

## Određivanje mehanizma i kinetičkih parametara oksidacije sulfidnih minerala bakra na povišenim temperaturama

NADA D. ŠTRBAC, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Bor

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

ALEKSANDRA M. MITOVSKI, Univerzitet u Beogradu,  
Tehnički fakultet u Boru, Bor

DRAGANA T. ŽIVKOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,  
Tehnički fakultet u Boru, Bor

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

VELIBOR Đ. ANDRIĆ, Univerzitet u Beogradu,  
Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 546.56:661255.094.3

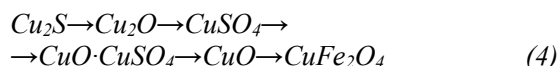
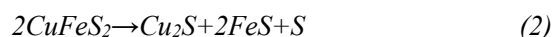
*U radu su prikazani rezultati DTA/TG analize polimetalnog sulfidnog koncentrata bakra iz rudnog ležišta „Veliki Krivelj“ (Srbija) u temperaturnom intervalu 25 – 1000 °C, na osnovu koje je predložen mehanizam oksidacije prisutnih sulfida u atmosferi vazduha na povišenim temperaturama. Kao potvrda predloženom mehanizmu, u radu su prezentovani rezultati EDXRF analize polaznog uzorka, XRD analize polaznog uzorka i produkata oksidacije na 550 i 950°C i rezultati SEM/EDS analize polaznog uzorka i produkata oksidacije na 675 °C. Upoređivanjem eksperimentalnih rezultata dobijenih XRD i DTA/TG analizom može se zaključiti da se proces oksidacije ispitivanog koncentrata može podeliti u dva stupnja: prvi stupanj čine reakcije oksidacije sulfida sa karakterističnim egzotermnim efektima ispod 650 °C, dok obrazovanje sulfata i oksisulfata i njihovo razlaganje do oksida bakra i železa čini drugi stupanj, praćen karakterističnim endotermnim efektima na višim temperaturama. Kinetička analiza procesa oksidacije ispitivanog koncentrata izvršena je po metodama Kissingera i Ozawe u neizotermnim uslovima. Rezultati kinetičkih ispitivanja i vrednosti energije aktivacije pokazali su da se proces oksidacije u celom ispitivanom temperaturnom intervalu nalazi u kinetičkoj oblasti.*

**Ključne reči:** koncentrat, oksidacija, mehanizam, kinetički parametri

### 1. UVOD

Parcijalna oksidacija koncentrata bakra koji sadrži sulfidne minerale (halkopirit, bornit, halkozin, i dr.) vrši se u cilju smanjenja sadržaja sumpora do količine koja će u procesu topljenja uticati na dobijanje bogatijeg bakrenca. Proces oksidacije halkopirita, kao najviše eksploatisanog sulfidnog minerala bakra ispitivan je od strane brojnih autora [1-5]. U ranijim istraživanjima procesa prženja halkopirita mehanizam oksidacije tumačio se preko međufaze obrazovanja bornita [6, 7]. Međutim, iako postoje razlike u tumačenju redosleda faznih transformacija u sistemu Cu-Fe-S-O pri zagrevanju na povišenim temperaturama, oksidaci-

ja halkopirita može se opisati sledećim reakcijama [8]:



Kompleksnost procesa oksidacije sulfidnih minerala bakra ogleda se u činjenici da se neki od procesa faznih transformacija odvijaju istovremeno, a ne sme se zanemariti i njihov međusobni uticaj tokom procesa prženja u atmosferi vazduha. [3].

U cilju dobijanja optimalnih produkata oksidacije, neophodno je poznavanje termodinamičkih i kinetičkih parametara u Me-O-S sistemima prisutnim u sulfidnim koncentratima bakra.

Adresa autora: Nada Štrbac, Univerzitet u Beogradu,  
Tehnički fakultet, Bor, Vojske Jugoslavije 12

Rad primljen: 26.01.2015.

Rad prihvaćen: 06.02.2015.

Za eksperimentalna ispitivanja u ovom radu korišćen je koncentrat bakra iz rudnog ležišta „Veliki Krivelj“ (Bor, Srbija), mineraloškog sastava (glavni sulfidni minerali): 65,45 %  $\text{CuFeS}_2$ ; 14,58 %  $\text{FeS}_2$ ; 0,58 %  $\text{Cu}_2\text{S}$ ; 0,04 %  $\text{Cu}_3\text{FeS}_4$ ; 0,12 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 18,60 % jalovina ( $\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ). Ostatak čine sulfidi Pb, Zn i Mo (0,2 %).

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

Određivanje mehanizma oksidacije sulfidnih minerala prisutnih u ispitivanom koncentratu bakra vršeno je na uređaju „NETZSCH“ model STA 409 EP u temperaturnom intervalu 25 – 1000 °C, pri brzini zagrevanja 10 °C/min u atmosferi vazduha. Za eksperimente su korišćeni uzorci mase 100 mg.

Za potrebe proračuna kinetičkih parametara procesa oksidacije u neizotermnim uslovima po metoda Kissingera i Ozawe [9,10] zagrevanje je vršeno u atmosferi vazduha, u temperaturnom opsegu 25 - 1000 °C, pri brzinama zagrevanja 5, 10, 15 i 20 °C/min.

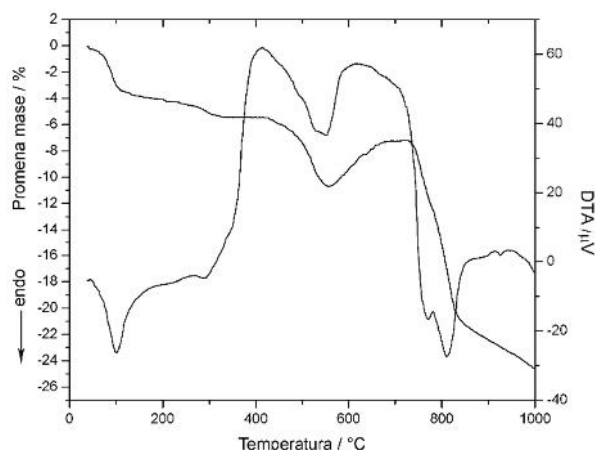
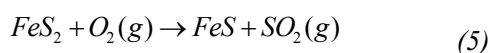
Rentgenska EDXRF analiza vršena je na uređaju na uređaju „CANBERRA“ sa radioizotopima za eksitaciju Cd-109 (22,1 keV). Masa uzorka iznosila je 0,5 grama. Kvalitativna XRD analiza polaznog uzorka i produkata oksidacije na 550 i 950 °C urađena je na na rendgenskom difraktometru „PHILIPS“, model PW-1710, sa zakrivljenim grafitnim monohromatorom i scintilacionim brojačem.

SEM/EDS analiza polaznog uzorka i produkata oksidacije na 675 °C izvršena je na skenirajućem elektronskom mikroskopu „JEOL“ model JSM-6610LV, sa energetski disperzivnim spektrometrom. Naparavanje uzoraka vršeno je zlatom (jer zlato daje bolji kontrast na nepoliranim uzorcima), u atmosferi argona, pomoću struje jačine 30 mA sa udaljenosti 50 nm u vremenu 180 s. Naparavanje je vršeno na uređaju za naparavanje LEICA. model SCD005.

## 3. REZULTATI I DISKUSIJA

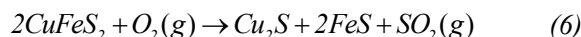
Rezultati komparativne termijske i termogravimetrijske analize koncentrata bakra, na osnovu kojih je definisan reakcioni mehanizam oksidacije u atmosferi vazduha, prikazani su na slici 1.

Pri zagrevanju uzorka, prvi detektovani endotermni pik na DTA krivoj na 105 °C i pad mase na TG krivoj odgovaraju uklanjanju vlage iz uzorka. Daljim zagrevanjem u intervalu 175 - 287 °C zapaža se egzotermni pik na 269 °C uz pad mase na TG krivoj što odgovara oksidaciji spoljašnjih slojeva pirita, koja se odvija prema reakciji:



Slika 1 - DTA i TG krive za proces oksidacije koncentrata bakra

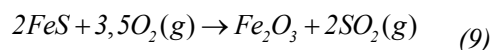
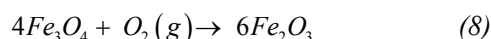
Zagrevanje do 525 °C dovodi do intenzivne egzotermne reakcije sa maksimumom na 400 °C, praćene padom mase na TG krivoj, što odgovara udruženoj intenzivnoj oksidaciji unutrašnjih slojeva pirita prema reakciji 5 i halkopirita:



Deo halkopirita direktno se transformiše u halkocijanit, s obzirom da je na difraktogramu uzorka žarenog na 425 °C, pored halkozina, utvrđeno i prisustvo  $\text{CuSO}_4$ :

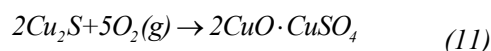
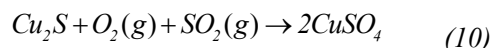


U ovom temperaturnom intervalu odvijaju se i egzotermne reakcije oksidacije magnetita i pirotina do hematita:



Masa na TG krivoj je skoro konstantna u intervalu 319 – 422 °C, da bi se značajniji pad registrovao sa porastom temperature do 550 °C.

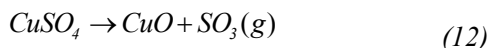
Sa povećanjem temperature u intervalu 550 – 710 °C, masa uzorka raste, a na DTA krivoj se javlja egzotermni pik na 619 °C, što odgovara obrazovanju halkocijanita i dolerofana usled oksidacije halkozina, prema reakcijama:



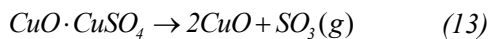
dok  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  predstavlja jedini oksid železa prisutan u čvrstom ostatku žarenom na 675 °C i registrovanom na difraktogramu.

U intervalu 710 – 862 °C dolazi do oštrog pada mase uzorka i pojave dva endotermna pika na 772 °C i

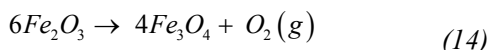
812 °C. Prvi pik odgovara disocijaciji halkocijanita do tenorita:



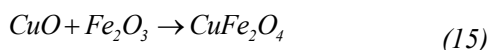
dok je drugi endotermni pik rezultat disocijacije dolerofana do tenorita:



Porastom temperature u intervalu 864 – 910 °C dolazi do transformacije dela hematita u magnetit, a što je na DTA krivoj praćeno pojavom manje izraženog endotermnog pika na 891 °C:

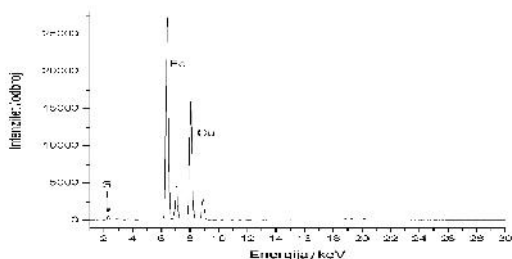


Daljim zagrevanjem uzorka na 925 °C javlja se poslednji endotermni pik na DTA krivoj, kao rezultat stvaranja bakar-ferita, prema reakciji:



Kao krajnji produkti oksidacije sulfidnih minerala bakra prisutnih u ispitivanom koncentratu na 950 °C javljaju se tenorit, hematit, magnetit, bakar-ferit i kvarc (verovatno je na ovoj temperaturi kvarc prisutan kao  $\alpha$ -tridimit, obzirom da mehanizam transformacije polaznog kvarca tj. njegove  $\beta$  modifikacije ide do  $\alpha$ -kvarca na 573 °C, koji se dalje alotropski preuređuje u  $\alpha$ -tridimit na 870 °C [11].

Rezultati EDXRF analize prikazani su na slici 2.



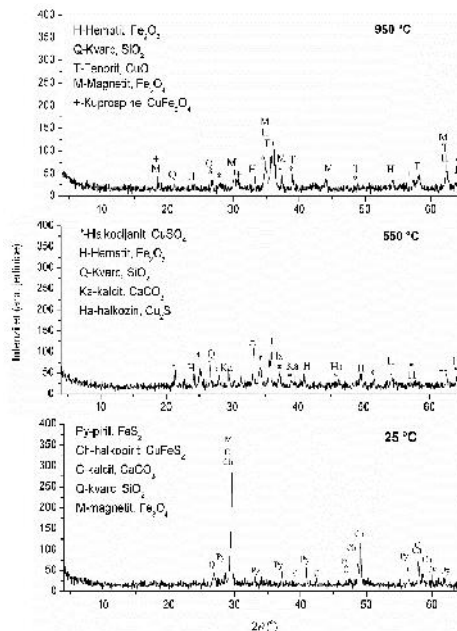
Slika 2 - EDXRF spektar polaznog uzorka koncentrata bakra

U polaznom uzorku je detektovano prisustvo železa, bakra i sumpora, što potvrđuje sulfidni karakter prisutnih minerala u koncentratu bakra.

Prikazani difraktogrami pokazuju da je u polaznom uzorku, pored sulfidnih minerala bakra i železa (halkopirita i pirita), detektovan je i oksid železa magnetit. Takođe, identifikovani su i jalovinski minerali kvarc i kalcit. Na 550 °C u uzorku se zapažaju halkozin i halkocijanit, kao produkti raspadanja halkopirita do sulfida i njihove dalje oksidacije do sulfata. Magnetit je prešao u stabilniji hematit. Dalje zagrevanje do 950 °C dovelo je do stvaranja oksida - tenorita i dvojnog oksida bakra sa železom – bakar-ferita. Železo je, pored bakar-ferita, na ovoj temperaturi prisutno i u obliku oksida hematita i magnetita. Rezultati XRD analize

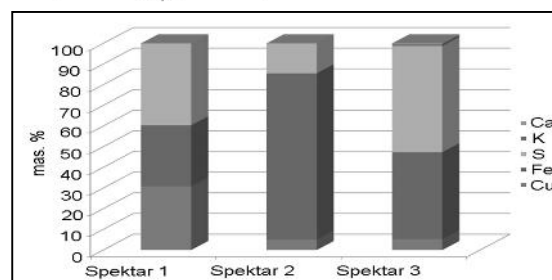
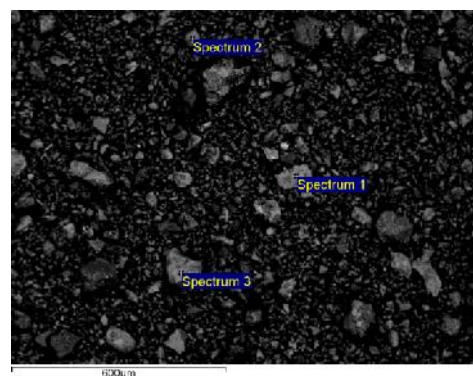
potvrdili su predloženi mehanizam oksidacije sulfidnih minerala prisutnih u ispitivanom koncentratu bakra.

Na slici 3. prikazani su difraktogrami polaznog uzorka koncentrata bakra i produkata oksidacije na 550 i 950 °C.

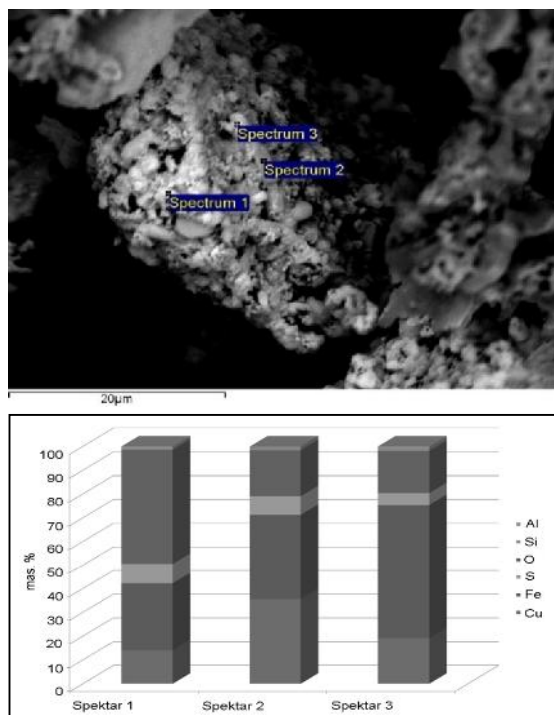


Slika 3 - Difraktogrami polaznog uzorka ispitivanog koncentrata bakra na 25°C i produkata oksidacije 550 i 950 °C

Na slici 4 prikazani su rezultati SEM/EDS analize uzoraka polaznog koncentrata, dok su na slici 5 prikazani SEM/EDS rezultati produkata oksidacije na 675 °C.



Slika 4 - SEM/EDS analiza polaznog uzorka koncentrata bakra



Slika 5 - SEM/EDS analiza produkata oksidacije zagrevanog 1h na 675 °C

Polazni uzorak koncentrata analiziran je u tri tačke. U prvoj tački (spektar 1) elementarna analiza pokazala je prisustvo halkopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), u drugoj tački (spektar 2) detektovani su pirit ( $\text{FeS}_2$ ) i halkopirit ( $\text{CuFeS}_2$ ), dok je u trećoj tački (spektar 3), detektovan pirit ( $\text{FeS}_2$ ).

Uzorak žaren na 675 °C, analiziran je u tri tačke. U prvoj tački (spektar 1) utvrđeno je prisustvo hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), dok su u druge dve tačke (spektre 2 i 3) sadržaji elemenata odgovarali halkocijanitu ( $\text{CuSO}_4$ ).

Sa povećanjem temperature zapaža se smanjenje kompaktnosti i veličine zrna kod produkata oksidacije, uz pojavu poroznog sloja na površini, posebno na povišenim temperaturama.

Navedene pojave posledica su dekompozicije prisutnih sulfida, kontinuirane oksidacije komponenti koncentrata kiseonikom iz vazduha i izvođenja obrazovanih gasovitih produkata reakcije iz reakcione zone unutar zrna.

Imajući u vidu karakter procesa u ispitivanom sistemu Cu-Me-S-O, koji rezultira i odgovarajućim oblikom termoanalitičkih zavisnosti, moguće je putem metode neizotemske kinetike koja se bazira na eksperimentu sa različitim brzinama zagrevanja proračunati energije aktivacije procesa oksidacije metalnih sulfida koji ulaze u sastav ispitivanog koncentrata bakra. Metode Kissingera i Ozawe, prema kojima su proračunati kinetički parametri procesa oksidacije u atmosferi vazduha, zasnivaju se na izrazima:

$$\ln\left(\frac{\Phi}{T_m^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_m} + C \quad (16)$$

i

$$\ln \Phi = -\frac{E_a}{RT_m} + C \quad (17)$$

gde su:

$\Phi$  - brzina zagrevanja (°/min),

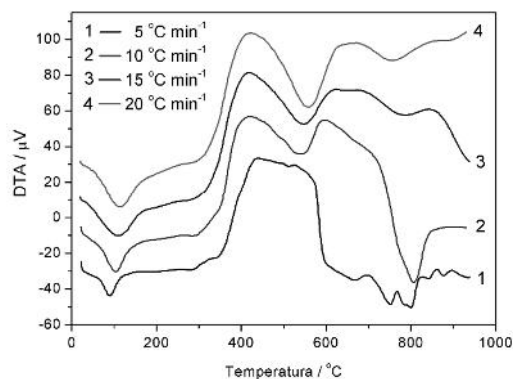
$T_m$  - temperatura maksimuma na DTA krivoj,

R - univerzalna gasna konstanta,

C - integraciona konstanta,

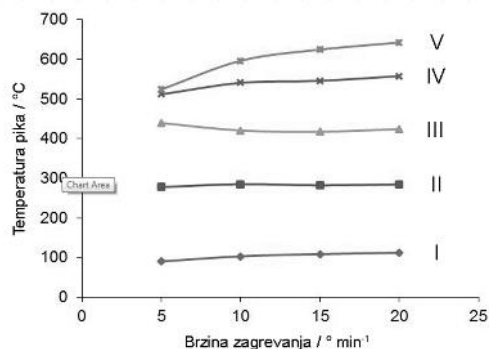
$E_a$  - energija aktivacije (kJ/ mol).

Na osnovu predloženog reakcionog mehanizma definisano je pet karakterističnih stupnjeva tokom oksidacije koncentrata u atmosferi vazduha, sa svojim odgovarajućim ekstremnim vrednostima ( $T_m$ ), za koje je određena energija aktivacije procesa. Snimljene DTA ispitivanih uzoraka koncentrata A prikazane su na slici 6.



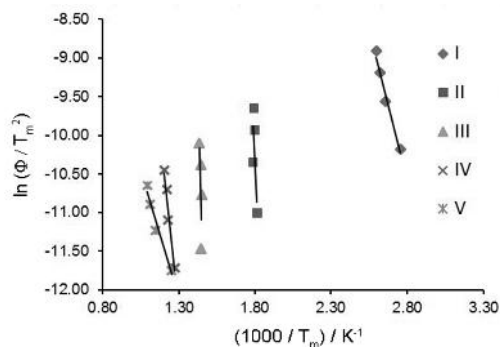
Slika 6 - DTA krive za proces oksidacije koncentrata u neizotemskim uslovima

Zavisnost  $T_m$  od brzine zagrevanja, prikazana na slici 7, pokazuje da sa povećanjem brzine zagrevanja, dolazi do pomeranja pikova karakterističnih za određene stadijume procesa oksidacije ka višim vrednostima temperatura.

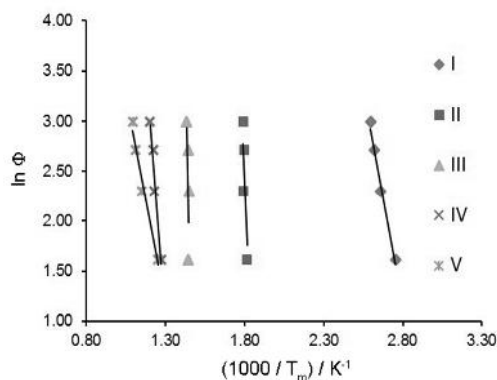


Slika 7 - Zavisnost  $T_m$  od brzine zagrevanja za reakcije koji se dešavaju pri oksidaciji koncentrata

Grafičke zavisnosti  $\ln(\Phi/T_m^2) = f(1000/T_m)$  i  $\ln \Phi = f(1000/T_m)$  prikazane su na slikama 8 i 9.



Slika 8 - Zavisnost  $\ln(\Phi/T_m^2) = f(1000 \cdot T_m^{-1})$  za proces oksidacije koncentrata bakra



Slika 9 - Zavisnost  $\ln \Phi = f(1000 \cdot T_m^{-1})$  za proces oksidacije koncentrata bakra

Na osnovu nagiba linearnih zavisnosti prikazanih na slikama 8 i 9, proračunate su vrednosti energija aktivacije i integracionih konstanti  $C$  i  $C_1$  za proces oksidacije sulfidnih minerala u ispitivanom koncentratu bakra (tabela 1).

Tabela 1. Izračunate vrednosti energija aktivacije i integracionih konstanti za proces oksidacije koncentrata bakra

Proces	Kissinger		Ozawa	
	Ea/kJmol <sup>-1</sup>	C	Ea/kJmol <sup>-1</sup>	C1
I	66	11,48	72	25,36
II	329	61,04	338	75,67
III	563	86,62	573	101,71
IV	149	11,138	163	26,52
V	54	3,58	69	11,92

Relativno visoke vrednosti energija aktivacije, proračunate na osnovu DTA analize primenom metoda Kinssigera i Ozawe ukazuju da se procesi oksidacije sulfidnih minerala bakra opisani jednačinama (5) – (11) u temperaturnom intervalu 25 – 675 °C odvijaju u

kinetičkoj oblasti, odnosno najveći uticaj na brzinu procesa oksidacije ima temperatura.

#### 4. ZAKLJUČAK

U cilju boljeg poznavanja termijskih i kinetičkih karakteristika sulfidnih minerala bakra na povišenim temperaturama, u radu su prikazani rezultati DTA/TG analize koncentrata bakra sulfidnog tipa iz rudnog ležišta „Veliki Krivelj“, (Bor, Srbija). Na osnovu rezultata termijske analize predložen je mehanizam oksidacije u atmosferi vazduha u intervalu 25 -1000 °C. Rezultati su pokazali da su sulfidi nestabilni u atmosferi kiseonika, pri čemu se mešoviti sulfidi bakra i železa razlažu i obrazuju sulfate i oksisulfate praćeno egzotermnim pikovima na temperaturama do 650 °C. Daljim porastom temperature dolazi do dekompozicije sulfata i oksisulfata i formiranja oksida. Na 950 °C zapaža prisustvo bakar-ferita. Kao potvrda predložene mehanizmu prikazani su rezultati XRD, EDXRF i SEM/EDS analize.

Kinetička analiza i proračun energije kinetičkih parametara – energije aktivacije i integracionih konstanti za temperaturni interval 25 – 675 °C izvršena je prema metodama Kissingera i Ozawe u neizotermnim uslovima. Dobijene vrednosti energija aktivacije ukazuju na činjenicu da se reakcije oksidacije sulfida bakra na povišenim temperaturama odvijaju u kinetičkoj oblasti, a temperatura je najuticajniji parametar na brzinu oksidacije.

#### 5. ZAHVALNOST

U radu je prikazan deo istraživanja u okviru projekata TR34023 i ON172037 finansiranih od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, na čemu se autori zahvaljuju.

#### LITERATURA

- [1] Sargsyan L. E., Hovhannisyanyan A.M., Metallurgical and Mining Industry, 2, 3, p. 225-229, 2010,
- [2] Štrbac N., Živković D., Živković Ž., Mihajlović I., Sulfidi – termijska, termodinamička i kinetička analiza, Punta, Niš, 2005.
- [3] Sokić M., Ilić I., Živković D., Vučković N., Metallurgy, 47, 2, p. 109-113, 2008.
- [4] Mitovski A., Štrbac N., Mihajlović I., Sokić M., Stojanović J., J. Therm. Anal. Calorim, 118, 2, p. 1277-1285, 2014.
- [5] Utkin N. I., Non-Ferrous Metals Manufacture, second edition, Moscow, Internet Engineering, 2004.
- [6] Yazawa A., Metall. Trans., 10B, 307, 1979.
- [7] Bakirdžiev P.N., Grozdanov I.S., Cvetnie Metalli, 4, p. 42-45, 1986.

- [8] Prasad S., Panday B. D., Miner. Eng., 11, 8, p. 763-781, 1998.
- [9] Kissinger H. E., Anal. Chem., 25, p. 1702, 1957.
- [10] Ozawa T., J. Therm. Anal., 2, 301, 1970.
- [11] Emlin B. I., Gasik M.I., Reference Book on Electrochemical Processes, Moscow, Metallurgya, 1978.

## SUMMARY

### DETERMINATION THE MECHANISM AND KINETIC PARAMETERS OF COPPER SULFIDE MINERALS OXIDATION AT ELEVATED TEMPERATURES

*The paper presents DTA/TG results of polymetallic sulphide copper concentrate from the mine "Veliki Krivelj" (Serbia) at 25-1000 °C. The reaction mechanism at elevated temperatures was proposed. As confirmation to the proposed mechanism, the results of EDXRF and XRD analysis of the initial sample and the oxidation products at 550 and 950 °C, and the results of SEM/EDS analysis of the initial sample and the oxidation products at 675 °C were presented. It can be concluded that the oxidation process goes through sulfide oxidation with characteristic exothermic effects, followed by sulfates and oxy-sulfates formation and their. Kinetic analysis of the oxidation process concentrates the test was performed according to the methods of Kissinger and Ozawa in non-isothermal conditions. The results of kinetic studies have shown that the oxidation process in the whole investigated temperature range is located in the kinetic field.*

**Key words:** concentrate, oxidation, mechanism, kinetic parameters