit	21.68	20.86
Sumpor	1.41	17.02
Jalovina	13.50	32.43
Ukupno	100.00	99.99

Napomena: n.u. – Mineral nije utvrđen

Na osnovu izvršenih kvalitativnih mineraloških analiza utvrđen je sledeći mineralni sastav: pirotin, halkopirit, sfalerit, galenit, anglezit, limonit, elementarni sumpor i minerali jalovine. Sadržaj sulfidnih minerala se smanjuje, a anglezita i elementarnog sumpora povećava sa porastom stepena izluženja.

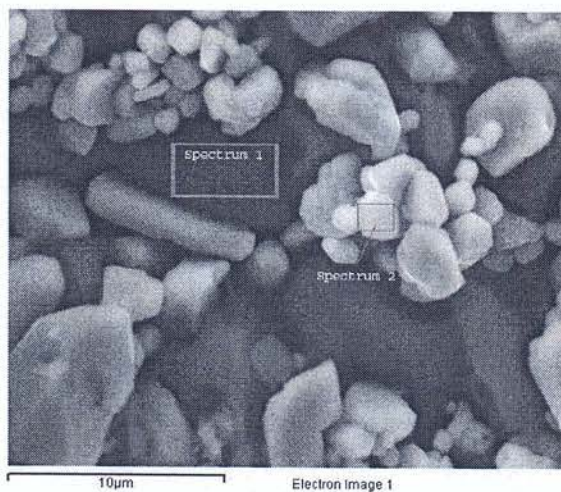
Na slici 9 prikazana je SEM/EDX analiza ostataka I/1.



Slika 9. Rezultati SEM/EDX analize čvrstog ostatka I/1: a) SEM mikrofotografija; b) rezultati kvantitativne analize

EDX analiza površine uzorka označene na slici 9.a potvrđuje prisustvo halkopirita, pirotina i elementarnog sumpora. Sadržaj elementarnog sumpora je nizak u ispitivanom uzorku, obzirom da se radi o niskim stepenima izluženja bakra, cinka i železa, tako da površina halkopirita i pirotina nije prekrivena kompaktnim slojem elementarnog sumpora. Kvantitativna analiza hemijskog sastava površine obeležene na slici 9.a prikazana je na slici 9.b.

Na slici 10 prikazana je SEM mikrofotografija ostataka I/3.



Slika 10. SEM mikrofotografija čvrstog ostatka I/3



EDX analiza obeleženih površina na SEM mikrofotografiji čvrstog ostatka I/3 (slika 10) pokazuje prisustvo kompaktnog elementarnog sumpora (S – 100%) (površina 1) na površini sulfidnih mineralnih zrna i anglezita (Pb – 50.62%, S – 16.03%, O – 33.34%) (površina 2) na površini sfalerita, koji otežavaju njihovo luženje u završnoj fazi i tako smanjuju iskorišćenje.

Hemijskom analizom lužnih rastvora i detaljnom karakterizacijom čvrstih ostataka luženja utvrđeno je da olovo u vidu anglezita (olovo-sulfata) i neizluženog galenita zaostaje u neizluženom ostatku koji se može direktno prerađivati u postojećim pogonima proizvodnje olova. Lužni rastvori sadrže bakar, cink i železo u različitom odnosu.

## 4.2. Cementacija

Pre izvođenja cementacije u cilju razdvajanja cinka i bakra, vrši se prečišćavanje rastvora od železa taloženjem trovalentnog železo-hidroksida. Tokom luženja, železo prelazi u rastvor i u njemu je prisutno u vidu  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  jona, čiji odnos zavisi od temperature i koncentracije nitrarnog jona, koji oksidiše  $\text{Fe}^{2+}$  u  $\text{Fe}^{3+}$ . Imajući u vidu ovu činjenicu, vrši se naknadna oksidacija  $\text{Fe}^{2+}$  dodatkom male količine vodonik-peroksida. Podešavanjem pH rastvora na 1,5-1,7 dolazi do taloženja hidroksida prema reakciji:



koji se filtriranjem odvaja od matičnog rastvora.

Pored izdvajanja hidriksida, pri hidrilizi  $\text{Fe}^{3+}$  dolazi do stvaranja baznog sulfata trovalentnog železa  $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ .

U rastvoru, nakon odvajanja železa, egzistiraju bakar i cink. Najjednostavniji način odvajanja bakra i cinka je cementacija. Ona se zasniva na razlici elektrodnih potencijeje metala-primese u rastvoru i metala u čvrstom stanju, kojim se izvodi cementacija. Kao metal cementator koristi se cink-prah, jer njihovim korišćenjem nema dodatnog onečišćavanja rastvora cink-sulfata.

Dodavanjem cinka lužnom rastvoru, odvijaju se dve paralelne reakcije:



Reakcija 15 je nepoželjna iz razloga što dovodi do dopunske potrošnje metala i ponovnog rastvaranja istaloženog metala. Imajući u vidu da je rastvor slabo kiseo, ova reakcija se ipak ne odvija u značajnijoj meri.

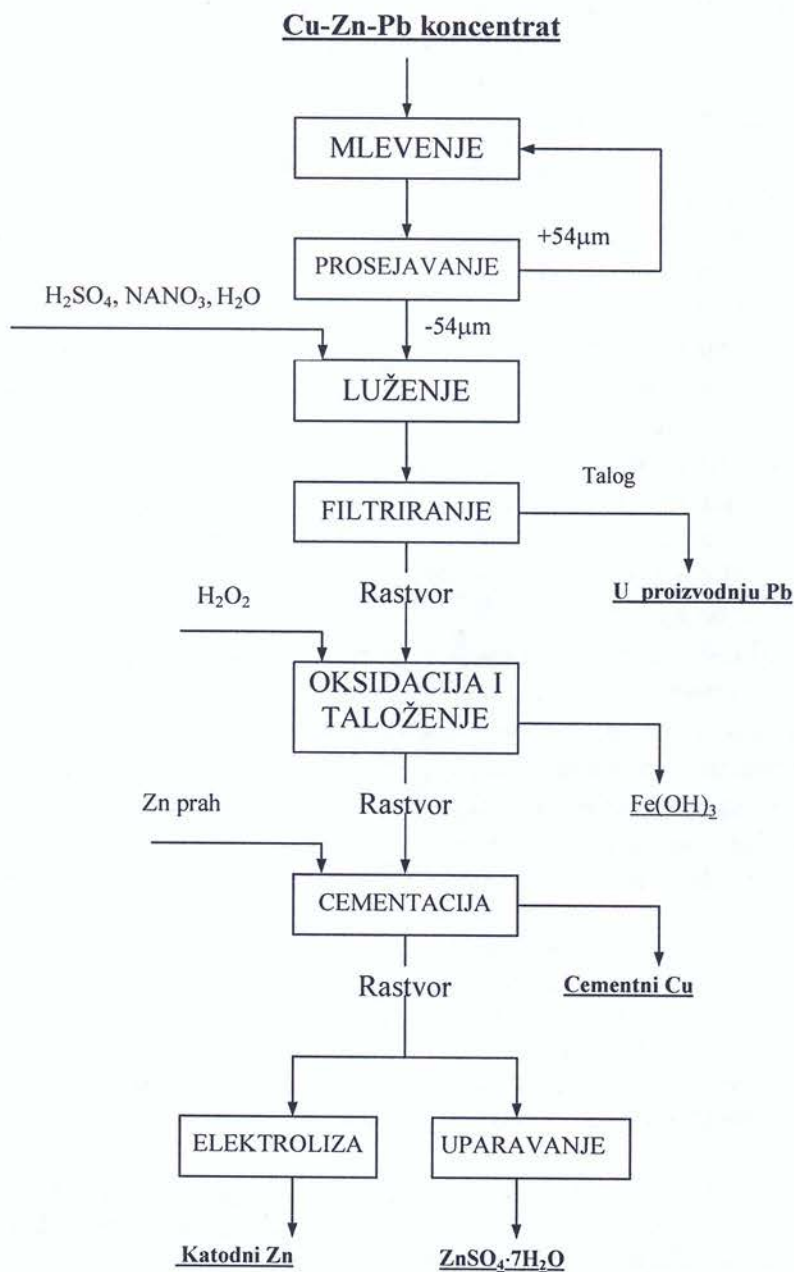
Brzina cementacije se menja tokom vremena. U početku ona raste, što odgovara formiranju katodnih delova na površini metala cementatora. Po dostizanju maksimalne brzine, postepeno počinje da opada usled promene koncentracije i smanjenja anodne površine. Povećanje temperature i brzine mešanja je povoljno uticalo na brzinu cementacije.

Pri dodavanju cink praha 10% u višku, temperaturi 50-60°C, vremenu 45-60 minuta i intenzivnom mešanju, taloži se do 98% bakra iz rastvora.

Nakon toga, cementni talog se odvaja od rastvora filtriranjem i prerađuje u cilju valorizacije bakra. Rastvor u sebi sadrži samo cink-sulfat i kao takav je pogodan za proizvodnju cinka elektrolitičkim postupkom.

### 4.3. Šema tehnološkog postupka

Tehnološka šema prerade polimetalčnih Cu-Zn-Pb koncentrata hidrometalurškim postupkom luženja sumpornom kielinom i natrijum-nitrata prikazana je na slici 11. Najvažnije i tehnološki najzahtevnije faze tehnološkog postupka su luženje i cementacija.



Slika 11. Tehnološka šema prerade polimetalčnih Cu-Zn-Pb koncentrata hidrometalurškim postupkom luženja sumpornom kielinom i natrijum-nitrata



## 5. Zaključak

Primena tehnološkog postupka luženja polimetalinih bakarnih koncentrata rastvorom sumporne kiseline i natrijum-nitrata na standardnom pritisku, uz valorizaciju bakra i cinka iz lužnih rastvora i olova iz čvrstih ostataka luženja dovodi do racionalnijeg i kompleksinijeg korišćenja prirodnih resursa. Preradom sulfidnih sirovina hidrometalurškim postupkom isključuje se stvaranje SO<sub>2</sub> gasa, što je značajno sa aspekta zaštite okoline.

Za ispitivanja je korišćen polimetalini koncentrat iz flotacije "Rudnik". Utvrđeno da je u koncentratu bakar vezan u halkopiritu, cink u sfaleritu, olovo u galenitu i železo u halkopiritu i pirotinu i da njihov sadržaj iznosi 25.6% halkopirita, 13.0% sfalerita, 14.6% galenita i 15.7% pirotina.

Ispitan je uticaj radnih parametara procesa na izluženje bakra, cinka i železa iz polimetalinog koncentrata rastvorom sumporne kiseline i natrijum-nitrata i određeni su optimalni parametri procesa. Tako, pri luženju polimetalinog koncentrata u sistemu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O na 90°C, brzini mešanja 300 min<sup>-1</sup>, koncentraciji H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.5M, koncentraciji NaNO<sub>3</sub> 0.6M, gustini rastvora 20 g/1.2dm<sup>3</sup> i krupnoći koncentrata 100% -37µm izluži se 92.6% bakra za 240 min.

Tokom luženja, najveći deo sulfidnog sumpora se oksidiše do elementarnog oblika, a mali deo do sulfata. Odnos elementarnog i sulfatnog sumpora u produktima luženja nastalih oksidacijom sulfida kao i odnos NO i NO<sub>2</sub> u gasovitoj fazi zavise od koncentracije nitratnog jona. Na povišenim temperaturama fero-sulfat je stabilan u prisustvu nitratnog jona i veoma slabo se oksidiše do feri-sulfata.

Od sulfidnih minerala u ispitivanim uslovima najstabilniji je halkopirit, potom pirotin, dok je sfalerit najmnje stabilan i najlakše se luži. Tako je pri navedenim optimalnim parametrima luženja, u rastvor prevedeno 92.6% Cu, 99.7% Zn i 93.5% Fe. Stabilnost galenita nije precizno određena jer olovo ostaje u talogu kao galenit+anglezit, mada je, prema rezultatima kvantitativne mikrostrukturne analize, po stabilnosti između halkopirita i sfalerita.

Karakterizacijom rastvora i neizluženih ostataka utvrđeno je da olovo u vidu anglezita i neizluženog galenita zaostaje u neizluženom ostatku, dok bakar, cink i železo tokom luženja prelaze u rastvor.

Nakon luženja vrši se prečišćavanje rastvora od železa taloženjem feri-hidroksida. Obzirom da je u rastvoru deo železa prisutan kao Fe<sup>2+</sup>, dodaje se malo vodonik-peroksida u cilju njegove oksidacije do Fe<sup>3+</sup>. Podešavanjem pH rastvora na 1,5-1,7 dolazi do taloženja feri-hidroksida koji se filtriranjem odvaja od matičnog rastvora.

Razdvajanje bakra i cinka vrši se cementacijom. Pri dodavanju cink praha 10% u višku, temperaturi 50-60°C, vremenu 45-60 minuta i intenzivnom mešanju, taloži se do 98% bakra iz rastvora.

Nakon toga, cementni talog se odvaja od rastvora filtriranjem i prerađuje se u cilju valorizacije bakra. Rastvor u sebi sadrži samo cink-sulfat i kao takav je pogodan za proizvodnju cinka elektrolitičkim postupkom.



## Literatura

- [1] Dreisinger D., Richmond G., Hess F., Lancaster T. (2002). The competitive position of the Mt. Gordon copper process in the copper industry. ALTA 2002 Copper 7 Forum (pp. 14). Perth: ALTA Metallurgical Services, Melbourne.
- [2] Richmond G.D., Dreisinger D.B. (2002). Processing of copper sulfide ores by autoclave leaching followed by extraction and electrowinning, Australian Patent 749257.
- [3] Marsden J., Brewer B., Hazen N. (2003). Copper concentrate leaching developments by Phelps Dodge Corporation. Hydro 2003 (pp. 1487-1502). Warrendale: TMS.
- [4] King J.A., Dreisinger D.B. (1995). Autoclaving of copper concentrates. Copper '95 International Conference: Vol. III. (pp. 559-578). Montreal: Metallurgical Society of CIM.
- [5] McDonald R.G., Muir D.M. (2007). Pressure oxidation leaching of chalcopyrite. Part I. Comparison of high and low temperature reaction kinetics and products, Hydrometallurgy, 86, 191-205.
- [6] Dew D., Batty J. (2003). Biotechnology in mining. Development of the BIOCOP™ Process. Short Course Lecture. Hydro 2003 Short Course. Montreal: CIM.
- [7] Dreisinger D. (2006). Copper leaching from primary sulfides: Options for biological and chemical extraction of copper. Hydrometallurgy, 83, 10-20.
- [8] Baxter K., Dreisinger D.B., Pratt G. (2003). The Sepon copper project: development of a flowsheet. In C.A. Young (Ed.), Hydro 2003 (pp. 545-553). Warrendale: TMS.
- [9] Dreisinger D., Marsh, J., Dempsey, P. (2002). The Anglo American Corporation/ University of British Columbia (AAC/UBC) chalcopyrite copper hydrometallurgy process. ALTA 2002 Copper 7 Forum (pp. 24). Perth: ALTA Metallurgical Services, Melbourne.
- [10] McDonald R.G., Muir D.M. (2007). Pressure oxidation leaching of chalcopyrite. Part II. Comparison of medium temperature kinetics and products and effect of chloride ion, Hydrometallurgy, 86, 206-220.
- [11] Stanley R.W., Subramanian K.N. (1977). Recovering copper from concentrates with insoluble sulfate forming leach, US Patent 4,039,406.
- [12] Stanley R.W., Monette S., Kerfoot D.G.E., 1982. Hydrometallurgical treatment of copper-bearing hematite residue. US Patent 4,338,168.
- [13] Jones D.L. (1996). CESL copper process. ALTA 1996 Copper Forum (pp. 24) Brisbane: ALTA Metallurgical Services Melbourne.
- [14] Fleming C.A., Dreisinger D.B., O'Kane P.T. (2001). Oxidative Pressure Leach Recovery Using Halide Ions, U.S. Patent 6,315,812.
- [15] Kruesi P.R., Allen E.S., Lake J.L. (1973). Cymet process-hydrometallurgical conversion of base-metal sulphides to pure metals. CIM Bulletin, 66, 81-87.
- [16] Anon. (1977). New copper process from Cyprus is billed as 'technological breakthrough'. Engineering and Mining Journal, 178, 33.
- [17] Van Weert G., Fair K.J., Schneider J.C. (1986). The NITROX process for treating gold bearing arsenopyrites. Presented at 116th Annu. TMS/AIME Meet. Denver.
- [18] Ackerman J.B. (1990). The Sunshine Mining Company's Silver Refinery. Fourth Western Regional Conference Precious Metals and the Environment (pp. 219-235). Allentown: AIME.
- [19] Anderson C.G., Krys L.E., Harrison K.D. (1992). Treatment of metal bearing mineral material. US Patent 5,096,486.
- [20] Anderson C.G. (2003). Treatment of copper ores and concentrates with industrial nitrogen species catalyzed pressure leaching and non-cyanide precious metal recovery. JOM: The Journal of Minerals, Metals and Materials Society, 55 (4) 32-36.



- [21] Anderson C.G., Harrison K.D., Kryszewski L.E. (1996). Theoretical considerations of sodium nitrite oxidation and fine grinding in refractory precious metals concentrate pressure leaching. *Transactions of the Society for Mining, Metallurgy and Exploration*, 299, 4-11.
- [22] F.Habashi, Nitric acid in the hydrometallurgy of sulfides, EPD Congress, Edited by B.Mishra, The Minerals, Metals & Materials Society (1999).
- [23] G.Bjorling, G.A.Kolta, Oxidizing leach of sulphide concentrates and other materials catalyzed by nitric acid, VII Int. Mineral Processing Congress, Part III, Gordon and Breach Sci Publ., New York,N.Y. (1964) 127-138.
- [24] C.G.Anderson, The treatment of chalcopyrite concentrates with nitrogen species catalyzed oxidative pressure leaching. In: S.K.Young, D.B. Dreisinger, D.B. Hackl, D.G. Dixon (Ed.), COPPER 99-COBRE 99 International Conference, Hydrometallurgy of Copper, Vol. 4, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale (1999) 489-501.
- [25] P. Peng, H. Xie, L. Lu, Leaching of a sphalerite concentrate with  $H_2SO_4$ - $HNO_3$  solutions in the presence of  $C_2Cl_4$ , *Hydrometallurgy*, 80 (2005) 265-271.
- [26] M. Sokić, B. Marković, D. Živković, Kinetics of chalcopyrite leaching by sodium nitrate in sulphuric acid, *Hydrometallurgy*, 95 (2009) 273-279.
- [27] M. Sokić, B. Marković, V. Matković, D. Živković, N. Štrbac, J. Stojanović, Kinetics and mechanism of sphalerite leaching by sodium nitrate in sulphuric acid solution, *Journal of mining and metallurgy Section B: Metallurgy*, 48 (2) B (2012) 185-195.
- [28] M. Sokić, V. Matković, B. Marković, N. Štrbac, D. Živković, Pasivizacija halkopirita tokom luženja rastvorom sumporne kiseline u prisustvu natrijum-nitrata, *Hemijska industrija*, Vol. 64, N°4, (2010) 343-350.
- [29] M. Sokić, S. Radosavljević, B. Marković, V. Matković, N. Štrbac, Ž. Kamberović, D. Živković, Influence of chalcopyrite structure on their leaching by sodium nitrate in sulphuric acid, *Metallurgical and Materials Engineering*, 20, 1 (2014) 53-60. ISSN 2217-8961
- [30] M.Sokić, B.Marković, V.Matković, N.Štrbac, D.Živković, Mechanism of chalcopyrite leaching in oxidative sulphuric acid solution, *Journal of Chemistry and Chemical Engineering* 5, 1 (2011) 37-41.
- [31] D.J.Droppert, Y.Shang, The leaching behaviour of nickeliferous pyrrhotite concentrate in hot nitric acid, *Hydrometallurgy* 39 (1995) 169-182.
- [32] S. Baldwin, G. Van Weert, On the catalysis of ferrous sulphate oxidation in autoclaves by nitrates and nitrites, *Hydrometallurgy*, 42 (1996) 209-219.