

Uticaj strukturno-teksturnih karakteristika sulfidnih minerala na njihovo luženje iz polimetaličnog koncentrata rastvorom natrijum-nitrata i sumporne kiseline

Miroslav D. Sokić¹, Jovica N. Stojanović¹, Branislav R. Marković¹, Mladen Bugarčić¹, Nada D. Štrbac², Željko J. Kamberović³, Vaso D. Manojlović¹

¹Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd, Srbija

²Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet, Bor, Srbija

³Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Srbija

Izvod

U radu su prikazani rezultati ispitivanja uticaja strukturno-teksturnih karakteristika sulfidnih minerala na njihovo luženje iz polimetaličnog koncentrata rastvorom sumporne kiseline i natrijum-nitrata. Za određivanja karakteristika sulfidnih minerala u polaznom koncentratu i čvrstom ostatku luženja korišćena je hemijska, rendgenska difrakciona analiza na polikristalnom uzorku (XRD), kvalitativna i kvantitativna mikroskopska i SEM/EDX analiza. U polimetaličnom koncentratu je utvrđeno prisustvo halkopirita, sfalerita, galenita, pirotina i minerala jalovine. Tokom luženja Pb–Zn–Cu sulfidnog koncentrata rastvorom natrijum-nitrata i sumporne kiseline, deo sulfidnih minerala ostaje neizlužen i zaostaje u čvrstim ostacima luženja. Olovo, u obliku slaborastvornog olovo-sulfata (anglezita), ostaje u neizluženom ostatku. Sadržaj sulfidnih minerala u neizluženom ostatku iznosi 35%, u kojem se 54,7% halkopirita, 31,9% sfalerita, 8,2% galenita i 37,6% pirotina javlja u vidu slobodnih mineralnih zrna sa intenzivnom korozijom njihovih ivica i pojavom elementarnog sumpora duž njihovih oboda. Strukturni sklop sulfidnih mineralnih zrna u polimetaličnom koncentratu je povoljan i nije razlog prisustva neizluženih sulfidnih minerala u čvrstim ostacima luženja. Razlog za to je elementarni sumpor koji nastaje u procesu luženja, taloži se na površini sulfidnih mineralnih zrna i otežava kontakt sulfidnih minerala i sredstva za luženje.

Ključne reči: polimetalični koncentrat, strukturne karakteristike sulfidnih minerala, luženje.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

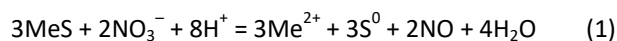
Proučavanje tehnoloških postupaka za korišćenje novih nestandardnih sirovina sa niskim sadržajem metala i ispitivanje mogućnosti njihove prerade, uz poštovanje rigoroznih ekoloških propisa, spada u aktuelne probleme ekstraktivne metalurgije. Jedan deo ovih ruda predstavljaju polimetalične rude iz kojih često nije moguće, postupcima pripreme mineralnih sirovina, dobiti selektivne koncentrate zadovoljavajućeg sastava za dalju metaluršku preradu, već samo kolektivne koncentrate. Razlog za to je prisustvo većeg broja korisnih minerala sitnozrne strukture i njihovih kompleksnih međusobnih odnosa i bliskih fizičko–hemijskih osobina. Pored toga, korisni minerali su u asocijacijama sa mineralima jalovine na razne načine. Tipičan primer ovakvih sirovina su sulfidne rude bakra u čiji sastav ulaze sulfidi teških metala (Fe, Zn, Pb i Ni), plemenitih metala (Ag, Au i Pt) i minerali jalovine (CaO, MgO, SiO₂ i Al₂O₃). Njihova prerada konvencionalnim pirometalurškim pos-

tupcima nije atraktivna zbog nastajanja velike količine sumpor-dioksida [1,2].

Zbog toga se poslednjih godina sve više radi na istraživanju i razvoju novih hidrometalurških postupaka koji bi omogućili uspešnu preradu ovakvih sirovina. Njihova primena omogućava preradu siromašnih ruda i koncentrata koji su po sastavu veoma složeni, kompleksniji su i selektivniji od drugih konvencionalnih postupaka, omogućavaju potpunije korišćenje mineralnih sirovina i isključuju stvaranje i emisiju sumpor-dioksida, što je značajno sa aspekta zaštite životne sredine.

Sulfidni minerali imaju stabilnu kristalnu rešetku, pa prilikom njihovog luženja rastvor mora sadržati oksidaciono sredstvo za oksidaciju sulfidnog sumpora. Feri, kupri, nitratni i nitritni joni, kiseonik, bakterije i drugi oksidansi koriste se kao sredstva za luženje sulfidnih minerala u sulfatnim i hlordanim rastvorima pri standardnom i povišenom pritisku [3–18].

Luženje sulfidnih minerala nitratima u rastvoru sumporne kiseline odvija se uz formiranje elementarnog sumpora, prema reakcijama [19–23]:



ili

Prepiska: M.D. Sokić, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Bulevar Franša d'Eperea 86, Beograd, Srbija.

E-pošta: m.sokic@itnms.ac.rs

Rad primljen: 30. Decembar, 2016

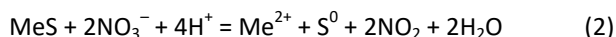
Rad prihvaćen: 8. April, 2017

<https://doi.org/10.2298/HEMIND161130006S>

NAUČNI RAD

UDK 666/669:54:622.772

Hem. Ind. 71 (6) 461–469 (2017)



gde Me predstavlja dvovalentni metal. Odnos NO i NO₂ zavisi od koncentracije nitratnog jona [24].

U početnom stadijumu brzina reakcije je kontrolisana hemijskom reakcijom na površini, da bi, kasnije, difuzija reaktanata kroz sloj elementarnog sumpora imala odlučujući uticaj na brzinu procesa [21,22]. Dodatak nitritnog jona u maloj količini ima katalitičko dejstvo, čime proces oksidacije sulfida postaje znatno brži i protiče na nižim temperaturama uz formiranje elementarnog sumpora [25–27].

Cilj istraživanja prikazanih u ovom radu bio je ispitivanje uticaja strukturno-teksturnih karakteristika sulfidnih mineralnih zrna na njihovo luženje rastvorom natrijum-nitrata i sumporne kiseline, s obzirom da tokom luženja dolazi do smanjenja brzine u završnoj fazi i deo sulfidnih mineralnih zrna ostaje u čvrstim ostacima nakon luženja [22,28].

EKSPERIMENTALNI DEO

Materijali

Za eksperimentalna ispitivanja korišćen je uzorak polimetalničkog sulfidnog koncentrata dobijen flotacijom polimetalničke rude ležišta "Rudnik". Polimetalničko ležište "Rudnik" je najveće i najdetaljnije istraženo ležište u šumadijskoj zoni. Kao korisne komponente u rudi javljaju se olovo, cink, bakar, srebro i bizmut. Sadržaj olova i cinka u ležištu je promenljiv i varira u širokim granicama u okviru jednog rudnog tela. Rudna tela u kontaktolitima sadrže najčešće oko 4% olova i cinka zajedno, do 0,5% bakra, srebra ispod 150 ppm i bizmuta do 450 ppm.

Hemijski sastav uzorka polimetalničkog koncentrata prikazan je u tabeli 1. Utvrđeno je da koncentrat sadrži značajne količine bakra, cinka, olova i železa.

Za luženje je korišćen rastvor sumporne kiseline i natrijum-nitrata. Sumporna kiselina proizvođača „Zorka Pharma“ Šabac p.a. kvaliteta i natrijum-nitrat proizvođača „MERCCK“ Frankfurt p.a. kvaliteta su rastvarani u destilovanoj vodi do zadate koncentracije.

Procedura luženja

Ispitivanje procesa oksidacionog luženja vršeno je u staklenom reaktoru opremljenom mešalicom sa teflonskim mešačem, termometrom sa termostatom i kondenzatorom [13]. Iz reakcionog prostora gasovi su odvođeni do apsorbera u cilju apsorpcije azotovih oksida.

U reakcionom sudu se najpre unosi pripremljen rastvor sumporne kiseline i natrijum-nitrata određene koncentracije, a potom uključuju grejač i voda za hlađenje kondenzatora. Po dostizanju zadate temperature u reakcionom sudu se unosi određena količina koncentrata, uključuje mešalica i meri vreme trajanja procesa luženja. Nakon završetka procesa luženja, rastvor se filtrira; a talog se ispira destilovanom vodom, a potom suši zbog karakterizacije. Na osnovu sadržaja bakra, cinka i železa u lužnim rastvorima i neizluženim ostacima, određivani su njihovi stepeni izluženja. Zbog pouzdanosti rezultata, svaki eksperiment je urađen dva puta i prikazana je njihova srednja vrednost.

Na bazi ranijih eksperimentalnih istraživanja luženja halkopirita, sfalerita i pirotina iz polimetalničkog koncentrata, određene su optimalne vrednosti radnih parametara procesa: temperatura 90 °C, vreme 4 h, brzina mešanja 100 o/min, koncentracija sumporne kiseline 1,5 M i natrijum-nitrata 0,6 M [21,22]. Za ispitivanja je korišćen čvrsti ostatak dobijen luženjem polimetalničkog koncentrata na 80 °C, pri brzini mešanja 300 o/min, 1,5 M H₂SO₄, 0,6 M NaNO₃, 20 g koncentrata/1.2 dm³ rastvora i vremenu 120 min, pri čemu su dobijeni sledeći stepeni izluženja: 62,5% za bakar, 73,3% za cink i 63,0% za železo [28].

Metode karakterizacije

Za određivanja karakteristika sulfidnih agregata u polaznom koncentratu i čvrstim ostacima luženja korišćena je hemijska, rendgenska difrakciona analiza na polikristalnom uzorku (XRD), kvalitativna i kvantitativna mikroskopska i SEM/EDX analiza.

Sadržaji bakra, cinka, olova i železa u uzorcima određivani su na atomsko-apsorpcionom spektrofotometru (AAS) Perkin–Elmer, model Analyst 300. Rastvori su pripremani rastvaranjem uzoraka u mineralnim kiselinama, kako bi se sadržaj pomenutih elemenata mogao određivati na AAS.

Za određivanje faznog sastava uzoraka korišćen je rendgenski difraktometar Siemens D500.

Kvalitativna mikroskopska analiza rađena je pod polarizacionim mikroskopom za odbijenu svetlost u vazduhu, sa identifikacijom rudnih i nerudnih minerala. Kvantitativna mineraloška analiza rađena je metodom paralelnih profila, sa rastojanjem od 1 mm. Uvećanje objektiva je u funkciji veličine agregata i kreće se od 10 do 50x.

Strukturne karakteristike agregata podeljene su u pet motiva:

Tabela 1. Hemijski sastav polimetalničkog koncentrata (u mas%)
Table 1. Chemical composition of the polymetallic concentrate (in mass%)

Cu	Zn	Pb	Fe	S	Bi	Sb	As	Ag	Au
8.92	8.79	12.66	19.80	21.4	0.081	0.012	0.034	0.021	0.0006

1. Samostalna zrna (predstavljaju slobodna mineralna zrna sa oko 100 % vidljive površine).

2. Sa uklopcima (predstavlja ispitivani mineral, koji u sebi sadrži druge minerale čije ukupne površine ne prelaze 10–30% (inkluzija, relik, izdvajanje, i dr.)).

3. Impregnacija (predstavlja ispitivani mineral, koji je uklopljen u drugim mineralima, gde njegova ukupna površina ne prelazi 10–30% (inkluzija, relik, izdvajanje, i dr.)).

4. Prosti sraslac (predstavlja ispitivani mineral, koji je jednostavno srastao sa jednim mineralom, gde se njegova ukupna površina kreće od 30–70% (dvojni sraslac, izdvajanje, pseudomorfoze i dr.)).

5. Složeni sraslac (predstavlja ispitivani mineral, koji je srastao sa više minerala, gde se njegova ukupna površina kreće od 10–50% (višebrojni sraslac, izdvajanje, pseudomorfoza i dr.)).

Za ispitivanja je korišćen polarizacioni mikroskop za odbijenu i propuštenu svetlost marke "Jenapol-U", firme Carl Zeiss-Jena sa programskim paketom „Carl Zeiss AxioVision SE64 Rel. 4.9.1.“ opremljen modulom „Multiphase“ i kamerom „Axiocam 105 color“ [29,30].

SEM tipa JEOL sa softverskim paketom PAX korišćen je za praćenje morfoloških promena tretiranih uzoraka. EDX analiza kvalitativnog i kvantitativnog sastava faze u mikrostrukturi uzorka vršena je na uređaju koji je kupovan sa SEM.

REZULTATI I DISKUSIJA

Karakterizacija polimetalnog koncentrata

XRD analiza uzorka polimetalnog koncentrata (slika 1) potvrđuje da je koncentrat sulfidnog tipa. Glavni prisutni minerali su halkopirit, sfalerit, galenit, pirotin i kvarc.

Na osnovu kvalitativne i kvantitativne mikroskopske analize u uzorku polimetalnog koncentrata je utvrđen

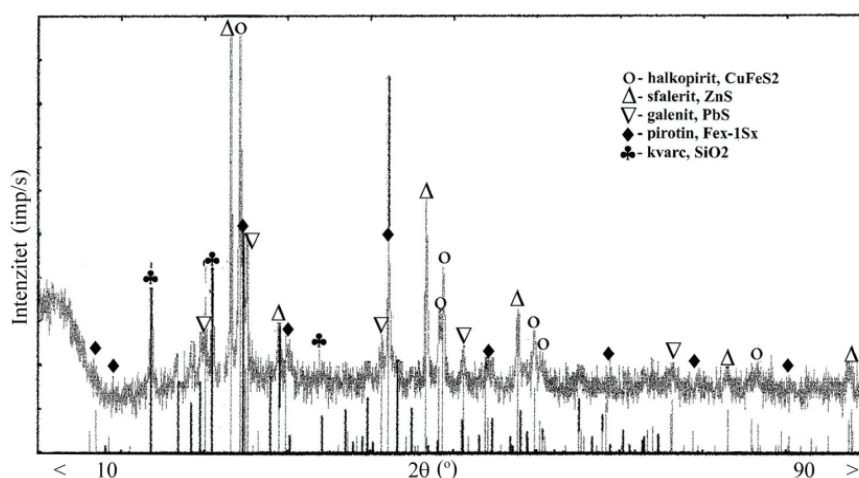
seleći mineralni sastav: pirotin, halkopirit, sfalerit, galenit, markasit, arsenopirit, Pb–Bi sulfosoli, kovelin, samorodni bizmut, tetraedrit, limonit, minerali jalovine i prikazan u tabeli 2. Jalovina je silikatno–kvarcna sa karbonatima.

Tabela 2. Mineraloški sastav polimetalnog koncentrata
Table 2. Mineral composition of the polymetallic concentrate

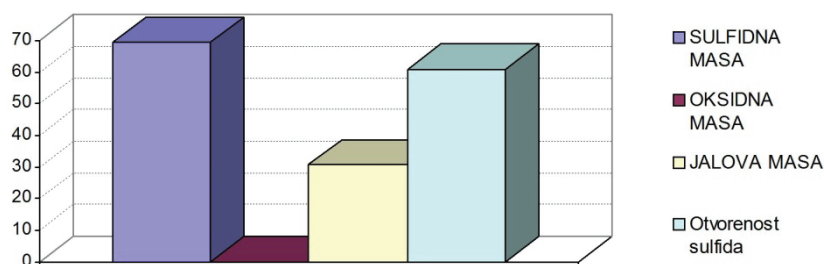
Mineral	Sadržaj, %
Halkopirit	25,62
Sfalerit	13,01
Galenit	14,62
Pirotin	15,70
markasit	0,25
Arsenopirit	0,15
Sulfosoli Pb-Bi	0,07
Kovelin	0,02
Samorodni Bi	0,04
Tetraedrit	0,03
Limonit	0,03
Jalovina	30,47
Ukupno	100,00

Sadržaj sulfidne mase u celom uzorku iznosi 69,5%, u kojoj se 60,9% sulfidnih zrna javlja kao slobodno. Na slici 2 prikazano je procentualno učešće sulfidnih, oksidnih i minerala jalovine, a na slici 3 strukturne karakteristike sulfidnih minerala.

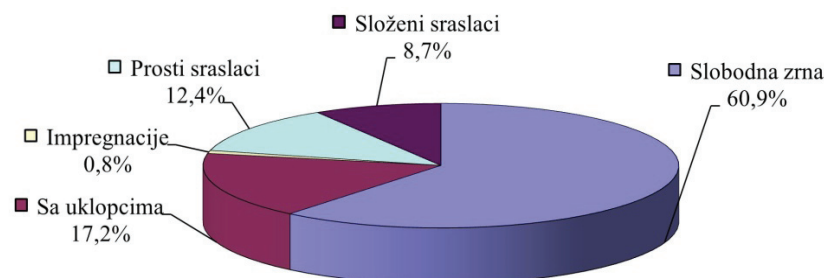
Monominerali prisutnih sulfida uglavnom su nepravilnog oblika, dimenzija desetak do sto mikrona. Pored monomineralnih sulfida, javljaju se i složeni oblici u vidu prostih i složenih sraslaca. Kombinacije mogu biti raznovrsne. Osim toga što prisutni korisni minerali međusobno srastaju, isti često kompleksno srastaju i sa mineralima jalovine, uglavnom kvarcom.



Slika 1. XRD analiza polimetalnog koncentrata.
Figure 1. XRD analysis of the polymetallic concentrate.



Slika 2. Sadržaj sulfida, oksida i minerala jalovine u polimetalničnom koncentratu (%).
Figure 2. Contents of sulphide, oxide and gangue minerals in the polymetallic concentrate (%).



Slika 3. Strkturni sklop sulfidnih minerala u polimetalničnom koncentratu.
Figure 3. Structural characteristics of sulphide aggregates in the polymetallic concentrate.

Strukturne karakteristike mineralnih zrna halkopirita, sfalerita, galenita i pirotina prikazane su na slici 4. Halkopirit je glavni mineral bakra koji se u slobodnim mineralnim zrnima javlja sa 88,3%. Ostala mineralna zrna halkopirita najvećim delom su sa uklopcima drugih minerala, kao i u vidu prostih sraslaca. Sfalorit se u slobodnim zrnima javlja sa 59,3%, galenit sa samo 25,1%, a pirotin sa 51,6%. Ostala mineralna zrna sfalerita, galenita i pirotina najvećim delom su sa uklopcima drugih minerala, kao i u vidu prostih i složenih sraslaca. Manji deo je u vidu impregnacija u drugim mineralima.

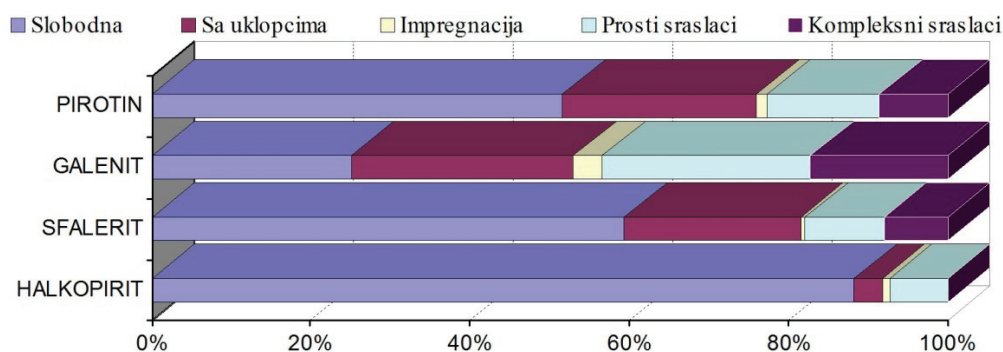
Mikrofotografija uzorka polimetalličnog koncentrata prikazana je na slici 5. Slobodna mineralna zrna uglavnom su nepravilnog oblika, sa dimenzijama u rasponu od 10 do 100 μm . Pored toga, prisutni su prosti i složeni mineralni sraslaci u različitim kombinacijama, uključujući i međusobna prorastanja korisnih minerala sa mineralima jalovine, pretežno kvarcom.

Karakterizacija ostatka luženja

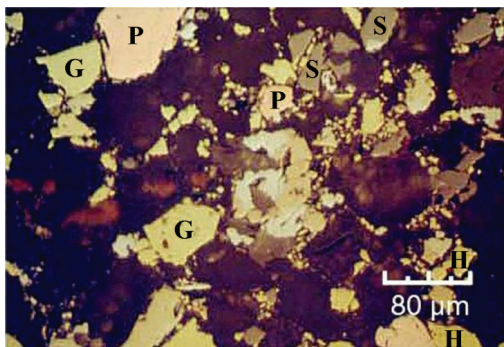
Tokom ispitivanja je primećeno da nakon dostizanja stepena izluženja bakra, cinka i železa 60–80%, dolazi do postepenog smanjenja brzine luženja, i deo sulfidnih minerala ostaje neizlužen u čvrstim ostacima. U cilju objašnjenja smanjenja brzine luženja u završnoj fazi, izvršena je detaljna karakterizacija čvrstog ostatka luženja dobijenog pri navedenim uslovima. Galenit se oksidiše do olovo-sulfata (anglezita), koji je slabo rastvoran i ostaje u neizluženom ostatku.

Hemijski sastav čvrstog ostatka luženja prikazan je u tabeli 3. Masa koncentrata pre luženja iznosila je 20 g. Tokom luženja dolazi do smanjenja sadržaja bakra, cinka i železa u uzorku, dok sadržaj olova i sumpora raste.

Na slici 6 prikazan je difraktogram čvrstog ostatka luženja. Identifikovane faze su elementarni sumpor, anglezit i neizluženi sulfidi, što potvrđuje očekivanje da tokom luženja nastaje elementarni sumpor.



Slika 4. Strkturni sklop halkopiritskih, sfaleritskih, galenitskih i pirotinskih agregata u polimetalničnom koncentratu.
Figure 4. Structural characteristics of chalcopyrite, sphalerite, galena, and pyrrhotite aggregates in the polymetallic concentrate.



Slika 5. Mikrofotografija polimetalničkog koncentrata:
G – galenit, S – sfalerit, H – halkopirit, P – pirotin.

Figure 5. Microphotograph of the polymetallic concentrate:
G – galena, S – sphalerite, H – chalcopyrite, P – pyrrhotite.

Tabela 3. Hemijski sastav neizluženog ostatka
Table 3. Chemical composition of the leach residue

Uzorak	Masa, g	Sadržaj, %				
		Zn	Cu	Fe	Pb	S
PMe I/2	12,25	3,19	4,13	12,50	18,13	31,2

Kvalitativna i kvantitativna mineraloška analiza uzorka neizluženog ostatka prikazana je u tabeli 4. U uzorku je utvrđeno prisustvo pirotina, halkopirita, sfalerita, galenita, anglezita, elementarnog sumpora i minerala jalovine.

Sadržaj sulfidne mase u uzorku iznosi 35%, u kojoj se 33,7% sulfidnih mineralnih zrna javlja kao slobodno. Na slici 7 prikazano je procentualno učešće sulfidnih, sulfatnih, oksidnih i minerala jalovine, a na slici 8 strukturne karakteristike neizluženih sulfidnih minerala.

Strukturne karakteristike halkopirita, sfalerita, galenita i pirotina u neizluženom ostatku prikazane su na slici 9. Glavna karakteristika mineralnih zrna halkopirita

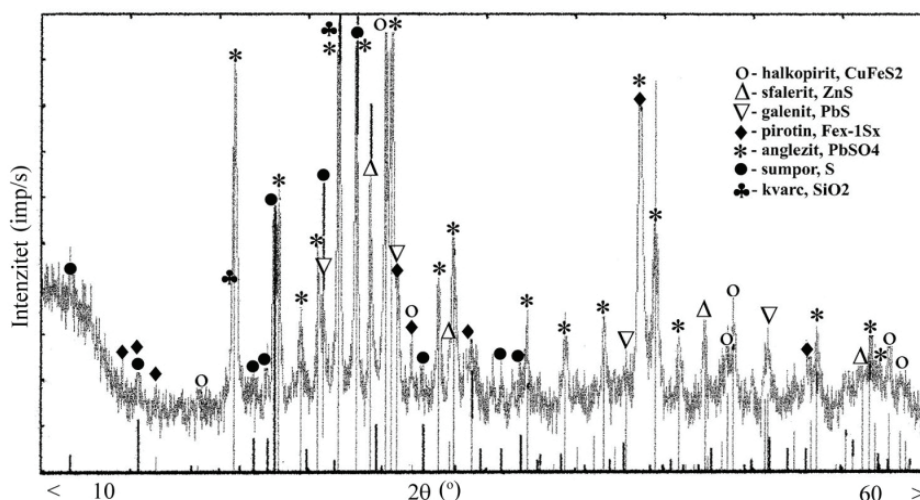
je intenzivna korozija njihovih ivica, sa pojavom elementarnog sumpora duž oboda. U slobodnim zrnima javlja se sa 54,7%. Ostala mineralna zrna sa halkopiritom najvećim delom su sa uklopocima drugih minerala, kao i u vidu prostih sraslaca. Manji deo je u vidu impregnacija u drugim mineralima ili u vidu složenih sraslaca.

Tabela 4. Mineraloški sastav neizluženog ostatka
Table 4. Mineral composition of the leach residue

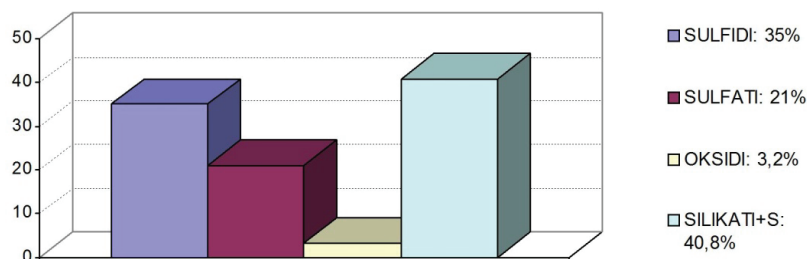
Mineral	Sadržaj, mas. %
Halkopirit	11,94
Sfalerit	5,06
Galenit	6,40
Pirotin	13,58
Anglezit	18,23
Sumpor	16,38
Jalovina	28,41
Ukupno	100,00

Od sulfidnih minerala olova utvrđen je galenit, a od sulfatnih anglezit. Ova dva minerala se redovno javljaju u zajedničkim agregatima, gde su centralni delovi ispunjeni galenitom, dok se anglezit javlja po obodu. Galenit se u slobodnim zrnima javlja sa 8,2%, dok anglezit nije utvrđen u slobodnim zrnima. Ostala mineralna zrna sa galenitom i anglezitom najvećim delom su u vidu uklopaka, prostih i složenih sraslaca i nešto manje u vidu impregnacija.

Sfalerit se u slobodnim zrnima javlja sa 31,9%, a pirotin sa 37,6%. Ostala mineralna zrna sa sfaleritom i pirotinom najvećim delom su sa uklopocima drugih minerala, kao i u vidu složenih sraslaca. Manji deo je u vidu prostih sraslaca i impregnacija u drugim mineralima.

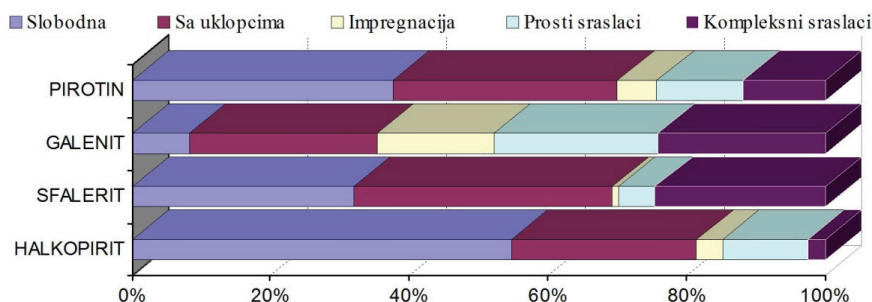


Slika 6. XRD analiza neizluženog ostatka.
Figure 6. XRD analysis of the leach residue.



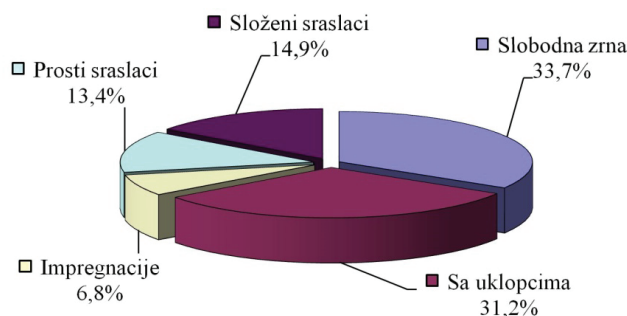
Slika 7. Sadržaj sulfida, sulfata, oksida i minerala jalovine u neizluženom ostatku (%).

Figure 7. Contents of sulphide, sulphate, oxide and gangue minerals in the leach residue (%).



Slika 8. Strukturni sklop sulfidnih minerala u neizluženom ostatku.

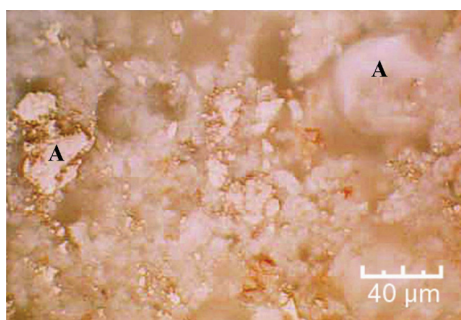
Figure 8. Structural characteristics of sulphide aggregates in the leach residue.



Slika 9. Strukturni sklop halkopiritskih, sfaleritskih, galenitskih i pirotinskih agregata u neizluženom ostatku.

Figure 9. Structural characteristics of chalcopyrite, sphalerite, galena, and pyrrhotite aggregates in the leach residue.

Mikrofotografija uzorka čvrstog ostatka luženja prikazana je na slici 10. Na slici je uočljivo prisustvo veće količine anglezita koji prosijava mlečno belo i korodovani halkopirit i pirotin.



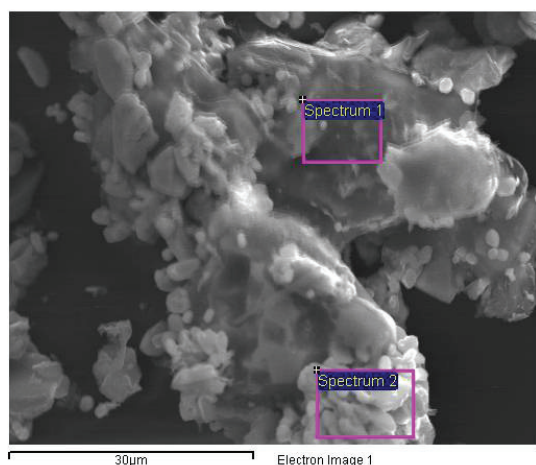
Slika 10. Mikrofotografija neizluženog ostatka: korodovana sulfidna zrna i A-anglezit.

Figure 10. Microphotograph of the leach residue: corroded sulphide grains and A-anglesite.

U cilju potvrde nastajanja elementarnog sumpora u procesu luženja i njegovog taloženja na površini sulfidnih mineralnih zrna, urađena je SEM/EDX analiza čvrstog ostatka i prikazana na slici 11. EDX analize površina 1 i 2 obeležene na slici 11 prikazane su u tabeli 5. Analiza hemijskog sastava površine 1 ukazuje na prisustvo elementarnog sumpora na površini halkopirita, dok analiza površine 2 potvrđuje prisustvo anglezita.

Strukturni sklop mineralnih zrna halkopirita, sfalerita i pirotina u neizluženom ostatku je povoljan i u ostatku su značajno zastupljeni u vidu slobodnih mineralnih zrna, pa strukturni sklop mineralnih zrna nije razlog smanjenja brzine luženja u završnoj fazi. Razlog za to je elementarni sumpor, koji nastaje tokom luženja i taloži se na površini neizluženih sulfidnih minerala. Taloženjem sumpora otežan je kontakt sulfidnih minerala sa reaktantom, pa difuzija reaktanta kroz sloj sumpora postaje limitirajući faktor brzine reakcije u

završnoj fazi. Slični rezultati dobijeni su tokom luženja bakra iz halkopiritnog koncentrata rastvorom istog sastava [31].



Slika 11. SEM mikrofotografija neizluženog ostatka sa obeleženim površinama koje su analizirane primenom EDX metode. Figure 11. SEM micrograph of the leach residue with marked areas, which were analyzed by the EDX method.

Tabela 5. EDX analiza površina obeleženih na slici 11, sadržaj, mas. %

Table 5. EDX analysis of marked surfaces in Figure 11, content, mass%

Površina	Zn	Cu	Fe	Pb	S	O
1	–	1,92	1,81	–	96,27	–
2	–	–	–	56,06	14,72	29,22

ZAKLJUČAK

Tokom luženja halkopirita, sfalerita i pirotina iz polimetalničkog koncentrata rastvorom natrijum-nitrata i sumporne kiseline, deo sulfidnih minerala ostaje neizlužen i prisutan je u čvrstim ostacima luženja. Za karakterizaciju polimetalničkog koncentrata i neizluženog ostatka korišćene su hemijska, XRD, kvalitativna i kvantitativna mikroskopska i SEM/EDX analiza. U polimetalničnom koncentratu, 88,3% halkopirita, 59,3% sfalerita, 25,1% galenita i 51,6% pirotina javlja se u slobodnim mineralnim zrnima, dok je ostatak u formi inkluzija, impregnacija, prostih i složenih sraslaca. U neizluženom ostatku, 54,7% halkopirita, 31,9% sfalerita, 8,2% galenita i 37,6% pirotina javlja se kao oslobodno, uz intenzivnu koroziju površine. Stoga, prisustvo slobodnih sulfidnih mineralnih zrna u neizluženom ostatku ukazuje na činjenicu da strukturni sklop mineralnih zrna ne otežava luženje u završnoj fazi. XRD, kvalitativna i kvantitativna mikroskopska i SEM/EDX analize potvrdile su formiranje elementarnog sumpora i anglezita, pri čemu je anglezit na površini galenita, a sumpor ravnomerno prisutan na površini svih sulfidnih minerala. Stoga je luženje u završnoj fazi otežano i kontrolisano difuzijom

reaktanata kroz sloj sumpora do površine neizluženih sulfidnih minerala.

Zahvalnica

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

LITERATURA

- [1] Antonijević M, Janković Z, Dimitrijević M. Kinetics of chalcopryrite dissolution by hydrogen peroxide in sulphuric acid. *Hydrometallurgy*. 2004; 73: 329–334.
- [2] Aydogan S, Ucar G, Canbazoglu M. Dissolution kinetics of chalcopryrite in acidic potassium dichromate solution. *Hydrometallurgy*. 2006; 81: 45–51.
- [3] Prasad S, Pandey BD. Alternative processes for treatment of chalcopryrite —A review. *Miner Eng*. 1998; 11: 763–781.
- [4] Watling HR. Chalcopryrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 1. Review of acidic sulfate, sulfate-chloride and sulfate-nitrate process options. *Hydrometallurgy*. 2013; 140: 163–180.
- [5] Li Y, Kawashima N, Li J, Chandra AP, Gerson AR. A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopryrite. *Adv Colloid Interface Sci*. 2013; 197–198: 1–32.
- [6] Dreisinger D. Copper leaching from primary sulfides: Options for biological and chemical extraction of copper. *Hydrometallurgy*. 2006; 83: 10–20.
- [7] Ćirković M, Kamberović Ž, Bugarin M. Laboratory testing results of kinetics and processing technology of the polymetallic sulphide concentrate Blagojev Kamen – Serbia. *Metall Mater Eng*. 2016; 22: 117–127.
- [8] Hackl RP, Dreisinger DB, Peters E, King JA. Passivation of chalcopryrite during oxidative leaching in sulfate media. *Hydrometallurgy*. 1995; 39: 25–48.
- [9] McDonald RG, Muir DM. Pressure oxidation leaching of chalcopryrite. Part I. Comparison of high and low temperature reaction kinetics and products. *Hydrometallurgy*. 2007; 86: 191–205.
- [10] Córdoba EM, Muñoz JA, Blázquez ML, González F, Ballester A. Passivation of chalcopryrite during its chemical leaching with ferric ion at 68 °C. *Miner Eng*. 2009; 22: 229–235.
- [11] Sokić M, Matković V, Marković B, Manojlović V, Štrbac N, Živković D, Kamberović Ž. Complex sulphide-barite ore leaching in ferric chloride solution. *Metall Mater Eng*. 2016; 22: 81–89.
- [12] Agacayak T, Aras A, Aydogan S, Erdemoglu M. Leaching of chalcopryrite concentrate in hydrogen peroxide solution. *Physicochem Probl Miner Process*. 2014; 50: 657–666.
- [13] Sokić M, Milošević V, Stanković V, Matković V, Marković B. Acid leaching of oxide-sulfide copper ore prior the flotation – A way for an increased metal recovery. *Hem Ind*. 2015; 69: 453–458.

- [14] Dixon DG, Mayne DD, Baxter KG. Galvanox™ — a novel galvanically-assisted atmospheric leaching technology for copper concentrates. *Can Metall Q.* 2008; 47: 327–336.
- [15] Aydogan S, Aras A, Canbazoglu M. Dissolution kinetics of sphalerite in acidic ferric chloride leaching. *Chem Eng J.* 2005; 114: 67–72.
- [16] Hiroyoshi N, Kitagawa H, Tsunekawa M. Effect of solution composition on the optimum redox potential for chalcopryrite leaching in sulfuric acid solutions. *Hydrometallurgy.* 2008; 91: 144–149.
- [17] Li Y, Wei Z, Qian G, Li J, Gerson AR. Kinetics and Mechanisms of Chalcopryrite Dissolution at Controlled Redox Potential of 750 mV in Sulfuric Acid Solution. *Minerals.* 2016; 6: Article number 83.
- [18] Shiers DW, Collinson DM, Kelly NJ, Watling HR. Copper extraction from chalcopryrite: Comparison of three non-sulfate oxidants, hypochlorous acid, sodium chlorate and potassium nitrate, with ferric sulfate. *Miner Eng.* 2016; 85: 55–65.
- [19] Habashi F. Nitric Acid in the Hydrometallurgy of Sulfides. In: *Proceedings of the EPD Congress 1999, TMS-AIME.* Warrendale, Pennsylvania, 1999, pp. 357–364.
- [20] Bredenhann R, Van Vuuren CPJ. The leaching behaviour of a nickel concentrate in an oxidative sulphuric acid solution. *Miner Eng.* 1999; 12: 687–692.
- [21] Sokić M, Marković B, Živković D. Kinetics of chalcopryrite leaching by sodium nitrate in sulphuric acid. *Hydrometallurgy.* 2009; 95: 273–279.
- [22] Sokić M, Marković B, Matković V, Živković D, Štrbac N, Stojanović J. Kinetics and mechanism of sphalerite leaching by sodium nitrate in sulphuric acid solution. *J Min Metall, Sect B.* 2012; 48B: 185–195.
- [23] Peng P, Xie H, Lu L. Leaching of a sphalerite concentrate with $H_2SO_4-HNO_3$ solutions in the presence of C_2Cl_4 . *Hydrometallurgy.* 2005; 80: 265–271.
- [24] Droppert D, Shang Y. The leaching behaviour of nickeliferous pyrrhotite concentrate in hot nitric acid. *Hydrometallurgy.* 1995; 39: 169–182.
- [25] Gok O, Anderson CG. Dissolution of low-grade chalcopryrite concentrate in acidified nitrite electrolyte. *Hydrometallurgy.* 2013; 134–135: 40–46.
- [26] Anderson CG. Treatment of copper ores and concentrates with industrial nitrogen species catalyzed pressure leaching and non-cyanide precious metals recovery. *J Met.* 2003; 55: 32–36.
- [27] Baldwin SA, Weert GV. On the catalysis of ferrous sulphate oxidation in autoclaves by nitrates and nitrites. *Hydrometallurgy.* 1996; 42: 209–219.
- [28] Sokić M, Marković B, Matković V, Štrbac N, Živković D. Investigation of leaching of polymetallic Pb–Zn–Cu sulphide concentrate with sulphuric acid and sodium nitrate solution. In: *Proceedings of the I International Congress: “Engineering, Materials and Management in the Processing Industry”.* Jahorina, Republic of Srpska, 2009, pp. 132–136.
- [29] Radosavljević-Mihajlović AS, Stojanović JN, Radosavljević SA, Pačevski AM, Vuković NS, Tošović RD. Mineralogy and genetic features of the Cu–As–Ni–Sb–Pb mineralization from the Mlakva polymetallic deposit (Serbia) — New occurrence of (Ni–Sb)–bearing Cu–arsenides. *Ore Geol Rev.* 2017; 80: 1245–1258.
- [30] Stojanović JN, Radosavljević-Mihajlović AS, Radosavljević SA, Vuković NS, Pačevski AM. Mineralogy and genetic characteristics of the Rudnik Pb–Zn/Cu,Ag,Bi,W polymetallic deposit (Central Serbia) — New occurrence of Pb(Ag)Bi sulfosalts. *Period Mineral.* 2016; 85: 121–135.
- [31] Sokić M, Radosavljević S, Marković B, Matković V, Štrbac N, Kamberović Ž, Živković D. Influence of chalcopryrite structure on their leaching by sodium nitrate in sulphuric acid. *Metall Mater Eng.* 2014; 20: 53–60.

SUMMARY

EFFECTS OF STRUCTURAL AND TEXTURAL GRAIN CHARACTERISTICS ON LEACHING OF SULPHIDE MINERALS FROM A POLYMETALLIC CONCENTRATE BY SODIUM NITRATE AND SULPHURIC ACID SOLUTION

Miroslav D. Sokić¹, Jovica N. Stojanović¹, Branislav R. Marković¹, Mladen Bugarčić¹, Nada D. Štrbac², Željko J. Kamberović³, Vaso D. Manojlović¹

¹*Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials, Belgrade, Serbia*

²*University of Belgrade, Technical Faculty at Bor, Serbia*

³*University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, Serbia*

(Scientific paper)

In this paper, the influence of structural and textural characteristics of sulfide minerals on their leaching from a polymetallic concentrate by sulfuric acid and sodium nitrate solution is presented. The starting material was Pb–Zn–Cu sulphide polymetallic concentrate enriched during the flotation of a polymetallic ore in the "Rudnik" flotation plant (Rudnik – Serbia). Leaching experiments were carried out in a closed glass reactor, which provides stable hermetic conditions and allows heating at constant temperature. Chemical, XRD, qualitative and quantitative microscopic and SEM/EDX analyses were used to characterize samples of the polymetallic concentrate and leach residue. It was determined that chalcopyrite, sphalerite, galena, pyrrhotite and quartz were present in the polymetallic concentrate. The content of sulphide minerals was 69.5%, of which 60.9% occurred as liberated grains: 88.3% of chalcopyrite, 59.3% of sphalerite, 25.1% of galena and 51.6% of pyrrhotite. The rest of chalcopyrite, sphalerite, galena and pyrrhotite grains were in the forms of inclusions, impregnations, and simple and complex intergrowths. During the leaching process by sodium nitrate and sulphuric acid solution, it was shown previously that the leaching rate of sulphide minerals decreased with time while a part of the sulphide minerals remained in the leach residue. After leaching at 80 °C for 120 min, the yields were 69.8, 82.7 and 67.1% for Cu, Zn and Fe, respectively. Lead, in the form of insoluble anglesite, remained in the leach residue. In addition to the anglesite, unleached sulfide minerals and quartz, elemental sulfur was found in the solid residue. The content of sulphide minerals was 35% of which 33.7% minerals occur independently. In specific, 54.7% of chalcopyrite, 31.9% of sphalerite, 8.2% of galena and 37.6% of pyrrhotite appear as separate grains with highly corroded surfaces. Therefore, the structural assembly of sulphide grains in the polymetallic concentrate is favourable and it is not the reason for the observed decrease in the leaching rate in the final process stages. The obtained findings may be explained by the presence of elemental sulphur that is formed during the reaction and precipitated at the grain surfaces, thus creating a diffusion barrier for the leach solution.

Keywords: Polymetallic concentrate • Structural characteristics of sulphide minerals • Leaching