

MIROSLAV D. SOKIĆ<sup>1</sup>  
VLADISLAV L.J. MATKOVIĆ<sup>1</sup>  
BRANISLAV R. MARKOVIĆ<sup>1</sup>  
NADA D. ŠTRBAC<sup>2</sup>  
DRAGANA T. ŽIVKOVIĆ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institut za tehnologiju nuklearnih i  
drugih mineralnih sirovina,  
Beograd, Srbija

<sup>2</sup>Tehnički fakultet u Boru, Univer-  
zitet u Beogradu, Bor, Srbija

NAUČNI RAD

UDK 669.33:620.197.2

DOI: 10.2298/HEMIND100312013S

## PASIVIZACIJA HALKOPIRITA TOKOM LUŽENJA RASTVOROM SUMPORNE KISELINE U PRISUSTVU NATRIJUM-NITRATA

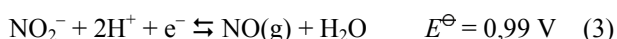
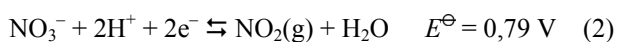
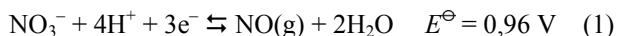
*U radu su prikazani rezultati ispitivanja luženja halkopiritnog koncentrata rastvorom sumporne kiseline u prisustvu natrijum-nitrata. Izračunate standardne vrednosti Gibbs-ove energije reakcija luženja i analiza E-pH dijagrama stabilnosti potvrdili su mogućnost luženja bakra i železa iz halkopiritnog koncentrata u ispitivanim uslovima. U oksidacionim uslovima pri niskoj vrednosti pH bakar prelazi u rastvor kao  $\text{Cu}^{2+}$ , a železo kao  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ . Rendgenska difrakciona i termijska analiza (TG/DTA) čvrstih ostataka dobijenih pri različitim uslovima luženja, pokazuju prisustvo halkopirita i elementarnog sumpora, čime je potvrđeno predviđanje da se sulfidni sumpor oksidiše do elementarnog oblika. Skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM/EDX) utvrđeno je da se nastali sumpor taloži po površini halkopiritnih mineralnih zrna i usporava reakciju u kasnijoj fazi luženja. Taloženjem sumpora dolazi do promene mehanizma procesa iz kinetičkog u difuziono kontrolisani.*

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

Halkopirit je u prirodi najzastupljeniji sulfidni mineral bakra. Ima veoma čvrstu i stabilnu kristalnu rešetku, pa prilikom njegovog luženja rastvor za luženje mora sadržati oksidaciono sredstvo za oksidaciju sulfidnog sumpora. Feri i kupri jon, bakterije, kiseonik i drugi oksidansi koriste se za luženje halkopirita i drugih sulfidnih minerala u sulfatnim i hloridnim rastvorima pri standardnom i povišenom pritisku [1–12].

Sumporna kiselina se često koristi kao reagens za luženje. Zbog stabilnosti halkopirita, pri luženju sumpornom kiselinom neophodno je prisustvo oksidansa, na primer:  $\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{MnO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Nitrati i nitriti se zbog svog visokog oksidacionog potencijala [13] mogu se koristiti kao oksidaciona sredstva pri luženju sulfidnih minerala sumpornom kiselinom:



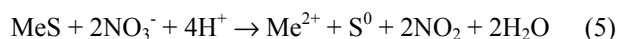
Habashi [14] smatra da se oksidacija sulfida metala azotnom kiselinom može odvijati na dva načina. U prvom slučaju,  $\text{NO}^{3-}$  je oksidans i tokom reakcije se redu-

kuje do  $\text{NO}$  ili  $\text{NO}_2$ , dok je u drugom slučaju oksidans kiseonik koji nastaje razlaganjem azotne kiseline.

Kompanija “Sunshine Mine – Kellogg”, Idaho, SAD, za luženje  $\text{Ag-Cu-Fe}$  sulfidnog koncentrata koristi mešavinu  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  [15–17]. Proces se izvodi u autoklavu na 145–155 °C i pritisku od 709 kPa, pri čemu se  $\text{Cu}$  i  $\text{Ag}$  prevode u rastvor, a sulfidni sumpor se oksidiše do elementarnog oblika. Prater i saradnici su ispitivali luženje halkopirita u smeši  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$  na povišenim temperaturama i potvrdili visoko izluženje bakra, uz konverziju oko 60% sulfidnog sumpora do elementarnog oblika [18]. Bakar su iz rastvora izdvojili ekstrakcijom tečno–tečno, železo su taložili u obliku jarosita i azotnu kiselinu su regenerisali kroz  $\text{NO}_x$  gasove. Bjorling i saradnici su predložili sličan metod za ekstrakciju bakra iz halkopiritnih koncentrata [19]. Luženje su vršili mešavinom sumporne i azotne kiseline na temperaturi 95 °C i trajanju procesa 150 min.

Luženje sulfida uz upotrebu azotne kiseline kao oksidansa efikasnije je u prisustvu nitrozil jona ( $\text{NO}^+$ ) [20]. Dodatkom  $\text{NO}_2^-$  umesto  $\text{NO}_3^-$  ubrzava se formiranje  $\text{NO}^+$ , čime proces oksidacije sulfida postaje znatno brži i protiče na nižim temperaturama uz formiranje elementarnog sumpora (Nitrogen Species Catalysed – NSC proces).

Oksidaciono luženje sulfidnih koncentrata u kiseloj sredini upotrebom nitratnog jona protiče uz formiranje elementarnog sumpora i može biti prikazano sledećim jednačinama [21–25]:



Manji deo sulfidnog sumpora se, pod određenim uslovima, oksidiše do sulfata [26].

Cilj rada je ispitivanje procesa luženja halkopirita rastvorom sumporne kiseline i natrijum-nitrata karakterizacijom koncentrata i čvrstih ostataka luženja radi objašnjenja smanjenja brzine luženja sa vremenom.

Autor za prepisku: M. Sokić, ITNMS, Franše d'Eperea 86, Beograd, Srbija.

E-pošta: m.sokic@itnms.ac.rs

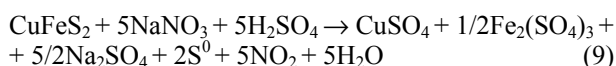
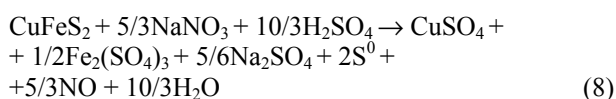
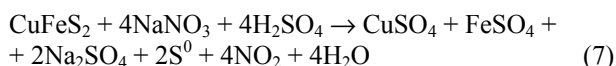
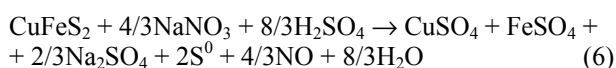
Rad primljen: 12. mart 2010.

Rad prihvaćen: 9. april 2010.

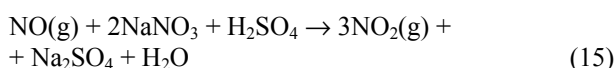
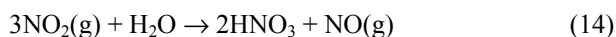
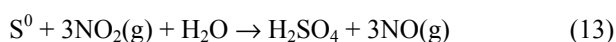
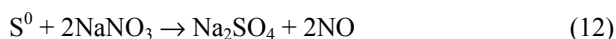
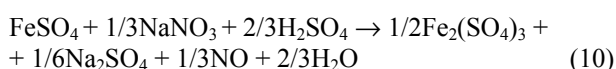
## HEMIJSKE REAKCIJE I TERMODINAMIKA PROCESA

Na bazi literaturnih podataka oksidacionog luženja halkopirita rastvorom sumporne kiseline i karakterizacije rastvora i čvrstih ostataka nakon luženja, izabrane su hemijske reakcije za termodinamičku analizu u sistemu  $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ .

Glavne reakcije luženja halkopirita su [23–25]:



Ostale važne reakcije u sistemu su:



Termodinamička analiza obuhvata proračun standardne Gibsove energije i analizu  $E\text{-pH}$  dijagrama. Radi definisanja prioriteta odvijanja reakcija (6)–(15) izračunate su promene Gibsove energije datih reakcija na temperaturama 25 i 90 °C (tabela 1). Termodinamička analiza ovih reakcija je urađena korišćenjem programa "HSC-Chemistry", na osnovu njegove baze podataka za termodinamičke veličine koje su potrebne za izračunavanje promene Gibsove energije za izabrane reakcije u ispitivanom intervalu temperatura.

Negativne vrednosti standardne Gibsove energije reakcija (6)–(15) izuzimajući reakciju (14), pokazuju da su sve one sa termodinamičkog aspekta moguće i verovatne pri atmosferskom pritisku i na temperaturama 25 i 90 °C. Negativnija vrednost  $\Delta G^\ominus$  za reakciju (7) u odnosu na reakciju (6), ukazuje da je njeno odvijanje termodinamički verovatnije. Odnos NO i NO<sub>2</sub> u gasovitim produktima i odnos elementarnog sumpora i sulfata stvorenih oksidacijom sulfidnog sumpora zavisi od koncentracije nitrnog jona [26]. Baldwin i Van Weert [12] pokazali su da prisustvo niske koncentracije nitrata pri višim temperaturama ne utiče na oksidaciju Fe(II) jona, jednačina (10). Utvrđeno je, takođe, da je brzina luženja

koncentrata nikla sumpornom kiselinom mnogo veća u prisustvu NaNO<sub>3</sub> nego Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [21], što je potvrda da se reakcije (6) i (7) odvijaju mnogo brže od reakcije (11). Azot-monoksid se oksidiše do azot-dioksida, koji se rastvara u vodi gradeći azotnu kiselinu, jednačine (14) i (15).

Tabela 1. Vrednosti standardne Gibsove energije na temperaturama 298 i 363 K za reakcije u sistemu  $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  (iz [24], sa dozvolom Elsevier Science)

Table 1. The values of the standard Gibbs energy at temperatures 298 and 363 K for the reactions in the  $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  system (from [24], with permission from Elsevier Science)

Reakcija	$\Delta G^\ominus_{298} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G^\ominus_{363} / \text{kJ mol}^{-1}$
(6)	-331.0	-341.4
(7)	-352.3	-391.6
(8)	-396.1	-408.4
(9)	-422.7	-471.2
(10)	-65.1	-67.1
(11)	-70.5	-73.2
(12)	-362.6	-382.4
(13)	-346.7	-344.7
(14)	8.4	25.5
(15)	-15.9	-37.7

$E\text{-pH}$  dijagrami pokazuju termodinamičku stabilnost faza u vodenom rastvoru u zavisnosti od elektrodnog potencijala i pH rastvora. Na slikama 1 i 2 prikazani su  $E\text{-pH}$  dijagrami ponašanja bakra i železa u rastvoru sumporne kiseline.

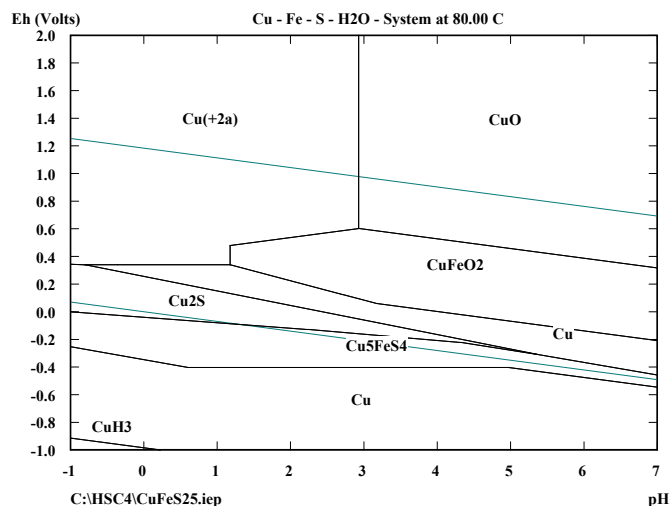
U oksidacionim uslovima visokog elektrodnog potencijala i niske vrednosti pH bakar egzistira u vodenim sredinama kao Cu<sup>2+</sup> (slika 1). Sumporna kiselina bez oksidansa veoma slabo luži minerale bakra. Oksidacija halkopirita se odvija preko nižih intermedijara, bornita (Cu<sub>3</sub>FeS<sub>4</sub>) i halkozina (Cu<sub>2</sub>S).

Minerali železa su stabilni u sumpornoj kiselini, dok su u prisustvu oksidansa i niskim pH vrednostima rastvora rastvorni do Fe<sup>2+</sup> ili Fe<sup>3+</sup> u zavisnosti od jačine oksidacionog sredstva i temperature (slika 2). Sa povećanjem temperature smanjuje se oblast egzistencije Fe<sup>3+</sup> na dijagramu stabilnosti.

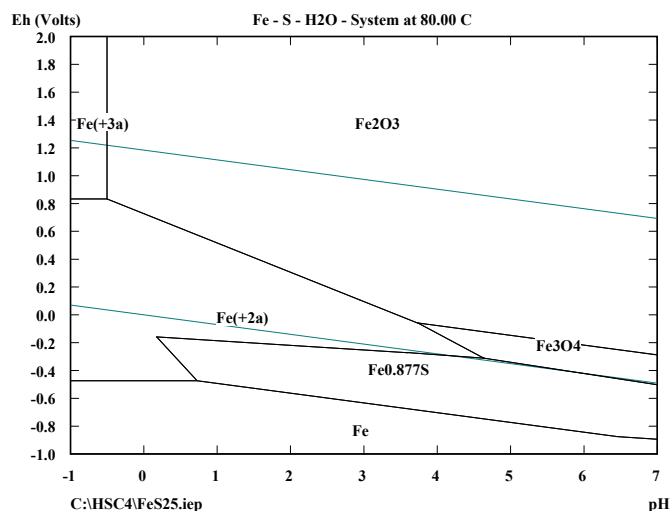
## EKSPERIMENTALNI DEO

### Materijal

Za eksperimentalna ispitivanja korišćen je halkopiritni koncentrat dobijen flotacijom polimetalne rude ležišta "Rudnik". Radi određivanja granulometrijskog sastava koncentrata isti je prosejan mokrim postupkom kroz standardno sito otvora 37 μm, a potom krupna frakcija suvo prosejana kroz sita otvora 50 i 75 μm. Sadržaji bakra, olova, cinka i železa bili su bliski u sve četiri frakcije. Udeo frakcije 37 μm u koncentratu iznosio je



Slika 1.  $E$ - $pH$  dijagram za Cu u sistemu  $Cu-Fe-S-H_2O$  na  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .  
Figure 1.  $E$ - $pH$  diagram for Cu in the  $Cu-Fe-S-H_2O$  system at  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .



Slika 2.  $E$ - $pH$  dijagram za Fe u sistemu  $Fe-S-H_2O$  na  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .  
Figure 2.  $E$ - $pH$  diagram for Fe in the  $Fe-S-H_2O$  system at  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .

66,5% i ona je korišćena u ispitivanjima. Kao reagensi za luženje korišćeni su sumporna kiselina i natrijum-nitrat tehničkog kvaliteta.

### Eksperimentalni postupak

Ispitivanje procesa oksidacionog luženja vršeno je u staklenom balonu sa teflonskom mešalicom, termometrom sa termostatom i kondenzatorom. Balon za luženje je smešten u oblikovanom grejaču i zatvoren je čepom kroz koji prolaze termometar, mešač i staklena cev za uzimanje proba. Iz reakcionog prostora se gasovi odvođe preko kondenzatora do apsorbera gde se vrši apsorpcija azotovih oksida.

Aparatura za luženje omogućava zagrevanje suspenzije i održavanje konstantne temperature, konstantne zapremine i konstantne brzine mešanja. Hermetičko zatvaranje reakcionog suda omogućava zagrevanje bez promene zapremine rastvora usled isparavanja.

U reakcionom sudu se najpre unosi rastvor koji sadrži odgovarajuće količine sumporne kiseline i natrijum-nitrata, a potom uključuje grejač i voda za hlađenje kondenzatora. Po dostizanju zadate temperature u reakcionom sudu se unosi određena količina koncentrata, uključuje mešalicu i meri vreme trajanja procesa luženja. Po dostizanju zadatih vremena luženja uzimaju se probe i filtracijom odvajaju neizluženi ostatak. Na osnovu sadržaja bakra u rastvorima određuju se njegovi stepeni izluženja. Nakon završetka opita, rastvor se filtrira, talog se ispirava, potom suši na temperaturi od  $105\text{ }^\circ\text{C}$ , i dalje se vrši njegova karakterizacija.

### Metode karakterizacije

Sadržaji bakra, cinka, olova i železa u rastvoru su određivani na atomsko-apsorpcionom spektrofotometru (AAS) Perkin Elmer Analyst 300. Talogi su pripremani rastvaranjem uzoraka u mineralnim kiselinama radi od-

ređivanja sadržaja bakra, cinka, olova, železa i sumpora u njima na AAS.

Za određivanje faznog sastava koncentrata i čvrstih ostataka luženja korišćena je rendgenska difrakciona analiza (XRD). Uzorci su analizirani na rendgenskom difraktometru Philips PW-1710, sa zakrivljenim grafitnim monohromatorom i scintilacionim brojačem.

Reakcije luženja su analizirane pomoću diferencijalno-termijske (DTA) i termogravimetrijske (TG) analize, skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i energetski disperzione spektroskopije (EDX) koncentrata i čvrstih ostataka luženja. DTA/TG ispitivanja su izvršena na uređaju Netzsh 409 Ep. Skenirajući elektronski mikroskop JEOL sa softverskim paketom PAX korišćen je za praćenje morfoloških promena tretiranih uzoraka. EDX analiza kvalitativnog i kvantitativnog sastava faze u mikrostrukтури uzorka je vršena na uređaju koji je kupovan sa SEM.

## REZULTATI I DISKUSIJA

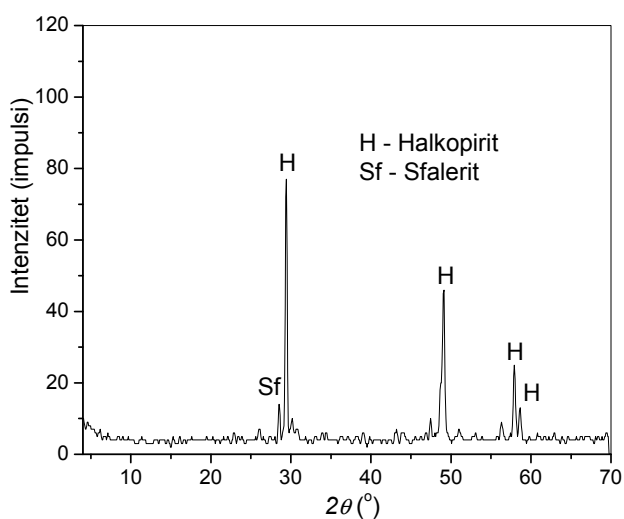
Hemijski sastav halkopiritnog koncentrata klase 37  $\mu\text{m}$ , dobijenog prosejavanjem halkopiritnog koncentrata mokrim postupkom, prikazan je u tabeli 2.

Halkopiritni koncentrat sadrži 27,08% Cu, što pre-računato na halkopirit iznosi 78,3%. Pored bakra, koncentrat sadrži cink i olovo u manjoj količini, a glavne nečistoće su arsen i antimon.

Rendgenska difrakciona analiza uzorka koncentrata (slika 3) pokazuje da je u koncentratu dominantan halkopirit. Pored njega prisutan je i sfalerit u manjoj količini.

Tabela 2. Hemijski sastav halkopiritnog koncentrata  
Table 2. Chemical composition of chalcopyrite concentrate

Element	Cu	Zn	Pb	Fe	S	Bi	Sb	As	Ag	Au
Sadržaj, mas. %	27,08	4,15	2,28	25,12	30,19	0,033	0,009	0,098	0,035	0,0009



Slika 3. Difraktogram halkopiritnog koncentrata.  
Figure 3. XRD pattern of the chalcopyrite concentrate.

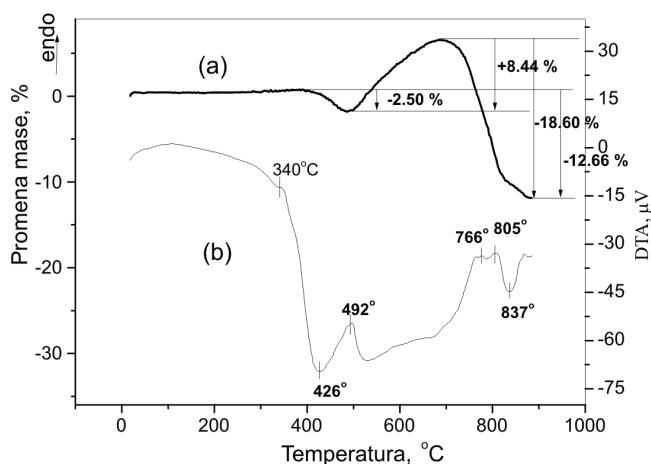
Termogram halkopiritnog koncentrata dobijen pri brzini zagrevanja od 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  u vazduhu prikazan je na slici 4.

Na temperaturama do 600  $^{\circ}\text{C}$  uočljivi su egzotermni pikovi koji odgovaraju formiranju  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$  i  $\text{CuO}\cdot\text{CuSO}_4$ . Nakon toga, pri višim temperaturama počinje disocijacija prethodno nastalih sulfata, što se manifestuje sa dva endotermna pika (766 i 805  $^{\circ}\text{C}$ ) na DTA krivoj i gubitkom mase na TG krivoj [27].

Izučavanje procesa luženja bakra iz halkopiritnog koncentrata u sistemu  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  obuhvatilo je ispitivanja uticaja temperature i vremena luženja, krupnoće koncentrata, brzine mešanja, koncentracije  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i koncentracije  $\text{NaNO}_3$  na izluženje bakra. Utvrđeno je da se brzina luženja povećava sa porastom temperature, koncentracije sumporne kiseline i koncentracije natrijum-nitrata, a opada sa povećanjem krupnoće koncentrata i brzine mešanja [24]. Maksimalno izluženje bakra iznosi 83,85% pri temperaturi 80  $^{\circ}\text{C}$ , vremenu 240 min, brzini mešanja 100  $\text{min}^{-1}$ , 1,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,6 M  $\text{NaNO}_3$  i krupnoći koncentrata 100% 37  $\mu\text{m}$ .

Precizno definisanje hemijskog i faznog sastava produkata predstavlja neophodnu polaznu osnovu za određivanje mehanizma odvijanja ispitivnog procesa. Uzorci čvrstih ostataka, odabrani za ispitivanja, dobijeni su pod sledećim radnim uslovima:

1. Uzorak HPy I/1: temperatura 80  $^{\circ}\text{C}$ , brzina mešanja 300  $\text{min}^{-1}$ , koncentracija  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,5 M, koncentracija  $\text{NaNO}_3$  0,6 M, gustina rastvora 20  $\text{g}/1,2 \text{ dm}^3$ , krupnoća koncentrata 100% 37  $\mu\text{m}$  i vreme 60 min.



Slika 4. TG i DTA krive halkopiritnog koncentrata.  
Figure 4. TG and DTA curves of the chalcopyrite concentrate.

2. Uzorak HPy I/2: temperatura 90 °C, brzina mešanja 300 min<sup>-1</sup>, koncentracija H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,5 M, koncentracija NaNO<sub>3</sub> 0,6 M, gustina rastvora 20 g/1,2 dm<sup>3</sup>, krupnoća koncentrata 100% 37 μm i vreme 240 min.

Hemijski sastav čvrstih ostataka luženja halkopiritnog koncentrata prikazan je u tabeli 3. Pored sadržaja bakra, cinka, olova, železa i sumpora, prikazana je i masa čvrstog ostatka nakon luženja.

Tabela 3. Hemijski sastav ostataka luženja HPy I/1 i HPy I/2  
Table 3. Chemical composition of leach residuals HPy I/1 and HPy I/2

Uzorak	m / g	Sadržaj, %				
		Cu	Zn	Fe	Pb	S ukupno
HPy I/1	14,38	25,00	2,75	27,00	2,75	38,44
HPy I/2	9,29	18,00	0,72	19,50	4,22	50,22

U tabeli 3 uočava se porast sadržaja ukupnog sumpora u uzorku HPy I/2. Sadržaj sulfidnog sumpora, u skladu sa stehiometrijom jedinjenja prati pad sadržaja bakra, cinka i železa u čvrstim ostacima luženja. Stoga je povećanje sadržaja ukupnog sumpora posledica oksidacije sulfidnog sumpora do elementarnog tokom procesa luženja.

Na slikama 5 i 6 prikazani su difraktogrami uzoraka HPy I/1 i HPy I/2.

Mineralni, odnosno fazni sastav je približno isti kod oba uzorka: halkopirit i elementarni sumpor (rombični). Jedina razlika je u njihovoj količini. U uzorku HPy I/1 količina sumpora je manja, a zastupljenost halkopirita veća.

Termogrami čvrstih ostataka luženja HPy I/1 i HPy I/2 dobijeni su pod istim radnim uslovima kao i ter-

mogrami koncentrata pre luženja i prikazani su na slikama 7 i 8.

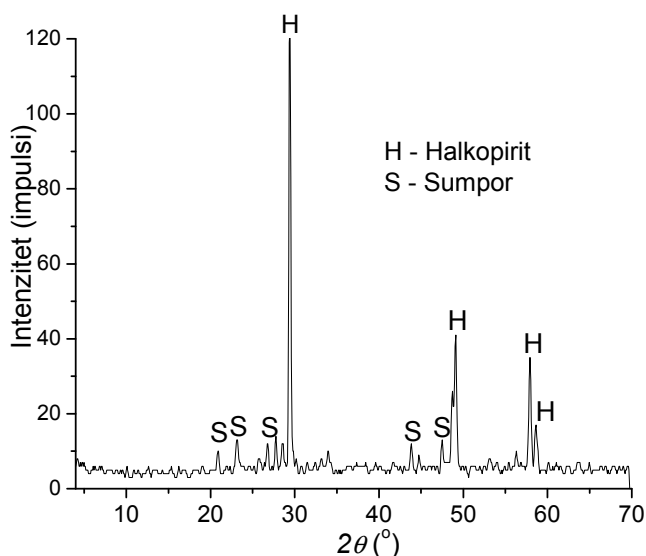
Termogrami uzoraka HPy I/1 i HPy I/2 značajno se razlikuju od termograma koncentrata pre luženja. Na oba termograma se na DTA krivoj na temperaturi 115–120 °C uočava jasno izražen endotermni pik karakterističan za topljenje elementarnog sumpora. Zatim u intervalu 250–350 °C dolazi do gubitka mase, što je posledica oksidacije sumpora do SO<sub>2</sub>. Gubitak mase vezan za sagorevanje sumpora je mnogo veći u uzorku HPy I/2 što je potvrda pretpostavke da se sulfidni sumpor oksidiše do elementarnog oblika i da njegova dalja oksidacija do sulfata izostaje.

Porast mase praćen egzotermnim efektima u intervalu 450–700 °C rezultat je oksidacije neizluženog halkopirita. Pojava endotermnih pikova i gubitka mase iznad 750 °C rezultat je disocijacije sulfata i oksisulfata bakra. Manji porast mase u uzorku HPy I/2 u intervalu 450–700 °C ukazuje na manji sadržaj halkopirita u njemu u odnosu na uzorak HPy I/1.

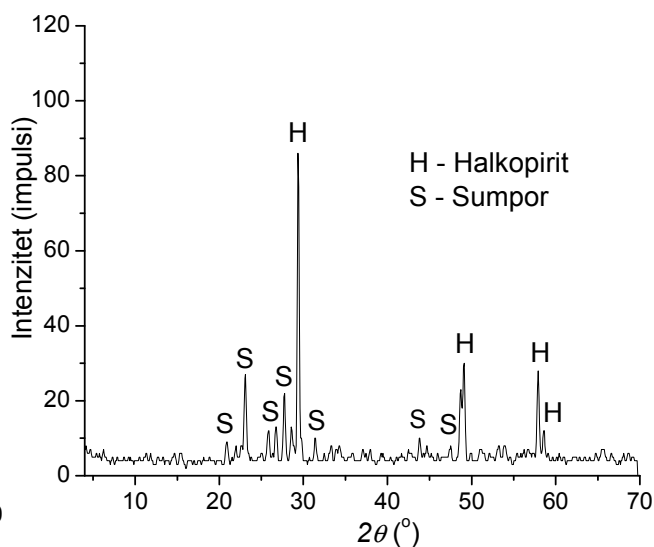
SEM/EDX analiza uzoraka HPy I/1 i HPy I/2 prikazana je na slikama 9 i 10 i potvrdila je izdvajanje elementarnog sumpora na površini mineralnih zrna halkopirita.

EDX analiza površine uzorka označene na slici 9a potvrđuje prisustvo elementarnog sumpora i halkopirita. U ovoj fazi luženja površina halkopirita je delimično prekrivena slojem elementarnog sumpora.

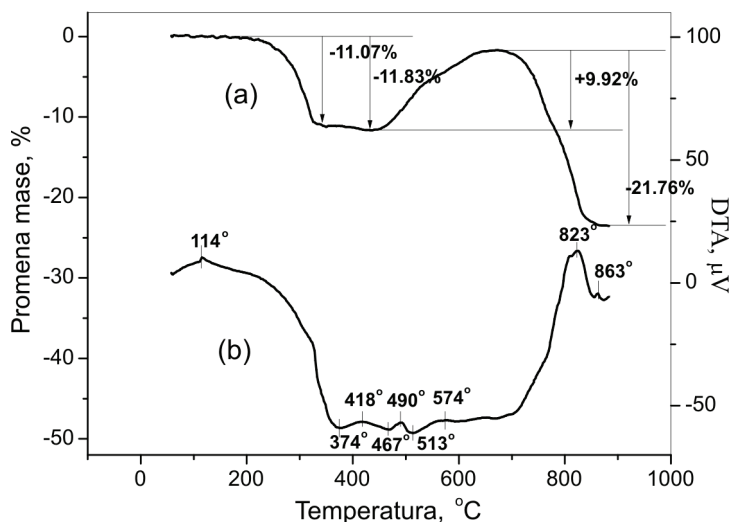
EDX analiza površine uzorka označene na slici 10a potvrđuje prisustvo sloja elementarnog sumpora koji nastaje tokom luženja i taloži se po površini mineralnih zrna halkopirita, što za posledicu ima smanjenje brzine luženja u završnoj fazi. Brzina reakcije je hemijski kontrolisana u početnoj fazi procesa. Taloženjem sumpora



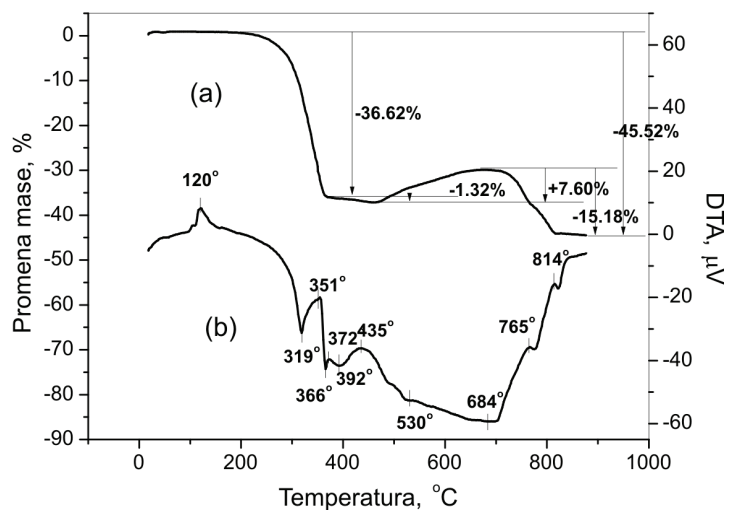
Slika 5. Difraktogram ostatka luženja HPy I/1.  
Figure 5. XRD Pattern of HPy I/1 leach residue.



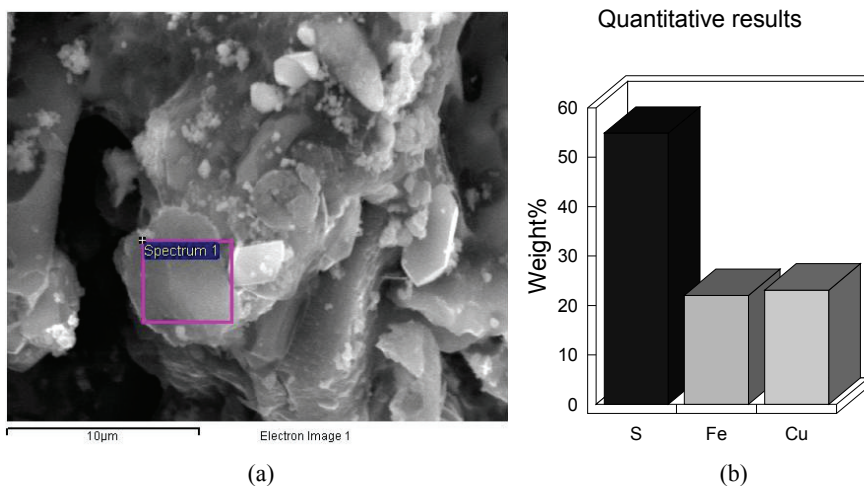
Slika 6. Difraktogram ostatka luženja HPy I/2 (iz [24], sa dozvolom Elsevier Science).  
Figure 6. XRD pattern of the HPy I/2 leach residue (from [24], with permission from Elsevier Science).



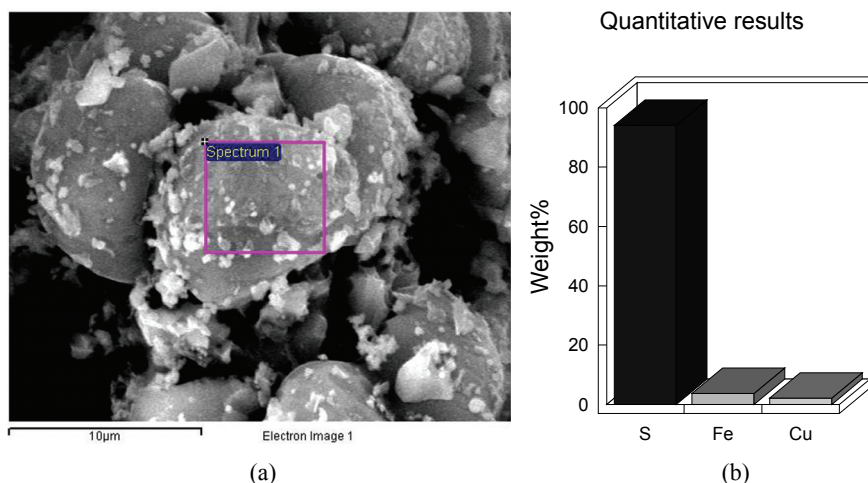
Slika 7. TG i DTA krive ostatka luženja HPy I/1.  
Figure 7. TG and DTA curves of the HPy I/1 leach residue.



Slika 8. TG i DTA krive ostatka luženja HPy I/2.  
Figure 8. TG and DTA curves of the HPy I/2 leach residue.



Slika 9. SEM mikrofotografije (a) i EDX analiza (b) obeležene površine ostatka luženja HPy I/1.  
Figure 9. SEM micrograph (a) and EDX analysis (b) of marked surface of the HPy I/1 leach residue.



Slika 10. SEM mikrofotografije (a) i EDX analiza (b) obeležene površine ostatka luženja HPy I/2 (iz [24], sa dozvolom Elsevier Science).

Figure 10. SEM micrograph (a) and EDX analysis (b) of marked surface of the HPy I/2 leach residue (from [24], with permission from Elsevier Science).

na površini halkopirita difuzija reaktanata kroz sloj sumpora postaje limitirajući stupanj brzine reakcije [24].

## ZAKLJUČAK

Za ispitivanje ponašanja halkopirita tokom luženja rastvorom sumporne kiseline i natrijum-nitrata izvršene su hemijska, rendgenska strukturna, termijska i mikroskopska analiza polazne sirovine i čvrstih ostataka dobijenih pri različitim uslovima luženja. Utvrđeno je prisustvo elementarnog sumpora i halkopirita u čvrstim ostacima. Elementarni sumpor je, dakle, glavni produkt reakcije i samo mali deo sulfidnog sumpora se oksidiše dalje do sulfata. Utvrđeno je, takođe, da je elementarni sumpor, nastao tokom reakcije, nataložen po površini halkopiritnih zrna, što je razlog smanjenja brzine luženja u završnoj fazi. Proces luženja je hemijski kontrolisan na početku, a difuzijom reaktanata kroz sloj sumpora u završnoj fazi.

Odnos NO i NO<sub>2</sub> u gasovitim produktima zavisi od koncentracije nitratnog jona. Pri malim koncentracijama nitratnog jona na povišenim temperaturama fero jon je stabilan u sulfatnom rastvoru.

## LITERATURA

- [1] S. Prasad, B. Pandey, Alternative processes for treatment of chalcopyrite – a review, *Miner. Eng.* **11** (1998) 763–781.
- [2] D. Dreisinger, Copper leaching from primary sulfides: Options for biological and chemical extraction of copper, *Hydrometallurgy* **83** (2006) 10–20.
- [3] F. Arslan, G. Bulut, M. Kangal, K. Perek, A. Gul, S. Gurmen, Studies on leaching of massive rich copper ore in acidic ferric sulfate solutions, *Scand. J. Metall.* **33** (2004) 6–14.
- [4] D. Dreisinger, Copper leaching from primary sulfides: Options for biological and chemical extraction of copper, *Hydrometallurgy* **83** (2006) 10–20.
- [5] J.E. Dutrizac, Elemental sulphur formation during the ferric sulphate leaching of chalcopyrite, *Can. Metall. Q.* **28** (1989) 337–344.
- [6] J.E. Dutrizac, Elemental sulphur formation during the ferric chloride leaching of chalcopyrite, *Hydrometallurgy* **23** (1990) 153–176.
- [7] R. Hackl, D. Dreisinger, E. Peters, J. King, Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media, *Hydrometallurgy* **39** (1995) 25–48.
- [8] M. Antonijević, Z. Janković, M. Dimitrijević, Kinetics of chalcopyrite dissolution by hydrogen peroxide in sulphuric acid, *Hydrometallurgy* **71** (2004) 329–334.
- [9] S. Aydogan, G. Ucar, M. Canbazoglu, Dissolution kinetics of chalcopyrite in acidic potassium dichromate solution, *Hydrometallurgy* **81** (2006) 45–51.
- [10] R. Vračar, L. Šaljić, M. Sokić, V. Matković, S. Radosavljević, Chemical-technological processing the complex barite-sulphide ore, *Scand. J. Metall.* **32** (2003) 289–295.
- [11] R. McDonald, D. Muir, Pressure oxidation leaching of chalcopyrite. Part I. Comparison of high and low temperature reaction kinetics and products, *Hydrometallurgy* **86** (2007) 191–205.
- [12] A. Baldwin, G. Van Weert, On the catalysis of ferrous sulphate oxidation in autoclaves by nitrates and nitrites, *Hydrometallurgy* **42** (1996) 209–219.
- [13] I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija – II dio, Školska knjiga, Zagreb, 1987.
- [14] F. Habashi, Nitric acid in the hydrometallurgy of sulfides, In: B. Mishra, (Ed.), EPD Congress, San Diego, CA, TMS – AIME: Warrendale, 1999, pp. 25–32.
- [15] J. Ackerman, C. Anderson, S. Nordwick, L. Krys, Hydrometallurgy at Sunshine mine metallurgical complex, In: B. Hiskey, M. Wadsworth (Eds.), *Hydrometallurgy – Fundamentals, Technology and Innovations*, AIME: New York, 1993, pp. 477–498.

- [16] C. Anderson, K. Harrison, L. Kryš, Theoretical considerations of sodium nitrite oxidation and fine grinding in refractory precious metals concentrate pressure leaching, *Trans. Soc. Min. Metall. Explor.* **299** (1996) 4–11.
- [17] C. Anderson, Treatment of copper ores and concentrates with industrial nitrogen species catalyzed pressure leaching and non-cyanide precious metal recovery, *JOM* **55** (2003) 32–36.
- [18] J.D. Prater, P.B. Queneau, T.J. Hudson, Nitric acid route to processing copper concentrates, *AIME Trans.* **254** (1973) 117–122.
- [19] G. Bjorling, I.Faltdt, E.Lindgren, I.Toromanov, A nitric acid route in combination with solvent extraction for hydrometallurgical treatment of chalcopyrite, In: T.C. Yannopoulos, T.C. Agarwal (Eds), *AIME Extractive metall. of Copper*, Las Vegas, Nevada, 1976, pp. 726–737.
- [20] C. Anderson, K. Harrison, L. Kryš, Process Integration of Sodium Nitrite Oxidation and Fine Grinding in Refractory Precious Metal Concentrate Pressure Leaching, 17<sup>th</sup> International Precious Metals Conference, AIME, Warrendale, 1993, pp. 19–44.
- [21] R. Bredenhann, C. Van Vuuren, The leaching behaviour of a nickel concentrate in an oxidative sulphuric acid solution, *Miner. Eng.* **12** (1999) 687–692.
- [22] R. Vračar, N. Vučković, Ž. Kamberović, Leaching of Copper(I) Sulphide by Sulphuric Acid Solution with Addition of Sodium Nitrate, *Hydrometallurgy* **70** (2003) 143–151.
- [23] M. Sokić, R. Vračar, I. Ilić, B. Marković, Leaching of Polymetallic Sulphide Cu–Zn–Pb Concentrate with Sulphuric Acid in Sodium Nitrate Presence, *CIM Bull.* **101** (1106) (2008) 1–9.
- [24] M. Sokić, B. Marković, D. Živković, Kinetics of chalcopyrite leaching by sodium nitrate in sulphuric acid, *Hydrometallurgy* **95** (2009) 273–279.
- [25] M. Sokić, B. Marković, V. Matković, D. Živković, N. Štrbac, Leaching of chalcopyrite concentrate by sodium nitrate in sulphuric acid, in: *HYDROCOPPER 2009*, V International Copper Hydrometallurgy Workshop, Esteban Domic and Jesus Casas (Eds.), 2009, pp. 243–253.
- [26] D. Droppert, Y. Shang, The leaching behaviour of nickeliferous pyrrhotite concentrate in hot nitric acid, *Hydrometallurgy* **39** (1995) 169–182.
- [27] M. Sokić, I. Ilić, D. Živković, N. Vučković, Investigation of mechanism and kinetics of chalcopyrite concentrate oxidation process, *Metallurgy* **47** (2008) 109–113.

## SUMMARY

### PASSIVATION OF CHALCOPYRITE DURING THE LEACHING WITH SULPHURIC ACID SOLUTION IN PRESENCE OF SODIUM NITRATE

Miroslav D. Sokić<sup>1</sup>, Vladislav Lj. Matković<sup>1</sup>, Branislav R. Marković<sup>1</sup>, Nada D. Štrbac<sup>2</sup>, Dragana T. Živković<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials, Belgrade, Serbia

<sup>2</sup>Technical Faculty at Bor, University of Belgrade, Bor, Serbia

(Scientific paper)

In this work, the process of the chalcopyrite leaching in sulphuric acid solution was investigated. Sodium nitrate was used as oxidant in the leaching process. Chemical reactions of leaching and their thermodynamic possibilities are predicted based on the calculated Gibbs energies and analysis of *E*-pH diagrams. The negative values of the Gibbs energy show that all chemical reactions are thermodynamically feasible at atmospheric pressure and in a temperature range 25–90 °C. At high electrode potential and low pH values, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> exist in water solutions. The increase of temperature reduces the probability of Fe<sup>3+</sup> existence in the system. The chalcopyrite concentrate, enriched in the “Rudnik” flotation plant, with 27.08% Cu, 25.12% Fe, 4.15% Zn and 2.28% Pb was used in the work. XRD and DTA analysis of the concentrate reveals that the sample contains mainly the chalcopyrite with small amount of sphalerite. For the description of the reaction of leaching process the leach residuals, obtained at different conditions, were chosen for XRD, TG/DTA and SEM/EDX analyses. The elemental sulphur and chalcopyrite phases identified in leach residuals confirm our prediction that the elemental sulphur is formed during the leaching process. Accordingly, elemental sulphur is the main product of the reaction, while a minor amount of sulphide sulphur is oxidized to sulphate during the leaching. The sulphur formed during the reaction was precipitated at the particle surfaces, and slowed down the leaching rate in the final stage of leaching process. In the initial stage, the reaction rate was controlled by the surface reaction. The mechanism, latter has been changed into a diffusion controlled one.

Ključne reči: Pasivizacija halkopirita

• Luženje halkopirita • Reakciona kinetika

Key words: Chalcopyrite passivation

• Chalcopyrite leaching • Reaction kinetics