

Luženje halkopiritnog koncentrata rastvorom sumporne kiseline i vodonik-peroksida

MIROSLAV D. SOKIĆ, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

BRANISLAV R. MARKOVIĆ, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

ŽELJKO J. KAMBEROVIĆ, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

SRĐAN B. STANKOVIĆ, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 549.351.12:669.334.6

DOI: 10.5937/tehnika1901066S

Primena hidrometalurških procesa omogućava proizvodnju metala iz ruda i koncentrata koji, zbog kompleksne mineralogije i/ili niskog sadržaja metala, nisu pogodni za pirometaluršku preradu. Pored toga, manja potrošnja energije i manji uticaj na životnu sredinu su važne prednosti hidrometalurgije u odnosu na konvencionalne pirometalurške procese. Prilikom luženja sulfidnih minerala sumpornom kiselinom rastvor za luženje mora sadržati oksidaciono sredstvo za oksidaciju sulfidnog sumpora. U ovom radu je ispitivan uticaj temperature na stepen izluženja bakra iz halkopiritnog koncentrata u prisustvu vodonik-peroksida kao oksidansa pri atmosferskom pritisku. Hemijska i rendgenska difrakciona analiza polaznog koncentrata i čvrstog ostatka nakon luženja su korišćene za određivanje mehanizma procesa luženja bakra iz ispitivanog koncentrata.

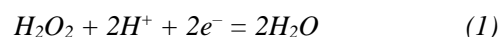
Ključne reči: halkopirit, luženje, sumporna kiselina, vodonik-peroksid

1. UVOD

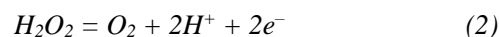
Halkopirit je najzastupljeniji sulfidni mineral bakra u zemljinoj kori kojeg odlikuje čvrsta i stabilna kristalna rešetka. Javlja se zajedno sa drugim sulfidnim mineralima, najčešće piritom, sfaleritom i galenitom [1]. U svetu se blizu 80% bakra dobija primenom pirometalurških procesa. Pirometalurška proizvodnja bakra iziskuje utrošak velike količine energije i rezultira oslobađanjem velike količine otpadnih gasova, posebno sumpor-dioksida [2]. U nekim slučajevima, zbog složenih morfoloških karakteristika i kompleksnog mineraloškog sastava, pojedine rude bakra nije moguće tretirati konvencionalnim pirometalurškim procesima [3]. Zbog značajno manjeg utroška energije i uticaja na životnu sredinu, hidrometalurgija predstavlja tehnologiju izbora za tretiranje kompleksnih polimetaličnih koncentrata i koncentrata koji sadrže to-

ksične primese, kao što su arsen, antimon, kadmijum i dr. Napori istraživača širom sveta su fokusirani na unapređenje efikasnosti hidrometalurških procesa, što bi omogućilo njihovu širu primenu. Zbog stabilnosti sulfidnih minerala, pri luženju sumpornom kiselinom neophodno je prisustvo oksidansa. Kao oksidansi najčešće se koriste gasoviti kiseonik, Fe³⁺ joni, hloridi, nitrati i dihromati pod atmosferskim i povišenim pritiskom [3-14].

Jedan od mogućih oksidansa je i vodonik-peroksid. To je relativno jeftin, lako dostupan i snažan oksidans sa standardnim oksido-redukcionim potencijalom od +1,77 mV u kiseloj sredini. Oksidaciono dejstvo vodonik-peroksida u kiselim rastvorima bazira na njegovoj redukciji [4]:



Vodonik-peroksid može da se ponaša i kao reducent, pri čemu se oksiduje:



Vodonik-peroksid je relativno nestabilno jedinjenje. Razgradnju vodonik peroksida mogu katalizovati Fe³⁺ joni kao i površine metala (Pt, Ag) [4].

Adresa autora: Miroslav Sokić, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd, Franša d'Eperea 86

e-mail: m.sokic@itnms.ac.rs

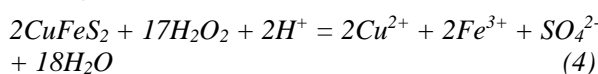
Rad primljen: 07.02.2019.

Rad prihvaćen: 12.02.2019.

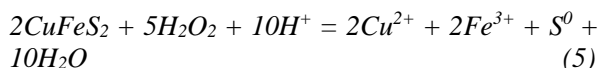
Proizvodi razgradnje vodonik-peroksida su kiseonik i voda.



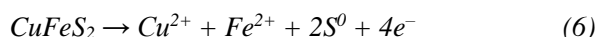
Na osnovu rendgenske difrakcione analize (XRD) čvrstog ostatka nakon luženja sa 0,5 M H_2O_2 i 2M H_2SO_4 Antonijević i sar. [2] su zaključili da je sulfidni sumpor oksidovan do sulfata. Međutim, XRD analiza čvrstog ostatka nakon luženja sa 5M H_2O_2 i 2M H_2SO_4 je pokazala i prisustvo male količine elementarnog sumpora. Na osnovu ovih rezultata, Antonijević i sar. [2] su predložili sledeći hemijski mehanizam luženja halkopirita u prisustvu sumporne kiseline i vodonik-peroksida. Dominantna hemijska reakcija u ovom sistemu je:



Pri tom se mala količina sulfidnog sumpora oksidiše u elementarni oblik:



Prema Mahajan i sar. [6] proces luženja bakra iz halkopirita se odvija prema hemijskoj reakciji:



Ispitujući rastvaranje halkopirita Antonijević i sar. [2] i Adebayo i sar. [5] su zaključili da se reakcija odvija po modelu sažimajućeg jezgra, pri čemu je ukupna brzina kontrolisana reakcijom na površini čestica, a dobijene vrednosti energije aktivacije su 60 kJ mol^{-1} i 39 kJ mol^{-1} .

Misra i Fuerstenau [7], međutim, tvrde da se veći na sulfidnog sumpora oksidiše do elementarnog sumpora. Olubambi i Potgieter [8] su primetili da vodonik-peroksid povećava poroznost sloja elementarnog sumpora koji se formira tokom reakcije oksidacije halkopirita, što omogućuje difuziju reaktanata kroz pasivizacioni sloj sumpora.

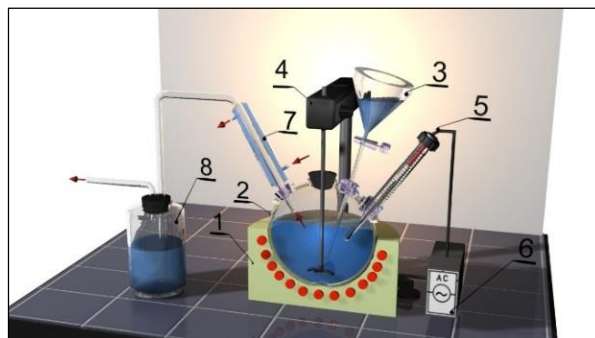
Jiang et al. [9] su proučavali kinetiku luženja srebra iz Mn-Ag rude i zaključili da je luženje srebra difuziono kontrolisano.

U ovom radu su prikazani rezultati luženja bakra iz halkopiritnog koncentrata u prisustvu vodonik-peroksida. Dutrizac [10] je poredeći luženje bakra iz 11 uzoraka halkopirita sa različitih lokaliteta konstatovao da stepen izluženja bakra među različitim uzorcima može varirati i do ~50%.

2. MATERIJAL I METODE

Ispitivanje procesa oksidacionog luženja halkopiritnog koncentrata pri standardnim uslovima je vršeno na aparaturi prikazanoj na slici 1. Glavni deo aparature je stakleni reaktor koji je opremljen kondenzatorom,

staklenim levkom za dodavanje uzorka, uređajem za uzimanje uzoraka, električnom mešalicom i kontaktnim termometrom. Konstantna temperatura je održavana pomoću kalote koja je zagrevala stakleni reaktor.



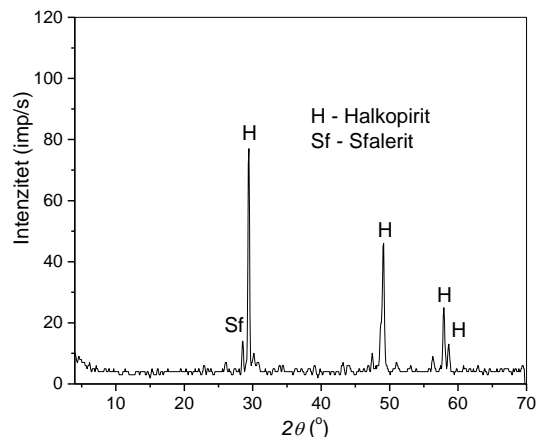
Slika 1 - Eksperimentalno postrojenje za luženje pod atmosferskim pritiskom: 1-elektrootporna kalota, 2-stakleni reaktor, 3-stakleni levak, 4-električna mešalica, 5-živin kontakti termometar, 6-relej, 7-kondenzator, 8- absorber

Odgovarajuće zapremine H_2SO_4 i H_2O_2 su dodavane u stakleni reaktor nakon dostizanja željene temperature. Sadržaj matala u polaznom koncentratu, lužnim rastvorima i čvrstim ostacima je određivan metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije (Perkin Elmer Analyst 300). Mineraloško sastav halkopiritnog koncentrata i čvrstih ostataka luženja koji su nakon filtriranja isprani vodom i osušeni određivan je rendgensko- difrakcionom analizom (PHILIPS PW-1710).

Temperature su tokom eksperimenata održavane na 25, 30, 35, 40 i 45 °C, eksperiment je trajao 240 min. Veličina čestica koncentrata je bila $\sim 37 \mu\text{m}$, brzina mešanja 100 rpm, a koncentracije H_2SO_4 i H_2O_2 su bile 1,5 M i 1,0 M. Odnos čvrste i tečne faze je bio 2 g/dm^3 .

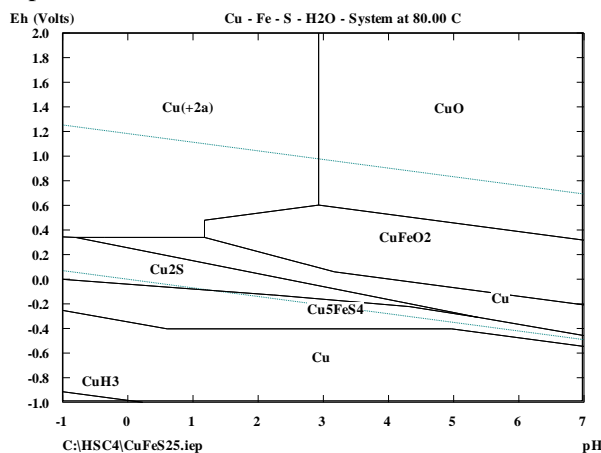
3. REZULTATI I DISKUSIJA

Uzorak koncentrata proizveden u Pogonu flotacije „Rudnik” (Rudnik-Srbija) je sadržao 27,1% Cu, 25,1% Fe, 4,2% Zn i 2,3% Pb.

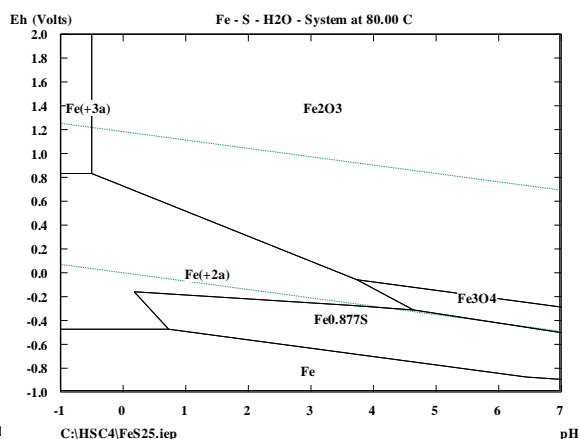


Slika 2 - Difraktogram halkopiritnog koncentrata

Rezultati rendgenske difrakcione analize uzorka su prikazani na slici 2. Koncentrat je sadržao uglavnom halkopirit, sa relativno malim udelom sfalerita.

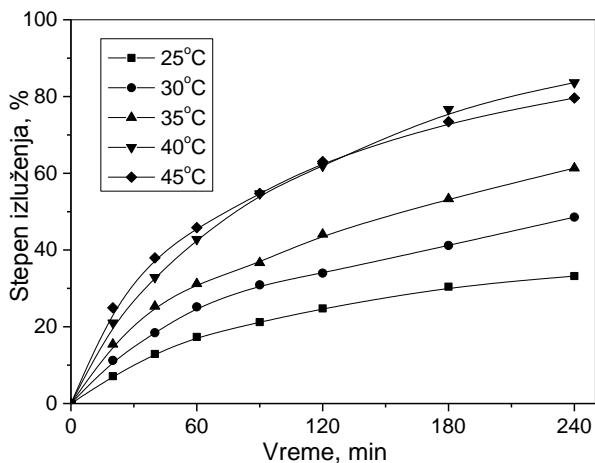


E-pH dijagrami bakra i željeza u Cu-Fe-S-H₂O sistemu su prikazani na slici 3.



Slika 3 - E-pH dijagrami za Cu i Fe u Cu-Fe-S-H₂O sistemu na 80 °C

Na osnovi E-pH dijagrama se može zaključiti da se Cu i Fe luže iz halkopirita pri niskim pH vrednostima. Pri niskim pH vrednostima i pozitivnim vrednostima oksido-redukcionog potencijala u vodenom rastvoru su bakar i gvožđe prisutni u obliku Cu²⁺, Fe²⁺ i Fe³⁺ jona. Povećanjem temperature smanjuje se koncentracija Fe³⁺ jona u sistemu. Eksperimentalni rezultati ispitivanja uticaja temperature na stepen izluženja bakra iz halkopiritnog koncentrata su prikazani na slici 4.



Slika 4 - Uticaj temperature na stepen izluženja bakra veličina čestica - 37 μm, brzina mešanja 100 rpm, 1,5 M H₂SO₄, 1,0 M H₂O₂ odnos čvrste i tečne faze 2 g/dm³)

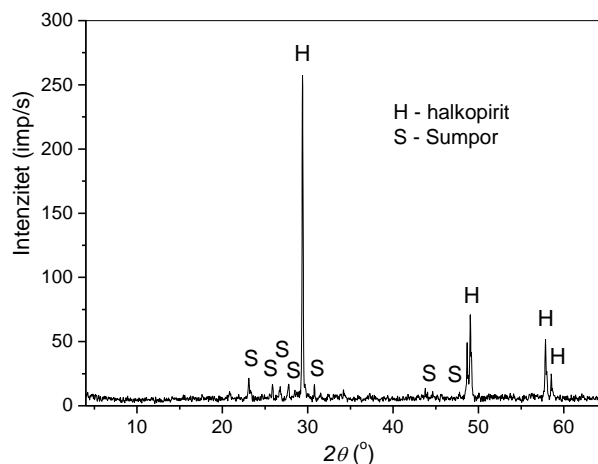
Kao što je i očekivano, stepen izluženja bakra se povećava sa porastom temperature. Na 25°C, 33,2% bakra je izluženo nakon 240 min da bi stepen izluženja porastao na 83,6% pri temperaturi od 40°C. Na temperaturi od 45°C je došlo do smanjenja stepena izluženja bakra, s obzirom da se pri višim temperaturama ubrzava razlaganje vodonik-peroksida [11].

Hemijski sastav čvrstog ostatka nakon luženja je prikazan u tabeli 1. Masa koncentrata na početku luženja je bila 1,2 g. Povećanje količine ukupnog sumpora u uzorku je rezultat oksidacije dela sulfidnog sumpora do elementarnog oblika. Pored toga, deo sulfidnog sumpora je oksidovan do sulfata.

Tabela 1. Hemijski sastav čvrstog ostatka nakon luženja

Masa (g)	Sadržaj (%)				
	Cu	Zn	Fe	Pb	S uk.
0,36	21,80	0,142	23,10	2,80	41,34

Na slici 5 je prikazan rezultat rendgenske difrakcione analize lužnog ostatka. Na difraktogramu su identifikovani samo halkopirit i sumpor, što potvrđuje pretpostavku da se sulfidni sumpor prvo oksidiše do elementarnog sumpora koji se, potom, oksidiše do sulfata [8].



Slika 5 - Difraktogram čvrstog ostatka nakon luženja

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu je prikazan uticaj temperature na stepen izluženja bakra iz halkopiritnog koncentrata u prisustvu vodonik-peroksida kao oksidansa. Ispitivanja su pokazala da temperatura ima značajan uticaj na izluženje bakra: stepen izluženja bakra je porastao sa 33,2% na 25°C do 83,6% na 40°C. Međutim, na temperaturi 45°C dolazi do smanjenja stepena izluženja bakra, jer dolazi do intenzivnijeg razlaganja vodonik-peroksida. Rendgenskom difrakcionom analizom lužnog ostatka je utvrđeno da se sulfidni sumpor prvo oksidiše do elementarnog oblika, a nakon toga do sulfata. Na taj način pasivizacioni sloj sumpora postaje porozan, što omogućuje ponovni kontakt između halkopirita i oksidansa.

5. ZAHVALNICA

Rezultati prikazani u radu predstavljaju deo istraživanja na projektu TR34023 čiju realizaciju finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] Ramdohr P, *The Ore Minerals and Their Intergrowths*, Pergamon Press in two volumes, Oxford, 1980.
- [2] Antonijević M, Janković Z, Dimitrijević M. Kinetics of chalcopyrite dissolution by hydrogen peroxide in sulphuric acid, *Hydrometallurgy* Vol. 71, pp. 329-334, 2004.
- [3] Vračar R, Šaljić L, Sokić M, Matković V, Radosavljević S. Chemical-technological processing the complex barite-sulphide ore, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, Vol. 32, No. 6, pp. 289-295, 2003.
- [4] Greenwood N, Earnshaw A. *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, 1984.
- [5] Adebayo A, Ipinmoroti K, Ajayi O. Dissolution kinetics of chalcopyrite with hydrogen peroxide in sulphuric acid medium, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, Vol. 17, No. 3, pp. 213-218, 2003.
- [6] Mahajan V, Misra M, Zhong K, Fuerstenau M. Enhanced leaching of copper from chalcopyrite in hydrogen peroxide-glycol system, *Minerals Engineering*, Vol. 20, pp. 670-674, 2007.
- [7] Misra M, Fuerstenau M. Chalcopyrite leaching at moderate temperature and ambient pressure in the presence of nanosize silica, *Minerals Engineering*, Vol. 18, pp. 293-297, 2005.
- [8] Olubambi P, Potgieter J, Investigation on the mechanism of sulfuric acid leaching of chalcopyrite in the presence of hydrogen peroxide, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, Vol. 30, No. 4, pp. 327-345, 2009.
- [9] Jiang T, Yang Y, Zhang B, Huang Z. Kinetics of silver leaching from manganese-silver associated ores in sulphuric acid solution in the presence of hydrogen peroxide, *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 33B, No. 6, pp. 813-816, 2002.
- [10] Dutrizac, J. Ferric ion leaching of chalcopyrites from different localities, *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 13B, pp. 303-309, 1982.
- [11] Dimitrijević M, Antonijević M, Dimitrijević V. Investigation of the kinetics of pyrite oxidation by hydrogen peroxide in hydrochloric acid solutions, *Minerals Engineering*, Vol. 12, No. 2, pp. 165-174, 1999.
- [12] Prasad S, Pandey B. Alternative processes for treatment of chalcopyrite – a review, *Minerals Engineering*, Vol. 11, No. 8, pp. 763-781, 1998.
- [13] Sokić M, Marković B, Živković D. Kinetics of chalcopyrite leaching by sodium nitrate in sulphuric acid, *Hydrometallurgy*, Vol. 95, No. 4, pp. 273-279, 2009.
- [14] Aydogan S, Ucar G, Canbazoglu M. Dissolution kinetics of chalcopyrite in acidic potassium dichromate solution, *Hydrometallurgy*, Vol. 81, No. 1, pp. 45-51, 2006.

SUMMARY

LEACHING OF CHALCOPYRITE CONCENTRATE BY HYDROGEN PEROXIDE IN SULPHURIC ACID SOLUTION

Due to complex mineralogy and/or low content of base metals, some ores and mineral concentrates are not suitable for pyrometallurgical treatment. Therefore, those ores and concentrates have to be treated by application of the hydrometallurgical processes. Lower energy consumption and lower environmental impact are important advantages of hydrometallurgy over pyrometallurgy. Leaching of sulphide minerals requires presence of oxidants in acidic environment. Influence of temperature on leaching degree of copper from chalcopyrite in presence of hydrogen peroxide under atmospheric pressure was investigated in this paper. Results of the chemical and X-ray diffraction analysis of the concentrate and leaching residue were used in order to explain mechanism of the copper leaching from the mineral concentrate.

Key words: *chalcopyrite, leaching, sulphuric acid, hydrogen peroxide*