

# Atmosfersko luženje bakra iz oksidno-sulfidne rude rastvorom sumporne kiseline

MILISAV B. RANITOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd

ŽELJKO J. KAMBEROVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

MARIJA S. KORAC, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

DRAGANA Đ. RADOVANOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd

MIROSLAV D. SOKIĆ, Institut za tehnologiju nuklearnih

i drugih mineralnih sirovina, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 622.772:669.33

DOI: 10.5937/tehnika2002172R

*Visoka fleksibilnost, ekonomičnost i ekološka prihvatljivost hidrometalurških operacija rude omogućnost za selektivno dobijanje metala u ranim fazama tehnološkog procesa. To omogućava primenu hidrometalurških operacija u preradi ruda koje, zbog kompleksnog sastava ili niskog sadržaja metala, nisu pogodne za pirometalurški tretman. Nasuprot sulfidnim mineralima, za luženje oksidnih ruda nije potrebno prisustvo oksidansa. U ovom radu prikazani su rezultati ispitivanja uticaja temperature na stepen izluženja bakra iz piritno-halkopiritnog koncentrata rastvorom sumporne kiseline pri atmosferskom pritisku. Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da povećanje temperature luženja značajno doprinosi povećanju efikasnosti izluženja pri čemu nakon 6 sati luženja na 40°C postignuta efikasnost je iznosila 90,6%.*

**Ključne reči:** bakar-oksida, halkopirit, atmosfersko luženje, sumporna kiselina

## 1. UVOD

Značajan deo bakra u zemljinoj kori nalazi se u obliku halkopirita. On je u polimetalničnim rudama često srastao i pojavljuje se sa drugim sulfidnim mineralima, poput pirita, galenita i sfalerita i mineralima jalovine [1, 2]. Pored toga, opšta karakteristika većine eksploatisanih sulfidnih ležišta ogleda se u mineraloškoj segregaciji, gde se u površinskim slojevima ležišta koncentriše oksidna ruda, u srednjim slojevima oksidno-sulfidna i konačno u dubljim slojevima ležišta sulfidna ruda.

Jedan od takvih primera je i ležište bakra Čadinje, gde se mogu izdvojiti tri glavne mineralne parageneze: (i) galenit-sfaleritska sa dominantnim sadržajem gale-

nita i sfalerita; (ii) pirit-sfaleritska sa dominantnim sadržajem pirita i sfalerita; (iii) pirit-halkopiritna sa dominantnim sadržajem pirita i halkopirita. Za dobijanje bakra posebno je interesantna piritno-halkopiritna mineralna parageneza u kojoj se, u zavisnosti od područja, ukupan sadržaj bakra u rudi kreće od 0,7 do 2,0% pri čemu se značajan deo bakra nalazi u formi bakar-oksida [3].

Efikasno dobijanje bakra iz ruda kompleksnog mineraloškog sastava nije moguće primenom konvencionalnih metalurških postupaka. Osnovni razlog proističe iz kompleksnih veza i različitih fizičko-hemijskih osobina većeg broja korisnih i jalovinskih minerala prisutnih u rudi [4].

Generalno, preko 80% ukupne svetske proizvodnje bakra obavlja se konvencionalnim pirometalurškim postupcima. Tokom procesiranja, halkopiritna ruda se nakon drobljenja i mlevenja tretira postupkom flotacije. Dobijeni koncentrat se dalje prerađuje u različitim pirometalurškim reaktorima serijom oksidno-redukcionih topljenja i rafinacije, dok se jalovinski deo najčešće deponuje [5-7]. Na taj način, oksidni bakar

---

Adresa autora: Milisav Ranitović, Univerzitet u Beogradu, Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd, Karnegijeva 4

e-mail: mranitovic@tmf.bg.ac.rs

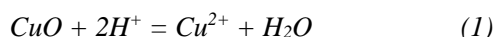
Rad primljen: 17.03.2020.

Rad prihvaćen: 25.03.2020.

zaostaje u flotacijskoj jalovini i smanjuje iskorišćenje bakra u postupku njegove proizvodnje klasičnim piro-metalurškim postupkom.

Međutim, usled sve strožijih ekoloških standarda i stroge kontrole emisije CO<sub>2</sub> i SO<sub>2</sub>, smanjenja kvaliteta koncentrata, kao i rasta cene energenata, hidrometalurške operacije dobijaju na značaju [8]. Upravo zato, poslednjih godina optimizacija procesa luženja ruda koji sadrže bakar u dvovalentnom stanju predmet su brojnih istraživanja [9, 10].

Za razliku od sulfidnih minerala, luženje oksidnog bakra ne zahteva prisustvo oksidacionog sredstva i odvijaju se u skladu sa sledećom reakcijom [11]:



U ovom radu su prikazani rezultati luženja bakra iz piritno-halkopiritne rude rastvorom sumporne kiseline pri atmosferskim uslovima i bez dodatka oksidansa.

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

Ispitivanja su vršena korišćenjem uzorka pirit-halkopiritne rude sa lokaliteta Čadinje, dobijene nakon usitnjavanja i pripreme za flotaciju. Fizičko-hemijska karakterizacija je obuhvatila određivanje sadržaja vlage, nasipne gustine, granulometrijskog i hemijskog sastava.

Nasipna gustina određena je merenjem mase tri različite zapremine slobodno nasutog sloja materijala. Ispitivanje granulometrijskog sastava izvršeno je na uređaju za sitovnu analizu, Retsch Vibratory Sieve Shaker AS 200. Analiza hemijskog sastava rude izvršena je metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije (AAS) korišćenjem uređaja marke Perkin Elmer 4000.

Modelovanje procesa i analiza stabilnosti faza u funkciji elektrohemijjskog potencijala (Eh) i pH, u unapred definisanom temperaturnom opsegu, izvršeno je korišćenjem softvera HSC Chemistry v.9.9 [12].

Sadržaj vlage u materijalu određen je kao srednja vrednost razlike masa pre i nakon sušenja tri različita uzorka na temperaturi od 105±2°C u laboratorijskoj sušnici Memert UNE-500 u skladu sa jednačinom:

$$w = \frac{M_{cws} - M_{cs}}{M_{cs} - M_c} \times 100 = \frac{M_w}{M_s} \times 100 \quad (2)$$

gde su:

$w$  sadržaj vlage, %,

$M_{cws}$  masa posude sa vlažnim uzorkom, g,

$M_{cs}$  masa posude i osušenog uzorka, g,

$M_c$  masa posude, g,

$M_w$  masa vode ( $M_w = M_{cws} - M_{cs}$ ), g,

$M_s$  masa osušenog uzorka ( $M_s = M_{cs} - M_c$ ), g.

Eksperimentalna ispitivanja izvođena su u aparaturi koja se sastoji od hidrometalurškog reaktora

sa sistemom za automatsku agitaciju i doziranje reagenasa, kontrolu temperature i pH vrednosti i kondenzatorom (slika 1).

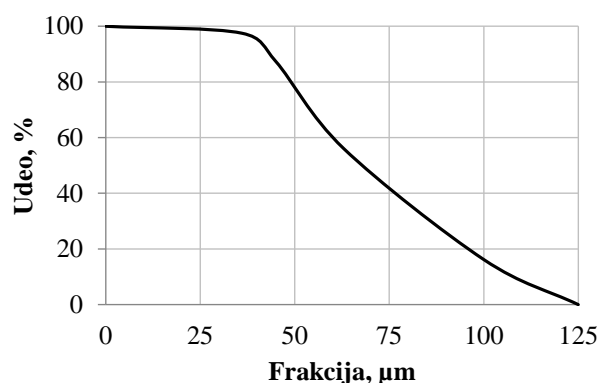
Ispitivanja su vršena tretmanom 1,00 kg uzorka u 5 dm<sup>3</sup> rastvora sumporne kiseline, pri različitim temperaturama. Tokom ispitivanja, brzina mešanja (250 o/min), koncentracija kiseline (1M), i odnos čvrsto: tečno (200 g/dm<sup>3</sup>) bili su konstantni. Efikasnost izluženja određivana je analizom sadržaja Cu u uzorku rastvora zapremine 10 cm<sup>3</sup>. Tokom prvih 180 minuta uzorkovanje je vršeno na svakih 30 min, nakon čega je uzorkovanje vršeno na svakih 60 minuta. Koncentracija Cu u rastvoru merena je korišćenjem spektrofotometra marke LLG–uniSPEC.



Slika 1 - Hidrometalurški reaktor za luženje pri atmosferskom pritisku

## 3. REZULTATI I DISKUSIJA

Na osnovu izvršenih merenja, srednja vrednost sadržaja vlage u materijalu je iznosila 0,57 mas.% dok je nasipna gustina iznosila 1760 kg/m<sup>3</sup>. Ispitivanjem granulometrijskog sastava i analizom kumulativnog proseva uzorka, utvrđeno je da preko 80% materijala čine čestice dimenzija manjih od 100 μm, slika 2.



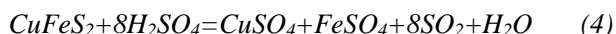
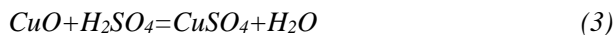
Slika 2 - Kumulativni prosevi uzorka rude

Analizom hemijskog sastava, prikazanog u tabeli 1, utvrđeno je da ukupan sadržaj bakra u rudi iznosi 0,87%, pri čemu sadržaj oksidnog bakra iznosi 0,50%.

Tabela 1. Hemijski sastav rude

Element	Fe	Cu <sub>uk</sub>	Cu <sub>oks</sub>	Zn	Pb
Udeo, %	20,61	0,87	0,50	0,19	0,06

U odnosu na ove rezultate, reakcije koje se mogu očekivati tokom procesa luženja, prikazane su sledećim jednačinama:



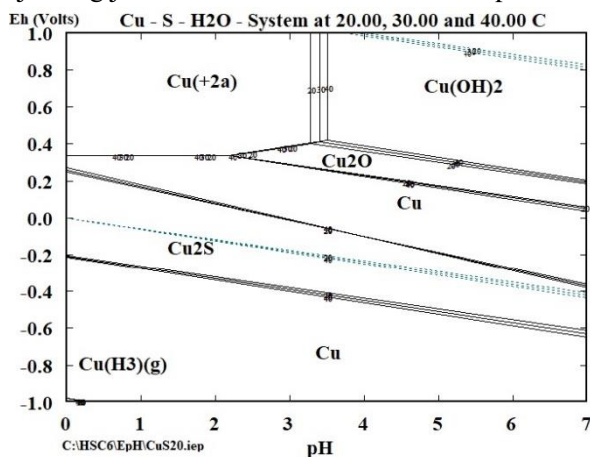
Vrednost slobodne Gibsove energije ( $\Delta G^\theta$ ) za reakcije (3)-(5) u ispitivanom temperaturnom intervalu, 20-40°C, prikazane su u tabeli 2.

Tabela 2. Vrednost  $\Delta G^\theta$  reakcija (3)-(5)

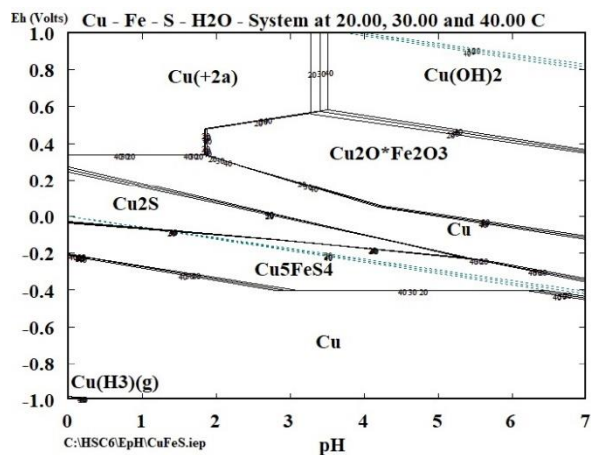
	$\Delta G^\theta_{293}$	$\Delta G^\theta_{303}$	$\Delta G^\theta_{313}$
Reakcija (3)	-44,01	-43,29	-42,61
Reakcija (4)	356,61	335,98	314,68
Reakcija (5)	211,86	201,40	190,57

Negativne vrednosti  $\Delta G^\theta$  reakcije (3) ukazuju da je u posmatranom sistemu moguće postići luženje bakar oksida, dok je za luženje halkopirita i kovelina, reakcije (4) i (5), neophodno prisustvo oksidansa ( $\Delta G^\theta > 0$ ).

Analogni rezultati dobijeni su analizom oblasti stabilnosti faza u Cu-S i Cu-Fe-S sistemu, pri različitim temperaturama, prikazanim na slici 3. Naime, uočljivo je da se rastvorljiva faza, Cu<sup>(2+a)</sup>, nalazi u oblasti pH < 3 i Eh > 0,4V. U negativnim oblastima elektrohemijaskog potencijala (Eh < 0,0) faze metala M<sup>0</sup> dominiraju, dok u oblasti -0,4 < Eh < 0,2 dominira oblast stabilnosti sulfidnih minerala bakra, Cu<sub>2</sub>S i Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>. Takođe, utvrđeno je da temperatura i koncentracija kiseline nemaju značajan uticaj na vrstu faze čija stabilnost preovlađuje, već samo na područje stabilnosti, pomerajući regije neznatno ka višim vrednostima pH i Eh.



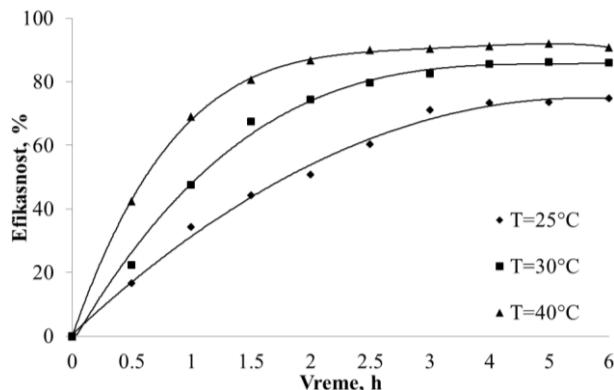
a)



b)

Slika 3 - Eh-pH dijagram sistema: a) Cu-S; b) Cu-Fe-S

Uticaj temperature na efikasnost izluženja bakra prikazan je na slici 4. Vrednosti pH i Eh, prikazane su u tabeli 3.



Slika 4 - Uticaj temperature na stepen izluženja bakra

Tabela 3. Vrednosti pH i Eh (mV)

min	25°C		30°C		40°C	
	pH	Eh	pH	Eh	pH	Eh
30	0,21	402,7	0,16	404,4	0,17	401,2
60	0,26	400,1	0,20	402,2	0,21	401,5
90	0,24	401,5	0,21	398,8	0,20	399,7
120	0,26	400,9	0,23	393,4	0,22	396,5
150	0,33	396,1	0,24	391,5	0,27	392,4
180	0,31	397,8	0,29	392,6	0,29	394,5
240	0,30	398,9	0,30	392,0	0,32	394,1
300	0,34	399,0	0,31	391,9	0,33	390,6
360	0,39	396,3	0,34	390,5	0,35	390,1

\*Početne vrednosti su: pH=0,11; Eh= 416,5

Kao što je uočljivo, stepen izluženja bakra se povećava sa porastom temperature, pri čemu povećanje temperature sa 30°C na 40°C ne utiče značajnije na samu efikasnost izluženja, ali utiče na kinetiku luženja, postizujući efikasnost izluženja preko 90% već nakon 3 sata luženja. Postignuta izluženja nakon 6 sati luženja,

redom za temperature 25°C, 30°C i 40°C su iznosila 74,7%, 86,9% i 90,6%.

#### 4. ZAKLJUČAK

U ovom radu je prikazan uticaj temperature na stepen izluženja bakra iz piritno-halkopiritnog koncentrata luženjem sumpornom kiselinom pri atmosferskom pritisku bez prisustva oksidansa. Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da temperatura ima značajan uticaj na izluženje bakra pri čemu je stepen izluženja nakon 6 sati luženja porastao sa 74,7% na 25°C do 90,6% na 40°C.

Međutim, ograničena efikasnost procesa luženja, ukazuje da je i pored mehaničke pripreme i usitnjavanja jedan deo oksida bakra ostaje zatvoren u sklopu sulfidne matrice čineći ga nedostupnim za luženje.

#### 5. ZAHVALNICA

Rezultati prikazani u radu predstavljaju deo istraživanja 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] Sokić M, Marković B, Stanković S, Kamberović Ž, Štrbac N, Manojlović V, Petronijević N, Kinetics of Chalcopyrite Leaching by Hydrogen Peroxide in Sulfuric Acid, *Metals*, Vol. 9, No. 11, 1173, 2019
- [3] Kijanović Lj, Ležiste bakra, olova i cinka Čadnje kod Prijepolja - *Zbornik radova, IX kongres geologa Jugoslavije*, Sarajevo, 1978
- [4] Sokić M, Marković B, Kamberović Ž, Stanković S, Luženje halkopiritnog koncentrata rastvorom sumporne kiseline i vodonik-peroksida, *Tehnika*, Vol. 74, 66-70, 2019
- [5] Prasad S, Pandey BD, Alternative processes for treatment of chalcopyrite - A review, *Minerals Engineering*, Vol. 11, No. 8, 763-781, 1998
- [6] F. Habashi, Copper metallurgy at the crossroads, *Journal of Mining and Metallurgy*, Vol. 43, No. 1, 1-19, 2007
- [7] Thing-sheng Q, Guang-hua N, Jun-feng W, Li-feng C, Kinetic process of oxidative leaching of chalcopyrite under low oxygen pressure and low temperature, *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 17, 418-422, 2007
- [8] Kaya E, Turkmen Y, Leaching of Chalcopyrite Concentrate in Sulphuric Acid with the Aid of Mechanical Activation and Microwave Energy, *Asian Journal of Chemistry*, Vol. 22, No. 10, 8107-8116, 2010
- [9] Habbache N, Alane N, Djerad S, Tifouti L, Leaching of copper oxide with different acid solutions, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 152, No. 2-3, 503-508, 2009
- [10] Sokić M, Milošević V, Stanković V, Matković V, Marković B, Acid leaching of oxide-sulphide copper ore prior the flotation – a way for an increased metal recovery, *Hemijska industrija*, Vol. 69, No. 5, 453-458, 2015.
- [11] Habashi F, *Textbook of Hydrometallurgy*, Metallurgie Extractive Quebec, Quebec, 1999.
- [12] Roine, A. HSC Chemistry® v 9.9.2.3; Outotec Research Oy Center: Pori, Finland, 2019

## SUMMARY

### ATMOSPHERIC LEACHING OF COPPER FROM OXIDE-SULFIDE ORE USING SULFURIC ACID

*High flexibility of hydrometallurgical operations as well as economic and environmental acceptability, offer the opportunity to selectively obtain metals in the early stages of the processing. This enables the application of hydrometallurgical operations in processing of ores which, due to their complex composition or low copper content, are not suitable for pyrometallurgical treatment. In contrast to sulfide minerals, leaching of oxide ores does not require presence of oxidizing agent. This paper presents the results of influence of temperature on the leaching degree of copper from pyrite-chalcopyrite concentrate by sulfuric acid solution at atmospheric pressure. According to the obtained results, it was found that an increase in the leaching temperature significantly contributes to the increase in the leaching efficiency, where after 6 hours of leaching at 40°C achieved efficiency was 90.6%.*

**Key words:** copper oxide, chalcopyrite, atmospheric leaching, sulfuric acid