

MILE D. DIMITRIJEVIĆ¹
MILAN M. ANTONIJEVIĆ²
VALENTINA LJ.
DIMITRIJEVIĆ¹

¹Institut za bakar, Bor
²Tehnički fakultet, Bor

PREGLEDNI RAD

549.324.31 + 542.943:66.087.7

OKSIDACIJA PIRITA – POSLEDICE I ZNAČAJ

U radu su prikazana najznačajnija proučavanja vezana za oksidaciju pirita, pre svega u vodenim rastvorima. Razmatrane su posledice do kojih dovodi oksidacija pirita ali i njen značaj, kako sa tehničko-tehnološkog tako i sa ekološkog aspekta. Oksidacija pirita razmatrana je u dva dela. U prvom delu je opisana oksidacija pirita koja se odvija spontano u prirodi (oksidacija pirita u ležištima, na deponijama i oksidacija u rudnicima). Objašnjeno je kako prirodni elektrohemijski procesi dovode do razlaganja pirita i sa njim asociiranih minerala. U drugom delu prikazana je oksidacija pirita koja se odvija tokom tehnoloških procesa kao što su mlevenje, flotacija i luženje. Poseban akcenat dat je oksidaciji pirita prilikom luženja sulfidnih i oksidnih ruda, piritnih ugljeva i refraktornih-zlatonosnih ruda. Prikazani su različiti mehanizmi oksidacije pirita i galvanske interakcije pirita sa drugim sulfidnim mineralima.

Pirit, FeS₂ je prirodni disulfid gvožđa. Najrasprostranjeniji je sulfidni mineral i jedan od najrasprostranjenijih minerala uopšte. Toliko je uobičajen u zemljinoj kori da se može naći u skoro svim geološkim okruženjima. Pirit je jedan od stanih i vrlo obilnih sastojaka najvećeg broja naših sulfidnih ruda, naročito olovo-cinkanih i bakarnih. U rudnicima tih ruda dobija se kao sporedni proizvod nakon izdvajanja halkopirita, sfalerita i galenita, sa kojima je najčešće asociiran. Pored većine sulfidnih, pirit je čest pratilac oksidnih ruda bakra, a značajne količine ovog minerala javljaju se u oksidnim rudama urana (UO₂, UO₂-U₃O₈). Svakako je najznačajnija činjenica da je pirit zlatonosni sulfid i da može sadržati dovoljne količine zlata (i drugih plemenitih metala) koje omogućavaju njegovu eksploataciju kao rude zlata. Pored toga, značajno je istaći da mnogi ugljevi sadrže znatne količine sumpora koji najvećim delom potiče od pirita (tzv. piritni ugljevi) [1].

Pored navedenih, prisustvo pirita i u drugim vrednim mineralnim sirovinama učinilo je pirit jednim od najproblematičnijih "otpadnih" minerala pri operacijama u rudarstvu, pripremi mineralnih sirovina i hidrometalurgiji. Glavni problem predstavlja odvajanje pirita od korisnih minerala. Uobičajeni i ujedno najefikasniji postupci koji se koriste za odvajanje pirita od vrednih minerala su flotacija i luženje, a važan parametar za ovo odvajanje je svakako oksidacija pirita. Oksidacija pirita je svuda prisutan proces bilo da se odvija pod prirodnim uslovima (npr. tokom geohemijskih procesa ili luženjem jalovišta pod dejstvom atmosferilija), bilo tokom tehnoloških procesa (mlevenje, flotacija, prženje i luženje ruda i koncentrata) [2].

Zbog toga, proučavanje oksidacije pirita, pre svega u vodenim rastvorima, i fenomena koji prate ovu oksidaciju, privlači znatnu pažnju naučnika već pet decenija.

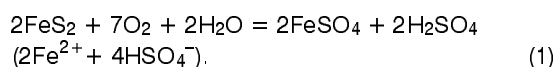
Pri tome primarno mesto zauzima ispitivanje kinetike i mehanizma oksidacije pirita pod dejstvom tzv. prirodnih oksidanasa (O₂, H₂O₂, Fe³⁺, bakterije) [3].

Sama oksidacija pirita se može u nekim slučajevima smatrati kao nepoželjna, a ponekad kao neophodna. Primera radi, nekontrolisana oksidacija pirita u rudnicima i na odlagalištima je jako nepoželjna jer stvara velike ekološke probleme. Takođe, prilikom luženja kompleksnih koncentrata koji sadrže pirit, oksidacija pirita dovodi do povećanog utroška oksidansa, onečišćenja lužnih rastvora itd. S druge strane, hemijska desumporizacija uglja obavezno uključuje u sebe oksidaciju piritnog sumpora odnosno pirita. Drugi primer gde je oksidacija pirita neophodna je dobijanje zlata iz refraktornih ruda. U ovim rudama je zlato najčešće asociirano sa piritom tako da se za njegovo oslobađanje mora oksidovati pirit, a zatim vršiti dalja ekstrakcija [4].

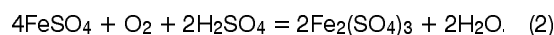
OKSIDACIJA PIRITA U PRIRODI – SPONTANA OKSIDACIJA

Oksidacija u ležištima

Spontana oksidacija pirita se odvija u ležištima sulfidnih ruda, a i u drugim ležištima koja sadrže pirit. Uopšteno govoreći, podložnost razlaganju pojedinih klasa minerala u površinskom raspadanju povećava se ovim redom: oksidi < silikati < karbonati i sulfidi. Sulfidni minerali vrlo lako podležu oksidaciji i rastvaranju. U oksidacionoj zoni proces razlaganja sulfidnih rudnih ležišta se uopšteno može prikazati kao: sulfid + kiseonik + voda = sulfat. Sulfati dalje migriraju ili delom zaostaju u domenu oksidacione zone [5]. Proces oksidacije se najjasnije mogu prikazati na primeru pirita kao najrasprostranjenijeg sulfidnog minerala [5,6]:

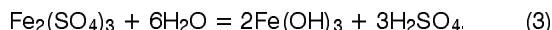


Gvožđe(II)-sulfat je nestabilan u prisustvu kiseonika pa se dalje oksiduje do gvožđe(III)-sulfata po reakciji:

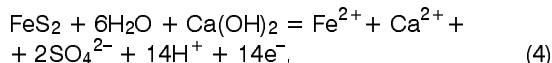


Adresa autora: M. Dimitrijević, Institut za bakar Bor, Zeleni Bulevar 35, PO Box 118, 19210 Bor
Rad primljen: Mart 27, 2002.
Rad prihvaćen: Jun 25, 2002.

Nastali gvožđe(III)–sulfat je nestabilan u neutralnim i slabokiselim rastvorima, pa podleže hidrolizi:



Reakcija (3) se najčešće odvija kada rastvori bogati gvožđem reaguju sa krečnjakom odnosno krečnjačkim komponentama okolnih stena. Hutcheon [7] ističe da pirit reaguje sa portlanditom prema reakciji:



uz nastajanje kalcijum–sulfata. Kada su okolne stene pretežno silikatne, nastala sumporna kiselina i gvožđe(III)–sulfat, u jako kiseloj sredini ($\text{pH} < 3$), dovode do autokatalitičkog razlaganja piritu i sulfidnih minerala koji su asocirani sa njim. Ovo dovodi do izmene primarnih sulfidnih ležišta i do nastajanja sekundarnih minerala (zone sekundarnog sulfidnog obogaćivanja).

Minerali, kao što je pirit, su jako podložni oksidaciji jer gvožđe ima veliki afinitet prema kiseoniku. Oksidacijom piritu kao krajnji produkt nastaje limonit – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾ [8]. Zbog toga su piritni rudnici (ležišta sa sulfidima gvožđa) u delovima prema površini, u tzv. oksidacionoj zoni, metamorfozirani u limonit i tako metamorfozirani stvaraju gvozdeni šešir. Ovi gvozdeni šeširi često predstavljaju putokaz ka značajnijim naslagama sulfidne rude na većim dubinama [5,9]. Limonitska masa (gvozdeni šešir) ponekad može da sadrži, pored zlata, i značajne količine gvožđa tako da su katkad oksidovani delovi piritnih ležišta eksploatisani kao ležišta gvožđa. Međutim, u većini slučajeva gvozdeni šeširi obično imaju skromne rezerve. Treba istaći da je razlaganje sulfidnih ruda u prirodi izazvano prirodnim elektrohemijским procesima zahvaljujući tome što su pirit i većina baznih metalnih sulfida poluprovodnici sa različitim elektrodnim potencijalima (tabela 1) [10–12].

Geolozi su se prvi zainteresovali za elektrohemijske osobine sulfidnih minerala jer su zapažene prirodne pojave električnog polja na mestima sulfidnih rudnih ležišta. Sulfidno rudno ležište se zajedno sa okolinom posmatra kao galvanski element pri čemu je katoda sulfid sa višim, anoda sulfid sa nižim elektrodnim potencijalom, a okolina jonski provodnik [13]. Galvanske interakcije različitih sulfidnih minerala predstavljaju važan faktor pri oksidaciji sulfida naročito kada se ima u vidu bliska priroda srastanja piritu sa halkopiritom, galenitom i sfaleritom [14].

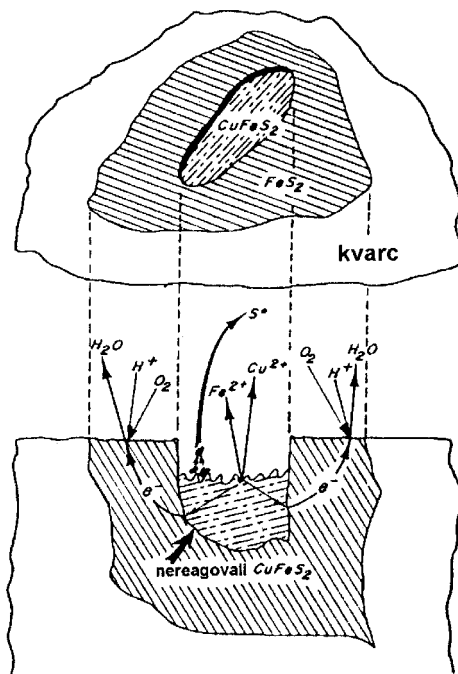
Kako ilustruje slika 1, u galvanskom spregu FeS_2 – CuFeS_2 doći će do oksidacije halkopirita ($E_{\text{ok}} \text{ halkopirita} = 0,53\text{V}$) dok je pirit galvanski zaštićen ($E_{\text{ok}} \text{ piritu} = 0,63\text{V}$) i na njemu će se odvijati katodna reakcija – redukcija kiseonika. Na osnovu tabele 1 vidi se da pirit ima visok potencijal otvorenog kola tako da će svi minerali sa nižim potencijalom, kada dođu u kontakt sa piritom, po-

dleći oksidaciji [12]. Zbog toga što redukcija kiseonika na piritu obezbeđuje lak katodni proces, mogućnost piritu da ubrza oksidaciju drugih sulfida je već odavno poznata. Tako se galenit, sfalerit i kovelin oksiduju 8–20 puta brže u prisustvu piritu [10,15].

Tabela 1. Potencijali otvorenog kola – E_{ok} za određene sulfidne minerale u kiselim rastvorima i tip poluprovodnosti [10]
Table 1. Open circuit potential – E_{ok} for some sulphide minerals in acidic solution and semiconductivity type [10]

Mineral	Hemijska formula	Rastvor konc. 1 mol/L	Temperatura (°C)	E_{ok} prema SVE (V)	Tip poluprovodnosti*
Pirit	FeS_2	H_2SO_4 ; HClO_4	25	0,63; 0,62	n i p
Halkopirit	CuFeS_2	HClO_4 ; H_2SO_4	25; 20	0,53; 0,52	n
Halkozin	Cu_2S	H_2SO_4	20	0,44	p
Kovelin	CuS	HClO_4	25	0,42	p, metalni
Galenit	PbS	HCl ; H_2SO_4	25; 20	0,29; 0,28	n i p
Sfalerit	ZnS	H_2SO_4	20	–0,24	slab provodnik

*Pirit sa viškom metala (deficit sumpora) pokazuje n-tip poluprovodnosti, dok pirit sa viškom anjona (deficit gvožđa) pokazuje p-tip poluprovodnosti.



Slika 1. Galvanski spreg pirit–halkopirit sa prikazanim prenosom elektrona od anodne čestice CuFeS_2 do katodne čestice FeS_2 [12].
Figure 1. Galvanic coupling of pyrite and chalcopyrite showing the flow of electrons from anodic CuFeS_2 particles to cathodic FeS_2 particle [12].

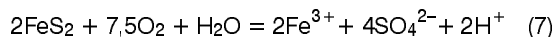
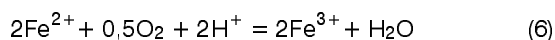
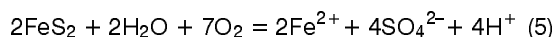
¹⁾Gvožđe(III)–hidroksid se u prirodi nalazi kao ruda limonit. Osnovni deo limonita ima sastav $\text{FeO}(\text{OH})$ ili $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Poznavanje oksidacije pirita u sulfidnim ležištima je značajno za: razvoj teorije nastanka rudnih ležišta, otkrivanje nalazišta teških metala, migraciju elemenata u zemljinoj kori i dr. [13].

Oksidacija pirita na deponijama i u rudnicima

Oksidacija pirita u sulfidnim ležištima je prirodni proces na koji utiču različiti fizičko-hemijski i geološki faktori. Međutim, na drugoj strani imamo takođe "prirodnu" oksidaciju pirita ali je ona uzrokovana rudarenjem (otkopavanjem i pripremom). Naime u toku otkopavanja, transporta, drobljenja, mlevenja i flotiranja sulfidnih ruda pirit, kao neizbežan pratilac ovih ruda, trpi određene fizičko-hemijske promene koje iniciraju njegovu oksidaciju. Nakon ovih operacija kada bude izložen dejstvu atmosferilija proces oksidacije se nastavlja tako da dolazi do prirodnog i nekontrolisanog luženja koje dovodi do velikih ekoloških, a i ekonomskih problema. Ovo se događa, pre svega, na rudničkim odlagalištima (raskrivka i jalovina), na flotacijskim jalovištima ali i u samim rudnicima (površinski kopovi i jame).

Kada se oksiduje u prisustvu vode pirit kao produkte daje kiselinu, rastvoreno gvožđe, sulfat i toplotu [16-18]. Ovo je prikazano sumarnom reakcijom (7), koja uključuje u sebi oksidaciju pirita do gvožđa(II) (reakcija 5) i gvožđa(II) do gvožđa(III) (reakcija 6).



Svi nastali produkti mogu da budu vrlo štetni. Prvo, rastvoreni joni zagađuju rudničke i podzemne vode. Drugo, gvožđe(III), sumporna kiselina i više temperature mogu da ubrzaju naknadnu autokatalitičku oksidaciju pirita. Treće, u sulfidnim ležištima gvožđe(III) ubrzava oksidaciju drugih sulfidnih minerala, koji pri tom otpuštaju teške metale, a kiselina održava ove metale u rastvoru. Na kraju, kako je već rečeno, razlike u potencijalima otvorenog kola između pirita i drugih sulfida u rudi mogu da daju galvanске interakcije što može dovesti do povećanja brzine oksidacije tih minerala dok je pirit zaštićen kao najplemenitiji sulfidni mineral.

Usled oksidacije pirita i s njim asociranih minerala, jamske i podzemne vode mogu da sadrže u znatnoj količini rastvorene jone teških metala (npr. rudna ležišta bakra, olova i cinka i urana) pa, pored zagađenja životne sredine, dolazi i do značajnih gubitaka vrednih metala. Pirit je glavni jalovinski mineral pa prirodnim izluživanjem deponija (raskrivka, flotacijska jalovina, topionička šljaka) nastaju kiseli rastvori obogaćeni jonima metala (Cu, Fe, Zn...), rastvornim solima i raznim organskim i neorganskim materijalima koji kroz provirne, procedne i prelivne vode dospevaju u podzemne i površinske vode, zagađujući ih u bližoj ili široj okolini [19,20]. Sakupljanje svih ovih rastvora i njihov hemijski tretman može donekle da eliminiše posledice izazvane rastvaranjem pirita.

Najveće količine bakra, olova i cinka, u svetu, dobijaju se preradom sulfidnih ruda. Privredni i industrijski razvoj nameće stalnu potrebu za proizvodnjom ovih metala iz ruda. S druge strane, rastuća potrošnja metala se zasniva na korišćenju kompleksnih ruda sa sve nižim sadržajem metala, odnosno na eksploataciji siromašnih sulfidnih ležišta. Ovo zahteva masovnu proizvodnju što naročito pri površinskom otkopavanju rude ima jako negativan uticaj na životnu i radnu sredinu. Otkopavanje površinskim kopovima dovodi do degradacije velikih zemljišnih površina, kako nad samim ležištem koje se eksploatiše, tako i u okolini kopova gde se deponuju velike količine raskrivke. Najčešće se u blizini rudnika deponuju i velike količine flotacijske jalovine iz procesa obogaćivanja ruda. Površinski kopovi na metalnim mineralnim sirovinama obično imaju karakter dubokih površinskih otkopa tj. ogromnih levkova u tlu. Ako se u prostor napuštenih kopova ne odloži jalovina ili raskrivka vremenom će se stvoriti jezera kisele vode sa visokim sadržajem sulfata, gvožđa, bakra, arsena, aluminijuma i dr. Nekontrolisano oticanje ovih voda stvara velike ekološke probleme [21,22]. Iz svega rečenog se vidi da rudarstvo ima veliki udeo u ukupnom delovanju na prirodu i eko sistem, a često se apostrofira i kao jedan od najvećih zagađivača.

Trajno oštećenje velikih zemljišnih površina u određenoj meri se sanira:

- otkopavanjem sa zapunjavanjem otkopnog prostora flotacijskom jalovinom i drugim materijalima,
- korišćenjem prostora završnih kopova za odlaganje raskrivke (iz susednih površinskih otkopa) ili flotacijske jalovine i,
- rekultivacijom kopovskih i flotacijskih jalovišta [23].

Sa aspekta oksidacije pirita značajno je razmotriti rekultivaciju kao osnovnu metodu za saniranje posledica površinske eksploatacije. Rekultivacijom tj. revitalizacijom sterilnog zemljišta obnavljaju se zemljišne funkcije i stvara plodan zemljišni sloj pogodan za buduću obradu tj. sadnju biljnog materijala i ozelenjavanje površina. Biološkoj rekultivaciji prethodi tehnička rekultivacija u koju spada priprema i uređenje zemljišta u cilju očuvanja životne sredine. Na odlagalištima raskrivke i flotacijskim jalovištima usled prirodne hemijske i biološke oksidacije sumpora (iz pirita i drugih sulfida) formiraju se kisela zemljišta (pH oko 3) loših fizičko-hemijskih osobina sa malim ili nikakvim udelom hranljivih materija i humusa. Popravka karakteristika ovog zemljišta svodi se na: povećanje i održavanje pH vrednosti u optimalnim granicama za gajenje biljaka (pH = 4,5-6,5), unošenje mineralnih i organskih đubriva i oblaganje humusnim slojem. Tek nakon toga vrši se izbor i sadnja biljnog materijala. Biološka rekultivacija očigledno traži velika ulaganja i višegodišnji rad ali dugoročno gledano to je najbolji način da se saniraju posledice eksploatacije i pripreme rude uz mogućnost da se deo sredstava povрати (uzgoj poljoprivrednih i šumskih kultura). Pored zagađivanja zemljišta i voda usled biohemijske oksidacije

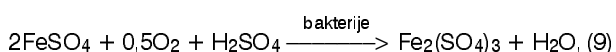
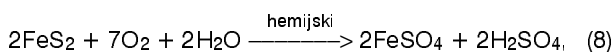
sumpora prisutna je i opasnost od zagađivanja vazduha zbog emisije sitnih frakcija prašine sa aktivnih površina kopova i njenog razvejavanja u pravcu plodnih zemljišnih površina i urbane sredine. Zbog toga je nesumljiv značaj stabilizacije ovih aktivnih površina biološkom rekultivacijom [22,24].

Uvek kada postoji dilema da li treba piritna jalovišta odnosno zemljišta oštećena piritnom jalovinom ostaviti dejstvu prirodnih procesa luženja ili preduzeti odgovarajuće mere mora se imati u vidu, pored već rečenog, i sledeće: pirit se lako oksiduje (površinski) ali ne i brzo. Proces razgradnje piritra može da traje deceniju, više decenija pa i stotinu godina.

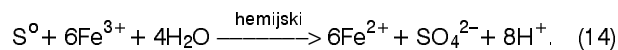
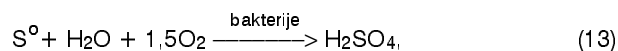
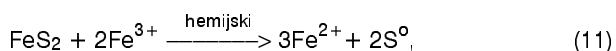
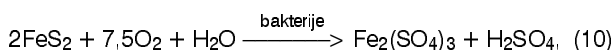
Jako spora oksidacija piritra u prirodi, veliki problemi do kojih dovodi i kompleksna i dugotrajna ispitivanja navela su naučnike da pribegnu kompjuterskoj simulaciji procesa oksidacije piritra. Tako je Emberlin sa saradnicima [18] izvršio simulaciju procesa oksidacije piritne jalovine za 4, 10, 20 i 30 godina. Utvrđeno je da je oksidacija piritra iz jalovine u početnom periodu hemijski kontrolisana, a da nakon toga zavisi od difuzije kiseonika. Nakon 100 meseci oksidacije utvrđeno je da brzina oksidacije piritra više ne zavisi od veličine čestica mada je u početku veća za fino samlevene čestice. Ustanovljeno je da se debljina oksidacione zone kreće od 0,3 m (za približno 30 godina) za poplavljenja jalovišta do 4,2 m (nakon 4 godine) za dobro drenirana jalovišta.

Sama brzina oksidacije piritra se na nesreću teško može predvideti. Ona varira u odnosu na oksidanse. Tako rastvoreni gvožđe(III)-joni mogu da ubrzaju oksidaciju piritra za nekoliko redova veličine u poređenju sa oksidacijom samo atmosferskim kiseonikom. Bakterije koje se nalaze u prirodi kao npr. *Thiobacillus ferrooxidans* i *Thiobacillus thiooxidans* značajno povećavaju brzinu oksidacije piritra i drugih sulfidnih minerala (ponekad je to 50 i više puta) [3]. Bakterija *Thiobacillus thiooxidans* je nađena u mnogim rudnicima. Oksiduje pirit do gvožđe(II)-sulfata i sumporne kiseline kao i druge sulfidne minerale. Deluje i do pH 0,4, međutim, maksimalna oksidacija komponenata sumpora pomoću ovih bakterija je u opsegu pH 2,5–3,0. *Thiobacillus ferrooxidans* oksiduje gvožđe(II) do gvožđa(III) i veoma je efikasan u kiseljoj sredini (pH 2,5–3,0) [25].

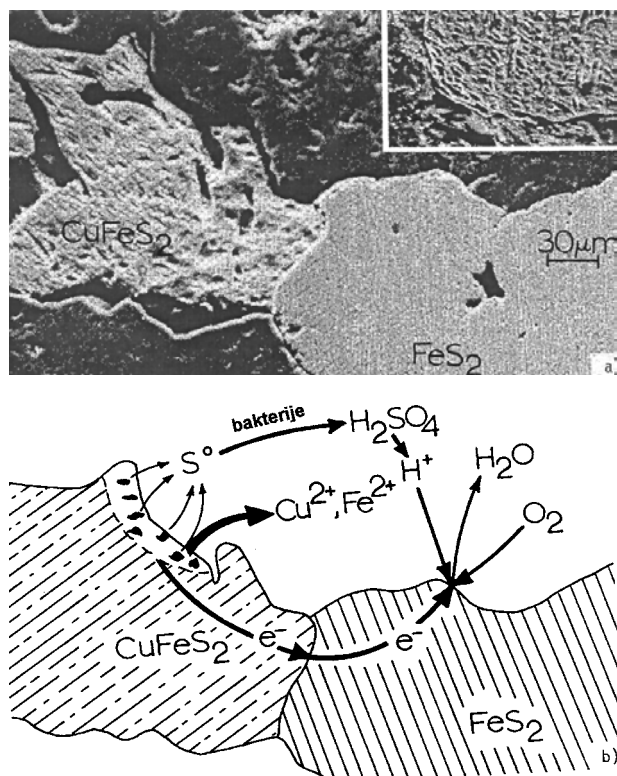
Ulogu bakterija i hemijskih procesa na oksidaciju sulfida je odlično prikazao Karavaiko [26] na primeru piritra, a u skladu je sa razmatranjima Gibbsa i saradnika i drugih autora [27,28]:



zbirna reakcija (8 + 9 = 10)



Bakterije, tj. autotrofni – aerobni mikroorganizmi neposredno deluju na sulfide, a povećavaju i brzinu oksidacije gvožđe(II) do gvožđa(III) odnosno regenerišu oksidans (reakcija 9 tj. 12). Iz prikazanih reakcija se vidi da je mikrobiološka oksidacija sulfida u stvari bakteri-hemijski proces. Dokazano je da pirit u prisustvu bakterija značajno ubrzava luženje molibdenita, a takođe, bakterije imaju veliku ulogu u izluživanju bakra iz mnogih odlagališta [25]. Ulogu bakterija i piritra na luženje sulfidnih minerala bakra (halkopirita – najznačajnijeg minerala bakra) prikazuje slika 2 [28].



Slika 2. (a) Selektivna galvanska korozija anodno reagovalog halkopirita i pasivacija piritra uslovljena kontaktom piritne i halkopiritne faze, nakon 8 nedelja u prisustvu bakterija. Ubačena slika, u gornjem desnom uglu, prikazuje površinu piritra luženog pri sličnim uslovima bez kontakta faza, samo za 6 nedelja. (b) Šematski prikaz slike (a) sa opisom modela galvanske konverzije za $\text{CuFeS}_2/\text{FeS}_2$ sistem u kiselim rastvorima i u prisustvu bakterija [28]. Figure 2. (a) Contacting pyrite and chalcopyrite phases showing selective galvanic corrosion of the anodically reacting chalcopyrite and passivation of the pyrite after 8 weeks in the presence of bacteria. The insert shows a separate (non-contacting) pyrite surface similarly leached for only 6 weeks. (b) Schematic representation of (a) depicting the galvanic conversion model for the $\text{CuFeS}_2/\text{FeS}_2$ - acid system in the presence of bacteria [28].

PRINUDNA OKSIDACIJA PIRITA

Za razliku od spontane oksidacije pirita koja se odvija pod prirodnim uslovima, prinudna oksidacija pirita se odvija tokom tehnoloških procesa. Nekada je nepoželjna ali se ne može izbeći, a nekada je namerno izazvana. Priprema mineralnih sirovina i ekstraktivna metalurgija su glavne delatnosti pri kojima dolazi do prinudne oksidacije pirita.

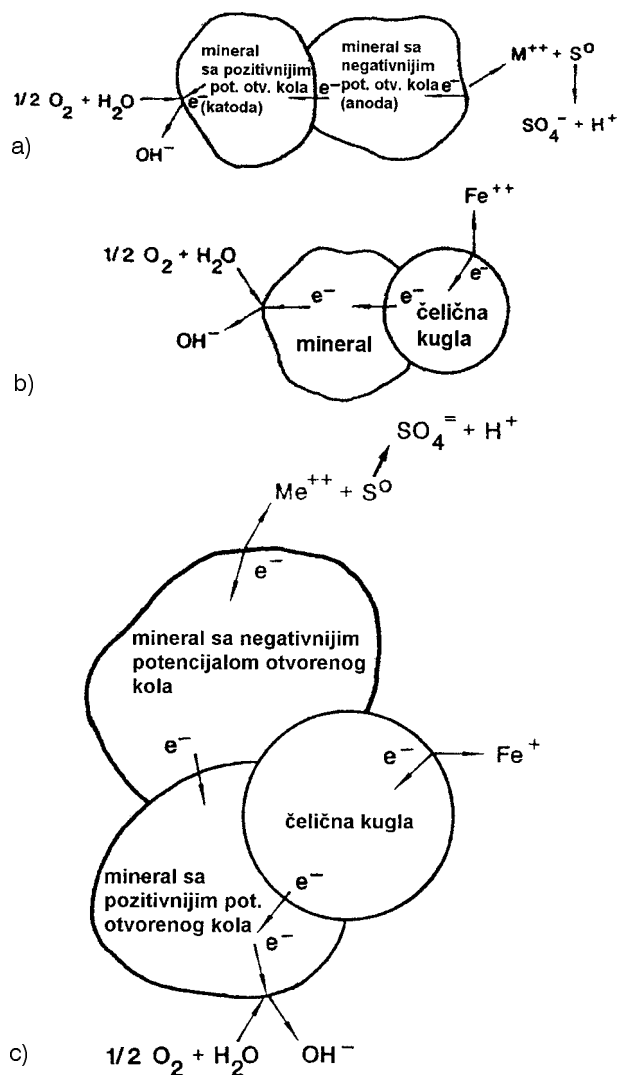
Oksidacija u toku mlevenja i flotacije

Do lagane oksidacije pirita može doći već u toku iskopavanja (ako već nije počela u samom ležištu) i transporta sulfidne rude jer pirit biva izvučen iz rudnog ležišta i doveden u kontakt sa kiseonikom iz vazduha i vlagom. Međutim, do primetnije oksidacije pirita dolazi prilikom usitnjavanja rude (drobljenje, mlevenje) pre svega kod mokrog mlevenja jer u prisustvu vode i kiseonika dolazi do naglog povećanja površine sulfidnih čestica (pirita i asociranih minerala). Ova oksidacija pirita ima karakter površinske oksidacije i ona pravi probleme kasnije u procesu flotiranja sulfidnih ruda dok pri samom mlevenju nema značajnijeg uticaja. Mnogo su opasnije galvanске interakcije u kojima učestvuje pirit. One se odvijaju u toku mlevenja sulfidnih ruda i dovode do habanja meljućih tela (i obloga) u mlinovima i površinske oksidacije neplemenitijih sulfidnih minerala. Habanje meljućih tela (kugli) pri mokrom mlevenju je rezultat zajedničkog dejstva korozije i abrazije. Pri tome je uticaj korozije dominantan [30–32]. Kada se zna da se cena habanja meljućih tela često približava ili čak premašuje cenu energije mlevenja onda je jasno da korozija ima velikog udela u potrošnji meljućih tela. Do korozije dolazi usled formiranja galvanških spregova između samih sulfidnih minerala i sulfidnih minerala i meljućih tela (kugli). Na slici 3 su šematski prikazani modeli za najjednostavnije slučajeve galvanških interakcija pri mokrom mlevenju sulfidnih minerala [33].

Imajući u vidu tabelu 1 jasno je da je u većini slučajeva mineral sa pozitivnijim potencijalom otvorenog kola – pirit.

Korozija meljućih tela znatno povećava troškove mlevenja mineralnih sirovina. Da bi se sprečio odnosno umanjio negativan uticaj korozije na potrošnju meljućih tela, pri mokrom mlevenju, koriste se različiti inhibitori korozije (nitrati, hromati, karbonati i dr.). Neka ispitivanja pokazuju da se upotrebom inhibitora, pri mokrom mlevenju u mlinovima sa kuglama, korozija a samim tim i potrošnja kugli može znatno smanjiti, čak za 30–50% [34–36]. Ovo je značajna stavka u smanjenju troškova prerade rude u flotacijama utoliko više kad se zna da se danas eksploatišu sve siromašnije kompleksne rude kod kojih je za oslobađanje korisnih od jalovih minerala potrebno fino mlevenje što uslovljava porast potrošnje meljućih tela po jedinici proizvedenog koncentrata.

Nakon mlevenja sulfidnih ruda vrši se obogaćavanje flotacijskom koncentracijom (penastom flotacijom) pri čemu se dobijaju kolektivni, odnosno selektivni kon-



Slika 3. Modeli galvanških ćelija: (a) između dva sulfidna minerala, (b) između minerala i meljućeg tela – kugle; (c) između dva minerala i meljućeg tela – kugle [33].

Figure 3. Models of galvanic cells between two sulphide minerals (a); between the mineral and the grinding medium – balls (b). (c) Model of galvanic interaction between two minerals and the grounding medium – balls [33].

centrati. Flotiranje pirita i baznih metalnih sulfida može se vršiti u širem opsegu pH²⁾, ali je u praksi uobičajen postupak flotiranja u alkalnoj sredini. Pirit spada u hidrofobne tj. delimično hidrofobne minerale. Hidrofobnost minerala je prirodna osobina minerala da se ne kvase vodom zahvaljujući čemu mogu da prionu uz vazdušni mehurić (flotabilnost) [37,38]. Nekvasljivost, odnosno kvasljivost vodom (hidrofilnost) kod sulfidnih minerala zavisi od stanja njihove površine što je uslovljeno fizičko-hemijskim promenama koje trpe minerali u operacijama koje prethode flotiranju. Površinska oksidacija

²⁾Maksimalna flotabilnost pirita hidrofobiziranog ksantatima se zavisi od koncentracije kolektora i osobina minerala postiže u intervalu pH = 3–9 (2–10) [38,40].

sulfidnih minerala započeta u procesu mlevenja nastavlja se i tokom flotacije. Naime, sveže površine sulfidnih minerala (iz procesa mlevenja) nisu termodinamički stabilne u flotacijskoj pulpi već se pod dejstvom rastvorenog kiseonika oksiduju uz nastajanje različitih produkata, a ovi dalje reaguju sa flotacijskim reagensima (kolektori, modifikatori, penušači). Površinskom oksidacijom pirita nastaju različiti produkti što je uslovljeno koncentracijom OH⁻ jona tj. pH vrednošću flotacijske pulpe, odnosno u krajnjoj liniji potencijalom na granici deobe faza pirit/tečno. U tabeli 2 dat je prikaz termodinamički mogućih jedinjenja na površini pirita u funkciji pH vrednosti sredine.

Tabela 2. Sastav površine pirita u funkciji pH [37,39]
Table 2. Composition of the surface as a function of pH [37,39]

pH	Moguća jedinjenja
< 1,8	S ⁰
< 8,6	FeCO ₃ ili Fe(OH) ₃
> 8,6	Fe(OH) ₂ ili Fe(OH) ₃

Neka od ovih jedinjenja su utvrđena i eksperimentalno kako je prikazano u tabeli 3, gde su produkti površinske oksidacije pirita detektovani elektronskim mikroskopom (SEM) i difrakcijom X-zraka (XRD).

Tabela 3. Produkti površinske oksidacije pirita u funkciji pH i njihova zastupljenost [40]
Table 3. Products of the surface oxidation of pyrite as a function of pH and their proportion [40]

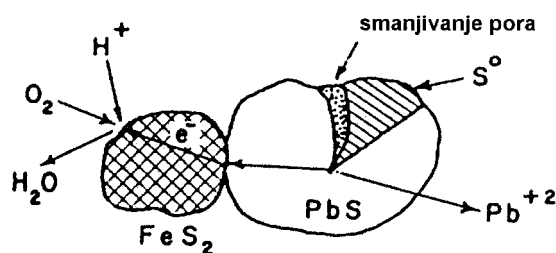
Produkti oksidacije	Zastupljenost	Opseg pH
FeS ₂	velika	3 – 8
FeS	velika	8 – 12,5
FeSO ₄	velika	3 – 9
FeO(OH)	velika	10,3 – 12,5
FeCO ₃	mala	11 – 12,5

Prema ispitivanju Iwasaki-ja i saradnika [30] kao produkti oksidacije pirita na pH<8 detektovani su FeSO₄ · nH₂O i FeS, a na pH>8 određeni su FeS i FeO(OH). Noviji rezultati XPS-a³⁾ pokazuju da se na površini pirita, u nerđajućem čeličnom mlinu sa šipkama na pH 5,1, mogu registrovati Fe₂O₃, FeO, FeOOH, FeSO₄, Fe₂(SO₄)₃, S⁰ i sulfati, dok se na pH 9,65 nakon mlevenja u gvozdenom mlinu sa šipkama registruju FeS i ostali produkti kao na pH 5,1, izuzimajući FeSO₄ i sulfate [41]. Površinska jedinjenja na piritu nagrađena oksidacijom, pre svega tokom mlevenja i koncentracije, igraju značajnu ulogu u flotabilnosti pirita. Prisustvo hidroksidnih i karbonatnih jedinjenja gvožđa na površini pirita či-

³⁾X-rej fotoelektronska spektroskopija.

ne ovu površinu hidrofilnom što dovodi do smanjenja flotabilnosti, a može doći i do potpunog prestanka flotiranja. S druge strane, sulfidna i sulfatna jedinjenja na površini pirita dovode do intenzivne flotabilnosti pirita jer čine površinu hidrofobnom [40].

Već je pomenuta mogućnost pirita da ubrza oksidaciju drugih sulfidnih minerala kada je u galvanskom spregu sa njima. Pri tome se sulfidi osnovnih metala oksiduju uz stvaranje hidrofobnog sloja sumpora na njihovoj površini (primer dat na slici 4), a to dovodi do neselektivne flotacije kompleksnih sulfidnih ruda. S druge strane, intenzivna oksidacija, pri kojoj se sulfidni sumpor prevodi u rastvorne oksidacione anjone, ostavlja na površini sloj hidratisanog metalnog oksida, što inhibira flotaciju [15,42].

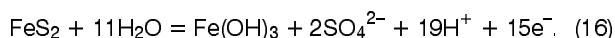
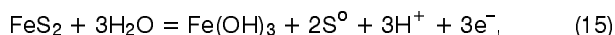


Slika 4. Galvanska interakcija između pirita i galenita uz nastajanje elementarnog sumpora – S⁰, u prisustvu najčešćih oksidacionih sredstava – kiseonika i vodoničnih jona [12].

Figure 4. Galvanic interaction between pyrite and galena with the formation of elemental sulphur – S⁰, in the presence of the most common oxidants – oxygen and hydrogen ions [12].

Flotacija sulfidnih minerala se odvija po elektrohemijском mehanizmu u kome anodni proces uključuje oksidaciju minerala i kolektora (ksantata) dok katodni proces uključuje redukciju kiseonika i minerala [32]. Poluprovodničke osobine baznih sulfidnih minerala i pirita omogućile su da se pri proučavanju ovih minerala primene elektrohemijske tehnike ispitivanja razvijene za metalne elektrode. Elektrohemijсka ispitivanja na piritu dala su veliki doprinos u razumevanju površinske oksidacije pirita i drugih elektrohemijских aspekata vezanih za flotaciju pirita i pratećih sulfida. Najčešće je za ispitivanje korišćena ciklična voltametrijа potpomognuta moćnim tehnikama za karakterizaciju površina (SEM, XPS, FTIR⁴⁾), tj. jedinjenja koja nastaju na površini. Ovo je omogućilo da se donekle pronikne u mehanizam oksidacije pirita u vodenim rastvorima.

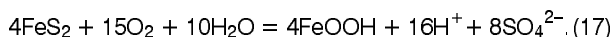
Hamilton i Woods [15] smatraju da elektrohemijсka oksidacija pirita (u transpasivnoj oblasti) dovodi do stvaranja elementarnog sumpora i sulfata prema sledećim reakcijama:



Autori smatraju da se elementarni sumpor javlja samo kao monosloj, a da je oksidacija sulfidnog sumpo-

⁴⁾Furije transformisana infracrvena spektroskopija.

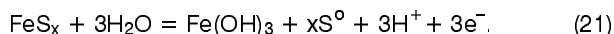
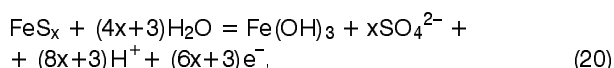
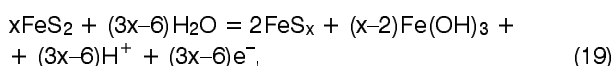
ra do sulfata dominantna reakcija i da količina sulfata raste sa porastom anodnog potencijala. Gvožđe(II)-hidroksid koji nastaje prema reakcijama (15) i (16) je nestabilan, pretvara se u getit – FeOOH i kontinualno razlaže do hematita – Fe₂O₃. Međutim, ova konverzija traje nekoliko dana na sobnoj temperaturi. Getit kao krajnji produkt odredili su Ciminelli i saradnici [43,44] hemijskom oksidacijom piritu u alkalnim rastvorima (NaOH, Na₂CO₃, pH > 0), pri čemu su oksidaciju piritu prikazali sledećom reakcijom:



Prema drugim autorima pri rastvaranju piritu u baznoj sredini celokupno gvožđe ostaje u nerastvornom ostatku, a u rastvor se prevodi samo sulfidni sumpor [45]:



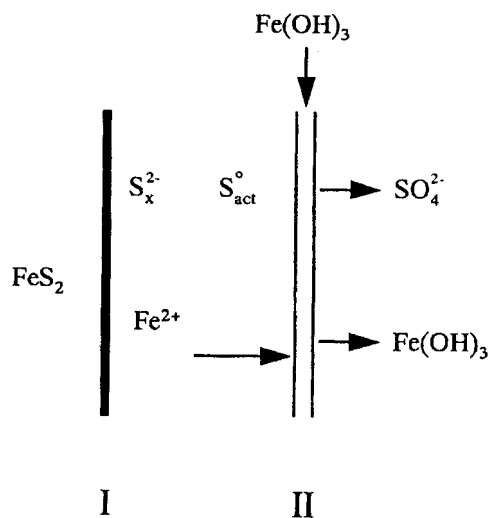
Zhu i saradnici [46] su na osnovu ciklične voltametrije i karakterizacije površinskih slojeva formiranih za vreme oksidacije piritu predložili sledeće reakcije oksidacije piritu:



I ovi autori ističu da su sulfati dominantni produkt pri oksidaciji piritu.

Ramanskom *in situ* spektroskopijom na elektrohemijaski oksidovanom piritu potvrđeno je prisustvo elementarnog sumpora, polisulfida, sulfatnih jona i gvožđe(III)-hidroksida. U skladu sa ovim interesantno je prokomentarisati šematski dijagram prikazan na slici 5.

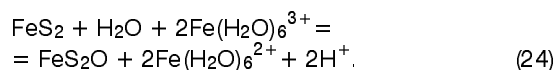
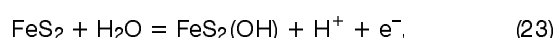
Sloj koji se formira na površini oksidovanog piritu je u osnovi dinamička ravnoteža između porasta unutra-



Slika 5. Mehanizam rasta površinskog sloja sumpora [46].
Figure 5. The growth mechanism of the surface sulphur layer [46].

šnjeg sloja intermedijera sumpora nastalih oksidacijom piritu i smanjivanja spoljašnjeg sloja usled konverzije u rastvorne sulfatne jone. Površinski sloj sumpora ima strukturu deficitarnu gvožđem (Fe_xS₂, x < 1) ili se sastoji od smeše polisulfida FeS_x, gde je x > 2. Koncentracija gvožđa u sloju opada kontinualno od unutrašnje prema spoljašnjoj površini, dok koncentracija sumpora raste. Forme sumpora mogu varirati od S₂²⁻ (pirit) na unutrašnjoj površini do S⁰_{act} (elementarni sumpor elektrohemijaski pogodan za redukciju) na spoljnoj površini.

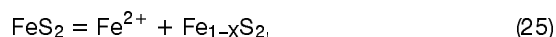
Oksidacija piritu u vodenim rastvorima je kontrolisana reakcijama na površini piritu, a prethodi joj adsorpcija rastvorenog kiseonika ili verovatnije molekula vode na atomima sumpora, kako prikazuju sledeće reakcije:



Ove reakcije mogu biti razmatrane kao intermedijarni stadijum u oksidaciji piritu i nastajanju sulfata i mogu obezbediti površinske grupe sposobne za prenos naelektrisanja na sličan način kao kod metalnih oksida.

Fornasiero i saradnici [47] smatraju da oksidacija piritu protiče u nekoliko stupnjeva (na šta ukazuju različite jonske vrste određene u rastvoru):

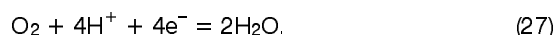
1. Oksidacija do gvožđe(II)-jona i nastajanje površine deficitarne gvožđem odnosno bogate sumporom (pretežno S⁰),



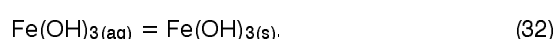
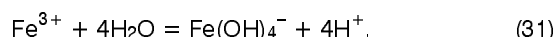
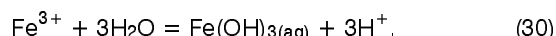
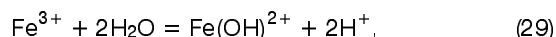
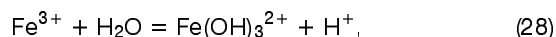
2. Oksidacija gvožđa(II) do gvožđa(III) na pozitivnijim oksidacionim potencijalima (anodna reakcija),



uz odigravanje korespondentne katodne reakcije redukcije rastvorenog molekulskog kiseonika,

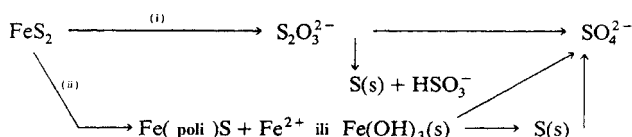


3. Hidroliza gvožđe(III)-jona do gvožđe(III)-hidroksidnih formi čije koncentracije zavise od pH:



Gvožđe(III)-hidroksid nastao reakcijom (32) se sporo razlaže pri normalnim uslovima do termodinamički stabilnijih formi tj. getita, magnetita i hematita.

Maycroft i saradnici [48] su sumirajući rezultate drugih istraživača i sopstvenih istraživanja došli do zaključka da se elektrohemijaska oksidacija piritu odvija po



Slika 6. Šematski prikaz mehanizma oksidacije pirita [48].

Figure 6. Schematic of the mechanism of pyrite oxidation [48].

najmanje dva mehanizma. Oksidaciju pirita predstavili su šematski kako je prikazano na slici 6.

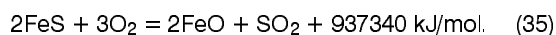
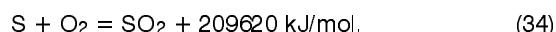
Reakcija (i) je dominantna u kiselim elektrolitima i na veoma pozitivnim potencijalima (>800mV prema SVE) gde je koncentracija gvožđa(III) visoka. U elektrolitima sa većim pH i nižim anodnim potencijalima koncentracija gvožđa(III) će biti niska a stabilnost polisulfida veća pa će reakcija (ii) biti favorizovana. Takođe, veruje se da oksidacijom pirita nastaje tiosulfat koji se dalje oksiduje do sulfata pomoću oksidacionih agenasa kao što su Fe³⁺, O₂ ili H₂O₂.

Iz ovog kratkog (delimičnog) prikaza oksidacije pirita u baznim sredinama može se videti koliko je to složen proces. Ako se u razmatranje uključi i oksidacija drugih sulfida (minerali bakra, olova i cinka) i njihove međusobne interakcije kao i ostale reakcije na granici Č:T, Č:G, T:G koje se odvijaju u pulpi tokom flotacije (oksidacija, rastvaranje, adsorpcija, taloženje...) onda se sa sigurnošću može reći da flotacija sulfida spada među složenije postupke koji se sreću u industrijskoj praksi. I pored mnogih problema koje treba razrešiti pri flotaciji sulfidnih ruda, kao što su: nedovoljna selektivnost između nekih sulfidnih minerala, potreba za selektivnim kolektorima u blago kiselim rastvorima (pH 5–6), jači kolektori za neke sulfide, kolektori koji obezbeđuju brže flotiranje, flotacija sulfida je najekonomičniji vid koncentracije.

Pirit lako flotira u prisustvu i vrlo niskih koncentracija kolektora tipa ksantata, koji su se pokazali kao najefikasniji i najprimenljiviji kolektori [40]. Pošto se danas eksploatišu mahom polimetalične sulfidne rude, u kojima sadržaj pirita može da varira u širokom opsegu, to se po pravilu u prvim fazama flotiranja vrši izdvajanje korisnijih minerala u zasebne koncentrate (selektivne, kolektivne), da bi se na kraju izvršilo flotiranje pirita. U slučaju kada se pirit javlja kao nosilac plemenitih metala, kao npr. kod bakarno-piritičnih ruda, može se primeniti samo kolektivno flotiranje (bez kasnijeg selektivnog) da bi se daljom metalurškom preradom dobili plemeniti metali. Slično tome, selektivni koncentrat zlatonosnog pirita mogu se dodavati kolektivnim koncentratima bakra i olova u cilju metalurške valorizacije zlata ili se podvrgnuti procesima izluživanja.

Na kraju treba reći da je iskorišćenje vrednih metala u procesu flotacijskog obogaćivanja ruda uslovljeno stepenom sraslosti i disperzijom vrednih minerala sa jalovom masom u rudi. U mnogim slučajevima nije moguće pripremiti selektivne flotacione koncentrate. Pirit kao glavni mineral jalovine i ovde predstavlja problem. Njegova osobina da intimno srasta sa halkopiritom, galeni-

tom i sfaleritom je uslovljena bliskošću fizičkih i fizičko-hemijskih osobina sulfidnih minerala i složenim mineraloškim sastavom polimetaličnih sulfidnih ruda. To dovodi do nepotpunog razdvajanja minerala, a samim tim i do zaostajanja pirita u koncentratima ovih minerala [49]. Prisustvo pirita u tim koncentratima smanjuje njihov kvalitet ali nema negativan uticaj na dalji proces metalurške prerade; šta više, pirit prisutan u bakarnim koncentratima predstavlja jedan od izvora toplote u autogenim procesim topljenja. Naime, razlaganjem pirita (i sulfida bakra) po reakciji (33) i oksidacijom nastalih produkata po jako egzotermnim reakcijama (34) i (35), oslobađa se glavni deo toplote potrebne da omogući autogeno topljenje bakarnih koncentrata [50].



Ako se napravi jedno grubo razgraničenje, koje treba uzeti sa izvesnom dozom rezerve, može se reći da je oksidacija pirita u baznim sredinama značajna za flotacione procese, dok je oksidacija pirita u kiselim rastvorima značajna za procese luženja.

Oksidacija pirita pri luženju

Najčešće piritne sirovine koje se podvrgavaju luženju, pri čemu dolazi do oksidacije pirita, su sledeće:

- vanbilansne rude bakra (sulfidne, sulfidno-oksidne, oksidne),
- polimetalične sulfidne rude složenog mineraloškog sastava,
- oksidne rude urana,
- piritni ugljevi i
- refraktorne zlatonosne rude.

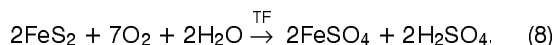
Luženje sulfidnih i oksidnih ruda

Luženjem, za to pogodnih ruda bakra, danas se dobija oko 15–20% od ukupno proizvedene količine bakra u svetu [51]. Površinsko luženje ruda bakra se odvija na rudničkim odlagalištima (raskrivka i rudnička jalovina) i slično tome, na gomilama (luže se vanbilansne sirovine i kompleksne polimetalične sulfidne rude koje ne mogu da se prerade konvencionalnim metodama). Luženje na ovaj način, najkraće rečeno, zahteva poseban način odlaganja rude i to na vodonepropusnim podlogama zbog kasnijeg prikupljanja rastvora, bušenjem i rastresanjem površine da bi se obezbedilo dobro dreniranje rastvora i orošavanjem (vodenim rastvorom sumporne kiseline) da bi se inicirala oksidacija. Podzemno luženje se odvija na licu mesta (*in situ* luženje – sirovine stoje a cirkuliše samo rastvor) unutar samog rudnog ležišta i takođe zahteva odgovarajuću pripremu odnosno miniranje da bi se stvorile pukotine za proticanje rastvora. Pored sulfidnih ruda bakra ovim načinom luže se i rude urana, cinka i dr. Visokokvalitetne oksidno-sulfidne rude bakra, kao i rude urana i zlata luže se perkolacijom u za to spe-

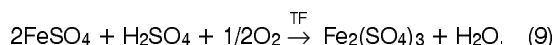
cijalno konstruisanim bazenima sa perforiranim dnom [26].

Kod navedenih načina luženja oksidacija pirit igra značajnu ulogu. Zašto je to tako može se videti na primeru luženja rude urana u prisustvu bakterija *Thiobacillus ferrooxidans* (TF) [52].

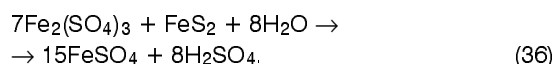
Prilikom luženja pirit se oksiduje prema sledećoj reakciji:



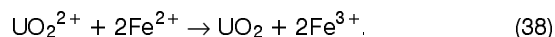
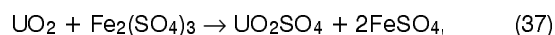
Gvožđe(II)-sulfat se pomoću bakterija TF oksiduje do gvožđe(III)-sulfata po reakciji:



Deo gvožđe(III)-sulfata reaguje naknadno sa piritom dajući takođe sulfat i kiselinu:



U završnom stadijumu preostali gvožđe(III)-sulfat oksiduje nerastvorni UO_2 do rastvornih formi uz odigravanje povratne reakcije u tečnoj fazi:



Iz prikazanog primera se vidi kako oksidacijom pirit nastali gvožđe(III)-joni i sumporna kiselina obezbeđuju izluživanje sulfidnih i oksidnih minerala bakra i cinka, oksidnih ruda urana i drugih prisutnih minerala. Pored toga, galvanske interakcije pirit⁵⁾ sa prisutnim

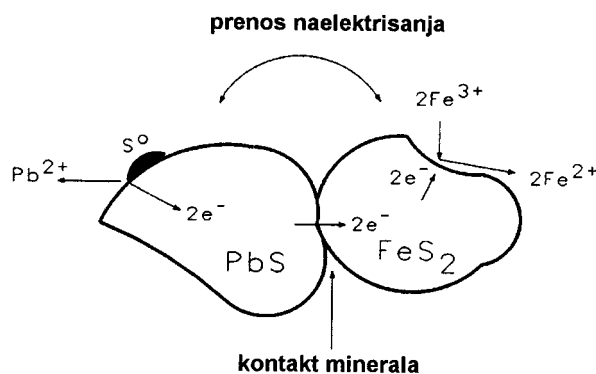
⁵⁾Do galvanske interakcije dolazi uvek kada provodni (odnosno poluprovodni) minerali dođu u međusobni kontakt u prisustvu medijuma koji omogućava prenos naelektrisanja (elektrolita). Rezultat galvanske interakcije je promena brzina anodnih i katodnih polureakcije koje se dešavaju na površini svakog od minerala. Na primer, kada je pirit u kontaktu sa galenitom (slika 7), u rastvoru gvožđa(III), brzina rastvaranja galenita se povećava. Razlog za ovo je sledeći. Kada pirit nije u kontaktu sa galenitom reakcija rastvaranja galenita odvija se istovremeno sa redukcijom gvožđe(III)-jona na njegovoj površini. Kada je pirit u kontaktu sa galenitom reakcija rastvaranja galenita odvija se istovremeno sa redukcijom gvožđe(III)-jona s tim što se ova redukcija sada obavlja na površini piritu. Zato što je brzina redukcije jona gvožđa(III) veća na površini piritu nego na površini galenita, brzina galenita se povećava kada je ovaj mineral u kontaktu sa piritom. Opis galvanske interakcije zasnovan na kinetici elektrohemijских reakcija koje se dešavaju u spregu pirit-galenit prikazan je uprošćenim polarizacionim dijagramom na slici 8. Kada nije u galvanskom spregu sa piritom brzina rastvaranja galenita određena je anodnom gustinom struje, I_{a1} , koja je jednaka katodnoj gustini struje, I_{c1} , na korozionom (mešovitom) potencijalu, E_{cor} . Kada je spregnut (u kontaktu) sa galenitom, pirit obezbeđuje najpogodnije mesto/a za redukciju gvožđe(III)-jona tj. lak katodni proces. Rezultat sprega-kontakta piritu sa galenitom je pomeranje korozionog potencijala u pozitivniju oblast i uspostavljanje galvanskog potencijala, E_g . Ovo dovodi do toga da se anodna gustina struje poveća od I_{a1} na I_{a2} , a katodna gustina struje od I_{c1} na I_{c2} . Povećanje anodne gustine struje odgovara povećanju brzine rastvaranja galenita budući da je ovo rastvaranje elektrohemijски proces. Na galvanskom potencijalu, suma parcijalnih gustina struje na katodi jednaka je sumi parcijalnih gustina struje na anodi. Slika 8 pokazuje da je kinetika anodnih i katodnih reakcija u galvanskom spregu prvenstveno određena veličinom galvanske struje koja protiče kroz spreg [11].

sulfidnim mineralima, kao i prisustvo bakterija, značajno ubrzavaju njihovo izluživanje. Najkraće rečeno, pirit omogućava i ubrzava izluživanje minerala koji su asociirani sa njim.

Treba istaći da se kod pomenutih načina luženja takođe vrši prirodna oksidacija piritu, kako je već komentarisano kod luženja deponija. Međutim, ova oksidacija je uvrštena u deo prinudne oksidacije da bi se napravila razlika između nekontrolisanog luženja izazvanog rudarenjem, koje se odvija protiv naše želje i volje i kontrolisanog namerno izazvanog luženja kojim se vrši valorizacija korisnih metala. U tom smislu značajna su sva proučavanja oksidacija piritu pod dejstvom oksidansa koji deluju na razlaganje piritu u prirodi. O njima je već bilo reči, a to su kiseonik, gvožđe(III)-jon, bakterije i delimično H_2O_2 koji se javlja kao intermedijer pri redukciji kiseonika.

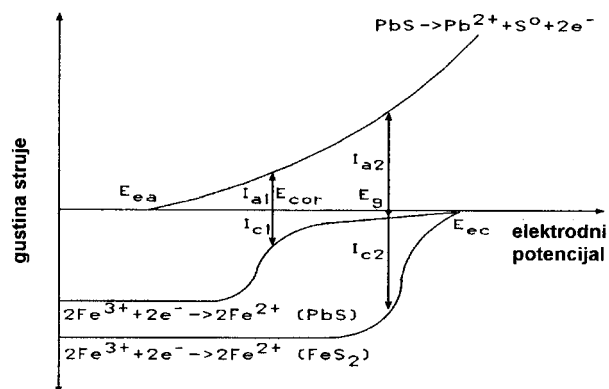
Luženje piritnih ugljeva

Ugalj spada u primarne izvore energije i podmiruje više od četvrtine (27%) potrošnje primarne energije u



Slika 7. Galvanska interakcija između galenita i piritu u prisustvu gvožđa(III) kao oksidansa [11].

Figure 7. Galvanic interaction between galena and pyrite in the presence of ferric ion as an oxidant [11].

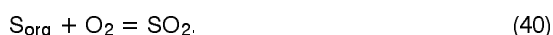
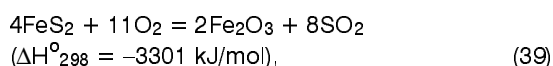


Slika 8. Polarizacioni dijagram za objašnjenje uticaja galvanske interakcije između galenita i piritu na brzinu rastvaranja galenita [11].

Figure 8. Polarization diagram for explaining the effect of galvanic interaction between galena and pyrite on the rate of galena dissolution [11].

svetu [53]. Jedan od najvažnijih problema koji se javljaju pri korišćenju uglja kao izvora energije je prisustvo sumpora u njemu. Naime, sumpor u uglju se javlja kao glavni zagađivač koga je potrebno izdvojiti i neutralisati jer je izvor zagađivanja atmosfere usled emisije SO_2 pri sagorevanju i izvor kontaminacije metala za vreme njihove proizvodnje [54]. Koliki je značaj sumpora u uglju može se videti i iz toga što je sadržaj sumpora jedan od nekoliko osnovnih parametara koji određuju tržišnu vrednost uglja. Ugaj sadrži oko 4% sumpora⁶⁾ koji je prisutan u obliku neorganskog sumpora, koji čini oko 80% ukupnog sumpora (uglavnom pirit, male količine markazita, pirotina i kalcijum-sulfata), a ostatak čine organska jedinjenja sumpora. Poreklo organskog sumpora je vezano za biljnu materiju (naročito belančevine) i pretežno se nalazi u obliku heterocikličnog organskog jedinjenja tiofena ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) dok ostatak čine aril-, ciklo- i alifatični sulfidi, merkaptani i disulfidi [55,56].

Hemizam procesa sagorevanja sumpora iz uglja je jako složen, zavisno od uslova sagorevanja i vrste uglja, tako da se mogu dati samo neke osnovne postavke. Sulfidni i organski sumpor čine gorivi deo sumpora koji se pri sagorevanju uglja oksiduje uz nastajanje SO_2 i koji većim delom odlazi u atmosferu:



Manji deo ovog SO_2 reaguje sa oksidima iz pepela (prvenstveno sa CaO), koji su nastali razlaganjem karbonata, pri čemu deo sagorljivog sumpora ostaje vezan u pepelu u obliku sulfata:



Sulfatni sumpor se smatra negorivim, mada se sulfati iz uglja i sulfati nastali reakcijom (42) mogu razložiti na visokoj temperaturi jer je reakcija (42) povratna. Takođe, u redukcionoj atmosferi dolazi do razlaganja sulfata. Zbog toga i deo sulfatnog sumpora može otići u atmosferu u obliku SO_2 :



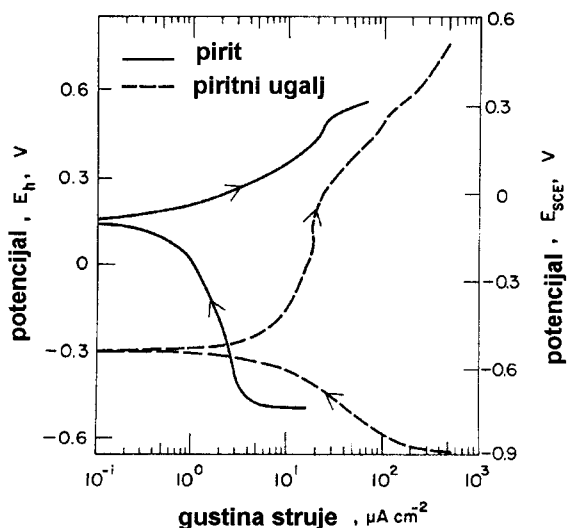
Oko 90% sumpora se pri sagorevanju emituje kao SO_2 , a oko 5–10% se zadržava u pepelu uglja [57]. Na osnovu toga proizilazi da se oksidacijom piritnog sumpora iz uglja emituje oko 60–70% SO_2 . Pored zagađivanja atmosfere emisijom SO_2 , sumpor-dioksid i oksidi azota (NO , NO_2) su glavni konstituenti kiselih kiša koje su globalni problem jer zagađuju zemljišta i vode i u krajnjoj liniji ugrožavaju biljni i životinjski svet na zemlji.

⁶⁾ Kod naših ugljeva prosečan sadržaj sumpora je približno sledeći: kameni ugljevi – 3,8%, mrki ugljevi – 2,3% i ligniti – 1,2% [55].

Zbog svega rečenog, zahtevi za zaštitom životne sredine u razvijenim zemljama⁷⁾ nametnuli su potrebu za desumporizacijom uglja koji se koristi za industrijske svrhe. Piritni sumpor se može ukloniti fizičkim i hemijskim procesima čišćenja (gravitacijska koncentracija, magnetna separacija, flotacija, hloriranje, Meyers-proces, Battelle-proces, itd.). Fizičke metode su efikasne u uklanjanju krupnijih čestica piritu dok se mikroskopske čestice piritu teško uklanjaju efikasno. Mada su sve pomenute metode uspešne u izvesnom stepenu još uvek se veruje da sumpor može biti uklonjen mnogo efikasnije i mnogo ekonomičnije.

Elektrohemijska proučavanja vršena sa elektrodama od piritu (piritne rude) i piritnog uglja su pokazala (slika 9) da je korozioni potencijal piritu (0,15V prema SVE) veći od korozionog potencijala piritnog uglja (–0,30V prema SVE) [59]. Ovo ukazuje da se piritni ugaj oksiduje na nižim potencijalima od piritu (rude piritu). Drugim rečima to znači da je pri istim oksidacionim uslovima piritni ugaj mnogo reaktivniji od piritu. Stoga će piritni ugaj biti oksidovan ako se nađe u kontaktu sa piritom. Međutim i pored konstatacije da je piritni ugaj reaktivniji od piritu literaturni podaci pokazuju da desumporizacija uglja oksidacionim agensima zahteva povišenu temperaturu i pritisak ili pak korišćenje vrlo jakih oksidacionih agenasa kao što su HNO_3 , Cl_2 , H_2O_2 i sl. Takođe, vršeni su pokušaji elektrolize suspenzije piritnog uglja i mikro-biološke desumporizacije uglja.

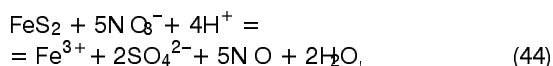
Mulak i Wawrzak [60] su luženjem piritnog uglja azotnom kiselinom (15%) po reakciji,



Slika 9. Polarizacione krive za piritnu rudu (pirit) i piritni ugaj na pH 9,3, pri brzini polarizacije od 0,1mV/s [59].

Figure 9. Polarization curves for pyrite ore (pyrite) and coal pyrite at a pH of 9.3 at a scan rate of 0.1mV/s [59].

⁷⁾ U SAD sadržaj sumpora u uglju mora biti manji od 0,7% što je zakonom regulisano još 1976. god. [56]. U Evropskoj Uniji granična vrednost dozvoljene emisije SO_2 u atmosferu iznosi 400 mg/m³ [58].

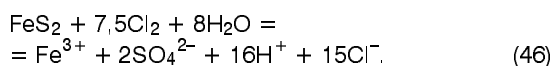


ustanovili da se stepen izluženja pirita kreće od 32% (na sobnoj temperaturi) do 90% (na 70°C). Međutim, problem koji se ovde javlja je, pored oslobađanja NO, oksidacija uglja:

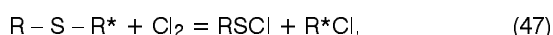


Uopšteno govoreći, osnovne zamerke hidrometalurškom prilazu desumporizacije uglja bile su: potreba za sušenjem tretiranog uglja pre prodaje što može biti skupa operacija, izvesni gubitak kalorične vrednosti uglja kao rezultat oksidacije ugljeničnih materijala i najvažnije – nesposobnost eliminisanja organskog sumpora koji se pokazao kao refraktor [54].

Izgleda da je, za sada, hloriranje jedini hemijski proces desumporizacije uglja koji može pored piritnog da ukloni i organski sumpor i to na temperaturama ispod 100°C i na atmosferskom pritisku. Tako je Cho [56] pri desumporizaciji uglja gasovitim hlorom u kiselom rastvoru (0,1 mol/L HCl), utvrdio da se izlužuje više od 90% S₂²⁻ i približno 40% S_{org}, na sobnoj temperaturi. Luženje piritnog sumpora hlorom prikazao je sledećim reakcijama, pri čemu je reakcija (46) navođena i od drugih autora [56,61,62]:



Organski sumpor se izlužuje hlorom u dva stadijuma:



(R i R* su ugljovodonične grupe).

Nastali sulfenil-hlorid (RSCl) se oksiduje do sulfonata ili sulfata prema reakcijama:



Koliki je značaj desumporizacije uglja, odnosno uklanjanja pirita kao glavnog nosioca sumpora, može se zaključiti na osnovu procene po kojoj najveći deo emisije SO₂ (oko 70%) nastaje sagorevanjem uglja [57]. Što su primenjene metode desumporizacije uglja efikasnije to je manja potreba za odsumporavanjem dimnih gasova. U tome leži značaj proučavanja hemijske desumporizacije uglja koja podrazumeva oksidaciju pirita i koja se u ovom slučaju javlja kao poželjan, odnosno neophodan proces.

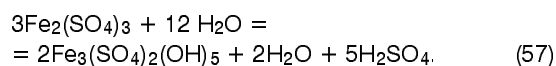
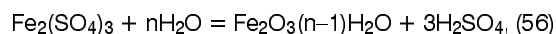
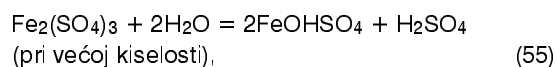
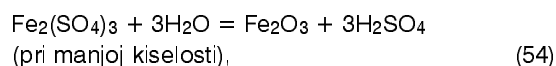
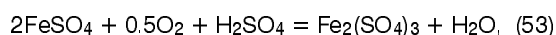
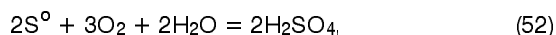
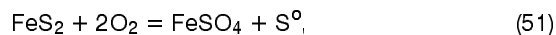
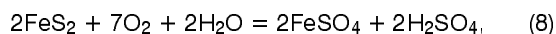
Ugalj sa velikim sadržajem sumpora često se odvaja i odlaže na gomile koje su izložene dejstvu atmosferilija. Oksidacija ovog pirita pod dejstvom vlage i mikroorganizama daje vrlo kisele rastvore gvožđe(III)-sulfata koji drenažom zagađuje vodotokove. Zbog toga je u ovom slučaju oksidacija pirita nepoželjna.

Luženje refraktornih-zlatonosnih ruda

Još jedan slučaj gde je oksidacija pirita poželjan proces, a koji je ujedno i najaktuelniji, je dobijanje zlata iz refraktornih ruda. Pirit je najčešći i najznačajniji zlatonosni sulfid i ležišta pirita koja sadrže zlato u dovoljnoj količini eksploatišu se kao rude zlata. Međutim, često zbog visokog stepena raspršenosti zlata u piritu (zlato je mehanički uprskano ili uklopljeno u kristalnu rešetku u mikroskopskom ili submikroskopskom obliku) ove rude i koncentri se ne mogu prerađivati konvencionalnom cijanidacijom i smatraju se refraktornim. Uobičajena praksa je da se ove refraktorne sirovine podvrgavaju predoksidacionom tretmanu kao što je prženje ili oksidaciono luženje (oksidacija pod pritiskom, biooksidacija, oksidacija jakim oksidansima na atmosferskom pritisku, elektroliza). Prženje je, u većini slučajeva, manje aktuelno zbog zagađivanja atmosfere sumpor-dioksidom. Potrebe za postupcima koji su prihvatljiviji za okolinu dovele su do brzog razvoja tehnika hemijske oksidacije kao alternative prženju. Iako ima veći broj tehnika u razvoju, kako je navedeno iznad, samo su dve doživle komercijalizaciju: oksidacija pod pritiskom i oksidacija bakterijama.

Oksidacija pod pritiskom

Ova oksidacija može se izvoditi kako u kiselim, tako i u baznim vodenim sredinama, mada se najčešće koriste kisele sredine i to H₂SO₄-O₂ [63]. Oksidacija pirita gasovitim kiseonikom iz vodene suspenzije, a zavisno od radnih uslova u autoklavu, može se prikazati sledećim reakcijama [64-66]:



Radni uslovi u autoklavu mogu jako da variraju (temperature se obično kreću od 100-220°C, a pritisci od 500-2200 kPa) što se može videti iz tabele 4 u kojoj su sumirani uslovi i rezultati najznačajnijih studija o oksidaciji pirita pod pritiskom [67].

Oksidacijom pod pritiskom obezbeđuju se intenzivni oksidacioni uslovi koji su potrebni zbog ubrzanja reakcije, potpunog oslobađanja zlata i eliminacije elementarnog sumpora. Stvaranje S⁰ je potpuno nepoželjno jer on smeta u procesima oksidacije i cijanidacije. Ispitivanja su pokazala da se potpuna oksidacija sulfi-

Tabela 4. Rezime najznačajnijih studija o oksidaciji pirita pod pritiskom [67]

Table 4. Summary of the most relevant studies on pyrite pressure oxidation [67]

Materijal	Uslovi			Red reakcije	Energija aktivacije (kJ/mol)	Reakcija na međufazi koja limitira brzinu
	H ₂ SO ₄ (mol/L)	T (°C)	Po ₂ (kPa)			
Prirodni FeS ₂	0	130–210	274–1419	0,5	83,7	hemisorpcija
Obogaćeni koncentrat FeS ₂	0	130–165	618–2412	0,5	70,3–77,4	hemijska reakcija
Obogaćeni koncentrat FeS ₂	0,075	100–130	0–405	1,0	55,7	hemisorpcija
Prirodni FeS ₂	0,2	60–160	0–1571	1,0	54,8	hemisorpcija
Prirodni FeS ₂	1	85–130	0–2027 2027–6728	1,0 0,5	51,1	elektrohemijska reakcija
Prirodni FeS ₂	0,5	140–180	507–2027	1* 0,5**	46,2 (140–160°C) 110,5 (160–180°C)	hemijska reakcija

*Red 1 određen na 150°C u intervalu pritiska 507–2027 kPa

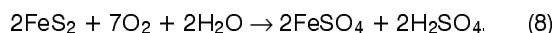
**Red 0,5 određen na 170°C za pritiske iznad 1013 kPa

dnog sumpora (iz pirita) do sulfata odvija na temperaturama iznad 160°C. Na nižim temperaturama (160°C) pored sulfata stvara se i tečni elementarni sumpor koji obavlja čestice pirita i prekida reakciju oksidacije tako da se stepeni konverzije kreću od 60–80%. Smatra se da se potpuna oksidacija pirita odigrava po reakcijama (8), (53), (54) i (55), odnosno da su glavni produkti oksidacije pirita pod pritiskom H₂SO₄ i Fe₂O₃. Oksidacija pod pritiskom je bez sumnje uspešan postupak. Na temperaturama od 180–210°C i pritisku od 1800–2200 kPa, u horizontalnim autoklavima sa ubrizgavanjem kiseonika, potpuna oksidacija sulfida završava se za 1–3 časa [68].

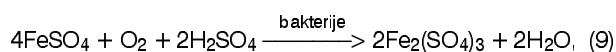
Prvo komercijalno postrojenje za oksidaciju pod pritiskom pušteno je u rad 1985. god., a do 1994. god. još šest postrojenje. Međutim, ovaj postupak traži velika investiciona ulaganja, dosta je kompleksan i traži veliku veštinu za vođenje procesa [69].

Oksidacija bakterijama

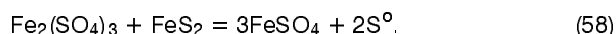
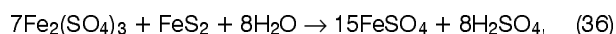
Kao alternativa oksidaciji pod pritiskom razvila se oksidacija bakterijama – biooksidacija. Nekoliko je glavnih razloga za to. Ovaj postupak je nešto jednostavniji, traži manja ulaganja, selektivniji je i odvija se na atmosferskom pritisku i temperaturi, u blago kiselim uslovima [69]. U "prirodnom stanju", pirit i drugi sulfidi (arsenopirit, halkopirit...) u refraktornoj rudi blokiraju prilaz lužnim oksidansima koji se koriste za ekstrakciju zlata. Bakterije *Thiobacillus ferrooxidans* i *Leptospirillum ferrooxidans* razlažu sulfide koji okružuju zlato i omogućuju njegovo izluženje uobičajenim procesima za luženje. Oksidacija refraktornog pirita bakterijama je višestadijalni bakteriohemijski proces. Najpre se pirit, u prisustvu kiseonika i vode, oksiduje do FeSO₄:



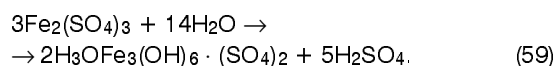
U prisustvu bakterija, kiseonika i sumporne kiseline nastali gvožđe(II)–sulfat se oksiduje,



a nastali gvožđe(III)–sulfat reaguje sa piritom:

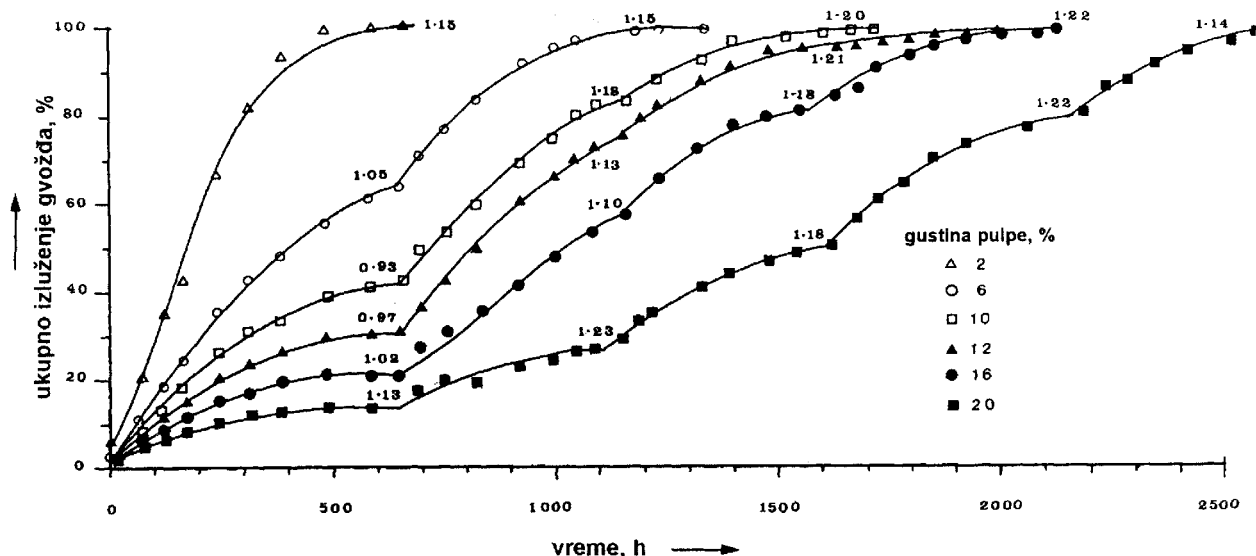


Nastali FeSO₄ ponovo reaguje po reakciji (9) i ceo postupak se ponavlja, dok S⁰ reaguje po reakcijama (13) i (14). Takođe, Fe₂(SO₄)₃ može da hidrolizuje do forme hidronijum–jarozita [70]:



Bakterije teže da se koncentrišu u oblasti defekata unutar kristalne strukture sulfida. Ovi defekti se javljaju duž pukotina, naprslina, na granicama zrna i u zonama gde se koncentrišu čestice zlata. Otuda i veća selektivnost ovog procesa. Luženje pirita bakterijama je, kao i oksidacija pod pritiskom, uspešan postupak. Slika 10 pokazuje da se potpuna oksidacija piritnog koncentrata bakterijama odvija za 1 do 3 meseca u zavisnosti od gustine suspenzije (pulpe) [28]. Takođe je utvrđeno da je oksidacija pirita osam puta brža u prisustvu bakterija *Thiobacillus ferrooxidans* od samo hemijske oksidacije pirita [70].

Prvo komercijalno postrojenje za biooksidaciju je pušteno u rad 1986. god., a još tri do 1994. god. Do skora, luženje bakterijama je rađeno sa manjim količinama bogatih koncentrata u reaktorima sa mešanjem i pokazalo se kao vrlo efikasno [71]. Za veće kapacitete (preko 1500 t koncentrata na dan) luženje pod pritiskom predstavlja efikasniji postupak. Naime, u autoklavima je moguće preraditi ne samo koncentrate nego i bogatu rudu, a pored toga što su kapaciteti veći, brža je i oksidacija. Međutim, nova Newmont–ova tehnologija [72], razvijena 1995. god., predstavlja prvu upotrebu biooksidacije za luženje na gomilama niskoprocentnih refraktor-



Slika 10. Višestadijalno bakterijsko luženje pirita pri različitim gustinama pulpe, na temperaturi od 35°C i početnoj vrednosti pH = 2, uz repulpiranje kad se dostigne granična vrednost od pH = 1 [29].

Figure 10. Multi-stage bacterial leaching of pyrite at various pulp densities, at 35°C and an initial pH = 2 with resuspension after reaching the limiting pH of 1 [29].

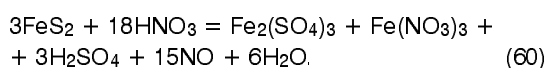
nih ruda u industrijskim razmerama i može biti značajan konkurent oksidaciji pod pritiskom.

Oksidacija pod pritiskom i biooksidacija dovode do stvaranja velikih količina sulfata koji moraju da se odstrane iz sistema u obliku koji je prihvatljiv za okolinu. Tako ovi novi postupci, za razliku od prženja, problem zagađenja prebacuju iz vazduha u vodu. Elementarni sumpor je bezopasan po okolinu i mogao bi se kontrolisanom oksidacijom pirita dobiti kao glavni produkt. Problem je što S^0 može da limitira brzinu oksidacije pirita stvarajući kompaktnu i neporoznu tj. zaštitnu prevlaku na česticama pirita. Zbog toga primenu ovih postupaka mora da sledi i adekvatno prečišćavanje otpadnih lužnih rastvora kako bi se izbeglo zagađivanje vodotokova, kao i odgovarajući tretman otpadnih taloga.

Oksidacija jakim oksidansima

Pored navedenih komercijalnih tehnika hemijske oksidacije pirita vršena su i brojna ispitivanja da se predtretman refraktornog (zlatonosnog) pirita izvede dejstvom jakih oksidanasa što bi omogućilo rad na atmosferskom pritisku i temperaturama ispod 100°C. U tom smislu testirane su: azotna kiselina, hlor, kalijum-dihromat, vodonik-peroksid, peroksošumporna kiselina i dr.

Azotna kiselina reaguje sa piritom po reakciji:



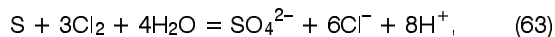
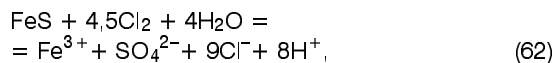
Efikasno oksiduje pirit i na osnovu ove reakcije patentiran je Nitrox proces koji podrazumeva izdvajanje NO i regeneraciju HNO_3 za ponovno korišćenje [68,73].

Hlor barbotiran u vodi (hlorna voda) se takođe koristi kao efikasan oksidans za pirit. Utvrđeno je da, pri luženju pirita hlornom vodom, dolazi do njegovog

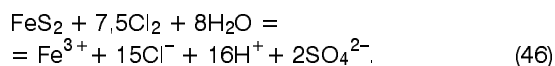
razlaganja pri čemu se S_2^{2-} disproporcioniše po reakciji (61):



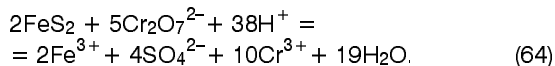
Nastale komponente dalje reaguje približno istom brzinom, kako prikazuju reakcije (62) i (63):



pri čemu je sumarna reakcija ista kao kod hemijske desumporizacije uglja hlorom (reakcija 46).

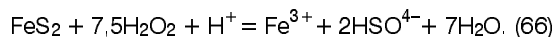
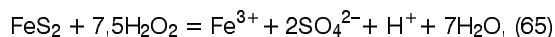


Kalijum-dihromat je takođe ispitivan kao jak oksidans za luženje inertnih teškorastrvornih sulfida. Dihromat oksiduje pirit po reakciji:



Nađeno je da se nezavisno od koncentracije dihromata značajniji stepeni oksidacije pirita postižu samo u jako kiselim rastvorima [76,77].

Oksidacija pirita vodonik-peroksidom se opisuje sledećim reakcijama:



Vodonik-peroksid se pokazao kao dobar oksidans za razlaganje pirita. Dobra strana ovog oksidansa je što se njegovom primenom izbegavaju strani joni u produktima oksidacije (ekološki reagens), a loša strana mu je

Tabela 5. Uticaj jakih oksidanasa na krajnji stepen oksidacije pirita [61,73–78]
 Table 5. Effect of strong oxidants on the final fraction of pyrite reacted [61,73–78]

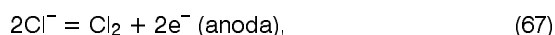
Oksidans	Uslovi oksidacije						Stepen oksidacije
	Koncentracija oksidansa (mol/L)	Koncentracija kiseline (mol/L)	Veličina čestica (μm)	Č/T	t (°C)	τ (min)	
HNO ₃	2,6	–	90–125	1/500	75	120	98
	2,6	–	90–125	1/500	50	120	24
Cl _{2(aq)}	presičen rastvor barbotiran hlorom	–	106–125	1/50	25	240	86
		–	150–180	1/50	35	240	85
K ₂ Cr ₂ O ₇	0,2	0,5	50–63	1/500	90	240	59
	0,2	4,0	50–63	1/500	70	240	71
H ₂ O ₂	2,0	0,3	50–63	1/500	40	180	79
	5,0	0,3	50–63	1/500	20	180	75

sklonost ka katalitičkom razlaganju u prisustvu pirita [4,78,79]. Persumporna kiselina, H₂SO₅, najčešće poznata kao Karova kiselina takođe je korišćena za tretman refraktornih sirovina (ORF–proces). Pokazala se kao izuzetno dobra za tretman zlatonosnog arsenopirita ali ne i pirita [68].

Svi pomenuti oksidansi su skupi (potreba za regeneracijom) i jako korozivni tako da to, za sada, ograničava njihovu komercijalnu primenu i pored toga što efikasno oksiduju pirit (tabela 5). Teško je proceniti koji je od prikazanih jakih oksidanasa najbolji jer su ispitivanja izvođena pod različitim uslovima i na različitim uzorcima pirita. Sudeći po podacima iz tabele 5 izgleda da je hlor najefikasniji oksidans za rastvaranje teškorastvornih piritnih ruda (i ugljeva).

Elektroliza piritnih suspenzija

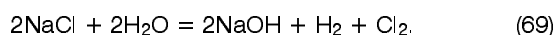
Pored pokušaja da se refraktorne piritne rude razlože dejstvom jakih oksidanasa ispitivano je i anodno rastvaranje pirita u suspenzionom sloju tj. elektroliza piritnih suspenzija [80,81]. Pri tome su anodni i katodni prostor bili odvojeni jonoizmenjivačkom membranom koja nedozvoljava mešanje anolita i katolita i sprečava prodor čestica pirita u katodni deo, jer se pirit može redukovati na katodi uz izdvajanje vodonik–sulfida. Sprušeni pirit i elektrolit se mešaju u anodnom delu elektrolizera čineći suspenziju u koju se struja dovodi platinskim strujnim snabdevačem (trodimenzionalna anoda "suspenzionog tipa"), dok je katoda platinska mrežica. Elektroliza se obično izvodi u rastvoru natrijum–hlorida, jer elektrolizom ovog rastvora na anodi nastaje hlor koji je jako oksidaciono sredstvo [82,83],



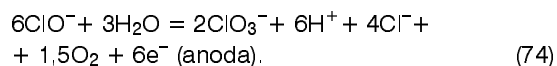
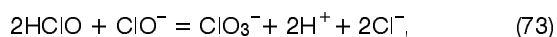
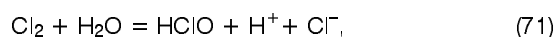
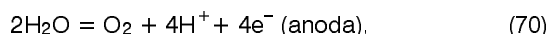
dok na katodi nastaje vodonik,



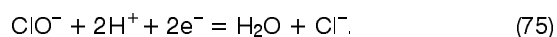
kao i odgovarajuća količina natrijum–hidroksida, kako prikazuje sledeća sumarna reakcija:



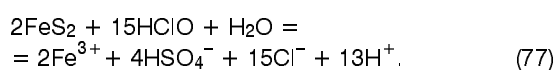
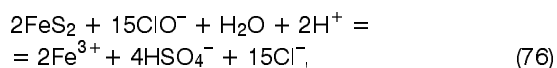
Pored reakcije (67) na anodi tj. u anodnom delu se odvijaju i sporedne reakcije kao što su izdvajanje kiseonika, obrazovanje hipohlorita i hlorata po reakcijama:



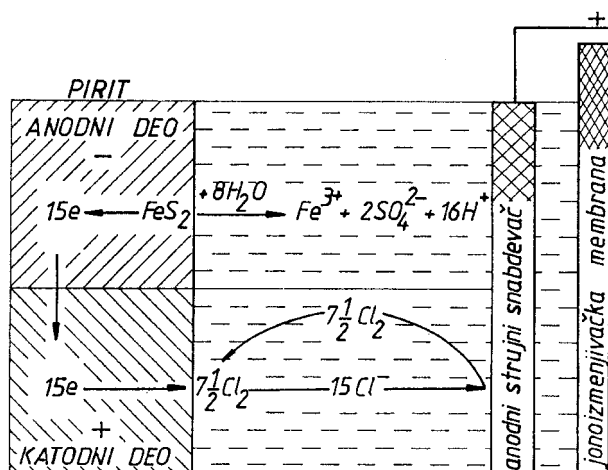
Takođe je moguća i redukcija hipohlorita na katodi:



Na osnovu prikazanih reakcija se može videti da se u rastvoru anolita obrazuje jaka oksidaciona sredina koja može oksidovati pirit. Zavisno od uslova ispitivanja (prvenstveno pH i anodne gustine struje – i_a) utvrđeno je da je hlor glavni oksidans u jako kiselim sredinama (pH = 0–3) i pri $i_a = 20\text{--}240 \text{ A/m}^2$, dok u približno neutralnim sredinama (pH ~ 6,5) i pri $i_a = 0,5\text{--}1,5 \text{ A/m}^2$ kao oksidans prevladava hipohlorit. Oksidacija pirita hlorom odvija se po reakciji (46) pri čemu se postižu visoke vrednosti stepena oksidacije (85–95%) [84]. Oksidacijom pirita sa hipohloritom postiže se maksimalni stepen oksidacije od 74%, a oksidacija se opisuje sledećim reakcijama [84]:



Oksidacija pirita hlorom tj. hipohloritom je hemijska reakcija (reakcije 46, 76 i 77) dok je nastajanje hlora odnosno hipohlorita elektrohemijski proces. To se može



Slika 11. Elektrohemijski mehanizam rastvaranja pirita hlorom pri elektrolizi piritnih suspenzija [84].

Figure 11. Electrochemical mechanism of pyrite dissolution by chlorine during the electrolysis of pyrite slurry [84].

videti na osnovu elektrohemijskog mehanizma rastvaranja pirita koji je šematski prikazan na slici 11.

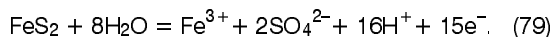
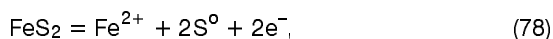
Hloridni joni se oksiduju na anodnom strujnom snabdevaču do hlor, a nastali hlor se redukuje na katodnom delu pirita. Tako sistem $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ igra ulogu prenosiča elektrona odnosno medijatora. Ovo uopšteno znači da se oksidansi (hlor, hipohlorit...) redukuju na piritu uz njegovo istovremeno rastvaranje, dok se na anodnom strujnom snabdevaču oksidansi regenerišu.

Na kraju ovog razmatranja, treba konstatovati, da je za veće kapacitete, prženje refraktornih ruda najekonomičnija opcija ako je dozvoljeno da se SO_2 ispušta u atmosferu. Izgleda da u slabo razvijenim i nerazvijenim zemljama blaga zakonska regulativa, ekološka nebriga i ograničena mogućnost ulaganja u nove – skupe tehnologije (kupovina ili razvoj) čine prethodnu konstataciju široko prihvaćenom pri preradi ne samo refraktornih nego uopšte sulfidnih ruda. Tako u ovim zemljama egzistiraju stare tehnologije koje su u razvijenom svetu davno usavršene ili zamenjene novim.

Ekstrakcija zlata iz refraktornih ruda predmet je intenzivnih proučavanja. Zlato je merilo ekonomske moći jedne države tako da ova istraživanja imaju ogroman značaj. U vezi sa tim neosporan je i značaj proučavanja pirita kao zlatonosnog sulfida o čemu govore i prikazana ispitivanja.

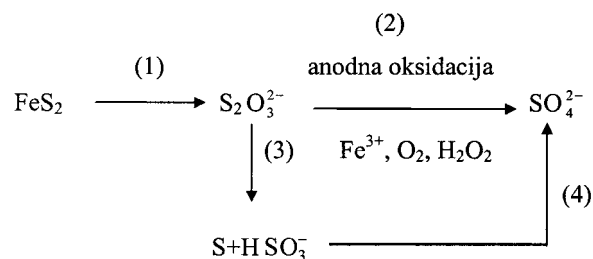
Značaj elektrohemijskih ispitivanja pirita

Elektrohemijska proučavanja sa piritnim elektrodama, zasnovana na korišćenju elektrohemijskih tehnika koje su razvijene za metale, dovela su do nekih uopštenih zaključaka. Generalno se veruje da se anodna oksidacija pirita odvija prema sledećim reakcijama:



Uslovi koji favorizuju odvijanje reakcije (78) tj. nasatanak S^0 su: nizak anodni potencijal, kisela sredina (nisko pH) i visoka temperatura [85]. Utvrđeno je da na potencijalima iznad 0,8V prema SVE sulfati postaju dominantan produkt oksidacije pirita i da na potencijalima $\geq 1,0\text{V}$ teče intenzivna oksidacija pirita do gvožđa(III) i sulfata [19,86–89]. Elektrohemijska ispitivanja u neorganskim kiselinama (HClO_4 , HCl , H_2SO_4 i H_3PO_4) su pokazala da nema bitnijih suštinskih razlika u ponašanju pirita u ovim kiselinama. Najčešće izmerena vrednost potencijala otvorenog kola u kiselim rastvorima bila je oko 0,62V (0,60–0,65V) ili nekih 0,4V više nego što bi se očekivalo na osnovu E–pH dijagrama. Objašnjenje za ovu pojavu je da se piritna površina pasivira u prisustvu atmosferskog kiseonika i vode [90].

Mehanizam oksidacije pirita još uvek nije u potpunosti razjašnjen. Čini se da, za sada, jedini prihvatljiv odgovor za nastajanje sumpora kao oksidacionog produkta pirita pruža mehanizam prikazan reakcionom šemom na slici 12, koji su predložili Mishra i Osseo-Asare [91] i koji je prihvaćen u novijoj literaturi. Autori smatraju da se oksidacija pirita odvija preko tiosulfatnog intermedijera. Kako brzina anodne oksidacije tiosulfatnog intermedijera raste (povećanjem anodnog potencijala) tako i odnos $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}$ raste. Stvaranje sumpora u stupnju 3 je nezavisno od potencijala, dok je stvaranje sulfata preko stupnja 2 zavisno od potencijala. Na osnovu date temperature i pH zavisnosti razlaganja tiosulfata (stupanj 3) može se zaključiti da je ova šema u skladu sa opažanjem da se sumpor dobija kao produkt oksidacije u kiselim rastvorima i na povišenim temperaturama. Na osnovu reakcione šeme maksimalan teorijski prinos sumpora je ograničen na 50%.



Slika 12. Reakciona šema mehanizma oksidacije pirita [91].

Figure 12. Reaction scheme for the pyrite dissolution mechanism [91].

Primena pirita

Saznanja do kojih se došlo brojnim istraživanjima na piritu pokazuju da njegovoj sveobuhvatnoj valorizaciji pripada budućnost, imajući u vidu ogromne rudne rezerve ovog minerala i mogućnost primene u različitim oblastima nauke i tehnike.

Osnovna namena pirita dugo godina je bila u proizvodnji sumporne kiseline, ali je ona danas manje aktuelna. Najveću pažnju danas privlači dobijanje zlata, srebra i drugih plemenitih i retkih metala, bilo kao direktnih bilo kao sporednih proizvoda. Metalni sjaj pirita i mogućnost poliranja do "ogledalaste površine" omogu-

ćavaju da se veliki monokristali ovog minerala koriste u juvelirstvu [15].

Fundamentalna i primenjena istraživanja u poslednjih petnaestak godina omogućila su da pirit danas (fino usitnjene čestice ili kristali) može da se koristi:

- za dobijanje čistog vodonika, elektrolizom piritnih suspenzija [80],
- kao katodni, aktivni materijal u litijumskim baterijama [92],
- kao fotoaktivni materijal u fotoelektrohemijskim ćelijama [93],
- kao elektrokatalizator za redukciju kiseonika [94],
- kao "nosač" za adsorpciju nekih toksičnih metala iz otpadnih voda [95] i
- kao senzor u analitičkoj hemiji odnosno kao višenamenska indikatorska elektroda pri potenciometrijskim titracijama [96,97].

ZAKLJUČAK

Brzina nastajanja i priroda reakcionih produkata, uticaj produkata reakcije (čvrsto i tečno) na docnije prirodne i industrijske procese i zaštita životne sredine čine važne aspekte proučavanja ponašanja, odnosno oksida-

Tabela 6. Oksidacija pirita u prirodi i tehnološkim sistemima [98]

Table 6. Pyrite oxidation in nature and technological systems [98]

Sistem	Uloga oksidacije pirita
Supergena – obo-gaćena rudna leži-šta	Stvara kiselinu koja prouzrokuje rastvara-nje metala čija docnija reprecipitacija proi-zvodi obogaćene rude.
Rudničke deponije	Prouzrokuje kisele rudničke vode.
Flotacija uglja i mi-nerala	Otpušta Fe(II) i Fe(III)-hidrokso vrste što aktivira adsorpciju flotacionih reagenasa na piritu. Proizvodi hidrofobni metalom osiromaše-ni površinski sulfidni film koji potpomaže (aktivira) flotaciju bez kolektora. Proizvodi hidrofilne hidrokside metala i ok-sidne filmove na površini koji inhibiraju flotaciju.
Desumporizacija uglja	Omogućuje desumporizaciju uglja hemij-skim luženjem
Hidrometalurška prerada	Stvara kiselinu koja se koristi za reakcije lu-ženja. Nadmeće se sa korisnim mineralima za oksidans. Povećava potencijal otvorenog kola; u gal-vanskom spregu ubrzava oksidaciono rastvaranje metalnih sulfida sa nižim po-tencijalom otvorenog kola. Dovodi do oslobađanja zrna zlata zarobljenih u piritnoj matrici.
Konverzija solar-ne energije	Dovodi do degradacije materijala za solar-nu energiju.
Elektrohemijska proizvodnja vodo-nika	Obezbeđuje anodnu reakciju vezanu za nastajanje vodonika na katodi.

cije pirita u vodenim sistemima. U tabeli 6 pregledno je prikazana uloga oksidacije pirita u prirodi i tehnološkim sistemima što predstavlja najbolji zaključak ovog rada.

ZAHVALNOST

Ovaj rad je rađen u okviru projekta osnovnih istraživanja br. 1622. Autori se zahvaljuju Ministarstvu za nauku, tehnologije i razvoj na finansijskoj podršci.

LITERATURA

- [1] M. Dimitrijević, M.M. Antonijević and V. Dimitrijević, Minerals Eng., **12** (1999) 165.
- [2] T. Biegler and D.A. Swift, Electrochim. Acta, **24** (1979) 414.
- [3] M.A. Mc Kibben and H.L. Barnes, Geochim. Cosmochim. Acta, **50** (1986) 1509.
- [4] M.M. Antonijević, M. Dimitrijević and Z. Janković, Hydrometallurgy, **46** (1997) 71.
- [5] S. Janković, Ležišta metaličnih mineralnih sirovina, RGF, Beograd, 1967, str. 5.
- [6] Don Wadden and A. Gallant, Can. Metall. Q., **24** (1985) 127.
- [7] I. Hutcheon, J. Can. Petrol. Tech., **37** (1998) 27.
- [8] S. Arsenijević, Hemija – opšta i neorganska, Naučna knjiga, Beograd, 1994, str. 689.
- [9] F. Tučan, Specijalna mineralogija, Školska knjiga, Zagreb, 1957, str. 121.
- [10] Y.A. Attia and M. El-Zeky, Int. J. Miner. Process., **30** (1990) 99.
- [11] P.R. Holmes and F.K. Crundwell, Hydrometallurgy, **39** (1995) 353.
- [12] M.E. Wadsworth, USA – China Bilateral Conference, Beijing, November 13–22 (1981), TMS of AIME, ed. J.K. Tien and J.F. Elliott, p.1.
- [13] M. Rajčić-Vujasinović, Doktorska disertacija, Tehnički fakultet, Bor (1989).
- [14] T. Mizoguchi and F. Habashi, Int. J. Miner. Process., **8** (1981) 177.
- [15] I.C. Hamilton and R. Woods, J. Electroanal. Chem., **118** (1981) 327.
- [16] D.M. Fiona and M.H. Abbas, Proceedings of the Western Regional Symposium on Mining and Mineral Processing Wastes, Littleton, CO, USA, May (1990) 43.
- [17] M.M. Antonijević, M.D. Dimitrijević, Z.D. Janković i B.V. Vukanović, Naša ekološka istina, Borsko jezero (1995), Zbornik radova, str. 91.
- [18] B. Elberling, R.V. Nicholson, J.M. Scharer, Journal of Hydrology **157** (1994) 47.
- [19] M. Dimitrijević, Doktorska disertacija, Tehnički fakultet, Bor (1998).
- [20] N. Čalić, D. Knežević i P. Lazić, Rudarstvo i zaštita životne sredine, Beograd (1998), Knjiga radova, str. 185.
- [21] Đ. Stamenković i Z. Janković, Rudarstvo i zaštita životne sredine, Beograd (1998), Knjiga radova, str. 177.
- [22] Z. Milijić, Naša ekološka istina, Donji Milanovac (1997), Knjiga radova, str. 58.
- [23] Ž. Milićević, Naša ekološka istina, Borsko jezero (1995), Zbornik radova, str. 49.
- [24] M. Martinović i V. Filipović, Naša ekološka istina, Donji Milanovac (1997), Knjiga radova, str. 67.
- [25] N. Pacović, Hidrometalurgija, ŠRIF, Bor, 1980, str. 143.
- [26] Biogeotechnology of metals – Manual, Centre for International Projects GKNT, Sci., Eds. G.I. Karavaiko, G. Rossi et. al., Moscow, 1988, p. 36.
- [27] H.E. Gibbs, M. Errington and F.D. Pooley, Can. Metall. Q., **24** (1985) 121.

- [28] V.K. Berry and L.E. Murr in: Metallurgical application of bacterial leaching and related microbiological phenomena, Eds. L.E. Murr, A.E. Torma and J.A. Brierly, Academic Press, New York, 1978, p. 123, 132.
- [29] A.S. Atkins in: Metallurgical application of bacterial leaching and related microbiological phenomena, Eds. L.E. Murr, A.E. Torma and J.A. Brierly, Academic Press, New York, 1978, p. 416.
- [30] I. Iwasaki, R.L. Pozzo, K.A. Natarajan, K. Adam and J.N. Orlich, *Int. J. Miner. Process.*, **22** (1988) 345.
- [31] C.H. Pitt, J.M. Chang, M.E. Wadsworth and D. Kotlyar, *Int. J. Miner. Process.*, **22** (1988) 361.
- [32] H. Cheng, K.A. Smith and I. Iwasaki, The Paul E. Queneau International Symposium Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt, Vol. I: Fundamental aspects, Eds. R.G. Reddy and R.N. Weirenbach, The Minerals, Metals and Materials Society (1993) 971.
- [33] R.L. Pozzo and I. Iwasaki, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 1734.
- [34] G.V. Balašev, N.G. Tyurin and O.K. Shcherbakov, *Cvetnye Metally*, **11** (1978) 95.
- [35] N. Magdalinović, R. Stanojlović, Z. Marković i M. Trumuć, XXIX Oktobarsko savetovanje, Teorijski i praktični aspekti usitnjavanja rude bakra (okrugli sto), Bor (1997) str. 52.
- [36] M. Antonijević, R. Stanojlović, M. Dimitrijević, D. Stošić i M. Trumić, XVI Jugoslovenski simpozijum o PMS, Arandjelovac (1997), Knjiga radova, str. 416.
- [37] N. Čalić, Teorijski osnovi pripreme mineralnih sirovina, RGF, Beograd, 1990, str. 345, 392.
- [38] S. Milošević, Flotacijska koncentracija, Tehnički fakultet, Bor, 1994, str. 137.
- [39] M. Manojlović-Gifing, Faze flotacijske pulpe, RGF, Beograd, 1989, str. 150, 151.
- [40] D. Draškić, "Industrijska primena pripreme mineralnih sirovina", RGF, Beograd, 1986, str. 247.
- [41] J.M. Cases, M. Kongolo, P. De Donato, L. Michot and R. Erre, *Int. J. Miner. Process.*, **30** (1990) 36.
- [42] E. Ahlberg, K.S.E. Forssberg and X. Wang, *J. Appl. Electrochem.*, **20** (1990) 1033.
- [43] V.S.T. Ciminelli and K. Osseo-Asare, *Metall. Mater. Trans. B.*, **26B** (1995) 209.
- [44] V.S.T. Ciminelli and K. Osseo-Asare, *Metall. Mater. Trans. B.*, **26B** (1995) 677.
- [45] L.V. Čugaev, *Metallurgiya blagorodnyh metallov*, Metallurgiya, Moscow, 1987, p. 283.
- [46] H. Zhu, J. Li and M.E. Wadsworth, *Colloids and Surfaces*, **93** (1994) 201.
- [47] D. Fornasiero, V. Eijt and J. Ralston, *Colloids and Surfaces*, **62** (1992) 63.
- [48] J.R. Maycroft, G.M. Bancroft, N.S. McIntyre, J.W. Lorimer and I.R. Hill, *J. Electroanal. Chem.*, **292** (1990) 139.
- [49] R.G. Holdich and C.P. Broadbent, Extraction metallurgy '85 symposium, The Institution of Mining and Metallurgy, 9-12 September, London (1985) p.645.
- [50] D. Vučurović, Č. Knežević i drugi, Autogeni procesi topljenja bakarnih koncentrata na prelazu iz XX u XXI vek, XXXI Oktobarsko savetovanje, Bor (1999).
- [51] D. Vučurović, Č. Knežević, V. Savović i M. Živković, *Metallurgija bakra u svetu krajem XX veka – plenarno predavanje*, XXVIII Oktobarsko savetovanje, Bor (1996).
- [52] D.C.H. Chien, P.L. Daglas, D.H. Hepman and A. Marchbank, *Can. J. Chem. Eng.*, **68** (1990) 427.
- [53] *Ecologica* **5** (1998), br. 4, str. 71, informacije.
- [54] F. Habashi, Thirteenth International Mineral Processing Congress, Proceedings, part A, Ed. J. Laskovski, Warsaw (1979) p. 922.
- [55] N. Vidanović, V. Manović i B. Grubor, *Rudarstvo i zaštita životne sredine*, Beograd (1998), Knjiga radova, str. 376.
- [56] E.H. Cho, *Metall. Trans. B*, **20B** (1989) 567.
- [57] R. Cvijović i V. Pocaž, *Ecologica* **5** (1998), br. 4, str. 14.
- [58] N.V. Pavlović, *Ecologica* **5** (1998), br. 2, str. 28.
- [59] A. Briceno and S. Chander, *Int. J. Miner. Process.*, **24** (1988) 73.
- [60] W. Mulak and D. Wawrzak, 5th International Symposium on the Reclamation, Treatment and Utilization of Coal Mining Wastes, 3rd Conference on Environment and Mineral Processing, part I, 10-13 September, Ostrava-Poruba, Czech Republic (1996) p. 187.
- [61] J.P. Lotens and E. Wesker, *Hydrometallurgy*, **18** (1987) 39.
- [62] Y. Kadioglu, S. Bayrakceken and S. Colak, *Int. J. Miner. Process.*, **47** (1996) 219.
- [63] R.M.G.S. Berezovsky, M.J. Collins, D.G.E. Eerfoot and N. Torres, *JOM*, **43** (1991) 9.
- [64] R. Vračar i D. Vučurović, *Tehnika*, **8** (1970) 1490.
- [65] R. Vračar, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, **60** (1987) 1458.
- [66] V.G. Papangelakis and G.P. Demopoulos, *Can. Metall. Q.*, **29** (1990) 1.
- [67] V.G. Papangelakis and G.P. Demopoulos, *Hydrometallurgy*, **26** (1991) 309.
- [68] A. Kontopoulos and M. Stefanakis in: Precious Metals '89, TMS Annual Meeting, Las Vegas, Nevada, February 27--March 2, 1989, Eds. M.C. Jha and S.D. Hill, The Minerals, Metals and Materials Society (1988) p.179.
- [69] A.K. Haines, International Symposium "Hydrometallurgy '94", IMM and SCI, Cambridge, England (1994) 27.
- [70] G.R. Chaudhury, L.B. Skula and R.P. Das, *Int. J. Miner. Process.*, **26** (1989) 275.
- [71] G.I. Karavaiko, *Hydrometallurgy*, A collection of Invited Papers Dedicated to Professor Nikola Pacović in Honour of his 65th Birthday, Ed. Ž. Živković, Bor (1996) p. 21.
- [72] Newmont Gold Company, Carlin, Nevada (1995), Internet (<http://www.prinewswire.com>).
- [73] J.R. Flatt, J.C. Sparrow and B.K. O'Neill, Proceedings "Chemeca '89", Broadbeach, Queensland (1989) 61.
- [74] S. Bayrakceken, Y. Yasar and S. Colak, *Hydrometallurgy*, **25** (1990) 27.
- [75] S. Bayrakceken, Y. Yasar and S. Colak, *Hydrometallurgy*, **25** (1990) 357.
- [76] M.M. Antonijević, M. Dimitrijević and Z. Janković, *Hydrometallurgy*, **32** (1993) 61.
- [77] M. Antonijević, M. Dimitrijević and Z. Janković, *J. Serb. Chem. Soc.*, **60** (1995) 241.
- [78] M. Dimitrijević, M.M. Antonijević and Z. Janković, *Hydrometallurgy*, **42** (1996) 377.
- [79] E. Ahlberg and A.E. Broo, *Int. J. Miner. Process.*, **46** (1996) 73.
- [80] S.B. Lalvani and M. Shami, *J. Electrochem. Soc.*, **133** (1986) 1364.
- [81] M. Antonijević, M. Dimitrijević i S. Janjić, XXX Savetovanje hemičara S.R. Srbije, Beograd (1988), Knjiga radova, str. 135.
- [82] F. Arslan and P.F. Duby, *Hydrometallurgy*, **46** (1997) 157.
- [83] M.M. Antonijević, M. Rajčić-Vujasinović, Z.D. Stanković and M.D. Dimitrijević, *Erzmetall*, **51** (1998) 759.
- [84] M. Dimitrijević, Diplomski rad, Tehnički fakultet, Bor (1988).
- [85] S. Chander, A. Briceno and J. Pang, *Miner. Metall. Process.*, August (1993) 113.
- [86] M.M. Antonijević and M. Dimitrijević, 1st International Conference Chemical Sciences and Industry, Halkidiki – Greece (1998), Book of Abstracts, Vol. I, PO 290.
- [87] M.M. Antonijević and M.D. Dimitrijević, The 1997 Joint International Meeting, Paris (1997), Meeting Abstracts, Vol. 97-2, No. 570.
- [88] E. Peters and H. Majima, *Can. Metall. Q.*, **7** (1968) 111.
- [89] R.E. Meyer, *J. Electroanal. Chem.*, **101** (1979) 59.

- [90] E. Peters in: *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing*, Eds. P.E. Richardson and S. Srinivasan, The Electrochemical Society, London (1984) p. 343.
- [91] K.K. Mishra and K. Osseo-Asare, *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1988) 2502.
- [92] J.P. Pemsler, R.K.F. Lam, J.K. Litchfield, S. Dalek, B.F. Larrick and B.C. Beard, *J. Electrochem. Soc.*, **37** (1990) 1.
- [93] A. Ennaoui, S. Flechter, W. Jaegerman and H. Tributsch, *J. Electrochem. Soc.*, **133** (1986) 97.
- [94] E. Ahlberg and A.E. Broo, *Int. J. Miner. Process.*, **47** (1996) 49.
- [95] D. Wei and K. Osseo-Asare, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **118** (1996) 51.
- [96] M.M. Antonijević and B. Vukanović, *Talanta*, **39** (1992) 809.
- [97] M.M. Antonijević, B. Vukanović and R. Mihajlović, *Analist*, **121** (1006) 255.
- [98] K. Osseo-Asare, *First International Conference on Processing Materials for Properties*, Ed. H. Henein and T. Oki, The Minerals and Materials Society (1993) 83.

SUMMARY

OXIDATION OF PYRITE – CONSEQUENCES AND SIGNIFICANCE

(Review paper)

Mile D. Dimitrijević¹, Milan M. Antonijević², Valentina Lj. Dimitrijević¹

¹Institute for Copper, Bor, ²Technical Faculty, Bor

This paper presents the most important studies on the oxidation of pyrite, particularly in aqueous solutions. The consequences of pyrite oxidation was examined, as well as its importance, from both the technical-technological and environmental points of view. The oxidation of pyrite was considered in two parts. The spontaneous oxidation of pyrite in nature was described in the first part, with this part comprising pyrite oxidation in deposits, depots and mines. It is explained how way natural electrochemical processes lead to the decomposition of pyrite and other minerals associated with pyrite. The oxidation of pyrite occurring during technological processes, such as grinding, flotation and leaching, was shown in the second part. Particular emphasis was placed on the oxidation of pyrite during leaching. This part includes the leaching of sulphide and oxide ores, the leaching of pyrite coal and the leaching of refractory gold-bearing ores (pressure oxidation, bacterial oxidation, oxidation by means of strong oxidants and the electrolysis of pyrite suspensions). Various mechanisms of pyrite oxidation and of the galvanic interaction of pyrite with other sulphide minerals are shown.

Key words: Pyrite • Oxidation • Galvanic interaction •
Ključne reči: Pirit • Oksidacija • Galvanske interakcije •