УНИВЕРЗИТЕТ СИНГИДУНУМ
БЕОГРАД
ДЕПАРТМАН ЗА ПОСЛЕДИПЛОМСКЕ СТУДИЈЕ

ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА

ПРИМЕНА ОКСИДАТИВНИХ МЕТОДА ЗА ЛУЖЕЊЕ БАКРА И ПЛЕМЕНИТИХ МЕТАЛА ИЗ СУЛФИДНИХ КОНЦЕНТРАТА РУДА У ЦИЉУ УНАПРЕЂЕЊА ЕФИКАСНОСТИ ПРОЦЕСА И ЗАШТИТЕ ЖИВОТНЕ СРЕДИНЕ

МЕНТОР:
Проф. др Мирослав Поповић

СТУДЕНТ:
Стефан Трујић
Бр. индекса: 2023/485027

БЕОГРАД, 2026.

УНИВЕРЗИТЕТ СИНГИДУНУМ
БЕОГРАД
ДЕПАРТМАН ЗА ПОСЛЕДИПЛОМСКЕ СТУДИЈЕ

ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА

ПРИМЕНА ОКСИДАТИВНИХ МЕТОДА ЗА ЛУЖЕЊЕ БАКРА И ПЛЕМЕНИТИХ МЕТАЛА ИЗ СУЛФИДНИХ КОНЦЕНТРАТА РУДА У ЦИЉУ УНАПРЕЂЕЊА ЕФИКАСНОСТИ ПРОЦЕСА И ЗАШТИТЕ ЖИВОТНЕ СРЕДИНЕ

МЕНТОР:
Проф. др Мирослав Поповић

СТУДЕНТ:
Стефан Трујић
Бр. индекса: 2023/485027

БЕОГРАД, 2026.

ПОДАЦИ О МЕНТОРУ И ЧЛАНОВИМА КОМИСИЈЕ

Ментор: др Мирослав Поповић, ред. проф.

Чланови комисије:

1. др Ана Миленковић-Анђелковић, доцент, Универзитет Сингидунум, председник комисије
2. др Мирослав Поповић, редовни професор, Универзитет Сингидунум, ментор
3. др Весна Матовић, редовни професор, Универзитет у Београду, Рударско-геолошки факултет, спољни члан

Датум одбране: _____

ЗАХВАЛНИЦА

Највећу захвалност дугујем свом ментору, проф. др Мирославу Поповићу, на поверењу, стрпљењу и драгоценим саветима током израде ове дисертације, као и на подршци коју ми је пружао од избора теме до њеног завршетка.

Посебну захвалност дугујем свом оцу, проф. др Властимиру Трујићу, са којим сам највише сарађивао током истраживања, на идејама, стручним саветима и несебичној помоћи у свим фазама рада, од планирања и извођења експеримената до тумачења резултата. Његово искуство, подршка и ентузијазам били су ми највећи подстицај и узор.

Захваљујем се члановима комисије, доц. др Ани Миленковић-Анђелковић и проф. др Весни Матовић, на пажљивом читању рада, корисним сугестијама и примедбама које су допринеле његовом квалитету.

Посебну захвалност дугујем Институту за рударство и металургију Бор, у чијим су лабораторијама изведени експерименти и хемијске анализе. Захваљујем се директору Института, др Милету Бугарину, који је одобрио и омогућио извођење експеримената и пружао ми подршку током целокупног рада на дисертацији. Захвалност дугујем и колегама из Института, нарочито Весни Цонић и Милошу Јаношевићу, на помоћи у осмишљавању истраживања, методологији и експерименталном раду. Захваљујем се и коауторима научног рада на коме се ова дисертација делом заснива, Драгољубу Бајићу са Рударско-геолошког факултета Универзитета у Београду, Филипу Алимпићу и Филипу Абрамовићу, на сарадњи, провери резултата и критичком прегледу рукописа.

Захвалност дугујем и Лабораторији за хемијска испитивања Института за рударство и металургију Бор, нарочито Санели Васиљевић и Мирјани Штехарник, на хемијским анализама узорака и раствора, Лабораторији за припрему минералних сировина, нарочито Душици Радосављевић и Љубици Пипић, Одељењу за припрему узорака, нарочито Данијелу Трујићу, на помоћи у припреми узорака, као и Силвани Димитријевић на SEM/EDS анализама. Без њиховог стручног и савесног рада резултати приказани у овој дисертацији не би били могући.

Захваљујем се Универзитету Сингидунум и Департману за последипломске студије, студијском програму Заштита животне средине и одрживи развој, на подршци током докторских студија и истраживања. Истраживање је делом финансирано од стране Министарства науке, технолошког развоја и иновација Републике Србије, уговори бр. 451-03-66/2024-03/200052 и 451-03-65/2024-03/200126.

На крају, највећу захвалност дугујем својој породици, на безрезервној подршци, разумевању и стрпљењу током свих година школовања.

Стефан Трујић

РЕЗИМЕ

Наслов: Примена оксидативних метода за лужење бакра и племенитих метала из сулфидних концентрата руда у циљу унапређења ефикасности процеса и заштите животне средине

Пад садржаја метала у рудама, раст потражње за бакром у енергетској транзицији и вишедеценијско нагомилавање флотацијских јаловина намећу потребу за ефикасним и еколошки прихватљивим поступцима прераде сулфидних сировина. У дисертацији је испитана примена озона као оксиданса за лужење бакра и племенитих метала из две врсте сулфидних сировина, кроз два дела истраживања.

Део I – стара флотацијска јаловина Рудника бакра Бор. Два композитна узорка јаловине (Поље I и Поље II), формирана од 455 појединачних узорака, окарактерисана су гранулометријском, хемијском (AAS, ICP-AES, Leco, TGA) и минералошком анализом (поларизациона микроскопија, XRD, SEM/EDS). Бакар је лужен водом уз увођење озона, на собној температури и без додатка киселине, уз праћење pH, Eh и растварања гвожђа. Из Композита I излужено је 88,80% бакра за 1 h, а из Композита II 59,10% за 1 h и 77,44% за 56 h. Киселина потребна за лужење генерише се *in situ* оксидацијом пирита, а кратко време лужења показало се као кључни параметар селективности бакра у односу на гвожђе. Из чврстог остатка после лужења бакра тиосулфатом уз озон и Cu(II), на собној температури и pH ≈ 9, излужено је 83,42% и 79,12% злата.

Део II – сулфидни концентрати бакра Тимочког магматског комплекса. Халкопиритно-пиритни концентрати (Велики Кривељ, Мајданпек) лужени су озоном у сумпорнокиселој средини на собној температури. Показано је да озон раствара бакар, цинк и гвожђе из концентрата, уз *in situ* генерисање киселине, и да је у условима који су предмет пријаве патента концентрација бакра у раствору при лужењу концентрата Мајданпек достигла 25,3 g/L, а у осмодневном огледу на концентрату Велики Кривељ око 93% бакра (63,7 g/L Cu). Исход процеса зависи од почетне киселости и оксидационих услова, који одређују пут оксидације сумпора и растварање гвожђа. Теоријска анализа показала је да потрошња озона највише зависи од дубине оксидације сумпора и садржаја пирита.

Оба дела истраживања показују да озон омогућава ефикасно лужење бакра на собној температури и атмосферском притиску, без цијанида и без емисије SO_2.

Предложена је концептуална шема двостепене прераде јаловине и дефинисани су правци даљих истраживања.

Кључне речи: лужење, озон, тиосулфат, бакар, злато, флотацијска јаловина, сулфидни концентрат, халкопирит, пирит, заштита животне средине, Бор

Научна област: Енергетика, рударство и енергетска ефикасност

Уже научне области: Припрема и прерада минералних сировина; Инжењерство заштите животне средине у енергетици и рударству

УДК: _____

ABSTRACT

Title: *Application of oxidative methods for leaching of copper and precious metals from sulfide ore concentrates with the aim of improving process efficiency and environmental protection*

Declining ore grades, growing copper demand driven by the energy transition and decades of flotation tailings accumulation call for efficient and environmentally sound processing of sulfide raw materials. This dissertation investigates ozone as an oxidant for leaching copper and precious metals from two types of sulfide raw materials, in two parts.

Part I – old flotation tailings of Copper Mine Bor. Two composite tailings samples (Field I and Field II), prepared from 455 individual samples, were characterized by particle size, chemical (AAS, ICP-AES, Leco, TGA) and mineralogical analyses (polarizing microscopy, XRD, SEM/EDS). Copper was leached in water with ozone at room temperature without acid addition, while pH, Eh and iron dissolution were monitored. From Composite I, 88.80% of Cu was leached within 1 h; from Composite II, 59.10% in 1 h and 77.44% in 56 h. The acid required for leaching is generated *in situ* by pyrite oxidation, and short leaching time proved to be the key parameter of copper selectivity over iron. Thiosulfate leaching of the solid residue with ozone and Cu(II) at room temperature and pH ≈ 9 yielded 83.42% and 79.12% Au.

Part II – copper sulfide concentrates of the Timok Magmatic Complex. Chalcopyrite–pyrite concentrates (Veliki Krivelj, Majdanpek) were leached with ozone in sulfuric acid at room temperature. Ozone was shown to dissolve copper, zinc and iron from the concentrates with *in situ* acid generation, and under conditions that are the subject of a patent application, copper concentrations in solution of up to 25.3 g/L were reached with the Majdanpek concentrate, while about 93% of copper (63.7 g/L Cu) was leached from the Veliki Krivelj concentrate in an eight-day test. The outcome depends on initial acidity and oxidizing conditions, which determine the sulfur oxidation pathway and iron dissolution. A theoretical analysis showed that ozone demand depends mainly on the depth of sulfur oxidation and pyrite content.

Both parts show that ozone enables efficient copper leaching at room temperature and atmospheric pressure, without cyanide and without SO_2 emissions. A two-stage conceptual flowsheet for tailings reprocessing is proposed, and directions for further research are defined.

Keywords: leaching, ozone, thiosulfate, copper, gold, flotation tailings, sulfide concentrate, chalcopyrite, pyrite, environmental protection, Bor

Scientific field: Mineral resources preparation and processing; Environmental Sciences.

UDC: _____

СПИСАК СКРАЋЕНИЦА И ОЗНАКА

Скраћеница	Значење
AAS	атомска апсорпциона спектрофотометрија
AMD	киселе рудничке воде (*acid mine drainage*)
BIOX	комерцијални поступак биооксидације рефракторних концентрата злата
COD	кристалографска база података (*Crystallography Open Database*)
EDS	енергетски дисперзивна спектрометрија X-зрачења
Eh	редокс потенцијал
EW	електролитичко добијање метала (*electrowinning*)
GISTM	Глобални индустријски стандард за управљање јаловиштима
ICP-AES	атомска емисиона спектрометрија са индуктивно спрегнутом плазмом
k_La	запремински коефицијент преноса масе гас–течност
POX	оксидација под притиском (*pressure oxidation*)
SEM	скенирајућа електронска микроскопија
SX	солвентна екстракција
TGA	термогравиметријска анализа
X	степен излужења (удео излуженог метала)
XRD	рендгенска дифракциона анализа
Ч:Т	однос масе чврсте и запремине течне фазе

САДРЖАЈ

ПОДАЦИ О МЕНТОРУ И ЧЛАНОВИМА КОМИСИЈЕ 5

ЗАХВАЛНИЦА 6

РЕЗИМЕ 7

ABSTRACT 9

СПИСАК СКРАЋЕНИЦА И ОЗНАКА 11

САДРЖАЈ 12

СПИСАК СЛИКА 18

СПИСАК ТАБЕЛА 20

1. УВОД 21

1.1. Бакар и племенити метали у савременој привреди 21

1.2. Проблем флотацијских јаловина и сулфидних концентрата 22

1.3. Бакар у Србији и значај Борског региона 23

1.4. Оксидативне методе као одговор на технолошке и еколошке изазове 23

1.5. Предмет и циљ истраживања 24

1.6. Полазне хипотезе 25

1.7. Научни допринос и структура дисертације 26

2. ПРЕГЛЕД СТАЊА ТЕХНИКЕ И ТЕОРИЈСКЕ ОСНОВЕ 28

2.1. Минерали бакра и типови сировина 28

2.2. Пирометалуршка прерада сулфидних концентрата 29

2.3. Хидрометалургија бакра 30

2.3.1. Основни принципи 30

2.3.2. Солвентна екстракција и електролиза (SX–EW) 30

2.3.3. Лужење на гомилама, одлагалиштима и *in situ* 31

2.3.4. Лужење у реакторима са мешањем 31

2.3.5. Пречишћавање раствора и уклањање гвожђа 31

2.3.6. Добијање бакра из раствора 32

2.4. Механизми лужења сулфида бакра 33
2.4.1. Електрохемијска природа растварања сулфида 33
2.4.2. Пасивација халкопирита 33
2.4.3. Утицај редокс потенцијала 34
2.4.4. Лужење секундарних сулфида бакра 34
2.4.5. Термодинамичке основе: Eh–pH дијаграми 35
2.4.6. Кинетика хетерогених реакција лужења 35
2.5. Савремене технологије за прераду халкопиритних концентрата 37
2.5.1. Оксидација под притиском 37
2.5.2. Атмосферски поступци 37
2.5.3. Биолужење 38
2.6. Пирит, оксидација сулфида и киселе рудничке воде 38
2.7. Добијање злата и сребра и алтернативе цијаниду 39
2.7.1. Цијанидација и њена ограничења 39
2.7.2. Претходна оксидација рефракторних руда 40
2.7.3. Тиосулфатно лужење злата 40
2.7.4. Друге алтернативе 41
2.7.5. Издвајање злата из тиосулфатних раствора 41
2.8. Озон: својства, производња и понашање у воденим системима 42
2.8.1. Физичко-хемијска својства 42
2.8.2. Производња озона 42
2.8.3. Разлагање озона и реакциони путеви у води 43
2.8.4. Пренос масе гас–течност 43
2.8.5. Индустријске примене озона 44
2.8.6. Безбедност рада са озоном 44
2.9. Примена озона у хидрометалургији 44
2.9.1. Лужење сулфида бакра озоном 44

2.9.2. Озон у оксидацији пирита и претходној обради рефракторних руда злата....45
2.9.3. Растварање злата, сребра и платинских метала озоном....46
2.10. Флотацијске јаловине као еколошки проблем и секундарни ресурс....47
2.10.1. Карактеристике и утицај на животну средину....47
2.10.2. Поновна прерада јаловина....47
2.10.3. Регулаторни и стратешки оквир....48
2.11. Рудник бакра Бор и старо флотацијско јаловиште....49
2.11.1. Геолошки оквир....49
2.11.2. Рударство и металургија у Бору....49
2.11.3. Старо флотацијско јаловиште....49
2.12. Критичка синтеза и истраживачки јаз....50
3. МАТЕРИЈАЛИ И МЕТОДЕ....52
3.1. Концепт експерименталног истраживања....52
3.2. Узорковање и припрема узорака....52
3.3. Физичка и хемијска карактеризација....53
3.3.1. Густина, насипна маса и pH....53
3.3.2. Гранулометријски састав....53
3.3.3. Хемијска анализа....53
3.4. Минералошка карактеризација....54
3.4.1. Поларизациона микроскопија....54
3.4.2. Рендгенска дифракција (XRD)....54
3.4.3. Скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзивном спектрометријом (SEM/EDS)....54
3.5. Експериментални протоколи лужења....55
3.5.1. Озонска апаратура....55
3.5.2. Лужење бакра – Експеримент 1 (дуготрајни протокол)....56
3.5.3. Лужење бакра – Експеримент 2 (краткотрајни протокол)....56

3.5.4. Лужење злата и сребра из чврстог остатка 57
3.5.5. Прорачун степена излужења 57
3.6. Додатна обрада података 57
3.7. Испитивања на сулфидним концентратима бакра (Део II) 58
4. РЕЗУЛТАТИ – ДЕО I: СТАРА ФЛОТАЦИЈСКА ЈАЛОВИНА 60
4.1. Физичке и хемијске карактеристике композитних узорака 60
4.2. Минералошки састав 62
4.2.1. Поларизациона микроскопија 62
4.2.2. Рендгенска дифракциона анализа полазних узорака 63
4.3. Лужење бакра – Експеримент 1 64
4.4. Лужење бакра – Експеримент 2 66
4.5. Концентрације метала у раствору и селективност 67
4.6. Корелациона и кинетичка анализа 68
4.6.1. Корелације између процесних параметара 68
4.6.2. Кинетика лужења гвожђа 68
4.7. Карактеризација чврстих фаза после лужења бакра 69
4.7.1. Раздвајање фаза 69
4.7.2. XRD анализа тамне и светле фазе 70
4.7.3. SEM/EDS анализа 72
4.7.4. Садржај и расподела злата у раздвојеним фазама 75
4.8. Лужење злата и сребра из чврстог остатка 76
5. ДИСКУСИЈА – ДЕО I: СТАРА ФЛОТАЦИЈСКА ЈАЛОВИНА 77
5.1. Механизам озонског лужења бакра из старе флотацијске јаловине 77
5.2. Улога пирита, гипса и Eh–pH услова 78
5.3. Селективност и избор времена лужења 79
5.4. Кинетика и контролишући ступањ 80
5.5. Лужење злата и сребра тиосулфатом уз озон 81

5.5.1. Механизам 81
5.5.2. Ниско излужење сребра 81
5.5.3. Стабилност тиосулфата и потрошња реагенса 81
5.5.4. Поређење са цијанидацијом и другим поступцима 82
5.6. Еколошки и технолошки аспекти 82
5.6.1. Еколошке предности 82
5.6.2. Ограничења са становишта животне средине 83
5.6.3. Енергетски аспекти 83
5.6.4. Потенцијал старог јаловишта 83
5.7. Концептуална технолошка шема за прераду старе јаловине 84
5.8. Смернице за увећање размере процеса 85
5.9. Упоредна оцена озонског поступка и постојећих приступа 86
5.10. Допринос ефикасности процеса и заштити животне средине 87
5.10.1. Ефикасност процеса 87
5.10.2. Заштита животне средине 87
5.11. Ограничења истраживања 89
6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА - ДЕО II: ОЗОНСКО ЛУЖЕЊЕ СУЛФИДНИХ КОНЦЕНТРАТА БАКРА 90
6.1. Карактеристике сулфидних концентрата Тимочког магматског комплекса 90
6.2. Теоријске основе озонског лужења концентрата 91
6.2.1. Реакције растварања 91
6.2.2. Термодинамички и кинетички аспекти 92
6.3. Методолошки приступ 92
6.4. Квалитативни резултати 95
6.4.1. Растварање метала на собној температури 95
6.4.2. Утицај почетне киселости пулпе 98
6.4.3. Утицај оксидационих услова 98

6.4.4. Понашање гвожђа при неутрализацији и стабилност јарозита 99
6.4.5. Поређење понашања јаловине и концентрата 100
6.5. Теоријска анализа потрошње озона 101
6.6. Технолошки и еколошки значај 102
6.7. Закључна разматрања Дела II 102
7. ЗАКЉУЧАК 103
ЛИТЕРАТУРА 105

СПИСАК СЛИКА

Слика 3.1. Сепараторски левкови за озонско лужење узорака Композит I и Композит II [17]

Слика 4.1а. Дифрактограм полазног узорка Композит I [17]

Слика 4.1б. Дифрактограм полазног узорка Композит II [17]

Слика 4.2. Кинетика лужења (а) бакра и (б) гвожђа у Експерименту 1 (подаци из [17], обрада аутора)

Слика 4.3. Промена (а) pH вредности и (б) редокс потенцијала током лужења у Експерименту 1 (подаци из [17], обрада аутора)

Слика 4.4. Кинетика лужења (а) бакра и (б) гвожђа у Експерименту 2 (подаци из [17], обрада аутора)

Слика 4.5. Масени однос Fe/Cu у раствору током лужења: (а) Експеримент 1, (б) Експеримент 2 (обрада аутора)

Слика 4.6. Линеаризација података о лужењу гвожђа у Експерименту 2 према моделу смањујућег језгра: (а) хемијска контрола, (б) дифузиона контрола (обрада аутора)

Слика 4.7. Раздвојене фазе после лужења Композита I и Композита II [17]

Слика 4.8а. Дифрактограм тамне фазе Композита I из Експеримента 2 [17]

Слика 4.8б. Дифрактограм светле фазе Композита I из Експеримента 2 [17]

Слика 4.9а. Дифрактограм тамне фазе Композита II из Експеримента 2 [17]

Слика 4.9б. Дифрактограм светле фазе Композита II из Експеримента 2 [17]

Слика 4.10. (а) EDS мапа и (б) SEM слика тамне фазе Композита I (увећање 500×) са означеним местима тачкасте анализе; (в) расподела елемената [17]

Слика 4.11. (а) EDS мапа и (б) SEM слика светле фазе Композита I (увећање 350×); (в) расподела елемената [17]

Слика 4.12. (а) EDS мапа и (б) SEM слика тамне фазе Композита II (увећање 500×); (в) расподела елемената [17]

Слика 4.13. (а) EDS мапа и (б) SEM слика светле фазе Композита II (увећање 500×); (в) расподела елемената [17]

Слика 5.1. Pourbaix (Eh–pH) дијаграми на 25 °C за системе: (а) Au–O, (б) Ag–O и (в) Fe–O (претпостављена концентрација растворених врста 10^{-4} mol/L) [17,132]

Слика 5.2. Концептуална шема двостепене прераде старе флотацијске јаловине озонским и озонско-тиосулфатним лужењем (предлог аутора)

Слика 6.1. Генератор озона Ozonia TOGC 45X (Veolia) коришћен у завршним испитивањима лужења концентрата: (а) изглед уређаја; (б) управљачки панел са ротаметром и манометром напојног гаса (фотографије аутора)

Слика 6.2. Лабораторијска апаратура за озонско лужење концентрата бакра: (а) одмерени узорци концентрата у стакленим чашама и реакциони судови са раствором кроз који се уводи озон, пре додавања концентрата; (б) пулпа концентрата у реакционим судовима током лужења озоном (фотографије аутора)

Слика 6.3. Дисперзија мехурића озонизованог гаса у реакционом суду; лењир је постављен уз зид суда ради процене величине мехурића (фотографија аутора)

Слика 6.4. Процеђивање лужних раствора и припрема узорака за хемијску анализу; у позадини су узорци раствора узети током лужења и инструменти за мерење pH и редокс потенцијала (фотографија аутора)

Слика 6.5. Раздвајање фаза у реакционим судовима један сат после завршетка лужења концентрата бакра (фотографија аутора)

Слика 6.6. Вакуумско филтрирање суспензије после завршетка лужења концентрата бакра: вакуум-пумпа, Бихнеров левак са чврстим остатком и вакуум-боца са филтратом (фотографија аутора)

Слика 6.7. Покушај дестабилизације јарозитног талога: (а) талог после жарења; (б) суспензија при накнадном киселом лужењу жареног талога (фотографије аутора)

Слика 6.8. Теоријска стехиометријска потрошња озона за оксидацију сулфидних минерала у зависности од крајњих производа оксидације (прорачун аутора)

СПИСАК ТАБЕЛА

Табела 2.1. Најважнији минерали бакра и њихово понашање при лужењу (према [1,38,61])

Табела 2.2. Упоредни преглед хидрометалуршких поступака за сулфидне сировине бакра (сачињено према [34,35,38,39,63])

Табела 2.3. Преглед карактеристичних истраживања примене озона у хидрометалургији

Табела 4.1. Основне физичке и хемијске карактеристике композитних узорака [17]

Табела 4.2. Гранулометријски састав Композита I [17]

Табела 4.3. Гранулометријски састав Композита II [17]

Табела 4.4. Хемијски састав композитних узорака [17]

Табела 4.5. Минерални састав композитних узорака, мас.% [17]

Табела 4.6. Степен излужења Cu и Fe, pH и редокс потенцијал током лужења у Експерименту 1 [17]

Табела 4.7. Степен излужења Cu и Fe у Експерименту 2 [17]

Табела 4.8. Израчунате концентрације Cu и Fe у растворима лужења

Табела 4.9. Пирсонови коефицијенти корелације (r) у Експерименту 1 (обрада аутора)

Табела 4.10. Параметри кинетичких модела за лужење гвожђа (обрада аутора)

Табела 4.11. Хемијски састав (мас.%) и идентификоване фазе у тамној фази Композита I на основу EDS спектара [17]

Табела 4.12. Хемијски састав (мас.%) и идентификоване фазе у светлој фази Композита I [17]

Табела 4.13. Хемијски састав (мас.%) и идентификоване фазе у тамној фази Композита II [17]

Табела 4.14. Хемијски састав (мас.%) и идентификоване фазе у светлој фази Композита II [17]

Табела 4.15. Расподела злата између тамне и светле фазе после лужења бакра (Експеримент 2; израчунато из података [17])

Табела 4.16. Степен излужења Au и Ag из чврстог остатка после 48 h [17]

Табела 5.1. Квалитативна упоредна оцена приступа преради старих флотацијских јаловина (сачињено на основу [14,17,26,64,66,115,118] и резултата ове дисертације)

Табела 5.2. Показатељи ефикасности процеса и еколошки показатељи предложеног поступка у поређењу са конвенционалним приступима (сачињено на основу резултата ове дисертације и [14,32,66,118])

Табела 6.1. Хемијски састав испитиваних концентрата (концентрат Мајданпек: анализа бр. 600/26; концентрат Велики Кривељ: анализа бр. 938/23; ИРМ Бор)

Табела 6.2. Концентрација бакра у раствору и степен излужења бакра током лужења концентрата Велики Кривељ озоном (излужење израчунато у односу на коначну запремину раствора од 0,65 L)

Табела 6.3. Поређење озонског лужења старе флотацијске јаловине (Део I) и сулфидних концентрата (Део II)

Табела 6.4. Теоријска потрошња озона и електричне енергије по килограму бакра из халкопирита (прорачун аутора; специфична потрошња енергије за производњу озона према [99])

1. УВОД

1.1. Бакар и племенити метали у савременој привреди

Бакар је један од неколико метала без којих савремена индустријска цивилизација не може да функционише. Висока електрична и топлотна проводљивост, добра обрадивост, отпорност према корозији и могућност вишеструке рециклаже чине га незаменљивим у електроенергетици, грађевинарству, транспорту, телекомуникацијама и електроници [1,2]. Према подацима Међународне студијске групе за бакар, светска рудничка производња бакра у 2023. години износила је око 22,4 милиона тона, а производња и потрошња рафинисаног бакра око 26,5 милиона тона, при чему је Кина са преко 15 милиона тона далеко највећи потрошач [3].

Посебан значај бакра произилази из енергетске транзиције. Ветроелектране, соларне електране, електрична возила, батеријски системи и проширење електроенергетских мрежа захтевају вишеструко веће количине бакра по јединици инсталисане снаге него конвенционални системи [4,5]. Међународна агенција за енергетику у извештају *Global Critical Minerals Outlook 2025* процењује да би, уколико се не покрену нови пројекти, понуда бакра из постојећих и планираних рудника до 2035. године могла да заостаје за потражњом и до 30% [6]. Европска унија је Уредбом о критичним сировинама (*Critical Raw Materials Act*) из 2024. године бакар сврстала у групу стратешких сировина, чиме је снабдевање бакром постало питање економске и безбедносне политике, а не само тржишта [7].

Истовремено, квалитет рудних лежишта опада. Анализе глобалних ресурса показују да се просечан садржај бакра у експлоатисаним рудама дугорочно смањује, па се за исту количину метала мора ископати, самлети и прерадити све више руде [8–10]. Последице су пораст потрошње енергије и воде по тони метала, као и пораст количине отпада, пре свега флотацијске јаловине [10,11].

Злато и сребро се у великом броју лежишта бакра јављају као пратећи метали. У порфирским Cu–Au системима, какав је и Борски металогенетски појас, злато може да има економски значај упоредив са бакром [12,13]. Злато се користи у електроници, стоматологији и катализи, а пре свега као монетарни метал и инвестиционо средство, док сребро има све већу примену у фотонапонским ћелијама, електроници и медицини [14]. Пошто се племенити метали у сулфидним рудама и јаловинама јављају у врло ниским концентрацијама (реда величине g/t), фино диспергованим у пириту и другим

сулфидима, њихово издвајање је технолошки захтевно и најчешће зависи од претходне оксидације сулфидне матрице [15,16].

1.2. Проблем флотацијских јаловина и сулфидних концентрата

Највећи део примарног бакра у свету добија се из сулфидних руда, флотацијском концентрацијом и пирометалуршком прерадом концентрата [1]. Флотацијом се добија концентрат са 20–30% Cu, док се преко 95% масе прерађене руде одлаже као флотацијска јаловина [17,18]. Деценијама је јаловина третирана искључиво као отпад, а на јаловиштима широм света данас се налазе милијарде тона материјала са заосталим садржајем метала [18,19].

Јаловишта сулфидних руда представљају трајну претњу по животну средину. Оксидацијом пирита и других сулфида у присуству воде и кисеоника настају киселе рудничке воде (*acid mine drainage*, AMD), праћене мобилизацијом бакра, цинка, арсена, кадмијума и других потенцијално токсичних елемената [20–22]. Фине честице јаловине разноси ветар, а хаварије брана јаловишта спадају у најтеже еколошке катастрофе у рударству [18,23]. Због тога су се последњих година развили регулаторни и добровољни оквири, од Директиве ЕУ 2006/21/ЕЗ о управљању отпадом из екстрактивне индустрије до Глобалног индустријског стандарда за управљање јаловиштима (GISTM) из 2020. године [24,25].

Са друге стране, стара јаловишта формирана у периоду ниже ефикасности флотације и нижих цена метала често садрже концентрације бакра и злата упоредиве са концентрацијама у данашњим сиромашним рудама. Због тога се све чешће посматрају као *техногена лежишта*, чија поновна прерада може истовремено да обезбеди додатне количине метала и да смањи дугорочни ризик по животну средину [11,26–28].

Други технолошки проблем везан је за саме сулфидне концентрате. Халкопирит ($CuFeS_2$), најзаступљенији минерал бакра у свету, изразито је отпоран према хидрометалуршком лужењу на атмосферском притиску, пре свега због пасивације површине током оксидације [29–31]. Пирометалуршка прерада концентрата је зрела технологија, али је праћена емисијом SO_2 и прашине богате арсеном и тешким металима, што је у Бору деценијама доводило до прекорачења граничних вредности загађења ваздуха [32,33]. Концентрати са повишеним садржајем арсена, цинка или других нечистоћа постају све тежи за пласман у топионице, што додатно подстиче развој хидрометалуршких алтернатива [34,35].

1.3. Бакар у Србији и значај Борског региона

Србија има дугу традицију рударства и металургије бакра, везану пре свега за Борски металогенетски појас у источној Србији. Рударство бакра у Бору почело је почетком XX века, а током века експлоатације отворена су лежишта Бор, Велики Кривељ, Церово и Мајданпек, и изграђени топионица, рафинација и фабрика сумпорне киселине [12]. Деценије интензивне експлоатације оставиле су за собом велике количине рударског отпада и озбиљне проблеме квалитета ваздуха, воде и земљишта [32,33].

Од 2018. године компанија Zijin Mining постала је стратешки партнер у бившем Рударско-топионичарском басену Бор, са већинским уделом од 63% и обавезом значајних инвестиција [36]. Отварањем подземног рудника Чукару Пеки (пројекат Тимок) 2021. године, са рудним телом изузетно високог садржаја бакра и злата, очекује се да Србија постане други по величини произвођач бакра у Европи [36]. Према подацима објављеним 2024. године, из рудника Чукару Пеки је само у првој половини 2024. године произведено око 90.000 t бакра, а пројектовани укупни капацитет операција у Србији износи око 450.000 t бакра годишње [37].

Нагли раст производње значи и нагли раст количине флотацијске јаловине, па питање дугорочног управљања рударским отпадом у Борском региону постаје још значајније. У том контексту, технологије које омогућавају поновну прераду старих јаловишта и истовремено смањују њихов утицај на животну средину имају и регионални, а не само научни значај.

1.4. Оксидативне методе као одговор на технолошке и еколошке изазове

Заједнички именитељ поменутих проблема је потреба за ефикасном оксидацијом сулфида. Бакар из халкопирита, ковелина, халкозина и енаргита прелази у раствор тек након оксидације сулфидног сумпора, а злато инкапсулирано у пириту постаје доступно лужењу тек након разарања пиритне решетке [15,34]. Класичне методе ову оксидацију постижу јонима Fe^{3+} регенерисаним аерацијом, кисеоником под притиском на високим температурама, микроорганизмима или хлоридним оксидансима [35,38,39]. Свака од ових опција има ограничења: споре кинетике, високе инвестиције, осетљивост на услове процеса, корозивне медијуме или стварање отпадних раствора који захтевају додатни третман.

Озон (O_3) је један од најјачих оксиданаса који се могу применити у воденим системима, са стандардним редокс потенцијалом од око 2,07 V у киселој средини [40,41]. Производи се на месту употребе из ваздуха или кисеоника, а у раствору се разлаже до кисеоника, тако да не уводи стране јоне у процесне растворе и не оставља токсичне остатке [41,42]. Ова својства озон чине атрактивним оксидансом за хидрометалургију. Истраживања током последње три деценије показала су да озон убрзава растварање халкопирита и тетраедрита у киселим срединама [43–46], повећава искоришћење злата и сребра из рефракторних пиритних руда [47–49] и омогућава растварање злата у разблаженим хлоридним и тиосулфатним срединама [50,51]. Ипак, озон до сада није нашао ширу индустријску примену у хидрометалургији бакра и племенитих метала, а нарочито недостају систематска истраживања на реалним, сложеним техногеним сировинама [17,52].

Још један правац истраживања односи се на замену цијанида у лужењу злата. Цијанидација је већ више од једног века доминантан поступак добијања злата, али је цијанид акутно токсичан, а хаварије попут изливања у Баја Мареу 2000. године показале су колики еколошки ризик носи [53–55]. Тиосулфат је најразвијенија алтернатива: нетоксичан је, селективан према злату у благим условима и комерцијално је примењен 2015. године у руднику Goldstrike (Невада, САД) [56–58]. Главни недостаци тиосулфата су висока потрошња реагенса и пасивација површине злата производима разградње [59,60]. Комбинација тиосулфата са озоном, као чистим оксидансом, практично није истражена [17].

1.5. Предмет и циљ истраживања

Предмет ове докторске дисертације је примена оксидативних метода, са тежиштем на озону као оксидансу, за лужење бакра и племенитих метала из сулфидних минералних сировина: старе флотацијске јаловине Рудника бакра Бор, као сложене сулфидно-оксидне техногене сировине, и сулфидних концентрата бакра Тимочког магматског комплекса.

Основни циљ истраживања је да се испита изводљивост и ефикасност озонског лужења бакра и озоном потпомогнутог тиосулфатног лужења злата и сребра, као еколошки прихватљивије алтернативе конвенционалним поступцима, и да се објасне механизми који одређују ефикасност и селективност процеса. У складу са насловом дисертације, циљ има две равноправне димензије: унапређење ефикасности процеса

(брзина, степен искоришћења, селективност, услови рада и потрошња реагенаса) и заштиту животне средине (смањење емисија, замена токсичних реагенаса и санација старог јаловишта као извора загађења). Обе димензије сумиране су у одељку 5.10.

Из основног циља изведени су следећи посебни циљеви:

1. физичка, хемијска и минералошка карактеризација репрезентативних узорака старе флотацијске јаловине Рудника бакра Бор (Поље I и Поље II), стандардним и инструменталним методама (гранулометрија, AAS, ICP-AES, поларизациона микроскопија, XRD, SEM/EDS);
2. испитивање кинетике лужења бакра и гвожђа озоном у воденој суспензији, на собној температури, без додатка сумпорне киселине, при два режима (дуготрајни, до 56 h, и краткотрајни, до 8 h);
3. праћење pH вредности и редокс потенцијала током лужења и њихово повезивање са понашањем бакра и гвожђа, уз термодинамичку интерпретацију помоћу Pourbaix дијаграма;
4. карактеризација чврстих остатака после лужења бакра и утврђивање расподеле злата у издвојеним фазама;
5. испитивање лужења злата и сребра из чврстог остатка тиосулфатом уз озон као активатор;
6. испитивање примене озона за лужење сулфидних концентрата бакра у сумпорнокиселој средини (Део II), утицаја почетне киселости и оксидационих услова, понашања гвожђа при пречишћавању раствора и теоријска анализа потрошње озона;
7. процена еколошких и технолошких предности и ограничења предложеног приступа у односу на постојеће технологије.

1.6. Полазне хипотезе

Истраживање се заснива на следећим хипотезама:

- **X1:** Озон уведен у водену суспензију старе флотацијске јаловине омогућава брзо и високо излужење бакра на собној температури, без спољног додатка сумпорне киселине, јер оксидацијом пирита *in situ* настаје киселина потребна за растварање оксидних и секундарних сулфидних минерала бакра.

- **X2:** Ефикасност лужења бакра зависи од минералног састава сировине, пре свега од удела оксидног бакра, садржаја пирита и присуства секундарних фаза (гипс, јарозит, алунит).
- **X3:** Растварање гвожђа и бакра у озонском систему имају различиту кинетику, па се кратким трајањем лужења може постићи повољна селективност бакра у односу на гвожђе.
- **X4:** Озон у комбинацији са тиосулфатом омогућава ефикасно лужење злата из чврстог остатка после лужења бакра у благим условима (собна температура, атмосферски притисак), као алтернатива цијанидацији.
- **X5:** Озон као оксиданс може да превазиђе део ограничења лужења халкопиритних концентрата у сумпорнокиселој средини, али исход процеса зависи од оксидационих услова у пулпи и од понашања гвожђа и сумпора током лужења.

1.7. Научни допринос и структура дисертације

Научни допринос дисертације огледа се у томе што су први пут систематски испитани комбиновани озонско-тиосулфатни поступак за издвајање Cu и Au из старе флотацијске јаловине Рудника бакра Бор и показано да се преко 88% бакра може излужити за свега један сат, на собној температури, у воденој средини, а преко 83% злата из чврстог остатка тиосулфатом уз озон. Основни резултати објављени су у раду: *Trujić, S. et al. Ozone/Thiosulfate-Assisted Leaching of Cu and Au from Old Flotation Tailings. Molecules 2025, 30, 69* [17], који чини окосницу експерименталног дела дисертације. У дисертацији су ти резултати проширени додатном анализом кинетике, селективности, материјалног биланса и расподеле злата, Други део дисертације (Део II) посвећен је озонском лужењу сулфидних концентрата бакра Тимочког магматског комплекса, при чему је показано да исход процеса зависи не само од растварања метала у реактору, већ и од понашања гвожђа у фази пречишћавања раствора, и дата теоријска анализа потрошње озона и енергије.

Дисертација је организована у седам поглавља, а експериментални део подељен је у две целине: Део I – стара флотацијска јаловина и Део II – сулфидни концентрати бакра. После уводног поглавља, у **Поглављу 2** дат је преглед стања технике: значај и минералогија бакра, пирометалуршка и хидрометалуршка прерада, механизми лужења халкопирита, савремене технологије (притисна оксидација, атмосферски поступци,

биолужење), поступци добијања злата и алтернативе цијаниду, својства и примена озона у хидрометалургији, проблематика флотацијских јаловина и опис истраживаног подручја Бора. **Поглавље 3** описује материјале, аналитичке методе и експерименталне протоколе за оба дела истраживања. У **Поглављу 4** приказани су резултати Дела I (карактеризација и лужење јаловине), а у **Поглављу 5** њихова дискусија, еколошки аспекти и синтеза. **Поглавље 6** обухвата Део II – озонско лужење сулфидних концентрата бакра, са теоријском анализом потрошње озона. **Поглавље 7** садржи закључке, после чега следи литература.

2. ПРЕГЛЕД СТАЊА ТЕХНИКЕ И ТЕОРИЈСКЕ ОСНОВЕ

2.1. Минерали бакра и типови сировина

Бакар се у природи јавља у више од 150 минерала, али је економски значајно свега десетак. Са технолошког становишта, минерале бакра је уобичајено поделити у три групе: оксидне минерале (карбонати, силикати, оксиди и сулфати бакра), секундарне сулфиде (халкозин, ковелин, дигенит, борнит) и примарне сулфиде, међу којима доминира халкопирит [1,61]. Ова подела није само минералошка: она у великој мери одређује избор технологије прераде. Оксидни минерали се лако растварају у разблаженој сумпорној киселини, секундарни сулфиди захтевају оксиданс, али се растварају на атмосферском притиску и собној температури, док је халкопирит изразито рефракторан [34,38].

Најважнији минерали бакра, њихове хемијске формуле, теоријски садржаји бакра и понашање у хидрометалуршким процесима приказани су у Табели 2.1. Теоријски садржаји бакра израчунати су из стехиометријских формула.

Минерал	Формула	Cu, % (теор.)	Понашање при киселом лужењу
Малахит	$Cu_2CO_3(OH)_2$	57,5	брзо растварање у H_2SO_4, без оксиданса
Азурит	$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$	55,3	брзо растварање у H_2SO_4, без оксиданса
Куприт	Cu_2O	88,8	растварање уз оксиданс ($Cu^+ \rightarrow Cu^{2+}$)
Халкозин	Cu_2S	79,9	брзо, у две фазе, уз оксиданс
Дигенит	Cu_9S_5	78,1	брзо, уз оксиданс
Ковелин	CuS	66,5	умерено, уз оксиданс
Борнит	Cu_5FeS_4	63,3	умерено, уз оксиданс
Енаргит	Cu_3AsS_4	48,4	веома споро; ослобађа арсен
Тетраедрит	$Cu_{12}Sb_4S_{13}$	45,8	споро; ослобађа антимон
Халкопирит	$CuFeS_2$	34,6	веома споро; склон пасивацији

Табела 2.1. Најважнији минерали бакра и њихово понашање при лужењу (према [1,38,61])

Бакар се највећим делом добија из порфирских лежишта, у којима су сулфиди бакра фино распоређени у великим масама интрузивних и околних стена, са садржајима бакра најчешће испод 1% [1,8]. У горњим деловима лежишта, изложеним атмосферским утицајима, формирају се зоне оксидације и секундарног (цементационог) обогаћења, у којима доминирају оксидни минерали и секундарни сулфиди [1]. Дубље делове лежишта чине примарни сулфиди, првенствено халкопирит, уз пирит као најзаступљенији сулфид. Борски металогенетски појас је типичан пример овакве асоцијације, са порфирским и масивним сулфидним рудним телима у којима се, поред халкопирита и пирита, јављају ковелин, халкозин, борнит и енаргит [12,13].

2.2. Пирометалуршка прерада сулфидних концентрата

Око 80% светске производње примарног бакра потиче из пирометалуршке прераде сулфидних флотацијских концентрата [1]. Класична технолошка шема обухвата топљење концентрата у лебдећој или купатилној пећи до бакренца (Cu–Fe–S растоп), конвертовање бакренца до блистер бакра, пламену рафинацију и електролитичку рафинацију до катодног бакра чистоће 99,99% [1]. Сумпор из концентрата прелази у SO_2, који се у савременим постројењима хвата и прерађује у сумпорну киселину.

Хемијски, топљење се заснива на селективној оксидацији гвожђа и дела сумпора из концентрата, при чему гвожђе прелази у фајалитну шљаку, а бакар остаје у сулфидном растопу. Збирно се процес може приказати реакцијама [1]:

$$2CuFeS_2 + 5/2\ O_2 \rightarrow Cu_2S{\cdot}FeS + FeO + 2SO_2 \quad (2.1)$$

$$2FeO + SiO_2 \rightarrow Fe_2SiO_4 \quad (2.2)$$

а при конвертовању се најпре уклања преостало гвожђе, а затим се Cu_2S оксидује до металног бакра:

$$Cu_2S + O_2 \rightarrow 2Cu + SO_2 \quad (2.3)$$

Из наведених реакција види се да се целокупни сумпор из концентрата ослобађа у облику SO_2, што пирометалуршку прераду чини неодвојивом од производње сумпорне киселине и контроле емисија.

Пирометалуршки поступци су високопродуктивни и енергетски ефикасни при преради богатих концентрата, а племенити метали се ефикасно хватају у бакру и издвајају из анодног мулја [1]. Ипак, имају и значајна ограничења. Прво, захтевају концентрате одређеног квалитета, са ограниченим садржајем арсена, антимона, бизмута, живе и других нечистоћа, који се тешко контролишу и представљају опасност по животну средину и здравље [34]. Друго, емисија SO_2, честица и тешких метала у атмосферу, ако се не контролише у потпуности, доводи до озбиљног загађења ваздуха у околини топионица. Мерења у Бору показала су вишегодишња прекорачења граничних вредности за SO_2 и екстремне концентрације арсена, олова и кадмијума у суспендованим честицама [32,33]. Треће, инвестиције у нову топионицу су веома високе и исплативе тек при великим капацитетима.

Ова ограничења подстичу развој хидрометалуршких поступака за прераду концентрата, нарочито за мање и средње руднике, за концентрате са високим садржајем нечистоћа и за регионе са строгим ограничењима емисије [34,35].

2.3. Хидрометалургија бакра

2.3.1. Основни принципи

Хидрометалургија обухвата поступке издвајања метала из минералних сировина у воденим растворима. Типичан хидрометалуршки процес састоји се од три корака: лужења (преласка метала из чврсте фазе у раствор), пречишћавања и концентрисања раствора (солвентна екстракција, јонска измена, преципитација) и добијања метала из раствора (електролиза, цементација, редукција) [1,61]. У поређењу са пирометалургијом, хидрометалуршки поступци омогућавају прераду сиромашних и комплексних сировина, рад на ниским температурама, мањи обим инвестиција и избегавање гасовитих емисија сумпора, јер сумпор остаје у чврстом или течном облику (елементарни сумпор, сулфат) [34,61].

Оксидни минерали бакра растварају се у сумпорној киселини реакцијама протолизе, на пример:

$$Cu_2CO_3(OH)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2CuSO_4 + CO_2 + 3H_2O \quad (2.4)$$

$$CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O \quad (2.5)$$

Сулфидни минерали захтевају оксиданс, јер се бакар може ослободити тек након оксидације сулфидног сумпора. У индустријској пракси улогу оксиданса најчешће има јон Fe^{3+}, који се регенерише кисеоником из ваздуха (хемијски или уз помоћ микроорганизама) [29,38]:

$$CuFeS_2 + 4Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + 5Fe^{2+} + 2S^0 \quad (2.6)$$

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O \quad (2.7)$$

2.3.2. Солвентна екстракција и електролиза (SX–EW)

Развој селективних хелатних екстрагената за бакар (хидроксиоксими) шездесетих година XX века омогућио је индустријску примену солвентне екстракције, која раствор бакра из лужења пречишћава од гвожђа и других нечистоћа и концентрише до нивоа погодног за електролизу [62]. Комбинација лужења, солвентне екстракције и електролизе (L–SX–EW) данас производи око петине светског бакра, превасходно из

оксидних руда и секундарних сулфида лужених на гомилама [1,62]. Важна карактеристика SX–EW технологије је да рафинат после екстракције враћа киселину у процес лужења, чиме се затвара циркулација киселине.

2.3.3. Лужење на гомилама, одлагалиштима и *in situ*

Лужење на гомилама (*heap leaching*) и на одлагалиштима (*dump leaching*) је технологија масовне прераде сиромашних руда, у којој се раствор киселине распршује по површини гомиле, перколира кроз материјал и сакупља на непропусној подлози [63,64]. Технологија има ниске оперативне трошкове, али и дуга времена лужења (месеци до година) и умерена искоришћења. Највећа ограничења за примену на флотацијским јаловинама јесу фина гранулација и низак коефицијент пропустљивости, због којих раствор не може равномерно да перколира кроз слој, као и ризик неконтролисаног истицања киселих раствора [26,64]. Агломерација финих честица делимично решава проблем пропустљивости, али повећава трошкове.

2.3.4. Лужење у реакторима са мешањем

За фино самлевене материјале (концентрате, јаловине) примењује се лужење у реакторима са мешањем, где се суспензија (пулпа) интензивно меша и, по потреби, загрева, аерише или изложи повишеном притиску [61]. Реакторско лужење омогућава кратка времена и високу контролу процесних параметара (pH, Eh, температура, однос чврсте и течне фазе), али захтева веће инвестиције и потрошњу енергије. За флотацијске јаловине, због фине гранулације, реакторско лужење у кратком времену представља природан избор, под условом да се постигну довољно висок степен излужења и прихватљива потрошња реагенаса [65,66].

2.3.5. Пречишћавање раствора и уклањање гвожђа

Гвожђе је најчешћа и количински најзначајнија нечистоћа у растворима лужења сулфидних сировина бакра, јер се пирит и халкопирит, као носиоци гвожђа, делимично или потпуно оксидују заједно са минералима бакра [34,61]. Растворено гвожђе утиче на све наредне кораке прераде: у солвентној екстракцији се делимично екстрахује заједно са бакром и прелази у електролит, где смањује струјно искоришћење електролизе, а при неутрализацији раствора таложи се у облику волуминозних талога који могу да вежу део бакра [62,67].

У хидрометалургији су развијене три основне групе поступака за уклањање гвожђа таложењем, које су најпре примењене у металургији цинка [61, 67]:

- **јарозитни поступак**, у коме се гвожђе таложи као јарозит (најчешће натријум- или амонијум-јарозит) на температурама блиским тачки кључања и pH око 1,5; талог је кристалан и лако се филтрира, али везује део сулфата и метала и захтева трајно одлагање;
- **гетитни поступак**, у коме се Fe^{2+} полако оксидује у раствору са ниском концентрацијом Fe^{3+}, при pH 2–3,5, уз таложење гетита (α-FeOOH);
- **хематитни поступак**, у коме се гвожђе таложи као хематит (Fe_2O_3) у аутоклаву на температурама изнад 180 °C, при чему настаје талог који се потенцијално може користити.

У хидрометалургији бакра из сиромашних сировина најчешће се примењује једноставнија неутрализација кречом или кречњаком, при којој се таложе оксихидроксиди гвожђа и гипс [21,61]. Кључни проблем ове операције јесте губитак бакра, који се таложи или адсорбује на оксихидроксидима гвожђа ако се pH превише повећа, као и могућност стварања јарозита, који уграђује бакар и друге метале у кристалну решетку [67]. Због тога се неутрализација води до пажљиво изабране pH вредности, а однос гвожђа и бакра у раствору постаје један од најважнијих параметара ефикасности целокупног процеса, што ће бити показано и у резултатима ове дисертације.

Алтернатива таложењу гвожђа је селективна солвентна екстракција бакра хидроксиоксимским екстрагенсима, који при pH 1,5–2,5 екстрахују бакар са високом селективношћу у односу на Fe^{3+}, тако да гвожђе остаје у рафинату и враћа се у процес лужења [1,62]. Ова селективност је основ индустријског успеха SX–EW технологије, али захтева да концентрација гвожђа у раствору не буде превисока и да се одржава равнотежа гвожђа у затвореном кругу.

2.3.6. Добијање бакра из раствора

Бакар се из пречишћених раствора добија на неколико начина [1,61]. Електролитичко добијање (EW) из концентрованих раствора после солвентне екстракције даје катодни бакар највише чистоће и данас је доминантан поступак. Цементација гвожђем, заснована на реакцији

$$Cu^{2+} + Fe^{0} \rightarrow Cu^{0} + Fe^{2+} \quad (2.8)$$

најстарији је хидрометалуршки поступак добијања бакра и и даље се примењује за разблажене растворе, рудничке воде и мале капацитете, иако даје нечист цементни бакар и троши гвожђе [61]. Бакар се из раствора може издвојити и таложењем у облику сулфида (сулфидизација), чиме се добија концентрат погодан за пирометалуршку прераду, или редукцијом водоником под притиском до бакарног праха [61]. Избор поступка зависи од концентрације бакра у раствору, присутних нечистоћа и капацитета; за разблажене растворе какви настају лужењем јаловина, комбинација солвентне екстракције (која истовремено концентрише бакар) и електролизе је технолошки најповољнија.

2.4. Механизми лужења сулфида бакра

2.4.1. Електрохемијска природа растварања сулфида

Сулфидни минерали су полупроводници, па се њихово оксидационо растварање одвија по електрохемијском механизму: анодна полуреакција (оксидација минерала) и катодна полуреакција (редукција оксиданса) одигравају се на различитим местима исте површине, а електрони се преносе кроз минерал [68,69]. За халкопирит се анодна реакција може приказати као:

$$CuFeS_2 \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+} + 2S^{0} + 4e^{-} \quad (2.9)$$

а катодна, у зависности од присутног оксиданса, као редукција Fe^{3+}, кисеоника или неког другог оксиданса:

$$Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+} \quad (2.10)$$

$$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O \quad (2.11)$$

Брзина растварања у таквом систему одређена је мешовитим потенцијалом на површини минерала, који се успоставља тако да је брзина анодне реакције једнака брзини катодне [68]. Последица је да избор оксиданса и редокс потенцијала раствора директно утиче на брзину растварања, али и на природу производа на површини.

2.4.2. Пасивација халкопирита

Спора кинетика лужења халкопирита на атмосферском притиску је централни проблем хидрометалургије бакра и тема стотина радова [29–31]. У литератури су предложена три основна објашњења за успоравање растварања: (1) стварање слоја

елементарног сумпора на површини минерала, кроз који реактанти дифундују; (2) стварање метал-дефицитарних полисулфида ($Cu_{1-x}Fe_{1-\gamma}S_2$), који имају ниску реактивност; (3) таложење јарозита или других базичних гвожђе-сулфата на површини при вишим pH вредностима и високим концентрацијама Fe^{3+} [30,31,67]. Klauber је у критичком прегледу закључио да ниједан од ових механизама сам по себи не објашњава сва експериментална запажања и да природа пасивирајућег слоја зависи од услова лужења [31].

Јарозит, опште формуле $MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ($M = K^+, Na^+, NH_4^+, H_3O^+, Ag^+, ½Pb^{2+}$), таложи се у сулфатним растворима богатим гвожђем при pH изнад око 1,5–2 и на повишеним температурама [67]. У хидрометалургији цинка јарозитни поступак се намерно користи за уклањање гвожђа из раствора, али у лужењу бакра таложење јарозита има двоструко негативан ефекат: пасивира површину минерала и уграђује или адсорбује део бакра и других метала, који тако постају тешко повратни [67].

2.4.3. Утицај редокс потенцијала

Посебно значајно запажање је да брзина растварања халкопирита не расте монотоно са редокс потенцијалом. Kametani и Aoki су још 1985. године показали да постоји критичан опсег потенцијала суспензије у коме је оксидација концентрата бакра најбржа, а да при вишим потенцијалима брзина опада [70]. Hiroyoshi и сарадници су предложили модел према коме се халкопирит при нижим потенцијалима, у присуству Fe^{2+} и Cu^{2+}, најпре редукује до халкозина, који се затим брзо оксидује, па је брзина растварања највећа у уском „прозору" потенцијала [71]. Third и сарадници су показали да контрола редокс потенцијала ограничавањем довода кисеоника побољшава бактеријско лужење халкопирита [72]. Ови резултати указују да за ефикасно лужење халкопирита није довољно само применити јак оксиданс, већ је потребно контролисати оксидационе услове у пулпи. Ово запажање је важно и за примену озона, као изразито јаког оксиданса, о чему ће бити речи у Поглављу 5.

2.4.4. Лужење секундарних сулфида бакра

Халкозин и дигенит растварају се у две фазе: у првој, брзој фази, уклања се део бакра из решетке уз прелазак у ковелин, а у другој, споријој, ковелин се оксидује до Cu^{2+} и елементарног сумпора [38]:

$$Cu_2S + 2Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + CuS + 2Fe^{2+} \qquad (2.12)$$

$$CuS + 2Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + 2Fe^{2+} + S^0 \quad (2.13)$$

Енаргит (Cu_3AsS_4), присутан у Борским рудама, један је од најрезистентнијих минерала бакра и при његовом лужењу у раствор прелази и арсен, што захтева посебан третман раствора [12,34]. Из овог разлога, у старим јаловинама Бора бакар везан за енаргит представља тешко доступан део укупног бакра.

2.4.5. Термодинамичке основе: Eh–pH дијаграми

Термодинамичка стабилност минералних фаза и растворених врста у воденим системима најчешће се приказује Eh–pH (Pourbaix) дијаграмима, на којима су обележене области стабилности појединих врста у зависности од редокс потенцијала и pH вредности, за задату температуру и концентрације растворених врста [73]. Ови дијаграми не дају информације о брзини реакција, али показују које су врсте термодинамички стабилне и тиме у којим условима је растварање неког минерала уопште могуће [61,73].

За систем Cu–S–H_2O, у киселој средини и на довољно високом потенцијалу стабилан је јон Cu^{2+}, док су на нижим потенцијалима стабилни сулфиди бакра (ковелин, халкозин) и метални бакар. Халкопирит у систему Cu–Fe–S–H_2O заузима област на ниским и умереним потенцијалима; његово оксидационо растварање до Cu^{2+} и Fe^{2+}/Fe^{3+} термодинамички је могуће већ на умереним потенцијалима, али је кинетички веома споро [29,30]. За систем Fe–H_2O важна је граница између Fe^{2+} и Fe^{3+} на потенцијалу од око 0,77 V, као и област таложења оксихидроксида гвожђа, која се у разблаженим растворима отвара на pH изнад око 2–3 [73]. Ова граница одређује у којим условима гвожђе остаје у раствору, а у којим се таложи и потенцијално повлачи бакар у талог.

За злато, у одсуству комплексирајућих лиганада, област растворених врста појављује се тек на веома високим потенцијалима, изнад границе стабилности воде. Присуство лиганада (CN^-, $S_2O_3^{2-}$, Cl^-) драстично проширује област стабилности растворених комплекса злата ка нижим потенцијалима, што је термодинамички основ свих поступака лужења злата [14,56].

2.4.6. Кинетика хетерогених реакција лужења

Лужење је хетерогена реакција између чврсте и течне фазе, а у системима са гасовитим оксидансом (кисеоник, озон) и трофазна реакција. Укупна брзина процеса одређена је најспоријим од низа узастопних ступњева [61,74]:

1. пренос реактанта (оксиданса, киселине) из масе раствора кроз гранични слој течности до површине честице;
2. дифузија реактанта кроз слој чврстих производа реакције (сумпор, јарозит, неизлужена јаловинска матрица);
3. хемијска реакција на површини непрореаговалог језгра;
4. дифузија производа реакције кроз слој производа и гранични слој назад у масу раствора.

Код гасовитих оксиданаса овим ступњевима претходи и пренос гаса из мехурића у течност. Модел смањујућег језгра (*shrinking core model*) претпоставља да реакција тече на оштрој граници између непрореаговалог језгра и слоја производа, која се током времена помера ка центру честице [74]. За сферне честице константне величине модел даје кинетичке једначине које се разликују у зависности од контролишућег ступња:

$$\text{контрола дифузијом кроз гранични слој: } X = k_f\, t \qquad (2.14)$$

$$\text{контрола хемијском реакцијом: } 1 - (1 - X)^{1/3} = k_r\, t \qquad (2.15)$$

$$\text{контрола дифузијом кроз слој производа: } 1 - 2/3\, X - (1 - X)^{2/3} = k_d\, t \qquad (2.16)$$

Контролишући ступањ најчешће се одређује на основу слагања експерименталних података са појединим једначинама и на основу привидне енергије активације: процеси контролисани дифузијом обично имају ниске енергије активације (реда величине до 20 kJ/mol), а процеси контролисани хемијском реакцијом знатно више вредности (често изнад 40 kJ/mol) [61,68]. Dickinson и Heal су упозорили да различите једначине често дају подједнако добро слагање са подацима у ограниченом опсегу конверзије, па закључке о механизму треба изводити опрезно и комбиновати са другим доказима [75]. Crundwell је указао да се у литератури о лужењу минерала често погрешно тумаче параболична кинетика и формирање пасивних слојева, и да се електрохемијски механизам растварања мора узети у обзир при интерпретацији кинетичких података [68].

За лужење озоном, посебан значај има пренос масе гас–течност. Ако је реакција озона са минералом брза, брзина процеса може бити ограничена брзином растварања озона, па зависи од протока гаса, концентрације озона у гасу, величине мехурића и интензитета мешања, а мање од особина самог минерала [52,76]. У таквим условима привидна кинетика лужења може имати карактеристике дифузионо контролисаног процеса, иако је површинска реакција сама по себи брза.

2.5. Савремене технологије за прераду халкопиритних концентрата

Током последњих деценија развијен је велики број хидрометалуршких поступака за халкопиритне концентрате, од којих је мали број достигао комерцијалну примену. Dreisinger је ове поступке систематизовао према температури и медијуму лужења [34], а Watling је дао детаљан преглед атмосферских поступака у сулфатним, сулфатно-хлоридним и сулфатно-нитратним срединама [35].

2.5.1. Оксидација под притиском

Оксидација под притиском (*pressure oxidation*, POX) у аутоклавима на температурама од 200 до 230 °C и парцијалном притиску кисеоника од неколико бара обезбеђује потпуну оксидацију сулфида за 1–2 сата и практично потпуно излужење бакра, при чему сумпор прелази у сулфат, а гвожђе се таложи као хематит [34,39]. McDonald и Muir су упоредили кинетику и производе лужења на високим и ниским температурама и показали да на нижим температурама (испод тачке топљења сумпора) елементарни сумпор и пасивни слојеви ограничавају излужење [39]. Комерцијална примена POX технологије за бакарне концентрате остварена је у постројењу Bagdad у Аризони [1]. Главна ограничења су високи инвестициони трошкови аутоклава, потрошња кисеоника и генерисање киселине која мора да се неутралише.

2.5.2. Атмосферски поступци

Атмосферски поступци настоје да постигну прихватљиву кинетику без аутоклава. Албион поступак (*Albion process*) комбинује ултрафино млевење концентрата, чиме се повећава специфична површина и скраћује дифузиони пут кроз пасивни слој, са оксидативним лужењем кисеоником на температури близу тачке кључања [35]. Galvanox поступак користи галвански ефекат пирита: пирит, као племенитији полупроводник, у контакту са халкопиритом делује као катода и убрзава анодно растварање халкопирита у раствору Fe^{3+}/Fe^{2+} на око 80 °C [77]. Хлоридни поступци користе формирање хлоро-комплекса бакра и другачију површинску хемију у хлоридним срединама, које обезбеђују бржу кинетику, али уз проблеме корозије и управљања хлоридима [35,78].

2.5.3. Биолужење

Биолужење користи ацидофилне микроорганизме (*Acidithiobacillus*, *Leptospirillum*, *Sulfobacillus*, термофилни археони) за регенерацију Fe^{3+} и оксидацију редукованих сумпорних врста [38,79]. На гомилама се биолужење широко примењује за секундарне сулфиде бакра, а у реакторима са мешањем за биооксидацију рефракторних концентрата злата (BIOX поступак) [80,81]. Демонстрационо постројење BioCOP за реакторско биолужење халкопиритног концентрата термофилним микроорганизмима изграђено је у Чилеу [82]. Ограничења биолужења су спора кинетика (дани у реакторима, месеци на гомилама), осетљивост микроорганизама на температуру, токсичне јоне и флотационе реагенсе, као и потреба за пажљивом контролом аерације и pH [38,80].

Упоредни преглед главних група поступака дат је у Табели 2.2.

Поступак	Оксиданс	Услови	Трајање	Предности	Ограничења
Лужење на гомилама (хемијско/био)	Fe^{3+}/O_2, микроорганизми	амбијентални	месеци–године	ниски трошкови	споро, ниско искоришћење, неподесно за фине материјале
Реакторско биолужење	Fe^{3+}/O_2, микроорганизми	40–80 °C	5–10 дана	без високог притиска	осетљивост културе, велике запремине реактора
Атмосферско Fe^{3+} лужење	Fe^{3+}, O_2	80–100 °C	10–24 h и више	нижа инвестиција од POX	пасивација халкопирита
Хлоридни поступци	$Cu^{2+}/Cl_2/O_2$	80–105 °C	часови–дани	брза кинетика	корозија, управљање хлоридима
Оксидација под притиском	O_2	200–230 °C, 10–40 bar	1–2 h	потпуна оксидација	скупи аутоклави, вишак киселине
Озонско лужење	O_3 (+Fe^{3+})	собна температура	часови–дани	без загревања, без страних јона	производња O_3, пренос масе, мало индустријског искуства

Табела 2.2. Упоредни преглед хидрометалуршких поступака за сулфидне сировине бакра (сачињено према [34,35,38,39,63])

2.6. Пирит, оксидација сулфида и киселе рудничке воде

Пирит (FeS_2) је најраспрострањенији сулфидни минерал у Земљиној кори и доминантан сулфид у већини флотацијских јаловина руда бакра [22,83]. Његова оксидација је од кључног значаја за ову дисертацију из два разлога: пирит је главни генератор киселих рудничких вода на јаловиштима, а истовремено је, у озонском систему, извор киселине потребне за лужење бакра.

Оксидација пирита кисеоником и јонима Fe^{3+} описује се следећим збирним реакцијама [83–85]:

$$FeS_2 + 7/2\ O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+ \quad (2.17)$$

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \quad (2.18)$$

$$Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+ \quad (2.19)$$

Singer и Stumm су показали да је у природним киселим системима корак који одређује брзину процеса оксидација Fe^{2+} у Fe^{3+}, која је на pH испод 3 абиотски веома спора, али је микроорганизми убрзавају за неколико редова величине [84]. Када се Fe^{3+} једном генерише, он оксидује пирит знатно брже од кисеоника (реакција 2.18), па процес постаје самоубрзавајући [69,85]. Сумпор у пириту оксидује се преко низа интермедијерних сумпорних врста (тиосулфат, политионати) до сулфата [83].

Последице оксидације пирита на јаловиштима су закисељавање, растварање тешких метала и стварање секундарних минерала: гипса, јарозита, алунита и оксихидроксида гвожђа [19,22]. Akcil и Koldas су истакли да је AMD један од најозбиљнијих и најдуготрајнијих еколошких проблема рударства, а Johnson и Hallberg су дали преглед активних и пасивних метода третмана, од неутрализације кречом до биореактора [20,21]. Са становишта ове дисертације, важно је да процеси који спонтано и неконтролисано теку на јаловишту, у реактору са озоном могу да се убрзају и контролишу, тако да се киселина и оксиданс генерисани из пирита искористе за лужење бакра у затвореном систему.

2.7. Добијање злата и сребра и алтернативе цијаниду

2.7.1. Цијанидација и њена ограничења

Цијанидација, уведена крајем XIX века, и данас је доминантан поступак лужења злата. Злато се раствара у разблаженом алкалном раствору цијанида у присуству кисеоника према Елснеровој једначини [14]:

$$4Au + 8CN^- + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4[Au(CN)_2]^- + 4OH^- \quad (2.20)$$

Цијанидација је јефтина, робусна и добро позната, али цијанид је акутно токсичан за људе, птице, рибе и друге организме [53]. Изливање око 100.000 m³ отпадне воде са цијанидом из постројења Aurul у Баја Мареу (Румунија) у јануару 2000. године загадило је Тису и Дунав и изазвало масовни помор рибе, што је постало симбол ризика ове технологије [54]. Поред тога, цијанидација је неефикасна за рефракторне руде, у

којима је злато инкапсулирано у сулфидима (пириту, арсенопириту) или у присуству угљеничне материје која адсорбује растворено злато (*preg-robbing*) [15,16].

2.7.2. Претходна оксидација рефракторних руда

Рефракторне руде злата захтевају претходну оксидацију сулфидне матрице. У индустрији се примењују пржење, оксидација под притиском и биооксидација (BIOX), а сваки од ових поступака има своје предности и недостатке у погледу емисија, инвестиција и времена процеса [15,16,81]. Озон је у истраживањима испитиван као алтернативни агенс за претходну оксидацију на собној температури, о чему ће бити речи у одељку 2.9 [47–49].

2.7.3. Тиосулфатно лужење злата

Тиосулфат ($S_2O_3^{2-}$) са златом гради стабилан комплекс $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$. Најпроученији систем је амонијачни тиосулфатни раствор са бакром као катализатором, у коме бакар(II)-тетраамин делује као оксиданс злата, а тиосулфат као лиганд [56,86,87]:

$$Au + 5S_2O_3^{2-} + [Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightarrow [Au(S_2O_3)_2]^{3-} + 4NH_3 + [Cu(S_2O_3)_3]^{5-} \quad (2.21)$$

$$2[Cu(S_2O_3)_3]^{5-} + 8NH_3 + 1/2\ O_2 + H_2O \rightarrow 2[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^- + 6S_2O_3^{2-} \quad (2.22)$$

Предности тиосулфата у односу на цијанид су ниска токсичност, рад у благо алкалним условима, мања осетљивост на *preg-robbing* угљеничну материју и могућност примене на руде са високим садржајем бакра [55,56,88]. Jeffrey и сарадници су упоредили кинетику лужења злата у цијанидном, тиосулфатном и хлоридном систему и показали да тиосулфат може да постигне брзине упоредиве са цијанидом [89].

Главна ограничења тиосулфатног лужења су висока потрошња реагенса услед оксидације тиосулфата до тетратионата, тритионата и сулфата (нарочито уз Cu^{2+} као оксиданс), пасивација површине злата сулфидним и сумпорним производима разградње, сложена хемија раствора и тешкоће у издвајању злата из раствора, јер се тиосулфатни комплекс злата слабо адсорбује на активном угљу [59,60,90,91]. Feng и van Deventer показали су да врста катјона тиосулфатне соли утиче на лужење, при чему калцијум-тиосулфат смањује разградњу тиосулфата на површини злата и одржава већу брзину лужења у односу на натријумову и амонијумову со [92].

Пробој тиосулфата у индустрију остварила је компанија Barrick у руднику Goldstrike, где је 2015. године пуштено у рад постројење за лужење двоструко

рефракторне руде калцијум-тиосулфатом после оксидације под притиском, са издвајањем злата смолама у пулпи (*resin-in-leach*) [57,58]. То је први случај комерцијалне производње злата тиосулфатом у западном свету и доказ да тиосулфат може бити индустријска алтернатива цијаниду [58].

2.7.4. Друге алтернативе

Поред тиосулфата, испитују се хлоридни системи, тиокарбамид, бромид-бромат и, последњих година, глицин. Глицински раствори уз водоник-пероксид растварају злато у алкалној средини, а селективно растварају бакар из злато-бакарних концентрата [93,94]. Хлоридни системи са озоном, развијени у групи Viñals и сарадника, омогућавају растварање злата и паладијума у разблаженим хлоридним растворима на собној температури [50]. Ниједна од ових алтернатива, осим тиосулфата, још увек нема ширу индустријску примену у добијању злата из руда [55,59].

2.7.5. Издвајање злата из тиосулфатних раствора

Један од разлога спорог увођења тиосулфата у индустрију јесте тешкоћа издвајања злата из тиосулфатних раствора. Активни угаљ, који је стандардни адсорбенс у цијанидацији (CIP/CIL поступци), слабо адсорбује анјонски комплекс $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$, па се за тиосулфатне системе користе друге методе [56,86]:

- **јоноизмењивачке смоле** – јако базне анјонске смоле адсорбују тиосулфатни комплекс злата; главни проблем је конкурентна адсорпција политионата (нарочито тритионата и тетратионата) насталих разградњом тиосулфата, који смањују капацитет смоле [86,95];
- **цементација** бакром, цинком или гвожђем, која је једноставна, али неселективна, јер се заједно са златом цементирају бакар и друге племените врсте [86];
- **електролиза** директно из раствора, која је ограничена ниским концентрацијама злата;
- **таложење** сулфидима или редукционим средствима.

Nicol и O'Malley су показали да се злато може ефикасно издвојити из тиосулфатних пулпи јоноизмењивачким смолама, под условом да се контролише концентрација политионата [95]. Индустријско постројење Goldstrike користи управо

поступак смола у лужењу (*resin-in-leach*), у коме се лужење злата и његова адсорпција на смолу одвијају истовремено, што смањује ефекат повратне адсорпције и разградње комплекса [57,58]. Из ових искустава следи да је за сваки нови тиосулфатни систем, укључујући систем са озоном, нужно паралелно развијати и поступак издвајања злата из раствора, јер присуство јаког оксиданса може повећати концентрацију политионата у раствору.

2.8. Озон: својства, производња и понашање у воденим системима

2.8.1. Физичко-хемијска својства

Озон је алотропска модификација кисеоника, троатомски молекул (O_3) моларне масе 48 g/mol, који на собној температури представља бледоплави гас карактеристичног мириса [41]. Најважније својство озона са становишта хидрометалургије је његова оксидациона моћ. Стандардни редокс потенцијал полуреакције у киселој средини износи [40]:

$$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O \; E^0 = 2{,}07 \text{ V} \qquad (2.23)$$

што је знатно више од потенцијала кисеоника (1,23 V), водоник-пероксида (1,78 V) и хлора (1,36 V), а мање само од флуора и неколико радикалских врста [40,41]. У алкалној средини потенцијал је нижи (око 1,24 V), али је и даље довољно висок за оксидацију практично свих сулфида и метала, укључујући злато и платинске метале [17,41].

Растворљивост озона у води је ограничена, али је при истом парцијалном притиску знатно већа од растворљивости кисеоника [96,97]. Растворљивост опада са порастом температуре и јонске јачине раствора, а зависи и од pH вредности, јер се озон у алкалној средини брже разлаже [97,98]. Havlík и Škrobian су при лужењу халкопирита озоном запазили да се изнад око 40 °C растворљивост озона толико смањује да ефекат пораста температуре на брзину реакције бива поништен [43,99]. Отуда произилази једна од најважнијих практичних предности озона: процес се води на собној температури.

2.8.2. Производња озона

Због нестабилности, озон се не може складиштити и транспортовати, већ се производи на месту употребе. Индустријски се добија у генераторима са

диелектричним баријерним (тихим, короним) пражњењем, у којима се молекули кисеоника дисосују у пражњењу између електрода раздвојених диелектриком, а атомски кисеоник се затим веже са O_2 у O_3 [100,101]. Као напојни гас користи се ваздух или кисеоник. Са кисеоником се постижу веће концентрације озона у гасу и мања специфична потрошња енергије, реда 5–8 kWh по килограму O_3, док је са ваздухом потрошња енергије приближно двоструко већа (око 15–18 kWh/kg) [99,100]. Ефикасност генерисања зависи од влажности и температуре напојног гаса, па се гас пре генератора суши и хлади [41].

2.8.3. Разлагање озона и реакциони путеви у води

Озон у води реагује на два начина: директно, као молекулски оксиданс, селективно према електрон-богатим местима, и индиректно, преко хидроксилних радикала (•OH) насталих разлагањем озона [42,102]. Разлагање озона иницирају хидроксидни јони, па је озон у киселој средини релативно стабилан, а у алкалној се брзо разлаже [103]:

$$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2 \quad (2.24)$$

$$O_3 + HO_2^- \rightarrow {}^{\bullet}OH + O_2^{\bullet -} + O_2 \quad (2.25)$$

Хидроксилни радикал је још јачи оксиданс од озона, али је неселективан и има веома кратак век. У хидрометалуршким системима присуство јона метала са променљивом валенцом (Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{+}) додатно катализује разлагање озона [42,76]. За лужење је значајно да озон, у оба реакциона пута, као крајњи производ даје кисеоник и воду, не уводи стране јоне у раствор и не оставља токсичне остатке [41].

2.8.4. Пренос масе гас–течност

Пошто се озон уводи у гасовитом облику, укупна брзина оксидације у реактору не зависи само од хемијске реакције на површини минерала, већ и од брзине преноса озона из мехурића гаса у течност и из течности до површине честице [76]. Према теорији два филма, брзина преноса масе пропорционална је запреминском коефицијенту преноса масе (k_La) и разлици између равнотежне и стварне концентрације озона у течности [41,76]. Коефицијент k_La расте са смањењем величине мехурића (већа међуфазна површина), интензитетом мешања и временом задржавања гаса у суспензији, што значи да конструкција дифузора, висина стуба пулпе и хидродинамички услови директно утичу на искоришћење озона [76]. Када је

хемијска реакција брза у односу на пренос масе, процес постаје контролисан доводом озона, па брзина лужења расте са протоком и концентрацијом озона у гасу [52,76].

2.8.5. Индустријске примене озона

Озон се у индустријским размерама користи више од једног века, првенствено у пречишћавању воде за пиће, где служи за дезинфекцију, оксидацију гвожђа и мангана, уклањање мириса и укуса и разградњу органских микрополутаната [41,42]. Rice је дао преглед примена озона у третману индустријских отпадних вода, укључујући воде из текстилне, хемијске и рударске индустрије, као и оксидацију цијанида у отпадним водама постројења за добијање злата [104]. Велико искуство стечено у овим применама значајно је за хидрометалургију, јер су генератори озона, системи за дисперзију гаса и деструктори вишка озона већ развијени, стандардизовани и индустријски доступни у широком опсегу капацитета [41,104]. Главна разлика у односу на третман воде јесте присуство велике масе чврсте фазе у суспензији, која троши озон и мења хидродинамику гасно-течног система, што захтева посебна испитивања при пројектовању реактора за лужење [76].

2.8.6. Безбедност рада са озоном

Озон је токсичан гас који надражује дисајне путеве и већ у ниским концентрацијама у ваздуху може изазвати здравствене тегобе [41]. Рад са озоном захтева затворене системе, вентилацију, континуално праћење концентрације озона у радном простору и уништавање вишка озона у излазном гасу (термички или каталитички деструктори) [41,104]. Ови захтеви су технички решиви и стандардни су у постројењима за пречишћавање вода, где се озон користи деценијама [104].

2.9. Примена озона у хидрометалургији

2.9.1. Лужење сулфида бакра озоном

Havlík и Škrobian су међу првима систематски испитали кисело лужење халкопирита у присуству озона [43]. Испитивања су вршена у 0,5 M H_2SO_4 у температурном опсегу од 4 до 75 °C. Кинетика растварања имала је параболичан ток, а на површини излуженог минерала није уочен слој елементарног сумпора, што указује да озон оксидује сулфидни сумпор до виших оксидационих стања [43,99]. Havlík и сарадници су касније потврдили да озон као оксиданс у сумпорнокиселој средини

постиже веће излужење бакра од класичних атмосферских поступака на ниским температурама [44]. Ukašík и Havlík су проширили истраживања на тетраедрит и показали да се озоном на собној температури из тетраедритског калцината може излужити око 55% Cu и око 46% Sb за 6 h, при чему је излужење антимона знатно веће него у класичном $FeCl_3$ систему на 88 °C [45,105].

Carrillo-Pedroza и сарадници су статистичком анализом (Тагучијев план експеримената) испитали лужење сиромашне халкопиритне руде у сумпорној киселини уз озон и закључили да је концентрација Fe^{3+} најутицајнији фактор, затим концентрација озона, док концентрација H_2SO_4 у испитаном опсегу није имала значајан утицај [46,99]. Овај резултат указује на синергију озона и гвожђа: озон брзо регенерише Fe^{3+} из Fe^{2+}, а Fe^{3+} оксидује сулфид на површини минерала. Tian и сарадници су показали да озон ефикасно оксидује комплексну сулфидну руду антимона у хлороводоничној киселини [106].

Последњих година објављено је више радова о лужењу халкопирита озоном уз ултразвук, у метансулфонској киселини и у комбинованим озон–Fe^{3+} системима, што показује да интересовање за ову тематику расте. Ипак, преглед Krylove указује да је ефикасност примене озона у преради минералних сировина и даље ограничена недовољним познавањем утицаја процесних параметара и да је степен излужења метала директно пропорционалан примењеној дози озона [52].

2.9.2. Озон у оксидацији пирита и претходној обради рефракторних руда злата

Пирит је, због своје распрострањености и улоге матрице за злато, најчешће испитиван минерал у системима са озоном. Озон оксидује пирит знатно брже од кисеоника, а ефекат је нарочито изражен у раним фазама, када озон разара пасивне слојеве на површини [107]. Lv и сарадници су показали да озон активно разара пасивацију пирита у систему биолужења, а да је озонска оксидација ефикаснија од биооксидације у случају пиритне сировине [17,107].

Elorza-Rodríguez и сарадници су испитали озонизацију као претходни третман пиритних злато-сребрних рефракторних руда пре цијанидације и показали утростручење искоришћења злата и сребра (са 9% на скоро 30%) [47]. Carrillo-Pedroza и сарадници су озонизацијом пиритних минерала повећали искоришћење злата и сребра у цијанидацији и истовремено значајно смањили потрошњу цијанида, у појединим узорцима са око 3–6 kg/t на око 1,2–1,4 kg/t [48,99]. Gui и сарадници су показали

синергијски ефекат ултразвука и озона на повећање искоришћења злата и сребра [108], а Piervandi је у прегледном раду закључио да озонизација представља перспективну, али индустријски још недовољно потврђену алтернативу пржењу и оксидацији под притиском [49].

2.9.3. Растварање злата, сребра и платинских метала озоном

У одсуству комплексирајућих агенаса злато почиње да се раствара тек на потенцијалима изнад око 1,3 V, при чему се формира оксидни слој [109]. Присуство лиганада (Cl^-, CN^-, $S_2O_3^{2-}$) помера потенцијал почетка растварања ка негативнијим вредностима и омогућава лужење [17,51]. За оксидацију злата озоном предложене су реакције [51]:

$$Au + 1/2\ O_3 + H^+ \rightarrow Au^+ + 1/2\ O_2 + 1/2\ H_2O \quad (2.26)$$

$$Au + 3/2\ O_3 + 3H^+ \rightarrow Au^{3+} + 3/2\ O_2 + 3/2\ H_2O \quad (2.27)$$

Viñals и сарадници су показали да се злато и паладијум растварају воденим раствором озона у разблаженим хлоридним срединама на собној температури и да се метално сребро ефикасно лужи озоном [50,110]. Torres и Lapidus су применили концентроване хлоридне растворе са озоном за лужење платине, паладијума и злата из магнетитне руде [111]. Stojanovski и сарадници су, у контексту рециклаже електронског отпада, дали нове увиде у механизам озоном потпомогнутог растварања злата и указали на значај избора лиганда [51]. Озон је примењиван и у флотацији полиметаличних сулфидних руда [112] и за оксидацију гвожђа у растворима лужења цинка [113].

Упркос овим резултатима, литература о комбинацији озона и тиосулфата за лужење злата из руда и јаловина практично не постоји. Већина радова о оксидацијом потпомогнутом лужењу злата бави се цијанидом, амонијаком или хлоридима, док су истраживања са тиосулфатом ретка [17,59]. Преглед најзначајнијих истраживања примене озона у хидрометалургији дат је у Табели 2.3.

Сировина	Медијум / систем	Главни налаз	Реф.
Халкопиритни концентрат	$H_2SO_4 + O_3$, 4–75 °C	параболична кинетика, без слоја S^0; пад растворљивости O_3 изнад 40 °C	[43]
Халкопирит	$H_2SO_4 + O_3$	веће излужење Cu од класичних атмосферских поступака	[44]
Тетраедрит / калцинат	$HCl + O_3$, 25 °C	~55% Cu и ~46% Sb за 6 h	[45,105]
Сиромашна халкопиритна руда	$H_2SO_4 + Fe^{3+} + O_3$	Fe^{3+} најутицајнији фактор, затим O_3	[46]
Сулфидна руда антимона	$HCl + O_3$	ефикасна оксидација и лужење Sb	[106]

Сировина	Медијум / систем	Главни налаз	Реф.
Пиритне Au–Ag руде	O_3 пре цијанидације	вишеструко веће искоришћење Au и Ag	[47,48]
Пирит у биолужењу	O_3 + микроорганизми	разарање пасивног слоја пирита	[107]
Злато, паладијум	разблажени Cl^- + O_3	растварање на собној температури	[50]
Метално сребро	O_3 у води/киселини	брзо растварање Ag	[110]
Pt, Pd, Au из магнетитне руде	концентровани Cl^- + O_3	лужење платинских метала и злата	[111]
Стара флотацијска јаловина (Бор)	вода + O_3; $S_2O_3^{2-}$ + O_3	88,8% Cu за 1 h; 83,4% Au из остатка	[17]

Табела 2.3. Преглед карактеристичних истраживања примене озона у хидрометалургији

2.10. Флотацијске јаловине као еколошки проблем и секундарни ресурс

2.10.1. Карактеристике и утицај на животну средину

Флотацијска јаловина је фино самлевени материјал, најчешће са више од половине масе испод 75 μm, одлаган у виду пулпе у јаловишта ограђена бранама [18,19]. Минерални састав јаловине одражава састав руде умањен за издвојене корисне минерале: доминирају кварц, силикати и алумосиликати, уз пирит и заостале сулфиде обојених метала, а у старим јаловиштима и секундарне минерале настале оксидацијом (гипс, јарозит, алунит, оксихидроксиди гвожђа) [19,22].

Kossoff и сарадници су у прегледном раду описали главне еколошке ризике јаловишта: генерисање киселих рудничких вода и растварање метала, ерозију и разношење прашине, контаминацију земљишта и подземних вода, и, као најдраматичнији сценарио, рушење брана [18]. Santamarina и сарадници су анализирали узроке хаварија брана јаловишта и истакли да се ризик повећава са порастом количине одложеног материјала и старењем објеката [23]. Европска директива 2006/21/ЕЗ и Глобални индустријски стандард за управљање јаловиштима постављају захтеве за пројектовање, надзор и затварање јаловишта, али не решавају проблем већ постојећих, старих јаловишта [24,25].

2.10.2. Поновна прерада јаловина

Поновна прерада (*reprocessing*) јаловина последњих година добија на значају као део концепта циркуларне економије у рударству [11,27,28]. Edraki и сарадници су предложили концепт „пројектоване јаловине”, у коме се корисни и штетни састојци издвајају пре одлагања, тако да остатак буде геохемијски стабилан [114]. Falagán, Grail

и Johnson су дали преглед нових приступа издвајању метала из јаловина, са нагласком на биотехнолошке поступке [26].

Испитиване су бројне хидрометалуршке опције. Кисело лужење сумпорном киселином [66,115], комбиновано сулфатно-хлоридно лужење [116], селективно лужење амонијачним солима [117], биолужење [26,118], механохемијска активација [119] и комплексни комбиновани поступци [120] показују да је издвајање бакра из јаловина технички могуће, али да избор поступка у великој мери зависи од минералног облика бакра и садржаја пирита и карбоната. Maltrana и Morales су у прегледу киселог лужења јаловина истакли да су главна ограничења потрошња киселине на нецелне минерале и растварање гвожђа [115].

2.10.3. Регулаторни и стратешки оквир

Однос према рударском отпаду битно се променио током последње две деценије. Директива 2006/21/ЕЗ о управљању отпадом из екстрактивне индустрије увела је обавезу израде планова управљања отпадом, класификацију објеката за одлагање према ризику и захтеве за финансијске гаранције за затварање и рекултивацију [24]. Акциони план ЕУ за циркуларну економију из 2020. године истакао је потребу за повраћајем сировина из отпада, укључујући индустријски и рударски отпад [121]. Уредба о критичним сировинама из 2024. године изричито подстиче повраћај критичних и стратешких сировина из рударског отпада, укључујући и стара јаловишта, и предвиђа да пројекти таквог повраћаја могу добити статус стратешких пројеката [7].

На глобалном нивоу, Глобални индустријски стандард за управљање јаловиштима (GISTM), који су 2020. године објавили Међународни савет за рударство и метале (ICMM), Програм Уједињених нација за животну средину (UNEP) и иницијатива Принципи одговорног инвестирања (PRI), поставља захтеве за безбедност брана јаловишта током целог животног века објекта, укључујући и фазу после затварања [25].

У Републици Србији, област рударства и рударског отпада уређена је Законом о рударству и геолошким истраживањима и Законом о управљању отпадом, са пратећим подзаконским актима, у процесу усклађивања са правом ЕУ [122,123]. Ови прописи, заједно са стратешким значајем бакра, стварају регулаторни и економски оквир у коме поновна прерада старих јаловишта, као што је старо флотацијско јаловиште Бора, добија не само технолошки већ и јавни интерес.

2.11. Рудник бакра Бор и старо флотацијско јаловиште

2.11.1. Геолошки оквир

Борски металогенетски појас део је Тимочког магматског комплекса у источној Србији, сегмента горњокредног Апусени–Банат–Тимок–Средногорје магматског и металогенетског појаса Карпатско-балканског орогена [12,124]. Комплекс је изграђен од андезитских и дацитских вулканских и субвулканских стена, а садржи порфирска лежишта бакра и злата (Велики Кривељ, Церово, Борска река), масивна сулфидна лежишта високе сулфидизације (Бор) и, у новије време откривена, лежишта Čukaru Peki [12,13]. Рудна минерализација обухвата халкопирит, пирит, ковелин, халкозин, борнит, енаргит и тетраедрит, уз злато, које се јавља као самородно или везано за сулфиде [12].

2.11.2. Рударство и металургија у Бору

Експлоатација бакра у Бору траје од почетка XX века и током више од сто година у околини Бора формирани су површински копови, одлагалишта раскривке и јаловишта [12]. Пирометалуршка прерада концентрата у Бору деценијама је била извор загађења ваздуха сумпор-диоксидом, арсеном и тешким металима [32,33]. Последњих година, након реконструкције топионице и изградње нове фабрике сумпорне киселине, емисије SO_2 су значајно смањене, али наслеђени рударски отпад и даље представља један од највећих еколошких проблема региона.

2.11.3. Старо флотацијско јаловиште

Старо флотацијско јаловиште Рудника бакра Бор формирано је одлагањем флотацијске јаловине у простор старог површинског копа током више од 70 година и садржи око 24–28 милиона тона материјала [17,65]. Подељено је на Поље I и Поље II. Поље I садржи више бакра (око 0,2%), претежно у облику сулфата и оксида (однос оксидног и сулфидног бакра око 1,5:1), док Поље II садржи претежно сулфидне минерале, око 0,1% Cu и однос оксидног и сулфидног бакра око 1:4 [65]. Садржај злата износи 0,30–0,38 g/t, а сребра 2,2–2,5 g/t [17,125]. Садржај бакра на површини је низак (око 0,03%) и расте са дубином [65].

Јаловиште је значајан загађивач: материјал има pH око 2–3, у сушним периодима ствара прашину која се разноси по околини, а у кишним периодима блато и процедне воде које загађују површинске и подземне воде [17,66]. Истовремено, због фине

гранулације и високог садржаја пирита, материјал је погодан за хидрометалуршки третман.

Старо јаловиште Бора било је предмет више истраживања. Antonijević и сарадници испитали су могућност киселог лужења бакра сумпорном киселином [66], Stanković и сарадници биолужење бакра аутохтоним ацидофилним микроорганизмима [118], а Stanković, Milošević и сарадници поновну прераду флотацијом [125]. Conić и сарадници су испитали оптималну технологију лужења бакра из старе јаловине и дали детаљну карактеризацију оба поља [65]. Ова истраживања показала су да се бакар из оксидног и делимично сулфидног облика може излужити, али уз дуга времена (биолужење) или уз значајну потрошњу сумпорне киселине (кисело лужење). Ниједно од њих није обухватило истовремено издвајање злата.

2.12. Критичка синтеза и истраживачки јаз

Преглед литературе показује следеће:

1. Халкопиритни концентрати и сиромашне сулфидне сировине бакра и даље немају опште прихваћено хидрометалуршко решење на атмосферском притиску. Постојећи поступци ограничени су пасивацијом, високим температурама и притисцима, дугим временима или корозивним медијумима [30,34,35].
2. Стара флотацијска јаловишта су истовремено значајан еколошки проблем и потенцијални извор бакра и злата, али конвенционално кисело лужење троши велике количине киселине и раствара гвожђе, док је биолужење споро [26,115,118].
3. Озон је моћан и „чист” оксиданс чија је ефикасност показана на халкопириту, тетраедриту, пириту и племенитим металима, али је највећи део истраживања рађен на чистим минералима или концентратима, у лабораторијским условима, а систематска истраживања на реалним, сложеним техногеним сировинама су ретка [43,49,52].
4. Тиосулфат је индустријски потврђена алтернатива цијаниду, али је ограничен потрошњом реагенса и пасивацијом; комбинација тиосулфата и озона за лужење злата из руда и јаловина практично није истражена [17,58,59].
5. Утицај оксидационих услова (Eh) на исход лужења, познат за класичне Fe^{3+} системе [70,71], није систематски испитан за озонске системе, нарочито у вези са путем оксидације сумпора и растварањем гвожђа.

Ова дисертација адресира наведени јаз тако што: (а) детаљно карактерише стару флотацијску јаловину Рудника бакра Бор; (б) испитује озонско лужење бакра у воденој средини без додатка киселине, уз праћење pH, Eh и понашања гвожђа; (в) испитује лужење злата и сребра тиосулфатом уз озон из чврстог остатка; и (г) прелиминарно испитује озонско лужење сулфидних концентрата бакра и идентификује кључна ограничења процеса.

3. МАТЕРИЈАЛИ И МЕТОДЕ

3.1. Концепт експерименталног истраживања

Експериментални део дисертације осмишљен је као низ међусобно повезаних целина. Прва целина обухвата узорковање и детаљну карактеризацију старе флотацијске јаловине Рудника бакра Бор. Друга целина обухвата лужење бакра озоном у воденој суспензији по два експериментална протокола, са праћењем кинетике растварања бакра и гвожђа, pH вредности и редокс потенцијала. Трећа целина обухвата карактеризацију чврстих фаза после лужења бакра (XRD, SEM/EDS, хемијска анализа на злато), а четврта лужење злата и сребра из чврстог остатка тиосулфатом уз озон. Пета целина (Део II) обухвата испитивања лужења сулфидних концентрата бакра озоном у сумпорнокиселој средини. Резултати прве четири целине објављени су у раду [17], а у овој дисертацији су приказани у проширеном облику, уз додатну обраду података.

Експерименти су изведени у лабораторијама Института за рударство и металургију Бор, а аналитичка испитивања у лабораторијама Института и сарадничких институција [17].

3.2. Узорковање и припрема узорака

Узорци су узети са старог флотацијског јаловишта Рудника бакра Бор, из Поља I и Поља II. Укупно је узето 455 узорака са 16 локација, са дубина од 0 до 63,6 m, у пластичним врећама масе од 8,5 до 17,5 kg [17]. Узорци из Поља I спојени су у композитни узорак означен као **Композит I**, а узорци из Поља II у узорак **Композит II**. У лабораторији су из сваке вреће узети подузорци методом конусирања и четвртања, који су затим хомогенизовани у по један композитни узорак [17].

Узорковање на великом броју локација и дубина имало је за циљ да композитни узорци буду репрезентативни за целу масу јаловишта, имајући у виду да се садржај бакра и степен оксидације мењају са дубином: на површини је садржај бакра низак, услед вишедеценијског испирања, а расте са дубином [65].

3.3. Физичка и хемијска карактеризација

3.3.1. Густина, насипна маса и pH

Густина честица одређена је према стандарду EN 1097-6 [126], а насипна маса према стандарду EN 1097-3 [127]. Киселост (pH) суспензије мерена је комбинованом pH електродом Aqua Lytic SD300 [128].

3.3.2. Гранулометријски састав

Гранулометријски састав композитних узорака одређен је просејавањем кроз серију лабораторијских сита од жичане мреже и перфорираног лима, према стандарду SRPS ISO 2591-1:1992 [129]. Резултати су изражени као масени удео на појединим ситима, кумулативни остатак (R) и кумулативни пролаз (D).

3.3.3. Хемијска анализа

За хемијску анализу по 10 g сваког композитног узорка растворено је у царској води. У добијеним растворима садржаји Cu, Fe, Ag и Au одређени су атомском апсорпционом спектрофотометријом (AAS, Perkin Elmer Analyst 300), а садржаји Ca, K, Na, Zn, As, Sr и Al_2O_3 индуктивно спрегнутом плазмом са атомском емисионом спектрометријом (ICP-AES, SPECTRO, Немачка) [17]. Сумпор је одређен на анализатору сумпора Leco, а садржај SiO_2 термогравиметријском анализом (TGA) на уређају SDT Q600 (TA Instruments, САД), у температурном опсегу 25–700 °C, у струји азота протока 100 mL/min, при брзини загревања 10 °C/min [17]. Садржај оксидног бакра (Cu_ox) одређен је фазном хемијском анализом бакра.

AAS и ICP-AES су стандардне технике за одређивање садржаја метала у геолошким и металуршким узорцима: AAS се заснива на апсорпцији зрачења карактеристичне таласне дужине од стране слободних атома елемента у пламену, а ICP-AES на емисији зрачења побуђених атома и јона у аргонској плазми, што омогућава истовремено одређивање већег броја елемената [61].

3.4. Минералошка карактеризација

3.4.1. Поларизациона микроскопија

Минералошка анализа у одбијеној и пропуштеној светлости вршена је на поларизационом микроскопу Carl Zeiss Axioscope 5, опремљеном системом за микрофотографију Axiocam 105 Colour [17]. Поларизациона микроскопија у одбијеној светлости омогућава идентификацију рудних (непровидних) минерала на основу рефлексије, боје, анизотропије и унутрашњих рефлекса, као и квантитативну процену удела појединих минерала бројањем зрна [19].

3.4.2. Рендгенска дифракција (XRD)

Рендгенска дифракциона анализа праха вршена је на дифрактометру Rigaku MiniFlex 600, са детектором D/teX Ultra 250 и рендгенском цеви са бакарном анодом (CuKα), при напону од 40 kV и струји од 15 mA. Снимање је вршено у опсегу 2θ од 3 до 90°, са кораком од 0,02° и брзином од 10°/min. Минерали су идентификовани помоћу софтвера PDXL 2 (верзија 2.4.2.0) поређењем са базом података COD [17]. Граница детекције методе износи око 1 мас.%, што значи да минерали бакра присутни у траговима нису детектабилни овом методом, већ је за њих меродавна оптичка микроскопија.

Рендгенска дифракција заснива се на Браговом закону, према коме се рендгенски зраци таласне дужине λ интерферентно појачавају при расејању на кристалним равнима међусобног растојања d под углом θ када је испуњен услов $n\lambda = 2d \sin\theta$. Сваки кристални минерал има карактеристичан скуп међураванских растојања, па дифрактограм представља његов „отисак”, који се пореди са базама података [19,130]. Метода је погодна за идентификацију главних минералних фаза, али није осетљива на фазе присутне у малим количинама и на аморфне фазе.

3.4.3. Скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзивном спектрометријом (SEM/EDS)

За електронску микроанализу, мала количина сваког прашкастог узорка (средње крупноће 40–75 μm) уграђена је у епоксидну смолу Allied EpoxySet (однос смола : очвршћивач = 25 : 3), а затим брушена SiC папирима (30, 20 и 15 μm) и полирана дијамантским суспензијама (6, 3 и 1 μm), уз завршно чишћење етанолом и ацетоном [17]. Узорци су напарени угљеником у уређају AGAR Automatic Carbon Coater и

анализирани на скенирајућем електронском микроскопу JEOL IT300 са енергетски дисперзивним спектрометром (софтвер Aztec, верзија 3.1), при убрзавајућем напону од 20 kV [17]. Садржаји елемената нормализовани су на 100%, а граница детекције износи око 0,1 мас.%. Примењене су две технике: мапирање расподеле елемената (*map-scan*) и тачкаста анализа (*point-scan*) на одабраним зрнима [130]. SEM/EDS анализом испитани су чврсти остаци после лужења бакра и гвожђа.

У скенирајућој електронској микроскопији фокусирани сноп електрона прелази преко површине узорка, а детектују се секундарни и повратно расејани електрони, који дају слику морфологије и разлике у средњем атомском броју (фазе са тежим елементима, као што је пирит, изгледају светлије). Истовремено, побуђено карактеристично рендгенско зрачење анализира се енергетски дисперзивним спектрометром, што омогућава одређивање елементарног састава у појединачним тачкама и мапирање расподеле елемената [130]. Комбинација морфолошке слике и хемијског састава омогућава идентификацију минерала на нивоу појединачних зрна, што допуњује XRD анализу.

3.5. Експериментални протоколи лужења

3.5.1. Озонска апаратура

Озон је генерисан у лабораторијском генератору озона 10G (кинеске производње), из ваздуха, и уведен у суспензију кроз дифузор на дну реакционог суда. Лужење је вођено у стакленим левкастим судовима (сепараторским левковима) у које је гас уведен одоздо, чиме је, поред оксидације, обезбеђено и мешање суспензије мехурићима гаса (Слика 3.1). Проток гаса подешаван је на 3 L/min за два паралелна узорка, при 80% капацитета генератора [17]. Концентрација озона у гасу износила је око 13 g/m³, при чему је остатак гаса чинио кисеоник и азот из ваздуха; проток излазног гаса из апаратуре износио је око 5 L/min, а утрошак електричне енергије око 100 Wh [17]. Због токсичности озона [41] предузете су мере заштите: отвор на врху левка затворен је, а спој цеви за одвод излазног гаса заптивен силиконом и траком, како би се спречило цурење гаса, док је цев за излазни гас изведена ван лабораторије. Лабораторија је током рада непрекидно проветравана вентилаторима.



Слика 3.1. Сепараторски левкови за озонско лужење узорака Композит I и Композит II [17]

3.5.2. Лужење бакра – Експеримент 1 (дуготрајни протокол)

Лужење узорака Композит I и Композит II изведено је водом уз увођење озона, без додатка сумпорне киселине. Припремљена је суспензија са 15% чврсте фазе (однос Ч:Т = 1:6,66): маса узорка износила је 187,5 g, а запремина воде 1225 mL по експерименту [17]. Укупно трајање лужења износило је 56 h, са узорковањем на сваких 8 h. У узорцима раствора одређиване су концентрације раствореног бакра и гвожђа, а у суспензији pH вредност и редокс потенцијал (Eh). По завршетку лужења, чврсти остатак је одвојен, осушен, хомогенизован и измерен [17].

3.5.3. Лужење бакра – Експеримент 2 (краткотрајни протокол)

С обзиром на то да је у Експерименту 1 већ после првих 8 h постигнуто високо излужење бакра из Композита I, изведен је други експеримент, са циљем да се испита кинетика лужења у првих 8 h. Однос Ч:Т смањен је на 1:4, како би се повећала концентрација бакра у раствору. Маса узорка износила је 100 g, а запремина воде 400 mL по експерименту; проток озона био је исти као у Експерименту 1 [17]. Узорковање је вршено после 1, 2, 4, 6 и 8 h, а у растворима су одређиване концентрације бакра и гвожђа.

По завршетку лужења и раздвајања фаза уочене су две чврсте фазе различите боје и густине, тамна (тежа) и светла (лакша), које су одвојено сушене, мерене и анализиране (XRD, SEM/EDS, садржај злата).

3.5.4. Лужење злата и сребра из чврстог остатка

Чврсти остаци после лужења бакра у Експерименту 1 коришћени су за лужење злата и сребра у тиосулфатном раствору. Параметри су изабрани на основу претходних искустава аутора са сличним сировинама [17]:

- озон као активатор (проток 3 L/min, 80% капацитета генератора);
- натријум-тиосулфат ($Na_2S_2O_3$) концентрације 50 g/L као лиганд за злато и сребро;
- $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ као катализатор;
- однос Ч:Т = 1:5;
- pH ≈ 9;
- собна температура (≈ 25 °C) и трајање лужења од 48 h.

По завршетку лужења пулпа је филтрирана, а чврсти остатак хемијски анализиран ради одређивања степена излужења злата и сребра [17].

3.5.5. Прорачун степена излужења

Степен излужења метала M у раствор (X_M, %) у тренутку t израчунат је из концентрације метала у раствору и садржаја метала у полазном узорку:

$$X_M(t) = [c_M(t) \cdot V] / [m_0 \cdot w_M] \cdot 100 \quad (3.1)$$

где је c_M(t) концентрација метала у раствору (g/L), V запремина раствора (L), m_0 маса полазног узорка (g), а w_M масени удео метала у узорку. Степен излужења злата и сребра у тиосулфатном лужењу одређен је из разлике садржаја метала у чврстом остатку пре и после лужења.

3.6. Додатна обрада података

У овој дисертацији, експериментални подаци објављени у раду [17] додатно су обрађени на следећи начин:

1. **Селективност.** Селективност лужења бакра у односу на гвожђе изражена је на два начина: као однос степена излужења (X_Cu/X_Fe) и као масени однос раствореног гвожђа и бакра у раствору (m_Fe/m_Cu), израчунат из степена излужења и садржаја метала у узорку.
2. **Концентрације у раствору.** Из степена излужења, масе узорка и запремине раствора израчунате су концентрације Cu и Fe у раствору (g/L).
3. **Корелациона анализа.** Израчунати су Пирсонови коефицијенти корелације између Eh, pH и степена излужења Cu и Fe, као и између одговарајућих величина за два композита.
4. **Кинетичка анализа.** Подаци о лужењу гвожђа анализирани су моделом смањујућег језгра (*shrinking core model*) [74,75]. За процес контролисан хемијском реакцијом на површини важи:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = k_r\, t \tag{3.2}$$

а за процес контролисан дифузијом кроз слој производа реакције:

$$1 - 2/3\, X - (1 - X)^{2/3} = k_d\, t \tag{3.3}$$

где је X удео излуженог метала, а k_r и k_d привидне константе брзине. Модели су фитовани линеарном регресијом, а квалитет фитовања оцењен коефицијентом детерминације (R^2).

5. **Расподела злата.** Из маса и садржаја злата у тамној и светлој фази после лужења бакра израчуната је расподела злата између фаза, а из губитка масе при лужењу бакра процењен је садржај злата у чврстом остатку пре и после тиосулфатног лужења.

Прорачуни су изведени у програмском језику Python (библиотека NumPy), а дијаграми израђени библиотеком Matplotlib.

3.7. Испитивања на сулфидним концентратима бакра (Део II)

Други део истраживања (Део II) обухватио је испитивања лужења сулфидних флотацијских концентрата бакра озоном. Испитивани су концентрати из лежишта Тимочког магматског комплекса – концентрат рудника Велики Кривељ (серија испитивања утицаја почетне киселости) и концентрат рудника Мајданпек (прелиминарна и завршна испитивања), чији минерални састав чине претежно халкопирит и пирит [12]. Лужење је вођено у сумпорнокиселој средини на собној

температури, у стакленим реакционим судовима (сепараторским левковима), са увођењем озона из генератора Ozonia TOGC 45X кроз дифузор на дну суда. Током лужења праћене су концентрације бакра, цинка и гвожђа у раствору, pH вредност и редокс потенцијал пулпе.

Конкретни процесни параметри ових испитивања (састав и припрема пулпе, концентрација озона у гасу, опсези процесних параметара и конструкциона решења реактора) предмет су пријаве патента и стога у овој дисертацији нису приказани. У дисертацији се приказују само квалитативни налази који су релевантни за разумевање механизама и ограничења озонског лужења сулфида (Поглавље 6).

4. РЕЗУЛТАТИ – ДЕО I: СТАРА ФЛОТАЦИЈСКА ЈАЛОВИНА

4.1. Физичке и хемијске карактеристике композитних узорака

Основне физичке и хемијске карактеристике композитних узорака старе флотацијске јаловине приказане су у Табели 4.1. Оба композита имају врло сличну густину честица (2,69–2,77 g/cm³), што одговара доминантно силикатном материјалу са значајним уделом пирита (густина пирита око 5,0 g/cm³). Насипна маса Композита I (1176 kg/m³) већа је него Композита II (976 kg/m³). Оба композита су изразито кисела, са pH вредностима 2,82 и 2,77, што потврђује да је у јаловишту током деценија текла оксидација пирита и генерисање киселине [17,22].

Узорак	Густина честица, g/cm³	Насипна маса, kg/m³	pH
Композит I	2,765	1176,0	2,82
Композит II	2,690	976,0	2,77

Табела 4.1. Основне физичке и хемијске карактеристике композитних узорака [17]

Гранулометријски састав композита приказан је у Табелама 4.2 и 4.3. Оба композита су изразито финозрна: 66,5% масе Композита I и 69,1% масе Композита II има крупноћу испод 75 μm, а више од половине масе (55,5% и 55,1%) испод 38 μm. Композит I садржи и око 7,6% крупне фракције (−4,00 + 2,36 mm), која вероватно потиче од агрегата и секундарних кора насталих цементацијом честица у јаловишту, док је Композит II уједначенији. Фина гранулација је повољна за реакторско лужење, јер обезбеђује велику специфичну површину и добар контакт чврсте и течне фазе, али је неповољна за перколационо лужење на гомилама [64].

Класа крупноће d, mm	Масени удео m, %	Кумулативни остатак R, %	Кумулативни пролаз D, %
−4,00 + 2,36	7,6	7,6	100,0
−2,36 + 1,70	0,2	7,8	92,4
−1,70 + 0,85	0,4	8,2	92,2
−0,85 + 0,60	0,4	8,6	91,8
−0,60 + 0,42	0,3	8,9	91,4
−0,42 + 0,30	6,7	15,6	91,1
−0,30 + 0,21	1,1	16,7	84,4
−0,21 + 0,15	4,4	21,1	83,3
−0,150 + 0,106	6,3	27,4	78,9
−0,106 + 0,075	6,1	33,5	72,6
−0,075 + 0,053	5,5	39,0	66,5
−0,053 + 0,038	5,5	44,5	61,0
−0,038 + 0,000	55,5	100,0	55,5

Табела 4.2. Гранулометријски састав Композита I [17]

Класа крупноће d, mm	Масени удео m, %	Кумулативни остатак R, %	Кумулативни пролаз D, %
−4,00 + 2,36	0,3	0,3	100,0
−2,36 + 1,70	0,1	0,4	99,7
−1,70 + 0,85	0,1	0,5	99,6
−0,85 + 0,60	0,1	0,6	99,5
−0,60 + 0,42	0,1	0,7	99,4
−0,42 + 0,30	0,4	1,1	99,3
−0,30 + 0,21	7,2	8,3	98,9
−0,21 + 0,15	6,3	14,6	91,7
−0,150 + 0,106	8,6	23,2	85,4
−0,106 + 0,075	7,7	30,9	76,8
−0,075 + 0,053	7,8	38,7	69,1
−0,053 + 0,038	6,2	44,9	61,3
−0,038 + 0,000	55,1	100,0	55,1

Табела 4.3. Гранулометријски састав Композита II [17]

Хемијски састав композита дат је у Табели 4.4. Садржај укупног бакра износи 0,25% у Композиту I и 0,23% у Композиту II. Удео оксидног бакра у укупном бакру износи 0,18/0,25 = 72% у Композиту I и 0,12/0,23 = 52% у Композиту II, што је у сагласности са ранијим подацима да Поље I садржи претежно оксидни, а Поље II претежно сулфидни бакар [65]. Садржај гвожђа (7,62% и 8,90%) и сумпора (9,34% и 12,4%) високи су и потичу највећим делом од пирита; виши садржај сумпора у Композиту II одговара већем уделу пирита у том узорку (Табела 4.5). Доминантне компоненте су SiO_2 (49,9–52,9%) и Al_2O_3 (10,8–11,0%), који потичу од кварца и алумосиликата. Садржај арсена (0,012–0,017%) је низак, али није занемарљив са еколошког становишта.

Компонента	Композит I	Композит II	Метода
Cu (укупни), %	0,25	0,23	AAS
Cu (оксидни), %	0,18	0,12	AAS
Au, g/t[1]	0,45	0,40	AAS
Ag, g/t	1,4	2,0	AAS
Fe, %	7,62	8,90	AAS
Ca, %	0,78	0,74	ICP-AES
K, %	0,54	0,59	ICP-AES
Na, %	0,23	0,19	ICP-AES
Al_2O_3, %	10,8	11,0	ICP-AES
Sr, %	0,065	0,064	ICP-AES
As, %	0,012	0,017	ICP-AES

[1] У раду [17] садржаји Au и Ag наведени су у колони изражено у %; садржај Ag (0,00014% и 0,0002%) овде је прерачунат у g/t, а садржај Au приказан је у g/t, у складу са подацима о јаловишту из литературе (0,30–0,38 g/t Au) [125]. [ПРОВЕРИТИ јединице у оригиналним аналитичким извештајима.]

Компонента	Композит I	Композит II	Метода
Zn, %	0,0024	0,0049	ICP-AES
S, %	9,34	12,4	Leco
SiO_2, %	52,9	49,9	TGA

Табела 4.4. Хемијски састав композитних узорака [17]

4.2. Минералошки састав

4.2.1. Поларизациона микроскопија

Поларизационом микроскопијом утврђено је да пирит чини 97–98% укупне масе сулфида у оба композита, а да је садржај сулфидних минерала бакра врло низак [17]. У Композиту II доминирају дигенит, ковелин и енаргит (око 2% укупне масе сулфида), а у Композиту I енаргит и халкопирит (око 3% масе сулфида). Самородно злато (електрум) детектовано је у Композиту I. Најзаступљенији минерали јаловине су силикати и кварц, док су карбонати и сулфати мање заступљени. Оксидни бакар је везан за Cu-лимонит. Квантитативни минерални састав приказан је у Табели 4.5.

Минерал	Композит I	Композит II
Пирит	17,15	22,96
Ковелин	0,02	0,12
Дигенит	0,00	0,10
Енаргит	0,34	0,08
Тетраедрит	0,05	0,05
Халкопирит	0,09	0,02
Халкозин	0,04	< 0,01
Самородно злато	< 0,01	–
Магнетит	0,32	0,19
Хематит	0,11	0,04
Рутил	0,21	0,27
Леукоксен	0,31	0,61
Каситерит	0,00	0,03
Cu-лимонит	0,90	0,72
Минерали јаловине	80,46	74,81
Укупно	**100,00**	**100,00**

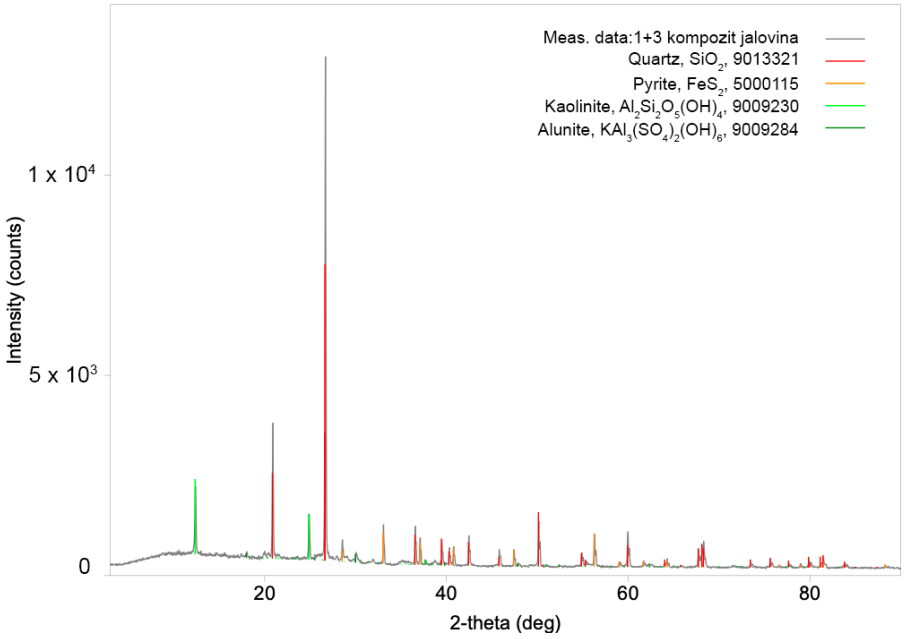
Табела 4.5. Минерални састав композитних узорака, мас.% [17]

Подаци из Табеле 4.5 омогућавају важно запажање о расподели сулфидног бакра. У Композиту I највећи део сулфидног бакра везан је за енаргит (0,34%), минерал који је изразито отпоран према лужењу [34], док су лако лужљиви секундарни сулфиди (ковелин, дигенит, халкозин) заступљени са свега око 0,06%. У Композиту II, напротив, лако лужљиви секундарни сулфиди (ковелин 0,12%, дигенит 0,10%) преовлађују над

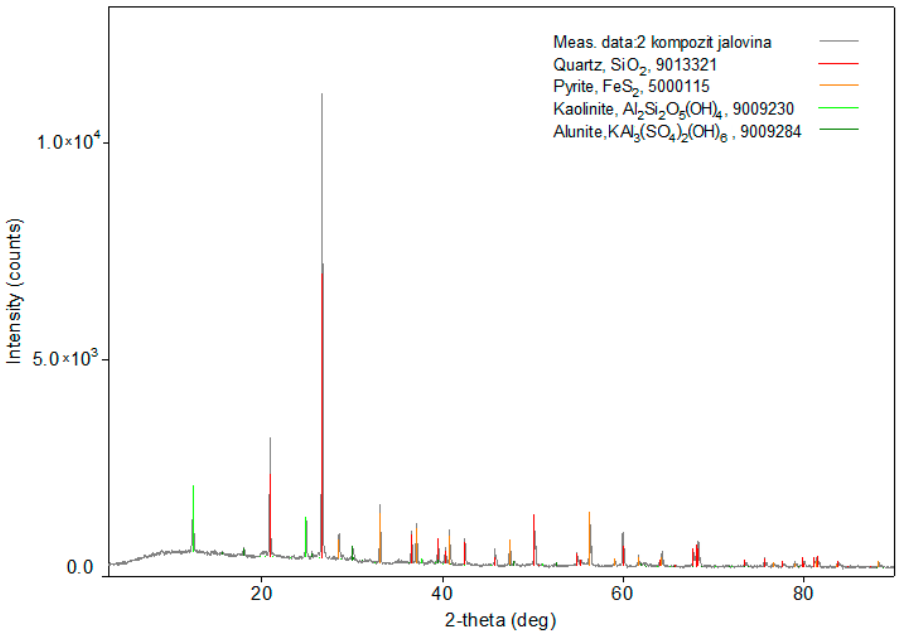
енаргитом (0,08%). Ова разлика има директне последице на понашање бакра при лужењу (одељак 5.2).

4.2.2. Рендгенска дифракциона анализа полазних узорака

Резултати XRD анализе показали су готово исти квалитативни минерални састав оба композита (Слика 4.1). Најзаступљенији је кварц (SiO_2), затим пирит (FeS_2) и каолинит ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), а најмање је заступљен алунит ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$) [17]. Минерали бакра нису детектовани XRD методом, што је очекивано с обзиром на њихов садржај испод границе детекције (око 1%).



Слика 4.1а. Дифрактограм полазног узорка Композит I [17]



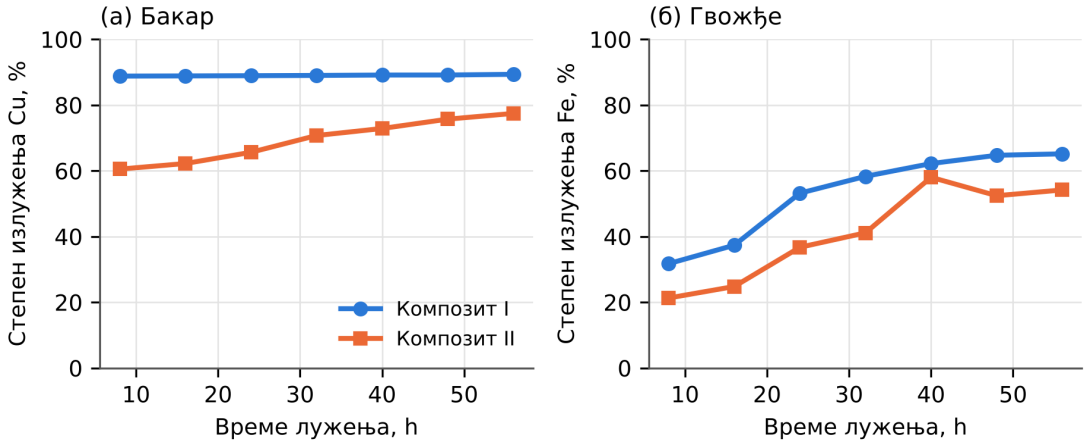
Слика 4.1б. Дифрактограм полазног узорка Композит II [17]

4.3. Лужење бакра – Експеримент 1

Резултати лужења по дуготрајном протоколу (Ч:Т = 1:6,66, 56 h) приказани су у Табели 4.6 и на Сликама 4.2 и 4.3.

Време, h	Cu, % (I)	Fe, % (I)	pH (I)	Eh, mV (I)	Cu, % (II)	Fe, % (II)	pH (II)	Eh, mV (II)
8	88,80	31,74	1,80	502	60,50	21,29	1,70	470
16	88,85	37,35	1,50	560	62,20	24,79	1,60	540
24	88,92	53,18	1,45	609	65,61	36,72	1,50	585
32	89,00	58,30	1,35	637	70,72	41,12	1,34	608
40	89,12	62,19	1,30	850	72,86	58,01	1,29	648
48	89,13	64,71	1,20	1040	75,70	52,41	1,19	930
56	89,34	65,15	1,19	1080	77,44	54,16	1,17	980

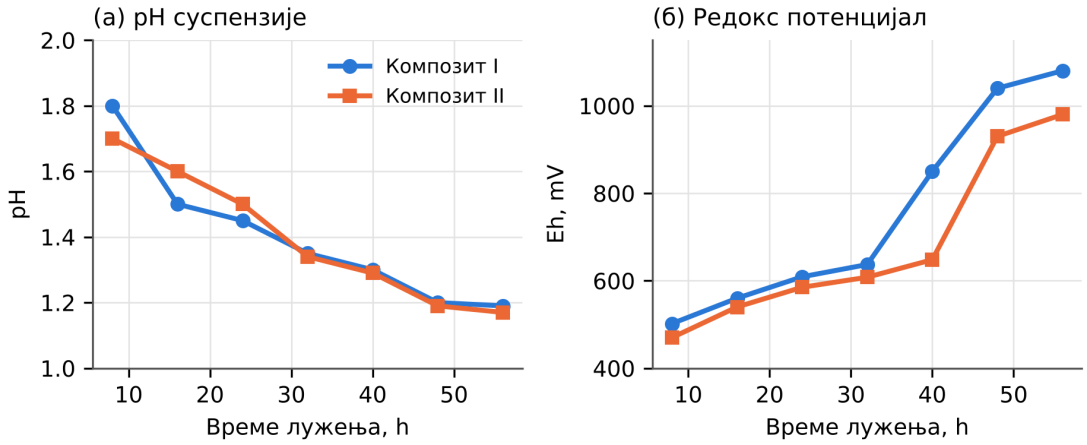
Табела 4.6. Степен излужења Cu и Fe, pH и редокс потенцијал током лужења у Експерименту 1 [17]



Слика 4.2. Кинетика лужења (а) бакра и (б) гвожђа у Експерименту 1 (подаци из [17], обрада аутора)

Највећи степен излужења бакра (89,34%) и гвожђа (65,15%) из Композита I постигнут је после 56 h. Међутим, већ после првих 8 h излужено је 88,80% бакра, тако да се у наредних 48 h степен излужења бакра повећао за свега 0,54 процентна поена, док се степен излужења гвожђа повећао са 31,74% на 65,15%, тј. више него двоструко. Из Композита II бакар се лужио спорије и постепеније: 60,50% после 8 h и 77,44% после 56 h, док се гвожђе лужило са 21,29% на 54,16%. Код Композита II је током експеримента уочено нешто слабије мешање гасне и течне фазе услед квара на улазном вентилу, што је утицало на нешто нижу брзину лужења бакра [17].

pH вредност суспензије непрекидно је опадала током лужења, са 1,80 на 1,19 (Композит I) и са 1,70 на 1,17 (Композит II), што указује на оксидацију сумпора и стварање сумпорне киселине. Редокс потенцијал је истовремено растао, са 502 на 1080 mV (Композит I) и са 470 на 980 mV (Композит II), што одражава повећање концентрације Fe^{3+} и растворене оксидационе моћи у систему (Слика 4.3) [17]. Карактеристичан је нагли скок потенцијала после 32 h (Композит I) и 40 h (Композит II), када Eh прелази 800 mV.



Слика 4.3. Промена (а) pH вредности и (б) редокс потенцијала током лужења у Експерименту 1 (подаци из [17], обрада аутора)

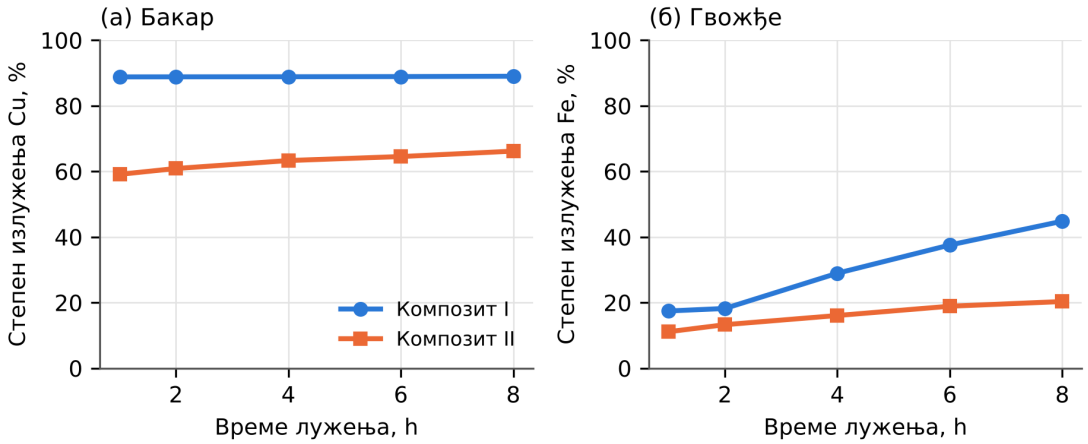
Маса чврстог остатка после лужења износила је 155,3 g за Композит I (смањење масе за 17,17%) и 156,5 g за Композит II (смањење масе за 16,53%) [17]. Губитак масе од око 17% знатно превазилази масу излуженог бакра (мање од 0,5 g), а одговара растварању гвожђа, сулфата и других растворљивих фаза, као и делимичном растварању пирита.

4.4. Лужење бакра – Експеримент 2

Резултати краткотрајног лужења (Ч:Т = 1:4, 8 h) приказани су у Табели 4.7 и на Слици 4.4.

Време, h	Cu, % (I)	Fe, % (I)	Cu, % (II)	Fe, % (II)
1	88,80	17,45	59,10	11,12
2	88,82	18,20	60,87	13,26
4	88,85	28,95	63,30	16,06
6	88,90	37,55	64,52	18,89
8	89,00	44,81	66,17	20,32

Табела 4.7. Степен излужења Cu и Fe у Експерименту 2 [17]



Слика 4.4. Кинетика лужења (а) бакра и (б) гвожђа у Експерименту 2 (подаци из [17], обрада аутора)

Из Композита I излужено је 88,80% бакра већ после једног сата, уз свега 17,45% гвожђа. Даљим лужењем до 8 h степен излужења бакра готово се није променио (89,00%), док се излужење гвожђа повећало 2,5 пута, на 44,81%, што је са становишта селективности непожељно. Због тога је као прихватљиво време лужења Композита I усвојено један сат [17]. Из Композита II је после једног сата излужено 59,10% бакра и 11,12% гвожђа, а после 8 h 66,17% бакра и 20,32% гвожђа. И у овом експерименту је мањи квар клизног вентила за равномерну расподелу гаса могао да утиче на нешто нижу брзину лужења бакра из Композита II [17].

Поређење два експеримента показује да је степен излужења бакра из Композита I после 1 h (Експеримент 2, Ч:Т = 1:4) једнак степену излужења после 8 h у Експерименту 1 (Ч:Т = 1:6,66), што значи да је бакар из Композита I практично „тренутно” лужљив и да повећање густине пулпе не утиче негативно на његово растварање.

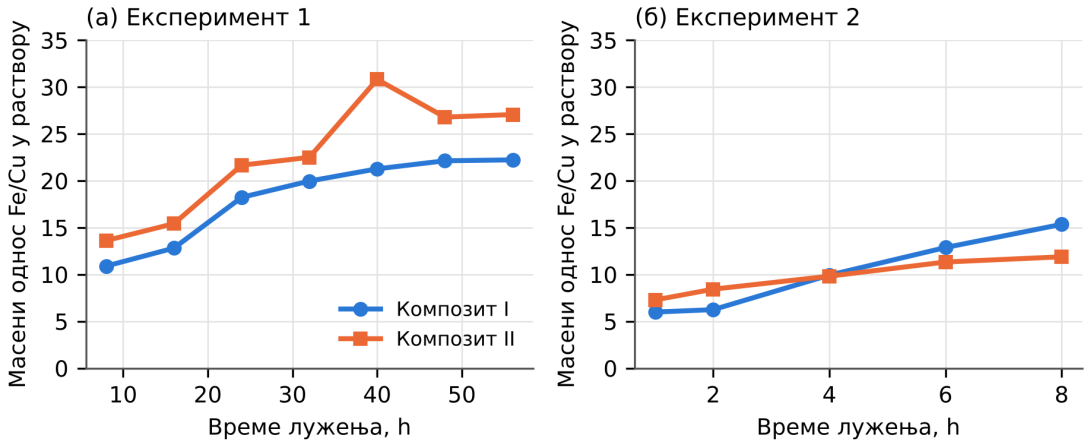
4.5. Концентрације метала у раствору и селективност

На основу степена излужења, масе узорка, садржаја метала и запремине раствора, израчунате су концентрације бакра и гвожђа у растворима (Табела 4.8). Ови прорачуни нису дати у раду [17] и представљају додатну обраду података у оквиру дисертације.

Експеримент / узорак	Време, h	Cu, g/L	Fe, g/L	m_Fe/m_Cu
Експ. 1, Композит I	56	0,34	7,60	22,2
Експ. 1, Композит II	56	0,27	7,38	27,1
Експ. 2, Композит I	1	0,56	3,32	6,0
Експ. 2, Композит I	8	0,56	8,54	15,3
Експ. 2, Композит II	1	0,34	2,47	7,3
Експ. 2, Композит II	8	0,38	4,52	11,9

Табела 4.8. Израчунате концентрације Cu и Fe у растворима луженја

Иако је степен излужења бакра знатно већи од степена излужења гвожђа, апсолутна маса гвожђа у раствору вишеструко превазилази масу бакра, јер је садржај гвожђа у јаловини око 30–40 пута већи од садржаја бакра. Масени однос Fe/Cu у раствору расте са временом лужења (Слика 4.5): у Експерименту 2 за Композит I расте са 6,0 после 1 h на 15,3 после 8 h, а у Експерименту 1 достиже 22–27. Однос степена излужења X_Cu/X_Fe за Композит I у Експерименту 2 опада са 5,1 (1 h) на 2,0 (8 h), а у Експерименту 1 са 2,8 (8 h) на 1,4 (56 h).



Слика 4.5. Масени однос Fe/Cu у раствору током лужења: (а) Експеримент 1, (б) Експеримент 2 (обрада аутора)

Ови резултати квантитативно потврђују да је кратко време лужења кључни параметар селективности у озонском систему: продужењем лужења преко 1 h не добија се значајно више бакра, а у раствор прелази вишеструко више гвожђа, које касније мора да се уклони пре добијања бакра.

4.6. Корелациона и кинетичка анализа

4.6.1. Корелације између процесних параметара

Пирсонови коефицијенти корелације између процесних параметара у Експерименту 1 приказани су у Табели 4.9.

Пар величина	Композит I	Композит II
Eh – X_Fe	0,83	0,76
Eh – X_Cu	0,94	0,90
pH – X_Fe	−0,94	−0,95

Табела 4.9. Пирсонови коефицијенти корелације (r) у Експерименту 1 (обрада аутора)

Степен излужења гвожђа изразито је негативно корелисан са pH (r = −0,94 и −0,95), што је у складу са тиме да оксидација пирита истовремено ослобађа гвожђе и генерише киселину (реакције 2.17 и 2.18). Редокс потенцијал је позитивно корелисан са излужењем бакра и гвожђа: са порастом удела Fe^{3+} у раствору расте Eh, а Fe^{3+} додатно оксидује сулфиде бакра [17].

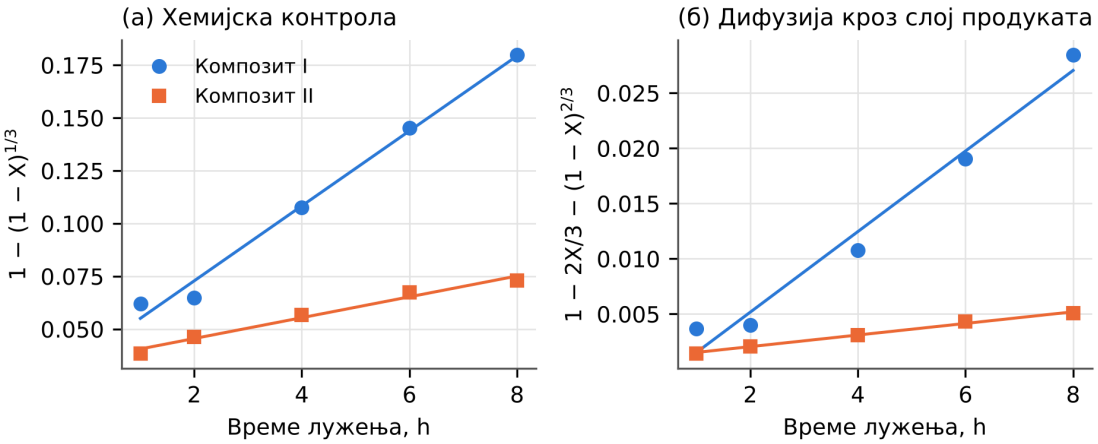
Корелација између два композита износи r = 0,92 за излужење бакра и r = 0,98 за излужење гвожђа у Експерименту 2 (r = 0,96 за оба метала у Експерименту 1). Висока корелација показује да је ток лужења у оба композита сличан, а да су разлике у апсолутним вредностима последица разлика у минералном саставу, а не у кинетичком механизму [17].

4.6.2. Кинетика лужења гвожђа

Резултати фитовања података о лужењу гвожђа моделом смањујућег језгра приказани су у Табели 4.10 и на Слици 4.6.

Експеримент / узорак	k_r, h^{-1}	R^2 (хем. контрола)	k_d, h^{-1}	R^2 (дифузија)
Експ. 2, Композит I (1–8 h)	0,0178	0,989	0,0037	0,975
Експ. 2, Композит II (1–8 h)	0,0049	0,980	0,0005	0,993
Експ. 1, Композит I (8–56 h)	0,0039	0,904	0,0013	0,932
Експ. 1, Композит II (8–56 h)	0,0037	0,856	0,0010	0,816

Табела 4.10. Параметри кинетичких модела за лужење гвожђа (обрада аутора)



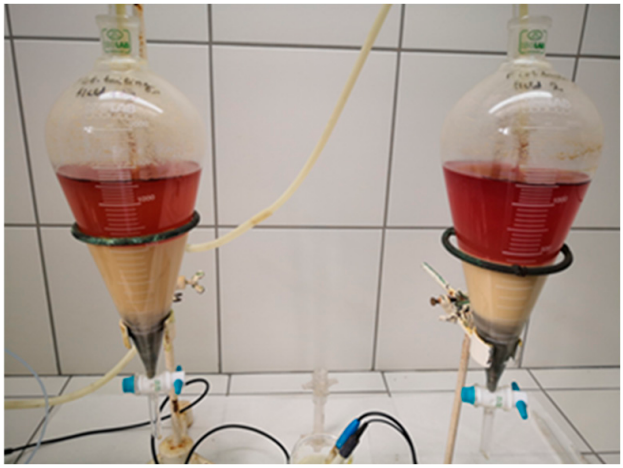
Слика 4.6. Линеаризација података о лужењу гвожђа у Експерименту 2 према моделу смањујућег језгра: (а) хемијска контрола, (б) дифузиона контрола (обрада аутора)

У првих 8 h (Експеримент 2) оба модела описују податке са $R^2 > 0{,}97$. За Композит I нешто боље слагање даје модел хемијске контроле ($R^2 = 0{,}989$), а за Композит II модел дифузионе контроле ($R^2 = 0{,}993$). Привидна константа брзине за Композит I је око 3,6 пута већа него за Композит II. Код дуготрајног лужења (Експеримент 1) слагање је знатно слабије ($R^2 = 0{,}82–0{,}93$), што указује да се механизам током времена мења. Пресек правих са ординатом различит од нуле указује на брзу почетну фазу, која одговара растварању већ оксидованих (сулфатних и оксидних) фаза гвожђа, после које следи спорија оксидација пирита. Треба нагласити да мали број тачака (пет до седам) не омогућава поуздано разликовање кинетичких модела, па ове резултате треба сматрати оријентационим.

4.7. Карактеризација чврстих фаза после лужења бакра

4.7.1. Раздвајање фаза

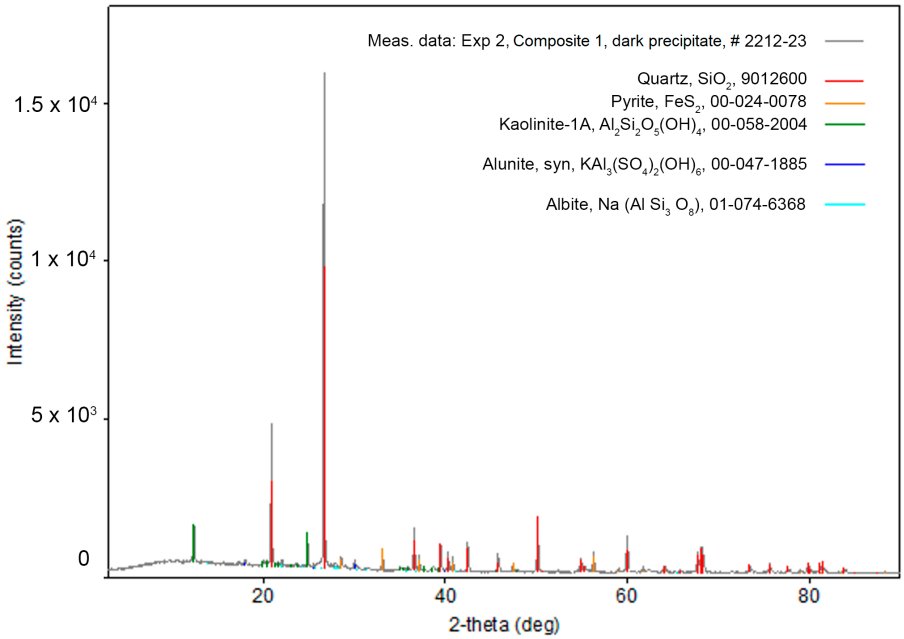
После завршетка лужења и раздвајања фаза уочене су, поред раствора, две чврсте фазе: тежа тамна и лакша светла (Слика 4.7) [17].



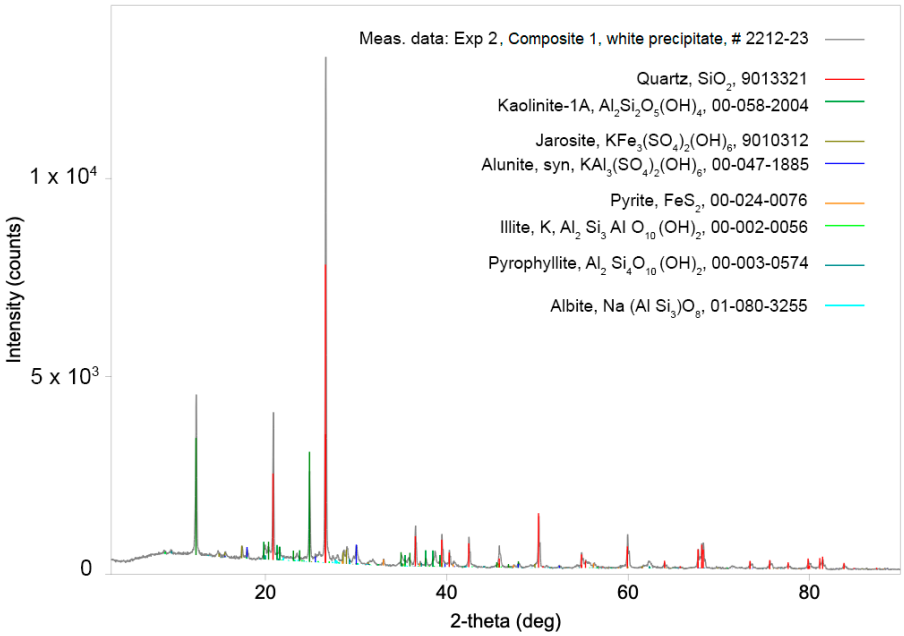
Слика 4.7. Раздвојене фазе после лужења Композита I и Композита II [17]

4.7.2. XRD анализа тамне и светле фазе

У тамној фази Композита I из Експеримента 2 идентификовани су кварц, каолинит, пирит, алунит и плагиокласи ($NaAlSi_3O_8$–$CaAl_2Si_2O_8$), при чему је најзаступљенији кварц, затим каолинит и пирит (Слика 4.8а). У светлој фази Композита I идентификовани су кварц, каолинит, јарозит ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$), алунит, пирит, хидромусковит, филосиликат (пирофилит) и плагиоклас, при чему преовлађују кварц и каолинит (Слика 4.8б) [17].

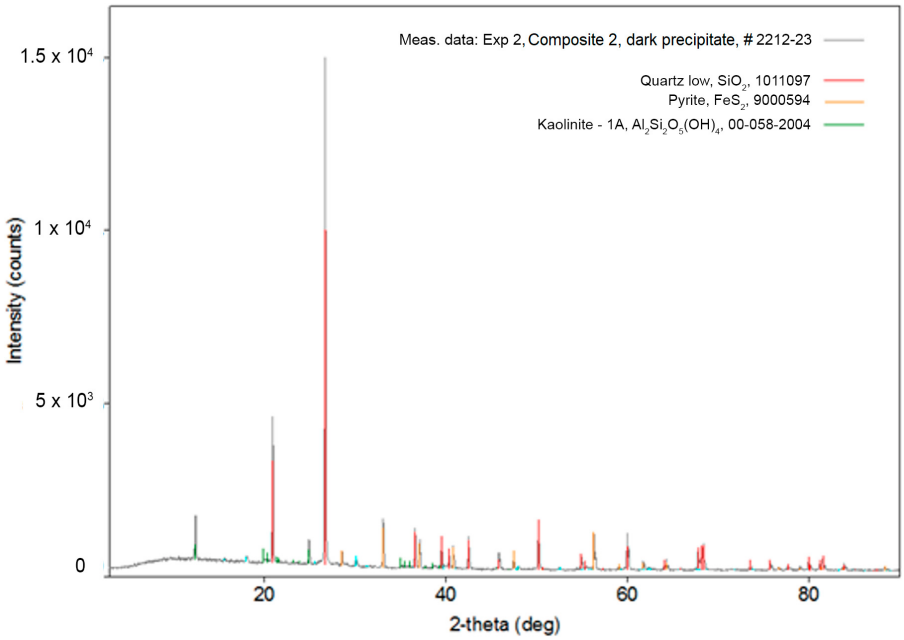


Слика 4.8а. Дифрактограм тамне фазе Композита I из Експеримента 2 [17]

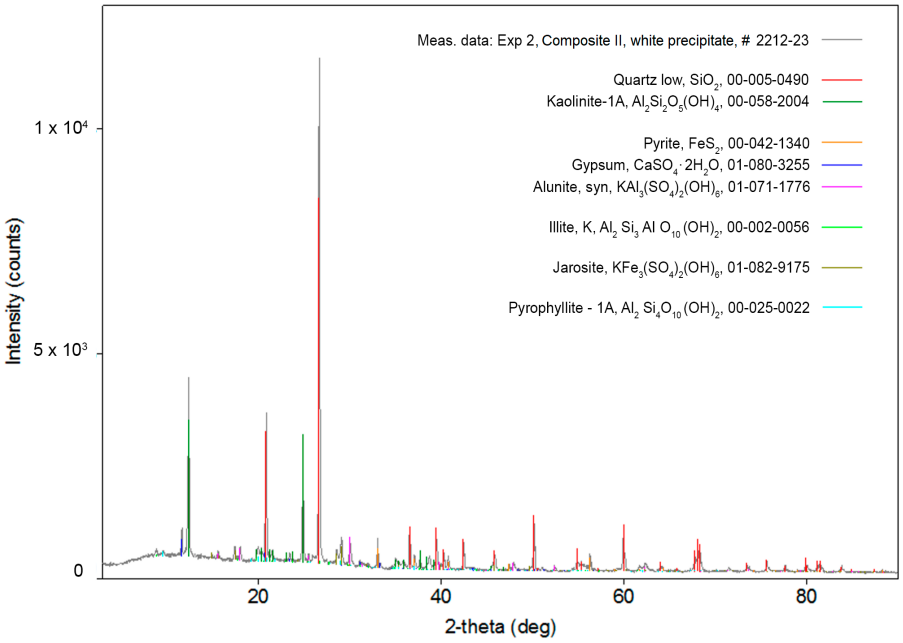


Слика 4.8б. Дифрактограм светле фазе Композита I из Експеримента 2 [17]

У тамној фази Композита II идентификовани су кварц, каолинит и пирит (Слика 4.9а), а у светлој фази кварц, каолинит, пирит, гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), алунит, хидромусковит, јарозит и филосиликат, при чему су најзаступљенији кварц и каолинит, затим пирит, гипс, алунит и јарозит (Слика 4.9б) [17]. Присуство гипса у светлој фази Композита II значајно је за интерпретацију нижег излужења бакра из овог композита (одељак 5.2).



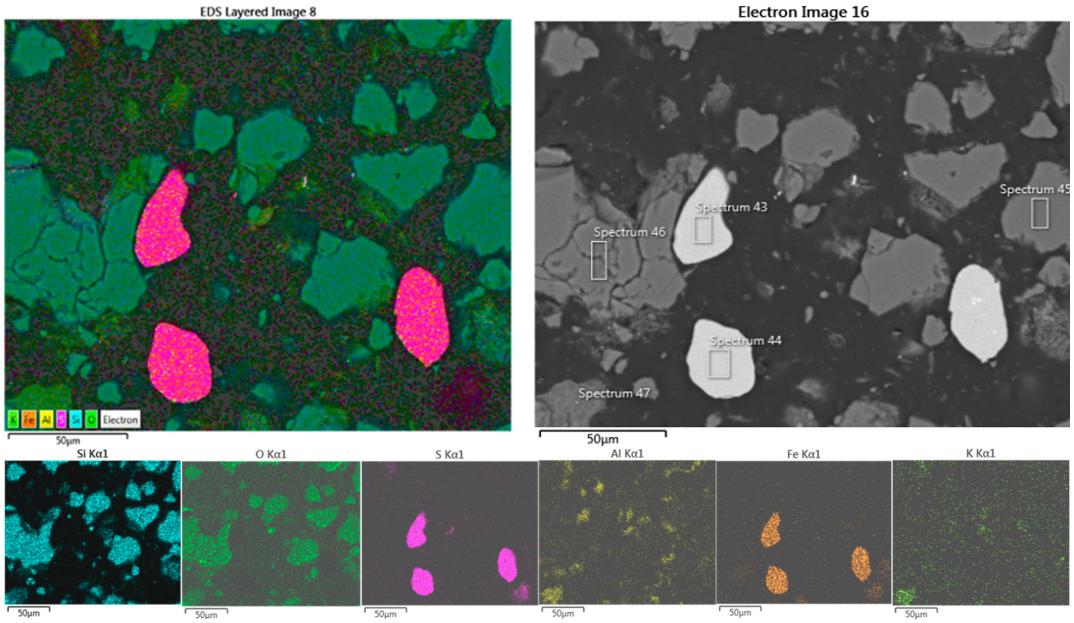
Слика 4.9а. Дифрактограм тамне фазе Композита II из Експеримента 2 [17]



Слика 4.9б. Дифрактограм светле фазе Композита II из Експеримента 2 [17]

4.7.3. SEM/EDS анализа

EDS мапирањем тамне фазе Композита I утврђено је интензивно присуство Fe и S, затим Si и O, и нешто Al и K (Слика 4.10). На основу тачкастих анализа претпостављене су следеће фазе: пирит (FeS_2), кварц (SiO_2) и, као мањинска фаза, лискун (Табела 4.11) [17].



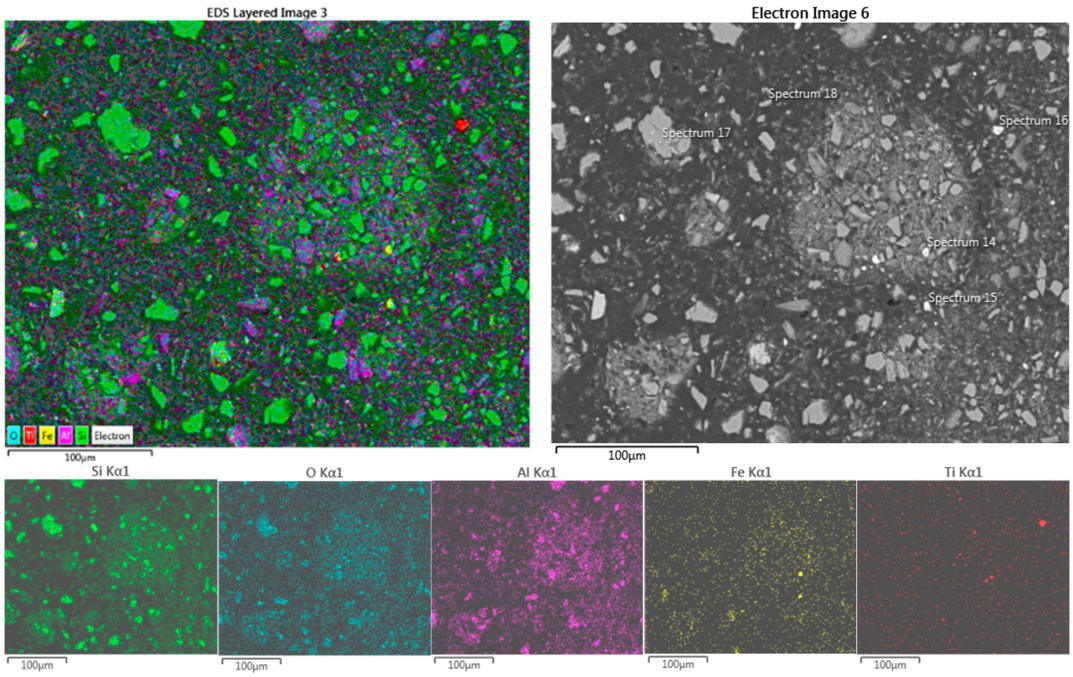
Слика 4.10. (а) EDS мапа и (б) SEM слика тамне фазе Композита I (увећање 500×) са означеним местима тачкасте анализе; (в) расподела елемената [17]

Спектар	O	Al	Si	S	K	Fe	Фаза
43	–	–	–	54,74	–	45,26	FeS_2

Спектар	O	Al	Si	S	K	Fe	Фаза
44	–	–	–	55,02	–	44,98	FeS_2
45	52,51	–	47,49	–	–	–	SiO_2
46	53,31	–	46,69	–	–	–	SiO_2
47	48,28	17,62	26,34	–	6,57	1,19	лискун

Табела 4.11. Хемијски састав (мас.%) и идентификоване фазе у тамној фази Композита I на основу EDS спектара [17]

Светла фаза Композита I показала је сличан састав: интензивно присуство Fe, S, Si и O у четири анализиране тачке и титан у петој (Слика 4.11, Табела 4.12). Идентификовани су пирит, кварц и рутил (TiO_2) [17]. Ови резултати показују прилично уједначен састав обе фазе Композита I, заснован првенствено на пириту и кварцу.

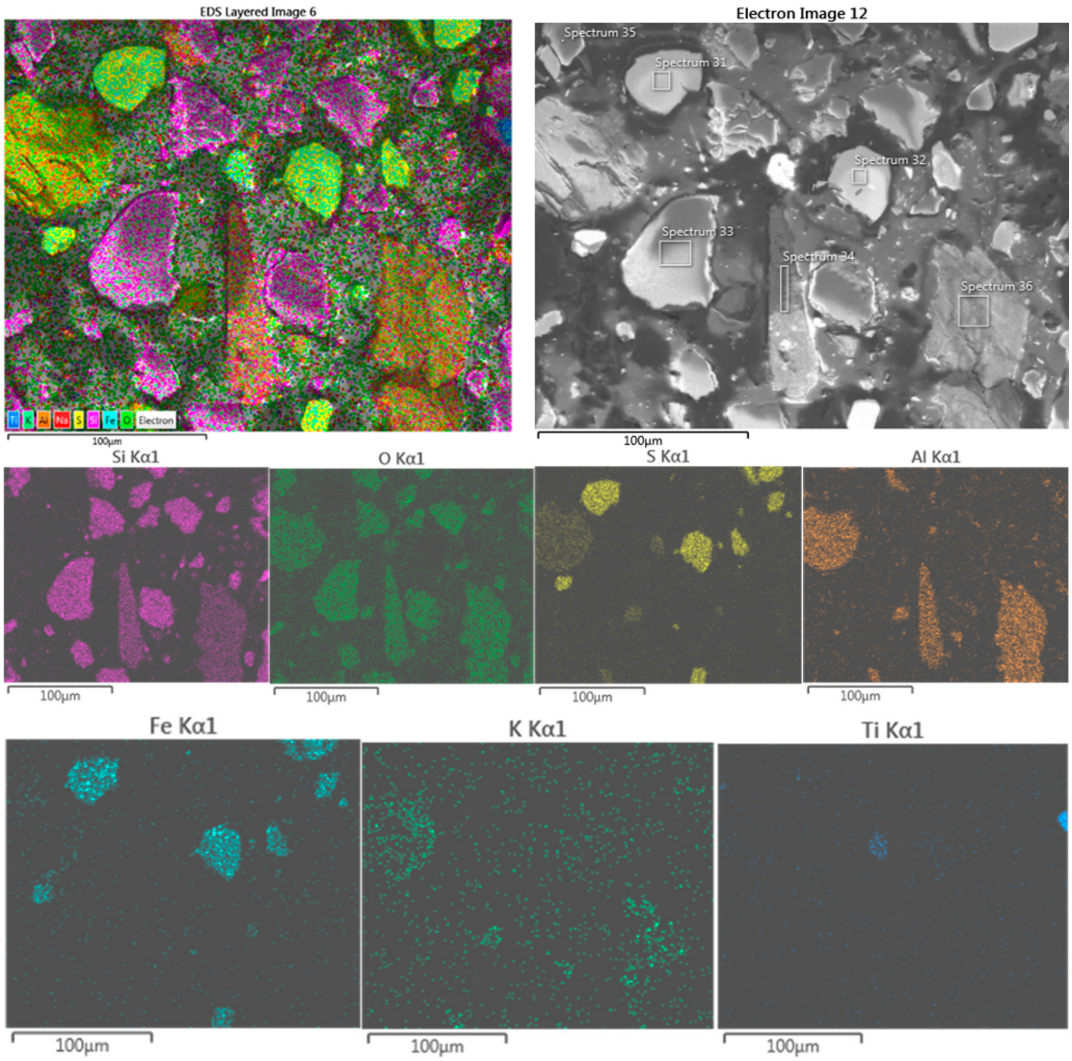


Слика 4.11. (а) EDS мапа и (б) SEM слика светле фазе Композита I (увећање 350×); (в) расподела елемената [17]

Спектар	O	Si	S	Ti	Fe	Фаза
14	40,39	–	–	59,61	–	TiO_2
15	52,06	47,94	–	–	–	SiO_2
16	51,98	48,02	–	–	–	SiO_2
17	–	–	54,37	–	45,63	FeS_2
18	–	–	55,07	–	44,93	FeS_2

Табела 4.12. Хемијски састав (мас.%) и идентификоване фазе у светлој фази Композита I [17]

EDS мапирањем тамне фазе Композита II утврђено је присуство Fe, S, Si, O и Al, уз мало Ti и K (Слика 4.12). Идентификовани су пирит (у једној тачки са примесом Ti), кварц и, као мањинска фаза, каолинит (Табела 4.13) [17].

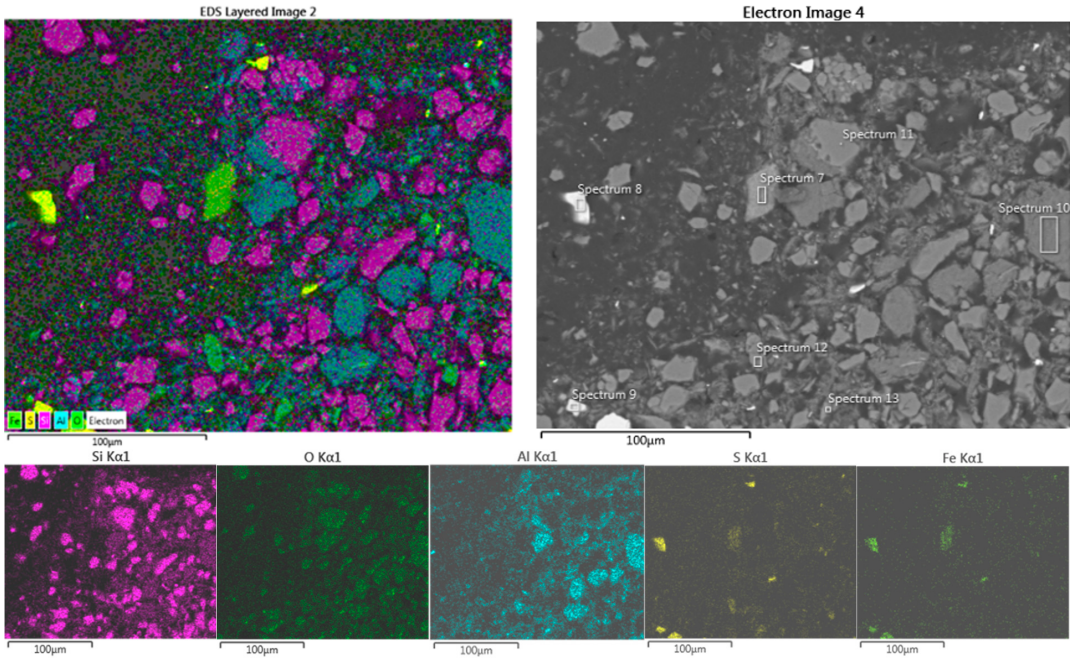


Слика 4.12. (а) EDS мапа и (б) SEM слика тамне фазе Композита II (увећање 500×); (в) расподела елемената [17]

Спектар	O	Al	Si	S	K	Ti	Fe	Фаза
31	–	–	–	59,18	–	1,10	39,72	FeS_2 (са Ti)
32	–	–	–	62,17	–	–	37,83	FeS_2
33	60,45	–	39,55	–	–	–	–	SiO_2
34	58,67	14,15	27,18	–	–	–	–	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
35	65,43	–	34,57	–	–	–	–	SiO_2
36	60,93	18,70	19,34	–	1,03	–	–	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$

Табела 4.13. Хемијски састав (мас.%) и идентификоване фазе у тамној фази Композита II [17]

У светлој фази Композита II потврђено је присуство Fe, S, Si, O и Al и мало Na и K, а идентификовани су пирит, кварц, каолинит и алунит, уз могуће трагове натријум-калијум силиката (Слика 4.13, Табела 4.14) [17].



Слика 4.13. (а) EDS мапа и (б) SEM слика светле фазе Композита II (увећање 500×); (в) расподела елемената [17]

Спектар	O	Na	Al	Si	S	K	Fe	Фаза
7	42,63	1,90	0,48	1,38	15,96	2,61	35,03	FeS_2 + $KNaSiO_3$
8	–	–	–	–	54,86	–	45,14	FeS_2
9	–	–	–	–	53,78	–	46,22	FeS_2
10	53,75	–	22,41	23,84	–	–	–	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
11	51,71	–	–	48,29	–	–	–	SiO_2
12	54,73	2,52	21,04	–	16,30	5,40	–	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
13	57,35	2,26	20,24	–	14,90	5,26	–	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$

Табела 4.14. Хемијски састав (мас.%) и идентификоване фазе у светлој фази Композита II [17]

Резултати EDS анализа обе фазе оба композита у сагласности су са резултатима XRD анализе, иако су мање информативни [17]. Однос S/Fe у зрнима пирита (54–55 мас.% S и 45–46 мас.% Fe) близак је стехиометријском саставу пирита (53,4% S, 46,6% Fe), што показује да су преостала зрна пирита после лужења бакра у великој мери неоксидована у унутрашњости.

4.7.4. Садржај и расподела злата у раздвојеним фазама

Хемијском анализом утврђено је да светла фаза Композита I (46,4 g) садржи 0,3 g/t Au, а тамна фаза (46,4 g) 0,8 g/t Au. У Композиту II светла фаза (29,1 g) садржи 0,3 g/t Au, а тамна (60,8 g) 0,5 g/t Au [17]. Из ових података израчуната је расподела злата између фаза (Табела 4.15).

Узорак	Фаза	Маса, g	Au, g/t	Au, µg	Удео у укупном Au, %
Композит I	светла	46,4	0,3	13,9	27,3

Узорак	Фаза	Маса, g	Au, g/t	Au, µg	Удео у укупном Au, %
Композит I	тамна	46,4	0,8	37,1	72,7
Композит II	светла	29,1	0,3	8,7	22,3
Композит II	тамна	60,8	0,5	30,4	77,7

Табела 4.15. Расподела злата између тамне и светле фазе после лужења бакра (Експеримент 2; израчунато из података [17])

Око три четвртине злата концентрисано је у тамној фази, што је последица веће густине злата и његове везе са пиритом. Ипак, у светлој фази остаје 22–27% злата, па раздвајање фаза пре лужења злата није оправдано, већ целу чврсту фазу треба подврћи лужењу злата [17].

4.8. Лужење злата и сребра из чврстог остатка

Резултати тиосулфатног лужења злата и сребра из чврстог остатка после лужења бакра приказани су у Табели 4.16. После 48 h лужења, из остатка Композита I излужено је 83,42% злата и 11,55% сребра, а из остатка Композита II 79,12% злата и 13,63% сребра [17].

Узорак	Au, %	Ag, %
Композит I (Поље I)	83,42	11,55
Композит II (Поље II)	79,12	13,63

Табела 4.16. Степен излужења Au и Ag из чврстог остатка после 48 h [17]

Уз претпоставку да се при лужењу бакра злато не раствара (што је оправдано, јер злато у киселом сулфатном систему без комплексирајућег лиганда није растворљиво), садржај злата у чврстом остатку после лужења бакра повећава се услед губитка масе од око 17%: са 0,45 на око 0,54 g/t (Композит I) и са 0,40 на око 0,48 g/t (Композит II). После тиосулфатног лужења у коначном остатку заостаје око 0,09–0,10 g/t Au. Лужење бакра озоном, дакле, има и ефекат благог концентрисања злата у чврстом остатку.

5. ДИСКУСИЈА – ДЕО I

5.1. Механизам озонског лужења бакра из старе флотацијске јаловине

Резултати лужења показују да озон уведен у водену суспензију старе флотацијске јаловине омогућава висок степен излужења бакра на собној температури, без спољног додатка киселине. Ово је могуће из два разлога. Први је да јаловина већ садржи значајну количину киселине и растворљивих сулфата, насталих вишедеценијском оксидацијом пирита у јаловишту, о чему сведочи почетна pH вредност од око 2,8 (Табела 4.1). Други разлог је да озон у суспензији наставља оксидацију пирита, при чему се *in situ* генерише додатна сумпорна киселина и јони гвожђа:

$$FeS_2 + 7O_3 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+ + 7O_2 \quad (5.1)$$

$$2Fe^{2+} + O_3 + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + O_2 + H_2O \quad (5.2)$$

Генерисана киселина раствара оксидне минерале бакра (реакције 2.4 и 2.5, као и бакар везан у Cu-лимониту), док озон и Fe^{3+} оксидују сулфиде бакра. За секундарне сулфиде бакра збирне реакције са озоном могу се приказати као:

$$CuS + 4O_3 \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 4O_2 \quad (5.3)$$

$$Cu_2S + 5O_3 + 2H^+ \rightarrow 2Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 5O_2 + H_2O \quad (5.4)$$

а за халкопирит, уз потпуну оксидацију сумпора до сулфата:

$$2CuFeS_2 + 17O_3 + 2H^+ \rightarrow 2Cu^{2+} + 2Fe^{3+} + 4SO_4^{2-} + 17O_2 + H_2O \quad (5.5)$$

Наведене једначине приказују стехиометрију збирних процеса и не описују стварне реакционе путеве, који обухватају Fe^{3+}/Fe^{2+} редокс пар, интермедијерне сумпорне врсте и, вероватно, хидроксилне радикале [42,83]. Ипак, оне показују да је стехиометријска потреба за озоном велика: за потпуну оксидацију једног мола пирита до сулфата потребно је седам молова озона. Отуда следи да је, са становишта потрошње озона, неопходно избегавати непотребну оксидацију пирита, што је још један аргумент у прилог кратком времену лужења (одељак 5.3).

Брзо излужење бакра из Композита I (88,80% за 1 h) указује да је највећи део бакра у овом композиту у облику који се раствара без значајне оксидације: оксидни бакар (72% укупног бакра према хемијској анализи) и лако лужљиви секундарни сулфиди. Остатак од око 11% неизлуженог бакра вероватно је везан за енаргит и халкопирит, који су и у озонском систему знатно спорији [34,43]. Чињеница да степен излужења бакра остаје практично непромењен током 56 h, упркос порасту Eh до преко

1000 mV, показује да при условима примењеним у овом раду озон, у присутној концентрацији, није довољан за брзу оксидацију енаргита у јаловини.

Код Композита II, у коме је удео оксидног бакра мањи (52%), а удео секундарних сулфида и пирита већи, лужење бакра је двофазно: брза почетна фаза (59,1% за 1 h), која одговара растварању оксидног бакра и дела секундарних сулфида, и спора фаза, у којој степен излужења постепено расте до 77,4% после 56 h. Друга фаза одговара оксидацији сулфида бакра, која тече паралелно са оксидацијом пирита и порастом Eh.

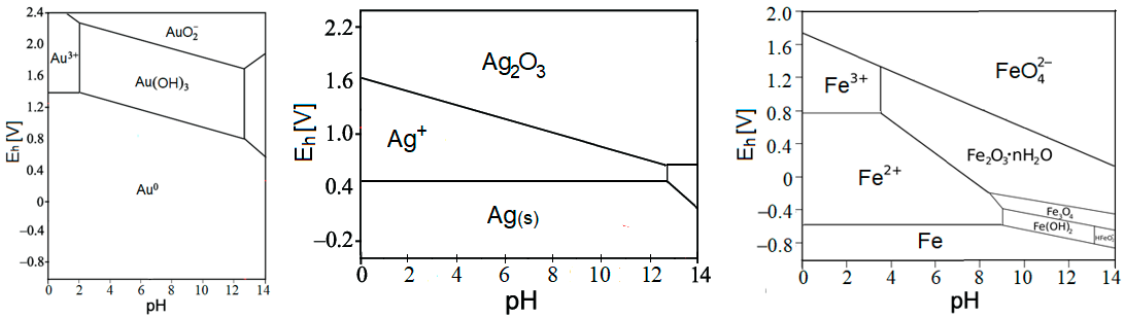
5.2. Улога пирита, гипса и Eh–pH услова

Разлике у лужењу два композита последица су пре свега разлика у минералном саставу. Пирит има двоструку и супротстављену улогу [17]. Са једне стране, оксидацијом пирита настају Fe^{3+} и киселина, који подстичу оксидацију и растварање сулфида бакра. Са друге стране, што се више пирита оксидује, то настаје више сумпорне киселине, па pH опада, а раствор се оптерећује гвожђем и сулфатом. Han и сарадници су показали да пирит утиче на лужење халкопирита, а да брзина растварања халкопирита у сумпорнокиселом систему опада са порастом концентрације сумпорне киселине, до засићења [131]. Поред тога, у галванском пару пирит–халкопирит, пирит као племенитији минерал може убрзати растварање халкопирита [77], док интермедијерне сумпорне врсте и реакције са Fe^{2+} могу делимично смањити ефикасност растварања бакра [17].

Други фактор је присуство гипса у Композиту II, детектованог XRD анализом у светлој фази (одељак 4.7.2). Гипс може да се таложи на површини честица и делује као физичка баријера, која отежава приступ оксиданса и раствора површини сулфида [17]. Слично томе, јарозит и алунит, детектовани у светлим фазама оба композита, могу да вежу део бакра и успоравају његово ослобађање [67,128].

Термодинамичка интерпретација понашања гвожђа може се дати помоћу Pourbaix дијаграма система Fe–O–H (Слика 5.1в). Током целокупног лужења pH је био испод 2, а Eh изнад 450 mV, док је после 40 h (Композит I) и 48 h (Композит II) Eh прешао 800 mV. У овој области Eh–pH дијаграма Fe^{2+} је стабилан испод око 0,77 V, а Fe^{3+} изнад те вредности, при чему се на pH < 2 гвожђе не таложи у облику оксихидроксида [17,73]. Ово је у сагласности са тиме што у раствору није уочено таложење једињења гвожђа, као и са наглим порастом Eh у другој половини Експеримента 1, када однос Fe^{3+}/Fe^{2+}

почиње да расте услед оксидације Fe^{2+} озоном (реакција 5.2) брже него што се Fe^{3+} троши на оксидацију сулфида.



Слика 5.1. Pourbaix (Eh–pH) дијаграми на 25 °C за системе: (а) Au–O, (б) Ag–O и (в) Fe–O (претпостављена концентрација растворених врста 10^{-4} mol/L) [17,132]

Корелациона анализа (Табела 4.9) квантитативно потврђује ову слику. Степен излужења гвожђа готово је линеарно повезан са падом pH ($r = -0{,}94$ до $-0{,}95$), што значи да су растварање гвожђа и генерисање киселине два лица истог процеса, оксидације пирита. Висока позитивна корелација између Eh и излужења бакра ($r = 0{,}90–0{,}94$) указује да раст оксидационог капацитета суспензије подстиче растварање сулфидног бакра, нарочито у Композиту II.

5.3. Селективност и избор времена лужења

Један од најважнијих резултата ове дисертације јесте да се кинетика растварања бакра и гвожђа у озонском систему битно разликује. Бакар (нарочито оксидни и секундарни сулфидни) раствара се у току првог сата, док се гвожђе раствара постепено, током целокупног трајања лужења. Анализа масеног односа Fe/Cu у раствору (Табела 4.8, Слика 4.5) показује да се продужењем лужења Композита I са 1 h на 8 h маса бакра у раствору практично не мења, а маса гвожђа повећава 2,6 пута; после 56 h однос Fe/Cu у раствору је око 22.

Ово има непосредне технолошке последице. Гвожђе у раствору мора да се уклони пре добијања бакра, било селективном солвентном екстракцијом бакра, било неутрализацијом и таложењем [1,62]. Свака тона растворено гвожђа значи додатну потрошњу неутрализационог средства и додатну масу талога за одлагање. Поред тога, растворено гвожђе значи и непотребно утрошен озон на оксидацију пирита (реакција 5.1). Према томе, кратко време лужења (око 1 h за Композит I) истовремено обезбеђује највећи део излуживог бакра, мању потрошњу озона и мање оптерећење раствора гвожђем [17].

За Композит II оптимизација је сложенија: дуже луженье даје више бакра (са 59% на 77%), али уз пропорционално више гвожђа. Избор времена лужења за ову сировину зависи од економског односа између вредности додатно излуженог бакра и трошкова озона и уклањања гвожђа, што захтева технико-економску анализу на већој скали.

У поређењу са досадашњим приступима преради старе јаловине Бора, озонски поступак има неколико предности. Кисело лужење сумпорном киселином [66] захтева спољни додатак киселине, док се у озонском систему киселина генерише *in situ* из пирита. Биолужење аутохтоним микроорганизмима [118] је еколошки повољно, али захтева дуга времена лужења, док је у озонском систему највећи део бакра из Композита I излужен за један сат. Ова предност у брзини мора се, међутим, ставити у однос са трошковима производње озона, о чему ће бити речи у одељку 5.6.

5.4. Кинетика и контролишући ступањ

Кинетичка анализа лужења гвожђа (Табела 4.10) показала је да у првих 8 h модели хемијске и дифузионе контроле подједнако добро описују податке, што је уобичајено када се ради о малом броју тачака и уском опсегу конверзије [75]. Значајнији је закључак да се квалитет слагања погоршава код дуготрајног лужења, као и да праве не пролазе кроз координатни почетак. Ово указује на бар две фазе процеса: брзо растварање већ оксидованих фаза гвожђа (сулфата, јарозита, оксихидроксида) и спорију оксидацију пирита, чија брзина зависи од довода озона и раста Eh.

На основу литературних података о активационој енергији оксидације сребра озоном (53,1 kJ/mol) [133], у раду [17] је закључено да је дифузија озона главни контролишући ступањ, а да је укупна брзина реакције управљана брзином дифузије, што одговара кинетици првог реда у односу на озон. Из тога следи да су довод озона, тј. проток и концентрација озона у гасу, као и квалитет дисперзије гаса, кључни фактори брзине лужења [17,52]. Ово је у складу и са запажањем да је квар на вентилу за расподелу гаса, који је погоршао мешање, смањио брзину лужења бакра из Композита II. Директна последица за увећање размере јесте да ће ефикасност процеса у великој мери зависити од конструкције реактора и система за дисперзију гаса [76].

5.5. Лужење злата и сребра тиосулфатом уз озон

5.5.1. Механизам

Резултати показују да се из чврстог остатка после лужења бакра тиосулфатом уз озон, на собној температури, може излужити 79–83% злата. Озон оксидује злато до Au^{+} и Au^{3+} (реакције 2.26 и 2.27), а тиосулфатни јони граде са тим јонима стабилне комплексе, који их одржавају у раствору и спречавају редукцију или таложење у облику оксида и хидроксида [17,51]:

$$Au^{+} + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow [Au(S_2O_3)_2]^{3-} \quad (5.6)$$

$$Au^{3+} + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow [Au(S_2O_3)_2]^{-} \quad (5.7)$$

Према Pourbaix дијаграму система Au–O (Слика 5.1а), на pH = 9 и при вишку озона (оксидациони потенцијал око 2,1 V), у одсуству лиганада очекивана врста била би AuO_2^{-}. Међутим, вишак тиосулфатних јона хвата Au^{3+} катјон у раствору и спречава стварање анјона злато-оксида [17]. Бакар(II) додат као $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ има улогу катализатора, аналогно његовој улози у класичном амонијачном тиосулфатном систему, где се Cu(II)/Cu(I) пар понаша као посредник у преносу електрона [56,87].

5.5.2. Ниско излужење сребра

Степен излужења сребра (11,6–13,6%) знатно је нижи од степена излужења злата. Главни узроци су пасивација и стварање нерастворних једињења [17,56]. Према Pourbaix дијаграму система Ag–O (Слика 5.1б), на или изнад оксидационог потенцијала од око 2,1 V преовлађује нерастворна врста Ag_2O_3, што онемогућава комплексирање јона сребра тиосулфатом [17]. Другим речима, изразито јак оксиданс, који је повољан за злато, неповољан је за сребро, јер га преводи у оксид вишег оксидационог стања пре него што тиосулфат стигне да га веже у комплекс. Додатни разлог може бити то што је део сребра у јаловини везан у сулфосолима (тетраедрит, енаргит), чије растварање у благо алкалном тиосулфатном систему тече споро [134,135]. Повећање излужења сребра захтевало би контролу оксидационог потенцијала у нижем опсегу, на пример мањим доводом озона или наизменичним режимом.

5.5.3. Стабилност тиосулфата и потрошња реагенса

Најважније отворено питање комбинованог система јесте стабилност тиосулфата у присуству озона. Тиосулфат се лако оксидује до тетратионата, тритионата и сулфата,

а у класичном систему са Cu(II) та оксидација је главни узрок високе потрошње реагенса [59,60]. Озон, као знатно јачи оксиданс од Cu(II) и кисеоника, може тај процес додатно убрзати. Стабилност тиосулфата није праћена у овом истраживању, што је истакнуто и у раду [17], и представља један од приоритета даљих истраживања. Могући приступи су: дозирање озона у импулсима или у нижој концентрацији, праћење Eh и његово одржавање у опсегу довољном за оксидацију злата, а недовољном за брзу оксидацију тиосулфата, као и примена калцијум-тиосулфата, за који је показано да смањује разградњу тиосулфата на површини злата [92] и који је примењен у индустријском постројењу Goldstrike [57].

5.5.4. Поређење са цијанидацијом и другим поступцима

Постигнуто искоришћење злата од 79–83% из сиромашног остатка (око 0,5 g/t Au) на собној температури, без цијанида, може се поредити са резултатима тиосулфатног лужења злата из претходно оксидованих сировина [136–138], уз напомену да се сировине и услови тих испитивања значајно разликују од услова у овом раду. Важна предност у односу на цијанидацију јесте одсуство акутно токсичног реагенса, што је нарочито значајно за локације у близини насеља и водотокова, као што је Бор [53,55]. Поред тога, цијанидација чврстог остатка који садржи заостали пирит и растворљиве сулфиде бакра била би праћена великом потрошњом цијанида, јер бакар и сулфиди граде сопствене цијанидне комплексе [14].

5.6. Еколошки и технолошки аспекти

5.6.1. Еколошке предности

Предложени приступ има следеће еколошке предности у односу на конвенционалне поступке:

- лужење бакра одвија се на собној температури и атмосферском притиску, без загревања и без аутоклава;
- нема емисије SO_2 и прашине, карактеристичне за пирометалуршку прераду [32];
- озон се производи на месту употребе и разлаже до кисеоника, не уводи стране јоне у раствор и не оставља токсичне остатке [41];
- киселина потребна за лужење бакра генерише се из пирита саме јаловине, па нема потребе за спољним додатком сумпорне киселине;

- злато се лужи тиосулфатом, без цијанида;
- поновна прерада јаловине уклања део потенцијално токсичних метала и смањује количину лако растворљивих сулфата у одложеном материјалу [11,114].

5.6.2. Ограничења са становишта животне средине

Објективна процена мора да укаже и на ограничења. Прво, чврсти остатак после лужења и даље садржи пирит (што су потврдиле XRD и SEM/EDS анализе), па и даље има потенцијал за генерисање киселих вода; пре одлагања захтева неутрализацију и стабилизацију [20,21]. Друго, раствор после лужења бакра садржи неколико грама по литру гвожђа и сулфата (Табела 4.8), који морају да се третирају, а неутрализација кречом ствара гипсне и гвожђевите талоге. Треће, озон је токсичан гас, а рад са њим захтева затворене системе и уништавање вишка озона у излазном гасу [41].

5.6.3. Енергетски аспекти

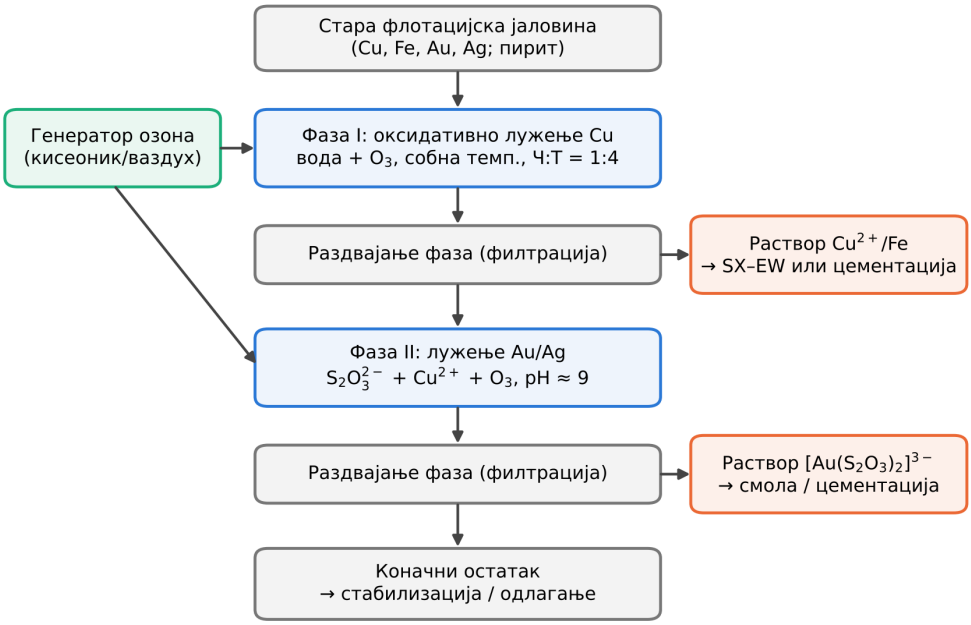
Производња озона је енергетски захтевна: око 5–8 kWh по килограму озона из кисеоника, односно око 15–18 kWh/kg из ваздуха [99]. Утрошак електричне енергије у лабораторијском експерименту износио је око 100 Wh [17], али лабораторијски подаци не могу директно да се пренесу на индустријску скалу, јер искоришћење озона у малим судовима без оптимизованог дифузора може бити ниско. Потрошња озона током експеримента процењена је на око 12 g/h по узорку, при чему је у раду [17] истакнуто да ни потрошња озона ни степен његовог искоришћења нису могли тачно да се одреде због малог броја експеримената. Прецизан озонски биланс, мерењем концентрације озона на улазу и излазу из реактора, кључан је услов за технико-економску оцену процеса.

5.6.4. Потенцијал старог јаловишта

Значај резултата може се илустровати грубом проценом садржаја метала у старом јаловишту. Уз масу јаловине од 24–28 милиона тона [17,65] и садржаје из Табеле 4.4 (0,23–0,25% Cu и 0,40–0,45 g/t Au), јаловиште садржи реда величине 55.000–70.000 t бакра и 10–13 t злата. Чак и уз искоришћења нижа од лабораторијских, ово представља значајан секундарни ресурс, чијом би се валоризацијом истовремено смањио један од највећих извора загађења у региону. Ова процена је оријентациона и захтева потврду детаљним истраживањем и прорачуном резерви.

5.7. Концептуална технолошка шема за прераду старе јаловине

На основу резултата, предложена је концептуална шема двостепене прераде старе флотацијске јаловине (Слика 5.2). У првој фази јаловина се лужи водом уз увођење озона, на собној температури, кратко време (око 1 h за материјал типа Композита I). После раздвајања фаза, раствор бакра се упућује на солвентну екстракцију и електролизу или на цементацију, а чврсти остатак на другу фазу, у којој се злато (и део сребра) лужи тиосулфатом уз Cu(II) као катализатор и озон као активатор. Злато из тиосулфатног раствора може се издвојити смолама, што је технологија потврђена у индустријском постројењу Goldstrike [57,58], или цементацијом. Коначни остатак се неутралише и стабилизује пре одлагања, а може се испитати и могућност његове употребе као грађевинског материјала [28].



Слика 5.2. Концептуална шема двостепене прераде старе флотацијске јаловине озонским и озонско-тиосулфатним луженьем (предлог аутора)

Концентрације бакра у раствору (0,3–0,6 g/L, Табела 4.8) ниже су од оних уобичајених у растворима лужења на гомилама који се упућују на SX–EW (неколико g/L) [1,62]. Концентрација бакра може се повећати већим односом чврсте и течне фазе или рециркулацијом раствора кроз више циклуса лужења свеже јаловине, што треба испитати у даљим истраживањима.

5.8. Смернице за увећање размере процеса

Пренос резултата са лабораторијске на пилот и индустријску скалу захтева посебну пажњу на неколико аспеката, који произилазе из природе озонског система.

Тип реактора и дисперзија гаса. Будући да је брзина процеса у великој мери ограничена доводом и преносом озона (одељак 5.4), реактор мора да обезбеди велику међуфазну површину гас–течност и довољно време задржавања гаса. У обзир долазе барботажне колоне са финим дифузорима, реактори са механичким мешањем и самоусисним мешалицама, као и ејекторски (млазни) реактори [41,76]. Повећање висине стуба суспензије продужава време контакта мехурића са течношћу и повећава искоришћење озона, али истовремено повећава хидростатички притисак и потребну снагу компресора.

Искоришћење озона и рециркулација гаса. У лабораторијским судовима део озона напушта реактор неискоришћен. На индустријској скали неискоришћени озон из излазног гаса треба вратити у процес (на пример серијским повезивањем реактора у противструји) или каталитички разложити пре испуштања у атмосферу [41]. Мерење концентрације озона на улазу и излазу из реактора основ је за прорачун специфичне потрошње озона по тони сировине.

Напојни гас. Генерисање озона из кисеоника даје веће концентрације озона у гасу и мању специфичну потрошњу енергије него генерисање из ваздуха [99,100], али захтева постројење за производњу кисеоника. Избор напојног гаса је стога предмет технико-економске оптимизације.

Материјали опреме. Озон и кисели сулфатни раствори захтевају материјале отпорне на оксидацију и корозију (нерђајући челици погодног квалитета, стакло, PTFE, PVDF), нарочито за дифузоре, заптивке и цевоводе гаса [41].

Безбедност. Постројење мора имати затворене реакторе, детекторе озона у радном простору, аутоматско искључење генератора у случају цурења и деструкторе вишка озона [41].

Управљање растворима и чврстим остацима. Индустријски процес мора да обухвати уклањање гвожђа из раствора, добијање бакра и злата из раствора, рециркулацију воде и стабилизацију коначног остатка, тако да укупни биланс воде и сулфата буде одржив [21,114].

5.9. Упоредна оцена озонског поступка и постојећих приступа

Да би се резултати ове дисертације ставили у шири контекст, у Табели 5.1 дата је квалитативна упоредна оцена озонског и озонско-тиосулфатног поступка у односу на приступе који су до сада испитивани или примењивани за прераду старих флотацијских јаловина и сличних сиромашних сулфидно-оксидних сировина. Оцена је заснована на резултатима ове дисертације и на литературним подацима, а има за циљ да покаже у ком смислу предложени поступак представља напредак, као и где су његове слабе тачке.

Критеријум	**Кисело лужење H_2SO_4**	**Биолужење**	**Озонско лужење Cu**	**Цијанидација Au**	**Озон + тиосулфат Au**
Трајање процеса	часови–дани	недеље–месеци	~1 h (лако лужљиви Cu)	24–48 h	48 h (неоптимизовано)
Температура	амбијентална или повишена	25–45 °C (мезофили)	собна	собна	собна
Спољни реагенси	H_2SO_4 (велика потрошња)	хранљиве материје, ваздух	O_3 (из ваздуха/O_2 и струје)	NaCN, креч	$S_2O_3^{2-}$, Cu^{2+}, O_3
Токсичност реагенса	умерена (корозивност)	ниска	ниска (O_3 гас – затворен систем)	висока	ниска
Селективност Cu/Fe	ниска	умерена	висока у првом сату	–	–
Осетљивост на услове	ниска	висока (култура, температура)	средња (пренос масе)	ниска	средња (стабилност $S_2O_3^{2-}$)
Главни отворени проблем	потрошња киселине, Fe	спорост	цена O_3, искоришћење O_3	токсичност, еколошки ризик	потрошња тиосулфата, издвајање Au

Табела 5.1. Квалитативна упоредна оцена приступа преради старих флотацијских јаловина (сачињено на основу [14,17,26,64,66,115,118] и резултата ове дисертације)

Из табеле се види да је главна предност озонског лужења бакра брзина и селективност у првом сату процеса, без спољног додатка киселине и без загревања, док је главни отворени проблем економичност производње и искоришћења озона. За злато, комбинација озона и тиосулфата нуди нетоксичну алтернативу цијанидацији са упоредивим искоришћењем на сиромашној сировини, али уз отворена питања потрошње тиосулфата и издвајања злата из раствора, која су заједничка за све тиосулфатне системе [59,86]. Комбинацијом ова два корака у један двостепени поступак добија се процес који истовремено издваја два најважнија метала из јаловине и смањује њен еколошки ризик, што ниједан од појединачних приступа не постиже.

5.10. Допринос ефикасности процеса и заштити животне средине

Наслов дисертације поставља два циља примене оксидативних метода: унапређење ефикасности процеса и заштиту животне средине. У овом одељку резултати су сумирани управо према та два циља, како би се показало да они нису супротстављени, већ да се у предложеном поступку међусобно допуњују.

5.10.1. Ефикасност процеса

Ефикасност процеса може се посматрати кроз брзину, степен искоришћења, услове рада, потрошњу реагенаса и селективност. Према свим овим показатељима, озонско лужење старе флотацијске јаловине даје повољне резултате:

- **брзина:** 88,80% бакра из Композита I излужено је за 1 h, док биолужење исте сировине захтева знатно дужа времена [118];
- **услови рада:** собна температура и атмосферски притисак, без загревања и без аутоклава [17];
- **потрошња реагенаса:** у фази лужења бакра нема спољног додатка сумпорне киселине, јер се киселина генерише *in situ* из пирита саме јаловине (одељак 5.1), за разлику од класичног киселог лужења [66,115];
- **селективност:** избором кратког времена лужења масени однос Fe/Cu у раствору остаје око 6, уместо 15–22 при дужем лужењу (Табела 4.8), што смањује потрошњу озона на оксидацију пирита и трошкове каснијег уклањања гвожђа;
- **комплексно искоришћење сировине:** из исте сировине, у два узастопна корака, издвајају се и бакар и злато (79–83% Au из остатка), а лужење бакра истовремено благо концентрише злато у чврстом остатку (Табела Д.2).

5.10.2. Заштита животне средине

Еколошки допринос поступка може се анализирати по појединим медијумима животне средине (Табела 5.2).

Ваздух. Хидрометалуршка прерада не ствара SO_2, за разлику од пирометалуршке прераде, која је деценијама била главни извор загађења ваздуха у Бору [32,33]. Истовремено, поновном прерадом и санацијом јаловишта уклања се извор фине прашине, коју јаловиште у сушним периодима разноси по околини [17].

Вода. Старо јаловиште, са pH око 2,8 и високим садржајем пирита, трајни је извор киселих рудничких вода и растворених метала [20,22]. Лужењем се из материјала уклањају растворљиви сулфати и највећи део лако покретљивог бакра: садржај бакра у остатку Композита I смањује се са 0,25% на око 0,03%. Процесни раствори се воде у затвореном кругу, али морају да се третирају пре испуштања (одељак 5.6.2).

Земљиште и отпад. Коначни остатак садржи знатно мање бакра и злата него полазна јаловина, али и даље садржи пирит, па пре одлагања захтева неутрализацију и стабилизацију [21,114]. Тиме се, уместо неконтролисаног јаловишта, добија материјал који се може безбедно одложити по савременим захтевима [24,25] или испитати као сировина за грађевинске материјале [28].

Токсичност реагенаса. Злато се лужи тиосулфатом уместо цијанидом, чиме се елиминише ризик акутне токсичности и хаварија какве су забележене у пракси [53–55]. Озон се производи на месту употребе, не складишти се и разлаже се до кисеоника [41].

Енергија и климатски утицај. Главни еколошки „трошак" поступка је електрична енергија за производњу озона [99]. Утицај на климу зависи од структуре производње електричне енергије и од степена искоришћења озона, што мора бити предмет анализе животног циклуса (LCA) на пилот скали.

Ресурсна ефикасност. Поновна прерада јаловишта које садржи реда величине 55.000–70.000 t бакра и 10–13 t злата (одељак 5.6.4) смањује потребу за отварањем нових рудних капацитета за исту количину метала и у складу је са начелима циркуларне економије и европском политиком повраћаја сировина из рударског отпада [7,11,121].

Показатељ	Конвенционални приступ	Предложени поступак
Време лужења Cu	недеље–месеци (биолужење), часови–дани (кисело лужење)	~1 h (Композит I)
Температура и притисак	повишени (POX, топљење) или амбијентални	собна, атмосферски
Киселина за лужење Cu	спољни додатак H_2SO_4	генерише се *in situ* из пирита
Однос Fe/Cu у раствору	висок при дугом лужењу	~6 при лужењу од 1 h
Реагенс за злато	цијанид (акутно токсичан)	тиосулфат + O_3
Емисија SO_2	да (пирометалургија)	не
Прашина са јаловишта	трајни извор	уклања се санацијом
Cu у коначном остатку (Композит I)	0,25% (нетретирана јаловина)	~0,03%
Главни отворени еколошки трошак	емисије, токсични отпад	електрична енергија за O_3, третман раствора

Табела 5.2. Показатељи ефикасности процеса и еколошки показатељи предложеног поступка у поређењу са конвенционалним приступима (сачињено на основу резултата ове дисертације и [14,32,66,118])

Синтеза показује да је у предложеном поступку унапређење ефикасности процеса истовремено и мера заштите животне средине: кратко време лужења смањује растварање гвожђа и потрошњу озона, генерисање киселине из пирита уклања потребу за спољним реагенсом, а уклањање бакра, сулфата и злата из јаловишта претвара извор загађења у сировину. Главни услов да овај закључак важи и на индустријској скали јесте потврда енергетске ефикасности производње и искоришћења озона.

5.11. Ограничења истраживања

Приликом тумачења резултата треба имати у виду следећа ограничења:

1. Број изведених експеримената је мали; експерименти нису поновљени, па није могуће дати статистичку процену поновљивости.
2. Квар на улазном, односно клизном вентилу за расподелу гаса у експериментима са Композитом II утицао је на мешање и вероватно на нижу брзину лужења бакра [17].
3. Потрошња и искоришћење озона нису тачно одређени, па није могуће дати поуздан технико-економски биланс.
4. Стабилност тиосулфата и концентрације производа његове разградње нису праћене.
5. Параметри тиосулфатног лужења (концентрација тиосулфата, количина Cu(II), pH, проток озона) нису оптимизовани, већ су изабрани на основу претходних искустава.
6. Испитивања су вођена на лабораторијској скали; увећање размере захтева пилот испитивања, нарочито због значаја преноса масе гас–течност.
7. Кинетичка анализа заснована је на малом броју тачака и има оријентациони карактер.
8. Резултати на сулфидним концентратима приказани су само квалитативно, због заштите интелектуалне својине.

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА - ДЕО II: ОЗОНСКО ЛУЖЕЊЕ СУЛФИДНИХ КОНЦЕНТРАТА БАКРА

Други део дисертације односи се на примену озона за лужење сулфидних флотацијских концентрата бакра. Док је у првом делу озон примењен на сиромашну, делимично оксидисану техногену сировину, у којој је највећи део бакра лако лужљив, у другом делу циљ је био да се испита да ли озон може да превазиђе главни проблем хидрометалургије бакра на атмосферском притиску: споро и непотпуно растварање халкопирита. Испитивања су изведена на концентратима из лежишта Тимочког магматског комплекса: серија испитивања утицаја почетне киселости пулпе изведена је на концентрату рудника Велики Кривељ, а прелиминарна и завршна испитивања на концентрату рудника Мајданпек.

Будући да су конкретни процесни параметри и технолошко решење предмет пријаве патента, у овом поглављу приказани су теоријске основе, концепт и методологија испитивања, квалитативни налази и њихово тумачење у односу на литературу, као и теоријска анализа потрошње озона, без објављивања оптималних вредности процесних параметара.

6.1. Карактеристике сулфидних концентрата Тимочког магматског комплекса

Концентрати бакра из лежишта Борског металогенетског појаса добијају се флотацијом порфирских и масивних сулфидних руда. Њихов минерални састав одражава минерализацију лежишта: доминирају халкопирит и пирит, уз променљиве уделе ковелина, халкозина, борнита, енаргита и сфалерита, а злато се јавља као самородно или везано за сулфиде [12,13]. Порфирско лежиште Велики Кривељ одликује се претежно халкопиритском минерализацијом, па је концентрат овог рудника репрезентативан модел за испитивање лужења халкопирита [12].

Са хидрометалуршког становишта, концентрати се од старе флотацијске јаловине разликују у неколико битних особина. Садржај бакра је за око два реда величине виши, бакар је претежно у примарном сулфидном облику (халкопирит), садржај сумпора је знатно виши, а концентрат не садржи раније створену киселину и растворљиве сулфате. Поред бакра, у раствор при оксидативном лужењу прелазе и цинк, никл и гвожђе, а у чврстом остатку остају јаловински минерали, део арсена и племенити метали [34,35].

Компонента	Концентрат Мајданпек	Концентрат Велики Кривељ

Компонента	Концентрат Мајданпек	Концентрат Велики Кривељ
Cu, %	18,79	19,41
Fe, %	26,58	25,34
S, %	–	35,28
Zn, %	0,67	0,18
Pb, %	0,20	0,12
Ni, %	0,013	0,0018
As, %	0,019	0,0012
Sb, %	0,0069	–
Cd, %	0,0028	0,0008
Au, g/t	5,1	–
Ag, g/t	37,7	–
Hg, g/t	< 0,1	< 0,1

Табела 6.1. Хемијски састав испитиваних концентрата (концентрат Мајданпек: анализа бр. 600/26; концентрат Велики Кривељ: анализа бр. 938/23; ИРМ Бор)

Концентрат Мајданпек садржи 18,79% бакра и 26,58% гвожђа, што, уз однос садржаја бакра и гвожђа, указује на значајан удео пирита поред халкопирита. Садржаји злата (5,1 g/t) и сребра (37,7 g/t) знатно су виши него у старој флотацијској јаловини, па чврсти остатак после лужења бакра представља потенцијалну сировину за добијање племенитих метала. Садржаји арсена, антимона, кадмијума и живе су ниски. Концентрат Велики Кривељ, на коме је изведена серија испитивања утицаја почетне киселости пулпе, такође је халкопиритно-пиритни флотацијски концентрат порфирског лежишта истог магматског комплекса [12], веома сличног садржаја бакра (19,41%) и гвожђа (25,34%), уз висок садржај сумпора (35,28%), који потврђује да су сулфиди (халкопирит и пирит) доминантне фазе. Оба концентрата имају ниске садржаје арсена и других штетних примеса, што их чини погодним за хидрометалуршку прераду.

6.2. Теоријске основе озонског лужења концентрата

6.2.1. Реакције растварања

У сумпорнокиселој средини озон може да оксидује сулфидне минерале концентрата директно или посредно, преко регенерације Fe^{3+} (реакција 5.2). У зависности од оксидационих услова, сулфидни сумпор халкопирита може да се оксидује до елементарног сумпора или до сулфата. Збирне реакције за ова два крајња пута гласе:

$$CuFeS_2 + 2O_3 + 4H^+ \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+} + 2S^0 + 2O_2 + 2H_2O \quad (6.1)$$

$$CuFeS_2 + 8O_3 \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 8O_2 \quad (6.2)$$

За сфалерит, пирит и секундарне сулфиде бакра аналогне реакције потпуне оксидације сумпора гласе:

$$ZnS + 4O_3 \rightarrow Zn^{2+} + SO_4^{2-} + 4O_2 \quad (6.3)$$

$$FeS_2 + 7O_3 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+ + 7O_2 \quad (6.4)$$

Из ових реакција следи важно запажање о билансу киселине. Пут преко елементарног сумпора (6.1) троши киселину, потпуна оксидација халкопирита до сулфата (6.2) је у погледу киселине неутрална, а оксидација пирита (6.4) и хидролиза Fe^{3+} генеришу киселину. Због тога процес може да започне са релативно малим почетним додатком сумпорне киселине, а током лужења се додатна киселина ствара *in situ* оксидацијом сулфидног сумпора, нарочито из пирита, који је у концентратима увек присутан. Ово је иста појава која је у Делу I омогућила лужење јаловине без спољног додатка киселине, али је у концентратима, због знатно већег садржаја сулфида, количински далеко израженија.

6.2.2. Термодинамички и кинетички аспекти

Према Eh–pH дијаграмима, за растварање бакра из халкопирита потребни су кисела средина и довољно висок редокс потенцијал, док се при вишим pH вредностима гвожђе таложи у облику оксихидроксида или јарозита [67,73]. Литература о лужењу халкопирита јонима Fe^{3+} показује да брзина растварања зависи од потенцијала нелинеарно и да постоји оптималан опсег потенцијала, изнад кога долази до пасивације [70–72]. Havlík и Škrobian су за озонски систем показали параболичну кинетику и одсуство слоја елементарног сумпора при довољном доводу озона [43], а Carrillo-Pedroza и сарадници синергију озона и Fe^{3+} [46].

Ови литературни налази указују да су у озонском систему, за разлику од класичних Fe^{3+} система, могућа два супротстављена ефекта: озон може да спречи стварање пасивног слоја сумпора тако што га оксидује до сулфата, али истовремено, као изузетно јак оксиданс, може да доведе систем у област потенцијала у којој се мењају јонски састав раствора и понашање гвожђа. Испитивање ове равнотеже било је централно питање Дела II.

6.3. Методолошки приступ

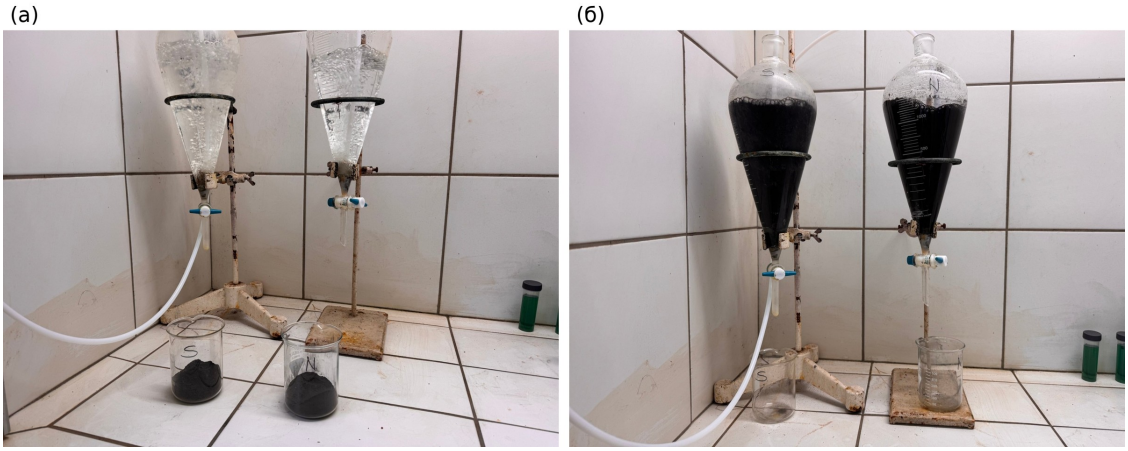
Испитивања на концентратима обухватила су серије експеримената лужења у сумпорнокиселој средини на собној температури. У прелиминарним испитивањима

коришћен је лабораторијски генератор озона 10G, а у завршним испитивањима генератор Ozonia TOGC 45X (Veolia) (Слика 6.1), са кисеоником као напојним гасом. Озон је уведен у пулпу кроз дифузор на дну стаклених реакционих судова (сепараторских левкова), тако да мехурићи гаса пролазе кроз стуб пулпе и истовремено обезбеђују њено мешање.

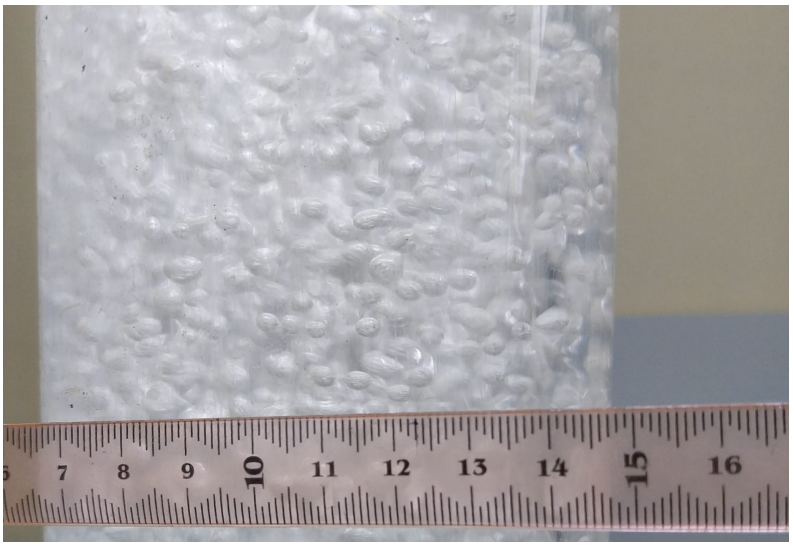


Слика 6.1. Генератор озона Ozonia TOGC 45X (Veolia) коришћен у завршним испитивањима лужења концентрата: (а) изглед уређаја; (б) управљачки панел са ротаметром и манометром напојног гаса (фотографије аутора)

Пре почетка лужења одмерени узорци концентрата припремљени су у стакленим чашама, а затим уведени у реакционе судове, у којима је претходно успостављен проток озона кроз раствор (Слика 6.2а). Током лужења пулпа концентрата била је непрекидно мешана мехурићима гаса (Слика 6.2б). Ефикасност процеса у великој мери зависи од дисперзије гаса, јер се са смањењем величине мехурића повећава међуфазна површина гас–течност и пренос озона у раствор (одељак 2.8.4). Изглед дисперзије мехурића озонизованог гаса у реакционом суду приказан је на Слици 6.3.



Слика 6.2. Лабораторијска апаратура за озонско лужење концентрата бакра: (а) одмерени узорци концентрата у стакленим чашама и реакциони судови са раствором кроз који се уводи озон, пре додавања концентрата; (б) пулпа концентрата у реакционим судовима током лужења озоном (фотографије аутора)



Слика 6.3. Дисперзија мехурића озонизованог гаса у реакционом суду; лењир је постављен уз зид суда ради процене величине мехурића (фотографија аутора)

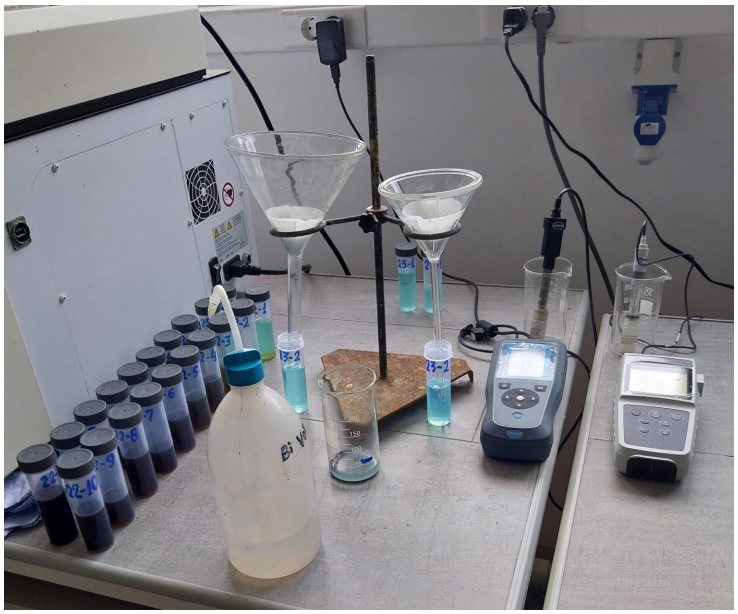
Током експеримената систематски су вариране:

- почетна киселост пулпе;
- концентрација озона у гасу, односно оксидациони капацитет пулпе;
- трајање лужења.

Током лужења праћени су концентрације бакра, цинка и гвожђа у раствору, pH вредност и редокс потенцијал пулпе.

Узорци раствора узимани су током лужења и после завршетка лужења, процеђивани кроз филтер-папир и предавани на хемијску анализу, при чему су концентрације Cu, Fe и Zn (и As у појединим узорцима) одређиване методом ICP-AES у

лабораторији Института за рударство и металургију Бор. Вредности pH и редокс потенцијала мерене су преносним мерним инструментима (Слика 6.4).



Слика 6.4. Процеђивање лужних раствора и припрема узорака за хемијску анализу; у позадини су узорци раствора узети током лужења и инструменти за мерење pH и редокс потенцијала (фотографија аутора)

Овакав експериментални план, у коме се исход лужења не оцењује само на основу степена растварања бакра, већ и на основу понашања гвожђа и сумпора, састава раствора и раздвајања фаза, представља методолошку новину у односу на већину литературних радова о озонском лужењу халкопирита, који се завршавају на степену излужења [43,44,46].

6.4. Квалитативни резултати

6.4.1. Растварање метала на собној температури

Испитивања су потврдила да озон у сумпорнокиселој средини, на собној температури и без загревања пулпе, доводи до растварања бакра, цинка, никла и гвожђа из халкопиритно-пиритних концентрата, који прелазе у раствор у облику сулфата. Тиме је потврђен основни налаз ранијих истраживања на чистом халкопириту [43,44] и проширен на реалне индустријске концентрате са високим садржајем пирита. У чврстом остатку после лужења остају јаловински минерали, део арсена и племенити метали, чији се садржај у остатку повећава у односу на полазни концентрат. Лужење концентрата, за разлику од лужења јаловине, захтева знатно дуже време, реда величине дана.

У завршним испитивањима на концентрату Мајданпек, изведеним са генератором Ozonia TOGC 45X, концентрација бакра у раствору, одређена методом ICP-AES у лабораторији ИРМ Бор, расла је током лужења и достигла 25,3 g/L. Цинк је практично у потпуности прешао у раствор. Гвожђе је излужено у знатно мањој мери, тако да је концентрација бакра у раствору била већа од концентрације гвожђа, иако концентрат садржи више гвожђа него бакра. Ово показује да се избором одговарајућих услова, који су предмет пријаве патента, постиже не само висока концентрација бакра у раствору већ и повољна селективност у односу на гвожђе.

Као пример, у Табели 6.2 приказани су резултати лужења концентрата Велики Кривељ (19,41% Cu, 25,34% Fe) у лабораторијској апаратури са реакционим судом (сепараторским левком), на чијем је дну озонизовани гас увођен у пулпу кроз дифузор. Пулпа је припремљена од концентрата и воде и закисељена сумпорном киселином. Због релативно ниже концентрације озона у уведеном гасу лужење је трајало осам дана. Концентрација бакра у раствору непрекидно је расла и после осам дана достигла 63,70 g/L, уз излужење бакра од око 93%. Због дуготрајног продувавања гаса кроз пулпу део воде је испарио, тако да се запремина раствора током огледа смањила са почетних 1,3 L на 0,65 L, што је допринело и порасту концентрације бакра. Степен излужења зато је израчунат из измерене концентрације бакра, коначне запремине раствора (0,65 L) и садржаја бакра у полазном узорку (19,41%). Пошто је запремина раствора током огледа била већа од коначне, вредности излужења за међудане представљају доњу границу стварног излужења. Резултат показује да се озоном на собној температури може постићи практично потпуно растварање бакра из халкопиритног концентрата, уз концентрацију бакра у раствору која знатно премашује концентрације потребне за електролитичко добијање бакра.

Време лужења, дани	Концентрација Cu у раствору, g/L	Излужење Cu, %
1	14,47	21,1
2	30,52	44,6
3	37,29	54,4
4	43,06	62,9
5	47,67	69,6
6	51,67	75,4
7	56,79	82,9
8	63,70	93,0

Табела 6.2. Концентрација бакра у раствору и степен излужења бакра током лужења концентрата Велики Кривељ озоном (излужење израчунато у односу на коначну запремину раствора од 0,65 L)

Изглед суспензије један сат после завршетка лужења приказан је на Слици 6.5. Јасно се уочава раздвајање фаза: у горњем делу налази се бистар раствор интензивно зелене боје, карактеристичне за сулфатне растворе бакра и двовалентног гвожђа, испод њега светлија, мутна зона финих честица које се још таложе, а на дну тамни чврсти остатак. Брзо и јасно раздвајање фаза значајно је за технолошку изводљивост поступка, јер омогућава одвајање раствора декантацијом и смањује оптерећење филтрације.



Слика 6.5. Раздвајање фаза у реакционим судовима један сат после завршетка лужења концентрата бакра (фотографија аутора)

По завршетку лужења суспензија је филтрирана под вакуумом, на Бихнеровом левку са филтер-папиром, уз помоћ вакуум-пумпе (Слика 6.6). Чврсти остатак задржава се на филтеру, а филтрат, интензивно зелене боје карактеристичне за сулфатне растворе бакра и гвожђа, сакупља се у вакуум-боци и даље се анализира.



Слика 6.6. Вакуумско филтрирање суспензије после завршетка лужења концентрата бакра: вакуум-пумпа, Бихнеров левак са чврстим остатком и вакуум-боца са филтратом (фотографија аутора)

6.4.2. Утицај почетне киселости пулпе

Утврђено је да степен излужења бакра и гвожђа изразито зависи од почетне pH вредности пулпе и да постоји оптималан опсег почетне киселости. Ова зависност потврђена је не само на концентрату Велики Кривељ, већ и на другим сулфидним концентратима Тимочког магматског комплекса, што указује да је реч о општем својству ових сировина, а не о особини појединачног узорка. При превисоким pH вредностима, у складу са литературом, у присуству Fe^{3+} и сулфата долази до таложења јарозита и пасивације површине халкопирита [31,67].

6.4.3. Утицај оксидационих услова

Оксидациони капацитет пулпе, изражен постигнутим редокс потенцијалом и одређен пре свега концентрацијом озона у гасу и саставом концентрата, показао се као кључни параметар процеса. Уочене су две карактеристичне појаве:

- при ниским оксидационим условима (ниска концентрација озона или увођење само ваздуха) долази до издвајања елементарног сумпора, који се појављује као

лака фаза која плута на површини пулпе; ово је у сагласности са механизмом растварања халкопирита преко елементарног сумпора (реакција 6.1) [30,43];

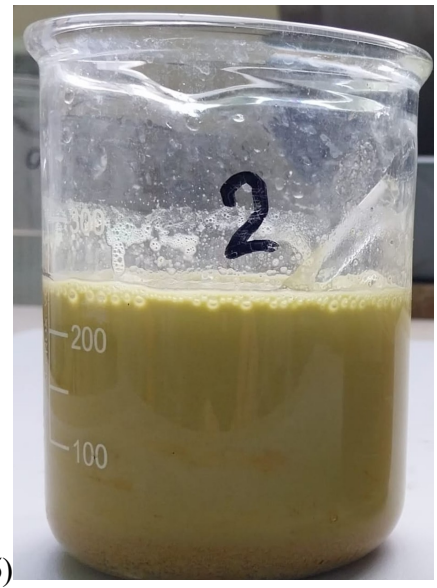
- при вишим оксидационим условима сумпор се оксидује даље, до сулфата, растварање бакра је брже и потпуније, али се повећава и растварање гвожђа из пирита, као и потрошња озона (одељак 6.5).

Услови под којима се постиже растварање метала без наведених проблема предмет су пријаве патента и нису приказани у дисертацији.

6.4.4. Понашање гвожђа при неутрализацији и стабилност јарозита

При неутрализацији раствора добијених у појединим оксидационим режимима кречном суспензијом, ради уклањања гвожђа, формира се жути талог сложеног састава, стехиометријске формуле $MeFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, тј. јарозит, који са собом носи део бакра и цинка из раствора [67]. Тиме се део бакра, који је у реактору успешно излужен, губи у фази пречишћавања.

Испитане су две могућности дестабилизације насталог талога: **жарење** талога и **накнадно кисело лужење** жареног талога сумпорном киселином. Резултати ових покушаја приказани су на Слици 6.7. На Слици 6.7а приказан је талог после жарења у посуди за жарење, а на Слици 6.7б суспензија у чаши током накнадног киселог лужења жареног талога. И после жарења и током накнадног лужења талог задржава изразито жуту боју, карактеристичну за јарозит, што визуелно потврђује да жарењем није постигнута разградња јарозитне фазе, а накнадним лужењем није постигнуто задовољавајуће ослобађање бакра.

(а)  (б) 

Слика 6.7. Покушај дестабилизације јарозитног талога: (а) талог после жарења; (б) суспензија при накнадном киселом лужењу жареног талога (фотографије аутора)

Талог јарозита показао се као веома стабилан, а повратак бакра из њега као тежак. Овај резултат показује да се губици метала у јарозиту не могу ефикасно решити накнадним третманом талога, већ пре свега избором услова лужења, тј. превенцијом. Решење ове проблематике, које обухвата услове лужења и пречишћавања раствора при којима се губици бакра у јарозитном талогу избегавају, биће предмет пријаве патента и стога није приказано у овој дисертацији.

6.4.5. Поређење понашања јаловине и концентрата

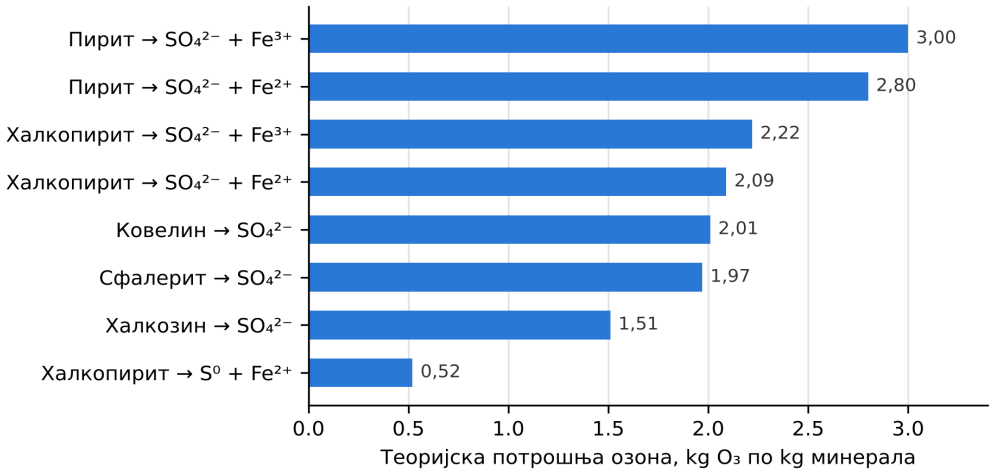
Поређење два дела истраживања (Табела 6.3) показује да је исти оксиданс, примењен на две сировине различитог минералног састава, довео до битно различитих технолошких изазова.

Особина	Део I: стара флотацијска јаловина	Део II: сулфидни концентрати
Садржај Cu	0,23–0,25%	18,79% (Мајданпек); 19,41% (Велики Кривељ)
Облик бакра	претежно оксидни и секундарни сулфиди	претежно халкопирит
Извор киселине	раније створена киселина + оксидација пирита	мали почетни додатак + оксидација сулфида *in situ*
Време лужења	~1 h за највећи део Cu	реда величине дана
Постигнуто излужење Cu	88,8% (Композит I)	око 93% за 8 дана (Велики Кривељ); до 25,3 g/L Cu у раствору (Мајданпек)
Кључни параметар	време лужења (селективност Cu/Fe)	почетна киселост и оксидациони услови
Главни проблем	растварање Fe, потрошња O_3	растварање Fe из пирита, дуже време лужења, потрошња O_3
Племенити метали	лужење тиосулфатом уз O_3 из остатка	остају у чврстом остатку, обогаћени

Табела 6.3. Поређење озонског лужења старе флотацијске јаловине (Део I) и сулфидних концентрата (Део II)

6.5. Теоријска анализа потрошње озона

Да би се проценио енергетски значај озонског лужења концентрата, израчуната је теоријска стехиометријска потрошња озона за оксидацију појединих минерала, на основу броја размењених електрона и чињенице да један молекул озона, редукцијом до O_2 и H_2O, прима два електрона (реакција 2.23). Резултати су приказани на Слици 6.8 и у Табели 6.4.



Слика 6.8. Теоријска стехиометријска потрошња озона за оксидацију сулфидних минерала у зависности од крајњих производа оксидације (прорачун аутора)

Пут оксидације халкопирита	kg O_3 / kg Cu	kWh / kg Cu (O_3 из кисеоника, 5–8 kWh/kg O_3)	kWh / kg Cu (O_3 из ваздуха, 15–18 kWh/kg O_3)
до S^0 и Fe^{2+}	1,51	7,6–12,1	23–27
до SO_4^{2-} и Fe^{2+}	6,04	30–48	91–109
до SO_4^{2-} и Fe^{3+}	6,42	32–51	96–116

Табела 6.4. Теоријска потрошња озона и електричне енергије по килограму бакра из халкопирита (прорачун аутора; специфична потрошња енергије за производњу озона према [99])

Прорачун показује неколико важних чињеница. Прво, потрошња озона и енергије зависи од дубине оксидације сумпора више него од било ког другог фактора: потпуна оксидација сумпора халкопирита до сулфата захтева око четири пута више озона него пут преко елементарног сумпора. Друго, пирит, који у концентратима прати халкопирит, по јединици масе троши више озона од самог халкопирита (2,8–3,0 kg O_3/kg), па садржај пирита и степен његове оксидације битно утичу на економичност процеса. Треће, производња озона из кисеоника је вишеструко повољнија од производње из ваздуха.

Ови прорачуни дају стехиометријски минимум; стварна потрошња је већа због непотпуног искоришћења озона у реактору и његовог разлагања у раствору [41,76]. Истовремено, прорачун указује на суштинску дилему озонског лужења концентрата:

услови који минимизирају потрошњу озона (пут преко елементарног сумпора) нису нужно услови који дају најбрже и најпотпуније растварање бакра, нити раствор најпогоднији за даљу прераду. Оптимизација процеса стога мора истовремено узети у обзир степен растварања метала, потрошњу озона и понашање раствора у наредним фазама, што је био основни принцип развоја поступка који је предмет пријаве патента.

6.6. Технолошки и еколошки значај

Хидрометалуршка прерада концентрата озоном на собној температури представља потенцијалну алтернативу пирометалуршкој преради у неколико ситуација: за концентрате са повишеним садржајем арсена и других нечистоћа, који се тешко пласирају у топионице; за мање капацитете, за које изградња топионице није исплатива; и у регионима са строгим ограничењима емисије SO_2 [34,35]. У поређењу са оксидацијом под притиском, поступак не захтева аутоклаве ни повишену температуру [39], а у поређењу са биолужењем не зависи од осетљивих микробиолошких култура [38,80].

Са еколошког становишта, предности су исте као у Делу I: нема емисије SO_2 и прашине, сумпор остаје у раствору или чврстом остатку, а оксиданс се разлаже до кисеоника. Арсен остаје претежно у чврстом остатку, што је повољније од његовог испаравања при топљењу, али захтева одговарајуће одлагање остатка. Главни трошак је, као и у Делу I, електрична енергија за производњу озона, чији значај квантитативно илуструје Табела 6.4.

6.7. Закључна разматрања Дела II

Резултати Дела II показују да озон у сумпорнокиселој средини, на собној температури, омогућава растварање бакра и пратећих метала из халкопиритних концентрата, при чему се део потребне киселине генерише *in situ*. Истовремено, показано је да успех процеса не може да се оцени само на основу степена излужења у реактору: оксидациони услови у пулпи одређују пут оксидације сумпора, растварање гвожђа и састав раствора, а тиме и могућност његове даље прераде. Теоријска анализа показала је да су дубина оксидације сумпора и садржај пирита кључни за потрошњу озона и енергије. Ови налази, у комбинацији са резултатима Дела I, указују да је озон универзалан, али захтеван оксиданс, чија ефикасна примена захтева прилагођавање услова минералном саставу сировине и целокупној технолошкој шеми, а не само фази лужења.

7. ЗАКЉУЧАК

У дисертацији је испитана примена озона као оксиданса за лужење бакра и племенитих метала из старе флотацијске јаловине Рудника бакра Бор (Део I) и из сулфидних концентрата бакра Тимочког магматског комплекса (Део II). На основу резултата могу се извести следећи закључци.

Део I – стара флотацијска јаловина

1. Стара флотацијска јаловина је финозрна (66–69% масе испод 75 μm) и кисела (pH ≈ 2,8) сировина са 0,23–0,25% Cu и 0,40–0,45 g/t Au, у којој пирит чини 97–98% сулфида. Поља јаловишта се разликују по облику бакра: у Композиту I 72%, а у Композиту II 52% бакра је оксидно.
2. Озон у воденој суспензији, на собној температури и без додатка киселине, омогућава брзо излужење бакра: 88,80% из Композита I за 1 h. Киселина се генерише *in situ* оксидацијом пирита, што потврђују пад pH и раст Eh (хипотеза X1).
3. Из Композита II бакар се лужи спорије (59,10% за 1 h; 77,44% за 56 h), због већег удела сулфидног бакра и пирита и присуства гипса (хипотеза X2).
4. Бакар се раствара у првом сату, а гвожђе постепено; продужењем лужења однос Fe/Cu у раствору расте са 6 на 22. Кратко време лужења је кључни параметар селективности (хипотеза X3).
5. Око три четвртине злата концентрише се у тамној фази чврстог остатка, али целокупни остатак треба подврћи лужењу злата.
6. Тиосулфатом уз озон и Cu(II), на собној температури и pH ≈ 9, из остатка је излужено 83,42% и 79,12% злата (хипотеза X4), док је излужење сребра ниско (11,6–13,6%) због стварања Ag_2O_3 и пасивације.
7. Предложени двостепени поступак истовремено унапређује ефикасност процеса и заштиту животне средине: ради брзо, на собној температури, без спољног додатка киселине, без цијанида и без емисије SO_2, смањује садржај бакра у остатку Композита I са 0,25% на око 0,03% и претвара јаловиште, које садржи реда величине 55.000–70.000 t бакра и 10–13 t злата, из извора загађења у секундарну сировину.

Део II – сулфидни концентрати бакра

8. Озон у сумпорнокиселој средини, на собној температури, раствара бакар, цинк и гвожђе из халкопиритних концентрата Тимочког магматског комплекса, уз *in situ* генерисање киселине оксидацијом сулфида. У завршним испитивањима на концентрату Мајданпек концентрација бакра у раствору достигла је 25,3 g/L, док је у осмодневном огледу на концентрату Велики Кривељ излужено око 93% бакра, уз концентрацију бакра у раствору од 63,7 g/L, уз практично потпуно излужење цинка и повољну селективност у односу на гвожђе; племенити метали остају обогаћени у чврстом остатку.
9. Исход процеса зависи од почетне киселости пулпе и оксидационих услова: при ниским оксидационим условима издваја се елементарни сумпор, а при вишим оксидационим условима повећавају се растварање гвожђа из пирита и потрошња озона. Избор услова лужења стога је кључан за ефикасност и селективност процеса (хипотеза X5).
10. Теоријска потрошња озона износи 1,5–6,4 kg O_3 по kg бакра из халкопирита, у зависности од дубине оксидације сумпора, а пирит додатно троши 2,8–3,0 kg O_3 по kg; дубина оксидације сумпора и садржај пирита кључни су за енергетску ефикасност процеса.

Главна ограничења, која одређују правце даљих истраживања, јесу: непознат степен искоришћења и цена озона, растварање гвожђа, стабилност тиосулфата у присуству озона, ниско излужење сребра и мали број експеримената. Даља истраживања треба да обухвате систематску оптимизацију процесних параметара уз поновљене експерименте, одређивање озонског биланса, оптимизацију тиосулфатног лужења (укључујући калцијум-тиосулфат), издвајање метала из раствора, пилот испитивања и технико-економску анализу, као и наставак рада на сулфидним концентратима у оквиру заштићене интелектуалне својине.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Schlesinger, M.E.; Sole, K.C.; Davenport, W.G.; Alvear Flores, G.R.F. Extractive Metallurgy of Copper, 6th ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2022.

[2] Henckens, T. Scarce mineral resources: Extraction, consumption and limits of sustainability. Resour. Conserv. Recycl. 2021, 169, 105511.

[3] International Copper Study Group (ICSG). The World Copper Factbook 2024; ICSG: Lisbon, Portugal, 2024.

[4] International Energy Agency (IEA). The Role of Critical Minerals in Clean Energy Transitions; IEA: Paris, France, 2021.

[5] Elshkaki, A.; Graedel, T.E.; Ciacci, L.; Reck, B.K. Copper demand, supply, and associated energy use to 2050. Glob. Environ. Change 2016, 39, 305–315.

[6] International Energy Agency (IEA). Global Critical Minerals Outlook 2025; IEA: Paris, France, 2025.

[7] Regulation (EU) 2024/1252 of the European Parliament and of the Council of 11 April 2024 establishing a framework for ensuring a secure and sustainable supply of critical raw materials (Critical Raw Materials Act). Off. J. Eur. Union 2024, L 2024/1252.

[8] Mudd, G.M.; Weng, Z.; Jowitt, S.M. A detailed assessment of global Cu resource trends and endowments. Econ. Geol. 2013, 108, 1163–1183.

[9] Northey, S.; Mohr, S.; Mudd, G.M.; Weng, Z.; Giurco, D. Modelling future copper ore grade decline based on a detailed assessment of copper resources and mining. Resour. Conserv. Recycl. 2014, 83, 190–201.

[10] Calvo, G.; Mudd, G.; Valero, A.; Valero, A. Decreasing Ore Grades in Global Metallic Mining: A Theoretical Issue or a Global Reality? Resources 2016, 5, 36.

[11] Lèbre, É.; Corder, G.D.; Golev, A. Sustainable practices in the management of mining waste: A focus on the mineral resource. Miner. Eng. 2017, 107, 34–42.

[12] Jelenković, R.; Milovanović, D.; Koželj, D.; Banješević, M. The Mineral Resources of the Bor Metallogenic Zone: A Review. Geol. Croat. 2016, 69, 143–155.

[13] Knaak, M.; Márton, I.; Tosdal, R.M.; van der Toorn, J.; Davidović, D.; Strmbanović, I.; Zdravković, M.; Živanović, J.; Hasson, S. Geologic setting and tectonic evolution of porphyry copper-gold, polymetallic replacement, and sedimentary rock-hosted gold deposits in the northwestern part of the Timok magmatic complex, Serbia. Soc. Econ. Geol. Spec. Publ. 2016, 19, 1–28.

[14] Marsden, J.O.; House, C.I. The Chemistry of Gold Extraction, 2nd ed.; Society for Mining, Metallurgy, and Exploration: Littleton, CO, USA, 2006.

[15] La Brooy, S.R.; Linge, H.G.; Walker, G.S. Review of gold extraction from ores. Miner. Eng. 1994, 7, 1213–1241.

[16] Fraser, K.S.; Walton, R.H.; Wells, J.A. Processing of refractory gold ores. Miner. Eng. 1991, 4, 1029–1041.

[17] Trujić, S.; Popović, M.P.; Conić, V.; Janošević, M.; Alimpić, F.; Bajić, D.; Milenković-Anđelković, A.; Abramović, F. Ozone/Thiosulfate-Assisted Leaching of Cu and Au from Old Flotation Tailings. Molecules 2025, 30, 69. https://doi.org/10.3390/molecules30010069

[18] Kossoff, D.; Dubbin, W.E.; Alfredsson, M.; Edwards, S.J.; Macklin, M.G.; Hudson-Edwards, K.A. Mine tailings dams: Characteristics, failure, environmental impacts, and remediation. Appl. Geochem. 2014, 51, 229–245.

[19] Lottermoser, B.G. Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts, 3rd ed.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2010.

[20] Akcil, A.; Koldas, S. Acid Mine Drainage (AMD): Causes, treatment and case studies. J. Clean. Prod. 2006, 14, 1139–1145.

[21] Johnson, D.B.; Hallberg, K.B. Acid mine drainage remediation options: A review. Sci. Total Environ. 2005, 338, 3–14.

[22] Blowes, D.W.; Ptacek, C.J.; Jambor, J.L.; Weisener, C.G. The geochemistry of acid mine drainage. In Treatise on Geochemistry; Holland, H.D., Turekian, K.K., Eds.; Elsevier: Oxford, UK, 2003; Volume 9, pp. 149–204.

[23] Santamarina, J.C.; Torres-Cruz, L.A.; Bachus, R.C. Why coal ash and tailings dam disasters occur. Science 2019, 364, 526–528.

[24] Directive 2006/21/EC of the European Parliament and of the Council of 15 March 2006 on the management of waste from extractive industries. Off. J. Eur. Union 2006, L 102, 15–34.

[25] ICMM; UNEP; PRI. Global Industry Standard on Tailings Management; International Council on Mining and Metals: London, UK, 2020.

[26] Falagán, C.; Grail, B.M.; Johnson, D.B. New approaches for extracting and recovering metals from mine tailings. Miner. Eng. 2017, 106, 71–78.

[27] Tayebi-Khorami, M.; Edraki, M.; Corder, G.; Golev, A. Re-thinking mining waste through an integrative approach led by circular economy aspirations. Minerals 2019, 9, 286.

[28] Araujo, F.S.M.; Taborda-Llano, I.; Nunes, E.B.; Santos, R.M. Recycling and Reuse of Mine Tailings: A Review of Advancements and Their Implications. Geosciences 2022, 12, 319.

[29] Córdoba, E.M.; Muñoz, J.A.; Blázquez, M.L.; González, F.; Ballester, A. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects. Hydrometallurgy 2008, 93, 81–87.

[30] Li, Y.; Kawashima, N.; Li, J.; Chandra, A.P.; Gerson, A.R. A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite. Adv. Colloid Interface Sci. 2013, 197–198, 1–32.

[31] Klauber, C. A critical review of the surface chemistry of acidic ferric sulphate dissolution of chalcopyrite with regards to hindered dissolution. Int. J. Miner. Process. 2008, 86, 1–17.

[32] Šerbula, S.M.; Milosavljević, J.S.; Radojević, A.A.; Kalinović, J.V.; Kalinović, T.S. Extreme air pollution with contaminants originating from the mining–metallurgical processes. Sci. Total Environ. 2017, 586, 1066–1075.

[33] Dimitrijević, M.; Kostov, A.; Tasić, V.; Milosević, N. Influence of pyrometallurgical copper production on the environment. J. Hazard. Mater. 2009, 164, 892–899.

[34] Dreisinger, D. Copper leaching from primary sulfides: Options for biological and chemical extraction of copper. Hydrometallurgy 2006, 83, 10–20.

[35] Watling, H.R. Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 1. Review of acidic sulfate, sulfate–chloride and sulfate–nitrate process options. Hydrometallurgy 2013, 140, 163–180.

[36] Mining.com. Zijin Opens Serbia's Largest Copper Mine. 22 October 2021. Available online: https://www.mining.com/zijin-opens-serbias-largest-copper-mine/ (accessed on 15 October 2026).

[37] EMX Royalty Corporation. EMX Royalty Partner, Zijin Mining, Provides an Update on Expanded Copper and Gold Production in Serbia. News release, 23 October 2024. Available online: https://www.newsfilecorp.com/release/227459 (accessed on 15 October 2026).

[38] Watling, H.R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides—A review. Hydrometallurgy 2006, 84, 81–108.

[39] McDonald, R.G.; Muir, D.M. Pressure oxidation leaching of chalcopyrite. Part I. Comparison of high and low temperature reaction kinetics and products. Hydrometallurgy 2007, 86, 191–205.

[40] Bard, A.J.; Parsons, R.; Jordan, J. Standard Potentials in Aqueous Solution; Marcel Dekker: New York, NY, USA, 1985.

[41] Langlais, B.; Reckhow, D.A.; Brink, D.R. Ozone in Water Treatment: Application and Engineering; Lewis Publishers: Chelsea, MI, USA, 1991.

[42] von Gunten, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. Water Res. 2003, 37, 1443–1467.

[43] Havlík, T.; Škrobian, M. Acid leaching of chalcopyrite in the presence of ozone. Can. Metall. Q. 1990, 29, 133–139.

[44] Havlík, T.; Dvorščíková, J.; Ivanová, Z.; Kammel, R. Sulphuric acid chalcopyrite leaching using ozone as oxidant. Metall 1999, 53, 57–60.

[45] Ukašík, M.; Havlík, T. Effect of selected parameters on tetrahedrite leaching by ozone. Hydrometallurgy 2005, 77, 139–145.

[46] Carrillo-Pedroza, F.R.; Sánchez-Castillo, M.A.; Soria-Aguilar, M.J.; Martínez-Luévanos, A.; Gutiérrez, E.C. Evaluation of acid leaching of low grade chalcopyrite using ozone by statistical analysis. Can. Metall. Q. 2010, 49, 219–226.

[47] Elorza-Rodríguez, E.; Nava-Alonso, F.; Jara, J.; Lara-Valenzuela, C. Treatment of pyritic matrix gold-silver refractory ores by ozonization-cyanidation. Miner. Eng. 2006, 19, 56–61.

[48] Carrillo-Pedroza, F.R.; Soria-Aguilar, M.J.; Martínez-Luévanos, A.; González, M.A. Ozonation as pretreatment of gold–silver pyritic minerals. Ozone Sci. Eng. 2007, 29, 307–313.

[49] Piervandi, Z. Pretreatment of refractory gold minerals by ozonation before the cyanidation process: A review. J. Environ. Chem. Eng. 2023, 11, 109013.

[50] Viñals, J.; Juan, E.; Ruiz, M.; Ferrando, E.; Cruells, M.; Roca, A.; Casado, J. Leaching of gold and palladium with aqueous ozone in dilute chloride media. Hydrometallurgy 2006, 81, 142–151.

[51] Stojanovski, K.; Briega-Martos, V.; Escalera-López, D.; Gonzalez Lopez, F.J.; Smiljanic, M.; Grom, M.; Baldizzone, C.; Hodnik, N.; Cherevko, S. Toward Eco-Friendly E-Waste Recycling: New Perspectives on Ozone-Assisted Gold Leaching. Adv. Energy Sustain. Res. 2024, 5, 2300116.

[52] Krylova, L.N. Efficiency of Ozone Application for Extraction of Metals from Mineral Raw Materials. Russ. J. Non-Ferrous Met. 2022, 63, 247–255.

[53] Eisler, R.; Wiemeyer, S.N. Cyanide hazards to plants and animals from gold mining and related water issues. Rev. Environ. Contam. Toxicol. 2004, 183, 21–54.

[54] UNEP/OCHA. Spill of Liquid and Suspended Waste at the Aurul S.A. Retreatment Plant in Baia Mare. Assessment Mission Report; United Nations Environment Programme: Geneva, Switzerland, 2000.

[55] Hilson, G.; Monhemius, A.J. Alternatives to cyanide in the gold mining industry: What prospects for the future? J. Clean. Prod. 2006, 14, 1158–1167.

[56] Aylmore, M.G.; Muir, D.M. Thiosulfate leaching of gold—A review. Miner. Eng. 2001, 14, 135–174.

[57] Choi, Y.; Baron, J.Y.; Wang, Q.; Langhans, J.; Kondos, P. Thiosulfate processing—From lab curiosity to commercial application. In Proceedings of the World Gold 2013; The Australasian Institute of Mining and Metallurgy: Melbourne, Australia, 2013; pp. 45–50.

[58] Barrick Gold Corporation. Processing Innovation Nets Metallurgy Award (Goldstrike thiosulfate project). News release, 6 October 2016. Available online: https://www.barrick.com (accessed on 15 October 2026).

[59] Xu, B.; Kong, W.; Li, Q.; Yang, Y.; Jiang, T.; Liu, X. A review of thiosulfate leaching of gold: Focus on thiosulfate consumption and gold recovery from pregnant solution. Metals 2017, 7, 222.

[60] Breuer, P.L.; Jeffrey, M.I. The reduction of copper(II) and the oxidation of thiosulfate and oxysulfur anions in gold leaching solutions. Hydrometallurgy 2003, 70, 163–173.

[61] Habashi, F. Textbook of Hydrometallurgy, 2nd ed.; Métallurgie Extractive Québec: Québec City, QC, Canada, 1999.

[62] Kordosky, G.A. Copper recovery using leach/solvent extraction/electrowinning technology: Forty years of innovation, 2.2 million tonnes of copper annually. J. S. Afr. Inst. Min. Metall. 2002, 102, 445–450.

[63] Petersen, J. Heap leaching as a key technology for recovery of values from low-grade ores—A brief overview. Hydrometallurgy 2016, 165, 206–212.

[64] Ghorbani, Y.; Franzidis, J.-P.; Petersen, J. Heap leaching technology—Current state, innovations, and future directions: A review. Miner. Process. Extr. Metall. Rev. 2016, 37, 73–119.

[65] Conić, V.; Stanković, S.; Marković, B.; Božić, D.; Stojanović, J.; Sokić, M. Investigation of the optimal technology for copper leaching from old flotation tailings of the Copper Mine Bor (Serbia). Metall. Mater. Eng. 2020, 26, 209–222.

[66] Antonijević, M.M.; Dimitrijević, M.D.; Stevanović, Z.O.; Serbula, S.M.; Bogdanovic, G.D. Investigation of the possibility of copper recovery from the flotation tailings by acid leaching. J. Hazard. Mater. 2008, 158, 23–34.

[67] Dutrizac, J.E.; Jambor, J.L. Jarosites and their application in hydrometallurgy. Rev. Mineral. Geochem. 2000, 40, 405–452.

[68] Crundwell, F.K. The dissolution and leaching of minerals: Mechanisms, myths and misunderstandings. Hydrometallurgy 2013, 139, 132–148.

[69] Holmes, P.R.; Crundwell, F.K. The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: An electrochemical study. Geochim. Cosmochim. Acta 2000, 64, 263–274.

[70] Kametani, H.; Aoki, A. Effect of suspension potential on the oxidation rate of copper concentrate in a sulfuric acid solution. Metall. Trans. B 1985, 16, 695–705.

[71] Hiroyoshi, N.; Miki, H.; Hirajima, T.; Tsunekawa, M. A model for ferrous-promoted chalcopyrite leaching. Hydrometallurgy 2000, 57, 31–38.

[72] Third, K.A.; Cord-Ruwisch, R.; Watling, H.R. Control of the redox potential by oxygen limitation improves bacterial leaching of chalcopyrite. Biotechnol. Bioeng. 2002, 78, 433–441.

[73] Pourbaix, M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, 2nd ed.; NACE: Houston, TX, USA, 1974.

[74] Levenspiel, O. Chemical Reaction Engineering, 3rd ed.; John Wiley & Sons: New York, NY, USA, 1999.

[75] Dickinson, C.F.; Heal, G.R. Solid–liquid diffusion controlled rate equations. Thermochim. Acta 1999, 340–341, 89–103.

[76] Beltrán, F.J. Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems; CRC Press/Lewis Publishers: Boca Raton, FL, USA, 2003.

[77] Dixon, D.G.; Mayne, D.D.; Baxter, K.G. Galvanox™—A novel galvanically-assisted atmospheric leaching technology for copper concentrates. Can. Metall. Q. 2008, 47, 327–336.

[78] Nicol, M.; Miki, H.; Velásquez-Yévenes, L. The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions: Part 3. Mechanisms. Hydrometallurgy 2010, 103, 86–95.

[79] Rawlings, D.E.; Johnson, D.B. The microbiology of biomining: Development and optimization of mineral-oxidizing microbial consortia. Microbiology 2007, 153, 315–324.

[80] Brierley, C.L.; Brierley, J.A. Progress in bioleaching: Part B: Applications of microbial processes by the minerals industries. Appl. Microbiol. Biotechnol. 2013, 97, 7543–7552.

[81] van Aswegen, P.C.; van Niekerk, J.; Olivier, W. The BIOX™ process for the treatment of refractory gold concentrates. In Biomining; Rawlings, D.E., Johnson, D.B., Eds.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2007; pp. 1–33.

[82] Clark, M.E.; Batty, J.D.; van Buuren, C.B.; Dew, D.W.; Eamon, M.A. Biotechnology in minerals processing: Technological breakthroughs creating value. Hydrometallurgy 2006, 83, 3–9.

[83] Chandra, A.P.; Gerson, A.R. The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective. Surf. Sci. Rep. 2010, 65, 293–315.

[84] Singer, P.C.; Stumm, W. Acidic mine drainage: The rate-determining step. Science 1970, 167, 1121–1123.

[85] Rimstidt, J.D.; Vaughan, D.J. Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. Geochim. Cosmochim. Acta 2003, 67, 873–880.

[86] Grosse, A.C.; Dicinoski, G.W.; Shaw, M.J.; Haddad, P.R. Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors (a review). Hydrometallurgy 2003, 69, 1–21.

[87] Breuer, P.L.; Jeffrey, M.I. Thiosulfate leaching kinetics of gold in the presence of copper and ammonia. Miner. Eng. 2000, 13, 1071–1081.

[88] Muir, D.M.; Aylmore, M.G. Thiosulphate as an alternative to cyanide for gold processing—Issues and impediments. Miner. Process. Extr. Metall. (Trans. Inst. Min. Metall. C) 2004, 113, 2–12.

[89] Jeffrey, M.I.; Breuer, P.L.; Choo, W.L. A kinetic study that compares the leaching of gold in the cyanide, thiosulfate, and chloride systems. Metall. Mater. Trans. B 2001, 32, 979–986.

[90] Senanayake, G. Analysis of reaction kinetics, speciation and mechanism of gold leaching and thiosulfate oxidation by ammoniacal copper(II) solutions. Hydrometallurgy 2004, 75, 55–75.

[91] Aylmore, G.M. Chapter 28: Thiosulfate as an Alternative Lixiviant to Cyanide for Gold Ores. In Gold Ore Processing, 2nd ed.; Adams, M.D., Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2016; pp. 485–523.

[92] Feng, D.; van Deventer, J.S.J. Effect of thiosulfate salts on ammoniacal leaching of gold. Hydrometallurgy 2010, 105, 120–126.

[93] Eksteen, J.J.; Oraby, E.A. The leaching and adsorption of gold using low concentration amino acids and hydrogen peroxide: Effect of catalytic ions, sulphide minerals and amino acid type. Miner. Eng. 2015, 70, 36–42.

[94] Oraby, E.A.; Eksteen, J.J. The selective leaching of copper from a gold–copper concentrate in glycine solutions. Hydrometallurgy 2014, 150, 14–19.

[95] Nicol, M.J.; O'Malley, G. Recovering gold from thiosulfate leach pulps via ion exchange. JOM 2002, 54, 44–46.

[96] Battino, R.; Rettich, T.R.; Tominaga, T. The solubility of oxygen and ozone in liquids. J. Phys. Chem. Ref. Data 1983, 12, 163–178.

[97] Roth, J.A.; Sullivan, D.E. Solubility of ozone in water. Ind. Eng. Chem. Fundam. 1981, 20, 137–140.

[98] Sotelo, J.L.; Beltrán, F.J.; Benítez, F.J.; Beltrán-Heredia, J. Henry's law constant for the ozone–water system. Water Res. 1989, 23, 1239–1246.

[99] Carrillo-Pedroza, F.R.; Soria-Aguilar, M.J.; Salinas-Rodríguez, E.; Martínez-Luévanos, A.; Pecina-Treviño, T.E.; Dávalos-Sánchez, A. Oxidative hydrometallurgy of sulphide minerals. In Recent Researches in Metallurgical Engineering—From Extraction to Forming; Nusheh, M., Ed.; InTech: Rijeka, Croatia, 2012.

[100] Kogelschatz, U. Dielectric-barrier discharges: Their history, discharge physics, and industrial applications. Plasma Chem. Plasma Process. 2003, 23, 1–46.

[101] Eliasson, B.; Kogelschatz, U. Modeling and applications of silent discharge plasmas. IEEE Trans. Plasma Sci. 1991, 19, 309–323.

[102] Hoigné, J.; Bader, H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—I: Non-dissociating organic compounds. Water Res. 1983, 17, 173–183.

[103] Staehelin, J.; Hoigné, J. Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. Environ. Sci. Technol. 1982, 16, 676–681.

[104] Rice, R.G. Applications of ozone for industrial wastewater treatment—A review. Ozone Sci. Eng. 1997, 18, 477–515.

[105] Ukašík, M.; Jergová, K.; Laubertová, M.; Havlík, T. Leaching of tetrahedrite calcine using ozone. Acta Metall. Slovaca 2006, 12, 411–418.

[106] Tian, Q.H.; Wang, H.; Xin, Y.T.; Li, D. Ozonation leaching of a complex sulfidic antimony ore in hydrochloric acid solution. Hydrometallurgy 2016, 159, 126–131.

[107] Lv, X.; Zhao, H.; Zhang, Y.; Yan, Z.; Zhao, Y.; Zheng, H.; Liu, W.; Xie, J.; Qiu, G. Active destruction of pyrite passivation by ozone oxidation of a biotic leaching system. Chemosphere 2021, 277, 130335.

[108] Gui, Q.; Hu, Y.; Wang, S.; Zhang, L. Mechanism of synergistic pretreatment with ultrasound and ozone to improve gold and silver leaching percentage. Appl. Surf. Sci. 2022, 576, 151726.

[109] Cherevko, S.; Topalov, A.A.; Zeradjanin, A.R.; Katsounaros, I.; Mayrhofer, K.J. Gold dissolution: Towards understanding of noble metal corrosion. RSC Adv. 2013, 3, 16516–16527.

[110] Viñals, J.; Juan, E.; Roca, A.; Cruells, M.; Casado, J. Leaching of metallic silver with aqueous ozone. Hydrometallurgy 2005, 76, 225–232.

[111] Torres, R.; Lapidus, G.T. Platinum, palladium and gold leaching from magnetite ore, with concentrated chloride solutions and ozone. Hydrometallurgy 2016, 166, 185–194.

[112] Chkonia, T.K.; Purtseladze, H.G.; Maslentsova, T.A.; Shoshashvili, E.N.; Chkhaidze, I.V.; Svanidze, M.I.; Svanidze, L.K.; Avaliani, M.A.; Lezhava, T.T.; Barnova, N.V. Application of ozone for flotation of polymetallic sulfide ores. Russ. Inorg. Chem. 2008, 34, 133–138.

[113] Jing, Q.K.; Liu, X.Y.; Wen, J.K. A novel iron oxidation process in zinc leaching solution by ozone. Adv. Mater. Res. 2014, 900, 35–38.

[114] Edraki, M.; Baumgartl, T.; Manlapig, E.; Bradshaw, D.; Franks, D.M.; Moran, C.J. Designing mine tailings for better environmental, social and economic outcomes: A review of alternative approaches. J. Clean. Prod. 2014, 84, 411–420.

[115] Maltrana, V.; Morales, J. The use of acid leaching to recover metals from tailings: A review. Metals 2023, 13, 1862.

[116] Schueler, T.A.; de Aguiar, P.F.; Vera, Y.M.; Goldmann, D. Leaching of Cu, Zn, and Pb from sulfidic tailings under the use of sulfuric acid and chloride solutions. J. Sustain. Metall. 2021, 7, 1523–1536.

[117] Turan, M.D.; Orhan, R.; Turan, M.; Nizamoğlu, H. Use of ammonia salts in selective copper extraction from tailings. Min. Metall. Explor. 2020, 37, 1349–1356.

[118] Stanković, S.; Morić, I.; Pavić, A.; Vojnović, S.; Vasiljević, B.; Cvetković, V. Bioleaching of copper from old flotation tailings samples (Copper Mine Bor, Serbia). J. Serb. Chem. Soc. 2015, 80, 391–405.

[119] Golik, V.I.; Mitsik, M.F.; Aleksakhina, Y.V.; Alenina, E.E.; Ruban-Lazareva, N.V.; Kruzhkova, G.V.; Kondratyeva, O.A.; Trushina, E.V.; Skryabin, O.O.; Khayrutdinov, M.M. Comprehensive recovery of metals in tailings utilization with mechanochemical activation. Resources 2023, 12, 113.

[120] Valiyev, K.; Bugubaeva, A.; Nechaeva, A.; Artykova, A.; Melamud, V.; Stom, D.; Boduen, A.; Bulaev, A. The Development of Innovated Complex Process for Treatment of Old Flotation Tailings of Copper-Zinc Sulfide Ore. Molecules 2024, 29, 1550.

[121] European Commission. A New Circular Economy Action Plan for a Cleaner and More Competitive Europe; COM(2020) 98 final; European Commission: Brussels, Belgium, 11 March 2020.

[122] Закон о рударству и геолошким истраживањима. Службени гласник Републике Србије, бр. 101/2015, 95/2018 и 40/2021.

[123] Закон о управљању отпадом. Службени гласник Републике Србије, бр. 36/2009, са каснијим изменама и допунама.

[124] Gallhofer, D.; von Quadt, A.; Peytcheva, I.; Schmid, S.M.; Heinrich, C.A. Tectonic, magmatic, and metallogenic evolution of the Late Cretaceous arc in the Carpathian-Balkan orogen. Tectonics 2015, 34, 1813–1836.

[125] Stanković, V.; Milošević, V.; Milićević, D.; Gorgievski, M.; Bogdanović, G. Reprocessing of the old flotation tailings deposited on the RTB Bor tailings pond—A case study. Chem. Ind. Chem. Eng. Q. 2018, 24, 333–344.

[126] EN 1097-6:2013; Tests for Mechanical and Physical Properties of Aggregates—Part 6: Determination of Particle Density and Water Absorption. European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2014.

[127] EN 1097-3:2009; Tests for Mechanical and Physical Properties of Aggregates—Part 3: Determination of Loose Bulk Density and Voids. European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2009.

[128] Conić, V.; Janošević, M.; Božić, D.S.; Avramović, L.; Jovanović, I.; Bugarin, D.M.; Đorđievski, S. Copper, Zinc, and Lead Recovery from Jarosite Pb–Ag Tailings Waste (Part 2). Minerals 2024, 14, 791.

[129] SRPS ISO 2591-1:1992; Test Sieving—Part 1: Methods Using Test Sieves of Woven Wire Cloth and Perforated Metal Plate. Institute for Standardization of Serbia: Belgrade, Serbia, 1992.

[130] Goldstein, J.I.; Newbury, D.E.; Michael, J.R.; Ritchie, N.W.M.; Scott, J.H.J.; Joy, D.C. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, 4th ed.; Springer: New York, NY, USA, 2018.

[131] Han, B.; Altansukh, B.; Haga, K.; Takasaki, Y.; Shibayama, A. Leaching and Kinetic Study on Pressure Oxidation of Chalcopyrite in H2SO4 Solution and the Effect of Pyrite on Chalcopyrite Leaching. J. Sustain. Metall. 2017, 3, 528–542.

[132] The Materials Project: Pourbaix Diagram. Available online: https://next-gen.materialsproject.org/pourbaix (accessed on 5 November 2024).

[133] Yasuda, Y.; Ide, E.; Morita, T. Evaluation of Copper Oxide-Based Interconnecting Materials. Open Surf. Sci. J. 2011, 3, 123–130.

[134] Teja Ruiz, A.M.; Juárez Tapia, J.C.; Reyes Domínguez, I.A.; Hernández Cruz, L.E.; Pérez, M.R.; Patiño Cardona, F.; Flores Guerrero, M.U. Kinetic study of Ag leaching from arsenic sulfosalts in the S2O3(2−)–O2–NaOH system. Metals 2017, 7, 411.

[135] Salinas-Rodríguez, E.; Hernández-Ávila, J.; Rivera-Landero, I.; Cerecedo-Sáenz, E.; Reyes-Valderrama, M.I.; Correa-Cruz, M.; Rubio-Mihi, D. Leaching of silver contained in mining tailings, using sodium thiosulfate: A kinetic study. Hydrometallurgy 2016, 160, 6–11.

[136] Yu, L.; Li, S.; Liu, Q.; Deng, J.; Luo, B.; Liang, Y.; Zhao, L.; Lai, H. Gold recovery from refractory gold concentrates by pressure oxidation pre-treatment and thiosulfate leaching. Physicochem. Probl. Miner. Process. 2019, 55, 537–551.

[137] Mystrioti, C.; Kousta, K.; Papassiopi, N.; Adam, K.; Taxiarchou, M.; Paspaliaris, I. Evaluation of thiosulfate for gold recovery from pressure oxidation residues. Mater. Proc. 2023, 15, 87.

[138] Mystrioti, C.; Kousta, K.; Papassiopi, N.; Adam, K.; Taxiarchou, M.; Paspaliaris, I. Gold recovery from pressure oxide residues using thiosulfate. Tech. Ann. 2024, 1, 5.