



УНИВЕРЗИТЕТ У БАЊОЈ ЛУЦИ  
РУДАРСКИ ФАКУЛТЕТ



**Мр Љиљана Танкосић**

**МЕХАНИЗАМ ФЛОКУЛАЦИЈЕ ЛИМОНИТА ДЈЕЛОВАЊЕМ  
ПОВРШИНСКИ АКТИВНИХ ЈЕДИЊЕЊА, НАТРИЈУМ  
ОЛЕАТА И ПОЛИАКРИЛАМИДА**

**ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА**

Приједор, 2022.



UNIVERSITY OF BANJA LUKA  
FACULTY OF MINING



**Msc Ljiljana Tankosić**

**MECHANISM OF LIMONITE FLOCCULATION THROUGH  
ACTION OF SURFACE-ACTIVE COMPOUNDS, SODIUM  
OLEATE AND POLYACRYLAMIDE**

DOCTORAL DISSERTATION

Prijedor, 2022.

**Ментор:** др Надежда Ћалић, редовни професор, емеритус, Рударски факултет, Универзитет у Бањој Луци

**Ко-ментор:** др Милена Костовић, редовни професор, Рударско-геолошки факултет, Универзитет у Београду

**Наслов докторске дисертације:** МЕХАНИЗАМ ФЛОКУЛАЦИЈЕ ЛИМОНИТА ДЈЕЛОВАЊЕМ ПОВРШИНСКИ АКТИВНИХ ЈЕДИЊЕЊА, НАТРИЈУМ ОЛЕАТА И ПОЛИАКРИЛАМИДА

**Резиме:**

Посљедњих неколико деценија, у припреми минералних сировина врше се опсежна и разноврсна испитивања у области флотацијске, гравитацијске и магнетне концентрације са циљем да се створе услови за ефикаснију концентрацију најситнијих класа крупноће. Такође, ту значајно мјесто заузимају испитивања у области флокулације и нарочито селективне флокулације.

Иако су још увијек доминантне релативно богате руде једноставног минералног састава из којих се једноставним поступцима гравитацијске и магнетске концентрације могу добити концентрати високог квалитета, потражња за минералним производима се стално повећава а потреба за експлоатацијом руде нижег квалитета постаје све већа. Експлоатацијом руда нижег квалитета и сложенијих структурно-текстурних карактеристика и њиховим уситњавањем и класирањем долази до стварања велике количине најситнијих класа руде које се тренутно одбацују јер технике за добијање корисних производа нису довољно адекватне. Депоновање овог материјала на одлагалиштима деградира животну средину и угрожава плодно земљиште.

Предмет истраживања у овој докторској дисертацији, једним дијелом је потврђивање могућности примјене поступка селективне флокулације лимонита испитивањем утицаја рН вриједности, врсте и концентрације дисперзанта и врсте и концентрације флокуланта на флокулацију узорака реалних минерала: гетита, илита и кварца, и другим дијелом

истраживања механизма флокулације лимонита (гетита) дјеловањем површински активних једињења, натријум олеата и полиакриламида.

Циљ истраживања у овој докторској дисертацији непосредно проистиче из предмета истраживања, односно утврђивања услова за селективно дјеловање флокуланта на лимонит (гетит) и механизма флокулације лимонита (гетита) дјеловањем флокуланата, полиакриламида и натријум олеата, који се примјењује као колектор многих оксидних металичних минерала у флотацијској концентрацији. Непосредни циљ ове докторске дисертације је утврђивање механизма флокулације лимонита (гетита) у условима када се остварују најповољнији услови за селективну флокулацију честица лимонита у односу на флокулацију, утврђивање честица јаловине: кварца и илита и то дјеловањем површински активних једињења натријум олеата, најпознатијег колектора за селективно флотирање минерала гвожђа и полиакриламида, који припада групи модерних највише испитиваних флокуланата минерала гвожђа.

Оптимизацијом услова селективне флокулације, строго се водило рачуна о одрживости процеса узимајући у обзир и еколошки аспект, што је посебно важно за заштиту животне средине.

Утврђивањем механизма флокулације лимонита коришћењем савремених метода испитивања адсорпције реагенса на површини минерала, које нису у оваквим испитивањима до сада коришћене остварио се научни допринос ове докторске дисертације. У експерименталном дијелу ове докторске дисертације обављена су експериментална испитивања у циљу утврђивања механизма флокулације гетита дјеловањем површински активних једињења, натријум олеата и полиакриламида.

Експерименталним испитивањима и литературним подацима се утврдила предност и недостатак поступака флокулације хидрофобним реагенсима. Као резултат докторске дисертације дат је допринос општим познатим законитостима селективне флокулације.

**КЉУЧНЕ РИЈЕЧИ:**

Лимонит (гетит), муљ, механизам флокулације, адсорпција, реагенси.

**НАУЧНА ОБЛАСТ:**

Инжењерство и технологија

**НАУЧНО ПОЉЕ:**

Инжењерство животне средине

**УЖА НАУЧНА ОБЛАСТ:**

Припрема минералних сировина

**КЛАСИФИКАЦИОНА ОЗНАКА ЗА ДАТУ ОБЛАСТ ПРЕМА CERIF ШИФРАРНИКУ:**

T 340, Рударство

**ТИП ОДАБРАНЕ ЛИЦЕНЦЕ КРЕАТИВНЕ ЗАЈЕДНИЦЕ (CREATIVE COMMONS)**

Ауторство - Некомерцијално - дијелити под истим условима

**Mentor:** PhD. Nadežda Čalić, emeritus, Faculty of Mining, University of Banja Luka

**Co-Mentor:** PhD. Milena Kostović, Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade

**Title of doctoral dissertation:** THE MECHANISM OF LIMONITE FLOCCULATION THROUGH ACTION OF SURFACE - ACTIVE COMPOUNDS, SODIUM OLEATE AND POLYACRYLAMIDE

**Summary:**

In the last few decades, extensive and diverse tests in the field of flotation, gravity and magnetic concentration have been performed in the preparation of mineral raw materials, with the aim of creating conditions for more efficient concentration of the smallest size classes. Also, research in the field of flocculation and especially selective flocculation occupies an important place here.

Although relatively rich ores of simple mineral composition are still dominant, from which high quality concentrates can be obtained by simple gravitational and magnetic concentration processes, the demand for mineral products is constantly increasing and the need for lower quality ore is growing. The exploitation of lower quality ores and more complex structural and textural characteristics and their crushing and grading creates a large amount of the smallest classes of ore that are currently discarded because the techniques for obtaining useful products are not adequate. Disposal of this material in landfills degrades the environment and endangers fertile land.

The subject of research in this doctoral dissertation is partly to confirm the possibility of applying the procedure of selective flocculation of limonite by examining the influence of pH value, type and concentration of dispersant and type and concentration of flocculant on flocculation of samples of real minerals: goethite, illite and quartz by the action of surfactants, sodium oleate and polyacrylamide and another part, the research on the mechanism of flocculation of limonite (getite) by the action of surfactants, sodium oleate and polyacrylamide.

The aim of the research in this doctoral dissertation is directly derived from the subject of research, is determining the conditions for selective action of flocculants on limonite (getite) and the mechanism of flocculation of limonite (getite) by flocculants, polyacrylamide and sodium oleate, which is used as a collector of many oxide metal minerals in flotation concentration. The immediate

goal of this doctoral dissertation is to determine the mechanism of flocculation of limonite (goethite) in conditions when the most favorable conditions for selective flocculation of limonite particles in relation to flocculation, determination of tailings particles: quartz and illite flotation of iron minerals and polyacrylamides, which belongs to the group of modern most tested iron mineral flocculants.

By optimizing the conditions of selective flocculation, the sustainability of the process was strictly taken into account, taking into account the environmental aspect, which is especially important for environmental protection.

The scientific contribution of this doctoral dissertation was achieved by determining the mechanism of limonite flocculation using modern methods of testing the adsorption of reagents on the surface of minerals, which have not been used in such tests so far. In the experimental part of this doctoral dissertation, experimental tests were performed in order to determine the mechanism of flocculation of goethite by the action of surfactants, sodium oleate and polyacrylamide.

Experimental tests and literature data have established the advantage and disadvantage of flocculation procedures with hydrophobic reagents. As a result of the doctoral dissertation, a contribution was made to the generally known laws of selective flocculation.

**KEY WORDS:**

Limonite (goethite), sludge, flocculation mechanism, adsorption, reagents.

**SCIENTIFIC AREA:**

Engineering and Technology

**SCIENTIFIC FIELD:**

Environmental Engineering

**NARROW SCIENTIFIC FIELD:**

Mineral Processing

**CLASSIFICATION MARK FOR A GIVEN AREA ACCORDING TO THE CERIF CODE:**

T 340, Mining

**TYPE OF SELECTED CREATIVE COMMONS LICENSE**

Authorship - Non-commercial - shared under the same conditions



**УНИВЕРЗИТЕТ У БАЊОЈ ЛУЦИ**  
**ПОДАЦИ О АУТОРУ ОДБРАЊЕНЕ ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ**

|                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                   |
|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Име и презиме аутора дисертације                                     | Љиљана Танкосић                                                                                                                                                                                                                   |
| Датум, мјесто и држава рођења аутора                                 | 17.11.1969., Босна и Херцеговина                                                                                                                                                                                                  |
| Назив завршеног факултета аутора и година дипломирања                | Универзитет у Београду<br>Рударско-геолошки факултет, 1996.                                                                                                                                                                       |
| Датум одбране магистарског рада аутора                               | 26.11.2012.                                                                                                                                                                                                                       |
| Наслов магистарског рада аутора                                      | „Могућност концентрације лимонита из муља селективном флокулацијом и одмуљивањем“                                                                                                                                                 |
| Академска титула коју је аутор стекао одбраном магистарског рада     | Магистар техничких наука из области Припреме минералних сировина                                                                                                                                                                  |
| Академска титула коју је аутор стекао одбраном докторске дисертације | Доктор наука из рударства                                                                                                                                                                                                         |
| Назив факултета на коме је докторска дисертација одбрањена           | Универзитет у Бањој Луци<br>Рударски факултет                                                                                                                                                                                     |
| Назив докторске дисертације и датум одбране                          | „Механизам флокулације лимонита дјеловањем површински активних једињења, натријум олеата и полиакриламида“                                                                                                                        |
| Научна област дисертације према CERIF шифрарнику                     | Т 430, Рударство                                                                                                                                                                                                                  |
| Имена ментора и чланова комисије за одбрану докторске дисертације    | др Надежда Ћалић, ред. проф., емеритус, ментор<br>др Милена Костовић, ред. проф., ко-ментор<br>др Свјетлана Средић, ванред. проф., предсједник<br>др Алексеј Милошевић, ванред. проф., члан<br>др Предраг Лазић, ред. проф., члан |

У Бањој Луци, дана \_\_\_\_\_

Декан  
др Владимир Малбашић, ред. проф.  
\_\_\_\_\_

:

*Супругу Владимиру, кћерки Марији и сину Луки с љубављу*

*Ова докторска дисертација представља круну мог професионалног и личног развоја и због тога желим да изразим захвалност:*

- *мом изузетном ментору, др Надежди Ћалић, редовном професору и емеритусу Бањалучког Универзитета, на посвећености, залагању, знању и искуству без чије улоге, ове докторске дисертације не би ни било. Подришка и савјети током конципирања, реализације експерименталног рада и писања за мене су били од непроцењиве вриједности,*
- *др Милени Костовић, редовном професору и др Свјетлани Средић, ванредном професору на корисним савјетима, сугестијама и подршци приликом израде дисертације,*
- *проф. др Алексеју Милошевићу на помоћи у виду корисних сугестија,*
- *компанији ArcelorMittal Приједор за помоћ приликом добијања узорака и анализа,*
- *Истраживачком центру, Global Research and Development, Mining and Mineral Processing ArcelorMittal, Maizières-lès-Metz у Француској, и посебно професору др Armando Corrêa de Araújo, за огроман допринос приликом истраживања,*
- *ИТНМС - Београд, гдје су на основу захтјева (број: 21/1.222/21) Рударског факултета у Приједору, изведена обимна експериментална испитивања површинских особина (зета потенцијала) узорака (гетита, кварца и глине) у лабораторијама Центра за Припрему минералних сировина (ПМС), под руководством (менторством) шефа Центра за ПМС др Радуловић Драгана, вишег научног сарадника,*
- *проф. др Сузани Готовац Атлагић, Лабораторија СП Хемија, ПМФ УНИБЛ, за савјете и помоћ приликом извођења експерименталних испитивања,*
- *породици чије постојање је мој путоказ, на моралној подршци и стрпљењу и*
- *свима који су на неки начин помогли и учествовали у раду, савјетима, подршком и љубазношћу.*

## САДРЖАЈ

### ОПШТИ ДИО

|                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. УВОД                                                                                                                        | 1  |
| 2. МУЉЕВИ                                                                                                                      | 7  |
| 2.1. Опште карактеристике муљева                                                                                               | 9  |
| 2.2. Третирање минералних муљева                                                                                               | 11 |
| 2.3. Дисперзни системи                                                                                                         | 13 |
| 2.4. Дестабилизација дисперзних система                                                                                        | 15 |
| 3. ФЕНОМЕНИ НА ГРАНИЦАМА ФАЗА                                                                                                  | 18 |
| 3.1. Електричне појаве на граници фаза                                                                                         | 19 |
| 3.2. Формирање двојног електричног слоја                                                                                       | 20 |
| 4. АДСОРПЦИЈА                                                                                                                  | 23 |
| 3.1. Адсорпција јона или молекула на површини честица                                                                          | 27 |
| 5. ФЛОКУЛАЦИЈА                                                                                                                 | 31 |
| 5.1. Стадијуми процеса флокулације                                                                                             | 32 |
| 5.2. Коагуланти и флокуланти                                                                                                   | 35 |
| 5.2.1. Натријум олеат                                                                                                          | 37 |
| 5.2.2. Полиакриламиди                                                                                                          | 41 |
| 5.3. Механизам флокулације                                                                                                     | 43 |
| 5.4. Селективна флокулација                                                                                                    | 51 |
| 6. ПРИКАЗ ИСТРАЖИВАЊА И ПРИМЈЕНЕ СЕЛЕКТИВНЕ<br>ФЛОКУЛАЦИЈЕ У ПРИПРЕМИ МИНЕРАЛНИХ СИРОВИНА                                      | 56 |
| 6.1. Приказ истраживања феномена и утицајних параметара<br>у поступку селективне флокулације                                   | 56 |
| 6.1.1. Фазе процеса флокулације                                                                                                | 57 |
| 6.1.1.1. Фактори који утичу на селективну флокулацију                                                                          | 58 |
| 6.2. Приказ истраживања феномена и утицајних параметара<br>селективне флокулације оксидних минерала гвожђа и<br>минерала глине | 66 |
| 6.3. Приказ истраживања примјењених поступака                                                                                  |    |

|                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------|-----|
| селективне флокулације                                                   | 69  |
| 6.4. Примјена селективне флокулације руда гвожђа у пракси                | 82  |
| ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДИО                                                      |     |
| 7. УВОД                                                                  | 86  |
| 7.1. МЕТОДЕ ИСПИТИВАЊА И МАТЕРИЈАЛИ                                      | 89  |
| 7.1.1. Методе испитивања                                                 | 89  |
| 7.1.1.1. Методе испитивања узорака за испитивање                         | 90  |
| 7.1.1.1.1. Одређивање влаге узорака                                      | 91  |
| 7.1.1.1.2. Одређивање густине узорака                                    | 92  |
| 7.1.1.1.3. Хемијски састав узорака                                       | 92  |
| 7.1.1.1.4. Одређивање минералног састава узорака                         | 92  |
| 7.2. МЕТОДЕ ИСПИТИВАЊА ФЛОКУЛАЦИЈЕ                                       | 94  |
| 7.2.1. Методе испитивања адсорпције реагенаса                            | 95  |
| 7.2.1.1. Методе испитивања наелектрисања површине минерала               | 95  |
| 7.2.1.2. Спектроскопске методе испитивања (UV/VIS и FTIR)                | 98  |
| 7.3. МАТЕРИЈАЛИ ЗА ИСПИТИВАЊА                                            | 102 |
| 7.3.1. Узорци за испитивања                                              | 102 |
| 7.3.2. Реагенси за флокулацију                                           | 102 |
| 7.3.2.1. Регулатори рН                                                   | 103 |
| 7.3.2.2. Дисперзанти                                                     | 103 |
| 7.3.2.3. Флокуланти                                                      | 104 |
| 7.3.2.4. Процедура извођења опита таложења                               | 105 |
| 7.3.2.5. Процедура извођења опита таложења са дисперзантом               | 105 |
| 7.3.2.6. Процедура извођења опита таложења са дисперзантом и флокулантом | 106 |
| 7.4. ПРИКАЗ И ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА ИСПИТИВАЊА                             | 107 |
| 7.4.1. Приказ и дискусија резултата испитивања узорака за испитивања     | 107 |
| 7.4.2. Резултати испитивања хемијског састава узорака                    | 111 |
| 7.4.3. Резултати испитивања минералног састава узорака                   |     |

|                                                      |     |
|------------------------------------------------------|-----|
| рентгенском дифракцијом на праху                     | 112 |
| 7.4.4. Резултати снимања минерала инфрацрвеном       |     |
| спектроскопијом са Фуријеовом трансформацијом (FTIR) | 115 |
| 7.4.5. Резултати испитивања SEM/EDS анализом         | 117 |
| 7.5. ПРИКАЗ И ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА ОДРЕЂИВАЊА         |     |
| ЕЛЕКТРОКИНЕТИЧКОГ ПОТЕНЦИЈАЛА МИНЕРАЛА И             |     |
| АДСОРПЦИЈЕ РЕАГЕНАСА                                 | 122 |
| 7.5.1. Приказ и дискусија резултата одређивања       |     |
| електрокинетичког потенцијала минерала               | 122 |
| 7.5.2. Приказ и дискусија резултата испитивања       |     |
| адсорпције полиакриламида на површинама гетита,      |     |
| кварца и глине                                       | 136 |
| 7.5.3. Испитивања адсорпције полиакрилариламида на   |     |
| површинама минерала UV/VIS спектрофотометријом       | 137 |
| 7.5.4. Одређивање адсорпције флокуланта A100 и NaOH  |     |
| на површини минерала FTIR спектроскопијом            | 145 |
| 7.6. ПРИКАЗ И ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА ТАЛОЖЕЊА           |     |
| МИНЕРАЛА                                             | 153 |
| 7.7. МЕХАНИЗАМ ФЛОКУЛАЦИЈЕ ГЕТИТА ДЈЕЛОВАЊЕМ         |     |
| ПОЛИАКРИЛАМИДА И НАТРИЈУМ ОЛЕАТА                     | 173 |
| 8. ЗАКЉУЧАК                                          | 182 |
| 9. ЛИТЕРАТУРА                                        | 186 |

## СПИСАК СЛИКА

|                                                                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Шематски приказ привлачних и одбојних сила између две истоимено наелектрисане честице [22]                   | 16 |
| 2. Конфигурција молекула воде и водоникова веза између молекула воде [16]                                       | 18 |
| 3. Шематски приказ хидратације и адсорпције воде на површини гетита                                             | 19 |
| 4. Електростатичка адсорпција анјона на површини позитивно наелектрисане честице [26]                           | 20 |
| 5. Структура двојног електричног слоја на равној и сферичној површини [27]                                      | 22 |
| 6. Водонична веза у димеру карбоксилних киселина [38]                                                           | 29 |
| 7. Водонична веза у димеру амида [39]                                                                           | 29 |
| 8. Шематски приказ раста флокула у раствору полиакриламида                                                      | 35 |
| 9. Шематски приказ флокулација помоћу макромолекула полимера (флокуланта) [22]                                  | 35 |
| 10. Структурна формула олеинске киселине и Me (натријум или калијум) –олеата [18]                               | 38 |
| 11. Структурна формула олеата или олеинске киселине по уредби комисије (ЕУ) [42]                                | 38 |
| 12. Зависност форме олеата у функцији рН, при концентрацији $1 \times 10^{-2}$ mol/l [43]                       | 40 |
| 13. Активирање кварца јонима калцијума за адсорпцију јона олеата [44]                                           | 40 |
| 14. Дијаграм зависности јонско-молекуларног облика калцијума од рН [43]                                         | 41 |
| 15. Приказ моно и двослојне адсорпције хетерополарних јона и образовања мицеле [18, 25]                         | 41 |
| 16. Структура акриламидног а) мономера и б) полимера [45]                                                       | 42 |
| 17. Шематски приказ флокулације полиакриламидом а) мозаични механизам, б) механизам преко мостова [46]          | 46 |
| 18. Механизам флокулације адсорпцијом јона а), преципитацијом б) и мозаични механизам (patch mechanism) в) [25] | 48 |
| 19. Синергетско дјеловање два флокуланта [25]                                                                   | 49 |
| 20. Стадијуми флокулације [25]                                                                                  | 51 |
| 21. Фазе флокулације [51]                                                                                       | 58 |
| 22. Утицај рН на структуру полиакриламида (алуминијум-вода) [54]                                                | 60 |

|                                                                                                                                                                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 23. Утицај крупноће честица на флокулацију апатита [56]                                                                                                                                                                                    | 60  |
| 24. Ефекат температуре полиакриламида на адсорпцију хематита [52]                                                                                                                                                                          | 62  |
| 25. Релативне величине полимерних молекула и честица,<br>(а) молекул полимера је много мањи од честица, (б) Молекул полимера<br>је еквивалентне величине честици, (в) Величина молекула полимера<br>је много већа од величине честица [67] | 63  |
| 26. Дробилица „RETSCH“ BB200                                                                                                                                                                                                               | 90  |
| 27. Млин „ROCKLAB SRM RING MILL“, MANUAL                                                                                                                                                                                                   | 90  |
| 28. Хомогенизатор BTPRS                                                                                                                                                                                                                    | 90  |
| 29. Циклосајзер „CYCLOSIZER M16 MASTERSIZMARC TECHNOLOGIES“                                                                                                                                                                                | 91  |
| 30. Уређај за дистрибуцију „MALVERN MASTERSIZER“ 2000-Dry and Wet                                                                                                                                                                          | 91  |
| 31. Сушница Drying oven FD 240 ERIEL                                                                                                                                                                                                       | 92  |
| 32. Микрометар ACCUPYS II 1340 GAS PYCNOMETER                                                                                                                                                                                              | 92  |
| 33. Рентгенски дифракциомер „BRUKER D2 PHAZER“™ 3000“                                                                                                                                                                                      | 93  |
| 34. Скенирајући електронски микроскоп (SEM) TABLESCOP<br>MICROSCOPE HITACHI                                                                                                                                                                | 93  |
| 35. Зетаметар, ZM3-D-G meter                                                                                                                                                                                                               | 98  |
| 36. Зетаметар „Malvern Zetasizer Nano Z“                                                                                                                                                                                                   | 98  |
| 37. Спектрофотометар UV-1800 UV VIS                                                                                                                                                                                                        | 100 |
| 38. UV-VIS LAMBDA 25 PERKIN-ELMER, СП Хемија, ПМФ УНИБЛ                                                                                                                                                                                    | 100 |
| 39. FTIR уређај, СП Хемија, ПМФ, УНИБЛ                                                                                                                                                                                                     | 101 |
| 40. Структурна формула, натријум силикат, $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , натријумхексаметафосфат,<br>$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ , натријумпирофосфат $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [93]                                         | 104 |
| 41. Функционална група карбоксилне киселине, натријум олеата и амида                                                                                                                                                                       | 104 |
| 42. Гранулометријски састав лимонитног муља -25 $\mu\text{m}$                                                                                                                                                                              | 109 |
| 43. Гранулометријски састав лимонитног муља и гетита, глине и кварца                                                                                                                                                                       | 110 |
| 44. Гранулометријски састав лимонитног муља, гетита, глине, и кварца након два<br>мљења у млину са дисковима                                                                                                                               | 110 |
| 45. Гранулометријски састав гетита (након два мљења и 2 просијавања на сити<br>-53 $\mu\text{m}$ и ситима -38+25 $\mu\text{m}$ )                                                                                                           | 111 |
| 46. Рентгенска дифракција праха: а) лимонитни муљ, б) гетит, в) кварц, г) глина.                                                                                                                                                           | 114 |



|                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 47. FTIR узорака: а) гетит, б) кварц, в) глина                                                            | 116 |
| 48. Фотографије снимака препарата лимонитног муља добијених SEM анализом.                                 | 118 |
| 49. Фотографије снимака препарата гетита добијених SEM анализом                                           | 118 |
| 50. Фотографије снимака препарата кварца добијених SEM анализом                                           | 119 |
| 51. Фотографије снимака препарата кварца добијених SEM анализом                                           | 120 |
| 52. Зета потенцијал гетита, кварца и глине у функцији рН                                                  | 123 |
| 53. Зета потенцијал гетита у функцији рН у присуству НС, НПФ и НХМФ                                       | 126 |
| 54. Зета потенцијал кварца у функцији рН у присуству НС, НПФ и НХМФ                                       | 127 |
| 55. Зета потенцијал глине у функцији рН у присуству НС, НПФ и НХМФ                                        | 128 |
| 56. Зета потенцијал гетита у функцији рН у присуству НХМФ, полакриламида А100 и полакриламида А100 и НХМФ | 130 |
| 57. Зета потенцијал кварца у функцији рН у присуству НХМФ, полакриламида А100 и полакриламида А100 и НХМФ | 131 |
| 58. Зета потенцијал глине у функцији рН, у присуству НХМФ, полакриламида А100 и полакриламида А100 и НХМФ | 132 |
| 59. Зета потенцијал гетита у функцији рН са НХМФ, са NaOH (две концентрације) и са NaOH и НХМФ            | 134 |
| 60. Зета потенцијал кварца у природном стању, са НХМФ, са NaOH и са NaOH и NHMF                           | 135 |
| 61. Зета потенцијал глине у природном стању, са НХМФ, са NaOH (две концентрације) и са NaOH и НХМФ        | 136 |
| 62. Адсорпцијске криве за различите потрошње флокуланта флокуланта А100                                   | 138 |
| 63. Зависност капацитета адсорпције гетита о времену                                                      | 140 |
| 64. Модел псеудо-првог реда за адсорпцију флокуланта А100 на гетиту                                       | 140 |
| 65. Модел псеудо-другог реда за адсорпцију флокуланта А100 на гетиту                                      | 141 |
| 66. Модел унутарчестичне дифузије за адсорпцију флокуланта А100 на гетиту                                 | 141 |
| 67. Зависност капацитета адсорпције кварца и глине о времену                                              | 142 |
| 68. Модел псеудо-првог реда за адсорпцију флокуланта А100 на кварцу и глини                               | 143 |
| 69. Модел псеудо-другог реда за адсорпцију флокуланта А100 на кварцу и глини                              | 143 |
| 70. Модел унутарчестичне дифузије за адсорпцију флокуланта А100 на кварцу и глини                         | 143 |

|                                                                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 71. UV Натријум олеата                                                                                                                                    | 145 |
| 72. ФТ – Инфрацрвени спектар полиакриламида [118]                                                                                                         | 147 |
| 73. ФТ – Инфрацрвени спектар натријум олеата [119]                                                                                                        | 147 |
| 74. ФТ – Инфрацрвени спектар Fe олеата [120]                                                                                                              | 148 |
| 75. FTIR спектри гетита, и гетита третираног флокулантом A100, pH 4                                                                                       | 148 |
| 76. FTIR спектри гетита и гетита третираног флокулантом A100, pH 7                                                                                        | 148 |
| 77. FTIR спектри гетита и гетита третираног флокулантом A100, pH 10,5                                                                                     | 149 |
| 78. FTIR спектри гетита и гетита третираног натријум олеатом, pH 4                                                                                        | 149 |
| 79. FTIR спектри гетита и гетита третираног натријум олеатом, pH 7                                                                                        | 149 |
| 80. FTIR спектри гетита и гетита третираног натријум олеатом, pH 10,5                                                                                     | 149 |
| 81. FTIR спектри кварца и кварца третираног флокулантом A100 и<br>натријум олеатом, pH 4,5                                                                | 150 |
| 82. FTIR спектри кварца и кварца третираног флокулантом A100 и<br>натријум олеатом, pH 7                                                                  | 150 |
| 83. FTIR спектри кварца и кварца третираног флокулантом A100 и<br>натријум олеатом, pH 10,5                                                               | 151 |
| 84. FTIR спектри глине и глине третиране флокулантом A100 и натријум олеатом,<br>pH 4                                                                     | 151 |
| 85. FTIR спектри глине и глине третиране флокулантом A100 и натријум олеатом,<br>pH 7                                                                     | 151 |
| 86. FTIR спектри глине и глине третиране флокулантом A100 и натријум олеатом,<br>pH 10,5                                                                  | 152 |
| 87. Дијаграм природног таложења а) муљ, б) гетит, в) глина, г) кварц,<br>д) упоредни дијаграм за све узорке, pH 7                                         | 155 |
| 88. Дијаграм утицаја времена кондиционирања на таложење са флокулантом A100:<br>а) муљ, б) гетит, в) глина, г) кварц и д) упоредни дијаграм за све узорке | 157 |
| 89. Утицај дисперзаната на таложење узорака муља, гетита, лимонита и глине<br>а) НХМФ, б) НПФ, ц) НС                                                      | 159 |
| 90. Утицај дисперзаната НХМФ, НПФ и НС на таложење узорака а) муљ, б) гетит,<br>ц) кварц и д) глина                                                       | 160 |
| 91. Утицај флокуланта A100 и дисперзаната НХМФ и НС на таложење узорака                                                                                   |     |

|                                                                                                                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| а) муља, б) гетита, ц) кварца и д) глине                                                                                                                       | 161 |
| 92. Зависност масеног дијела флокулираног талога гетита, кварца и глине М(%) од рН (10“)                                                                       | 162 |
| 93. Зависност масеног дијела флокулираног талога гетита, кварца и глине М(%) од рН(20“)                                                                        | 163 |
| 94. Зависност масеног дијела флокулираног талога гетита, кварца и глине М (%) од рН(30“)                                                                       | 164 |
| 95. Зависност масеног дијела флокулираног талога гетита, кварца и глине М (%) од рН, при потрошњи а)100 g/t NaOl ;б) 150 g/t NaOl; в) 250 g/t NaOl             | 164 |
| 96. Зависност масеног дијела флокулираног талога гетита, кварца и глине М (%) од рН, при потрошњи а)250 g/t NaOl;б) 500 g/t NaOl; в) 1000 g/t NaOl             | 165 |
| 97. Зависност масеног дијела флокулираног талога М (%) од рН при потрошњи 250 g/t NaOl; а) гетит; б) кварц; ц) глина                                           | 166 |
| 98. Зависност висине талога од времена таложења гетита при потрошњи а) 100 g/t NaOl; б) 150 g/t NaOl; в) 250g/t NaOl                                           | 167 |
| 99. Зависност висине талога од времена таложења кварца при потрошњи а) 100 g/t NaOl; б) 150 g/t NaOl;в) 250g/t NaOl                                            | 168 |
| 100. Зависност висине талога од времена таложења глине при потрошњи а) 100 g/t NaO ;б) 150 g/t Na-Ol;в) 250g/t NaOl                                            | 169 |
| 101. Зависност висине талога од времена таложења гетита при потрошњи 250 g/t NaOl и а) 50 g/t NHMF; б) 200 g/t NHMF                                            | 169 |
| 102. Зависност висине талога од времена таложења кварца при потрошњи 250 g/t NaOl и а)50 g/t NHMF; б) 200 g/t NHMF                                             | 170 |
| 103. Зависност висине талога од времена таложења кварца при потрошњи 250 g/t NaOl и а) 50 g/t NHMF; б) 200 g/t NHMF                                            | 170 |
| 104. Узорак гетита, таложење на рН 10,5, потрошња NaOl 250 g/t                                                                                                 | 172 |
| 105. Шематски приказ адсорпције хетерополарног ањјонски и катјонски активног једињења, у монослоју и двослоју на позитивно и негативно наелектрисаној површини | 175 |
| 106. Приказ адсорпције са усправним и полеглим полимером [25]                                                                                                  | 175 |
| 107. Шематски приказ механизма флокулације полимерима [122]                                                                                                    | 177 |



## СПИСАК ТАБЕЛА

|                                                                                                          |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Брзине таложења честица густине $2,65 \text{ g/cm}^3$ у води на температури $10^\circ\text{C}$        | 10  |
| 2. Константе равнотеже за врсте олеата у воденом раствору                                                | 39  |
| 3. Називи и потрошња дисперзаната                                                                        | 103 |
| 4. Називи и потрошња флокуланата                                                                         | 105 |
| 5. Садржај влаге узорака                                                                                 | 107 |
| 6. Густина узорака                                                                                       | 107 |
| 7. Табела гранулометријског састава лимонитног муља $-25 \mu\text{m}$                                    | 108 |
| 8. Хемијски састав лимонитног муља по класама крупноће                                                   | 108 |
| 9. Хемијска анализа гетита, глине, лимонитног муља и кварца                                              | 111 |
| 10. Квантитативна анализа узорака лимонитног муља, гетита, кварца и глине.                               | 114 |
| 11. Идентификовани квалитативни и полуквантитативни минерални састав узорака добијених FTIR испитивањима | 116 |
| 12. Кинетички параметри за адсорпцију флокуланта A100 на природном гетиту                                | 141 |
| 13. Кинетички параметри за адсорпцију флокуланта A100 на природном кварцу и глини                        | 144 |
| 14. Таласна дужина (FTIR спектар) карактеристичног пика мјерења и мјерења из литературе                  | 146 |
| 15. Таласне дужине (FTIR спектар) узорака кориштених у испитивањима                                      | 146 |

## ПРЕГЛЕД СКРАЋЕНИЦА

|         |                                                                                                              |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ДЕС     | Двојни електрични слој                                                                                       |
| PDAC    | Поли-диалил-диметиламонијум хлорид                                                                           |
| EPI-DMA | Епихлорохидрин-диметиламин                                                                                   |
| XRPD    | Рендгенска дифракција на праху                                                                               |
| FTIR    | Инфрацрвена спектроскопија                                                                                   |
| SEM-EDS | Скенирајуће електронске микроскопије-енергетски дисперзивна спектроскопија X-зрацима                         |
| ПАМ     | Полиакриламид                                                                                                |
| NaOl    | Натријум олеат                                                                                               |
| NaOH    | Натријум хидроксид                                                                                           |
| HCl     | Хлороводонична киселина                                                                                      |
| НХМФ    | Натријум хексаметафосфат, $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$                                               |
| НПФ     | Натријум пирофосфат $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$                                                        |
| НС      | Натријум силикат, $\text{Na}_2\text{SiO}_3$                                                                  |
| Ч:Т     | Чврсто:течно                                                                                                 |
| ИЕТ     | Изоелектрична тачка                                                                                          |
| ТДКПМ   | Таласна дужина карактеристичног пика мјерења ( $\text{cm}^{-1}$ )                                            |
| ТДКПЛ   | Таласна дужина карактеристичног пика из литературе ( $\text{cm}^{-1}$ )                                      |
| ТДПУСР  | Таласна дужина пика узорака синтетизованих у овој докторској дисертацији ( $\text{cm}^{-1}$ )                |
| ТДПУСРП | Таласна дужина пика узорака синтетизованих у овој докторској дисертацији полиакриламида ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
| ТДПУСРО | Таласна дужина пика узорака синтетизованих у овој докторској дисертацији NaOl ( $\text{cm}^{-1}$ )           |

**О П Ш Т И   Д И О**

**Ментор:** др Надежда Ћалић, редовни професор, емеритус, Рударски факултет, Универзитет у Бањој Луци

**Ко-ментор:** др Милена Костовић, редовни професор, Рударско-геолошки факултет, Универзитет у Београду

**Наслов докторске дисертације:** МЕХАНИЗАМ ФЛОКУЛАЦИЈЕ ЛИМОНИТА ДЈЕЛОВАЊЕМ ПОВРШИНСКИ АКТИВНИХ ЈЕДИЊЕЊА, НАТРИЈУМ ОЛЕАТА И ПОЛИАКРИЛАМИДА

**Резиме:**

Посљедњих неколико деценија, у припреми минералних сировина врше се опсежна и разноврсна испитивања у области флотацијске, гравитацијске и магнетне концентрације са циљем да се створе услови за ефикаснију концентрацију најситнијих класа крупноће. Такође, ту значајно мјесто заузимају испитивања у области флокулације и нарочито селективне флокулације.

Иако су још увијек доминантне релативно богате руде једноставног минералног састава из којих се једноставним поступцима гравитацијске и магнетске концентрације могу добити концентрати високог квалитета, потражња за минералним производима се стално повећава а потреба за експлоатацијом руде нижег квалитета постаје све већа. Експлоатацијом руда нижег квалитета и сложенијих структурно-текстурних карактеристика и њиховим уситњавањем и класирањем долази до стварања велике количине најситнијих класа руде које се тренутно одбацују јер технике за добијање корисних производа нису довољно адекватне. Депоновање овог материјала на одлагалиштима деградира животну средину и угрожава плодно земљиште.

Предмет истраживања у овој докторској дисертацији, једним дијелом је потврђивање могућности примјене поступка селективне флокулације лимонита испитивањем утицаја рН вриједности, врсте и концентрације дисперзанта и врсте и концентрације флокуланта на флокулацију узорака реалних минерала: гетита, илита и кварца, и другим дијелом



истраживања механизма флокулације лимонита (гетита) дјеловањем површински активних једињења, натријум олеата и полиакриламида.

Циљ истраживања у овој докторској дисертацији непосредно проистиче из предмета истраживања, односно утврђивања услова за селективно дјеловање флокуланта на лимонит (гетит) и механизма флокулације лимонита (гетита) дјеловањем флокуланата, полиакриламида и натријум олеата, који се примјењује као колектор многих оксидних металичних минерала у флотацијској концентрацији. Непосредни циљ ове докторске дисертације је утврђивање механизма флокулације лимонита (гетита) у условима када се остварују најповољнији услови за селективну флокулацију честица лимонита у односу на флокулацију, утврђивање честица јаловине: кварца и илита и то дјеловањем површински активних једињења натријум олеата, најпознатијег колектора за селективно флотирање минерала гвожђа и полиакриламида, који припада групи модерних највише испитиваних флокуланата минерала гвожђа.

Оптимизацијом услова селективне флокулације, строго се водило рачуна о одрживости процеса узимајући у обзир и еколошки аспект, што је посебно важно за заштиту животне средине.

Утврђивањем механизма флокулације лимонита коришћењем савремених метода испитивања адсорпције реагенса на површини минерала, које нису у оваквим испитивањима до сада коришћене остварио се научни допринос ове докторске дисертације. У експерименталном дијелу ове докторске дисертације обављена су експериментална испитивања у циљу утврђивања механизма флокулације гетита дјеловањем површински активних једињења, натријум олеата и полиакриламида.

Експерименталним испитивањима и литературним подацима се утврдила предност и недостатак поступака флокулације хидрофобним реагенсима. Као резултат докторске дисертације дат је допринос општим познатим законитостима селективне флокулације.

**КЉУЧНЕ РИЈЕЧИ:**

Лимонит (гетит), муљ, механизам флокулације, адсорпција, реагенси.

**НАУЧНА ОБЛАСТ:**

Инжењерство и технологија

**НАУЧНО ПОЉЕ:**

Инжењерство животне средине

**УЖА НАУЧНА ОБЛАСТ:**

Припрема минералних сировина

**КЛАСИФИКАЦИОНА ОЗНАКА ЗА ДАТУ ОБЛАСТ ПРЕМА CERIF ШИФРАРНИКУ:**

T 340, Рударство

**ТИП ОДАБРАНЕ ЛИЦЕНЦЕ КРЕАТИВНЕ ЗАЈЕДНИЦЕ (CREATIVE COMMONS)**

Ауторство - Некомерцијално - дијелити под истим условима

**Mentor:** PhD. Nadežda Čalić, emeritus, Faculty of Mining, University of Banja Luka

**Co-Mentor:** PhD. Milena Kostović, Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade

**Title of doctoral dissertation:** THE MECHANISM OF LIMONITE FLOCCULATION THROUGH ACTION OF SURFACE - ACTIVE COMPOUNDS, SODIUM OLEATE AND POLYACRYLAMIDE

**Summary:**

In the last few decades, extensive and diverse tests in the field of flotation, gravity and magnetic concentration have been performed in the preparation of mineral raw materials, with the aim of creating conditions for more efficient concentration of the smallest size classes. Also, research in the field of flocculation and especially selective flocculation occupies an important place here.

Although relatively rich ores of simple mineral composition are still dominant, from which high quality concentrates can be obtained by simple gravitational and magnetic concentration processes, the demand for mineral products is constantly increasing and the need for lower quality ore is growing. The exploitation of lower quality ores and more complex structural and textural characteristics and their crushing and grading creates a large amount of the smallest classes of ore that are currently discarded because the techniques for obtaining useful products are not adequate. Disposal of this material in landfills degrades the environment and endangers fertile land.

The subject of research in this doctoral dissertation is partly to confirm the possibility of applying the procedure of selective flocculation of limonite by examining the influence of pH value, type and concentration of dispersant and type and concentration of flocculant on flocculation of samples of real minerals: goethite, illite and quartz by the action of surfactants, sodium oleate and polyacrylamide and another part, the research on the mechanism of flocculation of limonite (getite) by the action of surfactants, sodium oleate and polyacrylamide.

The aim of the research in this doctoral dissertation is directly derived from the subject of research, is determining the conditions for selective action of flocculants on limonite (getite) and the mechanism of flocculation of limonite (getite) by flocculants, polyacrylamide and sodium oleate, which is used as a collector of many oxide metal minerals in flotation concentration. The immediate

goal of this doctoral dissertation is to determine the mechanism of flocculation of limonite (goethite) in conditions when the most favorable conditions for selective flocculation of limonite particles in relation to flocculation, determination of tailings particles: quartz and illite flotation of iron minerals and polyacrylamides, which belongs to the group of modern most tested iron mineral flocculants.

By optimizing the conditions of selective flocculation, the sustainability of the process was strictly taken into account, taking into account the environmental aspect, which is especially important for environmental protection.

The scientific contribution of this doctoral dissertation was achieved by determining the mechanism of limonite flocculation using modern methods of testing the adsorption of reagents on the surface of minerals, which have not been used in such tests so far. In the experimental part of this doctoral dissertation, experimental tests were performed in order to determine the mechanism of flocculation of goethite by the action of surfactants, sodium oleate and polyacrylamide.

Experimental tests and literature data have established the advantage and disadvantage of flocculation procedures with hydrophobic reagents. As a result of the doctoral dissertation, a contribution was made to the generally known laws of selective flocculation.

**KEY WORDS:**

Limonite (goethite), sludge, flocculation mechanism, adsorption, reagents.

**SCIENTIFIC AREA:**

Engineering and Technology

**SCIENTIFIC FIELD:**

Environmental Engineering

**NARROW SCIENTIFIC FIELD:**

Mineral Processing

**CLASSIFICATION MARK FOR A GIVEN AREA ACCORDING TO THE CERIF CODE:**

T 340, Mining

**TYPE OF SELECTED CREATIVE COMMONS LICENSE**

Authorship - Non-commercial - shared under the same conditions

**УНИВЕРЗИТЕТ У БАЊОЈ ЛУЦИ**  
**ПОДАЦИ О АУТОРУ ОДБРАЊЕНЕ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ**

|                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                   |
|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Име и презиме аутора дисертације                                     | Љиљана Танкосић                                                                                                                                                                                                                   |
| Датум, мјесто и држава рођења аутора                                 | 17.11.1969., Босна и Херцеговина                                                                                                                                                                                                  |
| Назив завршеног факултета аутора и година дипломирања                | Универзитет у Београду<br>Рударско-геолошки факултет, 1996.                                                                                                                                                                       |
| Датум одбране магистарског рада аутора                               | 26.11.2012.                                                                                                                                                                                                                       |
| Наслов магистарског рада аутора                                      | „Могућност концентрације лимонита из муља селективном флокулацијом и одмуљивањем“                                                                                                                                                 |
| Академска титула коју је аутор стекао одбраном магистарског рада     | Магистар техничких наука из области Припреме минералних сировина                                                                                                                                                                  |
| Академска титула коју је аутор стекао одбраном докторске дисертације | Доктор наука из рударства                                                                                                                                                                                                         |
| Назив факултета на коме је докторска дисертација одбрањена           | Универзитет у Бањој Луци<br>Рударски факултет                                                                                                                                                                                     |
| Назив докторске дисертације и датум одбране                          | „Механизам флокулације лимонита дјеловањем површински активних једињења, натријум олеата и полиакриламида“                                                                                                                        |
| Научна област дисертације према CERIF шифрарнику                     | Т 430, Рударство                                                                                                                                                                                                                  |
| Имена ментора и чланова комисије за одбрану докторске дисертације    | др Надежда Ћалић, ред. проф., емеритус, ментор<br>др Милена Костовић, ред. проф., ко-ментор<br>др Свјетлана Средић, ванред. проф., предсједник<br>др Алексеј Милошевић, ванред. проф., члан<br>др Предраг Лазић, ред. проф., члан |

У Бањој Луци, дана \_\_\_\_\_

Декан  
др Владимир Малбашић, ред. проф.  
\_\_\_\_\_

:

*Супругу Владимиру, кћерки Марији и сину Луки с љубављу*

*Ова докторска дисертација представља круну мог професионалног и личног развоја и због тога желим да изразим захвалност:*

- *мом изузетном ментору, др Надежди Ћалић, редовном професору и емеритусу Бањалучког Универзитета, на посвећености, залагању, знању и искуству без чије улоге, ове докторске дисертације не би ни било. Подришка и савјети током конципирања, реализације експерименталног рада и писања за мене су били од непроцењиве вриједности,*
- *др Милени Костовић, редовном професору и др Свјетлани Средић, ванредном професору на корисним савјетима, сугестијама и подршци приликом израде дисертације,*
- *проф. др Алексеју Милошевићу на помоћи у виду корисних сугестија,*
- *компанији ArcelorMittal Приједор за помоћ приликом добијања узорака и анализа,*
- *Истраживачком центру, Global Research and Development, Mining and Mineral Processing ArcelorMittal, Maizières-lès-Metz у Француској, и посебно професору др Armando Corrêa de Araújo, за огроман допринос приликом истраживања,*
- *ИТНМС - Београд, гдје су на основу захтјева (број: 21/1.222/21) Рударског факултета у Приједору, изведена обимна експериментална испитивања површинских особина (зета потенцијала) узорака (гетита, кварца и глине) у лабораторијама Центра за Припрему минералних сировина (ПМС), под руководством (менторством) шефа Центра за ПМС др Радуловић Драгана, вишег научног сарадника,*
- *проф. др Сузани Готовац Атлагић, Лабораторија СП Хемија, ПМФ УНИБЛ, за савјете и помоћ приликом извођења експерименталних испитивања,*
- *породици чије постојање је мој путоказ, на моралној подршци и стрпљењу и*
- *свима који су на неки начин помогли и учествовали у раду, савјетима, подршком и љубазношћу.*



## САДРЖАЈ

### ОПШТИ ДИО

|                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. УВОД                                                                                                                        | 1  |
| 2. МУЉЕВИ                                                                                                                      | 7  |
| 2.1. Опште карактеристике муљева                                                                                               | 9  |
| 2.2. Третирање минералних муљева                                                                                               | 11 |
| 2.3. Дисперзни системи                                                                                                         | 13 |
| 2.4. Дестабилизација дисперзних система                                                                                        | 15 |
| 3. ФЕНОМЕНИ НА ГРАНИЦАМА ФАЗА                                                                                                  | 18 |
| 3.1. Електричне појаве на граници фаза                                                                                         | 19 |
| 3.2. Формирање двојног електричног слоја                                                                                       | 20 |
| 4. АДСОРПЦИЈА                                                                                                                  | 23 |
| 3.1. Адсорпција јона или молекула на површини честица                                                                          | 27 |
| 5. ФЛОКУЛАЦИЈА                                                                                                                 | 31 |
| 5.1. Стадијуми процеса флокулације                                                                                             | 32 |
| 5.2. Коагуланти и флокуланти                                                                                                   | 35 |
| 5.2.1. Натријум олеат                                                                                                          | 37 |
| 5.2.2. Полиакриламиди                                                                                                          | 41 |
| 5.3. Механизам флокулације                                                                                                     | 43 |
| 5.4. Селективна флокулација                                                                                                    | 51 |
| 6. ПРИКАЗ ИСТРАЖИВАЊА И ПРИМЈЕНЕ СЕЛЕКТИВНЕ<br>ФЛОКУЛАЦИЈЕ У ПРИПРЕМИ МИНЕРАЛНИХ СИРОВИНА                                      | 56 |
| 6.1. Приказ истраживања феномена и утицајних параметара<br>у поступку селективне флокулације                                   | 56 |
| 6.1.1. Фазе процеса флокулације                                                                                                | 57 |
| 6.1.1.1. Фактори који утичу на селективну флокулацију                                                                          | 58 |
| 6.2. Приказ истраживања феномена и утицајних параметара<br>селективне флокулације оксидних минерала гвожђа и<br>минерала глине | 66 |
| 6.3. Приказ истраживања примјењених поступака                                                                                  |    |

|                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------|-----|
| селективне флокулације                                                   | 69  |
| 6.4. Примјена селективне флокулације руда гвожђа у пракси                | 82  |
| ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДИО                                                      |     |
| 7. УВОД                                                                  | 86  |
| 7.1. МЕТОДЕ ИСПИТИВАЊА И МАТЕРИЈАЛИ                                      | 89  |
| 7.1.1. Методе испитивања                                                 | 89  |
| 7.1.1.1. Методе испитивања узорака за испитивање                         | 90  |
| 7.1.1.1.1. Одређивање влаге узорака                                      | 91  |
| 7.1.1.1.2. Одређивање густине узорака                                    | 92  |
| 7.1.1.1.3. Хемијски састав узорака                                       | 92  |
| 7.1.1.1.4. Одређивање минералног састава узорака                         | 92  |
| 7.2. МЕТОДЕ ИСПИТИВАЊА ФЛОКУЛАЦИЈЕ                                       | 94  |
| 7.2.1. Методе испитивања адсорпције реагенаса                            | 95  |
| 7.2.1.1. Методе испитивања наелектрисања површине минерала               | 95  |
| 7.2.1.2. Спектроскопске методе испитивања (UV/VIS и FTIR)                | 98  |
| 7.3. МАТЕРИЈАЛИ ЗА ИСПИТИВАЊА                                            | 102 |
| 7.3.1. Узорци за испитивања                                              | 102 |
| 7.3.2. Реагенси за флокулацију                                           | 102 |
| 7.3.2.1. Регулатори рН                                                   | 103 |
| 7.3.2.2. Дисперзанти                                                     | 103 |
| 7.3.2.3. Флокуланти                                                      | 104 |
| 7.3.2.4. Процедура извођења опита таложења                               | 105 |
| 7.3.2.5. Процедура извођења опита таложења са дисперзантом               | 105 |
| 7.3.2.6. Процедура извођења опита таложења са дисперзантом и флокулантом | 106 |
| 7.4. ПРИКАЗ И ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА ИСПИТИВАЊА                             | 107 |
| 7.4.1. Приказ и дискусија резултата испитивања узорака за испитивања     | 107 |
| 7.4.2. Резултати испитивања хемијског састава узорака                    | 111 |
| 7.4.3. Резултати испитивања минералног састава узорака                   |     |

|                                                      |     |
|------------------------------------------------------|-----|
| рентгенском дифракцијом на праху                     | 112 |
| 7.4.4. Резултати снимања минерала инфрацрвеном       |     |
| спектроскопијом са Фуријеовом трансформацијом (FTIR) | 115 |
| 7.4.5. Резултати испитивања SEM/EDS анализом         | 117 |
| 7.5. ПРИКАЗ И ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА ОДРЕЂИВАЊА         |     |
| ЕЛЕКТРОКИНЕТИЧКОГ ПОТЕНЦИЈАЛА МИНЕРАЛА И             |     |
| АДСОРПЦИЈЕ РЕАГЕНАСА                                 | 122 |
| 7.5.1. Приказ и дискусија резултата одређивања       |     |
| електрокинетичког потенцијала минерала               | 122 |
| 7.5.2. Приказ и дискусија резултата испитивања       |     |
| адсорпције полиакриламида на површинама гетита,      |     |
| кварца и глине                                       | 136 |
| 7.5.3. Испитивања адсорпције полиакрилариламида на   |     |
| површинама минерала UV/VIS спектрофотометријом       | 137 |
| 7.5.4. Одређивање адсорпције флокуланта A100 и NaOH  |     |
| на површини минерала FTIR спектроскопијом            | 145 |
| 7.6. ПРИКАЗ И ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА ТАЛОЖЕЊА           |     |
| МИНЕРАЛА                                             | 153 |
| 7.7. МЕХАНИЗАМ ФЛОКУЛАЦИЈЕ ГЕТИТА ДЈЕЛОВАЊЕМ         |     |
| ПОЛИАКРИЛАМИДА И НАТРИЈУМ ОЛЕАТА                     | 173 |
| 8. ЗАКЉУЧАК                                          | 182 |
| 9. ЛИТЕРАТУРА                                        | 186 |

## СПИСАК СЛИКА

|                                                                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Шематски приказ привлачних и одбојних сила између две истоимено наелектрисане честице [22]                   | 16 |
| 2. Конфигурција молекула воде и водоникова веза између молекула воде [16]                                       | 18 |
| 3. Шематски приказ хидратације и адсорпције воде на површини гетита                                             | 19 |
| 4. Електростатичка адсорпција анјона на површини позитивно наелектрисане честице [26]                           | 20 |
| 5. Структура двојног електричног слоја на равној и сферичној површини [27]                                      | 22 |
| 6. Водонична веза у димеру карбоксилних киселина [38]                                                           | 29 |
| 7. Водонична веза у димеру амида [39]                                                                           | 29 |
| 8. Шематски приказ раста флокула у раствору полиакриламида                                                      | 35 |
| 9. Шематски приказ флокулација помоћу макромолекула полимера (флокуланта) [22]                                  | 35 |
| 10. Структурна формула олеинске киселине и Me (натријум или калијум) –олеата [18]                               | 38 |
| 11. Структурна формула олеата или олеинске киселине по уредби комисије (ЕУ) [42]                                | 38 |
| 12. Зависност форме олеата у функцији рН, при концентрацији $1 \times 10^{-2}$ mol/l [43]                       | 40 |
| 13. Активирање кварца јонима калцијума за адсорпцију јона олеата [44]                                           | 40 |
| 14. Дијаграм зависности јонско-молекуларног облика калцијума од рН [43]                                         | 41 |
| 15. Приказ моно и двослојне адсорпције хетерополарних јона и образовања мицеле [18, 25]                         | 41 |
| 16. Структура акриламидног а) мономера и б) полимера [45]                                                       | 42 |
| 17. Шематски приказ флокулације полиакриламидом а) мозаични механизам, б) механизам преко мостова [46]          | 46 |
| 18. Механизам флокулације адсорпцијом јона а), преципитацијом б) и мозаични механизам (patch mechanism) в) [25] | 48 |
| 19. Синергетско дјеловање два флокуланта [25]                                                                   | 49 |
| 20. Стадијуми флокулације [25]                                                                                  | 51 |
| 21. Фазе флокулације [51]                                                                                       | 58 |
| 22. Утицај рН на структуру полиакриламида (алуминијум-вода) [54]                                                | 60 |

|                                                                                                                                                                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 23. Утицај крупноће честица на флокулацију апатита [56]                                                                                                                                                                                    | 60  |
| 24. Ефекат температуре полиакриламида на адсорпцију хематита [52]                                                                                                                                                                          | 62  |
| 25. Релативне величине полимерних молекула и честица,<br>(а) молекул полимера је много мањи од честица, (б) Молекул полимера<br>је еквивалентне величине честици, (в) Величина молекула полимера<br>је много већа од величине честица [67] | 63  |
| 26. Дробилица „RETSCH“ BB200                                                                                                                                                                                                               | 90  |
| 27. Млин „ROCKLAB SRM RING MILL“, MANUAL                                                                                                                                                                                                   | 90  |
| 28. Хомогенизатор BTPRS                                                                                                                                                                                                                    | 90  |
| 29. Циклосајзер „CYCLOSIZER M16 MASTERSIZMARC TECHNOLOGIES“                                                                                                                                                                                | 91  |
| 30. Уређај за дистрибуцију „MALVERN MASTERSIZER“ 2000-Dry and Wet                                                                                                                                                                          | 91  |
| 31. Сушница Drying oven FD 240 ERIEL                                                                                                                                                                                                       | 92  |
| 32. Микрометар ACCUPYS II 1340 GAS PYCNOMETER                                                                                                                                                                                              | 92  |
| 33. Рентгенски дифракциомер „BRUKER D2 PHAZER“™ 3000“                                                                                                                                                                                      | 93  |
| 34. Скенирајући електронски микроскоп (SEM) TABLESCOP<br>MICROSCOPE HITACHI                                                                                                                                                                | 93  |
| 35. Зетаметар, ZM3-D-G meter                                                                                                                                                                                                               | 98  |
| 36. Зетаметар „Malvern Zetasizer Nano Z“                                                                                                                                                                                                   | 98  |
| 37. Спектрофотометар UV-1800 UV VIS                                                                                                                                                                                                        | 100 |
| 38. UV-VIS LAMBDA 25 PERKIN-ELMER, СП Хемија, ПМФ УНИБЛ                                                                                                                                                                                    | 100 |
| 39. FTIR уређај, СП Хемија, ПМФ, УНИБЛ                                                                                                                                                                                                     | 101 |
| 40. Структурна формула, натријум силикат, $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , натријумхексаметафосфат,<br>$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ , натријумпирофосфат $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [93]                                         | 104 |
| 41. Функционална група карбоксилне киселине, натријум олеата и амида                                                                                                                                                                       | 104 |
| 42. Гранулометријски састав лимонитног муља -25 $\mu\text{m}$                                                                                                                                                                              | 109 |
| 43. Гранулометријски састав лимонитног муља и гетита, глине и кварца                                                                                                                                                                       | 110 |
| 44. Гранулометријски састав лимонитног муља, гетита, глине, и кварца након два<br>мљења у млину са дисковима                                                                                                                               | 110 |
| 45. Гранулометријски састав гетита (након два мљења и 2 просијавања на сити<br>-53 $\mu\text{m}$ и ситима -38+25 $\mu\text{m}$ )                                                                                                           | 111 |
| 46. Рентгенска дифракција праха: а) лимонитни муљ, б) гетит, в) кварц, г) глина.                                                                                                                                                           | 114 |

|                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 47. FTIR узорака: а) гетит, б) кварц, в) глина                                                            | 116 |
| 48. Фотографије снимака препарата лимонитног муља добијених SEM анализом.                                 | 118 |
| 49. Фотографије снимака препарата гетита добијених SEM анализом                                           | 118 |
| 50. Фотографије снимака препарата кварца добијених SEM анализом                                           | 119 |
| 51. Фотографије снимака препарата кварца добијених SEM анализом                                           | 120 |
| 52. Зета потенцијал гетита, кварца и глине у функцији рН                                                  | 123 |
| 53. Зета потенцијал гетита у функцији рН у присуству НС, НПФ и НХМФ                                       | 126 |
| 54. Зета потенцијал кварца у функцији рН у присуству НС, НПФ и НХМФ                                       | 127 |
| 55. Зета потенцијал глине у функцији рН у присуству НС, НПФ и НХМФ                                        | 128 |
| 56. Зета потенцијал гетита у функцији рН у присуству НХМФ, полакриламида А100 и полакриламида А100 и НХМФ | 130 |
| 57. Зета потенцијал кварца у функцији рН у присуству НХМФ, полакриламида А100 и полакриламида А100 и НХМФ | 131 |
| 58. Зета потенцијал глине у функцији рН, у присуству НХМФ, полакриламида А100 и полакриламида А100 и НХМФ | 132 |
| 59. Зета потенцијал гетита у функцији рН са НХМФ, са NaOH (две концентрације) и са NaOH и НХМФ            | 134 |
| 60. Зета потенцијал кварца у природном стању, са НХМФ, са NaOH и са NaOH и NHMF                           | 135 |
| 61. Зета потенцијал глине у природном стању, са НХМФ, са NaOH (две концентрације) и са NaOH и НХМФ        | 136 |
| 62. Адсорпцијске криве за различите потрошње флокуланта флокуланта А100                                   | 138 |
| 63. Зависност капацитета адсорпције гетита о времену                                                      | 140 |
| 64. Модел псеудо-првог реда за адсорпцију флокуланта А100 на гетиту                                       | 140 |
| 65. Модел псеудо-другог реда за адсорпцију флокуланта А100 на гетиту                                      | 141 |
| 66. Модел унутарчестичне дифузије за адсорпцију флокуланта А100 на гетиту                                 | 141 |
| 67. Зависност капацитета адсорпције кварца и глине о времену                                              | 142 |
| 68. Модел псеудо-првог реда за адсорпцију флокуланта А100 на кварцу и глини                               | 143 |
| 69. Модел псеудо-другог реда за адсорпцију флокуланта А100 на кварцу и глини                              | 143 |
| 70. Модел унутарчестичне дифузије за адсорпцију флокуланта А100 на кварцу и глини                         | 143 |

|                                                                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 71. UV Натријум олеата                                                                                                                                    | 145 |
| 72. ФТ – Инфрацрвени спектар полиакриламида [118]                                                                                                         | 147 |
| 73. ФТ – Инфрацрвени спектар натријум олеата [119]                                                                                                        | 147 |
| 74. ФТ – Инфрацрвени спектар Fe олеата [120]                                                                                                              | 148 |
| 75. FTIR спектри гетита, и гетита третираног флокулантом A100, pH 4                                                                                       | 148 |
| 76. FTIR спектри гетита и гетита третираног флокулантом A100, pH 7                                                                                        | 148 |
| 77. FTIR спектри гетита и гетита третираног флокулантом A100, pH 10,5                                                                                     | 149 |
| 78. FTIR спектри гетита и гетита третираног натријум олеатом, pH 4                                                                                        | 149 |
| 79. FTIR спектри гетита и гетита третираног натријум олеатом, pH 7                                                                                        | 149 |
| 80. FTIR спектри гетита и гетита третираног натријум олеатом, pH 10,5                                                                                     | 149 |
| 81. FTIR спектри кварца и кварца третираног флокулантом A100 и<br>натријум олеатом, pH 4,5                                                                | 150 |
| 82. FTIR спектри кварца и кварца третираног флокулантом A100 и<br>натријум олеатом, pH 7                                                                  | 150 |
| 83. FTIR спектри кварца и кварца третираног флокулантом A100 и<br>натријум олеатом, pH 10,5                                                               | 151 |
| 84. FTIR спектри глине и глине третиране флокулантом A100 и натријум олеатом,<br>pH 4                                                                     | 151 |
| 85. FTIR спектри глине и глине третиране флокулантом A100 и натријум олеатом,<br>pH 7                                                                     | 151 |
| 86. FTIR спектри глине и глине третиране флокулантом A100 и натријум олеатом,<br>pH 10,5                                                                  | 152 |
| 87. Дијаграм природног таложења а) муљ, б) гетит, в) глина, г) кварц,<br>д) упоредни дијаграм за све узорке, pH 7                                         | 155 |
| 88. Дијаграм утицаја времена кондиционирања на таложење са флокулантом A100:<br>а) муљ, б) гетит, в) глина, г) кварц и д) упоредни дијаграм за све узорке | 157 |
| 89. Утицај дисперзаната на таложење узорака муља, гетита, лимонита и глине<br>а) НХМФ, б) НПФ, ц) НС                                                      | 159 |
| 90. Утицај дисперзаната НХМФ, НПФ и НС на таложење узорака а) муљ, б) гетит,<br>ц) кварц и д) глина                                                       | 160 |
| 91. Утицај флокуланта A100 и дисперзаната НХМФ и НС на таложење узорака                                                                                   |     |

|                                                                                                                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| а) муља, б) гетита, ц) кварца и д) глине                                                                                                                       | 161 |
| 92. Зависност масеног дијела флокулираног талога гетита, кварца и глине М(%) од рН (10“)                                                                       | 162 |
| 93. Зависност масеног дијела флокулираног талога гетита, кварца и глине М(%) од рН(20“)                                                                        | 163 |
| 94. Зависност масеног дијела флокулираног талога гетита, кварца и глине М (%) од рН(30“)                                                                       | 164 |
| 95. Зависност масеног дијела флокулираног талога гетита, кварца и глине М (%) од рН, при потрошњи а)100 g/t NaOl ;б) 150 g/t NaOl; в) 250 g/t NaOl             | 164 |
| 96. Зависност масеног дијела флокулираног талога гетита, кварца и глине М (%) од рН, при потрошњи а)250 g/t NaOl;б) 500 g/t NaOl; в) 1000 g/t NaOl             | 165 |
| 97. Зависност масеног дијела флокулираног талога М (%) од рН при потрошњи 250 g/t NaOl; а) гетит; б) кварц; ц) глина                                           | 166 |
| 98. Зависност висине талога од времена таложења гетита при потрошњи а) 100 g/t NaOl; б) 150 g/t NaOl; в) 250g/t NaOl                                           | 167 |
| 99. Зависност висине талога од времена таложења кварца при потрошњи а) 100 g/t NaOl; б) 150 g/t NaOl;в) 250g/t NaOl                                            | 168 |
| 100. Зависност висине талога од времена таложења глине при потрошњи а) 100 g/t NaO ;б) 150 g/t Na-Ol;в) 250g/t NaOl                                            | 169 |
| 101. Зависност висине талога од времена таложења гетита при потрошњи 250 g/t NaOl и а) 50 g/t NHMF; б) 200 g/t NHMF                                            | 169 |
| 102. Зависност висине талога од времена таложења кварца при потрошњи 250 g/t NaOl и а)50 g/t NHMF; б) 200 g/t NHMF                                             | 170 |
| 103. Зависност висине талога од времена таложења кварца при потрошњи 250 g/t NaOl и а) 50 g/t NHMF; б) 200 g/t NHMF                                            | 170 |
| 104. Узорак гетита, таложење на рН 10,5, потрошња NaOl 250 g/t                                                                                                 | 172 |
| 105. Шематски приказ адсорпције хетерополарног ањјонски и катјонски активног једињења, у монослоју и двослоју на позитивно и негативно наелектрисаној површини | 175 |
| 106. Приказ адсорпције са усправним и полеглим полимером [25]                                                                                                  | 175 |
| 107. Шематски приказ механизма флокулације полимерима [122]                                                                                                    | 177 |





## СПИСАК ТАБЕЛА

|                                                                                                          |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Брзине таложења честица густине $2,65 \text{ g/cm}^3$ у води на температури $10^\circ\text{C}$        | 10  |
| 2. Константе равнотеже за врсте олеата у воденом раствору                                                | 39  |
| 3. Називи и потрошња дисперзаната                                                                        | 103 |
| 4. Називи и потрошња флокуланата                                                                         | 105 |
| 5. Садржај влаге узорака                                                                                 | 107 |
| 6. Густина узорака                                                                                       | 107 |
| 7. Табела гранулометријског састава лимонитног муља $-25 \mu\text{m}$                                    | 108 |
| 8. Хемијски састав лимонитног муља по класама крупноће                                                   | 108 |
| 9. Хемијска анализа гетита, глине, лимонитног муља и кварца                                              | 111 |
| 10. Квантитативна анализа узорака лимонитног муља, гетита, кварца и глине.                               | 114 |
| 11. Идентификовани квалитативни и полуквантитативни минерални састав узорака добијених FTIR испитивањима | 116 |
| 12. Кинетички параметри за адсорпцију флокуланта A100 на природном гетиту                                | 141 |
| 13. Кинетички параметри за адсорпцију флокуланта A100 на природном кварцу и глини                        | 144 |
| 14. Таласна дужина (FTIR спектар) карактеристичног пика мјерења и мјерења из литературе                  | 146 |
| 15. Таласне дужине (FTIR спектар) узорака кориштених у испитивањима                                      | 146 |

## ПРЕГЛЕД СКРАЋЕНИЦА

|         |                                                                                                              |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ДЕС     | Двојни електрични слој                                                                                       |
| PDAC    | Поли-диалил-диметиламонијум хлорид                                                                           |
| EPI-DMA | Епихлорохидрин-диметиламин                                                                                   |
| XRPD    | Рендгенска дифракција на праху                                                                               |
| FTIR    | Инфрацрвена спектроскопија                                                                                   |
| SEM-EDS | Скенирајуће електронске микроскопије-енергетски дисперзивна спектроскопија X-зрацима                         |
| ПАМ     | Полиакриламид                                                                                                |
| NaOl    | Натријум олеат                                                                                               |
| NaOH    | Натријум хидроксид                                                                                           |
| HCl     | Хлороводонична киселина                                                                                      |
| НХМФ    | Натријум хексаметафосфат, $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$                                               |
| НПФ     | Натријум пирофосфат $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$                                                        |
| НС      | Натријум силикат, $\text{Na}_2\text{SiO}_3$                                                                  |
| Ч:Т     | Чврсто:течно                                                                                                 |
| ИЕТ     | Изоелектрична тачка                                                                                          |
| ТДКПМ   | Таласна дужина карактеристичног пика мјерења ( $\text{cm}^{-1}$ )                                            |
| ТДКПЛ   | Таласна дужина карактеристичног пика из литературе ( $\text{cm}^{-1}$ )                                      |
| ТДПУСР  | Таласна дужина пика узорака синтетизованих у овој докторској дисертацији ( $\text{cm}^{-1}$ )                |
| ТДПУСРП | Таласна дужина пика узорака синтетизованих у овој докторској дисертацији полиакриламида ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
| ТДПУСРО | Таласна дужина пика узорака синтетизованих у овој докторској дисертацији NaOl ( $\text{cm}^{-1}$ )           |

**О П Ш Т И   Д И О**

## 1. УВОД

У природи постоји велики број минерала гвожђа од којих само неколико има економски значај [1], међу њима највише:

- Магнетит,  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  са 72,4 % Fe,
- Хематит,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  са 70,0 % Fe,
- Гетит,  $\alpha\text{-FeO (OH)}$ , са 62,0 % Fe,
- Сидерит,  $\text{Fe}_2 \text{CO}_3$ , са 48,3 % Fe,
- Лимонит,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , руда гвожђа са промјенљивим садржајем воде, 53 – 56 % Fe, која представља смјесу окси-хидроксидних минерала гвожђа (најчешће преовладава гетит,  $\alpha\text{-FeOOH}$ , лепидокрокит,  $\gamma\text{-FeOOH}$ , али садржи и друге минерале гвожђа, нпр. хематит).

Треба поменути да потенцијалну сировину за добијање гвожђа представљају и пирит ( $\text{FeS}_2$ ) и пирхотин, сулфидни минерали гвожђа, који се данас недовољно користе због проблема са сумпором. Њихове огоретине садрже преко 90 % Fe.

Полазећи од минералног и хемијског састава, руде гвожђа се могу прерађивати непосредно у металургији или је потребно подвргнути их различитим процесима припреме минераних сировина, гдје припадају и поступци прања руда гвожђа са одмуљивањем, односно одбацивањем муља претежно силикатног и алуминатног састава. Руда гвожђа је једна од најважнијих руда глобалне економије. Још увијек су доминантне релативно богате руде једноставног минералног састава из којих се једноставним поступцима гравитацијске и магнетске концентрације могу добити концентрети високог квалитета [1]. Просјечан садржај Fe у, до сада експлоатисаној руди, износио је око 50 %. Повећање садржаја гвожђа и смањење штетних и некорисних састојака у дефинитивном концентрату износи само неколико процената, а код неких сировина ово повећање је изразито велико. Током прошлог вијека експлоатација руде гвожђа већим дијелом је била фокусирана на магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), који се лако одваја од нежељених минерала једноставним процесима магнетне концентрације. У будућности која већ почиње, биће неопходно и прерађивање руда

нижег квалитета што ће захтијевати примјењивање сложенијих, нових и скупљих поступака концентрације.

Како се ресурси Земље конзумирају у континуитету и како се потражња за минералним производима стално повећава, потреба за експлоатацијом руде нижег квалитета постаје све већа. Експлоатацијом руда нижег квалитета и сложенијих структурно-текстурних карактеристика и њиховим уситњавањем и класирањем долази до стварања велике количине најситнијих класа руде које се тренутно одбацују, јер технике за добијање корисних производа нису довољно адекватне. Депоноване овог материјала на одлагалиштима деградира животну средину и угрожава плодно земљиште.

Напредак технологије заснива се на науци и одрживом развоју рударске индустрије, рационалном коришћењу минералних сировина и ефикасном коришћењу ресурса. Многи минерални ресурси са којима се минерална индустрија суочава данас постоје као фино импрегнисани у руди, што захтијева врло фино мљевање како би се ослободили корисни минерали прије почетка било каквог поступка концентрације [1, 2, 3, 4].

Мало детаљнија анализа би показала да постоји велика потреба да се развију процеси за коришћење фино уситњених руда и на томе се веома много ради у припреми минералних сировина. Испитивања у овој области показала су да селективна флокулација са каснијим таложењем и одмуљивањем, магнетном или флотацијском концентрацијом има потенцијала да да добре резултате.

Руде гвожђа Републике Српске првенствено су хидратисани минерали оксихидроксидног типа,  $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , лимонитне ситнозрне руде, у којима преовладава гетит ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), који је чест минерал у оксидационим зонама лежишта гвожђа, а настаје разградњом многих минерала гвожђа, нарочито пирита, при чему се вода задржава у различитим количинама. Првобитно се сматрало да је лимонит један у низу хидратисаних оксидних минерала гвожђа, али су структурна минералозна истраживања показала да је лимонит заправо смјеса хидратисаних гвожђе (III) оксихидроксидних минерала у којој углавном преовладава минерал гетит.

**Гетит**, распрострањени минерал гвожђа оксида ( $\alpha$ - FeO(OH)), име је добио 1806. године по Johann Wolfgang von *Goethe-u*, њемачком пјеснику и филозофу који је показивао велико интересовањем за минерале. Гетит је извор пигмента познатог као жути окер [5, 6, 7, 8, 9].

Већина руда лимонита (гетита) има структурно текстурне карактеристике такве да се ослобађање минерала гвожђа често постиже при крупноћи уситњавања испод 50  $\mu\text{m}$ . Искоришћавање било које руде ове крупноће захтијева напредне методе припреме минералних сировина [4, 10, 11, 12]. У процесу уситњавања руда лимонита по правилу се стварају велике количине муља које у себи често садрже висок удио лимонита због чега, ма како успјешан поступак концентрације био, искоришћење гвожђа у односу на руду је ниско с обзиром да, већ у процесу уситњавања, прања и одмуљивања руде, велики дио прелази у муљ, који се издваја као некористан производ [1, 2, 3, 4]. С друге стране, лимонит (гетит) садржи релативно висок удио кристалне воде тако да, без претходног магнетизирајућег пржења поступцима припреме минералних сировина није могуће добијање концентрата са садржајем гвожђа преко 55% [1]. У овом тренутку, у највећем броју случајева муљ са високим садржајем лимонита представља потенцијалну сировину. С друге стране, концентрација корисних компонената или раздвајање више корисних компонената из муљева, више од двадесет година изазов је за утврђивање оптималног технолошког поступка добијања концентрата, са задовољавајућим технолошким и економским перформансама, не само када је у питању лимонит (гетит) и не само поступцима припреме минералних сировина.

Истраживања могућности концентрације најситнијих класа минерала гвожђа до сада су рађена на магнетиту, мање хематиту и гетиту. Ипак, извршена истраживања могућности повећања искоришћења лимонита из муља лежишта Омарска, примјеном високо - интензитетне магнетне сепарације уз претходно смањење површинског напона на контакту течне фазе и минералних честица и селективне флокулације [2, 13, 14] дала су обећавајуће резултате.

Предмет истраживања у овој докторској дисертацији, једним дијелом је потврђивање могућности примјене поступка селективне флокулације лимонита испитивањем утицаја рН вриједности, врсте и концентрације дисперзанта и врсте и концентрације

флокуланта на флокулацију узорака реалних минерала: гетита, илита и кварца, и другим дијелом истраживања механизма флокулације лимонита (гетита) дјеловањем површински активних једињења, натријум олеата и полиакриламида.

Циљ истраживања у овој докторској дисертацији непосредно проистиче из предмета истраживања, односно утврђивања услова за селективно дјеловање флокуланта на лимонит (гетит) и механизма флокулације лимонита (гетита) дјеловањем флокуланата, полиалкилариламида и натријум олеата, који се примјењује као колектор многих оксидних металичних минерала у флотацијској концентрацији. Непосредни циљ ове докторске дисертације је утврђивање механизма флокулације лимонита (гетита) у условима када се остварују најповољнији услови за селективну флокулацију честица лимонита (гетита) у односу на честице јаловине: кварца и илита и то дјеловањем површински активних једињења натријум олеата, најпознатијег колектора за селективно флотирање минерала гвожђа и полиакриламида, који припада групи модерних највише испитиваних флокуланата минерала гвожђа.

У том смислу испитивања представљају наставак магистарског рада [7] који је одбрањен на Рударско-геолошком факултету у Београду. Ова испитивања би требало да потврде да је селективна флокулација лимонита у односу на друга два минерала могућа, што би било од великог практичног значаја за добијање производа тржишне вриједности. С друге стране и утврђивање услова за неселективно, хетерогено флокулирање свих минерала омогућило би успјешније депоновање муља, те и ова опција даје позитивне резултате. У том смислу, циљ рада је допринос демистификацији и освјетљавању флокулације као процеса, широко распрострањене, али недовољно разумљиве појаве, са мало квантитативних података.

Једним дијелом ова дисертација је компилација текстова, прво из уџбеничке литературе и прегледних чланака, који се односе на актуелна објашњења процеса и феномена у предметној области, затим приказа резултата истраживања феномена и утицајних параметара у поступку флокулације, објављених у научним часописима, и необјављених пројектних извештаја које су се развили прво на Катедри за ПМС, РГФ у Београду, а затим и на Катедри за ПМС, РФ у Приједору, а проистекли су из једног ширег програма из кога непосредно проистиче тема докторске дисертације. Све



експерименте и мјерења о којима се говори у оквиру експерименталног дијела дисертације извео је Кандидат уз помоћ додипломских истраживача, и ментора и чланова комисије за одбрану дисертације.

Процеси одвајања ситних класа различитих минерала који се одвијају на бази измјењених карактеристика површине минерала као што су селективно флотирање или селективна флокулација по својој природи су изузетно сложени и са доста сличности. На ток процеса имају утицаја различити чиниоци. Ово проистиче из чињенице да се сам процес флокулирања или флотирања састоји из читавог низа "микро процеса" који се одигравају по специфичним механизмима тако да имају сопствене кинетике процеса које зависе од низа промјенљивих величина, које непосредно утичу на интегрално укупну кинетику процеса, на ток и резултате процеса флокулирања или флотирања. Због тога смо за испитивања у овој докторској дисертацији изабрали натријум олеат који је веома успјешан колектор минерала гвожђа, а показао се и као добар флокулант.

Испитивање механизма флокулације вршено је коришћењем савремених метода испитивања адсорпције реагенса на површини лимонита на бази резултата добијених у експерименталним истраживањима и анализом литературних података. Резултат докторске дисертације огледа се у доприносу општим познатим законитостима селективне флокулације.

Сви процеси у полиминералним суспензијама, одлучујући за процес одвајања различитих минерала, одвијају се на границама фаза и то чврсто-течно у флокулацији и, поред тога у флотацијској пулпи и чврсто-гасовито и течност-гасовито. Растварање, додавање, условљавање дјеловања реагенса (регулатора рН, модификатора површине минерала и дисперзаната, когуланата и флокуланата у селективној флокулацији, а колектора или модификатора површине минерала у флотацијској концентрацији), адсорпција реагенса на површини минерала, као и елементарни акт флотирања (судар и пријањање минералног зрна са ваздушним мјехурићима) или флокулирања (стварање флокула) појединачно и сумарно, су предмет изучавања ових процеса. Очигледно је да многа испитивања, нарочито она која се односе на адсорпцију могу да се обаве у веома сличним условима, истим методама.

Последњих неколико деценија, у припреми минералних сировина врше се опсежна и разноврсна испитивања у области флотацијске концентрације, гравитацијске и магнетне концентратије са циљем се створе услови за ефикаснију концентрацију најситнијих класа крупноће. Такође, ту значајно мјесто заузимају испитивања у области флокулације и нарочито селективне флокулације.

## 2. МУЉЕВИ

По својим основним својствима муљеви припадају грубо дисперзним хетерогеним системима (суспензије или емулзије са пречником честице  $>100\text{ nm}$ ). Као и сви дисперзни системи и грубо дисперзни системи састоје се најмање од двије фазе: дисперзне фазе и дисперзног средства који су одвојени физичком границом [13, 14]. Под муљевима се обично претпоставља талог последице неког поступка одводњавања.

Муљ се производи током различитих индустријских процеса. У неким процесима циљ је произвести што ситнији производ и у потпуно распршеном стању, док су у неким другим процесима најфиније класе непожељне и често се издвајају као материјал који се депонује на одлагалишта као потенцијална сировина за неку будућу производњу или дефинитиван отпад.

У припреми минералних сировина муљем се називају ситне класе са мањим или већим садржајем воде. Ситне класе каткада су дефинисане гтк  $5\text{ mm}$ , а каткада  $25\text{ }\mu\text{m}$ , односно  $10\text{ }\mu\text{m}$  [1, 10, 11, 15]. Готово увијек се ради о класи крупноће која представља производ сам за себе који не иде у процес концентрације. У овој докторској дисертацији прихватамо полазиште да се муљ дефинише као грубо дисперговани хетерогени систем (суспензија) са крупноћом честица испод  $40\text{ }\mu\text{m}$  и одговарајућим односом чврсте и течне фазе. Такође, муљ се третира на првом мјесту као извор корисних минерала који су од интереса за екстракцију.

Зрна ове крупноће, по правилу, имају малу кинетичку енергију. С обзиром да дејство било које физичке силе на кретање зрна зависи од масе зрна, што је зрно ситније, мање је дејство физичких сила. Због тога оваква зрна са течном фазом граде стабилан дисперзиони систем.

Постоје различите врсте муљева. У **минералним муљевима** диспергована фаза је представљена најситнијим зрнима руде минерала или јаловине. Када су у питању муљеви из процеса припреме минералних сировина, ради се о изразито хетерогеној дисперзној средини у погледу хемијског, минералног и гранулометријског састава при чему присутне честице по крупноћи могу припадати свим карактеристичним

дисперзним системима. Такође, када су у питању муљеви из процеса припреме минералних сировина, дисперзна средина представљена је водом која потиче од воде из индустријског процеса. Дакле, под појмом „минерални муљеви“ подразумевамо производе добијене непосредно откопавањем руде или у процесима класирања и одмуљивања у припреми минералних сировина који садрже воду и честице минерала крупноће карактеристичне за муљ, и по правилу представљају потенцијалне резерве минерала које садрже. У припреми минералних сировина, много веће изазове представљају муљеви хетерогеног минералног састава са високим присуством и корисних и некорисних компонената.

Одвајање корисних од некорисних компонената у припреми минералних сировина врши се у физичким пољима (гравитације, електромагнетном пољу, центрифугалном пољу) дјеловањем физичких сила (гравитацијске, магнетне, електричне, центрифугалне) које различитим интензитетом или у различитим правцима дјелују на зрна различитих физичких својстава. Физичке силе на зрна колоидних димензија (али и нешто крупнијих зрна) практично немају дејства [13, 14]. За екстракцију корисних минералних компонената из оваквих муљева налази примјену поступак назван селективна флокулација, који подразумева селективну флокулацију минерала који желимо да издвојимо у виду исталоженог производа – концентрата или обрнуто. Селективна флокулација се може примјенити као поступак повећања кинетике процеса магнетне или флотацијске концентрације. Треба издвојити и магнетну селективну флокулацију магнетичних зрна која се одиграва проласком муља кроз постепено растуће магнетно поље у магнетним флокулаторима, који представљају цијеви са постепеним повећањем магнетне индукције. Разне пулпе које садрже корисне магнетичне минерале у виду најситнијих зрна пропуштају се кроз постепено растуће магнетно поље у коме дјелују магнетне силе привлачења магнетичних сила услед чега се она привлаче и образују магнетне флокуле.

У припреми минералних сировина могу бити интересантни муљеви у којима је хемијски састав чврстих честица задовољавајући, на примјер муљ из руде лимонита који садржи преко 50% Fe, са задовољавајућим учешћем осталих корисних или штетних компонената, када је за добијање концентрата довољно одвајање течне фазе,

али и муљеви који представљају потенцијалну сировину из којих је потребно одвојити двије или више различитих минералних компонената.

## 2. 1. Опште карактеристике муљева

Муљеви имају следеће заједничке карактеристике:

- Честице су толико ситне да је њихова површина у односу на масу веома велика. Ефекти физичких сила су занемарљиви, а преовлађују површински феномени.
- Честице су природно наелектрисане и крећу се у правцу супротно нелектрисане електроде или друге супротно нелектрисане честице.
- Слично колоидним честицама, врло фине честице муља су у сталном кретању због протока муља, електростатичког ефекта, површинског наелектрисања и сила сударања услед Брауновог кретања.
- Врло важна карактеристика муља је да захваљујући тенденцији система заузме положај минималне потенцијалне енергије и великих специфичних површина честица, оне имају тенденцију да адсорбују молекуле и јоне из околне воде како би неутралисале електрични набој на површини у односу на околну воду.
- На додирној површини дисперзне фазе и дисперзног средства долази до различитих видова површинских активности што резултира стварањем двојног електричног слоја и различитих видова адсорпције и стварања површинских једињења, што је одлучујуће за могућност издвајања честица корисних минерала у одвојени производ [16, 17].

Основни проблем за успјешно третирање муљева било у циљу њиховог збрињавања (депоновања на одлагалишта), било у циљу валоризације минерала из муља поступцима припреме минералних сировина, јесте то што се ови процеси одигравају дјеловањем физичких сила привлачења или одбијања (гравитацијске, центрифугалне, магнетске, силе притиска и сл.) на зрна. Када су у питању ситне класе које представљају дисперзне системе, површинске силе које дјелују између зрна минерала јаче су од сила привлачења или одбијања физичких поља, или знатно умањују њихово дејство. Због тога се кретање најситнијих зрна кроз флуид веома успорава што угрожава процесе припреме минералних сировина до непримјенљивости. У

суспензијама, крупније и теже честице таложе се доста брзо, док ситније и поготову fine честице (испод 10  $\mu\text{m}$ ) остају дуго дисперговане. Уколико се проблем не може ријешити у процесу класирања, згушњавања и филтрирања и при релативно врло високим разликама у притисцима могуће је примјенити поступак флокулације или коагулације у зависности од крупноће честица и примијењених реагенса, односно у зависности од механизма удруживања честица у флокуле већих димензија на које ће физичке силе израженије дјеловати и довести до успјешнијег истискивања воде у процесу таложења или кретања флокула под дејством разлика у притисцима. Велике изазове предстаљају муљеви хетерогеног минералног састава са високим присуством и корисних и некорисних компонената [16, 17].

У табели 1. приказана је брзина таложења честица густине 2,65  $\text{g}/\text{cm}^3$ , у води на температури 10°C.

Табела 1. Брзине таложења честица густине  
2,65  $\text{g}/\text{cm}^3$  у води на температури 10°C (3)

| Величина честице<br>$\mu\text{m}$ | Брзина таложења<br>(m/h) |
|-----------------------------------|--------------------------|
| 0,01                              | $2 \times 10^{-7}$       |
| 0,1                               | $1 \times 10^{-5}$       |
| 1,0                               | $3 \times 10^{-3}$       |
| 10,0                              | $3 \times 10^{-1}$       |
| 100,0                             | $2 \times 10$            |
| 1000,0                            | $6 \times 10^2$          |

Као што је већ истакнуто, одвајање корисних од некорисних компонената врши се у физичким пољима (гравитације, електромагнетном пољу, центрифугалном пољу) дјеловањем физичких сила (гравитацијске, магнетне, електричне, центрифугалне), које различитим интензитетом или у различитим правцима дјелују на зрна различитих физичких својстава. Физичке силе на зрна колоидних димензија практично немају дејства у рационалном временском интервалу.

## 2. 2. Третирање минералних муљева

У традиционалним поступцима концентрације поступцима припреме минералних сировина, специфичне проблеме представља заправо, присуство муљевитих класа, крупноће испод 25  $\mu\text{m}$ , а нарочито зрна колоидних димензија. Оваква зрна, по правилу, имају малу кинетичку енергију. С обзиром да дејство било које физичке силе на кретање зрна зависи од масе зрна, што је зрно ситније мање је дејство физичких сила. Због тога оваква зрна са течном фазом граде стабилну суспензију за разлику од чисто грубо дисперзних система [2, 10, 13, 14, 16, 17, 18].

Утисак је да употреба лако доступне литературе која се односи на флокулацију у различитим научним областима (колоидна хемија - дестабилизација колоидних система, одводњавање, пречишћавање отпадних вода, хетерогена или селективна флокулација ради концентрисања минерала из најситнијих класа крупноће), због различитих полазишта садржи често опречне дефиниције и ставове и изазива забуну. По својим основним својствима муљеви припадају грубо диспергованим изузетно хетерогеним системима који се састоје најмање од двије фазе: дисперзне фазе и дисперзног средства који су одвојени физичком границом [17].

У минералним муљевима дисперзна фаза је представљена најситнијим зрнима минерала или руде. Када су у питању муљеви из процеса припреме минералних сировина ради се о изразито хетерогеном дисперзном систему у погледу хемијског, минералног и гранулометријског састава при чему присутне честице по крупноћи припадају свим карактеристичним дисперзним системима. Такође, када су у питању муљеви из процеса припреме минералних сировина дисперзни систем представљен је водом која потиче од воде из индустријског процеса. На додирној површини дисперзне фазе и дисперзног средства долази до различитих видова површинских активности што резултира стварањем двојног електричног слоја, различитим видовима адсорпције и стварања површинских једињења.

У свим испитивањима кретања зрна малог пречника у флуиду полази се од веома добро познатог Стоксовог закона о кретању зрна у флуиду по коме брзина кретања зрна зависи од вискозности и густине флуида и пречника и густине зрна. Може се рећи и да отпор средине зависи и од површинског напона на граници честица - флуид,

што се врло лако може доказати зависношћу брзине кретања зрна и електрокинетичког потенцијала. Одвајање честице од флуида, под дејством било које силе која доводи до њеног кретања, одвија се по равни смицања коју карактерише електрокинетички потенцијал површине зрна [17].

Наиме, према обрасцу Stokesa брзина таложења ситних честица је [18]:

$$V = \frac{1}{18} \frac{d^2(\delta - \Delta)}{\mu} g, \text{ m/s} \quad (1)$$

гдје су:

$\delta$  – густина честице,  $\text{kg/m}^3$ ,

$\Delta$  – густина флуида,  $\text{kg/m}^3$ ,

$g$  – убрзање земљине теже,  $\text{m/s}^2$ ,

$d$  – пречник честице,  $\text{m}$ ,

$\mu$  – динамичка вискозност средине,  $\text{Pa}\cdot\text{s}$ .

Кретање честица у овим суспензијама под утицајем било које силе (гравитацијске, магнетске, центрифугалне) јако је споро тако да се за раздвајање чврсте и течне фазе мора извршити претходно окрупњавање што се постиже удруживањем више честица у јединствену флокулу, која се у окружењу понаша као релативно компактан агрегат. Ово удруживање више честица остварује се процесима коагулације и/или флокулације који се одигравају по различитим механизмима.

За постизање задовољавајуће брзине кретања најситнијих зрна потребно је створити услове који омогућују да се честице дисперзије доведу на довољно мало растојање да под утицајем Van der Waals-ових сила привлачења образују агрегате – флокуле. Овај поступак се често користи за практично рјешавање проблема кретања ових честица, нарочито код пречишћавања отпадних вода и таложења у многим процесима, у хемијској, прехранбеној, текстилној индустрији, у индустрији папира, рафинацији нафте и припреми минералних сировина [19, 20].



### 2. 3. Дисперзни системи

Под појмом дисперзног система подразумејева се систем код кога је једна или више дисперзних фаза равномерно распоређена у другој фази коју називамо дисперзним средством. И дисперзна фаза и дисперзно средство могу постојати у сва три агрегатна стања [2, 13, 14, 21].

Са аспекта припреме минералних сировина интересантна класификација дисперзних система је према крупноћи честица и то према пречнику честице. Тада се дисперзни системи дијеле на:

- грубо – дисперзни системи код којих је величина честица дисперзне фазе већа око 100 nm (честице често видљиве и голим оком). Овакви системи се дефинишу као хетерогени и нестабилни. Грубо дисперзни системи могу бити у облику суспензија и емулзија.
- колоидно – дисперзни системи су системи код којих се величина честица дисперзне фазе креће у интервалу од 1 до 100 nm. Овакви системи су углавном стабилни и хетерогени.
- молекулско – дисперзни системи или прави раствори су системи код којих је величина честица дисперзне фазе (молекули или јони) мања од 1 nm. Овакви системи су хомогени и стабилни [13].

Ова подјела је интересантна са аспекта истраживања и у овој докторској дисертацији јер се испитивања односе на крупноће од 1 до 25  $\mu\text{m}$ . Овакве граничне системе, чије је понашање карактеристично за грубо дисперзне системе са великим учешћем финих честица, које ове суспензије чине стабилним и код којих таложење веома дуго траје или уопште не долази до њега. Стабилност суспензија се приписује водоничној вези између ОН група и молекула воде.

**Стабилне дисперзије.** Дисперзни системи могу бити веома постојани (мјесецима и годинама), и можемо разликовати два основна узрока стабилности колоида и то:

1. Присуство високог истоименог наелектрисања на површини диспергованих честица и
2. Хидролиза честица, при чему је веома често хидролизована честица и наелектрисана.

Ако су честице наелектрисане истоименим наелектрисањем долази до међусобног одбијања и спречавања дужег контакта при сударима, тако да не долази до агрегације. Што је наелектрисање површине честица истоименим знаком веће, стабилност је већа. Постоје и дисперзије код којих честице не носе наелектрисање, а које су веома стабилне. Узрок стабилности оваквих система је солватација. Солвантни слој око честица спречава сједињавање при њиховом сударању. Солватисане честице могу такође носити и извјесно наелектрисање у изоелектричној тачки [14, 22, 23, 24]. Важни чиниоци за стабилност колоидних система су:

- Брауново кретање,
- сила гравитације,
- интеракција са дисперзном фазом и
- електростатичке интеракције.

Хидрофобни колоиди, с обзиром да немају афинитета према дисперзној средини, адсорбују из раствора позитивне или негативне јоне, па су све честице истоимено наелектрисане. Због тог набоја колоидни раствор је стабилан. У случају хетерогене фазе дисперзног система као што је случај са минералним муљевима различите честице могу имати површинско наелектрисање различитог знака тако да, због електростатичке силе привлачења супротно наелектрисаних честица, дође до спонтане, хетерогене, природне флокулације [13, 14].

Стабилност мономинералне суспензије може да опише дијаграм зета потенцијала у односу на рН. Када је вриједност зета потенцијала висока, електростатичко одбијање између честица узрокује лако распршивање честица и формирају се стабилне суспензије. За мању вриједност зета потенцијала, сила одбијања између честица се смањује тако да се честице приближавају и формирају агломерате што доводи до

бржег таложења. Ако су вриједности зета потенцијала честице веће од опсега  $\pm 30 \text{ mV}$ , претпоставља се да је систем у области стабилности суспензије. Претпоставља се да честице у суспензији улазе у нестабилну регију због недовољних површинских потенцијала и адсорпције  $\text{H}^+$  јона на центре негативног набоја честица, што доводи до појачане флокулације честица [13, 14].

#### **2. 4. Дестабилизација дисперзних система**

Конверзија стабилног дисперзног система, у коме су честице дисперговане, у нестабилно стање се назива дестабилизација колоидних дисперзија и иста се може остварити коагулацијом или флокулацијом. У литератури су термини коагулација и флокулација често синоними. Ипак постоје дискретне разлике. Ако се дестабилизација индукује преко неутрализације наелектрисања честица крупноће испод  $20 \mu\text{m}$  процес се назива коагулација.

Процес формирања већих агломерата од већ формираних коагулацијом, али и нешто крупнијих честица у суспензији или непосредно дјеловањем реагенса велике молекулске масе се зове флокулација. Агломерати настали коагулацијом су компактни, а честице су лабаво везане, док су флокуле крупније, у њима су честице снажно везане. По једној хипотези неутрализација наелектрисања честица у колоидним системима назива се коагулација, а раст скоро неутралних честица у флокуле зове се флокулација. Без коагулације не може наступити флокулација. По другој хипотези коагулација је процес дестабилизације микронски ситних честица, којима се, уз помоћ хемикалија, неутралише њихов електрични набој и омогућава спајање у коагуле честица неутралисањем сила одбијања [22, 23, 24].

Може се рећи да су силе међудејства између суспендованих честица у суспензијама двојаке: привлачне и одбојне. Привлачне силе потичу од Van der Waals-ових сила, док одбојне силе настају електростатичким одбијањем истоимено наелектрисаних честица, преклапањем истих наелектрисања у двоструким слојевима (слика 1).

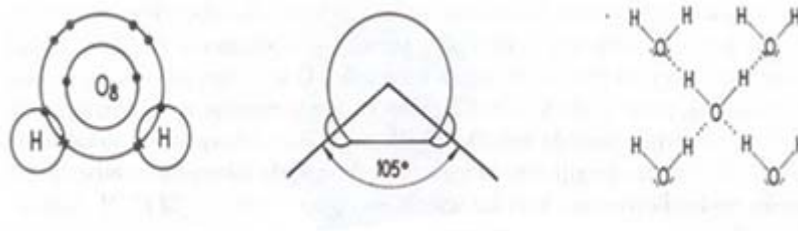
минимума слободне енергије и теку до постизања минимума слободне енергије у датим условима, односно до постизања термодинамичке равнотеже [25].

### 3. ФЕНОМЕНИ НА ГРАНИЦАМА ФАЗА

Активност површине честица зависи од енергетског стања површине које се може дефинисати преко (слободне) површинске енергије, која потиче од некомпензованих веза атома или јона на површини са сусједним атомима или јонима у раствору. Захваљујући томе на површини честица се одигравају следеће реакције:

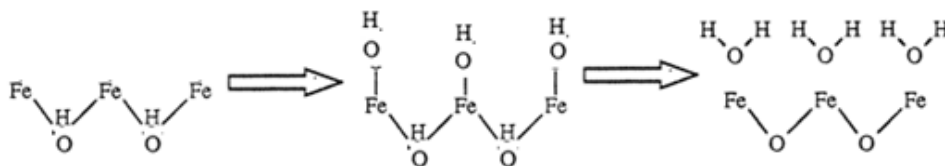
- хидратација,
- растварање,
- формирање двојног електричног слоја,
- адсорпција и
- хетерогена хемијска реакција.

Све промјене на површини минерала у воденом раствору углавном започињу **процесом хидратације**, која се одиграва захваљујући асиметричној конфигурацији водоника (слика 2.) у молекулу воде, услед чега се у молекулу воде не подударају центри позитивног и негативног наелектрисања и настају диполне особине молекула воде. Диполи воде окружују минералне честице и адсорбују се на површини честица вршећи акт хидратације.



Сл. 2. Конфигурација молекула воде и водоникова веза између молекула воде [16]

Хидратација и адсорпција воде на површини гетита шематски је приказана на слици 3.



Сл. 3. Шематски приказ хидратације и адсорпције воде на површини гетита

Образовање хидратних филмова показује да је привлачење између јона и дипола воде веће од привлачења између самих дипола воде. Енергија хидратације јона повећава се са повећање валентности јона, а код јона исте валентности енергија хидратације повећава се са смањењем радијуса јона. У општем случају **енергија хидратације** одређује се једначином:

$$H = \frac{4,187e^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{D}\right), \text{ J/M [16]} \quad (2)$$

Гдје је:  $e$  - наелектрисање јона,

$r$  - радијус јона,

$D$  - диелектрична константа.

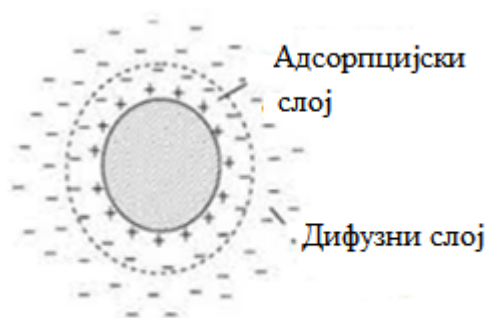
Када енергија хидратације надвлада енергију везе кристалне решетке, долази до **растварања минерала**, при чему се уз саму површину минерала образује јонски или молекуларно-дисперзни раствор растворених конституената минерала. Јони или молекули минерала, који су прешли са површине минерала у раствор, могу реаговати са другим јонима присутним у раствору и са површином минерала. Адсорпција јона или молекула из раствора на површини минерала може се одиграти не само до постизања равнотеже него, адсорпција може довести до промјене знака наелектрисања површине. Јони или молекули минерала, који су прешли са површине минерала у раствор, активно учествују у процесу. Они могу реаговати са другим јонима присутним у раствору и са површином минерала [18].

### 3. 1. Електричне појаве на граници фаза

Енергија реакције воде са различитим јонима на површини минерала није иста. Због тога у течну фазу прелазе првенствено или у већој мјери јони једног знака

наелектрисања. На овај начин се не мијења само хемијски састав површине него се мијењају и њене електричне особине нарушавањем електро-неутралности површине. Сама површина добија наелектрисање једнако укупном наелектрисању јона који су прешли у раствор, супротног знака (слика 4) [18].

Различити видови површинских активности (хидратација, растварање, адсорпција) узрок или посљедица су стварања двојног електричног слоја. Адсорпција јона из раствора на површини минерала може се одигравати не само до постизања равнотеже између површине и раствора него, адсорпција јона из раствора може довести до промјене знака наелектрисања површине што може имати велики значај за процесе ситних класа који се одвијају у води и различитим видовима адсорпције и стварања површинских једињења [18].



Сл. 4. Електростатичка адсорпција анјона на површини позитивно наелектрисане честице [26]

### 3. 2. Формирање двојног електричног слоја

У кристалној решетки минерала готово редовно је нарушен стехиометријски однос елемената који је у минералу. Електропозитивни дефекти су центри привлачења, а електронегативни дефекти центри одбијања електрона што је веома значајно за могућност стварања веза. Вишак катјона у кристалној решетки узрокују електропозитивне кристалне решетке. На овим мјестима, на површини минерала најлакше и најбрже долази до реакција са анјонима из околног простора. Мањак катјона у кристалној решетки доводи до појаве електронегативних дефеката који погодују учвршћавању катјона из раствора на површини минерала, те је неопходно познавати

њихове електрофизичке особине. При томе, велики значај има концентрација слободних електрона и електронских шупљина у њиховим кристалним решеткама.

Енергија реакције воде са различитим јонима на површини минерала није иста. Због тога у течну фазу прелазе првенствено или у већој мјери јони једног знака наелектрисања. На овај начин не мијења се само хемијски састав површине него се мијењају и њене електричне особине нарушавањем електро-неутралности површине. Сама површина добија наелектрисање једнако укупном наелектрисању јона који су прешли у раствор, а супротног знака [18].

У природним водама (без додавања одређених хемијских једињења) најситније честице су увијек наелектрисане, негативно или позитивно. Због тога у реалним условима долази до образовања двојног електричног слоја (ДЕС), који одређује вриједност привлачних односно одбојних сила између суспендованих честица, и има суштински утицај на стабилност суспензије. Код стабилних (колоидних) суспензија, чврста фаза се налази у диспергованом стању под дејством, по свему судећи, највише електростатичких сила одбијања. Честице у овим суспензијама су мале крупноће, са малом масом и молекуларним силама које по јачини превазилазе силу теже која дејствује на честице.

Отпуштање јона из кристалне решетке минерала у раствор ограничено је на површину минерала. Наиме, при преласку јона једне врсте са површине зрна у раствор око зрна се формира електростатичко поље које делује на супротно наелектрисане јоне у раствору, електро-статичком силом привлачења. Учвршћивањем ових јона на површини зрна спријечава се даље прелажење јона са површине у раствор, односно растварање (слика 5). Ова појава назива се двојни електрични слој (ДЕС) [18].



#### 4. АДСОРПЦИЈА

Адсорпција је спонтани процес повећања концентрације неке компоненте на граничној површини двије фазе, који се одвија на рачун површинских сила, а у циљу смањења слободне површинске енергије по принципу минимума потенцијалне енергије. Супстанца која се адсорбује назива се адсорбат, а материја која адсорбује назива се адсорбент. Адсорпција на граници чврсто-раствор је сложенија због могућих реакција између молекула растварача и молекула или јона растворене материје, који могу неконтролисано да се адсорбују на површини адсорбента, нарочито ако је важно да се спријечи адсорпција растварача (најчешће воде) како би се омогућила несметана адсорпција растворене материје. Стварањем услова за адсорпцију одговарајућих реагенса на површинама минерала можемо створити услове који омогућују контролисано управљање процесом и примјену флокулације у многим случајевима. За потпуније разумијевање процеса који се одигравају на границама диоба фаза треба имати у виду други принцип термодинамике. Посебно су важни спонтани процеси који протичу без довођења енергије и одигравају се у циљу снижавања енергетског потенцијала система, сагласно принципу минимума слободне енергије. Највећи број реагенса припада једињењима добро познатим из опште или органске хемије. Овде ће бити приказане само њихове особине значајне за њихову примјену у процесу [13, 14, 18].

Прије тога није сувишно истаћи разлику између појмова адсорпције и апсорпције. Као што је већ споменуто, адсорпција представља акумулацију на граничној површини између чврсте и течне (гасовите) фазе, док апсорпција подразумијева равномјерну расподјелу гасне или течне фазе по цијелој запремини чврстог адсорбента. У случајевима када је присутна и адсорпција и апсорпција или уколико постоје нејасноће по питању самог механизма интеракције или око врста успостављених веза, користи се општи термин сорпција.

Треба нагласити да је у припреми минералних сировина много више изучавана адсорпција у теорији флотирања него у теорији флокулације. С обзиром на значај адсорпције и механизма адсорпције карбоксилних киселина и полимера високе молекулске масе за тему ове докторске дисертације, познавање адсорпције колектора

у флотацијској концентрацији, који су по хемијском саставу, структури молекула, начину адсорпције као и велике сличности у последицама тог деловања, овде ће бити приказана као сазнања и тих изучавања која могу непосредно да помогну у разјашњавању дјеловања флокуланата типа полимера и карбоксилних колектора у флокулацији [13, 14, 18].

Прије свега, границу диоба фаза различите поларности карактерише вишак слободне површинске енергије више поларне фазе у односу на мање поларну фазу. Процеси који се одигравају на границама диоба фаза су спонтани процеси који протичу без довођења енергије и одигравају се у циљу снижавања енергетског потенцијала система, сагласно принципу минимума слободне енергије и теку до постизања минимума слободне енергије у датим условима, односно до постизања термодинамичке равнотеже.

Способност било ког једињења да се адсорбује на граници диоба фаза или да кваси површину чврсте фазе зависи, прије свега, од разлике поларности међу њима. Што су мање разлике у поларности фаза веће су могућности адсорпције, односно квашења једне фазе другом и обрнуто. Сва једињења присутна у суспензији, минерали, вода, хемијски реагенси, могу се, према структури молекула који их изграђују, подијелити на аполарна, поларна и хетерополарна једињења.

Код аполарних једињења електронски центри позитивног и негативног наелектрисања у молекулу се поклапају тако да су крајеви молекула електронеутрални. То су реагенси који припадају групи засићених угљоводоника, и минерали са засићеним ковалентним везама. Аполарна једињења су хемијски слабо активна, у води се не растварају.

Код поларних једињења центри позитивног и негативног наелектрисања се не подударају тако да је један део молекула позитиван, а други негативан. Поларна једињења су у води растворљива, дисосују и хемијски су врло активна. Овој групи припада вода, велики број минерала и велики број реагенаса.

Хетерополярна једињења имају молекуле који се састоје из атома или атомских група које располажу поларним особинама и атомских група које располажу аполарним особинама. Поларни дио молекула хетерополярних једињења је хемијски активан и хидрофилан, а неполарни неактиван и хидрофобан. Овој групи једињења припада велики број реагенаса органског поријекла. Веома важна карактеристика хетерополярних једињења је природна особина да се спонтано адсорбују на границама фаза и да при томе образују строго оријентисане слојеве. Аполарни дио хетерогеног једињења увек ће се оријентисати према мање поларној фази, а поларни дио молекула увијек према више поларној фази. Према правилу Ребиндера (Reh binder) адсорпција ће се догодити ако доводи до смањења разлике поларности фаза [13, 14, 18].

Према силама које доводе до процеса адсорпције разликују се физичка и хемијска адсорпција. До физичке адсорпције долази дјеловањем међумолекулских сила (индукционе силе привлачења сталних или индукованих дипола или дисперзионих сила, привлачења магнетних дипола услед кружења електрона око атомских језгара и електростатичких сила привлачења). Вишак катјона у кристалној решетки узрокује реакције површина са ањонима из околног простора, док мањак катјона доводи до појаве електронегативних дефеката који погодују адсорпцији катјона из раствора на површини минерала. У том случају ради се о адорпцији у двојном електричном слоју. Физичком адсорпцијом могу се адсорбовати јони или диполи молекула. Физичка адсорпција нема селективан карактер, адсорбовани јони или молекули не улазе у кристалну решетку минерала. Распоред на површини минерала адсорбенса је равномјеран. Физички адсорбован слој се може релативно лако десорбовати. За адсорпцију флокуланата на површинама честица од великог значаја може бити и адсорпција водониковом везом.

До хемијске адсорпције долази дјеловањем хемијских веза такође како јона тако и молекула одговарајућих једињења. Хемијска адсорпција се одиграва хемијским силама везе. Адсорпција је неравномјерна. Десорпција може да се изврши под тачно дефинисаним условима. Јавља се као: јонска адсорпција, када поред електростатичких сила привлачења постоји и хемијски афинитет површине минерала и јона из раствора. Јонска измјена је посебан вид јонске адсорпције када јони из раствора због већег хемијског афинитета замјењују јоне из површине минерала, који прелазе у раствор.

Хемисорпција настаје захваљујући слободним хемијским везама на површини минерала. Као резултат хемисорпције настаје површинско једињење. Хемисорпција има карактер мономолекулске адсорпције [13, 14, 18].

### Опште карактеристике физичке и хемијске адсорпције

#### Физичка адсорпција

- електростатичке силе привлачења
- ван дер Валсове силе
- вишеслојна
- најчешће реверзибилна
- $\Delta H_{ads} > -20 \text{ kJ/mol}$
- само на  $T < T_{кљ}$  адсорбата
- зависи претежно од карактеристика и адсорбата

#### Хемијска адсорпција

- нису примарне
- хемијске везе
- монослојна
- иреверзибилна
- $\Delta H_{ads} < -200 \text{ kJ/mol}$
- и на високим  $T$
- зависи од карактеристика и адсорбенса и адсорбата

Према облику реагенса адсорбованих на површини минерала разликујемо молекулску и јонску адсорпцију. Молекулска адсорпција у већини случајева је физичка, а јонска у већини случајева хемијска. Одигравање искључиво физичке или хемијске адсорпције експериментално није доказано, а теоријски није ни могуће. За сада је исправно гледиште да се физичка и хемијска адсорпција одигравају истовремено или физичка адсорпција претходи или слиједи хемијску адсорпцију [18, 28].

Адсорпција реагенса на површинама минерала полупроводника може се објаснити полупроводничким особинама минерала. Анјон из раствора се може адсорбовати на локацијама електропозитивних дефеката, а супротно томе, катјони из раствора могу се адсорбовати на дијеловима површине на којим се локализују електронегативни дефекти. Електропозитивна површина минерала је акцептор, а негативни јон дозор електрона за учвршћивање везе анјона адсорбенса са површином минерала. Обрнуто, електронегативна површина минерала представља дозор електрона за везу катјона са површином минерала [18].

Бочна интеракција између угљоводоничних радикала флокуланата позитивно утиче на јачину везе и промовише адсорпцију до стварања хемимицеле. Бочна интеракција између угљоводоничних радикала флокуланата, водоникове везе и молекуларне силе привлачења између угљоводоничних радикала унутар адсорбовног слоја позитивно утиче на јачину везе и промовише адсорпцију, до стварања хемимицела при високим концентрацијама површински активног једињења [29, 30].

### 3. 1. Адсорпција јона или молекула на површини честица

Одређивање типа адсорпције раније је вршен на основу вриједности топлоте адсорпције или брзине адсорпције. Данас су испитивања много комфорнија и врше се инструменталним методама за испитивање површина (ултравиолетна, инфрацрвена, масена спектрометрија, електронска спектроскопија и друге методе за испитивање чврстих узорака и површине) које дају поуздане резултате за анализу веома специфичних истраживања. Као што је већ речено, према облику реагенса адсорбованих на површини минерала разликујемо молекулску и јонску адсорпцију. Молекулска адсорпција у већини случајева је физичка, а јонска у већини случајева хемијска. Прекривеност адсорбента адсорбатом  $\Theta$  је однос броја запосједнутих и расположивих адсорпционих локација. Брзина адсорпције  $V_{ad}$  је промјена прекривености површине у јединици времена [31]:

$$\Theta = \int_0^t V_{ad} dt \quad ; \quad V_{ad} = \Theta/dt \quad (3)$$

**Адсорпција флокуланата на минералима** зависи од својстава полимера, као што су молекулска маса, природа и концентрација функционалних група и конфигурација молекула, својства минерала попут површинског наелектрисања и оксидационог стања и својстава раствора као што су јонска снага и снага растварача за флокулант. Познавање ових зависности може се искористити за избор оптималног поступка флокулације. Силе одговорне за адсорпцију флокуланата су електростатичке, водоничне, јонске и ковалентне природе. У случају полимера са великим бројем наелектрисаних јединица, електростатичко везивање је преовлађујући механизам. Нејонски полимери могу да се адсорбују на честицама стварањем водоничних веза. Флокулација премошћавањем међу честицама прати такву адсорпцију полимера [32].

Адсорпција у двојном електричном слоју одиграва се захваљујући електростатичким силама привлачења на негативној површини минерала катјона, а на позитивној површини минерала ањона из раствора [33]. Адсорпција реагенса са контролисаним уносом јона не захтијева нужно супротно наелектрисане површине [34, 35, 36]. Ако адсорпција не зависи од наелектрисања површине минерала адсорпција се одиграва специфичном силама, јачим од електростатичких сила одбијања (хемисорпција, хемијска веза). Водонично везивање може бити главни механизам у случају адсорпције нејонских и катјонских полимера, посебно у неутралном рН опсегу [37].

Разумијевање модела формирања двојног електричног слоја на површини минерала у суспензији је веома важно за истраживање феномена флокулације и дисперзије. Измјена површинског наелектрисања зрна је само један од механизма флокулације. Исто тако значајан механизам је и стварање мостова између зрна преко молекула флокуланта. У физичким пољима, ако је веза између зрна у флокули довољно чврста па се флокула не разбија у условима кретања флуида или зрна, дјеловање сила привлачења или одбијања дјелују на флокулу као на јединствен систем. Зато је при избору флокуланата и услова флокулације веома важно имати у виду задовољавајућу постојаност флокула. У повољним природним условима флокулација може настати као спонтани процес који се одиграва у циљу смањења слободне површинске енергије [21, 22, 23, 24, 25].

Према силама које доводе до процеса адсорпције разликују се физичка и хемијска адсорпција. До физичке адсорпције долази дјеловањем међумолекулских сила и електростатичких сила привлачења при чему се физичком адсорпцијом могу адсорбовати јони или молекули. До хемијске адсорпције долази дјеловањем хемијских валентних веза. Хемијском адсорпцијом такође се могу адсорбовати како јони тако и молекули једињења.

**Адсорпција флокуланата на минералним честицама** у великој мјери зависе од својстава полимера, као што су дужина и конфигурација угљоводоничног ланца и, природа и концентрација функционалних-поларних група, с једне стране и својства минерала попут површинског наелектрисања и оксидо-редукционог статуса као и

локације на површини честице. Обим флокулације зависи од својстава минерала и полимера и процесних услова као што су начин припреме и додавања полимера, дозирање и агитација даље рН.

Адсорпција молекула полимера на честицама може се омогућити прилагођавањем хемијског састава површине честица, површинског хемијског састава и/или наелектрисања минерала (по аналогији са активирањем у флотацијској концентрацији). Yasar и Kitchener су примијетили да се флокулација галенита помоћу анјонског полиакриламида може активирати додавањем олово нитрата, а инхибирати додавањем натријум сулфида по механизму који се примјењује у селективној флотацији (дјеловање активатора и деприматора) [40].

Да резимирамо: границу диоба фаза различите поларности карактерише вишак слободне површинске енергије. Контролисаним условљавањем процеса на границама диобе фаза стварају се услови за селективну флокулацију. Процеси који се одигравају на границама диоба фаза су спонтани процеси који протичу без довођења енергије и одигравају се у циљу снижавања енергетског потенцијала система, сагласно принципу минимума слободне енергије и теку до постизања минимума слободне енергије у датим условима, односно до постизања термодинамичке равнотеже [21, 22, 23, 24, 25].

## 5. ФЛОКУЛАЦИЈА

У току припреме минералних сировина нарочито у току уситњавања мљевањем, стварају се најситније честице које генеришу енергију у облику површинске и енергије деформације која се складишти у подповршини. Систем неутралише ово повећање енергије дјелимично у интеракцијама са молекулима растворене супстанце. Повећање енергије неутралише се и поновном агрегацијом која се може контролисати како би се постигла жељена дисперзија или агрегација.

Конверзија стабилног дисперзног система, у коме су честице дисперговане, у нестабилно стање које означава велико и нагло повећање брзине кретања честица у суспензији, назива се дестабилизација колоидних дисперзија и иста се може остварити коагулацијом или флокулацијом. У литератури се често термини коагулација и флокулација користе као синонимим. Ипак постоје дискретне разлике. Ако се дестабилизација индукује преко неутрализације наелектрисања честица, процес се назива коагулација. Ми смо склони мишљењу по коме је коагулација дестабилизација неутралисањем површинског наелектрисања честица ситнијих од 10  $\mu\text{m}$ , додавањем когуланата. Коагулација је физичко-хемијски процес превођења једнофазног система у прави двофазни систем, дестабилизацијом колоидних честица, неутрализацијом површинског набоја хемијским средствима.

Процес формирања већих агломерата честица у суспензији од већ формираних коагулацијом или дјеловањем реагенаса велике молекулске масе се зове флокулација. Агломерати настали коагулацијом су компактни, а честице су лабаво везане, док су флокуле крупније, у њима су честице снажно везане. Флокулација представља агреговање честица које може да се остварује или хидрофобизацијом њихових површина флокулантима типа флотацијских колектора или удруживањем честица високомолекуларним полимерима. Флокулација честица минерала хидрофобизацијом настаје као последица смањења енергије хидратације минерала тако да су силе адхезије мање од кохезионих сила што условљава удруживање честица у агрегате - флокуле. Флокулација високомолекуларним полимерима настаје удруживањем честица за рачун адсорпције молекула или мицела полимера (флокуланта) који својим угљоводоничним радикалима образују, као што је већ наведено, „мостове“ између



честица (сл. 8). И коагулација и флокулација су процеси који се одвијају услед тежње система да смање слободну површинску енергију [28].

Основна дефиниција флокулације је да је флокулација физички процес формирања крупних флокула од ситних, колоидних честица. Према аутору Jan Dryzmala, флокулација је процес у којем се fine честице, дисперговане у води или некој другој течности, агрегују под утицајем везивних једињења званих флокуланти.

Флокулација и таложење су широко распрострањени процеси у припреми минералних сировина, нарочито у процесима одводњавања производа ситних класа и пречишћавању отпадних вода. У односу на минерални састав честица и захтјева који се постављају разликујемо флокулацију, хетерогену флокулацију и селективну флокулацију. Са теоријског и практичног становишта, постоји велика разлика између флокулације, хетерогене флокулације и селективне флокулације. Када суспензија садржи двије (или више) врста честица, процес флокулације је много компликованији, јер различите врсте честица могу садржати различита стања флокулације, било да се ради о хетерогеној или селективној флокулацији. Ограничавајући фактор за примјену хетерогене флокулације је проналажење флокуланта са којим честице свих минерала флокулирају и обрнуто за селективну флокулацију, када честице одређене или одређених минерала треба да флокулирају и издвоје се.

Процес флокулације одвија у два стадијума: у првом стадијуму одиграва се адсорпција флокуланта на површини честица које се удружују, а у другом стадијуму одиграва се удруживање честица захваљујући адсорбованом флокуланту [25].

## **5. 1. Стадијуми процеса флокулације**

Без обзира на то који се флокулант или механизам примјењује, флокулација укључује четири основна подпроцеса или стадијума процеса:

1. Дисперзија суспензије (ослобађање површине честица за „конкурентску борбу“ јона из раствора),

2. Кондиционирање суспензије честица флокулантом (адсорпција флокуланта на површинама честица),
3. Формирање и раст флокула и
4. Одвајање флокула од раствора.

Сваки стадијум овог процеса и потпроцеса има своје законе; у овој докторској дисертацији детаљније говоримо о 2. и 3. кораку флокулације.

Флокулација и таложење су широко распрострањени процеси у припреми минералних сировина, нарочито у процесима одводњавања производа ситних класа и пречишћавању отпадних вода, али и у другом областима, нарочито у третману комуналних и индустријских отпадних вода.

У литератури се флокулација често везује уз коагулацију и каткада имају исту дефиницију као процес удруживања ситних честица у крупније флокуле додавањем одређених хемијских агенаса, што је сасвим сигурно тачно у оба случаја. Код ближе одреднице ових процеса исказују се различити ставови. Најчешће се исказује мишљење да нема оштре границе између ова два појма, па се међу њима не прави разлика у технологији пречишћавања вода, а често их називају и примарна и секундарна флокулација [21, 23, 25].

По једној дефиницији коагулација је процес дестабилизације дисперзних система ситних честица, којим се неутралише њихово површинско истоимено наелектрисање, додатком хемијских једињења чијом адсорпцијом на површини колоидних честица се суспендује електростатичко одбијање и дејством Van der Waals-ових сила привлачења омогућава спајање у крупније честице-агрегате.

По другој дефиницији коагулација је физичко-хемијски процес превођења једнофазног система у прави двофазни систем, дестабилизацијом колоидних честица хемијским средствима. La Mer (1964) под коагулацијом подразумева дестабилизацију честица услед сажимања двојног електричног слоја који окружује све колоидне честице, док се флокулација односи на дестабилизацију адсорпцијом великих молекула органских полимера и каснијим стварањем мостова честица—

полимер–честица. Дакле, по La Meru, ради се о два различита процеса. Коагулација електролитима се остварује у присуству електролита у течной фази, који дјелује у правцу снижавања електрокинетичког потенцијала површина, односно снижавања површинског истоименог наелектрисања минералних зрна. Агрегација се остварује дјеловањем Van der Waals-ових сила, дакле посредним путем, спречавањем одбијања истоимено наелектрисаних зрна на бази електростатичких сила. Као коагуланти најефикасније дјелују вишевалентни катјони (калцијума, гвожђа, алуминијума, мангана) у случајевима када је површина минерала негативно наелектрисана. Ако је површина минерала позитивно наелектрисана, у својству коагуланта треба примијенити вишевалентне анјоне киселина. Веома су ефикасни карбонатни,  $\text{CO}_3^{2-}$  јони [41].

По овим тумачењима, флокулација је процес који се надовезује на коагулацију и има задатак да омогући интензиван додир између дестабилизованих честица, чиме се постиже њихово спајање у крупније агрегате - флокуле (сл. 8). Ефикасност коагулације зависи се од одабира погодног коагуланта, његове концентрације и рН вриједности. Ово одговара хипотези да се неутрализација наелектрисања честица у колоидним системима назива коагулација, а раст скоро неутралних честица у веће флокуле - флокулација. Без коагулације не може наступити флокулација, односно таложење честица, а самим процесом коагулације, без флокулације не можемо практично одстранити колоидне честице из воде. Вјероватноћа судара ће зависити од Брауновог кретања и тока флуида условљеног спољним мијешањем.

Један од основних параметара је брзина флокулације, која у суштини зависи од вјероватноће судара између честица, вјероватноће везивања током судара и вјероватноће одвајања честица од агрегата у току накнадних судара. Вјероватноћа судара зависи од Брауновог кретања, температуре система, струјања флуида вискозности и начина и брзине мијешања. Вјероватноћа пријањања и одвајања зависе од врсте физичко-хемијских интеракција између честица [21, 23, 25].

то није ствар само терминологије односно саме дефиниције флокулације и коагулације.

Као коагуланти се деценијама употребљавају електролити – раствори соли, база или киселина, са вишевалентним катјонима или анјонима ( $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и др.) а у новије време је развијен велики број производа. Када се додају води, метални јони хидролизују брзо, формирајући широк спектар хидролизованих једињења. Количина и однос формираних једињења зависе од рН, ефикасности мијешања и примијењене концентрације. Ако је површина минерала позитивно наелектрисана као коагуланти најефикасније делују вишевалентни катјони метала (калцијума, гвожђа, алуминијума, мангана). У случајевима када је површина минерала негативно наелектрисана, у својству коагуланта треба примјенити вишевалентне анјоне киселина. У сваком случају циљ је да се адсорпцијом коагуланта наелектрисање честица елиминише чиме се силе електростатичког одбијања неутралишу и долазе до изражаја међумолкулске дисперзионе силе привлачења.

Последњих година дошло је до развоја органских коагуланата. Многи полимери мале молекулске масе могу бити коагуланти. То су углавном синтетичке хемикалије, мада постоје и природне органске супстанце које се понекад могу успјешно примјенити. Уз нека ограничења, органски коагуланти имају низ предности над традиционалним неорганским коагулантима. Најзначајнији синтетички су PDAC (поли-диалил-диметиламонијум хлорид) и EPI-DMA (епихлорохидрин-диметиламин) различите молекулске масе и степена умрежавања. Од природних органских коагуланата користе се танин и скроб, целулоза, природна гума и њихови деривати итд. У односу на флокуланте имају много мању молекулску масу и погодне су за веома фини муљ (испод  $10\ \mu\text{m}$ ) [17, 21, 24, 24, 25].

Једна од највећих погодности која се јавила последњих деценија је развој серије анјонских органских полимера изванредне способности флокулације чак и када се додају у малим количинама. Флокуланти дјелују на молекуларном нивоу, на површини честица, како би смањили одбојне електростатичке силе и повећали привлачне молекулске силе. У синтетичке органске флокуланте спадају акриламид,

полиакриламиди, акрилна киселина, амонијум хлорид, диалилдиметил стирен, сулфонска киселина итд.

Ефикасност органских флокуланта зависи од природе мономера. Ако мономер у полимеру садржи јонизујуће групе (карбоксилну, аминок, сулфонску итд.), назива се полиелектролит. Флокуланти се дијеле на ањонске и катјонске. На основу јонизујућих група на мономерним јединицама, полимерна јединица може бити катјонска, ањонска, амфолитичка (полиелектролити) и нејонска.

У зависности од поларне групе, флокуланти се дијеле на:

- нејоногене полимере, који садрже нејоногене групе (-ОН, -СО), као што је скроб, оксиетилцелулоза, полиакрилонитрил и др.,
- ањонске полимере, који садрже ањонске групе - COOH или - COONa, - SO<sub>3</sub>H или - SO<sub>3</sub>Na, - OSO<sub>3</sub>Na и др.),
- катјонске полимере, који садрже катјонске групе (-NH<sub>2</sub>, -NH), као полиетиленамин, полиакриламид и др., и
- амфотерне полимере, који садрже ањонске и катјонске групе, нпр. хидролизоване полиакриламид [32].

Треба нагласити да су веома значајни резултати остварени на пољу синтетизовања различитих полиакриламида тако да се у ускостручној литератури чак говори о науци о полиакриламидима, као посебној дисциплини. У овој докторској дисертацији истражује се механизам флокулације лимонита дјеловањем површински активних једињења натријум олеата као ањонског флокуланта и полиакриламида који могу да садрже и ањонске и катјонске групе па ће се овдје детаљније говорити само о познатим својствима натријум олеата и полиалкилариламида, и то оним, који нам могу помоћи у давању одговора на постављену тему дисертације.

### 5. 2. 1. Натријум олеат

Натријум олеат  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH} = \text{CH} (\text{CH}_2)_7\text{COONa}$ , је со олеинске киселине која припада групи карбоксилних органских киселина са карактеристичном

Хемијска веза натријум олеата остварује се преко кисеоника везаног за водоник који може бити замијењен неким металом. Карактеристично за натријум олеат је да има изражено пјенушачко дјеловање.

Наредна једначина описује добијање натријум олета реакцијом олеинске киселине и натријум хидроксида.



Карактеристика соли јаких база и слабих киселина је хидролиза у воденим растворима. У води натријум олеат хидролизује дајући олеинску киселину:



Олеинска киселина дисосује:



Олеат у воденом раствору формира различите форме које доминирају у зависности од рН вриједности. У табели 2. су приказане константе равнотеже за врсте олеата у воденом раствору [43] (укупна концентрација јона  $= 1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ ).

Табела 2. Константе равнотеже за врсте олеата у воденом раствору

| Равнотежа                                                                             | Константе равнотежа   |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| $\text{HOI} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OI}^-$                              | $\text{pK} = 4.95$    |
| $\text{HOII} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OI}^-$                             | $\text{pKJ} = 12.55$  |
| $2\text{OI}^- \rightleftharpoons \text{OI}$                                           | $\log\text{K} = 4.00$ |
| $\text{HOI} + \text{OI}^- \rightleftharpoons \text{HO}$                               | $\log\text{K} = 4.75$ |
| $\text{NaHOI}_2(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{H}^+ + 2\text{OI}^-$ | $\text{pKJ} = 19.00$  |

Слика 12. приказује дијаграм дистрибуције врста олеата у функцији рН вриједности.

Полиакриламид је полимер,  $(-\text{CH}_2\text{CHCONH}_2-)_n$ , чија је структурна формула приказана на слици 16 [12, 17, 21, 22, 23, 24, 25].



Сл.16. Структура акриламидног мономера а) и полимера б) [45]

Амиди спадају међу најважније деривате карбоксилних киселина. Амиди су деривати карбоксилних киселина, у којима је хидроксилна група ( $-\text{OH}$  групе у  $-\text{COOH}$  групи) замијењена амином ( $-\text{NH}_2$  група).

Полиакриламид (ПАМ) карактерише висок степен полимеризације и велика молекуларна маса. Настаје полимеризацијом акриламидних јединица. Стога се акриламид сматра малим молекулом, док полиакриламид има високу молекуларну масу. Због ове чињенице, њихова хемијска својства и примјена се међусобно разликују.

Молекули полиакриламида производе се полимеризацијом у једноставном линеарном или умреженом облику са дугим полимерним ланцима полиакриламида, захваљујући чему посједује изванредне способности флокуланта. Јонски облици полиакриламида имају важну улогу у пречишћавању воде.

Поред тога, показало се да се тродимензионалне мрежне структуре могу регенерисати. Као и карбоксилне киселине и полимери имају склоност да граде димере (слика 7).

За нашу тему и евентуално наставак рада на овом проблему веома су занимљива испитивања хидрофобног модификовања полимера полиакриламида уградњом релативно мале количине хидрофобног мономера у полиакриламидни ланац. Испитиване су двије могућности уграђивања хидрофобних дијелова у полимерне ланце: функционализација након полимеризације и директна кополимеризација

хидрофобних и водорастворних мономера. Утицај ланчане грађе на својства хидрофобно модификованог полиакриламида је важан и мора се детаљно истражити.

Полимере карактерише њихова јонска природа: катјонски, анјонски и нејонски. Најважнија својства полимерних флокуланата су молекулска тежина и густина набоја. До адсорпције полимерног ланца на површини честице не долази без претходног активирања површине честица електролита ако међу њима постоји јако електрично одбијање.

Својства полимерних материјала условљена су врстом мономера, начинима и условима полимеризације, молекулском и надмолекулском структуром полимера, врстом и количином додатака. До адсорпције полимерног ланца на површини честице не долази ако међу њима постоји јако електрично одбијање. Полимери се могу селективно адсорбовати. Многи полимери мале молекулске масе могу бити дисперзанти.

Као флокуланти могу да се користе органска једињења која у једном молекулу садрже више поларних група. Механизам дјеловања је такав да се једном поларном групом веже за површину једне честице минерала, а другом поларном групом за површину честице другог минерала.

### 5. 3. Механизам флокулације

Термин „механизам процеса“ се користи за објашњење различитих повезаних микропроцеса, који међусобно дјелују како би по одређеном редоследу произвели одређени исход. Ми под **механизмом флокулације** подразумевамо теоретску претпоставку детаљног описа и анализе процеса по фазама, на основу података експерименталних истраживања, литературних података и дефинисања теоријске анализе претпостављеног механизма процеса почев од квалитативно-квантитативних својстава учесника у процесу (муљ, вода, реагенси), преко процесних параметара (фазе процеса, рН, врста, концентрација, и мјесто и редослијед додавања реагенаса, начина мјешања суспензије) и начина одвајања талогa и бистре воде. Под механизмом флокулације, аналогно механизму флотације подразумева се тип адсорпције флокуланта на површини минералних честица, односно врста сила преко којих се



остварује. Механизам адсорпције подразумијева и јачину везе између адсорбента и адсорбата, оријентацију молекула, прекривеност површине минерала реагенсом и јачину бочне везе између угљоводоничних радикала. Овом теоријом се истражују елементи механизма како би се објаснило како процеси функционишу, те захваљујући томе објаснили феномени који се при томе догађају. Коагулација се остварује дејством Van der Waals-ових сила, које достижу значајне вриједности на малом растојању зрна, и нагло се смањују при повећању раздаљине зрна. Због тога се успјешна коагулација постиже при већем процентуалном уделу чврсте фазе. И када дође до коагулације таложење је споро. То може потрајати сатима и данима. Флокулација има већи ефекат а вријеме таложења може да се мјери секундама или минутима [7, 10, 11, 12, 17, 21, 23, 25, 32].

Механизам флокулације условљен је стањем површине минерала и молекуларно-јонским саставом раствора. Када говоримо о механизму флокулације, морамо имати на уму да говоримо о механизму два одвојена процеса од круцијалног значаја за процес флокулације:

- адсорпција флокуланта на површини честица, што је предуслов флокулације, и
- повезивања више честица у флокуле дјеловањем флокуланата адсорбованих на честицама.

Са теоријског аспекта оба ова стадијума су изазов и мада је објављен велики број радова како из области припреме минералних сировина тако и пречишћавања отпадних вода, хемијске индустрије и др. не можемо рећи да је механизам флокулације, у свим случајевима у потпуности разјашњен [7, 10, 11, 12, 17, 21, 23, 25, 32].

У објашњењу механизма коагулације и флокулације, врло често полази од радова Дерягина Бориса А. (1935) који представљају важан оквир за реализацију модела интеракције и степена агрегације у колоидним сусензијама. Према Дерягиновој теорији интеракције честица и стабилности дисперзних система одређени су двјема силама интеракције између честица Van der Waals-ових сила, а одбојне интеракције

настају генерално усљед електростатичких сила одбијања. Касније се Дерягину придружује прво Лев Ландау (1939), а затим Evert Verweij i Jan Overbeek својим дјелима. Они дају јединствену ДЛВО теорију, која може да релативно добро опише експерименталне резултате у свим случајевима дјеловања електростатичких сила привлачења или одбијања. Неутрализација наелектрисања типична је за коагулацију [7, 10, 11, 12, 17, 21, 23, 25, 32].

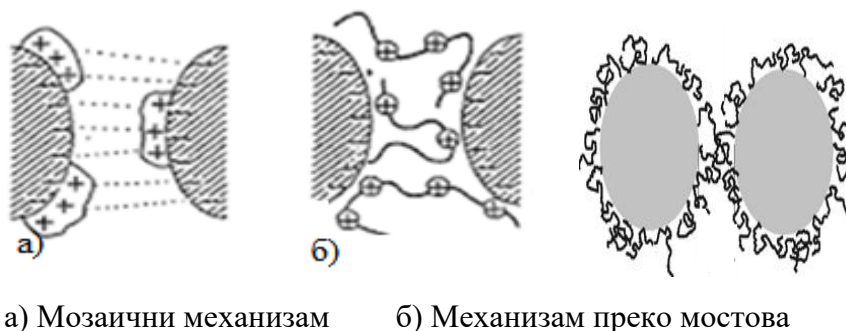
По традиционалној ДЛВО теорији силе електростатичког одбијања и Van der Waals-ове силе привлачења су једина интеракција парова честица. Овакав ДЛВО модел показује веома јак утицај валентности супротно наелектрисаних јона, директан однос стабилности суспензије,  $\zeta$ -потенцијала честица и брзине коагулације. У међувремену, побољшања класичне ДЛВО теорије се односе на бројне феномене специфичне и јонске адсорпције као и хемијске адсорпције флокуланата и др. које не зависе или мало зависе од електростатичких сила.

Измјена површинског наелектрисања зрна је само један од механизма флокулације. Исто тако значајан механизам је и стварање мостова између зрна преко молекула флокуланта. У физичким пољима, ако је веза између зрна у флокули довољно чврста па се флокула не разбија у условима кретања флуида или зрна, силе привлачења или одбијања дјелују на флокулу као на јединствен систем. Зато је при избору флокуланата и услова флокулације веома важно имати у виду задовољавајућу постојаност флокула. У повољним природним условима флокулација може настати као спонтани процес који се одиграва у циљу смањења слободне површинске енергије.

Механизам флокулације полимерима није у потпуности разјашњен. Предпоставља се да се макромолекули флокуланата адсорбују поларним групама на неколико честица и да адсорпција тече двостепено – прво се макромолекул учвршћује једном или више активних група на једну честицу, а затим се слободним групама учвршћује на друге честице, везујући их „мостовима“. Сама адсорпција флокуланата зависи од њихових поларних група и може се одигравати физичком и хемијском адсорпцијом и адсорпцијом на бази водоникове везе [7, 10, 11, 12, 17, 21, 23, 25, 32].

LaMer и други су развили теорију премошћивања која пружа користан опис способности полимера с високом молекулском масом да дестабилизују колоидне дисперзије. Премошћивање настаје када се сегменти полимерног ланца адсорбују на више од једне честице. Полимер се адсорбује на површини у низу петљи па честицама са слободним адсорпцијским мјестима чиме се формира агрегат честица-полимер-честица или више честица [41].

По LaMerу, флокулација настаје на супротно наелектрисаним локацијама на површини честица дејством електростатичких сила привлачења тзв. молекулским премоштавањем. То је позната хипотеза која се заступа у практично свим радовима који описују флокулацију високомолекуларним полимерима везивањем окупљених честица преко адсорбованих. Полимер служи као мост. Сваки полимерни ланац се везује за многе честице. Што је дужи ланац угљоводоника полимера, веће су шансе за интеракцију полимера са више од једне честице. Alagha и сар. су приказали неколико могућих конформација (како је наведено Vang 2014,) који су приказани на слици 17. До адсорпције полимера без претходног активирања површине честица не долази ако међу њима постоји јако електрично одбијање. Механизам адсорпције и флокулације зависи од особина полимера и површина честица и процесних услова [17, 21, 23, 25, 32, 41].



Сл. 17. Шематски приказ флокулације полиакриламидом [46]

Флокулација високомолекуларним полимерима одвија се адсорпцијом молекула или мицела полимера (флокуланта) који својим угљоводоничним радикалима образују између честица „мостове“. Од природних органских једињења примењује се штирак. Потрошња реагенса је релативно мала. Код ове врсте флокулирања пожељно је да се пулпа не мјеша интензивно, јер се тако разбијају флокуле. Због тога је, код

згушњавања у хидроциклонима, примјена високомолекуларних полимера за флокуирање неефикасна.

Флокулација **премошћивањем** настаје када се сегменти полимерног ланца адсорбирају на више од једне честице, чиме се честице држе заједно. Када молекул полимера дође у контакт са честицом, неке од активних центара на полимеру се адсорбују на површини честица. Полимер ће се адсорбовати на површини оријентисан активним групама према честицама, а угљоводоничним радикалима према раствору остављајући друге дијелове молекула да се везују са другим честицама у дисперзији. Такође слободна површина других честица доступна је за адсорпцију слободних сегмената. У вишку полимера, честице се поново стабилизују из чега се може видјети да постоји оптимална дужина полимерног ланца која је кључна за ефикасност флокулације. Што је дужи ланац, веће су шансе за интеракцију полимера са више од једне честице. Адсорпција полиакриламида на површини честице резултат је првенствено водониковог везивања активних група (амида или хидроксила) у полимерном ланцу. Предпоставља се да се макро-молекули флокуланата адсорбују поларним групама на неколико честица и да адсорпција тече двостепено: прво се макро-молекул учвршћује једном или више активних група на једну честицу, а затим се слободним групама учвршћује на друге честице, везујући их „мостовима“ [17, 21, 23, 25, 29].

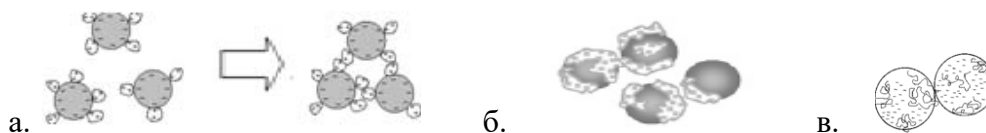
Полимери дугог ланца са неколико активних мјеста на себи могу да изазову агрегацију тако што се везују за двије или више честица. Полимери могу да обезбиједи премошћавање између честица под условима да честице нису у потпуности прекривене полимерима. Ако су честице у потпуности прекривене полимерима премошћивање се може одвијати само ако постоји десорпција неког дијела полимера који је већ на честици да би се обезбиједила мјеста за везивање полимера адсорбованих на другим честицама или самог полимер-полимерног везивања. Neal и LaMer сугеришу да се максималне брзине флокулације јављају када је удио површине честица прекривених молекулима полимера близу 0,5 [32].

Поред флокулације неутрализацијом наелектрисања површина честица, што се чини електролитима и флокулације премошћивањем којом се најчешће објашњава механизам флокулације полимерима у литератури се још срећу и:

- Механизам компресијом двојног електричног слоја,
- Мозаични механизам (механизам закрпе),
- Формирање полимерног комплекса,
- Флокулација поступним дозирањем флокуланта (исцрпљивање)
- Хидрофобна флокулација и
- Флокулација микроорганизмима.

**Механизам компресијом двојног електричног слоја** је посебан вид флокулације неутрализацијом наелектрисања површина честица, када поред електростатичких сила привлачења постоје и специфичне силе због чега процес адсорпције флокуланта не иде до неутрализације површина него тече и даље мијењајући знак зета потенцијала површине честица. Ако су дозе коагуланата (соли алуминијума или гвожђа) веће од количине потребне за неутралисање наелектрисања, може се догодити да се адсорпција супротно наелектрисаних јона електролита или јонских полимера у многим случајевима не одговара једноставној слици неутрализације, него компресијом двојног електричног слоја.

**Мозаични механизам** (слика 18 в) практично је успоставио још Дерјагин 1941. године. Површинска промјена може бити посљедица површинске јонизације, растварања и адсорпције молекула јона или дипола. На честицама са мозаичком расподелом наелектрисања, промјене позитивног и негативног наелектрисања долазе у микролокацијама. Микролокација на којој нема адсорбованог флокуланта на првој честици служи као база за адсорпцију флокуланта са површине друге честице.



Сл.18. Механизам флокулације адсорпцијом јона (а), преципитацијом (б) и мозаични механизам (patch mechanism) (в) [25]

Ако и површина честица и полимер имају исти знак наелектрисања или полимер нема наелектрисање, мора постојати специфична интеракција одговорна за адсорпциони полимер (Heali 1962). Адсорпција може бити резултат неке међумолекулске везе силе,

што се, адсорпцијом ових реагенаса на површини, смањује површинска енергија хидратације минерала, тако да су силе адхезије мање од кохезионих сила, што условљава удруживање честица у агрегате - флокуле. На тај начин смањују се силе међумолекуларног привлачења воде и површине минерала на рачун сила привлачења хидрофобизираних минералних зрна међу собом, што доводи до формирања хидрофобних флокула. Као хидрофобизирајући реагенси користе се хетерополарна органска једињења [17, 21, 23, 25, 32].

Овим механизмом се објашњава флокулација натријум олеатом или, ако адсорпција иде преко хемијског афинитета катјона са површине честице и анјона олеата из раствора бочне, привлачне силе између угљоводоничних ланаца додатно учвршћује везу. Нарочито је присутна у случајевима повећане концентрације флокуланта, изнад критичне концентрације образовања мицела.

**Флокулација микроорганизмима** Примјена микроорганизама није нова у припреми минералних сировина. Микробиолошко лужење минерала користи се током многих деценија. Такође, микроорганизми се користе као замјена за колекторе у флотацији. Комерцијална производња микробних флокуланата започела је 90.-тих година прошлог вијека, за добијање чисте пијаће воде. Микробни биофлокуланти су макромолекули (протеини, липиди, угљени хидрати и гликопротеини) које луче сојеви микроба као резултат метаболизма, раста бактерија и дијализе ћелија [47]. Ови полимери су активне супстанце које су биоразградиве, еколошки безопасне. Већина развијених биофлокуланата су показали значајну флокулирајућу активност и прихватљиве резултате за флокулирање муљева различитог поријекла.

У зависности од рН, врсте и потрошње флокуланта, флокулација може бити посљедица дјеловања флокуланта на један или више механизма истовремено или сукцесивно. За сада, доминантни механизми флокулације су неутрализација наелектрисања површина честица, премошћивање полимера и мозаични механизам (Gheraout D. 2011.) [48]. У сваком случају, флокулација укључује три основна подпроцеса (сл. 20):

- мијешање флокуланта са честицама,

повећању примјене флокулације и замјени природних „рационално дизајнираним“ полимерима у зависности од циљева флокулације [17, 23, 24, 25, 49].

За сада се може сматрати да је поступак селективне флокулације предуслов издвајања дефинитивног концентрата гвожђа из муљева. Суштина поступка састоји се у томе, што се одабраним флокулантима изврши окрупњавање (флокуирање) само честица минерала гвожђа, а онда изврши селективно одвајање ових флокула у засебан концентрат. Поступак је нашао примјену у САД код неких руда гвожђа, које захтијевају далекосежно уситњавање до гтк 50 микрона, а посебно ако се тако ситне класе не могу успјешно директно концентрисати. Имајући у виду да је далекосежно уситњавање далеко најскупљи поступак у припреми минералних сировина, када се на потрошњу енергије троши преко 80% укупних трошкова, и да се исплати уситњавање руде до те финоће, потпуно је разумљиво да се улажу средства да се поступак примјени код постојећих муљева и муљева из текуће производње. Наравно, потребна су веома захјевна претходна истраживања [17, 23, 24, 25, 49].

.

Селективна флокулација користи разлике у физичко-хемијским својствима различитих минералних компоненти у суспензији. Техника се заснива на преференцијалној адсорпцији органског флокуланта на минералне честице које треба флокуирати, остављајући остале минерале суспендоване од флокуланта на честицама минерала које треба флокуирати, остављајући остатак честица у суспензији. Селективна флокулација је важна техника за прераду руда честица испод 30  $\mu\text{m}$ . Упркос значајном напретку постигнутом у лабораторијском раду, индустријска примена ове технике је прилично ограничена.

Да би се разумио механизам овог процеса, селективна флокулација се може подијелити у четири главна подпроцеса:

- дисперзија у којој су све честице стабилно и равномјерно распоређене у суспензији са честицама које у суштини треба одвојити,
- селективна адсорпција флокуланта и формирање флокула,

- кондиционирање флокула и
- селективно одвајање флокула од суспензије.

При избору флокуланта, треба имати у виду да се адсорпција флокуланта врши само на честицама једног минерала и велику погодност за даљи процес да флокулирају минерали веће густине јер се тиме повећава разлика у брзини кретања флокула и слободних зрна мање густине и стварају повољнији услови за њихово одвајање.

Највећи дио пажње објављених истраживања био је, разумљиво, усмјерен на селективну адсорпцију флокуланта и формирање флокула. Одвајање минерала из муљева могуће је остварити селективним дјеловањем флокуланата које се одиграва у две основне фазе: селективном адсорпцијом на површинама честица које желимо да флокулирамо и кретање флокула под дејством физичке силе привлачења, гравитацијске код таложења, магнетске код магнетске и концентрације или силе адсорпције између флокула и ваздушних мјехурића код флотацијске концентрације. Селективна флокулација једна је од најперспективнијих техника за издвајање корисних честица из муљева. Основни принципи селективне флокулације су слични онима конвенционалног процеса селективне флотације. Иако ово изгледа једноставно, то је прилично сложен процес [15, 16, 17, 49].

Селективност у флокулацији, односно селективна адсорпција флокуланта, поред третмана за флокулацију може се постићи једним или комбинацијом следећих третмана:

- 1) Укључивање специфичних функционалних група у молекуле флокуланта  
Промјена површинског потенцијала различитих минералних честица;
- 2) Претходном селективном адсорпцијом деприматора као што је натријум силикат који лако спрјечавају адсорпцију флокуланта;
- 3) Претходном селективном адсорпцијом активатора који индукују адсорпцију полимера на жељеним минералима и
- 4) Строгом контролом флокулације.

Неки од важних фактора који утичу на селективну флокулацију су:



- 1) површинска хетерогеност честица;
- 2) врста и концентрација полимера;
- 3) функционалне групе полимера;
- 4) гранулометријски састав колоидних честица;
- 5) рН суспензије, јонско-молекуларни састав, температура, густина и вискозност раствора и
- 6) брзина кретања и врсту радног кола (начин мијешања суспензије).

Са теоријског и практичног становишта, постоји велика разлика између флокулације, хетерогене флокулације и селективне флокулације. Када суспензија садржи двије (или више) врста честица, процес флокулације је много компликованији, јер различите врсте честица могу садржати различита стања флокулације, било да се ради о хетерогеној или селективној флокулацији. Ограничавајући фактор за примјену хетерогене флокулације је проналажење флокуланта са којим честице свих минерала флокулирају и обрнуто за селективну флокулацију, када честице одређене или одређених минерала треба да флокулирају и издвоје се.

Радови у припреми минералних сировина који се односе на ове процесе углавном се усмјеравају на испитивања везана за практичну примјену флокулације као процеса интензификације процеса таложења муља или селективне флокулације као интензификације процеса флотацијске, магнетске или гравитацијске концентрације. С обзиром на хетероген минерални састав муљева, наелектрисање површина честица може бити истоимено, али је много чешће разноимено. Разлика у површинском наелектрисању може одиграти веома важну улогу у избору флокуланата за селективну флокулацију.

Ипак, ради јаснијег сагледавања материје можемо рећи да се третирање муљева постиже удруживањем ситних зрна минералне сировине и стварања агрегата више честица-флокула. Агрегација честица у циљу повећања брзине процеса реализује се на три начина које омогућује адсорпција реагенса за флокулацију на површинама честица, а која је проузрокована електростатичким силама привлачења површине и реагенса или хемијским афинитетом реагенса и површине и то: коагулацијом

електролитима, флокулацијом хидрофобизирајућим реагенсима и флокулацијом полимерима. Агрегација се остварује дејством Van der Waals-ових сила, које достижу значајне вриједности на малом растојању зрна и нагло се смањују при повећању раздаљине зрна. Због тога се успјешна агрегација постиже при већем процентуалном удјелу чврсте фазе [15, 16, 17, 23, 24, 25, 49].

Коагулација електролитима се остварује у присуству електролита у течной фази, који дјелује у правцу снижавања електрокинетичког потенцијала површина, односно снижавања површинског истоименог наелектрисања минералних зрна. Агрегација се остварује дјеловањем Van der Waals-ових сила, дакле посредним путем, спречавањем одбијања истоимено наелектрисаних зрна на бази електростатичких сила. Као коагуланти најефикасније дјелују вишевалентни катјони (калцијума, гвожђа, алуминијума, мангана) у случајевима када је површина минерала негативно наелектрисана. Ако је површина минерала позитивно наелектрисана, у својству коагуланта треба примјенити вишевалентне анјоне киселина. Веома су ефикасни СО јони.

И када дође до коагулације, таложење је споро. То може потрајати сатима и данима. Флокулација има већи ефекат таложења а вријеме таложења може да се мјери секундама или минутима. То чини значајну разлику [15, 16, 17, 49]. Разлог може да се огледа у томе што је коагулација хемијски а флокулација физички процес. Такође, коагулант је често сол и разграђује се ради ослобађања наелектрисања док је флокулант најчешће полимер који индуцира таложење честица и коначно прераста у веће флокуле.

## **6. ПРИКАЗ ИСТРАЖИВАЊА И ПРИМЈЕНЕ СЕЛЕКТИВНЕ ФЛОКУЛАЦИЈЕ У ПРИПРЕМИ МИНЕРАЛНИХ СИРОВИНА**

Због веома сложеног начина на који fine честице међусобно дјелују у течностима, да би се постигло жељено дисперговано или агрегатно стање, неопходно је имати прецизно разумијевање физичко-хемијских својстава која играју улогу у одређивању таквих интеракција и средствима које може контролисати.

Флокулација у припреми минералних сировина је генерално прихваћена као окрупњавање или агломерација ултрафиних честица помоћу органских полимера растворљивих у води. Препознаје се као „убрзивач“ одвајања чврсте и течне фазе. Настали агрегати као резултат премотавања полимера зависе од многих фактора као што је молекуларна тежина и функционалност полимера, метода мијешања полимера са честицама суспензије, концентрација полимера и честица, кондиционирање прије и после додавања флокуланта, температура процеса, рН вриједност суспензије, концентрација електролита, зета потенцијал итд.

Генерално говорећи, флокулација се одвија у двије фазе процеса. Прва фаза је брза флокулација примарних честица до примарних агрегата са средњом величином честица од 10-30  $\mu\text{m}$ . Након тога слиједи друга, спора фаза, током које се ови агрегати даље флокулирају у коначне агрегате величине  $> 300 \mu\text{m}$ . Током протеклих деценија рађена су бројна истраживања у процесима концентрације минерала, која представља углавном три технике флокулације [50].

### **6. 1. Приказ истраживања феномена и утицајних параметара у поступку селективне флокулације**

Флокулација у којој се користе полимери је нашла примјену у следећим главним областима технологија сепарације:

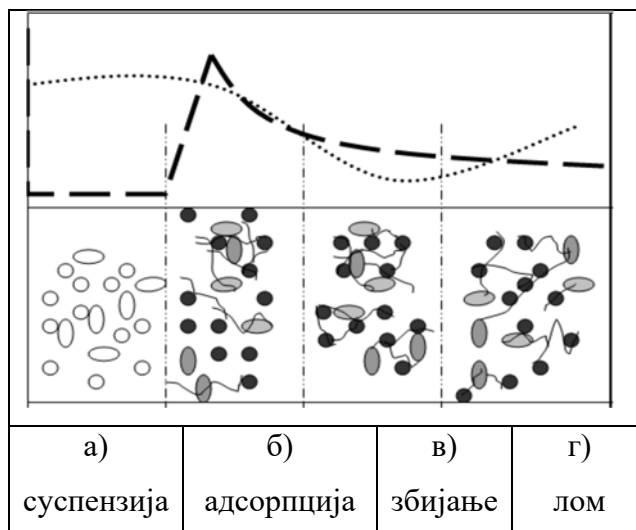
- Уклањање органских материја у води за пиће
- Прерада отпадних вода и чврстих материја
- Одвајање микроорганизама и ћелија у медицинској науци

- Фини минерали (злато, оксид гвожђа, лимонит, рутил и метални сулфиди) и угаљ (битуменски и антрацит) у процесима концентрације [50].

Како је посљедњих година дошло до појаве смањивања минералних резерви са високим садржајима корисне компоненте, концентрација нискоквалитетних и фино уситњених руда постала је све важнија технологија у рударству. Конвенционалне методе концентрације и прераде минералних сировина најчешће нису примјенљиве за добијање корисних компоненти малих крупноћа. Економски губици, као се јављају као посљедица тога (одбацивања фино уситњених минералних сировина ниског садржаја корисне компоненте), у неким случајевима су тако високи, па је постало неопходно развити нови или модификовани метод прераде који је погодан за добијање финих (ситних) честица. Метода селективне флокулације и флотације се примјењује од 1974. године у руднициу Тилден Мине (САД), у једном од највећих постројења за припрему и концентрацију на свијету. Такође се примјењује и у Турској, Индији, Саудијској Арабији и Кини. [50].

#### **6. 1. 1. Фазе процеса флокулације**

На слици 21 приказане су фазе у флокулацији које се одвијају када се полимер додаје стабилизованој суспензији ситних честица. Слика 21-а представља споро таложење честица без флокуланта. Додавањем флокуланта у суспензију долази до слободног везивања одређеног броја честица у високо порозне агрегате (слика 21- б) који имају велики ефективни пречник и брзо се таложе, иако слободне честице још увек чине течну фазу мутном. Даље кондиционирање (слика 21-в) омогућава већини честица да постану заробљене, што побољшава чистоћу течне фазе и истовремено ствара компактне и одводњене агрегате, али са мањим пречником који се спорије таложе. Даљим кондиционирањем (слика 21-г) долази до раскидања флокула у многе мање, што резултира лошим таложењем агрегата [50, 51].



Сл. 21. Фазе флокулације [51].

Истраживања су показала да је адсорпција полимера на примарне честице у почетној фази веома брза, али се и значајно успорава како се смањује површина за даљњу адсорпцију. Генерално, у литератури су наведена два нивоа флокулације (сл. 21.); честица-честица и “cluster-cluster”.

- Флокулација честица-честица: Дешава се ослобађање честица које имају веће димензије, већу густину и мање пречнике (сл. 21-а). Ови агрегати могу заузврат бити агрегирани у формацију кластера, са отворенијим структурама.
- Флокулација „cluster-cluster“: Односи се на агрегиране честице (сл.21-в)

Оба нивоа флокулације могу бити формирана или са слободним полимером или са агломерацијом полимера. Са слободним и агломерисаним полимерима, ниво флокулације честица - честица одвија се механизмом премошћавања (сл. 21-б), док за ниво кластера, слободан полимер није у стању да формира довољно јак мост, што доводи до различите максималне величине агрегата [50, 51].

#### 6. 1. 1. 1. Фактори који утичу на селективну флокулацију

Као што је већ наведено у претходним поглављима, постоје два основна критеријума за постизање селективне флокулације а то су, дисперзија стиних честица и селективна адсорпција полимера/реагенаса на површини честица [52].

У овом поглављу су приказани неки од важних фактора који утичу на селективну флокулацију а то су:

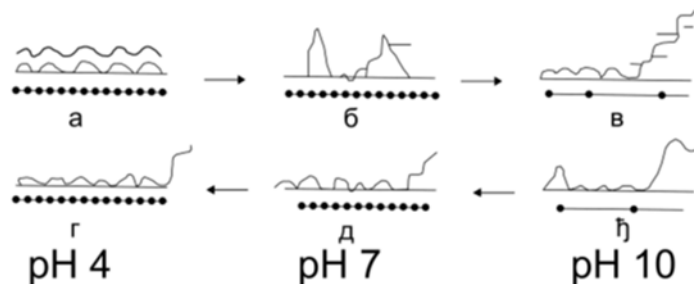
- рН вриједност,
- крупноћа честица,
- запремински удио чврсте фазе,
- ефекат молекулске масе,
- потрошња флокуланата,
- брзина кондиционирљања флокуланата,
- дозирање флокуланата,
- квалитет воде и
- утицај минерализације испитиване миералне сировине [52].

#### ***А) Вриједност рН***

Промјена и прилагођавање рН вриједности и контрола јонске снаге, према литератури, даје добре резултате у селективној адсорпцији флокуланта. Измјена наелектрисања површинских хидроксилних група, и утврђеног флокуланта са промјенама рН су кључни параметри који регулишу адсорпцију и селективност флокуланта. На примјер, у систему кварц-хематит, селективна адсорпција штирка на хематит је могућа само уз одговарајућу контролу рН на 10,5. Главни разлог је то да на 10.5 рН кварц има високи негативни набој у односу на хематит, због разлика у њиховој тачки нултог наелектрисања, што значи да штирак има мању одбојност хематита за адсорпцију у односу на кварц. Такође, са полиакриламидним флокулантом запажа се повећано искоришћење хематита у киселој средини а код појачане алкалне средине изнад 9.0 запажа се значајан пад искоришћења [53].

Примјер утицаја рН на ефикасност флокулације са одговарајућим полимером се може наћи у раовима гдје се наводи да постоје индикације да, адсорпција полиакриламида на рН 10 у истегнутој структури праћена снижавањем рН на 4, није узроковала адсорбовање ланца, како је и предвиђено (слика 22.), док ланац адсорбован на рН 4 са повећањем рН на 10 даје као резултат повећање ефикасности флокулације. Може се

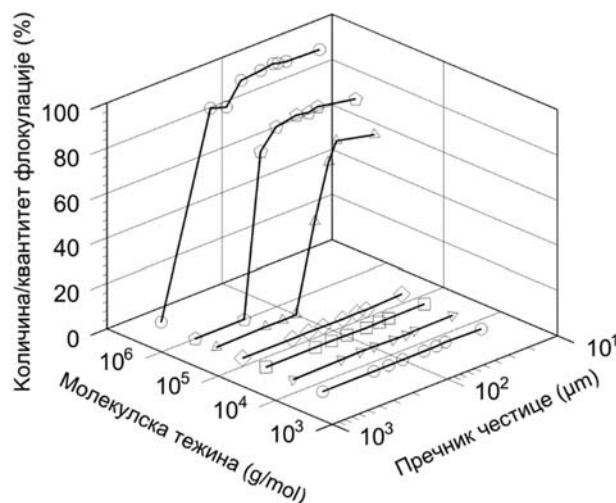
рећи да управљање структуром полимера тако даје метод оптимизације ефикасности флокулације. [50, 54, 55].



Сл. 22. Утицај pH на структуру полиакриламида (алуминијум-вода) [54]

### **Б) Крупноћа честица**

Ефикасност флокулације, према литературним подацима и експерименталним испитивањима, зависи и од крупноће и молекулске масе честица који су специфично повезани. Поједини аутори истражујући значај величине честица у селективној флокулацији (слика 23.) открили су, да су са повећањем величине честица, потребни полимери веће молекуларне масе за постизање високе ефикасности флокулације. Ова истраживања су показала да је за бољу селективност потребан флокулант са оптималном тежином, ако је релативна расподела величине честица различита за две компоненте у смјеси [55, 56].



Сл. 23. Утицај крупноће честица на флокулацију апатита [56]

Испитивањем успјешности примјене флокуланата (штирак и полиакриламид) за флокулацију ситнозрних оксида гвожђа у мјешавини хематита и каолинита примјеђено је да је ефикасност флокулације штирка већа у случају ситнозрних оксида гвожђе за разлику од полиакриламида који није показао такву разлику у селективности у зависности од величине честица [53].

Аутор [57]. повезује селективност примјеном штирка за флокулацију хематита у односу на каолин са одговарајућим крупноћама честица. Аутор је примјетио побољшану адсорпцију штирка на хематит због своје крупноће (+2  $\mu\text{m}$ ) у односу на каолин (-2  $\mu\text{m}$ ). Примјена флокулације на сиромашној руди хематита коришћењем штирка у руди гвожђа „Barsua“ Индија [58] показала је да чак и на већим крупноћама од 8 до 20  $\mu\text{m}$ , долази до умјерене селективне флокулације хематитних честица из мјешавине хематит-глина.

Такође, дозирање полимера такође зависи од величине честица. Са смањењем крупноће честица, потребна је већа доза полимера због повећања површине чврсте фазе. Ако су присутне ултрафине честице у систему, исте ће резултирати подложности прекомјерном дозирању и рестабилизацији. Ипак, у случају доста већих и крупнијих честица долази до дестабилизације суспензије без додавања полимера услед дејства силе гравитације [50, 59].

### ***В) Запремински удио чврсте фазе***

Низак удио чврсте фазе може да проузрокује адсорпцију флокуланата на истим честицама због ниске стопе судара између честица, чиме се смањују шансе за премошћивање у систем а жељени ниво дестабилизације може се десити услед стеричке стабилизације. С друге стране, са високим садржајем чврсте фазе, постоји већа шанса од сударања и премошћивања између честица што доводи до смањене адсорпције на честицу и формирања већих и јачих флокула [59, 60]. У раду [60] је пронађено значајно смањење адсорпције полимера са повећаном густином пулпе.

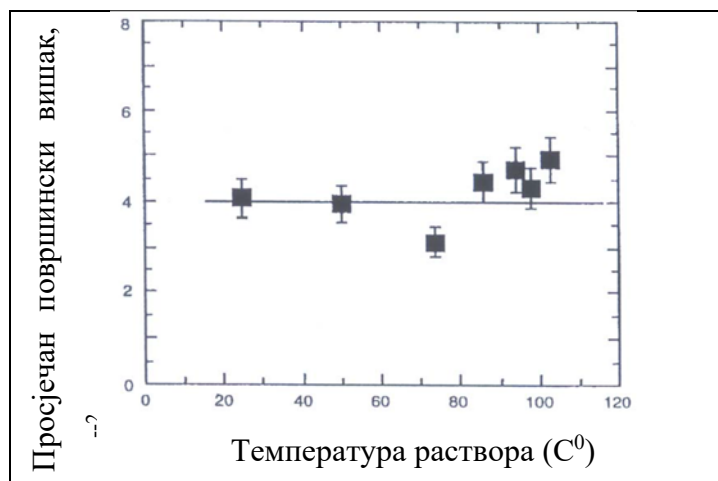
Према неким ауторима, са екстремно већим садржајем чврсте фазе може доћи до отежаног правилног мијешања флокуланта у систему а то доводи до „локалног



предозирања“ и може се догодити да на тај начин дође до ре-дисперзије суспензије. [57, 59, 60, 61].

### *Г) Температура*

Због малог броја података у литератури, веома је тешко дати квантитативне податке о утицају температуре на процес флокулације. Међутим, генерално се сматра да је флокулација осјетљива на кинетику неколико процеса као што је адсорпција флокуланта на честицу, поновно утврђивање адсорбованог полимера, брзина судара честица, вискозност система, итд. [62, 63]. Поступак адсорпције полимера који је ендотермни дјелује неповољно на температуру [59]. У овом погледу у раду аутора [61] није потврђена ендотермичка природа адсорпције полимера, јер није било значајне промјене у количини адсорпције полиакриламида на површини хематита са повећањем температуре (сл. 24). Из тог разлога, повећање таложења са повећањем температуре, приписује се смањењу вискозности, истезања у сегменту полимера, и повећањем ефикасности судара. Повећањем брзине судара честица, долази до смањења вискозност, као и линеарног издужење полимера са порастом температуре



Сл. 24. Ефекат температуре полиакриламида на адсорпцију хематита [52].

### *Д) Ефекат молекулске масе*

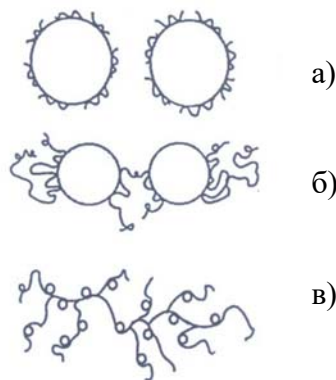
Према литературним подацима, постоји јака корелација између молекулске масе полимера и дужине ланца полимера. Због тога са повећањем молекуларне тежине полимера, тенденција премошћивања више честица се повећава. Према литературним

подацима, дошло се до закључка да се брзина флокулације повећава са само удвостручавањем средње молекулске масе [64]. Разлог томе је што флокуланти дугог ланца, при веома ниској концентрацији, могу да продру кроз неколико слојева двоструког слоја и честице не морају нужно да се приближавају једна другој [61]. Полимер ниске молекулске масе ( $<10^5$ ), с друге стране, функционише боље као дисперзанти него као флокулант [65, 66]. На слици 25 приказане су релативне величине полимерних молекула и честица гдје се могу идентификовати три случаја [67]:

- а - молекул полимера много мањи од честица,
- б - молекул полимера еквивалентне величине честици и
- в - величина молекула полимера је много већа од величине честица [67].

Истраживањима је утврђено, да при веома малим дозама, полимери са малом молекуларном тежином су ефикаснији од оних са високих молекуларном тежином [59].

Разлог треба тражити у чињеници, да се број молекула полимера смањује са повећањем молекуларне тежине, а вјероватно има значаја и ефективно премештавање када се интензитет броја молекула адсорбује на површини. Један од најважнијих фактора је брзина дозирања полимера у чврсти супстрат који зависи од молекулске тежине. [59, 60, 61, 64, 65, 66, 67, 68].



Сл. 25. Релативне величине полимерних молекула и честица:

- (а) Молекул полимера је много мањи од честица
- (б) Молекул полимера је еквивалентне величине честици
- (в) Величина молекула полимера је много већа од величине честица [67]

### ***Е) Потрошња флокуланата***

Питање потрошње је најважније питање посебно код селективне флокулације и могућности „предозирања“ које неизбежно води до дисперзије и лошег квалитета добијеног производа. Оптимална селективна флокулација зависи од оптималне количине флокуланта. Теоретски, сматра се да је одређена доза за полимер оптимална када је половина површине честице прекривена њиме. Исто тако, комплетна покривеност површина чврстих материја полимером може довести до поновне стабилизације муља [58, 59, 63]. Изостанак селективности изван оптималне дозе су приказани у радовима [53, 57, 58, 59, 69]. На примјер, уочено је да приближно 100 ppm флокуланта производи пожељну флокулацију хематита из смјеше хематит-квац, али дозе веће од 250 ppm довеле су до пада искоришћења хематита [70].

### ***Ф) Брзина кондиционирања флокуланта***

Интензитет и брзина кондиционирања флокуланата је важан параметар у регулисању ефикасности флокулације. Прекомјерно кондиционирање након додавања флокуланта може да доведе до разбијања флокула а исто тако може се назвати претјераном ако долази до благог кондиционирања дуже времена или ако долази до брзог кондиционирања за кратко вријеме. При интензивном кондиционирању, захтјева се рестабилизација система [59]. Међутим, у одсуству извора кондиционирања, кондиционирање флокуланта кроз систем теже доводи до локалног прекомјерног дозирања и тиме се може десити ре-дисперзија муља [61].

Слично томе, примјећено је да са повећањем брзине кондиционирања преко 750 rpm долази до смањења флокулације каолинита са ањонским полиакриламидом.[ 65].

### ***Г) Дозирање флокуланата***

Према већини истраживача , дозирање флокулата у стабилизовани систем је од велике важности. Дозирање флокуланта (континуирано или постепено), без мијешања или на лаганој брзини мијешања, вријеме дозирања флокуланта (дуже или краће), брзина дозирања флокуланта, концентрација раствора флокуланта и употреба једног или

више флокуланата су главна питања везана за методу дозирања флокуланта [59, 64, 65, 70].

Утврђено да се полимер високе молекулске масе брзо адсорбује под условима који се сусрећу у процесу флокулације осим ако не дође до појаве велике силе одбијања. Са повећањем времена мијешања флокуланта, величина флокула се смањује. С друге стране, екстремно кратко вријеме мијешања такође доводи до смањења величине флокула и повећава ломљивост (крхкост) флокула. Примјећено је да, иако се количина полиакриламида адсорбована на кварц није промијенила са продуженом агитацијом, проблем се огледао у степену флокулације. У литературним подацима се показало да се брзина таложења повећава са повећањем брзине дозирања полимера. Тренд смањивања пораста концентрације раствора полимера није могао бити објашњен одговарајућим разлозима [64].

#### ***X) Квалитет воде***

Квалитет воде је веома важан фактор у контроли феномена селективне флокулације и њене успјешност те је често повезан са хемијским саставом воде која се користи у процесу. Јони, посебно мултивалентни, у води која се користи у процесу производње имају штетне ефекте. Када је воде која се користи у процесу прераде под утицајем сезонских варијације тада долази до промјене температуре, суспендованих чврстих материја, промјене рН вриједности воде, промјене тврдоће воде итд. Уочено је да тврдоћа јона у довољним количинама моће узроковати неселективну флокулацију чији ефекти се могу спријечити употребом дисперзаната. Ипак, велика количина дисперзанта потребна у случају може довести до губитка селективне адсорпције полимера [50,70].

#### ***И) Утицај минерализације руде гвожђа***

Велики број истраживача се бавио утицајем минерализације руде гвожђа на селективну флокулацију. Бројни су литературни подаци о утицају дине на селективну флокулацију руда гвожђа гдје је уочено да мања количина (тј. 1-2 мас.%) монтморилонита резултира значајним смањењем селективности штирка у односу на

хематит [70]. Такође, уочена је отежана селективна флокулација коришћењем мјешавине хематита са каолинитом, илитом и монтморилонитом [58]. Међутим, максимална селективност се запажена за смјешу система хематит-каолинит, систем хематит-корунд-кварц, и систем хематит-кварц [53, 57, 71, 72].

Приказани литературни подаци указују на то да је селективна флокулација жељезних руда, које садрже минерале глине, мање успјешна од сепарације у систему хематит-силицијум. Изостанак селективности у вишекомпонентним минералним системима и природним рудним системима треба тражити, према литератури, у слојевима муља, који се јављају током уситњавања, и присуству чак и у траговима, површински активних нечистоћа. [58, 70].

## **6. 2. Приказ истраживања феномена и утицајних параметара селективне флокулације оксидних минерала гвожђа и минерала глине**

У природним системима као што су муљ који потиче од сепарације руда гвожђе (посебно они који садрже минерале глине) полиакриламидни полимери су неселективни и понашају се као “расути” флокуланти [73]. Будући да је штирак широко распорострањен природни флокулант, примјећена је интересантна разлика између карактеристика флокула произведених од штирка и полакриламида [60]. Штирак производи мање, али снажне флокуле које се могу додатно надоградити прањем. С друге стране, флокуле које производи полиакриламид су велике, лабаво повезане са отвореном структуром и крхке. Стога, вјероватноћа заробљавања ситних минерала јаловине у полиакриламидне флокуле су веће од вјероватноће заробљавања у флокуле штирка. Поред припреме хомогенизоваог раствора и његове стабилности, уочене су и друге потешкоће коришћењем полиакриламида. Ипак главна предност употребе полиакриламида је знатно ниже дозирање у поређењу са штирком, тачније, док додавање шкроба захтијева количину од килограма по тону за добру брзину таложења, за синтетичке полимере (полиакриламиде) је потребан само грам по тони [61]. Главне разлике између полиакриламида и штирка као флокуланта су боље перформансе штирка у природним рудама и води као што је показао процес прераде руде у Тилден постројењу.

Према литератури процес селективне флокулације и катјонске флотације истражен је у пилот постројењу капацитета 410 kg/h. Креч и катјонски флокулант су коришћени за третирање отпадног муља чиме се, након таложења, издваја избистрена вода која се враћа у процес прераде. Испитивање оксидованог таконита са приближно 36% Fe дало је концентрате у просјеку 63,5% Fe и 4,3% SiO<sub>2</sub> и просјечно искоришћење гвожђа од 84,4%. [74].

Основни проблем који се јавља при сепарацији различитих минералних компонената из муљева јесте чињеница да су муљеви псеудо колоидна стања, када дјеловање физичких сила, карактеристичних за концентрацију поступцима припреме минералних сила, као што су сила гравитације, магнетска сила или електрична сила практично не дјелују на чврсте честице по законима физике него су много више изражене силе Брауновог кретања, међумолекулске силе, електростатичке силе привлачења или одбијања, Van der Waals-ове силе привлачења и вискозитет због чега силе отпора средине кретању зрна енормно расту. У том условима се ради о стабилним системима за разлику од других полидисперзних, хетерогених система у физичком пољу у којима физичке силе привлачења, на зрна минералне сировине веће крупноће од 30  $\mu\text{m}$  дјелују, и са повећањем крупноће зрне све су израженије.

У припреми минералних сировина могу бити интересантни муљеви у којима је хемијски састав чврстих честица задовољавајући, на примјер муљ из руде лимонита који садржи преко 50% Fe са задовољавајућим учешћем осталих корисних или штетних компонената и муљеви који представљају потенцијалну сировину из којих је потребно одвојити две или више различитих чврстих фаза, односно различитих минералних компонената. У првом случају проблем је ефикасно одвајање течне фазе. Уколико се проблем не може ријешити у процесу згушњавања и филтрирања и при релативно врло високим разликама у притисцима могуће је примјенити поступак флокулације или коагулације у зависности од крупноће честица и примјењених реагенса, односно у зависности од механизма удруживања честица у флокуле већих димензија на које ће физичке силе израженије дјеловати и довести до успјешнијег истискивања воде у процесу таложења или кретања флокула под дејством разлика у притисцима. У литератури се често термини коагулација и флокулација користе као синонимим. Ми смо склони другом мишљењу по коме дестабилизација

неутралисањем површинског наелектрисања додавањем неорганских једињења је процес коагулације. Процес формирања крупнијих агрегата од партикула из суспензије дјеловањем високомолекуларних полимера је флокулација. Измена површинског наелектрисања зрна је само један од механизма флокулације. Исто тако значајан механизам је и стварање мостова између зрна преко молекула флокуланта. У физичким пољима, ако је веза између зрна у флокули довољно чврста па се флокула не разбија у условима кретања флуида или зрна, дјеловање сила привлачења или одбијања дјелују на флокулу као на јединствен систем. Зато је при избору флокуланата и услова флокулације веома важно имати у виду задовољавајућу постојаност флокула. У повољним природним условима флокулација може настати као спонтани процес који се одиграва у циљу смањења слободне површинске енергије.

У случају када се за флокулацију мора примјенити флокулант, независно од његове природе и услова флокулирања, може се рећи да се процес флокулације одвија у два стадијума: у првом стадијуму одиграва се адсорпција флокуланта на површини честица које се удружују, а у другом стадијуму удруживање честица захваљујући адсорбованом реагенсу.

Са теоријског аспекта оба ова стадијума су изазов и мада је објављен велики број радова како из области припреме минералних сировина тако и пречишћавања отпадних вода, хемијске, прехранбене, текстилне индустрије, индустрије папира, рафинације нафте и др. не можемо рећи да је механизам флокулације у потпуности разјашњен. За сада се практично полази од тога да се макромолекуле флокуланата адсорбују поларним групама на неколико честица и да адсорпција тече двостепено – прво се свака макромолекула учвршћује са неколико активних група на једну честицу (примарна адсорпција), а затим се са слободним групама учвршћује на друге честице, везујући их „мостовима“ (секундарна адсорпција). Сама адсорпција флокуланата на површини зрна зависи од њихових поларних група и може се одвијати на бази физичке и хемијске адсорпције и на бази деловања водоникове везе.

Морфолошке и структурне карактеристике руда појединих лежишта или рудних тијела, већ при откопавању, узрокују добијање великих количина муља, класе крупноће испод 30  $\mu\text{m}$ . Сваки даљи поступак повећава удио ових класа из којих се

уобичајеним поступцима припреме минералних сировина не може издвојити концентрат задовољавајућег квалитета, те често представљају отпад непогодан за депоновање. При овим крупноћама је значајан удио зрна крупноће у близини крупноће зрна колоидних система, у којима дјеловање физичких сила, карактеристичних за концентрацију поступцима припреме минералних сила, као што су сила гравитације, магнетска сила или електрична сила практично не дјелују на чврсте честице по законима физике него су много више изражене силе Брауновог кретања, међумолекулске силе, електростатичке силе привлачења или одбијања, Ван дер Waals-ове силе и вискозитет, због чега силе отпора средине кретању зрна енормно расту [16, 18, 25, 50].

### **6. 3. Приказ истраживања примјењених поступака селективне флокулације**

Бројне успјешне апликације за селективну флокулацију су демонстриране у лабораторији и пилот постројењима, али са само неколико комерцијалних примјена.

Према Извјештајима [75, 76] испитивања простог и селективног одмуљивања су обављена на узорцима ситне сиромашне руде Бувач, крупноће 100%-0,045 mm. Из добијених резултата могло се закључити да се концентрација Fe врши у ситним класама муља, а не у пијеску, како се могло очекивати с обзиром да садржај гвожђа у пијеску након 6 min таложења износи 33,2% (садржај Fe у улазу 38,3%), а искоришћење 35,4%. За вријеме седиментације од 22 min садржај Fe у пијеску је износио 37,90% искоришћење је било 83,50%. Јасно је да овакав вид одмуљивања као поступак претконцентрације прије магнетне сепарације није пожељан. Међутим, неселективна флокулација, таложење и одмуљивање, ако се ради о богатим муљевима, може бити вид концентрације, као што се у нашим претходним испивањима показало.

Покушај даљег третмана таквог производа у високоинтензивном магнетном сепаратору није показао очекивани ефекат, јер је долазило до разарања насталих флокула, па се пулпа понашала као и нефлокулирана. Неповољни ефекти су може бити резултат минералошког састава јаловинске компоненте, која је, поред кварца састављена од алумосиликата који у кристалној решетки садржи јон гвожђа, способан



да се веже са скробом и флокулира скупа са рудним минералима. У сваком случају је сигурно да нису утврђени оптимални услови селективне флокулације, а по свему судећи ни флокулације.

Селективна флокулација дала је нешто боље резултате, који се ипак не могу сматрати задовољавајућим. За вријеме седиментације од 3 min садржај Fe у флокулираном дијелу повећао се са 32,20% на 41,30%, а искоришћење Fe је било 83,20%. За вријеме седиментације од 6 min садржај Fe у флокулираном дијелу повећао се са 32,80% на 39,30%, а искоришћење Fe је било 84,40%. Процедура по којој је изведен опит је урађена по стандардној методи за руде гвожђа. Примјењен је, до тада, најефикаснији флокулант за минерал гвожђа „скроб тапиока“, а као дисперзант је коришћено водено стакло. Визуелним посматрањем у току извођења опита је примјењено да настале флокуле имају велику запремину те да се споро таложе. Такође је запажено да је потребна мања густина пулпе и да су настале флокуле доста нестаблине, па се при јакој турбуленцији распадају.

Стога се могло констатовати да ни један вид одмуљивања, колективни или селективни не даје повољне ефекте код ових врста руда, било да се примјени засебно или као прије процеса магнетске сепарације. Коначно, и резултати високоинтензивне магнетске сепарације на одмуљеним и неодмуљеним узорцима показују то исто [75].

У испитивањима селективне флокулације у циљу добијања концентрата гвожђа из сиромашног бранда лежишта „Томашица“ вршени су опити (под појмом „бренд“ се подразумијева прашинасти лимонит у смјеси са алофаноидном глином), а у циљу изналажења поступка концентрације, којим би се добио концентрат, квалитета који захтијева металургија [77].

Опити селективне флокулације су вршени у мензурама од 100 и 1000 ml коришћењем натријум-силиката ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) или натријумхексаметафосфата ( $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ ) као дисперзанта и штирка као флокуланта. Узорак руде је садржао 29,99% Fe.

Серије опита обухватиле су испитивање утицаја: утрошка флокуланта - штирка (500 g/t, 1000 g/t, 1250 g/t, 1500 g/t, 1800 g/t) и дисперзанта натријум-силиката (300 g/t, 500

g/t, 1000 g/t), садржај чврсте фазе у суспензији, рН вриједности суспензије (7; 8; 9; 10,5 и 11), и времена седиментације (3, 5, 10 и 20 минута ).

Из добијених резултата закључено је да се оптимална селективна флокулација минерала гвожђа постиже при утрошку натријум силиката од 500 g/t и утрошку штирка од 1000 g/t до 1500 g/t, на рН вриједности средине 10,5-11,00 и за вријеме седиментације од 3 минута са садржајем чврстог у суспензији од 15%. Садржај Fe у нефлокулираном дијелу је био од 14,91 - 15,15% а у флокулираном од 29,56 - 30,42% Fe.

У испитивањима са натријум-хексаметафосфатом као дисперзантом при различитим експерименталним условима (утрошак флокуланта, дисперзанта, рН вриједности средине и вријеме седиментације) закључено је да нису добијени задовољавајући резултати. Пораст концентрације дисперзанта до 2000 g/t води већим губицима Fe у нефлокулираном дијелу уз смањење садржаја силиката. Бољи резултати су постигнути са натријумсиликатом [77].

Аутори Ravishankar, Pradip и Khosla вршили су испитивања на оксидним рудама гвожђа и каолинита у циљу могућности примјене селективне флокулације употребом два различита флокуланта штирка и полиакрилне киселине. На основу добијених резултата констатовали су да се полиакрилне киселине могу примјењивати при нижим концентрацијама од штирка и да дају веће флокуле, а да је штирак селективнији од полиакрилне киселине. Поред тога, ови аутори су претпоставили и механизме интеракције штирка и полиакрилне киселине са оксидом гвожђа и глином и закључили да електростатичка интеракција игра важну улогу у постизању селективности [53].

Аутори Weissenborn, Warren, и Dunn [78] бавили су се проучавањем селективне флокулације руда гвожђа у којој су каолинит и хематит основне минералне компоненте. Као флокулант коришћен је пшенични штирак, са којим је већ при ниским концентрацијама остварено максимално искоришћење хематита од 95% и који се адсорбује у већој мјери на површини хематита. За разлику од хематита, пшенични

штирак се адсорбује само на 10-20% површине каолинита. Испитивања су показала да се флокулација одиграва механизмом премошћавања.

У раду аутора Kumari, Vidyadhar, Konar и Bhagat [79] је дат примјер селективне флокулације минерала гвожђа из муља у руднику Карнатака, Индија, када се као флокуланти користе штирак и полиетиленоксид. Као дисперзанти су коришћени натријумхексаметафосфат, натријумпирофосфат и дисперзант N6.

Узорак муља, крупноће 78%-49  $\mu\text{m}$  садржао је 63,84% Fe, 2,64%  $\text{SiO}_2$  и 3,98% глине. XRD анализа показала је да узорак садржи хематит и гетит у већим количинама, док се магнетит, каолинит и  $\text{SiO}_2$  налазе у мањим количинама.

Мјерењима зета-потенцијала утврђено је да је изо-електрична тачка муља из процеса припреме руде гвожђа на рН око 5,1.

Добијени резултати су показали да је примјеном ових флокуланата и дисперзаната могуће постићи око 95% искоришћења Fe из муља, а да је садржај Fe 64-66%.

У литератури [75] су анализирани познати поступци концентрације лимонита из муљева, чији технолошки резултати веома много зависе од минералног састава, а који укључују селективну флокулацију лимонита. Такође су приказани и резултати индустријских испитивања концентрације лимонита на постројењу „Омарска“, поступком високоградијентне магнетне концентрације, уз претходно третирање муља површински активним једињењима, у циљу спријечавања неселективне флокулације и истовремено смањење отпора средине кретању зрна. У овом раду су рађена само испитивања која се односе на лабораторијска испитивања могућности магнетске концентрације лимонита из прелива хидроциклона финоће 45%-0,025 mm у Омарској, који по актуелној шеми процеса представља јаловину. Рађена су испитивања магнетске концентрације са додатком натријумдодецилбензосулфоната у циљу смањивања површинског напона на контакту минерално зрно - раствор. Натријумдодецилбензосулфонат је добар дисперзант, снижава рН вриједност изоелектричне тачке и повећава негативне вриједности површинског наелектрисања, што значи да се адсорбује на површинама лимонита. Поређењем ових резултата

показано је да је овим поступком смањен отпор средине кретању зрна и да преовладава магнетна сила привлачења у магнетном пољу сепаратора, што је омогућило добијање знатно бољих, у технолошком смислу задовољавајућих резултата концентрације у магнетном пољу сепаратора одговарајуће индукције [75].

Рударски факултет у Приједору, Универзитета у Бањој Луци, започео је прелиминарна истраживања могућности добијања концентрата лимонита из отпадног муља (прелива хидроциклона) на погону Рудника „Омарска“. Наиме, на постројењу за припрему руде гвожђа рудника „Омарска“ издваја се дефинитивна јаловина у виду прелива хидроциклона, која са високим садржајем Fe одлази на јаловиште. Једна од могућности валоризације лимонита из овог муља јесте поступак флокулације муља са високим садржајем гвожђа и селективне флокулације муља нижег садржаја гвожђа дјеловањем флокуланата и дисперзанта. Одвајањем изфлокулираног - исталоженог производа циљ је добити муљ задовољавајућег садржаја гвожђа, а његова дефинитивна валоризација остварила би се каснијом пелетизацијом. Овим поступцима дефинитивно би се добио нови производ и повећало укупно искоришћење лимонита из руде. У случају површинског копа „Бувач“ то би значило повећање искоришћења лимонита из откопане руде за 25%, па и 30% [7, 10, 11, 12].

У оквиру ових испитивања [76] муља који је имао висок садржај Fe (52,62%) извршена су и испитивања флокулације муља у функцији концентрације различитих флокуланата и рН вриједности, а у циљу утврђивања брзине таложења муља. Коришћена су четири типа анјонских флокуланата (A100, A120, A130 и A150) фирме Сутес. За извођење опита коришћен је „JAR test“ уређај. Резултати експерименталних испитивања су били следећи:

- највећа брзина таложења у функцији рН, остварена је при рН вриједности 8,4 и износила је 2,63 mm/min
- највећа брзина таложења, са флокулантом A150 износила је 183,78 mm/min.
- анализом резултата закључено је да су најповољнији резултати у погледу садржаја чврсте фазе у исталоженом производу добијени коришћењем флокуланта A100. У тим опитима смањен је удио течне фазе у исталоженом производу 5 пута.

Након добијања ових резултата, компанија Arcelor Mittal направила је флокулаторску станицу у руднику „Омарска“, за постизање веће брзине таложења у згушњивачу, примјеном анјонских флокуланата типа полиакриламида „ЕСНОЕМ А-1“, произвођач SNF Floerger. Брзина таложења је повећана чак око 58 пута што је изузетно повећање у односу на таложење без флокуланата.

Аутори Song, Lu и Lopez-Valdivieso [80] представили су резултате испитивања магнетске сепарације слабо магнетичних минерала гвожђа (хематита и лимонита) у високомагнетном сепаратору Jones у виду флокула. Цијели поступак назван је Floc Magnetic Separation (FMS). Поступак се одвија у двије фазе: дисперзија, селективна хидрофобизација, хидрофобна флокулација примјеном Na-олеата и керозина и магнетска сепарација. Експериментални резултати су показали да се FMS процесом добија концентрат који садржи 64% Fe уз искоришћење од 82% (улазна руда садржи 30,5% Fe).

Ефикасност постигнута процесом FMS може се приписати знатном повећању дејства магнетских сила на минерале гвожђа који се налазе у форми хидрофобних флокула у магнетном пољу. Тако ситне честице се могу задржати на плочи магнетног сепаратора и одвојити као магнетичан концентрат [80].

Аутори Weissenborn, Waren, и Dunn [81] су у лабораторијским условима испитивали могућност примјене процеса селективне флокулације оксидних минерала гвожђа из јаловине добијене у погону рудника гвожђа BHP (Goldsworthy) у Аустралији, тј. муља као прелива хидроциклона крупноће 100%-10  $\mu\text{m}$  који садржи каолинит као главни минерал јаловине. Циљ експеримената је био да се одреди најприкладнији флокулант од великог броја комерцијално доступних флокуланата (типа штирка и полиакриламида), као и да се оптимизују многи параметри процеса који утичу на селективност и искоришћење. Експериментална испитивања селективне флокулације вршена су у специјалном, за ту сврху направљеном уређају дизајнираном од стране Bagster и McIlvenny, 1985. год. Током опита вариране су концентрације флокуланта и дисперзанта, рН вриједност и вријеме таложења. Поступак се одвија на следећи начин: припремљени дисперговани узорак (пулпа) са додатком штирка као флокулантом и

при одговарајућем рН се сипа прво у прихватни лијевак који се налази на врху уређаја, а затим се након 5 min подиже затварач и узорак се испушта у цијев уређаја (која је испуњена дејонизованом водом). У овом дијелу цијеви врши се таложење у времену од 20 min, а затим се отвара чесма и врши се раздвајање флокулираног од нефлокулираног дијела, тј. флокуле се испуштају, а по потреби се врши њихово прање дејонизованом водом ради уклањања евентуално заостале јаловине и коначно суше најмање 12 сати на 70°C и мјери се њихова маса.

Након експерименталних испитивања изабрани су оптимални реагенси и услови за селективну флокулацију:

|                    |                                              |
|--------------------|----------------------------------------------|
| – дисперзант       | натријумтриполифосфат, 10 mg l <sup>-1</sup> |
| – густина пулпе    | 10-20% Ч                                     |
| – рН средине       | 10-10,5                                      |
| – флокулант        | пшенични штирак, 50 mg l <sup>-1</sup>       |
| – вријеме таложења | 20 min                                       |
| – вријеме мијешања | 4 min након додавања флокуланта              |

Такође, резултати ових испитивања су показали следеће:

- пшенични штирак се показао као најбољи флокулант
- квалитет добијених концентрата није се мијењао према условима селективне флокулације
- искоришћење минерала је било промјенљиво у зависности од промјена услова флокулације а да би се постигло максимално искоришћење била је потребна стална контрола параметара потребних за одвијање селективне флокулације (припрема поступка, концентрација флокуланата, концентрација дисперзаната, рН средина, брзина мијешања, температура воде, густина пулпе, вријеме задржавања у лијевку и прање флокула)
- гетит се слично понаша као каолинит у условима селективне флокулације, али различито од хематита.

Под овим условима, постигнут је садржај Fe у концентрату од 56-57% и искоришћење Fe од 67-75%. Међутим, уколико се постигне висок квалитет концентрата (више од 60% Fe) искоришћење се смањује на мање од 40% [81].

Због релативно ниског садржаја гвожђа у руди лежишта Dilband, Пакистан [50] и високог садржаја некорисних минерала (нарочито кварца) и нечистоћа носиоца фосфора, потребно је било увести адекватан поступак концентрације у циљу задовољавања захтијева компаније SteelMills, који се односи на потребан садржај гвожђа у концентрату, а то је: 57-60% Fe (min.), 8,5% SiO<sub>2</sub> (max.), 0,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (max.), 0,1% P (max.), и 0,05% S. У том циљу на Mehran Универзитету Jamshoro у Пакистану, на одсјеку за Рударско инжењерство у сарадњи са одсјеком за Припрему минералних сировина и нафтно инжењерство, у Leoben-у у Аустрији извршена су испитивања која су резултирала израдом докторске дисертације. Испитивања су вршена са циљем повећања искоришћења Dilband руда гвожђа адекватном концентрацијом. За то је било потребно урадити детаљна минералозна, петрографска и елементарна истраживања.

За минералозку, петрографску и елементарну анализу се користио XRD, SEM са EDS, атомски апсорпцијски спектометар и XRF.

Минералозком анализом је утврђено да се руда углавном састоји од 46,27% хематита, 17,41% кварца, 14,47% калцита, 9,24% клинохлора, 10,5% каолинита и 1,75% минерала флуорапатита. Елементарна хемијска анализа на узорцима различитих класа крупноће у распону од 600 µm до 38 µm показала је да руда гвожђа садржи просјечно: 40,18% Fe, 18,34% SiO<sub>2</sub>, 5,32% Ca, и 2,26% Al, док је XRF анализа показала да је садржај хемијских елемената у руди следећи: 44,3% Fe, 20,4% SiO<sub>2</sub>, 8,8% CaO, 6,35% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,3% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и 0,065% SO<sub>2</sub>. Са аспекта минералогije, присуство нечистоћа, нарочито кварца и флуорапатита ситно уклопљених у хематиту, указало је на чињеницу да се руде гвожђа лежишта Dilband не могу припремати уобичајеним методама концентрације.

Минералозким испитивањима, коришћењем више микроскопа, између осталог и електронског, у циљу утврђивања степена ослобађања зрна различитих крупноћа, као

и на основу густине, магнетног сусцептибилитета и хемијских анализа утврђено је да се ослобађање руда гвожђа постиже при крупноћи испод 15  $\mu\text{m}$ . Минерали јаловине су тако фино дистрибуирани, да се комплетно ослобађање зрна хематита ријетко постиже чак и испод 10 микрона, што се посебно очитује код минерала кварца (чак и при крупноћи 2-5  $\mu\text{m}$  хематит није заступљен 100%). На основу овога, могло се закључити да је примјена поступка селективне флокулације адекватна за добијање одговарајућег концентрата и искоришћења у процесу. У овим испитивањима утврђиван је: Бондов радни индекс и енергија потребна да се изврши уситњавање до степена ослобађања, затим зета потенцијал, а рађени су и опити стабилизације пулпе (муља) и на крају селективна флокулација.

Такође, изведена су обимна истраживања утицаја крупноће, односа чврстог и течног, рН средине, врсте дисперзаната и њихове концентрације, те брзине мијешања за дисперзију. Зета потенцијал је одређен коришћењем Zetaphormetra III (CAD E400) и утврђено је да је нулта тачка на рН 4,25 у киселој средини. Резултати испитивања дисперзије потврђују значајну улогу крупноће честица у стабилизацији муља, а оптимални услови селективне флокулације за руду крупноће <38  $\mu\text{m}$  су: 10% чврстог, рН средине од 10,5, брзина мијешања 200 о/min и вријеме мијешања од 5 минута. У испитивањима су коришћени као флокуланти: кукурузни штирак, кромпиров штирак и полиакриламид (РАА). Резултати опита селективне флокулације показали су да селективна флокулација, иако примјенљива, није адекватан поступак који може да повећа искоришћење Fe према траженим захтјевима пакистанске компаније SteelMills или пак примјењени поступак остварује готово упола очекиване резултате [50].

Компанија Bureau's USA примјенила је кроз пилот пројекат комбиновани поступак селективне флокулације – флотације за припрему руде гвожђа из лежишта Wadi Sawain (Saudi Arabia) [50]. Руда гтк 30  $\mu\text{m}$  у којој су заступљени хематит као главни корисни минерал и кварц као главни минерал јаловине мокро се меље, а ослобађање зрна се постиже при гтк 10-15  $\mu\text{m}$ .

Основни кораци у комбинованом процесу селективна флокулације - флотација су приказани кроз поступак мокрог мљењења руде са 0,15 до 0,2 kg/t Na – триполифосфата на рН 11 до финоће 75%-25  $\mu\text{m}$ . Након тога, додаје се кукурузни



штирак од 0,15-0,2 kg/t уз регулацију рН средине кречом и киселином. У даљем поступку додаје се још 0,3 kg/t штирка као деприматор хематита и 0,2 kg/t калцијум-хлорида као активатора кварца. Као колектор се додаје 0,5 kg/t масних киселина за анјонску флотација кварца.

Овим процесом добија се концентрат који садржи 59,4% Fe, 2,1% SiO<sub>2</sub>, 5,4% CaO и 0,58% P, а искоришћење Fe износи око 61,5 % [50].

У раду аутора Деделуанова, Ионков и Кузев [82] приказана су експериментална испитивања селективне флокулације лимонита у циљу могућности добијања пигмената који представљају fino спрашене обојене честице са широком употребом у индустрији боја. Лежиште "Kremikovtzi" богато је гетитом (лимонитом) као главним минералом поред кога су присутни и псиломелан, кварц, барит, глине и сл. Да би гетит уопште сматрали сировином за добијање окер пигмента, садржај оксида гвожђа не смије бити мањи од 12%. У зависности од садржаја хидратисаног оксида гвожђа, боја пигмента окер варира од свијетло жуте до златне. Француски окер, историјски гледано један од најбољих по квалитету, садржи око 20% оксида гвожђа и високо учешће силиката. "Kremikovtzi" окер пигмент са садржајем 28-32% гвожђа има добру способност бојења. За одвајање окер пигмента од сиене као реагенс је коришћен кукурузни штирак, а као дисперзант, водено стакло.

Узорак је самљевен на крупноћу 66,3% -0,025 mm. Флокулант је додаван у концентрацији од 4-20 ppm при различитим садржајима чврстог (10-20% Ч) и при рН 9-9,5. Након мијешања на сваких 20 секунди се вршило сликање које се користило за боље уочавање границе раздвајања између флокулираног дијела (жуте боје) и нефлокулираног дијела (смеђе боје). На основу добијених података, приказани су резултати при различитим удјелима чврстог и концентрације флокуланта у овом случају, штирка. Штирак као флокулант нема тако дуг угљенични ланац као већина синтетичких флокуланата и флокулација се не дешава при 7-8% чврстог. Ако суспензија има више од 20% чврстог, таложење се обавља веома споро у изабраном распону концентрације флокуланата. Повећање густине суспензије доводи до смањења брзине таложења и повећање садржаја чврстог у слоју бистре течности изнад

талога. Што су финије честице пигмената, бољи је премаз глазури и зато квалитет пигмената умногоме зависи од финоће честица [82].

У раду аутора Luo L. и други [83] приказани су резултати успјешног добијања лимонита у лабораторијским условима из руде гвожђа примјеном процеса флокулације и високо интензивне магнетне сепарације. У процесу селективне флокулације као дисперзант коришћено је водено стакло, а као флокулант кукурузни штирак, док је магнетна сепарација обављена у високо интензивном магнетном сепаратору при индукцији од 0,7-0,9 Т. Садржај Fe у улазу износио је 59,22%, а у концентрату од 66,77-67,98%, док је искоришћење Fe износило 69,26-70,70%.

Испитивања могућности примјене селективне флокулације руда гвожђа рудника „Агбаја“ у Нигерији са флокулантима типа штирка и нејонских полиакриламида су показала да су кукурузни штирак (скроб) и штирак из тропских биљака ефикаснији као флокуланти од флокуланата Superfloc 16, док су најлошији резултати добијени примјеном комерцијаног штирка. Бољи резултати селективне флокулације су постигнути са примјеном Na-хумата као дисперзанта него Na-силиката. Поред тога, селективна флокулација зависи у великој мјери од рН пулпе. Коначни резултати указују на то да је успјешну валоризацију ових ситнозрних оксидних руда гвожђа могуће постићи примјеном селективне флокулације [84].

Велика потражња за челиком изискује прераду сиромашних руда гвожђа поступцима концентрације. Међутим, ситнозрне честице и јаловина које настају у процесу концентрације ових руда гвожђа ниског квалитета садрже значајну количину гвожђа са високим учешћем Fe. Такве руде гвожђа могу се третирати селективном флокулацијом, која се дефинише као селективна агломерација честица руде гвожђа коришћењем флокуланта. У овом раду аутори су се бавили проучавањем примјењивости селективне флокулације на индијској руди гвожђа користећи кукурузни скроб као флокулант. Детаљна минералошка и хемијска карактеризација руде показала је да је поред руда гвожђа присутан и каолинит. Примјењени флокулант је био подвргнут ФТИР анализи који даје представу о функционалним групама присутним у флокуланту. Изведени су различити опити ради оптимизације радних параметара процеса селективне флокулације. Било је примјетно да на квалитет

производа и искоришћење снажно утиче рН суспензије и садржај чврсте фазе у поређењу са дозом флокуланта. Такође је утврђено да се добијени концентратна креће од 63-66,9 % у односу на улаз (37,65-55,33 % Fe). Добијено искоришћење се креће од 63-90 % [85].

Магнетна концентрација у руднику магнетита резултирала је ниским перформансама, пошто су мала крупноћа и појава агрегација минералних честица у процесу мљевења изазвали неефикасно искоришћење ултрафиних минерала. У овом раду је приказан покушај да се повећају привидне крупноће циљних минералних честица и да се побољшају индекси раздвајања, коришћењем вишестепеног процеса мљевења - дисперзије - селективне флокулације - слабе магнетне концентрације. Резултати су показали да је у условима потрошње реагенса од 500 g/t натријум хексаметафосфата (СХМП) као дисперзанта, 750 g/t карбоксиметил скроба (КМС) као флокуланта, мијешањем на 400 обртаја у минути 10 мин, са рН 11 суспензије, и финалном финоћом мљевења од 93,5% мање од 0,03 mm, добијени концентрат садржао 62,82% гвожђа, са искоришћењем од 79,12% послје вишестепене магнетне сепарације. У поређењу са једноставном магнетном сепарацијом, квалитет концентрата гвожђа је повећан за 1,26%, а степен искоришћења за 5,08%. Фундаментална анализа је показала да, у диспергованом стању, честице магнетита имају слабије негативне површинске набоје од кварца, омогућавајући адсорпцију негативних КМС јона путем водоничне везе. Сходно томе, величина агрегата иницијалног концентрата је повећана са 24,30  $\mu\text{m}$  на 38,37  $\mu\text{m}$ , чиме је остварен циљ селективне флокулације и повећање искоришћења концентрата [86].

У раду (Tudu et al, 2018.), приказан је поступак концентрације нискоквалитетне руде гвожђа поступком селективне флокулације коришћењем различитих флокуланата, и то скробног амилопектина (АП) и калемљеног кополимера амилопектина (GAP). Руда гвожђа коришћена у истраживању је садржала 56,98% Fe, 5,45%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 4,22%  $\text{SiO}_2$ . Дозирање флокуланта, број испирања флокула и рН су разматрани као промјенливи параметри да би се анализирао њихов утицај на перформансе квалитета и побољшања концентрата. Утврђено је да је доза флокуланта од 0,4 mg оптимална за узорак и варијабилне параметре који се испитују. Испитивања су показала да се садржај од

64,77% Fe може добити са 96% искоришћења коришћењем АП; међутим, GAP је показао бољи резултат за Fe (67%) са искоришћењем од 97% [87].

У раду аутори (Kumar et al., 2017.) су се бавили проучавањем могућност концентрације муља руде гвожђа примјеном селективне флокулације. Као флокуланти су коришћени полиакриламид (ПАМ) и гуар гума заједно са натријум хексаметафосфатом (НХМФ) као дисперзантом. На узорцима за испитивање су извршене хемијска и минералозна испитивања која су указале на присуство хематита и гетита као главних минерала гвожђа, док су јалови минерали представљени кварцом и каолинитом. Опити селективне флокулације су показали да се садржај Fe може повећати са 58,24% на 64,60% Fe уз искоришћење од 66,33% коришћењем полиакриламида као флокуланта док је примјеном гуар гуме тај проценат био нешто нижи. Показало се да је већи степен концентрације добијен опитима који користе полиакриламид као флокулант. Индија има огромне резерве висококвалитетне руде гвожђа и један је од истакнутих произвођача у свијету. Како су руде гвожђа високог квалитета током година веома много експлоатисане, постао је императив да се користе руде гвожђа ниског квалитета, при чему се мисли на јако уситњене минерале Fe и муља који се ствара приликом процеса концентрације да би се задвојила растућа потражња за рудима гвожђа. Ове ситне честице/муљ се често одлажу као отпад у јаловишта, која садрже значајне количине минерала гвожђа. Због тога је обогаћивање јаловине/муљева постало неопходно за оптимално коришћење ресурса. Последњих година широм свијета је порасло интересовање за добијање вриједних минерала из руда ниског квалитета те муља и јаловине. Ове активности су покренуте не само да би се обновили минерални ресурси, већ и да би се ријешила различита еколошка питања повезана са третманом финих честица. Литература открива да је у том погледу коришћено неколико технологија, укључујући флотацију, напредно гравитацијску сепарацију и магнетну сепарацију високог интензитета. Стога је у том погледу селективна флокулација добила на значају у третирању муљева последњих година [88].

#### **6. 4. Примјена селективне флокулације руда гвожђа у пракси**

У литератури су описани могобројни примјери селективне флокулације равних руда у лабораторијским условима. Само неколико их је заиста примјењено у пракси (АТТИА, 1982.). Како год, последњих година улажу се велики напори у увођењу технологија селективне флокулације за постизање селективне сепарације руде и минерала. Због комплексности примјене селективне флокулације индустријска примјена је била ограничена на само неколико случајева [89].

Ипак, селективна флокулација лимонита, као посебан поступак, нашла је своју индустријску примјену код руда гвожђа још прије неколико деценија.

Овај поступак, којим се непосредно не врши издвајање дефинитивног концентрата гвожђа, представља такав вид концентрације, који захтјева да се обавља на фино уситњеној сировини, а уз додатак посебних врста флокуланата. Суштина поступка састоји се у том, што се одабраним флокулантима изврши окрупњавање (флокулирање) само минерала гвожђа, а онда изврши селективно одвајање ових флокула у засебан концентрат. Поступак је нашао своју примену у САД код неких руда гвожђа, које захтевају далекосежно уситњавање до гтк 50 микрона, а посебно ако се тако ситне класе не могу успешно директно концентрисати. Погон Empire (САД) је примјењивао овај поступак на руди која садржи 35% Fe, а у којој је основни минерал гвожђа магнетит. Поступак захтијева уситњавање руде до финоће 95% класе -27  $\mu\text{m}$ . Као дисперзант се употребљавају водено стакло и тапиока штирак, флокулант који селективно флокулира минерале гвожђа. У конусном уређају који је назван „siphonizer“ флокуле минерала гвожђа знатно брже седиментирају тако да прелив поменутог уређаја односи муљ, који је истовремено и јаловина. У таквим условима седиментације добија се у ствари предконцентрат ситних класа минерала гвожђа са садржајем до 50% Fe. Накнадном концентрацијом флокулираног производа (предконцентрата) добија се дефинитивни концентрат са око 66% Fe, при искоришћењу од око 80%. У индустријским условима поступак селективног флокулирања се обавља успјешније, ако се мљевање обавља уз додатак NaOH, чиме се истовремено врши подешавање рН вриједности пулпе до 10-10,5. Приликом додавања дисперзанта и селективног флокуланта, пожељно је и додавање  $\text{CaCl}_2$ ,

посебно ако у самој руди и њеној пулпи нема јона калцијума. Овај поступак се може обавити и на хематитским рудама, са тим да се накнадна концентрација флокула хематита обави флотацијским путем [1].

У руднику Tilden, Cleveland Cliffs Iron Company, Upper Michigan, поступак селективне флокулације се комерцијално примјењује од 1974. год. на руди гвожђа која садржи хематит као главни минерал (са траговима гетита и магнетита) и кварц као главну јалову компоненту. Комбиновани поступак селективне флокулације и флотацијске концентрације се састоји из мокрог мљењења руде до гтк 30  $\mu\text{m}$  ради ослобађања хематита, затим, додавања воденог стакла као дисперзанта при рН 11 и кукурузног штирка као селективног флокуланта за хематит. Након тога, врши се одмуљивање ради уклањања фино диспергованог кварца крупноће испод 5  $\mu\text{m}$  и поновно додавање додавање штирка као деприматора хематита. Затим се додаје колектора типа амина за активирање заосталог кварца. и врши се флотација кварца.

Селективном флокулацијом се повећава садржај Fe са 35% на 44% те постиже искоришћење Fe од 85-90%. Поступком флотације претходно флокулираног хематита, садржај Fe у концентрату износи 64%, док у односу на улаз искоришћење износи 70%. Иако се највеће побољшање добија флотацијом, кључ процеса јесте уклањање минералних зрна кварца мањих од 5  $\mu\text{m}$  путем селективне флокулације. Присуство минерала кварца у флотацији, знатно повећава потрошњу реагенаса и смањењује селективност хематита као последицу формирања „омотача“ кварца на минералном зрну хематита. Упркос успјешности примјењеног процеса селективне флокулације у постројењу „Tilden“, истраживања у овој области се настављају у циљу побољшања квалитета процеса [50, 90].

У руднику Camdag у Турској се такође примјењује процес селективне флокулације при преради 31,6 милиона тона руда гвожђа. Минералошка испитивања су показала да се у руди, поред хематита као главног минерала, налазе и калцит, анкерит, клинохлор и кварц као минерал јаловине. Оптимални услови флокулације се огледају у брзини 1500 о/min и времену мијешања од 15 min при потрошњи воденог стакла од 1 kg/ као дисперзанта и рН раствора 11,5. Вријеме таложења износи 2,5 min а као

флокулант се користи каустични штирак потрошње 50 g/t. Најбољи резултати су постигнути при типу и количина реагенса Acintol FA 1 kg/t и pH вриједности 12.

Комбиновањем процеса селективне флокулације и флотације постигнуто је повећање Fe са 46,6% на 53,7% у коцентрату [50].

Године 1988 Godsworthu Mining Ltd [50] (сада познат као BHP Iron Ore (Goldsworthy) Ltd) је оформио постројење за припрему минералних сировина у Finucane Island, Port Hedland. У погону се од 1993. год. поступком селективне флокулације припрема руда крупноће испод 10  $\mu\text{m}$ . Садржај Fe у руди крупноће испод 10  $\mu\text{m}$  варира између 40 и 55%.

Постоје моногобројни примјери примјене флокулације и селективне флокулације у пречишћавању вода и отпадних вода што није случај када су у питању селективна флокулација руда гвожђе. Из тог разлога у овом поглављу је приказано тек неколико примјера селективне флокулације у пракси упркос напорима да се истражи и прикаже што више практичних примјера.

## Е К С П Е Р И М Е Н Т А Л Н И   Д И О



## 7. УВОД

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације вршена су са циљем утврђивања интеракција између натријум олеата и полиакриламида с једне стране и гетита, њихов утицај на флокулацију финих честица гетита у условима селективног дјеловање флокуланата на гетит у односу на кварц и глину из лежшшта Омарска, (у погледу рН вриједности, врсте и концентрације флокуланта), и друго, у погледу потребе увођења дисперзаната или модификатора површина гетита како би процес селективне флокулације био могућ. Практичан значај ових истраживања је допринос утврђивању поступка добијања концентрата гетита из муља постројења за припрему руда гвожђа у Омарској, што би поред економског имало и еколошки значај.

Предмет истраживања у овој докторској дисертацији, једним дијелом је потврђивање могућности примјене поступка селективне флокулације лимонита испитивањем утицаја рН вриједности, врсте и концентрације дисперзаната и врсте и концентрације флокуланта на флокулацију узорака реалних минерала: гетита, глине и кварца, и другим дијелом истраживања механизма флокулације гетита дјеловањем површински активних једињења натријум олеата и полиакриламида.

Утврђивањем механизма флокулације лимонита коришћењем савремених метода испитивања адсорпције реагенаса на површини минерала, оствариће се научни допринос ове докторске дисертације. Експерименталним испитивањима и литературним подацима се очекују утврђивање предности и недостатака поступака флокулације хидрофобним реагенсима. Као резултат докторске дисертације очекује се допринос општим познатим законитостима селективне флокулације.

Непосредни циљ ове докторске дисертације је утврђивање механизма флокулације гетита у условима када се остварују најповољнији услови за селективну флокулацију честица у односу на флокулацију честица јаловине: кварца и глине и то дјеловањем површински активних једињења натријум олеата, најпознатијег колектора за селективно флокулирање минерала гвожђа и полиакриламида, који припада групи модерних, највише испитиваних флокуланата минерала гвожђа.

Испитивања у циљу утврђивања механизма флокулације гетита дјеловањем површински активних једињења натријум олеата и полиакриламида, приказана су у експерименталном дијелу ове докторске дисертације.

Експериментална испитивања, у складу са програмом испитивања усвојеном на Наставно-научном вијећу Рударског факултета у Приједору обављена су у три дијела, па сходно томе у овом раду приказана су у три одвојена поглавља.

У првом дијелу (поглавље 7.1.) приказане су методе испитивања и материјали, коришћене апаратуре и уређаји за испитивање узорака.

У другом дијелу (поглавље 7.2.) су приказане методе испитивања флокулације и адсорпције реагенаса те уређаји кориштени за њихово испитивање.

У трећем дијелу (поглавље 7.3) приказани су материјали за испитивања, узорци (лимонитни муљ, гетит, глина и кварц), реагенси за флокулацију те процедуре извођења опита.

У четвртном дијелу (поглавље 7.4.) дат је приказ и дискусија резултата испитивања узорака за испитивање, хемијског и минералног састава узорака, XRD, FTIR и SEM анализа.

У петом дијелу (поглавље 7.5.) дат је приказ и дискусија резултата одређивања електрокинетичког потенцијала гетита, кварца и глине без и у присуству реагенаса, (приказана су испитивања могућности селективне флокулације гетита натријум олеатом и потврђивања могућности концентрације лимонита из муља селективном флокулацијом полиакриламидом и одмуљивањем). Ова испитивања су рађена у различитим условима рН средине, примјеном различитих врста и концентрација флокуланата и дисперзанта. У циљу испитивања адсорпције реагенаса у условима селективне флокулације, испитивана су наелектрисања и промјене наелектрисања у растворима одређених реагенаса одређивањем електрокинетичког потенцијала површина минерала, снимање инфрацрвених спектра и примјена UV спектрофотометрије.

У шестом дијелу (поглавље 7.6.) дат је приказ и дискусија резултата таложења минерала гетита, кварца и глине у циљу утврђивања оптималних параметара таложења, односно понашања ових минерала у различитим условима таложења (рН средине, вријеме таложења, различитих концентрација флокуланата и дисперзанта).

Завршна дискусија добијених резултата и одговор на постављени задатак - механизам флокулације гетита, приказан је у поглављу 7.7.

У посебном поглављу, на крају, дат је закључак (поглавље 8.).

Поједина истраживања су обављена у лабораторији Global Research and Development, Mining and Mineral Processing, Maizières-lès-Metz, у Француској, један дио је урађен у лабораторијама Рударског факултета Универзитета у Бањој Луци, лабораторији СП за Хемију на ПМФ Универзитета у Бањој Луци, у лабораторији за ПМС на Рударско-геолошком факултету у Београду, у ИТНМС-у у Београду, Србија и на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду, Србија.

## **7. 1. МЕТОДЕ ИСПИТИВАЊА И МАТЕРИЈАЛИ**

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације су вршена са циљем утврђивања механизма флокулације минерала дјеловањем натријум олеата и полиакриламида. У истраживањима су се користиле савремене методе испитивања адсорпције реагенса на површини минерала, које нису у оваквим испитивањима до сада коришћене.

Експериментална испитивања су вршена на узорку гетита, кварца и глине („чистих“ минерала и узорку лимонитног муља који се добија као прелив хидроциклона на постројењу за концентрацију гетита у руднику „Омарска“). При испитивању су кориштени: натријум силикат, натријумхексаметафосфат и натријумпирофосфат (као дисперзанти), натријум олеат и полиакриламид са ознаком Superfloc A100 (као флокуланти) и регулатори рН средине (хлороводонична киселина и натријум хидроксид).

### **7. 1. 1. Методе испитивања**

У циљу дефинисања и ријешавања проблема у овој докторској дисертацији, примјењено је више метода испитивања, и то:

- методе испитивања узорака за испитивање,
- методе испитивања селективне флокулације и
- методе испитивања адсорпције реагенса на површини честица минерала (испитивања наелектрисања површине минерала, изотерме адсорпције, УВ спектроскопијом и ИЦ спектроскопијом).

Поступци испитивања су приказани са фотографијама апаратура, а њихов детаљан принцип рада није, с обзиром на ограничења у опширности докторске дисертације и лакоће да се ти подаци нађу на интернету.

## 7. 2. МЕТОДЕ ИСПИТИВАЊА ФЛОКУЛАЦИЈЕ

Таложење испитиваних узорака и обрада добијених података у циљу утврђивања таложења узорака обављено је према стандардној процедури описаној више пута у литератури [16] у мензурама запремине 100 ml. Такође, по истој процедури вршена је обрада добијених података.

- **Процедура извођења опита таложења са дисперзантом**

Приликом извођења опита таложења, коришћена су искуства из претходних испитивања [7] са раније утврђеним односом Ч:Т, рН вриједностима, временом мијешања, временом додавања реагенса, начина одвајања прелива од талога, сушење и мјерење узорака. Сви опити су извођени под истим условима и при истим вриједностима.

Процедура извођења опита са додавањем дисперзаната НХМФ, НПФ и НС при различитим потрошњама вршена је под сљедећим условима:

- % чврстог (12%), Ч: Т=1:7,
- ~ рН (10,5),
- 2 min кондиционирања без реагенса,
- 5 min кондиционирања узорка са дисперзантом,
- до 10 минута таложење,
- одвајање бистре зоне од талога,
- сушење,
- мјерење маса

- **Процедура извођења опита таложења са дисперзантом и флокулантом**

Сва испитивања таложења узорака, рађена су у циљу постизања вјеродостојних података о условима селективне флокулације гетита из муља. Сходно програмском задатку ова испитивања рађена су у функцији времена таложења, врста, количина и

концентрација флокуланата и рН средине. За опите таложења муља, гетита, глине и кварца, важила је следећа методологија рада:

- сва ова испитивања вршна су са дестилованом водом при  $\sim 12^\circ\text{C}$ , што одговара садржају чврстог у муљу у индустријским условима,
- кондиционирање у трајању од 2 минута ради остваривања контакта минерална зрна-реагенси, реагенси-течна фаза,
- додавање дисперзанта/флокуланта и кондиционирање у трајању од 5/3 минута,
- таложење (1-10 минута),
- након истека времена таложења, врши се одвајање прелива од талогa на нивоу градуисаног дијела мензуре од 20 ml,
- талог и прелив се суше и мјере се масе.

## **7. 2. 1. Методе испитивања адсорпције реагенаса**

У припреми минералних сировина једна од неприкосновених метода за испитивања стања површина минералних честица у води и њихових промјена у растворима контролисано додаваних реагенаса у испитивањима адсорпције реагенаса јесу испитивања наелектрисања површине минерала и спектроскопска испитивања узорака реагенаса прије и после дјеловања реагенаса.

### **7. 2. 1. 1. Методе испитивања наелектрисања површине минерала**

Наелектрисање површине се изучава преко одређивања електрокинетичког потенцијала, односно потенцијала на равни смицања адсорбованог слоја и саме површине минерала, мјерењем електрофоретске покретљивости честица, гетита, кварца и глине у различитим условима. Исти је утврђен само у растворима различитих рН у широком распону рН од 2-12, без присуства и у присуству флокуланата и дисперзанта. Синоним за електрокинетички потенцијал је зета потенцијал и у литератури се често обиљежава грчким словом  $\zeta$  ( $\zeta$  потенцијал) или Зета потенцијал.

Из практичних разлога испитивања електрокинетичког потенцијала је вршено на различитим локацијама и различитим уређајима и то: на факултету Universidade federal de Minas Gerais у Бразилу и у ИТНМС у Београду.

За једну фазу испитивања електрокинетичког потенцијала рађеног на факултету Universidade federal de Minas Gerais у Бразилу кориштен је ZM3-D-G meter, Zeta Meter system 3.0+, са директним видео-сликама са Zeta Meter, Inc, USA (сл. 35). У ИТНМС-у у Београду кориштен је уређај Malvern Zetasizer Nano Z. Овај зетаметар је намјењен мјерењу зета потенцијала и електрофоретске покретљивости у воденим и органским дисперзијама коришћењем ласерског ефекта доплер микроелектрофорезе. Таласна дужина ласера 633 nm (слика 36).

За другу фазу мјерења зета потенцијала узорака са флокулантом и одабраним дисперзантом натријумхексаметафосфатом, електрокинетички (зета) потенцијал минерала, одређиван је методом електрофорезе, мјерењем електрофоретске покретљивости минералних честица са Malvern Zetasizer Nano Z – уређајем. Сви узорци су били сведени на крупноћу од 10  $\mu\text{m}$ . Кондиционирање је вршено у два ступња. У првом ступњу узорку се додаје регулатор рН средине и дисперзант а у другом кондиционирању се додаје флокулант и после је кондиционирања се врши мјерење зета потенцијала. Резултати одређивања електрокинетичког потенцијала су приказани у поглављу 7.5.1.

Детаљна процедура за обављање мјерења се састојала од:

- припрема узорка и раствора за мјерење и хомогенизација,
- подешавање рН раствора,
- хомогенизација суспензије у епрувети,
- седиментација у трајању од два сата,
- узимање узорка за пуњење ћелије Зетаметра,
- одређивање електрофоретске покретљивости и зета потенцијала минерала

Припрема узорака за мјерење зета потенцијала је вршена при сљедећим константним условима:

- маса узорка минерала у сваком појединачном опиту - 0,010 g,
- запремина раствора у коме је вршено кондиционирање - 100 ml,
- температура система  $20^{\circ}$  C

Такође, у овом поглављу су приказани коначни резултати тестова извршених са циљем да се одреде криве зета потенцијала за узроке гетита, кварца и глине у опсегу рН 2 - 12 у присуству полиакриламида А100 и изабраног дисперзанта натријумхексаметафосфата.

Прва мјерења су извршена са природним минералима, а такође у присуству три различита неорганска дисперзантна реагенса. Дисперзанти коришћени током рада су натријумхексаметафосфат (НХМФ), натријумпирофосфат (НПФ) и натријум силикат (НС). Узорци који су били обрађивани били су крупноће - 58  $\mu$ m. Да би се гарантовао квалитет мјерења, узорци су класификовани таложењем у епруветама од 250 ml са концентрацијом минерала 80 mg/l, да би се постигла величина честица испод 10 микрометара. Током поступка седиментације са природним минералима коришћена је дестилована вода. Вриједност рН средине суспензија са реагенсима је подешен на почетку поступка седиментације.

У поглављу 7.5. приказани су резултати мјерења електрокинетичког (зета) потенцијала минерала гетита, кварца и глине без и у присуству дисперзаната и флокуланата.



на површини минералних зрна, јер поједине траке и спектри потичу од одређених група у молекулу. Одређивање припадности трака у већини случајева не представља проблем с обзиром да постоје у литератури експериментално добијени подаци.

- **UV/VIS спектрофотометрија**

UV/VIS спектрофотометрија јесте техника анализе заснована на апсорпционој спектроскопији у ултраљубичастом и видљивом дијелу спектра. До апсорпције у овом дијелу спектра долази услед електронских прелаза у молекулама. Примјењује се у квалитативној и квантитативној анализи, за одређивање састава и садржаја компонената неорганских и органских једињења које садржа хромофоре. У овој докторској дисертацији, UV/VIS спектрофотометрија је кориштена за одређивање концентрација полиакриламида у сврху испитивања кинетике адсорпције флокуланта A100 на природне минерале (гетит, кварц и глина). Вудући да полиакриламиди спадају у полимере растворљиве у води постоји много аналитичких метода за одређивање њихове концентрације у води. Једна од поузданих и релативно једноставних и јефтиних метода која се користи за одређивање концентрације полимера у води је UV/VIS спектрофотометрија. У овој докторској дисертацији UV/VIS спектрофотометрија је коришћена у испитивању кинетике адсорпције полиакриламида на површини минерала. Кинетика адсорпције и моделовање кинетичких података омогућава добијање кинетичких параметара као што су: константе брзине, активациони параметри, коефицијенти дифузије и одређивање корака који ограничава брзину реакције, што се све заједно користи за описивање процеса адсорпције. Сложени процес адсорпције, због доприноса преноса масе укупном механизму процеса, обично се описивао коришћењем различитих кинетичких модела или адсорпционих дифузијских модела.

Концентрације полиакриламида A100 су одређиване помоћу спектрофотометра UV/VIS 1800 Shimadzu користећи кварцну стаклену ћелију од 1 cm. Дестилована вода је коришћена као „бланк“ током калибрације.

Процедура опита је била следећа: У 50 ml дестиловане воде додато је 0,5 g припремљеног узорка (природни узорци гетита, кварца и глине) и одговарајућа

### **7. 3. МАТЕРИЈАЛИ ЗА ИСПИТИВАЊА**

Као материјали за испитивања у докторској дисертацији коришћени су узорци минерала, узорак муља (прелив хидроциклона) и реагенси за флокулацију.

#### **7. 3. 1. Узорци за испитивања**

Према програмском задатку, у овим испитивањима су коришћени следећи узорци:

- узорак муља крупноће - 25  $\mu\text{m}$ , који је узет као прелив хидроциклона (батерије 2 и 4) на постројењу рудника „Омарска“, правилним засијецањем млаза на сваких двадесет минута у количини од  $\frac{1}{2}$  l. На овом узорку вршена су само испитивања флокулације и таложења због тога што методе испитивања адсорпције реагенаса захтијевају узорке чистих минерала,
- узорак гетита, глине и кварца узети су из бушотина са површинског копа „Бувач“, од стране геолошке службе рудника „Омарска“ и сведени на крупноћу од -25  $\mu\text{m}$  у лабораторији Global Research and Development, Mining and Mineral Processing, Maizières-lès-Metz, у Француској .

На свим узорцима припремљеним за испитивања одређени су хемијски и грануломтеријски састав, влага, густина и минералашке анализе. Резултати испитивања приказани су у поглављу 7.4.

#### **7. 3. 2. Реагенси за флокулацију**

За експериментални рад кориштени су реагенси типа регулатора рН средине, модификатора површина минерала (дисперзанти) и реагенси типа флокуланата, 1% полиакриламид (ПАМ) и 1% натријум олеат (NaOl). Овде ћемо приказати основне карактеристике дисперзаната. Флокуланти, полиакриламид и натријум олеат су детаљно приказани у општем дијелу.

### 7.3.2.1. Регулатори рН

За подешавање рН вриједности кориштени су 5% раствор натријумхидроксида (NaOH) и 1% раствор холороводоничне киселине (HCl).

### 7.3.2.2. Дисперзанти

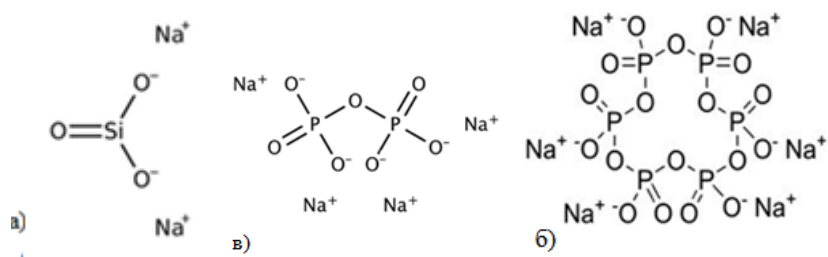
Као дисперзанти кориштена су неорганска једињења: натријум силикат ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), натријум хексаметафосфат, ( $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ ) и натријум пирофосфат ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) који имају особину да хидратишу површину минерала и везују молекуле воде. Структурне формуле ових једињења приказана су на слици 35. Према литературним подацима из области селективне флокулације руда гвожђа, кварца и глине, кориштени су дисперзанти који су показали најбоље резултате.

У табела 3 су приказани називи (врсте) и потрошња дисперзаната који су кориштени за експериментална испитивања.

Табела 3. Називи и потрошња дисперзаната

| Назив дисперзанта/хемијска формула                                       | Потрошња, g/t |
|--------------------------------------------------------------------------|---------------|
| Натријум хексаметафосфат, $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$<br>(НХМФ) | 50            |
|                                                                          | 100           |
|                                                                          | 200           |
|                                                                          | 1000          |
| Натријум пирофосфат $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$<br>(НПФ)           | 50            |
|                                                                          | 100           |
|                                                                          | 200           |
|                                                                          | 1000          |
| Натријум силикат, $\text{Na}_2\text{SiO}_3$<br>(НС)                      | 300           |
|                                                                          | 500           |
|                                                                          | 1000          |

На слици 40 је приказана структурна формула кориштених дисперзаната.

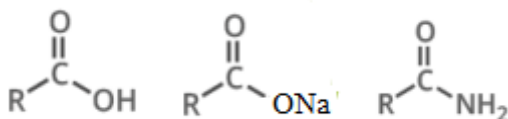


Слика 40. Структурна формула а) натријум силикат  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  
 б) натријумхексаметафосфат  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ . в) натријумпирофосфат  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  [93].

### 7. 3. 2. 3. Флокуланти

Према литературним подацима из области селективне флокулације руда гвожђа, кварца и глине, кориштени су флокуланти који су, у нашим претходним испитивањима [7] показали најбоље резултате.

Хемијска веза изабраних флокуланата са гвожђем у раствору или на површини минерала остварује се преко функционалне групе, односно када се у ОН групи водоник или неки алкални метал замјене одговарајућом јоном, на пр. фери или феро јоном у раствору или на површини минерала (сл.41).



Сл. 41. Функционална група карбоксилне киселине, натријум олеата и амида

Бочна интеракција између угљоводоничних радикала флокуланата, воденикове везе и молекуларне силе привлачења између угљоводоничних радикала унутар адсорбовног слоја позитивно утиче на јачину везе и промовише адсорпцију, до стварања хемимицела при високим концентрацијама површински активног једињења. Стварање површинских хемијских веза са јонима из раствора код олеинске киселине иде преко кисеоника из -ОН у функционалној групи -COOH, код натријум олеата преко кисеоника из олеатног јона – COO<sup>-</sup>, а код амида преко азота из -NH<sub>2</sub> групе (сл. 41).

У табели 4 су приказани називи (врсте) и потрошња флокуланата који су кориштени за експериментална испитивања.

Табела 4. Називи и потрошња флокуланата

| Назив флокуланта/ознака/хемијска формула      | Потрошња, g/t |
|-----------------------------------------------|---------------|
| Полиакриламиди (A100, N100)<br>(ПAM)          | 10            |
|                                               | 30            |
|                                               | 50            |
|                                               | 100           |
| Натријум олеат, $C_{17}H_{33}COONa$<br>(NaOl) | 250           |
|                                               | 500           |
|                                               | 1000          |

Особине флокуланата детаљније су приказане у општем дијелу, поглавље 5.2.

#### 7. 3. 2. 4. Процедура извођења опита таложења

Приликом извођења опита таложења, коришћена су искуства из претходних испитивања [7] са раније утврђеним односом Ч:Т, рН вриједностима, временом мијешања, временом додавања реагенаса, начина одвајања прелива од талога, сушење и мјерење узорака. Сви опити су извођени под истим условима и при истим вриједностима.

#### 7. 3. 2. 5. Процедура извођења опита таложења са дисперзантом

У овом поглављу описана је процедура извођења опита са додавањем дисперзаната НХМФ, НПФ и НС при различитим потрошњама. Процедура се изводила под сљедећим условима:

- % чврстог (12%), Ч: Т=1:7,
- ~ рН (10,5),
- 2 min кондиционирања без реагенаса,

- 5 min кондиционирања узорка са дисперзантом,
- до 10 минута таложење,
- одвајање бистре зоне од талога,
- сушење,
- мјерење маса

#### **7. 3. 2. 6. Процедура извођења опита таложења са дисперзантом и флокулантом**

Процедура извођења опита са дисперзантом и флокулантом разликује се по томе што се после кондиционирања узорка са дисперзантом врши додавање и кондиционирање флокулантом при различитим потрошњама (ПАМ А100, N100 и NaOl).

## 7. 4. ПРИКАЗ И ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА ИСПИТИВАЊА

У овом поглављу су приказани резултати испитивања и дискусија узорака за испитивање, електрокинетичког потенцијала и адсорпције реагенаса, као и резултати таложења минерала у функцији рН и реагенаса.

### 7. 4. 1. Приказ и дискусија резултата испитивања узорака за испитивања

У овом поглављу су приказани резултати испитивања гранулометријског и хемијског састава, садржај воде и густина узорака као и XRD и SEM.

Садржај воде узорака приказан је у табели 5.

Табела 5. Садржај воде узорака

| Узорак        | Садржај воде, % |
|---------------|-----------------|
| Лимонитни муљ | 0,90            |
| Гетит         | 10,08           |
| Кварц         | 8,53            |
| Глина         | 16,14           |

Густина узорка гетита, кварца и глине је приказана у табели 6.

Табела 6. Густина узорака

| Узорак        | Густина, g/cm <sup>3</sup> |
|---------------|----------------------------|
| Лимонитни муљ | 3,52                       |
| Гетит         | 3,940                      |
| Кварц         | 2,663                      |
| Глина         | 2,734                      |

Одређивање гранулометријског састава лимонитног муља је рађено на циклосајзеру „CYCLOSIZER M<sub>16</sub> – MARC TECHNOLOGIES“ а резултати су приказани у табели 7 и на слици 42.

Табела 7. Табела гранулометријског састава лимонитног муља -25  $\mu\text{m}$

| Циклон бр. | Класа крупноће | Маса |        | Маса, кумулативно, % |         |
|------------|----------------|------|--------|----------------------|---------|
|            | $\mu\text{m}$  | g    | %      | Одсјев               | Просјев |
|            |                |      |        |                      | 100,00  |
| UF 1       | -25+18,75      | 4    | 8,00   | 8,00                 | 92,00   |
| UF 2       | -18,75+14,06   | 1,3  | 2,60   | 10,60                | 89,40   |
| UF 3       | -14,06+10,54   | 3,1  | 6,20   | 16,80                | 83,20   |
| UF 4       | -10,54+7,91    | 3    | 6,00   | 22,80                | 77,20   |
| UF 5       | -7,91+5,93     | 4    | 8,00   | 30,80                | 69,20   |
| OF         | -5,93+0        | 34,6 | 69,20  | 100,00               | 0,00    |
|            | $\Sigma$       | 50   | 100,00 |                      |         |

Табела 7 и слика 42 показују да у лимонитном муљу има највише зрна испод 6  $\mu\text{m}$  и то преко 69,20 %, што се поклапа са ранијим истраживањима [7]. Дакле, ради се о узорку са великим учешћем веома ситних зрна што потврђује разлоге за немогућност одвајања богатих партија ситнозрне руде конвенционалним технологијама.

У табели 8 је приказан хемијски састав лимонитног муља по класама крупноће. Јасно се види да долази до пада садржаја Fe у односу на улаз (43,43,%) у класама испод -18,8 + 5,9  $\mu\text{m}$  (око 38%) док код класе -5,9  $\mu\text{m}$  можемо рећи да долази до незнатног повећања садржаја Fe (40,92%).

Табела 8. Хемијски састав лимонитног муља по класама крупноће

| Циклон бр. | Класа крупноће ( $\mu\text{m}$ ) | Fe, % | SiO <sub>2</sub> , % | P, %  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % | TiO <sub>2</sub> , % | CaO, % | MgO, % | Mn, % | ГЖ.   |
|------------|----------------------------------|-------|----------------------|-------|------------------------------------|----------------------|--------|--------|-------|-------|
| Улаз       | +25                              | 41,99 | 18,75                | 0,089 | 6,53                               | 0,23                 | 0,15   | 0,41   | 2,07  | 9,79  |
| 1          | -25+18,8                         | 43,43 | 17,6                 | 0,089 | 5,22                               | 0,18                 | 0,23   | 0,37   | 2,09  | 10,03 |
| 2          | -18,8+14,1                       | 37,94 | 29,60                | 0,08  | 3,33                               | 0,13                 | 0,21   | 0,24   | 1,72  | 8,62  |
| 3          | -14,1+10,5                       | 37,76 | 31,40                | 0,08  | 2,98                               | 0,13                 | 0,19   | 0,23   | 1,62  | 8,18  |
| 4          | -10,5+7,9                        | 38,52 | 29,10                | 0,08  | 3,15                               | 0,15                 | 0,19   | 0,23   | 1,60  | 8,5   |
| 5          | -7,9+5,9                         | 39,77 | 26,80                | 0,08  | 3,62                               | 0,18                 | 0,20   | 0,26   | 1,58  | 8,64  |
|            | -5,9 +0                          | 40,92 | 16,75                | 0,13  | 7,55                               | 0,26                 | 0,56   | 0,45   | 2,14  | 10,45 |

Детаљна испитивања гранулометријског састава узорака гетита, кварца и глине и посебно лимонитног муља, вршена су са циљем да се што више приближе реалним



кварц и глина као штетне и јалове компоненте су са доста високим садржајем у муљу (18,75% и 6,56%). Садржај  $\text{SiO}_2\%$  у кварцу од 92% је довољан да бисмо узорак кварца сматрали узорком чистог минерала [94] а  $\text{Al}_2\text{O}_3\%$  и  $\text{SiO}_2\%$  у глини су такође просјечног садржаја.

#### **7. 4. 3. Резултати испитивања минералног састава узорака рентгенском дифракцијом на праху**

Дифрактограм праха представља резултат снимања неког поликристалног материјала на дифрактомерту за прах, односно може се рећи да дифрактограм праха представља резултат дејства рендгенских зрака на поли-кристалном материјалу. Сваки дифрактограм праха састоји се од пикова. Оно што одликује сваки пик је интензитет и ширина на полувисини. На апсциси се налази положај пика који је одређен углом  $2\theta$  ( $^\circ$ ), док се на ординати дифрактограма налази интензитет који је представљен бројним вриједностима. Ширина на полувисини представља ширину дифракционе линије која се мјери на половини висине пика. Дифракционе линије које имају ширину на полувисини око  $0,1^\circ 2\theta$  дефинисане су као оштре. Из положаја и интензитета пикова, ако су фазе кристалне и ако њихова тродимензионална периодичност није нарушена, може се извршити идентификација одређене фазе или фаза, њихова заступљеност као и структура. Код аморфних материјала јављају се широки пикови. У случају да је периодичност нарушена и да чврста фаза има низак степен кристалинитета, онда се за такву фазу каже да је аморфна, односно, стакласта [95].

Двије главне карактеристике које одређују изглед дифрактограма праха су положај дифракционих максимума и њихов интензитет. Положај максимума је у функцији услова датих Браговим законом, док интензитет зависи од различитих фактора. Величина кристалита има значајан утицај на изглед дифракционих максимума, односно, што су кристалити ситнији, њихова расподела у праху је хомогенија, али је ширина дифракционих максимума већа. На основу добијених експерименталних вриједности који се налазе на дифрактограму праха, врши се упоређивање са подацима из литературе који се могу наћи у ЈЦПДС (eng. Joint Committee on Powder Diffraction Standards) датотеци, при чему се одређује присуство кристалних фаза. За

Метода рендгенске дифракције на праху потврдила је да је гетит неупоредиво најзаступљенији минерал у муљу (Сл.46. а). Заступљеност гетита у узорку је између 72,54%, кварц (13,49%). минерали лискуна (8,44%), минерали хлорита, (2,16%) и значајно мање су присутни минерали глина (око 1,26%). Овом методом, потврђено је да у природном узорку гетита, најзаступљенији минерал је свакако гетит (86,28%), затим кварц (3,5%) те хематит (10,16%). У природном узорку кварца потврђено је присуство кварца са 93,61%, мусковита 5,97% те хематита 0,42%. Узорак који представља природну глину заправо садржи доста висок проценат кварца (49,71%), а минерала лискуна (30,94%), минерала глина веома мало (10,07%), минерале хлорита (2,87) и минерале гвожђа (гетит 4,19% и хематит 0,36%),

#### **7.4.4. Резултати снимања минерала инфрацрвеном спектроскопијом са Фуријеовом трансформацијом (FTIR)**

У ранијим истраживањима вршено је испитивање узорака инфрацрвеном спектроскопијом са Фуријеовом трансформацијом (FTIR) коришћењем уређаја Thermo Nicolet 6700, у спектралном подручју  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , са резолуцијом од  $2\text{ cm}^{-1}$  и са 32 скенирања. Узорци су уситњени у ахатном авану. За снимање спектра коришћена је KBr техника: у 150 mg KBr у праху додато је 1 mg испитиваног узорка, затим је хомогенизован и направљене су таблете под специфичним притиском и вакуумом. Идентификација присутних минералних фаза извршена је поређењем ИР спектра са подацима из литературе за одговарајуће минералне фазе. На слици 47 је приказан FTIR узорка гетита, кварца и глине. [96]

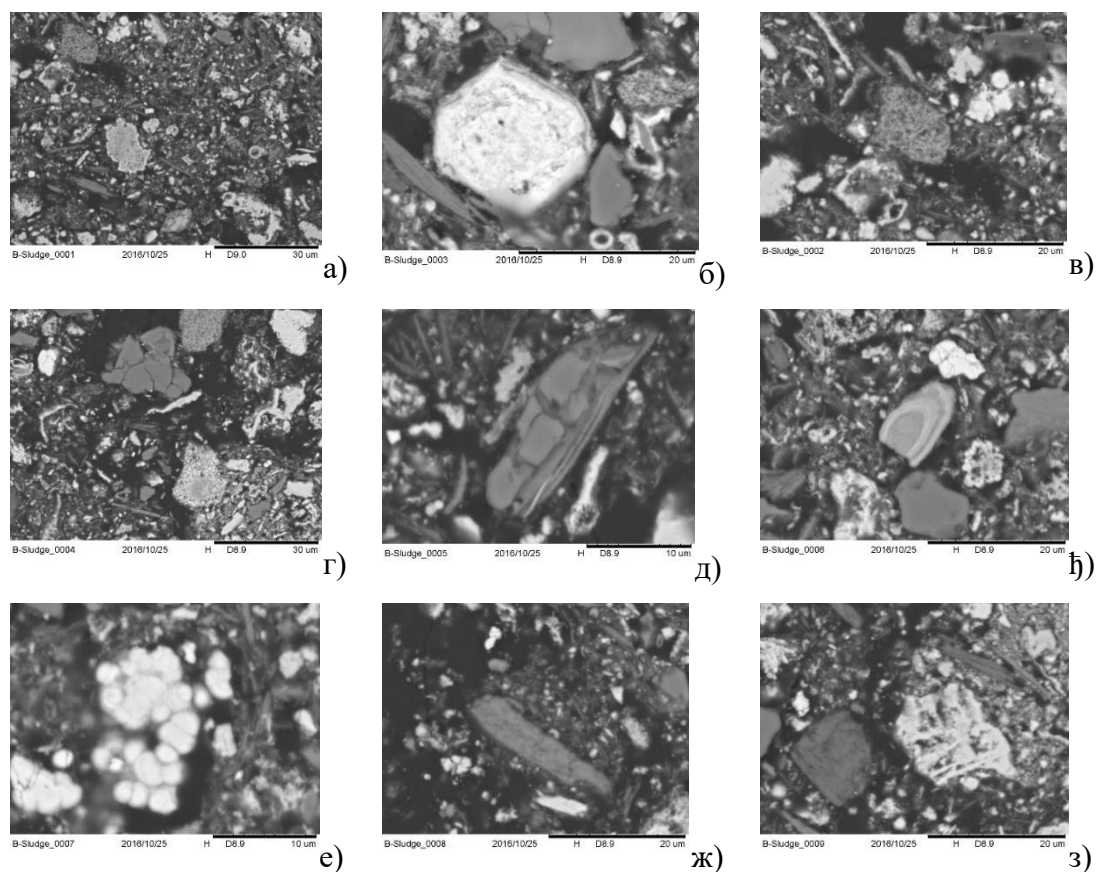
|                                       |                                                                                                                                                                                                                    |
|---------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Идентификован минерални састав</b> | Кварц ( $1166, 798$ and $694\text{cm}^{-1}$ ) и минерали глине (глина: $3622, 1614$ и $1083\text{cm}^{-1}$ ; илит-серицит: $778$ и $535\text{cm}^{-1}$ ; и каолинит: $3699$ и $462\text{cm}^{-1}$ ).               |
| <b>Узорак</b>                         | <b>Глина</b>                                                                                                                                                                                                       |
| <b>Идентификован минерални састав</b> | Кварц ( $1165, 798$ и $694\text{cm}^{-1}$ ) и минерали глине (глина: $3622, 1620, 1032, 1010$ и $913\text{cm}^{-1}$ ; илит-серицит: $778$ и $535\text{cm}^{-1}$ ; и каолинит: $3699, 471$ и $435\text{cm}^{-1}$ ). |

Идентификација присутних минералних фаза извршена је коришћењем адекватних референци [97, 98, 99]. Добијени резултати се веома добро слажу са XRPD резултатима у раније потврђеним квалитативним и полуквалитативним минералним саставом.

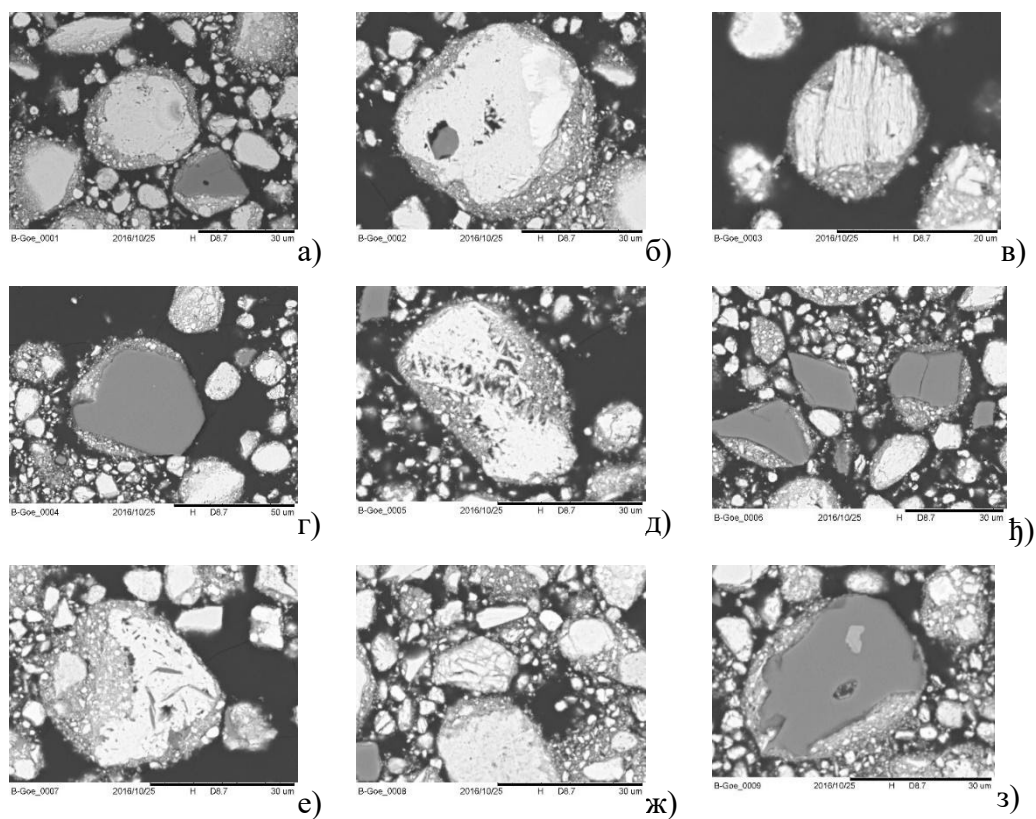
#### 7. 4. 5. Резултати испитивања SEM/EDS анализом

SEM анализа је коришћена за проучавање морфолошког, структурног и хемијског састава узорака, а резултати су приказани на фотографијама 48 ,49, 50 и 51. За прецизности дефинисање елементарног и минералног састава, урађене су анализе одабраних тачака на површини бирањем различитих зрна а са основном сврхом да се анализира што више минерала. Већина видљивих зрна је веома фина или ултра-фина, до величине мање од око  $10\text{ }\mu\text{m}$ .

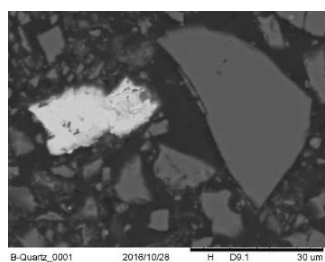
На фотографијама 48, 49, 50 и 51 приказани су снимци препарата лимонитног муља, гетита, кварца и глине добијених SEM анализом која су рађена са циљем визуелног упознавања узорака, с обзиром да капацитет адсорпције површине минерала између осталог зависи и од њиховог микрорељефа и храпавости. SEM анализом и мапирањем узорака је било могуће добити слике одабране површине и „тачкасте анализе“ чиме су се могли упоредити различити минерали у узорку гдје су тамнијом бојом представљени „лаки“ минерали а свјетлијом бојом „тешки минерали“(а,б, ц, д.....). Такође, SEM анализом у комбинацији са EDS могуће је за сваки мапирани узорак добити информацију и о хемијском саставу тј. процентуалном учешћу појединих хемијских елемената анализираног узорка.



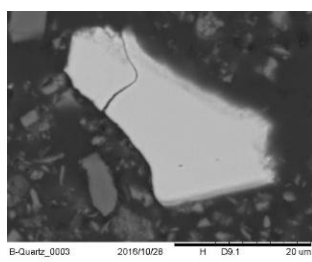
Сл. 48. Фотографије снимака препарата лимонитног муља добијених SEM анализом



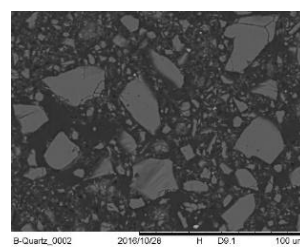
Сл. 49. Фотографије снимака препарата гетита добијених SEM анализом



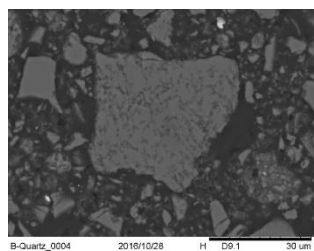
а)



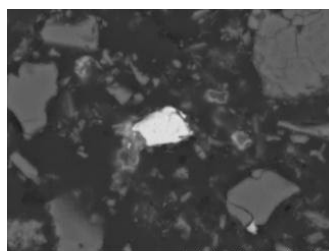
б)



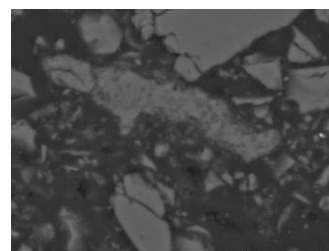
в)



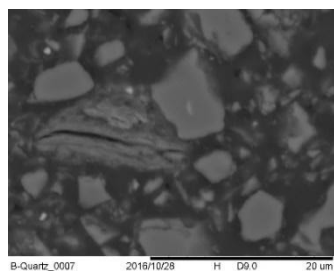
г)



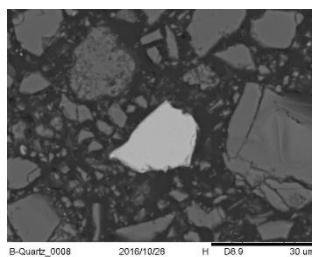
д)



ђ)

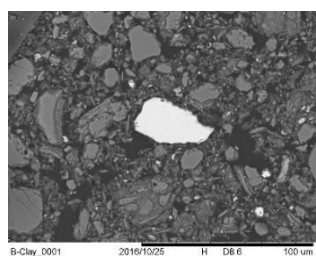


е)

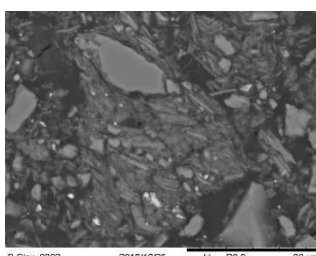


ж)

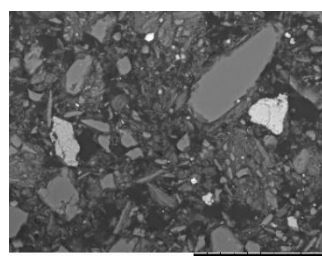
Сл. 50. Фотографије снимака препарата кварца добијених SEM анализом



а)

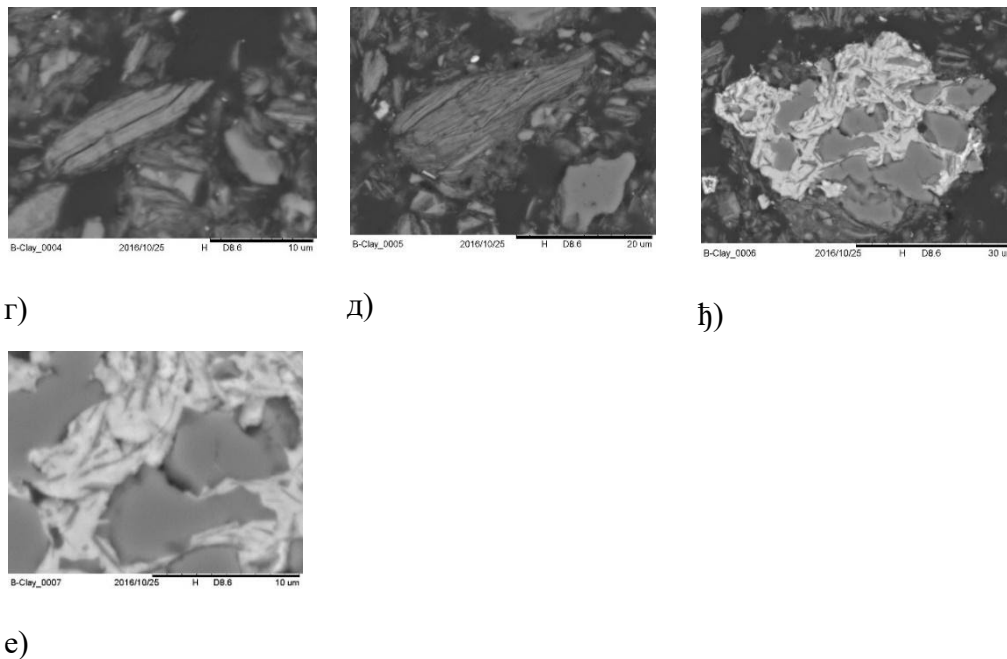


б)



в)





Сл. 51. Фотографије снимака препарата глине добијених SEM анализом

SEM слике (48, 49, 50 и 51) показују хетерогеност минералног састава са претежно оксидним (и/или хидроксидним) минералима који се састоје углавном од гвожђа, силицијума и алуминијума; и са неким Mn, Na и K, такође Ti и Cu. Штавише, однос Si/Al указује на присуство слободног силицијум диоксида (тј. кварца) [100].

SEM /EDS анализом узорка муља утврђено је да минерални састав чине: гетит, минерали глина, кварц, лискуни, карбонати. Гетит је најдоминантнији минерал у испитиваном узорку. За разлику од кварца врло је ситнозрн и јавља се у виду агрегата. Минерали глина се јављају у виду облакастих агрегата. Значајно мање су присутни кварц, лискуни и карбонати, који се јављају у виду индивидуалних зрна у лимонит-гетитској маси.

SEM /EDS анализом узорка гетита утврђено је да минерални састав чине гетит, као најдоминантнији минерал са мањим количинама кварца и глине. На појединим мапираним узорцима је јасно видљива уклопљеност кварца у гетит који је ситнозрн и јавља се у облику агрегата.

SEM /EDS анализом узорка кварца утврђено је да је минерални састав адекватан чистом кварцу који је крупнозрн уз примјесе неких од Al-силиката.

SEM /EDS анализом узорка глине утврђено је да садржај Si, Al и других елемената указује на минерале глине-лискуна. Само једна од изабраних тачака указује на чисти кварц.

SEM слике и ЕДС хемија узорака серије показују хетерогеност морфологије, структурног и минералног састава са преовлађујућим оксидним и/или хидроксидним минералима који се састоје углавном од гвожђа, силицијума и алуминијума. Наиме, узорци гетита су састављени од Fe минерала који доминирају у односу на кварц и Al-силикате, и са значајном количином Mn. Узорак кварца се састоје од главног кварца који доминира над Al-силикатима и Fe минералима. Узорак глине се састоји од већег удјела кварца и Al-силиката који доминирају над мањим садржајем Fe минерала. Овако идентификовани и окарактерисани састави ових природних сировина се такође веома добро слажу и додатно објашњавају састав муља који настаје током прераде жељезне руде у руднику Омарска.

## **7. 5. ПРИКАЗ И ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА ОДРЕЂИВАЊА ЕЛЕКТРОКИНЕТИЧКОГ ПОТЕНЦИЈАЛА МИНЕРАЛА И АДСОРПЦИЈЕ РЕАГЕНАСА**

У овом поглављу је дат приказ и дискусија резултата одређивања електрокинетичког потенцијала гетита, кварца и глине без и у присуству реагенаса, адсорпција реагенаса на површини минерала гетита, кварца и глине, приказ и дискусија резултата опита таложења минерала (у функцији рН, у присуству дисперзанта и у присуству дисперзанта и флокуланата).

### **7. 5. 1. Приказ и дискусија резултата одређивања електрокинетичког потенцијала минерала**

У овом поглављу је дат приказ и дискусија резултата одређивања електрокинетичког потенцијала гетита, кварца и глине без и у присуству реагенаса на површини минерала гетита, кварца и глине.

Утврђивање механизма настајања двојног електричног слоја на појединачним минералима важно је питање у теорији флокулације, јер омогућује прогнозирање дјеловања одговарајућих реагенаса на површинама честица минерала.

Као што је наглашено у општем дијелу, у тумачењу поријекла наелектрисања површине честица у води, без или у присуству реагенаса, увијек се полази од зета потенцијала у води, затим у функцији рН и чињенице да у киселој средини имамо изражено присуство  $H^+$  јона, а у базној средини у изразито присуство  $OH^-$  јона. Велики значај у тумачењу поријекла наелектрисања има нулта или изоелектрична тачка (ИЕТ) наелектрисања, односно рН вриједност при којој је зета потенцијал једнак нули, односно површина честица је неутрална у погледу наелектрисања. По правилу са смањењем рН вриједности повећава се позитивно и смањује негативно наелектрисање честица, што се тумачи адсорпцијом позитивних  $H^+$  јона, а с повећањем рН вриједности смањује се позитивно и повећава негативно наелектрисање честице што се тумачи адсорпцијом негативних  $OH^-$  јона.



средини могло доћи до адсорпције анјонских, а у базној средини катјонских флокуланата, односно да би се услови за селективну флокулацију гетита могли тражити примјеном анјонски активних флокуланата на рН испод изоелектричне тачке гетита. У базној средини дјеловањем електростатичке силе привлачења не могу се очекивати услови за селективно адсорбовање анјонски активних флокуланата, што не важи за катјонски активне флокуланте.

Зета потенцијали кварца и глине у функцији рН у цијелом испитивном распону рН имају веома блиске негативне вриједности. Разлике су у границама грешке мјерења изузев изоелектричне тачке која је одређена за кварц и налази у екстремно киселој средини, на рН око 2,5, а изоелектрична тачка за глину у испитиваном опсегу рН није утврђена.

Овим испитивањима зета потенцијала у функцији рН вриједности може се претпоставити, а на основу теорије флокулације, неутрализацијом наелектрисања површине да до појаве селективне флокулације може доћи на рН вриједностима у близини 6,5 када ће се гетит таложити а глина и кварц остати у дисперзији, и то без примјене флокуланата.

Крива зета потенцијала кварца скоро је врло слична различитим кривуљама доступним у литератури са ИЕТ у рН 2.6 [44, 101]. Крива зета потенцијална глине такође одговара кривама познатим из литературе. Скоро је идентична различитим кривама доступним у литератури са ИЕТ у рН 2.6 [102, 103, 104, 105].

- **Зета потенцијал гетита у присуству дисперзаната**

Као што је већ речено у овој докторској дисертацији као дисперзанти кориштена су неорганска једињења: натријум силикат ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), натријум хексаметафосфат, ( $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ ) и натријум пироген фосфат ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) који имају особину да везују молекуле воде и хидратишу површину минерала и тиме стварају услове за дисперговање честица.

Електрокинетички потенцијал гетита одређен је у растворима рН од 2-12 у присуству: 27,6 mg/l за натријум хексаметафосфат и натријум пирофосфат и 138 mg/l за натријум силикат.

Количина додатог дисперзанта изабрана је на основу повољних резултата претходних испитивања [7,12]. Зета потенцијал гетита без и у присуству дисперзаната приказан је на слици. 53.

Електрокинетички потенцијал гетита без присуства дисперзанта позитиван је у киселој средини и износи максимално +30 mV (pH <6), а у базној средини је негативан и достиже вриједност од максимално -30 mV да би на pH 12 имао вриједност < -20 mV. што се слаже са литературним подацима [44, 78, 90, 101]. Не треба губити из вида да високе вриједности зета потенцијала указују на високо наелектрисање површине гетита и могућност добре диспергације, односно неселективне (хетерогене) флокулације, ако у суспензији имамо и други супротно наелектрисан минерал и услове погодне за дисперговање, због чега истичемо ове податке.

Присуство сва три испитивана дисперзанта мијењају наелектрисање површина гетита у цијелом распону рН, с тим да су промјене у присуству натријум силиката знатно мање. Промјене су израженије уколико су ниже вриједности рН. При томе најизраженије су промјене у присуству натријум хексаметафосфата, и нешто мање у присуству натријум пирофосфата. Промјене у присуству ових дисперзаната указују на значајну адсорпцију анјона из раствора на површини гетита у цијелом распону рН чак и када гетит има релативно велико негативно наелектрисање (негативне вриједности зета потенцијала нешто испод 30 mV на pH изнад 8). Ово указује на адсорпцију негативних јона фосфата упркос електростатичким силама одбијања, изнад вриједности ИЕТ негативно наелектрисаног минерала и анјона дисперзанта што значи да долази до специфичне адсорпције дисперзанта. Ово се не односи за натријум силикат чије су вриједности електрокинетичког потенцијала веома блиске вриједностима електрокинетичког потенцијала гетита у областима pH >6,7.

тима до селективне флокулације гетита. Ово наравно у случају да се адсорпција флокуланта одиграва само електростатичким силама привлачења.

Изоелектрична тачка за минерал глине, ако постоји, налази се испод рН 2. Ова ниска вриједност за ИЕТ потврђује постојање филосиликата (минерала глине) или тектосиликата.

- **Зета потенцијал минерала у присуству дисперзанта натријум хексаметафосфата и флокуланата полиакриламида и натријум олеата**

За испитивање Зета потенцијала минерала у присуству дисперзанта и флокуланата кориштени су дисперзант натријум хексаметафосфат и флокуланти полиакриламид А100 и натријум олеат.

У овој дисертацији као флокулант коришћен је – анјонски активни флокулант-полиакриламид са комерцијалном ознаком А100, произвођача „Кемира“.

- **Зета потенцијал гетита у присуству дисперзанта и флокуланата А100**

Електрокинетички потенцијал гетита, одређен је у растворима рН од 2-12 у присуству 27,6 mg/l дисперзанта, НХМФ и 6,9 mg/l за флокулант А100.

Добијени резултати приказани су на дијаграму, сл. 56.

раствора. Такође, у присуству флокуланта А 100, има услова за флокулацију глине на рН око 6.

- **Зета потенцијал гетита у присуству дисперзанта и натријум олеата**

У овим испитивањима као флокулант је кориштен натријум олеат, свјеже припремљен у лабораторији за Хемију (РФ УНИБЛ), реакцијом према сљедећој једначини:



Према литературним подацима од којих наводимо само мали број, адсорпција олеата на површинама минералних зрна у води одвија се првенствено у киселој средини када је површина минерала позитивна, захваљујући електростатичким силама привлачења, и у базној средини, када је површина минерала негативна. До адсорпције молекула олеата долази водониковом везом или специфичним силама. Такође, често се адсорпција јона олеата објашњава и образовањем површинског једињења јона олеата и метала са површине минерала.

Електрокинетички потенцијал гетита, сведеног на колоидну крупноћу, одређен је у растворима рН од 2-12 у присуству 27,6 mg/l дисперзанта, НХМФ и двије концентрације флокуланта NaOl (0,25 и 1,05 mg/l).

Треба истаћи да је електрокинетички потенцијал минерала рађен при десет пута мањој концентрацији натријум олеата него што је то случај са опитима флокулације, да би се избјегли услови за стварање мицела и хемимицела олеата што би довело до непоузданих података о вриједностима електрокинетичког потенцијала.

Добијени резултати приказани су на дијаграму, сл. 59.

са површином минерала у циљу утврђивања механизма флокулације гетита у условима за селективну флокулацију у односу на кварц и глину.

За испитивања адсорпције флокуланта на површинама гетита, кварца и глине примјењене су ултравиолетна и инфрацрвена спектроскопска метода.

### **7. 5. 3. Испитивања адсорпције полиакрилариламида на површинама минерала UV/VIS спектрофотометријом**

Експериментална испитивања утицаја количине флокуланта A100 на адсорпцију, примјеном UV-VIS спектрофотометрије, рађена су при коцентрацији флокуланта који одговара потрошњи флокуланта: 50 g/t, 100 g/t и 250 g/t.

Прелиминарни експерименти таложења су показали да се флокулација дешава унутар 1 минуте, те да је 60 минута довољно за постизање термодинамичке равнотеже система. С обзиром на то да у пракси може представљати проблем одређивање равнотежног капацитета адсорпције, због сигурности, равнотежне концентрације су мјерене након 24 сата.

Концентрације полиакриламида A100 су одређиване помоћу спектрофотометра UV VIS 1800 Shimadzu, мјерењем на 190 nm [108], користећи кварцну стаклену ћелију од 1 cm. Дестилованавода је коришћена као „бланк“ током калибрације. Количина адсорбованог флокуланта рачуната је према једначини 9:

$$q_{eq} = (C_0 - C_t)V/m \quad (9)$$

гдје су:

- $C_0$  и  $C_t$  почетна и финална масена концентрација (након адсорпције) флокуланта (mg/L),
- $V$ -запремина раствора (L) и
- $m$ - маса узорка (g).

- **Кинетика адсорпције флокуланта A100 на гетиту**

У овом истраживању су кориштени модел псеудо-првог реда, модел псеудо-другог реда и Weber-Morris-ов дифузиони модел (најчешће кориштени реакциони кинетички модели).

Линеарни облик једначине која описује модел кинетике псеудо-првог реда (позната као Lagergren-ова једначина) је следећи:

$$\ln(q_{eq} - q_t) = \ln q_{eq} - k_1 \cdot t \quad (10)$$

гдје су:

$q_{eq}$  – равнотежни капацитет адсорпције (mg/ g) ,  
 $q_t$  - капацитет адсорпције у времену  $t$  (mg/ g),  
 $k_1$  – константа брзине реакције првог реда ( $\text{min}^{-1}$ ) и  
 $t$  – вријеме (min).

Модел кинетике псеудо-другог реда се најчешће представља следећим линеарним обликом:

$$t/q_t = 1/k_2 \cdot q_{eq}^2 + 1/q_{eq} \cdot t \quad (11)$$

гдје су:

$q_{eq}$  – равнотежни капацитет адсорпције (mg/ g) ,  
 $q_t$  - капацитет адсорпције у времену  $t$  (mg/ g),  
 $k_2$  – константа брзине реакције другог реда ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) и  
 $t$  – вријеме (min).

Weber-Morris-ов дифузиони модел се користи за описивање унутарчестичне дифузије, обично се користи за порозне адсорбенте и има следећи облик:

$$q_t = k_{id} \cdot t^{0.5} + C \quad (12)$$

гдје су:  $q_t$  - капацитет адсорпције у времену  $t$  (mg/ g),

$k_{id}$  – константа брзине унутарчестичне дифузије ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$ ) и

Табела 13. за адсорпцију флокуланта А100 на природном кварцу и глини

| Кинетички модели        | Кинетички параметри                                 |                                   |        |
|-------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------|--------|
| Псеудо-први ред         | $k_1 (\text{min}^{-1})$                             | $q_{\text{max}}(\text{mgg}^{-1})$ | $R^2$  |
| Кварц                   | 0,032                                               | 0,2191                            | 0,6802 |
| Глина                   | 0,0295                                              | 0,5307                            | 0,8831 |
| Псеудо-други ред        | $k_2 (\text{gmg}^{-1}\text{min}^{-1})$              | $q_{\text{max}}(\text{mgg}^{-1})$ | $R^2$  |
| Кварц                   | 4,0397                                              | 2,0606                            | 0,9998 |
| Глина                   | 2,6901                                              | 1,8292                            | 0,9999 |
| Унутарчестична дифузија | $k_{\text{id}} (\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-0,5})$ | $C(\text{mgg}^{-1})$              | $R^2$  |
| Кварц                   | 0,0321                                              | 1,8338                            | 0,4626 |
| Глина                   | 0,0707                                              | 1,3416                            | 0,8052 |

Из вриједности коефицијената корелације и слагања теоретски и експериментално добијених равнотежних капацитета адсорпције, види се да се врло висок степен корелације добије за модел псеудо-другог реда, као и у случају гетита. Генерално, може се рећи да је проучавање кинетика адсорпције флокуланта А100 на природним узорцима гетита, кварца и глине показало да се у сва три случаја ови системи понашају веома слично.

Кинетика адсорпције флокуланта NaOl није могла бити проучавана, пошто се концентрације нису могле одређивати UV VIS спектрофотометријом, како је било предвиђено, па су механизми флокулације тумачени на основу резултата других примијењених метода. Иако је ова техника већ коришћена за одређивање концентрације NaOl [110, 111], у нашем случају нису се могле добити јасни максимуми, на основу којих би се могле тестирати калибрационе криве (слика 71.).

Табела 14. Таласна дужина (FTIR спектар) карактеристичног пика мјерења и мјерења из литературе

| РЕАГЕНС                  | ТДКПМ (cm <sup>-1</sup> )  | ТДКПЛ(cm <sup>-1</sup> ) | Литература |
|--------------------------|----------------------------|--------------------------|------------|
| ПОЛИАКРИАМИД<br>(ПАМ)    | 3293<br>1634               | 3443<br>1660             | [112].     |
| НАТРИЈУМ ОЛЕАТ<br>(NaOl) | 3310<br>2361,47<br>1638,12 | 3010<br>1561             | [113]      |

Табела 15. Таласне дужине (FTIR спектар) узорака кориштених у испитивањима

| Узорак | ТДПУСР                                        | ТДПУСРП                                | ТДПУСРО                                       | ТДКПЛ | Литература |
|--------|-----------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------------|-------|------------|
| ГЕТИТ  | 887<br>793                                    | 885<br>795                             | 883<br>795                                    | 900   | [114]      |
|        |                                               |                                        |                                               | 800   |            |
|        |                                               |                                        |                                               | 300   |            |
|        |                                               |                                        |                                               | 3431  | [115]      |
|        |                                               |                                        |                                               | 3136  |            |
| КВАРЦ  | 1035<br>793<br>778<br>693<br>440              | 1031<br>793<br>776<br>692<br>445       | 1029<br>795<br>776<br>690<br>517              | 905   |            |
|        |                                               |                                        |                                               | 798   |            |
|        |                                               |                                        |                                               | 615   |            |
|        |                                               |                                        |                                               | 1160  | [116]      |
|        |                                               |                                        |                                               | 1090  |            |
| ГЛИНА  | 986<br>909<br>830<br>795<br>776<br>699<br>525 | 988<br>912<br>795<br>778<br>694<br>527 | 986<br>910<br>834<br>793<br>776<br>696<br>525 | 777   | [117]      |
|        |                                               |                                        |                                               | 690   |            |
|        |                                               |                                        |                                               | 1000  |            |
|        |                                               |                                        |                                               | 900   |            |
|        |                                               |                                        |                                               | 500   |            |
|        |                                               |                                        |                                               |       |            |
|        |                                               |                                        |                                               |       |            |
|        |                                               |                                        |                                               |       |            |

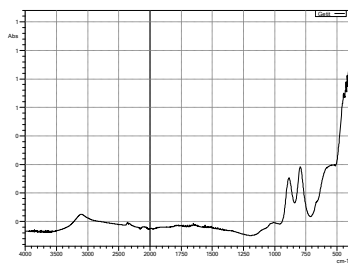
ТДКПМ - Таласна дужина карактеристичног пика мјерења (cm<sup>-1</sup>)

ТДКПЛ - Таласна дужина карактеристичног пика из литературе (cm<sup>-1</sup>)

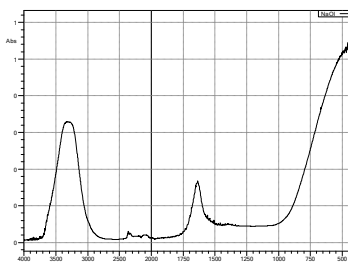
ТДПУСР - Таласна дужина пика узорака синтетизованих у овој докторској дисертацији (cm<sup>-1</sup>)

ТДПУСРП - Таласна дужина пика узорака синтетизованих у овој докторској дисертацији флокуланта А100 (cm<sup>-1</sup>)

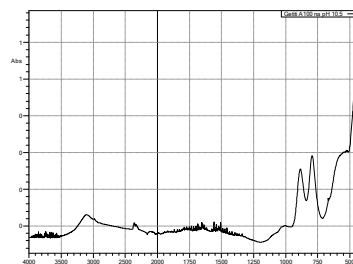




а) гетит

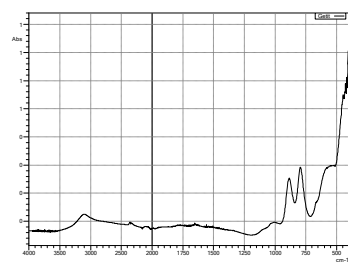


б) флокулант A100

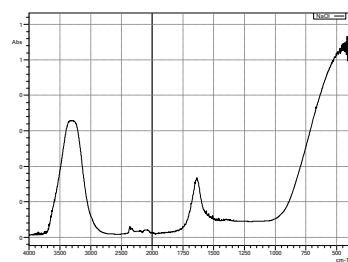


в) гетит третиран флокулантом A100, pH 10,5

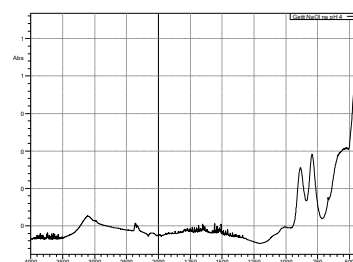
Сл.77. FTIR спектри гетита и гетита третираног флокулантом A100, pH 10,5



а) гетит

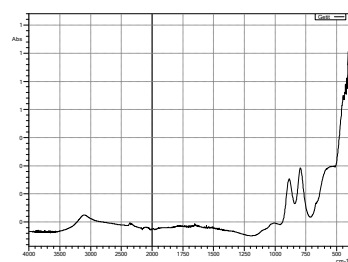


б) флокулант NaOl

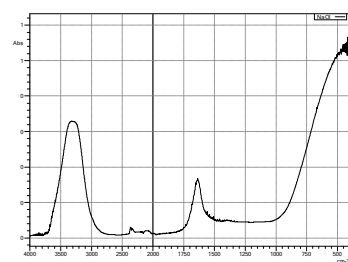


в) гетит третиран NaOl, pH4

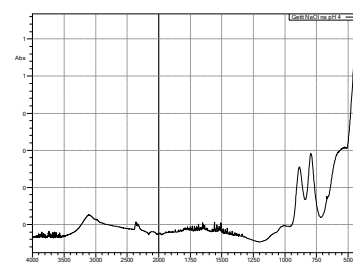
Сл.78. FTIR спектри гетита и гетита третираног натријум олеатом, pH 4



а) гетит

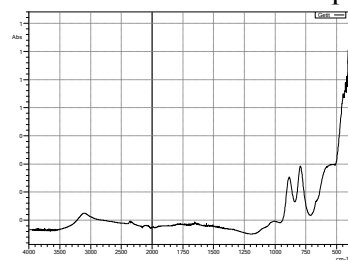


б) флокулант NaOl

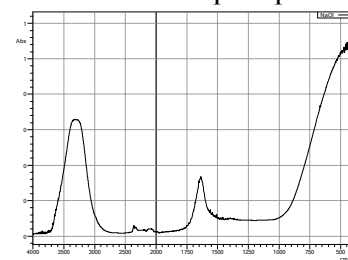


в) гетит третиран NaOl, pH7

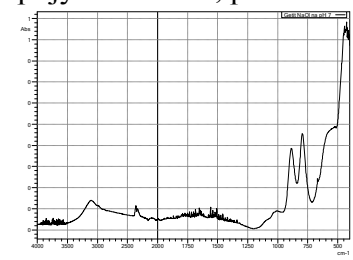
Сл.79. FTIR спектри гетита и гетита третираног натријум олеатом, pH 7



а) гетит



б) флокулант NaOl



в) гетит третиран NaOl, pH10,5

Сл.80. FTIR спектри гетита и гетита третираног натријум олеатом, pH 10,5

Према снимцима гетита прије и после третирања флокулантима A100 и натријум олеатом, преовлађују траке карактеристичне за гетит. Мјерења адсорпције полиакриламида FTIR методом уочава се блага вибрација истезања - NH<sub>2</sub> и C = O

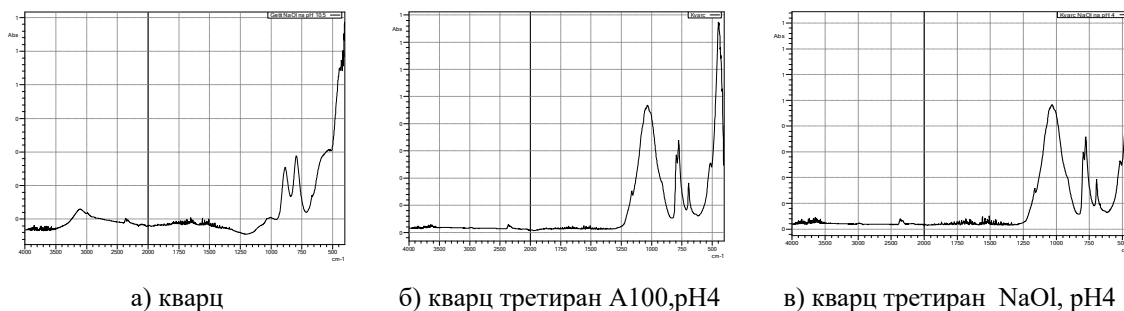
(двострука веза, дужина) и примијећена је на  $3250\text{ cm}^{-1}$  и око  $1600\text{ cm}^{-1}$  што одговара литературним подацима [112].

Додавањем флокуланта А100 и NaOl на узорак гетита, адсорпције на три различите рН вриједности показују сличне дијаграме а карактеристични пикови су на таласним дужинама између  $900$  и  $750\text{ cm}^{-1}$  (слике 75-80). Карактеристични пикови гетита се поклапају са литертурним подацима одговарајућих спектра [114, 115].

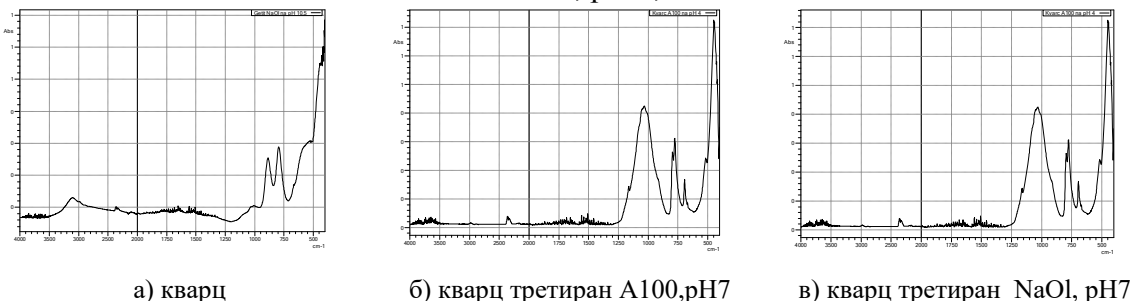
Запажа се да спектри узорка гетита кондиционираних са флокулантима не показују карактеристичне пикове флокуланта ни у каквом облику и указују на то да до хемисорпције флокуланата на површини минерала није дошло. Утицај рН вриједности не мијења значајно изглед кривих.

- **Резултати снимања FTIR спектра кварца и кварца третираног флокулантима**

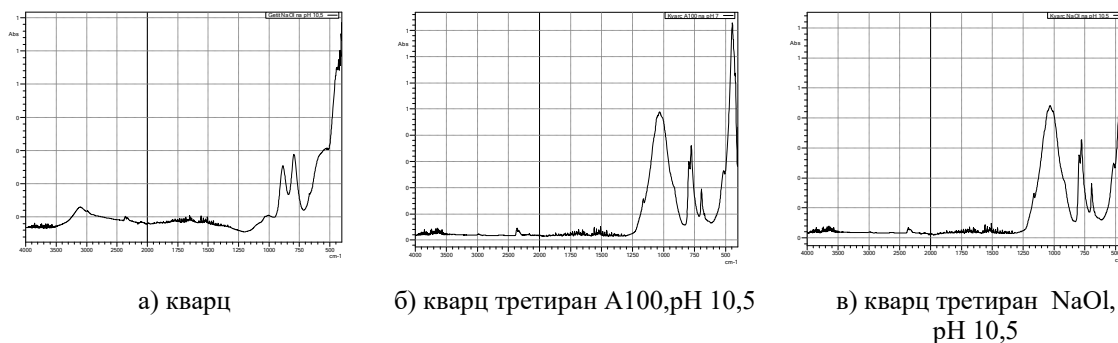
Резултати снимања FTIR спектра на кварцу прије и после третирања флокулантима у киселој и базној средини приказани су на сликама 81, 82 и 83.



Сл. 81. FTIR спектри кварца и кварца третираног флокулантом А100 и натријум олеатом, рН 4,5



Сл.82. FTIR спектри кварца и кварца третираног флокулантом А100 и натријум олеатом, рН 7



Сл.83. FTIR спектри кварца и кварца третираног флокулантом A100 и натријум олеатом, pH 10,5

Мјерења апсорбанце узорка кварца показују да је интензитет пикова након дјеловања флокуланта A100 највећи у неутралној pH средини док је код дјеловања NaOH највећи у базној средини. Не може се уочити већа промјена у адсорпцији при дјеловању флокуланата у односу на адсорбанцу природних минерала.

- Резултати снимања FTIR спектра глине и глине третиране флокулантима

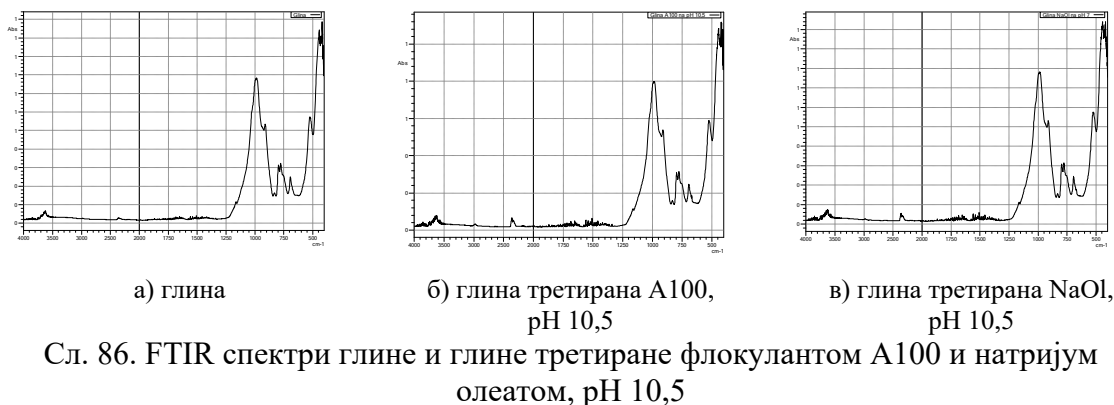
На сликама 84, 85 и 86 приказани су резултати испитивања инфрацрвених глине и глине третиране флокулантима.



Сл.84. FTIR спектри глине и глине третиране флокулантом A100 и натријум олеатом, pH 4



Сл.85. FTIR спектри глине и глине третиране флокулантом A100 и натријум олеатом, pH 7



У анализи добијених резултата мора се примјетити да су спектри глине приказани на слици 84, 85 и 86 и спектри кварца који су приказани на слици 81, 82 и 83 који су рађени у оквиру експерименталног рада ове докторске дисертације, веома слични. Такође, карактеристичне траке нашег узорка глине у потпуности се не поклапају са тракама приказаним у литератури.

На основу резултата снимања IR спектра гетита, кварца и глине третираних флокулантима типа полиакрил амида и натријум олеата, у киселој и базној средини, по примијењеном поступку и примијењеним условима, није дошло до хемијске адсорпције флокуланата ни стварања површинског једињења на површинама сва три узорка нити до стварања фериолеата или фериакриламида. Једино се поређењем спектра прије и после адсорпције флокуланта среће појављивање мале траке на  $2520\text{ cm}^{-1}$  после адсорпције натријум олеата. У овом случају, помјерање би значило јачање О-Н везе од које пик потиче. Јачање ове везе је *условљено* постојањем слабије водоничне везе него у случају адсорпције на површинама гетита, што не искључује адсорпцију силама слабијим од сила стварања површински активних једињења, али, узимајући у обзир да негативне вриједности зета потенцијала расту у цијелом испитиваном подручју рН и у условима када је површина негативно наелектрисана, евидентно долази до адсорпције оба флокуланта специфичним силама привлачења упркос електростатичким силама одбијања.

## 7. 6. ПРИКАЗ И ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА ТАЛОЖЕЊА МИНЕРАЛА

Ови опити су рађени у много ширем обиму него што то тема докторске дисертације захтијева. Може се рећи да је циљ био да се механизам флокулације гетита утврди у условима оптималих параметара таложења.

Циљ ових опита био је да се утврде оптимални параметри таложења, односно понашање минерала гетита, кварца и глине у различитим условима таложења (pH вриједност средине, вријеме таложења, различите концентрације флокуланата и дисперзанта). Сходно томе, извршена су таложења узорака са различитим флокулантима или са флокулантима и дисперзантом, као и у зависности од концентрација, времена таложења, како на природном pH средине, тако и при различитим pH вриједностима средине. Поред тога у овим испитивањима утврђена је и брзина таложења узорака са различитим флокулантима, односно флокулантима и дисперзантом у зависности од концентрације, pH средине и времена таложења. Ова испитивања су превасходно била усмјерена ка примјени анјонских флокуланата на бази полиакриламида, односно анјонских флокуланата у комбинацији са дисперзантом, натријум олеатом и натријум олеатом са дисперзантом. Са катјонским флокулантом урађен је само ограничен број опита. Опити таложења са катјонским флокулантима рађени су само са једном врстом овог флокуланта и то C496 из разлога што опити селективне флокулације лимонита из муља примјеном катјонских флокуланата нису показали никакве резултате, тј. није ни долазило до селективне флокулације. Стога, ти резултати нису приказани у овој докторској дисертацији.

У току прелиминарних истраживања извршена су и испитивања и анализа могућности примјене механохемијског активирања површине минерала мљевањем и вишестепеним мљевањем у планетарном млину „Jar Mill A091-02, произвођача „Matest“ ради поспјешивања реакција са реагенсима и евентуално повећања брзине таложења. Резултати су показали да највећу отпорност на уситњавање има узрак гетита (тврдоћа по Мосу 5-5,5) као најтврђи минерал. Послије издвајања класа -53 +25  $\mu\text{m}$  било је потребно продужити вријеме мљевања. Због обима докторске дисертације, ти резултати нису приказани иако су остварена одређена побољшања у погледу брзине

У овом и свим наредним дијаграмима експерименталне тачке су повезане кривом ради графичког приказивања. Она не представља ни слагање модела са датим тачкама као ни предвиђање резултата у зони између тачака.

- **Приказ и дискусија резултата опита таложења минерала у функцији рН, у присуству дисперзаната**

У овом поглављу су приказани резултати утицаја дисперзаната натријумхексаметафосфата (НХМФ), натријум силиката (НС) и натријумпирофосфата (НПФ) на таложења узорка. За даља испитивања су кориштени само дисперзанти натријумхексаметафосфат и натријум силикат док је натријумпирофосфат изостављен јер се показало да има сличне резултате таложења као натријумхексаметафосфат а чија примјена је економски исплатљивија.

Сва испитивања која су рађена у Истраживачком центру ArcelorMittala у Meiyere les Metz на узорцима муља, гетита, кварца и глине, била су на вриједности рН 10,5 јер је визуелним посматрањем процијењено да дисперзија постоји само на тој вриједности рН. Сви опити су вршени у чашама од 500 ml, са 12% Ч, а за подешавање рН вриједности је коришћен 5% NaOH. Графички, на апсциси су приказане вриједности потрошње натријумхексаметафосфата и натријум силиката у g/t а на ординати процентуално учешће масе осушеног талога.

Процедура извођења опита је била:

- вријеме мијешања без дисперзанта 2 min
- вријеме мијешања са дисперзантом 5 min
- вријеме таложења 10 min
- одвајање прелива од талога
- сушење и мјерење узорка (талога)
- хемијска анализа.

Први корак је био испитивање сва три дисперзанта натријумхексаметафосфата, натријум силиката и натријумпирофосфата на сва четири узорка како би се утврдио

На крају овог поглавља желимо да истакнемо следеће: испитивања таложења су рађена у ограниченом обиму на узорцима гетита, кварца и глине да бисмо могли претпоставити механизам флокулације гетита у условима у којима се може очекивати селективна флокулација гетита. Добијени су услови за непотпуну, али за одређене услове, задовољавајућу флокулацију гетита примјеном флокуланта А100 и веома високо селективну флокулацију гетита примјеном NaOH као флокуланта, односно за добијање талога - концентрата са високим садржајем гвожђа.

У оквиру опита флокулације рађени су и опити таложења без реагенса, само са регулаторима рН. Добијени су веома занимљиви резултати. Гетит на природном рН, у близини изоелектричне тачке (рН око 7) веома успјешно флокулира само подешавањем рН. Висока селективност на истом рН остварује се у широком распону потрошње флокуланта - натријум олеата без и са примјеном дисперзанта натријумхексаметафосфата. Такође, селективно флокулирање гетита се може очекивати и примјеном само флокуланта на рН 10,5 са NaOH.

Ако ове резултате поредимо са резултатима одређивања електрокинетичког потенцијала гетита у присуству натријум олеата (слика 59), запазићемо веома интересантну појаву са натријум олеатом када се на три локације изражене негативне вриједности зета потенцијала нагло приближавају изоелектричној тачки. Мало помјерено у односу на дијаграм зависности зета потенцијала од рН вриједности постигнута је изразита флокулација гетита (рН око 4, рН 7 и рН 10,5).

## **7. 7. МЕХАНИЗАМ ФЛОКУЛАЦИЈЕ ГЕТИТА ДЈЕЛОВАЊЕМ ПОЛИАКРИЛАМИДА И НАТРИЈУМ ОЛЕАТА**

Процес флокулације је по својој природи изузетно сложен. Ово проистиче из чињенице да се сам процес флокулације састоји из низа "микро процеса" који се одигравају по специфичним механизмима, имају сопствене кинетике процеса које зависе од низа промјенљивих величина, а непосредно утичу на укупну кинетику флокулације, која у цјелини одређује ефикасност процеса. Ефикасност процеса мјери се искоришћењем у јединици времена при заданом квалитету производа, или висином стуба бистре воде или талоба. У разматрању механизма флокулације мора се истаћи да ли се ради о хетерогеној или селективној флокулацији, односно да ли се ради о вишекомпонентној или најмање бинарној суспензији која је подвргнута процесу флокулације. Хетерогена флокулација подразумијева хетерогену суспензију чврстих честица сложеног минералног састава које треба одвојити од течне фазе и одговара процесу одводњавања, а селективна флокулација се такође односи на вишекомпонентну, најмање бинарну мјешавину дисперзне фазе из које је потребно издвојити корисну компоненту у виду исталоженог производа и одговара процесу концентрације.

Под механизмом флокулације подразумијевамо теоретску претпоставку детаљног описа и анализе процеса по фазама, на основу података експерименталних и литературних истраживања, и дефинисања теоријске анализе претпостављеног механизма процеса, почев од квалитативно-квантитативних својстава учесника у процесу (муљ, вода, реагенси), преко процесних параметара (фаза процеса, вријеме трајања појединих фаза, рН, врста, концентрација, мјеста и редослиједа додавања реагенаса и начина мијешања суспензије) Као што је истакнуто у општем дијелу, процес флокулације се састоји из неколико фаза и то:

1. Дисперзија суспензије,
2. Кондиционирање честица,
3. Стварање и раст флокула и
4. Одвајање флокула из раствора.



Свака фаза овог процеса и подпроцеса има своје законе и утиче на механизам флокулације. Основни фактори који утичу на успјешност процеса могу се подијелити у три групе утицајних фактора:

1. карактеристике чврстих честица,
2. карактеристике реагенса који се примјењују и
3. радни услови (рН, густине честица и суспензије, температура, квалитета течне фазе и начин кретања маса).

При томе морамо имати на уму да се ради о механизму два одвојена процеса:

- везање флокуланта на површину честица и
- повезивање више честица у флокуле.

Под механизмом флокулације у ужем смислу подразумијева се тип адсорпције неког једињења на површини минералних честица, односно врста сила преко којих се остварује прво адсорпција флокуланата на површини зрна, а затим и удруживања честица у флокуле. Механизам адсорпције подразумијева и природу везе између флокуланта и честица, оријентацију молекула, прекривеност површине минерала реагенсом и јачину бочне везе између угљоводоничних радикала. Са теоријског аспекта сваки од феномена је изазов за себе. Мада су у испитивања механизма флокулације укључене најсавременије методе за идентификацију стања површине честица и објављен велики број радова из области припреме минералних сировина и много више пречишћавања отпадних вода, хемијске индустрије и др. не можемо рећи да је механизам флокулације у потпуности разјашњен, нити се једноставним математичким моделом може приказати, између осталог и зато што сваки појединачни процес има своје карактеристичне параметре и зависности [25,28].

Оријентација молекула зависи од поларности и/или разлици поларитета фаза. Поларни дио хетерополарних спојева увијек ће бити оријентисан према поларној фази (супротног пола). На границама чврсто-течно, хетерополарне молекуле се оријентишу поларним дијеловима према поларној чврстој фази и води, као поларном растварачу

Адсорпција тече двостепено – прво се макромолекул учвршћује једном или више активних група на једну честицу, а затим се слободним групама учвршћује на друге честице, везујући их „мостовима“. Адсорпција флокуланата може бити физичка и хемијска а на бази водоникове везе. На основу таквих разматрања La Mer и сар. и други су развили теорију премошћивања са описом способности полимера с високом молекулском масом да дестабилизирају колоидне дисперзије. Полимер ће се адсорбовати на површини оријентисан активним групама према честицама, а угљоводоничним радикалима према раствору, остављајући друге дијелове молекула да се везују са другим честицама у дисперзији. Што је дужи угљоводонични ланац полимера, веће су шансе за интеракцију полимера са више од једне честице.

У овој докторској дисертацији извршена су испитивања примјеном савремених уређаја као што су Zeta Meter system са директним видео-сликама, UV/VIS спектрофотометар и FTIR спектрофотометар.

У физичкој адсорпцији, јони или молекули из раствора постају реверзибилно повезани са површином, причвршћујући се због електростатичке привлачности или Van der Waalsove. Физичка адсорпција је много мање селективна од хемисорпције.

Испитивања адсорпције флокуланта и касније таложења минералних честица указују на адсорпцију флокуланта анјонског типа која се одиграва упркос снажног електростатичког одбијања негативно наелектрисане површине минерала гетита, кварца или глине и негативних јона у функционалној групи флокуланата. Проналажење доброг метода за проучавање карактеристика честица гетита и интеракција са флокулантима у типичним растворима важно за истраживање како механизма флокулације тако и постизање високе ефикасности одвајања.

Ова испитивања су могућа због тога што поједине хемијске групе имају особину да апсорбују одређену таласну дужину IR спектра. С обзиром да скоро све органске супстанце имају ту особину могуће је добити вибрационе спектре који се могу корисити за идентификацију органског једињења у узорку, па и адсорбованог једињења на површини минерала и функционалних група полимера и везних мјеста на површини, остављајући друге активне дијелове полимера слободним, који се могу

Сложени процес адсорпције, као и допринос преноса масе укупном механизму процеса, обично се описивао коришћењем различитих кинетичких модела или адсорпционих дифузијских модела.

Из вриједности коефицијената корелације и слагања теоретски и експериментално добијених равнотежних капацитета адсорпције, види се да се врло висок степен корелације добије за модел псеудо-другог реда, у случају гетита. С обзиром да се већина реакција на хетерогеним површинама одвија управо по овом кинетичком моделу, то је било и очекивано и у корелацији је са хемијском и минералошком карактеризацијом узорака (поглавље 7.4), које је показало да су у узорку природног гетита поред преовлађујућег минерала видљиво присуство кварца и алумосиликатних минерала. То је такође разлог што је проучавање кинетике адсорпције флокуланта А100 на природним узорцима гетита, кварца и глине показало да се у сва три случаја ови системи понашају веома слично. Може се видјети да се адсорпција у почетку одвија врло брзо, што потврђују опити таложења, гдје флокулација наступа у првој минути. Касније је адсорпција спорија, све до успостављања равнотеже. Показано је да унутарчестична дифузија не одређује брзину адсорпције полиакриламида на гетиту, те се може говорити само о површинској адсорпцији и њеном механизму. Одсуство унутарчестичне дифузије се објашњава величином молекула полиакриламида.

Механизам флокулирања условљен је стањем површине и стањем примјењених реагенаса и подразумијева и јачину везе између адсорбента и адсорбата, оријентацију угљоводоничних радикала, прекривеност површине минерала колектора и јачину везе између угљоводоничних радикала.

Хидрофобна флокулација је феномен који потиче од карактеристике хетерополарних једињења да се спонтано адсорбују на чврсту површину формирајући строго оријентисане слојеве молекула. Неполарни дио хетерополарних једињења увијек ће бити оријентисан према мање поларној фази, а поларни дио молекула ових једињења према више поларној фази. Веза се може приписати бочним силама асоцијације ланаца угљоводоника и хидрофобних интеракција (молекулске силе привлачења). Овим

механизмом се објашњава флокулација натријум олеатом. До хидрофобне флокулације долази када се адсорпцијом колектора постиже хидрофобизација честица (Pascoe, E., 1997), због јаких бочних привлачних сила између угљоводоничних ланаца, адсорбованих молекула. Ова флокулација је карактеризирана високом селективношћу и посебно је погодна за примјену селективне флокулације [123].

Експериментална испитивања механизма флокулације гетита дјеловањем полиакрил амида и натријум олеата, у овој докторској дисертацији, су вођена тако да се механизам може претпоставити у условима селективне флокулације гетита од кварца и глине. Оба наша испитивана флокуланта полиакриламид и натријум олеат су анјонски активна органска једињења, флокуланти високе молекулске масе и различитих функционалних група (карбоксилат и амид). Имају молекуле са дугачким угљоводоничним ланцем и специфичну хемијску функцију адсорпцију на површини честица минерала гвожђа, посебно у односу на глину и кварц на којима се могу адсорбовати само у строго дефинисаним условима. Интеракције између честица са овим флокулантима су јединствене и компликоване. Адсорпција полимера на површинама минерала гвожђа се често објашњава стварањем комплексног површинског једињења са  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{NH}_2$  групом полимерног једињења преко координационе везе када је у питању полиакрил амид или олеата гвожђа кад је у питању натријум олеат или олеинска киселина.

Према опитима флокулације и таложења узорака чистих минерала утврдили смо неколико момената који указују на то да се може радити о условима за селективну флокулацију и различитим механизмима флокулације гетита:

1. Гетит на природном рН, у близини изоелектричне тачке (рН 6,7, сл. 52) веома успјешно флокулира само подешавањем рН. Према традиционалној ДЛВО теорији, силе електростатичког одбијања и Van der Waals-ове силе привлачења искључива су интеракција парова честица. Овакав ДЛВО модел показује веома јак утицај валентности супротно наелектрисаних јона на  $\zeta$ -потенцијал честица и брзину коагулације. До дестабилизације система долази када се изједначе позитивна и негативна наелектрисања површине. Ово је типичан примјер механизма флокулација неутрализацијом.

2. Успјешна флокулација гетита уз релативно добру селективност на истом рН, у близини изоелектричне тачке гетита у присуству натријум олеата и може да се оствари и то у широком распону потрошње флокуланта - натријум олеата, без и са примјеном дисперзанта НХМФ. Ако ове резултате поредимо са резултатима одређивања електрокинетичког потенцијала гетита у присуству натријум олеата, запазићемо веома интересантну појаву са натријум олеатом да се на двије локације изражено негативне вриједности зета потенцијала нагло приближавају изоелектричној тачки (сл. 59.), када је површина неутрално наелектрисана. Мало помјерено у односу на дијаграм зависности зета потенцијала од рН вриједности, према већим вриједностима рН, постигнута је изразита флокулација гетита (рН 4, рН 7 и рН 10,5). И у овом сличају у објашњењу механизма коагулације и флокулације, може се поћи од радова Дерјагина Б. А. (1935), и његове теорије колоидне стабилности. Привлачне интеракције настају услед Van der Waals-ових сила, док одбојне интеракције настају углавном због електростатичких сила. У овом случају, механизам коагулације и флокулације релативно добро описује експерименталне резултате. Остаје питање механизма адсорпције анјонски активног флокуланта на површини негативно наелектрисаних честица. FTIR снимци гетита третираног натријум олеатом показују да није дошло до хемијске адсорпције олеата на гетиту. Електрокинетички потенцијал такође показује да није могло доћи до адсорпције електростатичким силама привлачења, нарочито не у базној средини. Независно од измјена површине минерала у присуству реагенса истоименог наелектрисања, висока флокулација се постиже када је зета потенцијал гетита у присуству дисперзанта и натријум олеата у близини изоелектричне тачке, односно када се Van der Waals-ове и електростатичке интеракције поништавају [124].
3. Успјешна флокулација гетита уз добру селективност се може очекивати и примјеном само флокуланта А100 и NaOH на рН 10,6 (слика 56 и 59). Када површина честица и флокулант имају исти знак наелектрисања или површина честица нема наелектрисање, адсорпција може бити резултат неке међумолекулске силе привлачења, која укључује водоничну везу, хидрофобну интеракцију итд. Адсорпција мора бити узрокована силом јачом од силе

електростатичког одбијања. Идеални флокулант се састоји од функционалних група специфичних за честице које треба флокулирати и способне за стварање флокула и поред дјеловања електростатичких сила одбијања.

Поред флокулације неутрализацијом наелектрисања површина честица, према нашим резултатима интересантан је механизам флокулације полимерима и хидрофобна флокулација, које се одигравају упркос електростатичког одбијања изузетно негативно наелектрисане површине гетита и негативних јона флокуланта. У физичкој адсорпцији, јони или молекули из раствора постају реверзибилно повезани са површином, причвршћујући се, у одсуству електростатичке привлачности, Van der Waals-овим везама. Физиосорпција је много мање селективна од хемисорпције.

Испитивања капацитета и кинетике адсорпције полакрил амида (сл. 74 до 79), утицаја времена на оптимално вријеме кондиционирања и флокулације може се видјети да ови процеси у почетку одвијају врло брзо, у првим секундама практично се заврше до 2 мин. и да се гетит већ у 30-тој секунди потпуно исталожио. Касније су процеси спорији, све до успостављања равнотеже. Разлог за то је највјероватније стерички ефекат. Молекули полиакриламида су велики и, након што се врло брзо приближе, заузму или заклоне мјеста на гетиту која су слободна за адсорпцију, што знатно успорава даљу адсорпцију.

## 8. ЗАКЉУЧАК

Предмет истраживања у овој докторској дисертацији је механизам флокулације гетита (лимонита) дјеловањем површински активних једињења натријум олеата и полиакриламида испитивањем утицаја рН вриједности, врсте и концентрације дисперзаната и врсте и концентрације флокуланта на флокулацију узорака реалних минерала: гетита (лимонита). Циљ истраживања непосредно проистиче из ранијих истраживања утврђивања услова за селективно дјеловање флокуланта на лимониту и остваривање услова за селективну флокулацију. Непосредни циљ дисертације је боље разумијевање процеса преко механизма флокулације гетита дјеловањем флокуланата, полиакриламида и натријум олеата, органских хетерополарних једињења са широком примјеном у функцији примијењених дисперзаната, флокуланата, потрошње реагенса, времена кондиционирања и флокулације и рН вриједности.

Механизми адсорпције флокуланата се углавном проучавају на узорцима чистих минерала. С обзиром да су у овој докторској дисертацији коришћени узорци природних минерала, посебна пажња је посвећена детаљној карактеризацији узорака коришћењем XRPD, FTIR, SEM и EDS анализа. Резултати добијени различитим методама су у доброј корелацији и показују хетерогеност састава природних узорака, што указује на комплексне комбиноване механизме адсорпције флокуланата.

Под **механизмом флокулације** подразумева се теоретска претпоставка детаљног описа и анализе процеса свих фаза или корака процеса флокулације, на основу података експерименталних и литературних истраживања. Процес флокулирања се састоји из читавог низа "микро процеса" који се одигравају по специфичним механизмима тако да имају сопствене кинетике процеса које зависе од низа промјењивих величина, које непосредно утичу на укупну кинетику, на ток и резултате процеса флокулирања. Под механизмом флокулације у ужем смислу подразумева се тип адсорпције дисперзаната и флокуланта на површини минералних честица (врста сила преко којих се остварује прво адсорпција флокуланата на површини зрна), а затим и начин удруживања честица у флокуле. Механизам флокулирања условљен је стањем површине и стањем примијењених реагенса и подразумева и јачину везе између адсорбента и адсорбата, оријентацију угљоводоничних радикала,

прекривеност површине минерала колектором и јачину везе између угљоводоничних радикала.

У одговору на питања која се постављају у оквиру ове докторске дисертације вршена су испитивања коришћењем савремених метода лабораторијских испитивања адсорпције реагенаса на површини гетита (лимонита), и кварца и глине на бази резултата добијених у експерименталним истраживањима али и анализа литературних података. Испитивањима механизма флокулације гетита дјеловањем полиакрил амида и натријум олеата извршена су тако да се механизам може претпоставити у условима селективне флокулације гетита од кварца и глине. Због тога су у односу на тему докторске дисертације испитивања проширена тако да су испитивани и минерали кварц и глина из исте минералне парагенезе.

Мјерења електрокинетичког потенцијала су показала да се изоелектрична тачка гетита налази на  $pH = 6,7$ . Са смањењем  $pH$  вриједности расте зета потенцијал што се може приписати адсорпцији позитивних  $H^+$  јона. Повећањем  $pH$  вриједности изнад изоелектричне тачке расту негативне вриједности зета потенцијала гетита што се првенствено може приписати адсорпцији негативних  $OH^-$  јона. Изоелектрична тачка (ИЕТ) за гетит је у овом истраживању утврђена на  $pH = 6,7$ , што одговара вриједностима које се могу наћи у литератури.

Потпуно флокуирање гетита се остварује у времену од 30 секунди на  $pH = 6,7$ , додавањем само регулатора  $pH$  вриједности. У тим условима, кварц и глина имају високе негативне вриједности наелектрисања површине и остају у дисперзији. Значи, то су услови у којима би дошло до селективне флокулације, гетит се таложи, а глина и кварц остају у дисперзији. захваљујући нултом наелектрисању површине. Када је површина минералних честица електронеутрална могу да дјелују молекуларне силе које се манифестују дјеловањем диполних привлачних сила између честица (Van der Waals-ове силе). Према Дерјагиновој теорији да би се остварило таложење честица потребно је да површине минерала буду у близини изоелектричне тачке наелектрисања, у супротном потребна је електронеутрализација њихових површина што се у овом случају постиже само регулисањем  $pH$  вриједности.



Оба наша испитивана флокуланта, полиакриламид и натријум олеат, су анјонски активна органска једињења, флокуланти високе молекулске масе и различитих функционалних група (карбоксилат и амид). Имају молекуле са дугачким угљоводоничним ланцем и специфичну хемијску функцију адсорпције на површини честица минерала гвожђа. Интеракције између честица са овим флокулантима су јединствене и компликоване. Адсорпција полимера на површинама минерала гвожђа се често објашњава стварањем комплексног површинског једињења са  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{NH}_2$  групом преко координационе везе када је у питању полиакриламид, или олеата гвожђа кад је у питању натријум олеат или олеинска киселина. FTIR снимци гетита третираног натријум олеатом показују да није дошло до хемијске адсорпције олеата на гетиту. Електрокинетички потенцијал такође показује да није могло доћи до адсорпције електростатичким силама привлачења, нарочито не у базној средини. Независно од тога, висока флокулација се постиже када је зета потенцијал гетита у присуству дисперзанта и натријум олеата у близини изоелектричне тачке, односно када се Van der Waals-ове и електростатичке интеракције поништавају. Успјешна флокулација гетита уз релативно добру селективност постиже се на истом рН, у близини изоелектричне тачке у присуству натријум олеата и може се остварити у широком распону потрошње флокуланта - натријум олеата и рН вриједности, без и са примјеном дисперзанта НХМФ. Према ранијим литературним подацима, адсорпција олеата на површинама минералних зрна у води одвија се у киселој средини физичком адсорпцијом, захваљујући електростатичким силама привлачења. У базној средини, када је површина минерала негативна, долази до адсорпције молекула олеинске киселине водониковом везом или специфичним силама. Такође, често се адсорпција јона олеата објашњава и образовањем површинског једињења јона олеата и метала са површине минерала. До дестабилизације система долази када се изједначе позитивна и негативна наелектрисања површине. Ово је, према нашем мишљењу, примјер комбинованог механизма флокулације; неутрализацијом површина гетита и хидрофобном флокулацијом полимера и олеата што значи да се спонтано адсорбују на површину честице гетита. Поларни дио увијек ће бити оријентисан према минералној честици, а аполарни дио молекула према води. Веза двије или више честица на којима је адсорбовано хетерополарно једињење се може приписати бочним силама асоцијације ланаца угљоводоника (карактеристично за полимере механизма

умрежавања или премошћавања) и хидрофобних интеракција (молекулске силе привлачења између угљоводоничних ланаца на поршини гетита).

Опити селективне флокулације минерала показали су да се може очекивати селективно флокуирање гетита само регулисањем и на рН 10,5. Такође, селективно флокуирање гетита се може очекивати и примјеном само флокуланта на рН 10,5 са флокулантом А100 и NaOH.

У свим условима флокуирања минерала мјерењем зета потенцијала и снимањем инфрацрвених спектра утврђено је да није могло доћи до чисто електростатичке адсорпције флокуланата нити до стварања површинског једињења, односно хемисорпције флокуланата. Ово указује на могућу физичку адсорпцију која је много мање селективна у односу на адсорпцију хемијским везама. При томе, одређену улогу могу да имају Van der Waalsove силе, водоникове и хидрофобне бочне везе.

На крају, када говоримо о механизму флокулације у ужем смислу (тип адсорпције дисперзаната и флокуланта на површини минералних честица, врста сила преко којих се остварује прво адсорпција флокуланата на површини зрна, а затим и начин удруживања честица у флокуле) очигледно је да исти зависи од карактеристике чврстих честица, карактеристике реагенса који се примјењују, рН вриједности, густине честица и суспензије, температуре, квалитета течне фазе и начин кретања маса и да се промјеном једног од ових параметара може промијенити механизам флокулације у ужем смислу.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Драшкић Д., Индустриска примена припреме минералних сировина, Издавачко-информативни центар студената Београд, Београд, мај 1975.
2. Maurice C. Fuerstenau and Kenneth N. Han, *Principles of Mineral Processing*, Published by the Society for Mining, Metallurgy, ISBN 0-87335-167-3, 2003.
3. Манојловић-Гифинг, М., Припрема минералних сировина, РГФ, Београд, 1986.
4. N., Ćalić, M. Glušac, M. Ignjatović, Koncentracija limonita iz mulja, Glasnik hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske, Banja Luka, br 2, 73/74, (2009), str.99-105
5. Мудринић, Ч., Лежишта минералних сировина, РГФ, Београд, 1997.
6. Илић, М., Специјална минералологија II дио, ИЦС Београд, 1978.
7. Танкосић Љ., Могућност концентрације лимонита из муља селективном флокулацијом и одмуљивањем, Магистарски рад, Београд, 2012.
8. <https://sh.wikipedia.org/wiki/Getit>
9. Ристић др Предраг, Трубеља др Фабијан, Минералологија, Сарајево, 1970.године
10. Ćalić N., Glušac M., Ignjatović M., Limonite concentration from mud, Anals of the University of Petrošani, Mining Engineering, 10 (2009), 165-173.
11. Танкосић Љ., Ђалић Н., Костовић М., Таложење лимонита и глине лежишта „Бувач“ примјеном хидролизованих полиакриламида, Рударски радови, No /2014., 35-41.
12. Tankosic Lj, Calic N., Kostovic M., Selective flocculation of limonite and clay by polyacrylamides, XVI Balkan mineral processing congress, Belgrade, P 1109/1115, 2015.
13. Инж.Љубомир Ђаковић, Колоидна хемија, Научна књига, Београд, 1996.
14. Кнежић, Л., Коагулација и флокулација, Технолошко-металуршки факултет, Београд, 1972., стр. 138-165.
15. Baki Yazar, Z.M. Dogan, Mineral Processing design, 1987, pp. 127.
16. J. Grove, J. Turnbull, S. Lawrence, P. Davies, I. Rutherford, E. Silvester, Mining to mud: a multidisciplinary approach to understanding Victoria's riverine landscape as a product of historical gold mining, Australian Society of Exploration Geophysicists, 20 Jun 2019, pp. 44-56 |,
17. Stechemesser, H., & Dobias, B. (Eds.) Coagulation and Flocculation, Surfactant science series: Vol. 126, 2005.
18. Ђалић Н., Теоријски основи припреме минералних сировина, Рударско-геолошки факултет, Београд, 1990.
19. [http://sr-SP-Cyrl/Vlada/Ministarstva/mgr/Documents/Стратегија управљања отпадом за период 2017-2026 \(050692119\).pdf](http://sr-SP-Cyrl/Vlada/Ministarstva/mgr/Documents/Стратегија_управљања_отпадом_за_период_2017-2026_(050692119).pdf)
20. N. Ćalić, I. Miljanović, Korelacija krupnoće zrna i flotabilnosti minerala, Teorijski aspekti flotiranja, ITNMS, Beograd, 1997.
21. Bohuslav Dobias, Hansjoachim Stechemesser, Coagulation and flocculation, ISBN 9780367393144, October 2, 2019.
22. Cytec Industries Inc, Cytec Mining Chemicals Handbook, 1976, 1989, 2002, pp. 187-202.
23. Somasundaran, P., Das, K. K., Yu, X., Selective flocculation, Applications in chemistry/chemical engineering, Colloid&Interface science, 1, 1996, pp. 530-534.

24. R. Parsaei, M.Sc, A. Alamdari, Ph.D., A. Jahanmiri, Ph.D., and M.A. Rajabzadeh, Preconcentration of Low Grade Sedimentary Phosphate Ore Using Selective Flocculation Understanding Cationic Polymer Adsorption on Mineral Surfaces: Kaolinite in Cement Aggregates *Minerals* 8(4):130, March 2018
25. N. Čalić, Application of flocculation in processing of mineral sludge, XVII BMPC Antalia, 2017, pp 51-59.
26. <https://repozitorij.kemija.unios.hr/islandora/object/kemos%3A67/datastream/PDF/view>
27. Јовановић И., Морфо-структурна карактеризација и електрофоретска депозиција иносилкатадобитних хидротермалним поступком, Мастер рад, ПМФ, Ниш, 2016.
28. Милошевић, С., Суспензије: Аспекти селективне концентрације дијела чврсте фазе и раздвајања чврсте и течне фазе, Вишефазни дисперзни системи, ИТНМС Књига 4, Београд, 1997, стр 47-117.
29. Gaudin, A.M. and Fuerstenau, D.W. (1955) Trans. Metall. Soc. AIME 202, 958.
30. Fuerstenau, M. C. and Palmer, B. R., Anionic flotation of oxides and silicates. In Flotation A.M. Gaudin Memorial Volume, Ed. Fuerstenau, M.C. Vol.1, 148–196, A.I.M.E., N.Y., 1976.
31. <https://docplayer.gr/81198333-Adsorpcija-adsorbatje-supstancija-koja-se-adsorbuje-adsorbens-ili-substrat-je-supstancija-na-kojoj-se-adsorpcija-vrsi.html>
32. Healy L.W., La Mer V.K. The adsorption flocculation reaction of a polymer with an aqueous colloidal dispersion J Phys. Chem., 66, 1962.
33. Werner Stumm, Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems, ISBN: 978-0-471-57672-3 August 1992.
34. Smellie, R. H. and La Mer, V. K. (1958): Flocculation, Subsidence and Filtration of Phosphate Slimes, VI, Quantitative Theory of Filtration of Flocculated Suspensions, J. Colloid Sci., Vol.23, pp.589–599.
35. B.Dobiac, M.Dekker, „Adsorption of Ions and surfactants“ in: Coagulation and Flocculation, New Qoek, 101, 1993.
36. Gregor Trefalt, F. Javier Montes Ruiz-Cabello, Michal Borkovec Interaction Forces, Heteroaggregation, and Deposition Involving Charged Colloidal Particles, The Journal of Physical Chemistry, 2014.
37. J Wang, Z Chen, B Chen , Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by graphene and graphene oxide nanosheets, - Environmental science & technology, 2014
38. [http://helix.chem.bg.ac.rs/~vmaslak/Organska\\_hemija\\_2202B1/Predavanja/II%20deo/Poglavlje%2019%20karboksilne%20kiseline%202019\\_2020](http://helix.chem.bg.ac.rs/~vmaslak/Organska_hemija_2202B1/Predavanja/II%20deo/Poglavlje%2019%20karboksilne%20kiseline%202019_2020)
39. Jagadeesh Babu Nanubolu, Balasubramanian Sridhar and Krishnan Ravikumar, Resonance-assisted amide protonation in dutasteride hydrochloride salt, CrystEngComm, 2012.
40. Yarar, B. and Kitchener, .A, "Selective Flocculation of Minerals 1: Basic Principle; 2.Experimental Investigations of Quartz, Calcite and Galena", Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, 79, 1970
41. Lamer, V.K., Coagulation symposium, *Journal of colloid science* 19: 291 (1964).
42. <http://vozac.tegear.com/sazeta-strukturna-formula-oleinske-kiseline/>
43. Guixia Fan, Liguang Wang, Yijun Cao, Chao Li, Collecting Agent–Mineral Interactions in the Reverse Flotation of Iron Ore: A Brief Review by, *Minerals* 2020, 10(8), 681.

44. Somasundaran, P., Runkana, V., Selective flocculation of fines Trans. Nonferrous Met. Soc. China Vol. 10, Jun. 2000.
45. <https://sr.strephonsays.com/acrylamide-and-vs-polyacrylamide-5109>
46. <http://www.doiserbia.nb.rs/img/doi/0367-598X/2007/0367-598X0704171J.pdf>
47. [https://www.researchgate.net/publication/328739025\\_Microbial\\_Flocculants\\_as\\_an\\_Alternative\\_to\\_Synthetic\\_Polymers\\_for\\_Wastewater\\_Treatment\\_A\\_Review](https://www.researchgate.net/publication/328739025_Microbial_Flocculants_as_an_Alternative_to_Synthetic_Polymers_for_Wastewater_Treatment_A_Review)
48. D. Ghernaout, M.W. Naceur, B. Ghernaout, A Review of Electrocoagulation as a Promising Coagulation Process for Improved Organic and Inorganic Matters Removal by Electrophoresis and Electroflotation, Desalin. Water Treat., 28 (2011) 287-320.
49. P. Somasundaran, "Principles of Flocculation, Dispersion, and Selective Flocculation," Fine Particle Processing, AIME: New York, Vol. 2, pp. 947 (1980).
50. Ishaque Abro, M., PhD Thesis, Up Gradation of Diliband Iron Ore, Mehran University of Engineering & Technology Jamshoro, Department of Mining Engineering, Pakistan, april, 2009.
51. Hogg, R. and Bunnaul, P. and Suharyono, H. (1993): Chemical and Physical Variables in Polymer-Induced Flocculation, Miner. Metall Proc., Vol.10, pp.81–85.
52. P. Somasundaran, V. Runkana Selective flocculation of fines, Langmuir Center for Colloids and Interfaces, Vol. 10 Special Issue Trans. Columbia University, New York. NY10027. USA, Jun. 2000,
53. Ravishankar, S.A., Pradip, Khosla, N.K. Selective flocculation of iron ore oxide from its synthetic mixtures with clays: a comparison of polyacrylic acid starch polymers, Int. J. Miner. Process. 43, 1995, pp. 235-247.
54. Ramachandran, R., and P. Somasundaran, 'Poly-Electrolyte Interactions at the Hematite Water Interface .1', Colloids and Surfaces, 32 (1988), 307-17.
55. S. Mathur, P. Singh, B.M. Moudgil, Advances in selective flocculation technology for solid-solid separations, Int. J. Miner. Process. 58 (1) (2000).
56. S. Behl, B.M. Moudgil, Enhanced selectivity of polymer adsorption, Miner. Mater. Process. 10 (3) (1993).
57. Weissenborn, P.K., (1993). 'Selective flocculation of ultrafine iron ore. *School of Applied Chemistry*: Curtin University of Technology, PhD Thesis.
58. B. Gururaj, J.P. Sharma, A. Baldawa, S.C.D. Arora, N. Prasad, A.K. Biswas, Dispersion – flocculation studies on hematite – clay systems, Int. J. Miner. Process. 11 (4) (1983) 285 – 302.
59. Khan, M.M., (1985). 'Selective Flocculation of Lead Zinc Concentrate'. PhD Thesis, University of Nottingham.
60. Khangaonkar, R., P., Subramani and Bala, K.J., (1993). 'Flocculation of hematite fines by anionic polyacrylamide polymers'. Minerals Engineering, 6 (7):765.
61. Jones, F., (1988). 'The Mechanism of Bayer Residue Flocculation'. PhD Thesis, School of Applied Chemistry, Curtin University of Technology Australia.
62. Das, P. S.a .K.K., (1998). 'Flocculation and Selective Flocculation- An Overview'. Innovation in Mineral and Coal Processing, 1998.
63. Healy, T.W., (1961). 'Flocculation-dispersion behavior of quartz in the presence of a polyacrylamide flocculant'. *Journal of Colloid Science*, 16 (6):609.
64. Hogg, R., Bunnaul, P., and Suharyono, H., 1993, "Chemical and physical variables in polymer - Induced Flocculation," Minerals and Metallurgical Processing Journal, SME, Vol. 10, pp. 82–86.

65. R.Hogg, Flocculation and dewatering, International Journal of Mineral Processing Volume 58, Issues 1–4, February 2000, Pages 223-236.
66. S Mathur, P.Singh, B.M.Moudgil, Advances in selective flocculation technology for solid-solid separations, International Journal of Mineral Processing Volume 58, Issues 1–4, February 2000, Pages 201-222.
67. Lin, J.-P.H.a.D.-P., (1996). ' Flocculation by very high molecular weight polymers'. *Colloid & Polymer Science*, Volume 274, Number 2 / February,1996.
68. Farrow, J.B. and Swift, J.D., (1996). 'A new procedure for assessing the performance of flocculants'. *International Journal of Mineral Processing*, 46 (3-4):263.
69. Kafali, L., D. Cuhadaroglu and S. Kizgut, (1988). 'Selective Flocculation-Flotation of Camdag Iron Oxides'. *Innovation in Mineral & Coal Processing, Proceeding of the 7th International Mineral Processing Symposium, Turkey, PP. 177 182.*
70. Arol, A.I., (1984). 'The effect of clay Minerals on selective flocculation of Iron Ores'. Turkey: PhD Thesis, University of Minnesota.
71. Subramanian, S. and Natarajan, K.A., (1991). 'Flocculation, filtration and selective flocculation studies on haematite ore fines using starch'. *Minerals Engineering*, 4 (5-6):587.
72. Drzymala, J. and Fuerstenau, D.W., (1981). 'Selective Flocculation of Hematite in the Hematite-Quartz-Ferric Ions-Polyacrylic Acid System. Part I. Activation and Deactivation of Quartz'. *Inter. Min. Process. Journal*, 8, 265-277(1981).
73. Jin, R., Hu, W. and Hou, X., (1987). 'Mechanism of selective flocculation of hematite quartz with hydrolyzed polyacrylamide'. *Colloids and Surfaces*, 26:317.
74. A.F. Colombo, H.D.Jacobs and D.M. Hopstock, „Beneficiation of Western Mesabi Range Oxidized Taconite“, Bureau of Mines report of Investigations (1978).
75. Вичић, В., Испитивање технологије обогаћивања руда лежишта Омарска-Рудник Љубија, Извјештај о истраживању, Зеница, марта 1974.
76. Пројекат министарства науке и технологије „Истраживање релевантних феномена у процесима експлоатације минералних сировина“ Рударски факултет Приједор, 2009.год.
77. Кнежевић, М, Примена селективне флокулације у циљу добијања концентрата гвожђа из сиромашног бранда лежишта „Томашница“, Дипломски рад, РГФ, Београд, 1984.
78. Weissenborn, P.K., Warren, L.J., Dunn, J.G., Selective flocculation of ultrafine iron ore 2. Mechanism of selective flocculation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 99, 1995, pp. 29-43.
79. Kumari, N., Vidyadhar, A., Konar, J., Bhagat, R.P., Beneficiation of iron ore slimes from Karnataka through dipersion and selective flocculation, *Proceedings of the XI International Seminar on Mineral Processing Tehnology, (MPT-2010), Jamshedpur, India, 2010, pp. 564-571. .*
80. Song, S., Lu, S., Lopez-Valdivieso, A., Magnetic separation of hematite and limonite fines as hydrophobic flocs from iron ores, *Minerals Engineering* 15 ,2002, pp. 415-422.
81. Weissenborn, P.K., Warren, L.J., Dunn, J.G, Optimization of selective flocculation of ultrafine iron ore, *Int. J.Miner. Process.* 42, 1994, pp. 191-213.
82. Деделуанова, К., Ионков, К., Кузев, Ј., Recovery of ochre from limonite suspension by selective flocculation, *XI Balkan Mineral Proceedings of the Congres, 22-26 may, Durres – Albania, 2005, pp. 350-355.*



83. Luo, L., Zhang, J., Yu, Y., Recovering limonite from Australia iron ores by flocculation-high intensity magnetic separation, J. Cent. South univ. Technol., Vol.12, No.6, 2005.
84. Nebo, C.O., Asuquo, L.O., Nworu, C.K., Fuerstenau, M.C., A study of the flocculation of pure goethite, quartz, and kaolinite and the selective flocculation of Agbaja iron ore, Journal of Disperzion Science and Tehnology, Volume 17, Issue 1, 1996, pp. 23-32.
85. Lopamudra Pandaa, S.K. Biswalb, Vilas Tathavadkara, Beneficiation of Synthetic Iron Ore Kaolinite Mixture Using Selective Flocculation, Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, Vol. 9, No.11, , 2010., pp.973-983.
86. Tao Su, Tiejun Chen, Yimin Zhang, Peiwei Hu, Selective Flocculation Enhanced Magnetic Separation of Ultrafine Disseminated Magnetite Ores by, Minerals, Published: 23 August 2016.
87. Kichakeswari Tudu, Shravan Kumar, N. Mandre, Enhanced recovery of low-grade iron ore by selective flocculation method, , Journal of Dispersion Science and Technology , Volume 39, 2018.
88. Kumar, R. Mandre, N.R., Recovery of Iron from Iron Ore Slimes by Selective Flocculation, Organization: The Southern African Institute of Mining and Metallurgy Pages: 4 Publication Date: Jan 1, 2017 The <https://www.onemine.org/document/abstract.cfm?docid=234386>
89. Drzymala, J., Foundations of theory and practice of minerallurgy, Mineral procesing, Wroclaw University of Tehnology, 2007, pp. 449-462.
90. Iwasaki, I., Paul, St., Minn, Slective flocculation, magnetion separation, and flotation of ores, United States Patent 19, 1981, pp. 4, 298, 169.
91. [https://sr.wikipedia.org/sr/Elektronski\\_mikroskop#Skeniraju%C4%87i\\_elektronski\\_mikroskop](https://sr.wikipedia.org/sr/Elektronski_mikroskop#Skeniraju%C4%87i_elektronski_mikroskop)
92. Fourier-transform infrared spectroscopy. In: Wikipedia [Internet]. 2021 [cited 2021 Oct 9]. Available from:[https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Fouriertransform\\_infrared\\_spectroscopy&oldid=1039587765](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Fouriertransform_infrared_spectroscopy&oldid=1039587765)
93. Svjetlana Sredić, Ljiljana Tankosić, Effect of pH conditions on goethite behavior in the presence/absence of different dispersants, Contemporary materials, Banja Luka, 2021., XII-1, 91-98.
94. <https://giropark.ru/bs/water-treatment/kvarcevyi-pesok-svoistva-i-primenenie-kvarcevyi-pesok-naznachenie.html>
95. Vladimir D. Pavkov, Gordana M. Bakić, Vesna Maksimović, Branko Matović, Miloš Đukić, Rendgenska difraktometrija praha – xrpд, International scientific conference on information technology and data related research, 2019,
96. Tankosić, L.; Tančić, P.; Sredić, S.; Nedić, Z.; Malbašić, V.Characterization of natural raw materials in the processing of iron ore from Omarska mine. In Proceedings of the International Symposium “Mining and Geology Today”, Belgrade, Serbia, 18 September,2017; pp. 316–330.
97. Lj.Tankosić, P.Tančić, S.Sredić, Z. Nedić, V.Malbašić, Characterization of natural raw materials in the processing of iron ore from Omarska mine, Mining and Geology today, Belgrade, 2017., 316-330.
98. Su, T.; Chen, T.; Zhang, Y.; Hu, P. Selective Flocculation Enhanced Magnetic Separation of Ultrafine Disseminated Magnetite Ores. Minerals 2016, 6, 86.

99. Kulkarni, R.D.; Somasundaran, P. Mineralogical Heterogeneity of Ore Particles and Its Effects on Their Interfacial Characteristics. *Powder Technol.* 1976, 14, 279–285.
100. Nayak, N.P. Mineralogical Characterization of Goethite-Lateritic Ore & its Implication on Beneficiation. *Int. J. Eng. Sci. Res. Technol.* **2014**, 3, 288–291.
101. Ljiljana Tankosić, Pavle Tančić, Svjetlana Sredić and Zoran Nedić, Comparative Study of the Mineral Composition and Its Connection with Some Properties Important for the Sludge Flocculation Process-Examples from Omarska Mine, *Minerals*, 2018.
102. [https://scholarsmine.mst.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=8603&context=masters\\_theses](https://scholarsmine.mst.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=8603&context=masters_theses)
103. Rodrigues O.M.S et al. *Revista de la Facultad de Ingeniera*, 24 Kaolinite microflotation and zeta potential measurements in the presence of ammonium quaternary salts, 2010, pp. 40-44.
104. Rath, R K and Kar, A K and Mohanta, M K and Singh, Ratnakar and Kumar, Anil *Surface Chemical and Settling Studies on Hematite, Quartz and Kaolinite in Presence of Organic Reagents*. Proceedings of the International Conference on Mineral Processing Technology (MPT – 2011), 20-22 Oct 2011, Udiapur
105. Yukselen, Y., Kaya, A., [Zeta Potential of Kaolinite in the Presence of Alkali, Alkaline Earth and Hydrolyzable Metal Ions](#), *Water, Air & soil pollution* 145, 2003, pp. 155-168.
106. Dohlanova, Ž., L. Svoboda, P. Šulcova, Characterization of kaolin dispersion using acoustic and electroacoustic spectroscopy, *Journal of Mining and Metallurgy* 44 B, 2008, pp. 63-72
107. Aghiles Hammas, Gisèle Lecomte-Nana, Nadjat Azril, Imane Daou, Claire Peyratout and Fatima Zibouche, Kaolinite-Magnesite Based Ceramics. Part I: Surface Charge and Rheological Properties Optimization of the Suspensions for the Processing of Cordierite-Mullite Tapes 1, *Minerals*, December 2019
108. R.D. Pascoe, B.A. Wills, Selective aggregation of ultrafine hematite and quartz under high shear conditions with conventional flotation collectors, *Minerals Engineering* Volume 7, Issues 5–6, May–June 1994, Pages 647-656
109. Gibbons, M. K., Örmeci, B. (2013). Quantification of polymer concentration in water using UV-VIS spectroscopy. *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA*, 62(4), pp. 205-213
110. Ho, Y.S. and McKay, G. (1999): Pseudo-second order model for adsorption processes. *Process Biochem.* 34, 451–465.
111. Zhou, X., Ni, S., Wang, X., Wu, F., (2007.): Adsorption of Sodium Oleate on Nano-sized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Particles Prepared by Coprecipitation, *Current Nanoscience*, 3 (3), 259 – 263, DOI: 10.2174/157341307781422942
112. Goncalves, M., Alves, M.M., Correia, J.P., Marques, I.P. (2008.): Electrooxidation as the anaerobic pre-treatment of fats: Oleate conversion using RuO<sub>2</sub> and IrO<sub>2</sub> based anodes, *Bioresource Technology* 99, 8207–8211
113. Li Feng, Huaili Zheng, Baoyu Gao, Shixin Zhang, Chuanliang Zhao, Yuhao Zhou and Bincheng Xu “Fabricating an anionic polyacrylamide (APAM) with an anionic block structure for high turbidity water separation and purification”, *Royal Society of Chemistry*, DOI: 10.1039/C7RA05151D (Paper) *RSC Adv.*, 2017, 7, 28918-28930
114. Back ChemicalBook Home>CAS DataBase List>143-19-1 More Spectrum>SODIUM OLEATE(143-19-1) IR2
115. <https://rruff.info/limonite/display=default/R050142>



116. Marco Veneranda,, Julene Aramendia, Ludovic Bellot-Gurlet, Philippe Colomban, Kepa Castro, Juan Manuel Madariaga, „FTIR spectroscopic semi-quantification of iron phases: A new method to evaluate the protection ability index (PAI) of archaeological artefacts corrosion systems“, Elsevier, Volume 133, 1 April 2018, Pages 68-77
117. Francisco Bosch-Reig, José Vicente Gimeno-Adelantado, Francisco Bosch-Mossi, Antonio Doménech-Carbó Quantification of minerals from ATR-FTIR spectra with spectralinterferences using the MRC method *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 181: 7-12.doi:10.1016.
118. Nchare Mominoul\*, Mache Jacque Richard<sup>2</sup>, Sabo Ina Aicha<sup>1</sup>, Physicochemical Characterization and Valorization of Clay from Lobo and Ngoya in Cameroon Central Region, *Open Journal of Inorganic Chemistry*, 2019, 9, 23-33
119. A.M. Dumitrescu, G. Lisa, A.R. Iordan, F. Tudorache, I. Petrila, A.I. Borhan, M.N. Palamaru, C. Mihailescu, L. Leontie, C. Munteanu, Ni ferrite highly organized as humidity sensors, Elsevier: *Materials chemistry and physics*, 156 (2015), 170-179.
120. NIST Chemistry WebBook, SRD 69, Oleic acid, sodium salt, <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=B6005865&Mask=80>
121. Xiangui Ding, Liu Bao, Jiang Jiang and Hongwei Gu, Colloidal synthesis of ultrathin  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub> nanoplates, *RCS Adv.*, 2014.
122. Љ. Танкосић, Н.Ћалић, С. Средић, М. Костовић, Утицај кондиционирња на брзину таложења лимонита, глине и кварца, Рударско-геолошки форум, Приједор, 15-17.06.2016. стр. 369-378.
123. Qingqing Guan, Guocheng Zhu, Yi Liao, Jin Xu, Xiaoxu Sun, Fang Tian, Jiaying Xu and Minghan Luo, Preparation, Characterization, and Sludge Conditioning of Cationic Polyacrylamide Synthesized by a Novel UVA-Initiated System, *Minerals*, 2018.
124. Pascoe, R.D. and Doherty, E., 1997. Shear flocculation and flotation of hematite using sodium oleate, *Int. J. Miner. Proc.*, 51: 269-282.
125. Derjaguin, B. and Landau, L.D. (1941) Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes. *Acta Physicochimica U.R.S.S.*, 14, 633-662.
126. K.Hanumantha Rao, Britt-Marie Antti, Eric Forssberg, Mechanism of oleate interaction on salt-type minerals part I.: Adsorption and electrokinetic studies of calcite in the presence of sodium oleate and sodium metasilicate, *Colloids and Surfaces*, Volume 34, Issue 3, 1988–1989, Pages 227-239.
127. K.Hanumantha Rao, Britt-Marie Antti, Eric Forssberg, Mechanism of oleate interaction on salt-type minerals part II.: Adsorption and electrokinetic studies of calcite in the presence of sodium oleate and sodium metasilicate, *International Journal of Mineral Processing*, Volume 28, Issues 1–2, February 1990, Pages 59-79.
128. T V Vijaya Kumar, S Prabhakar, G Bhaskar Raju, Adsorption of oleic acid at sillimanite/water interface, *Colloid Interface Sci*, doi: 10.1006/jcis.2001.8131.

## **БИОГРАФИЈА АУТОРА**

Љиљана (Станка) Танкосић, рођена је 17.11.1969. године у Приједору гдје је завршила основну и средњу Машинско-техничку школу.

Дипломирала је на Рударско-геолошком факултету, Универзитета у Београду 1996.године.

Магистрирала је на Рударско-геолошком факултету, Универзитета у Београду 2012.године са темом: „Могућност концентрације лимонита из муља селективном флокулацијом и одмуљивањем“ чиме је стекла звање „Магистар техничких наука у области рударства-технологије заштите животне средине“.

Од октобра 2002. године запослена је на Технолошком факултету у Бањој Луци, Рударски одсјек Приједор на мјесту сарадника на пројекту, од 2006-2009. године на мјесту стручног сарадника –Технологија материјала, од 2009-2012. године на мјесту стручног сарадника у настави и од 2013.године на мјесту сарадника на предметима из уже научне области Припрема минералних сировина и Заштита животне средине.

Од 2017. године, стални је члан Интернационалног научног комитета за припрему минералних сировина испред Републике Српске и БиХ.

У свом досадашњем раду стекла је образовно, научно-истраживачко као и стручно искуство, учествујући са радовима на научним скуповима и часописима националног и међународног значаја, објавивши велики број научних радова из уже научне области.

Удата је и мајка двоје дјеце.

Изјава 1

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем  
да је докторска дисертација

Наслов рада: **Механизам флокулације лимонита дјеловањем површински активних једињења, натријум олеата и полиакриламида**

Наслов рада на енглеском језику: **Mechanism of limonite flocculation through action of surface-active compounds, sodium oleate and polyacrylamide**

- ☒ резултат сопственог истраживачког рада,
- ☒ да докторска дисертација, у цјелини или у дијеловима, није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- ☒ да су резултати коректно наведени и
- ☒ да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

У Бањој Луци, 10.05.2022. године

Потпис докторанта

Вирџина Шамасић

## Изјава 2

### Изјава којом се овлашћује Универзитет у Бањој Луци да докторску дисертацију учини јавно доступном

Овлашћујем Универзитет у Бањој Луци да моју докторску дисертацију под насловом

#### **МЕХАНИЗАМ ФЛОКУЛАЦИЈЕ ЛИМОНИТА ДЈЕЛОВАЊЕМ ПОВРШИНСКИ АКТИВНИХ ЈЕДИЊЕЊА, НАТРИЈУМ ОЛЕАТА И ПОЛИАКРИЛАМИДА**

која је моје ауторско дјело, учини јавно доступном.

Докторску дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у дигитални репозиторијум Универзитета у Бањој Луци могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (*Creative Commons*) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство – некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
- ☒ 4. Ауторство – некомерцијално – дијелити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – дијелити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

У Бањој Луци, 10.05.2022. године

Потпис докторанта

Билана Тимотић

### Изјава 3

#### Изјава о идентичности штампане и електронске верзије докторске дисертације

Име и презиме аутора: Љиљана Танкосић

Наслов рада: Механизам флокулације лимонита дјеловањем површински активних једињења,  
натријум олеата и полиакриламида

Ментор: др Надежда Ћалић, редовни професор, емеритус

Ко-ментор: др Милена Костовић, редовни професор

Изјављујем да је штампана верзија моје докторске дисертације идентична електронској верзији  
коју сам предао/ла за дигитални репозиторијум Универзитета у Бањој Луци.

У Бањој Луци, 10.05.2022. године

Потпис докторанта

Љиљана Танкосић