

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNIČKI FAKULTET U BORU

Sanja J. Petrović

LUŽENJE HALKOPIRITA U KISELOJ
SREDINI U PRISUSTVU VODONIK-
PEROKSIDA

Doktorska disertacija

Bor, 2019

UNIVERSITY OF BELGRADE
TECHNICAL FACULTY IN BOR

Sanja J. Petrović

CHALCOPYRITE LEACHING BY
HYDROGEN PEROXIDE IN ACID MEDIA

Doctoral dissertation

Bor, 2019

Komisija za pregled i odbranu

Mentor:

dr Grozdanka Bogdanović, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

Članovi komisije:

dr Milan Antonijević, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

dr Časlav Lačnjevac, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet u Beogradu

Datum odbrane:

____.____. 2019.

ZAHVALNOST

Izuzetnu zahvalnost upućujem svom mentoru, prof. dr Grozdanki Bogdanović, na svim korisnim savetima i sugestijama tokom celokupne izrade doktorske disertacije i definisanja njenog konačnog oblika.

Takođe, zadovoljstvo mi je da se zahvalim članovima komisije za pregled i ocenu disertacije, prof. dr Milanu Antonijeviću i prof. dr Časlavu Lačnjevcu, koji su svojim dragocenim sugestijama doprineli da se disertacija upotpuni i uobliči.

Zahvaljujem se prof. dr Goranu Nikoliću sa Tehnološkog fakulteta u Leskovcu na urađenim FTIR analizama.

Prof. dr Predragu Vuliću sa Rudarsko-geološkog fakulteta u Beogradu i dr Jovici Stojanoviću iz ITNMS-a u Beogradu zahvaljujem se na mineraloškim analizama.

Zahvalnost upućujem i prof. dr Ljubiši Balanoviću i prof. dr Ivani Marković, sa Tehničkog fakulteta u Boru, na urađenim SEM snimcima uzoraka.

Prof. dr Mirjani Rajčić-Vujasinović i prof. dr Zoranu Steviću sa Tehničkog fakulteta u Boru se iskreno zahvaljujem na svojoj podršci i godinama zajedničkog rada i sticanja znanja iz oblasti sinteze i primene sulfidnih minerala bakra.

Na hemijskim analizama se zahvaljujem Nevenki Petrović, Tamari Urošević i Veselinki Ivković iz Instituta za rudarstvo i metalurgiju Bor.

Veliku zahvalnost posvećujem prof. dr Miletu Dimitrijeviću na korisnim savetima koji su mi pomogli tokom izrade ove doktorske disertacije i Vinku Bogdanoviću na pomoći oko eksperimentalne aparature.

Zahvalnost upućujem i svojim kolegama iz Instituta za rudarstvo i metalurgiju Bor koji su sa mnom sarađivali tokom izrade ovog rada.

Ogromnu zahvalnost dugujem svojoj majci i sestri na neizmernoj podršci koju su mi pružile tokom svih ovih godina.

Na kraju, neizmernu i najtopliju zahvalnost na razumevanju i podršci želim da uputim svom suprugu Dejanu i svojoj deci, Nini i Nikoli.

Sanja

Svojoj porodici

LUŽENJE HALKOPIRITA U KISELOJ SREDINI U PRISUSTVU VODONIK-PEROKSIDA

SAŽETAK

U disertaciji su prikazani rezultati luženja halkopirita vodonik-peroksidom u rastvoru hlorovodonične i sumporne kiseline. Ispitan je uticaj brzine agitacije, odnosa čvrsto:tečno, koncentracije kiseline i oksidansa, reakcione temperature, kao i uticaj polarnih organskih rastvarača (metanol i 2-propanol) na izluženje bakra i gvožđa iz halkopiritnog koncentrata.

Ustanovljeno je da se u sistemu HCl-H₂O₂ intenzivna oksidacija halkopirita odigrava u prvih 60 minuta reakcije, nakon čega se brzina reakcije znatno smanjuje usled brzog katalitičkog razlaganja vodonik-peroksida. Utvrđeno je da brzina mešanja i reakciona temperatura imaju neznatan uticaj na rastvaranje halkopirita dok je odnos čvrsto:tečno značajno uticao na izluženje bakra i gvožđa. Porast koncentracije hlorovodonične kiseline (0,1–3,0 mol/dm³) i vodonik-peroksida (0,5–3,0 mol/dm³) u rastvorima ima pozitivan uticaj na oksidaciono luženje halkopirita. Određen je red reakcije od 0,30 u odnosu na koncentraciju kiseline, odnosno 0,53 u odnosu na koncentraciju vodonik-peroksida.

Poredeći rezultate ispitivanja u sistemu HCl-H₂O₂ sa ostvarenim rezultatima u sistemu H₂SO₄-H₂O₂, utvrđeno je da je sistem H₂SO₄-H₂O₂ pogodniji sistem za luženje halkopirita u pogledu dobijenih stepena izluženja metala. Reakciona temperatura ima uticaja na brzinu rastvaranja halkopirita u početnom stadijumu luženja, dok odnos čvrsto:tečno i u ovom sistemu značajno utiče na izluženje bakra i gvožđa. Porast koncentracije sumporne kiseline (0,3–3,0 mol/dm³) i vodonik-peroksida (0,5–3,0 mol/dm³) ima uticaja na oksidaciono luženje halkopirita (red reakcije 0,10 odnosno 0,24 u odnosu na koncentraciju kiseline i oksidansa, respektivno).

Kinetika rastvaranja halkopirita u oba ispitana sistema se uspešno opisuje jednačinom kinetike prvog reda $X=X_m(1-e^{-kt})$. Vrednosti energije aktivacije u hloridnim rastvorima iznose 19,6 kJ/mol (preko Cu), odnosno 17,1 kJ/mol (preko Fe),

dok su u sulfatnim rastvorima dobijene veće vrednosti energije aktivacije koje iznose ~40 kJ/mol (preko Cu i preko Fe) što ukazuje na to da difuzija kroz sloj proizvoda limitira brzinu procesa.

XRD i SEM/EDS analize čvrstih lužnih ostataka u oba sistema potvrdile su formiranje elementarnog sumpora usled čega je proces oksidacije površine minerala otežan i kontrolisan difuzijom reaktanata kroz sloj sumpora do površine neizluženog halkopirita.

Značajnija izluženja bakra i gvožđa postignuta su u kiselim rastvorima vodonik-peroksida u prisustvu alkohola (metanol i 2-propanol) koji kao polarni organski rastvarači doprinose stabilizaciji razlaganja oksidansa. Utvrđeno je da se kinetika procesa oksidacije halkopirita u sistemu HCl–H₂O₂ i H₂SO₄–H₂O₂ u prisustvu metanola i 2-propanola najbolje opisuje Janderovom jednačinom $(1-(1-X)^{1/3})^2 = k \cdot t$ što ukazuje na to da je reakcija rastvaranja halkopirita u prisustvu alkohola pod difuzionom kontrolom. Oksidacija sulfidnog sumpora se najverovatnije odigrava do nastajanja veoma poroznog sloja elementarnog sumpora koji ne predstavlja barijeru daljem rastvaranju. Dobijeni rezultati pokazuju da primenjeni polarni organski rastvarači (metanol i 2-propanol) imaju značajnu ulogu u oksidacionom luženju halkopirita.

Ključne reči: halkopirit, vodonik–peroksid, luženje, kinetika, polarni organski rastvarači

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemija, hemijska tehnologija i hemijsko inženjerstvo

UDK broj: 549.351.12:669.334(043.3)

CHALCOPYRITE LEACHING BY HYDROGEN PEROXIDE IN ACID MEDIA

ABSTRACT

The dissertation presents the results of leaching of chalcopyrite with hydrogen peroxide in a solution of hydrochloric and sulfuric acid. The effect of agitation rate, solid to liquid ratio, acid and oxidant concentration, reaction temperature, as well as the effect of polar organic solvents (methanol and 2-propanol) on the copper and iron extraction from the chalcopyrite concentrate, have been examined.

It has been found that an intensive chalcopyrite oxidation occurs in the HCl–H₂O₂ system in the first 60 minutes of reaction, after which the reaction rate significantly decreases due to the rapid catalytic decomposition of hydrogen peroxide. The stirring speed and reaction temperature have a slight effect on chalcopyrite dissolution, while the solid to liquid ratio has a significant effect on copper and iron extraction. The increase in the concentrations of hydrochloric acid (0.1–3.0 mol/dm³) and hydrogen-peroxide (0.5–3.0 mol/dm³) in solutions has a positive effect on the oxidative leaching of chalcopyrite. A reaction order of 0.30 was determined in relation to the acid concentration, that is, 0.53 in relation to the hydrogen peroxide concentration.

Comparing the results of the HCl–H₂O₂ system with the results obtained in the H₂SO₄–H₂O₂ system, it has been established that the H₂SO₄–H₂O₂ system is more suitable system for the chalcopyrite leaching with respect to the obtained metal extraction degrees. The reaction temperature has an effect on the rate of chalcopyrite dissolution at the initial stage of the leaching, while the solid to liquid ratio significantly affects the extraction of copper and iron in this system as well. The increase in the sulfuric acid concentration (0.3–3.0 mol/dm³) and hydrogen-peroxide concentration (0.5–3.0 mol/dm³) has an effect on the oxidative leaching of chalcopyrite (reaction order of 0.10 and 0.24 in relation to the concentration of acid and oxidant, respectively).

The kinetics of chalcopyrite dissolution in both examined systems is successfully described by the first-order kinetics equation $X=X_m(1-e^{-kt})$. The activation energy values in the chloride solutions are 19.6 kJ/mol (over Cu) and 17.1 kJ/mol (over Fe), while the higher activation energy values are obtained in the sulphate solutions, ~40 kJ/mol (over Cu and over Fe), indicating that the diffusion through a product layer limits the reaction rate.

The XRD and SEM/EDS analyses of the solid leach residues in both systems have confirmed the formation of elemental sulfur, due to which the oxidation process of mineral surface is difficult and controlled by the diffusion of reactants through a sulfur layer to the surface of non-leached chalcopyrite.

Significant copper and iron extraction was achieved in acidic solutions of hydrogen peroxide in the presence of alcohol (methanol and 2-propanol) which, as the polar organic solvents, contribute to the stabilization of decomposition of oxidant. It has been found that the kinetics of chalcopyrite oxidation in the HCl–H₂O₂ and H₂SO₄–H₂O₂ systems, in the presence of methanol and 2-propanol, is the best described by the Jander equation $(1-(1-X)^{1/3})^2=k\cdot t$, and that the reaction of chalcopyrite dissolution in the presence of alcohol is under diffusion control. The sulphide sulfur oxidation is most likely developed until a highly porous layer of elemental sulfur is formed, which does not represent a passivation barrier to further dissolution. The obtained results show that the applied polar organic solvents (methanol and 2-propanol) have an important role in the oxidative leaching of chalcopyrite.

Key words: chalcopyrite, hydrogen peroxide, leaching, kinetics, polar organic solvents

Scientific Field: Technological Engineering

Narrow Scientific Field: Chemistry, Chemical Technology and Chemical Engineering

UDC number: 549.351.12:669.334(043.3)

Sadržaj

1. UVODNA RAZMATRANJA	1
1.1. Uvod.....	1
1.2. Predmet i cilj istraživanja.....	2
1.3. Polazne hipoteze	4
2.LITERATURNI PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA.....	5
2.1. Luženje halkopirita u hloridnoj sredini.....	5
2.2. Luženje halkopirita u sulfatnoj sredini	18
2.3. Luženje halkopirita u sulfatno-hloridnoj sredini	28
2.4. Pregled najznačajnijih istraživanja o luženju halkopirita u prisustvu vodonik–peroksida.....	31
2.5. Luženje halkopirita u prisustvu organskih rastvarača.....	35
2.5.1. Luženje u prisustvu acetona i etilen–glikola	35
2.5.2. Luženje u prisustvu organskih kiselina i alkohola	40
2.6. Luženje halkopirita u prisustvu jonskih tečnosti	48
3. TEORIJSKA RAZMATRANJA	53
4. EKSPERIMENTALNI DEO	57
4.1. Uzorak koncentrata halkopirita.....	57
4.2. Metode karakterizacije koncentrata	57
4.2.1. Mineraloška analiza koncentrata.....	57
4.2.2. Rentgenska difrakciona analiza.....	58
4.2.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija/energetski disperzivna spektrometrija (SEM/EDS)	59
4.2.4. FTIR spektroskopija.....	59
4.3. Atomska apsorpciona spektrofotometrija (AAS)	60
4.4. pH vrednost i redoks potencijal	60
4.5. Hemikalije.....	60
4.6. Eksperimentalna aparatura i postupak rada	61

5. REZULTATI I DISKUSIJA	63
5.1. Rezultati karakterizacije halkopiritnog koncentrata	63
5.1.1. Rezultati hemijske analize.....	63
5.1.2. Rezultati mineraloške analize.....	64
5.2. Luženje halkopirita u hloridnim rastvorima	67
5.2.1. Uticaj odnosa čvrsto:tečno	68
5.2.2. Uticaj brzine mešanja	69
5.2.3. Uticaj koncentracije vodonik-peroksida.....	70
5.2.4. Uticaj temperature	74
5.2.5. Uticaj koncentracije hlorovodonične kiseline.....	77
5.2.6. Uticaj načina dodavanja H ₂ O ₂ na ekstrakciju bakra i gvožđa iz halkopiritnog koncentrata u rastvoru hlorovodonične kiseline.....	79
5.2.7. Kinetička analiza procesa luženja halkopirita u sistemu HCl-H ₂ O ₂	80
5.2.7.1. Uticaj temperature	81
5.2.7.2. Uticaj koncentracije hlorovodonične kiseline.....	82
5.2.7.3. Uticaj koncentracije vodonik-peroksida.....	84
5.3. Luženje halkopirita u sulfatnim rastvorima	85
5.3.1. Uticaj odnosa čvrsto:tečno	86
5.3.2. Uticaj brzine mešanja.....	87
5.3.3. Uticaj koncentracije vodonik-peroksida.....	88
5.3.4. Uticaj temperature	91
5.3.5. Uticaj koncentracije sumporne kiseline	93
5.3.6. Uticaj načina dodavanja H ₂ O ₂ na ekstrakciju bakra i gvožđa iz halkopiritnog koncentrata u rastvoru sumporne kiseline.....	95
5.3.7. Kinetička analiza procesa luženja halkopirita u sistemu H ₂ SO ₄ -H ₂ O ₂	97
5.3.7.1. Uticaj temperature	97
5.3.7.2. Uticaj koncentracije sumporne kiseline	99
5.3.7.3. Uticaj koncentracije vodonik-peroksida.....	100
5.4. Luženje halkopirita u prisustvu alkohola.....	101
5.4.1. Luženje u sistemu HCl + H ₂ O ₂ + alkohol	101
5.4.1.1. Luženje halkopirita u sistemu HCl + H ₂ O ₂ + CH ₃ OH	102
5.4.1.2. Luženje halkopirita u sistemu HCl + H ₂ O ₂ + (CH ₃) ₂ CHOH	108

5.4.2. Luženje halkopirita u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{alkohol}$	115
5.4.2.1. Luženje halkopirita u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$	115
5.4.2.2. Luženje halkopirita u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	123
5.4.3. Kinetika luženja halkopirita u prisustvu alkohola.....	128
5.4.3.1. Kinetika luženja u rastvoru $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$	129
5.4.3.2. Kinetika luženja u rastvoru $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	130
5.4.3.3. Kinetika luženja u rastvoru $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$	132
5.4.3.4. Kinetika luženja u rastvoru $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	135
6. ZAKLJUČAK	138
LITERATURA	141

1. UVODNA RAZMATRANJA

1.1. Uvod

Potražnja za bakrom u svetu znatno je porasla tokom poslednjih nekoliko decenija. U cilju komercijalne eksploatacije, ležišta bakra obično treba da imaju oko 0,5% bakra, a poželjno preko 2% [Davenport i dr., 2002]. Poznato je da veći deo ležišta bakra pripada sulfidnim ležištima sa halkopiritom, kovelinom i halkozinom kao najvažnijim mineralima. S druge strane, važan deo rudnih ležišta bakra pripada i oksidnim ležištima, gde su najvažniji nosioci bakra minerali malahit i azurit [Zhao i dr., 2015, Bogdanović i dr., 2016; Deng i dr., 2017]. Među svim navedenim mineralima, halkopirit je najvažniji sulfidni mineral bakra obzirom da je oko 70% svetskih rezervi bakra sadržano u halkopiritu [Wang, 2005].

Dobijanje bakra iz svojih ruda i koncentrata postiže se konvencionalnim pirometalurškim i hidrometalurškim procesima. Poslednjih godina vršena su obimna istraživanja u oblasti hidrometalurških procesa koji se mogu koristiti za tretman niskoprocenitnih ruda i sulfidnih koncentrata bez emisije štetnog gasa, sumpor dioksida. S obzirom da se ležišta bogatih ruda bakra stalno smanjuju, postoji potreba za razvojem novih tehnoloških procesa za dobijanje bakra iz takvih mineralnih resursa [Dreisinger, 2006; Qiu i dr., 2007; Pan i dr., 2012].

Dosadašnji rezultati i naučna dostignuća u istraživanju procesa oksidacionog luženja halkopirita pokazuju da se pri atmosferskim uslovima luženja halkopirit sporo luži i spada u najteže rastvorne sulfidne minerale uopšte. Problem koji se uglavnom ističe u najvećem broju radova u kojima se ispituje oksidaciono luženje halkopirita se odnosi na smanjenu brzinu rastvaranja halkopirita pri atmosferskim uslovima luženja, ali i pri umerenim temperaturama, oko 60°C. Zbog toga je cilj brojnih ispitivanja (kako hemijskih tako i elektrohemijskih) na polju oksidacije ovog minerala, iznalaženje

najoptimalnijih uslova pri kojima je moguće efikasno izlužiti bakar uz sagledavanje mehanizma rastvaranja.

Opsežna istraživanja u oblasti hidrometalurgije sprovedena su u cilju razvijanja efikasnih procesa za izdvajanje bakra iz halkopiritnih ruda i koncentrata. Najveći broj istraživanja oksidacije halkopirita izveden je u rastvorima sumporne kiseline u prisustvu različitih oksidanasa (Fe(III), vodonik–peroksid, ozon, kalijum dihromat i dr.). S druge strane, poslednjih decenija, primena hloridnih rastvora u ispitivanjima hidrometalurške prerade sulfidnih koncentrata postala je veoma aktuelna.

Dosadašnja istraživanja luženja halkopirita u sulfatnoj sredini u prisustvu jakih oksidanasa poput vodonik–peroksida ukazuju na to da je ova sredina pogodna za postizanje značajnih rezultata u pogledu ekstrakcije metala, ali da postoje otvorena pitanja u vezi sa brojnim parametrima koji utiču na proces oksidacije. S druge strane, istraživanja oksidacije halkopirita u hloridnim rastvorima sa vodonik–peroksidom kao oksidansom nisu toliko zastupljena što ostavlja prostor da se i ovaj sistem detaljnije istraži. Uzimajući u obzir navedeno, jedan od ciljeva ove disertacije je bio da se ispita luženje halkopirita vodonik–peroksidom kao jakim oksidansom u rastvoru hlorovodonične i sumporne kiseline u cilju razumevanja uticaja brojnih parametara na proces rastvaranja ovog minerala.

1.2. Predmet i cilj istraživanja

Halkopirit predstavlja jedan od najznačajnijih i najzastupljenijih sulfidnih minerala bakra. S obzirom na to da je bogatih ruda bakra sve manje, to se sve više nameće potreba za razvojem novih tehnoloških procesa za dobijanje bakra iz ruda i sulfidnih koncentrata sa smanjenim sadržajem bakra ali i drugih korisnih elemenata. Mehanizam rastvaranja halkopirita u sulfatnoj i hloridnoj sredini je u najvećoj meri istražen u cilju poboljšanja efikasnosti industrijskih procesa luženja.

Dosadašnja istraživanja oksidacije halkopirita u kiseloj sredini ukazuju na to da ne postoji potpuno slaganje kada se radi o mehanizmu luženja halkopirita. Neki od literaturnih zaključaka ili mehanizama oksidacije halkopirita su potvrđeni ali i dalje ima

otvorenih pitanja u vezi sa hemizmom procesa, vrstom nastalih produkata i dr. Zbog svega toga, proučavanje procesa oksidacije halkopirita jeste aktuelna tema.

Gvožđe(III) i bakar (II) joni se koriste kao oksidansi u sulfatnoj i hloridnoj sredini, pri čemu su ispitivanja pokazala da je ovaj mineral vrlo nereaktivan pri atmosferskim uslovima luženja, ali i pri umerenim temperaturama, oko 60°C. S druge strane, velika pažnja istraživača usmerena je na hloridne rastvore jer je pokazano da se halkopirit efikasnije rastvara u hloridnoj sredini u poređenju sa drugim sistemima, naročito sa sulfatnim. Značajne prednosti primene hloridnih sistema se ogledaju u visokoj rastvorljivosti bakra i gvožđa, zatim u bržoj oksidaciji Fe(II) jona do Fe(III) jona, nastajanju poroznijeg sloja sumpora kao reakcionog proizvoda koji omogućava difuziju reaktanata do reakcione površine i bržoj kinetici luženja halkopirita u poređenju sa sulfatnim sistemima. Pored napred navedenih oksidanasa, izvedena su ispitivanja oksidacije halkopirita na laboratorijskom nivou korišćenjem jakih oksidacionih reagenasa za luženje kao što su vodonik–peroksid, Cr(VI), hlor, ozon i dr., a sve u cilju rada na atmosferskom pritisku i temperaturama ispod 100°C.

Da bi se pristupilo istraživanju, neophodno je bilo upoznavanje sa postojećom literaturom iz oblasti luženja sulfidnog minerala halkopirita. Izbor naučnih metoda koje su korišćene u disertaciji je direktno vezan i uslovljen postavljenim ciljevima, odnosno rešavanjem postavljenih problema, pre svega u smislu ponašanja halkopirita u kiseloj sredini.

Predmet istraživanja ove disertacije usmeren je na ispitivanje procesa luženja halkopirita u kiseloj hloridnoj i kiseloj sulfatnoj sredini, u prisustvu vodonik–peroksida, koje su izabrane nakon opsežnog pregleda literature i zaključka da ponašanju halkopirita za vreme luženja u izabranim sistemima nije posvećena dovoljna pažnja. Uzimajući u obzir navedeno, u okviru ove disertacije izvedena su ispitivanja luženja halkopirita sa ciljem da se utvrdi u kom sistemu (HCl–H₂O₂ i H₂SO₄–H₂O₂) se pod uticajem različitih radnih parametara (odnos čvrsto–tečno, brzina mešanja, koncentracija kiseline, koncentracija vodonik–peroksida, temperatura, način dodavanja oksidansa, dodatak alkohola) postiže efikasnije izluženje metala iz halkopiritnog koncentrata.

Cilj istraživanja ove doktorske disertacije jeste definisanje ponašanja halkopirita u kiseloj sredini u prisustvu jakog oksidacionog sredstva, vodonik-peroksida. Ispitivanja treba da omoguće određivanje kinetike rastvaranja i objašnjenje mogućeg mehanizma luženja halkopirita u izabranim sistemima. Poseban značaj ovakvog istraživanja je i u sve većoj potrebi za primenom ekološki prihvatljivih oksidanasa u koje spada vodonik-peroksid.

1.3. Polazne hipoteze

Polazne hipoteze na osnovu kojih je realizovano istraživanje u ovoj disertaciji zasnivaju se na analizi dosadašnje naučne literature i utvrđenih realnih potreba za pronalaženjem efikasnog lužnog sistema za izdvajanje metala iz halkopiritnog koncentrata. Osnovne postavke na kojima se bazira istraživanje su:

- Halkopirit predstavlja jedan od najteže rastvornih sulfidnih minerala bakra, pri čemu je pri atmosferskim uslovima brzina luženja veoma mala.
- Upoređivanjem dosadašnjih rezultata kinetike procesa luženja u hloridnoj i sulfatnoj sredini, pokazano je da se halkopirit brže luži u hloridnoj sredini usled nastanka poroznijeg sloja sumpora kao reakcionog proizvoda koji omogućava difuziju reaktanata kroz film proizvoda do reakcione površine.
- Efikasnije luženje bakra u kiseloj sredini moguće je ostvariti primenom jakog oksidacionog sredstva.
- Vodonik-peroksid je ekološki reagens koji pri učestvovanju u različitim reakcijama, kao produkte razlaganja daje samo vodu i kiseonik. Smatra se jednim od najčistijih reagenasa koji se široko primenjuje u mnogim oblastima. Ove činjenice, zajedno sa visokom vrednošću njegovog oksido-redukcionog potencijala (1,77 V, SVE) uslovile su da je ovaj reagens vrlo pogodan za oksidaciju sulfidnih minerala.
- Pregled dostupne naučne literature pokazuje da nema dovoljno podataka o ispitivanjima luženja halkopirita u hloridnoj i u sulfatnoj i sredini u prisustvu vodonik-peroksida, kinetici procesa i mogućem mehanizmu oksidacionog luženja halkopirita.

2. LITERATURNI PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

2.1. Luženje halkopirita u hloridnoj sredini

Primena hloridnih rastvora u ispitivanjima hidrometalurške prerade sulfidnih koncentrata je veoma značajna. Hloridni sistem je znatno agresivniji u odnosu na sulfatni sistem i ima svojih prednosti koje se ogledaju u povećanoj rastvorljivosti gvožđa i drugih metala, zatim Cu(I) i Cu(II) joni su rastvorni u obliku odgovarajućih kompleksnih jona u hloridnim sistemima i redoks par Cu(I)/Cu(II) može doprineti oksidaciji sulfida. U hloridnom rastvoru brzina oksidacije halkopirita je veća u poređenju sa sulfatnim rastvorom jer u hloridnom sistemu dolazi do stvaranja elementarnog sumpora pre nego sulfata [Watling, 2014] koji je znatno porozniji i na taj način se olakšava difuzija reaktanata i produkata reakcije.

U hloridnom rastvoru najčešće se kao oksidansi koriste Fe(III) joni u obliku Fe(III)–hlorida i Cu(II) joni u obliku Cu(II)–hlorida [Dutrizac, 1990, Tchoumou i Roynette, 2007; Al-Harabsheh i dr., 2008; Turkmen i Kaya, 2009; Velasquez–Yevenes i dr., 2010a, 2010b; Yoo i dr., 2010; Turkmen i dr., 2012; Watling, 2014]. Smatra se da je luženje halkopirita znatno efikasnije u hloridnim rastvorima u prisustvu Cu(II) jona kao oksidansa, nego u sulfatnim rastvorima sa Fe(III) jonima kao oksidansom. Ova činjenica je najverovatnije posledica pre kinetičkih nego termodinamičkih razmatranja (veće su brzine protoka elektrona u hloridnim rastvorima nego u sulfatnim rastvorima, s obzirom na to da se površina halkopirita znatno brže pasivizira u prisustvu sulfatnih jona) [Lundstrom i dr., 2005].

Mehanizam rastvaranja halkopirita u hloridnim rastvorima se opisuje preko sledećih reakcija (2.1–2.3) [Wang, 2005]:





Redoks potencijal $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ para je znatno veći u hloridnom nego u sulfatnom rastvoru. Takođe, redoks potencijal $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ je veći u odnosu na redoks potencijal $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ u zasićenom hloridnom rastvoru. Ovaj porast redoks potencijala ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$) je posledica vrlo jakog kompleksa Cu(I) jona sa hloridnim jonima. U jakom hloridnom rastvoru dominantni hloridni kompleksi bakra i gvožđa koji se javljaju su: CuCl_3^{2-} , CuCl^+ , CuCl_2 , FeCl_2 , i FeCl_2^+ [Wilson i Fisher, 1981]. Winand [1991] je luženjem halkopirita u prisustvu hloridnih jona postigao veće izluženje bakra usled formiranja kompleksa bakra sa Cl^- jonima što je dovelo do veće rastvorljivosti bakra u Cu(I)–Cu(II)– Cl^- sistemu.

Smatra se da je u Fe(III)–hloridnim rastvorima elementarni sumpor osnovni reakcioni proizvod (reakcije 2.1–2.3). U odnosu na luženje u sulfatoj sredini u kojoj nastaje gust sloj sumpora koji ihbibira površinu pri čemu dolazi do smanjenja brzine rastvaranja halkopirita, u hloridnoj sredini uglavnom nastaje porozni sloj sumpora kroz koji se vrši difuzija reaktanata i produkata reakcije pri čemu se i halkopirit efikasnije luži. Habashi [1978] je utvrdio da luženjem halkopirita u rastvoru Fe(III)–hlorida dolazi do obrazovanja sloja elementarnog sumpora na površinama čestica i da se ovaj sloj može otkloniti agitacijom rastvora. Pokazano je da je u rastvoru $0,3 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$ i $0,2 \text{ mol/dm}^3 \text{ FeCl}_3$ na temperaturi ispod 100°C brzina oksidacije veća u hloridnom nego u sulfatnom rastvoru na temperaturi od 50°C , sa tri puta većom brzinom rastvaranja za istu krupnoću čestica halkopirita [Dutrizac, 1981]. U rastvoru Fe(III)–hlorida brzina rastvaranja je nezavisna od temperature u opsegu od $45\text{--}100^\circ\text{C}$ i od koncentracije kiseline, ali direktno proporcionalna površini čestica halkopirita. Dobijena energija aktivacije u ovom hloridnom rastvoru (42 kJ/mol) manja je od energije ostvarene u sulfatnom rastvoru ($0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ i $0,3 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$) koja iznosi 75 kJ/mol što ukazuje na brže odigravanje reakcije oksidacije u hloridnom rastvoru [Dutrizac, 1981].

U rastvoru FeCl₃–HCl ($0\text{--}2 \text{ mol/dm}^3 \text{ FeCl}_3$, $0\text{--}3 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$, vreme luženja $0\text{--}90 \text{ h}$) utvrđeno je da dolazi do obrazovanja više od 95% sumpora i manje od 5%

sulfata [Dutrizac, 1990] pri čemu se u toku rastvaranja površina čestica halkopirita brzo prekriva slojem elementarnog sumpora. Morfologija nastalog sloja sumpora ne zavisi od koncentracije Fe(III)–hlorida ili hlorovodonične kiseline. Međutim, drugi autori [Hirato i dr., 1986; 1987a; 1987b] su odredili da brzina rastvaranja halkopirita zavisi od koncentracije Fe(III)–hlorida, a da je nezavisna od koncentracije Fe(II)–hlorida. Određen je red reakcije u odnosu na koncentraciju Fe(III)–hlorida od 0,5.

Rezultati ispitivanja uticaja koncentracije Fe(III) jona (0,02–0,50 mol/dm³ FeCl₃ u rastvoru 1 mol/dm³ HCl i 3 mol/dm³ NaCl) i uticaja koncentracije NaCl (0–2 mol/dm³ NaCl u rastvoru 0,2 mol/dm³ HCl i 0,2 mol/dm³ FeCl₃) na kinetiku rastvaranja halkopirita ukazali su na to da elektrohemijske reakcije na halkopiritnoj površini određuju proces rastvaranja [Palmer i dr., 1981]. U ovakvom sistemu odigravaju se sledeće anodne i katodne reakcije (2.4-2.8):



Utvrđeno je da se javlja linearna kinetika i da brzina reakcije zavisi od koncentracije Fe(III) jona (red reakcije u odnosu na koncentraciju Fe(III) jona iznosi 0,5). Brzina reakcije raste sa porastom koncentracije NaCl do 1 mol/dm³. U rastvoru 1 mol/dm³ HCl i 3 mol/dm³ NaCl aktivaciona energija procesa iznosi 83 kJ/mol, dok je u rastvoru 0,2 mol/dm³ HCl vrednost aktivacione energije 62 kJ/mol [Palmer i dr., 1981].

Havlik i dr. [1995] su utvrdili da brzina rastvaranja halkopirita raste sa porastom koncentracije Fe(III) jona do 0,5 mol/dm³ FeCl₃, a iznad 0,5 mol/dm³ FeCl₃ samo neznatna zavisnost je primećena. Autori su lužili koncentrat halkopirita u rastvoru Fe(III)–hlorida (0,1 mol/dm³ do 1 mol/dm³ FeCl₃) na klasi krupnoće –315+200 μm i temperaturi od 3,5–80°C. Utvrđeno je da hemijska reakcija na površini određuje ukupnu brzinu procesa, verovatno zbog stvaranja sloja elementarnog sumpora na površini halkopirita. U ranijim ispitivanjima nađeno je da sa promenom koncentracije Fe(III)

jona od $0,1 \text{ mol/dm}^3$ do 1 mol/dm^3 dolazi do povećanja brzine rastvaranja halkopirita 2 puta [Ammou–Chokroum i dr., 1977; 1981].

U toku oksidacije halkopirita u hloridnom sistemu najčešće dolazi do obrazovanja sloja elementarnog sumpora na površini mineralnih zrna (reakcije 2.1-2.3). Kako bi se umanjio uticaj sumpora na kinetiku oksidacije halkopiritnog koncentrata, primenjen je organski rastvarač za sumpor–ugljen tetrahlorid u rastvoru $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ FeCl}_3 + 0,2 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$ i u rastvoru $\text{FeCl}_3 + \text{CCl}_4$ [Havlik i Kammel 1995]. Prilikom ovih ispitivanja nađeno je da u prisustvu CCl_4 dolazi do rastvaranja nastalog sloja sumpora na površini čestica halkopirita. Aktivaciona energija procesa iznosi $31,2 \text{ kJ/mol}$ (u temperaturnom opsegu od $45\text{--}80^\circ\text{C}$), što ukazuje da se radi o difuziono kontrolisanom procesu dok krive rastvaranja u odsustvu CCl_4 ukazuju da je reakcija hemijski kontrolisana sa aktivacionom energijom od $68,9 \text{ kJ/mol}$ ($45\text{--}80^\circ\text{C}$). U temperaturnom opsegu od $3,5\text{--}45^\circ\text{C}$, proces rastvaranja bio je difuziono kontrolisan pri čemu je aktivaciona energija iznosila $1,1 \text{ kJ/mol}$.

Turkmen i Kaya [2009] su ispitivali kinetiku oksidacije halkopirita u kiselom rastvoru Fe(III)–hlorida. Ispitivanja su izvedena u rastvoru $100 \text{ g/dm}^3 \text{ FeCl}_3$, $10 \text{ g/dm}^3 \text{ HCl}$, temperatura $25\text{--}106^\circ\text{C}$, odnos čvrsto:tečno =1:10, krupnoća čestica $d_{80}=35 \text{ }\mu\text{m}$, brzina mešanja 400 min^{-1} i vreme luženja od $60\text{--}480$ minuta. Na osnovu dobijenih rezultata istraživanja utvrđeno je da se na temperaturi luženja od 25°C u toku 8h izlužuje samo $19,7\%$ Cu, dok se na temperaturi od 106°C za isto vreme reakcije izlužuje $98,5\%$ Cu i $56,9\%$ Fe iz halkopiritnog koncentrata. Proces rastvaranja halkopirita dobro se opisuje preko Ginstling–Bronštajnovе jednačine. Dobijena je vrednost energije aktivacije od $49,63 \text{ kJ/mol}$ i brzina reakcije određena je difuzijom Fe(III) jona kroz sloj sumpora koji se formira na halkopiritnoj površini.

Baba i dr. [2013] su takođe ispitivali kinetiku rastvaranja halkopirita u rastvoru hlorovodonične kiseline. Ispitivan je uticaj temperature ($27\text{--}80^\circ\text{C}$), uticaj koncentracije kiseline ($0,1\text{--}8,42 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$) i uticaj krupnoće čestica (klase $-90 + 75 \text{ }\mu\text{m}$, $-112 + 90 \text{ }\mu\text{m}$ i $-300 + 112 \text{ }\mu\text{m}$) na rastvaranje halkopirita. Utvrđeno je da brzina rastvaranja halkopirita raste sa porastom koncentracije HCl i temperature i sa smanjivanjem krupnoće čestica. Pri optimalnim uslovima luženja ($4 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$, 80°C , klasa krupnoće $-90 + 75 \text{ }\mu\text{m}$, vreme luženja 120 minuta) izluženo je $91,33\%$ Cu. Proces

rastvaranja je pod difuzionom kontrolom sa energijom aktivacije od 31,6 kJ/mol. Red reakcije u odnosu na koncentracije HCl iznosi 0,42.

Pored Fe(III)-hlorida, drugi najčešće ispitivani oksidans u luženju halkopirita jeste Cu(II)-hlorid zbog višeg oksidacionog potencijala Cu(II) jona i zbog brže kinetike rastvaranja halkopirita u poređenju sa kinetikom rastvaranja u rastvorima u kojima se primenjuje Fe(III)-hlorid [Turkmen i dr., 2012]. Smatra se da se rastvaranje halkopirita u kiselim Cu(II) rastvorima odigrava saglasno reakciji (2.9) pri čemu dolazi do nastajanja kompleksa bakra CuCl_3^{2-} [Wilson i Fischer, 1981]:



Određeno je da u opsegu koncentracije $[\text{Cu}^{2+}] = 0,79\text{--}1,46 \text{ mol/dm}^3$ i $[\text{Cu}] = 2,82\text{--}6,21 \text{ mol/dm}^3$ na 90°C , Cu(II) i Cu(I) joni nemaju uticaja na brzinu rastvaranja halkopirita. Potrebno je da odnos koncentracija Cu(II)/Cu(I) bude manji od 1,9 kako bi reakcija (2.9) bila moguća sa termodinamičkog aspekta [Wilson i Fischer, 1981]. Sa porastom koncentracije bakra u rastvoru, smanjuje se stabilnost Cu(II) jona i uglavnom dolazi do obrazovanja kompleksa bakra, $[\text{CuCl}^+]$ i $[\text{CuCl}_2^-]$. Nagrađeni kompleks $[\text{CuCl}_2^-]$ je stabilniji na 90°C nego na 25°C dok su promene stabilnosti nagrađenih kompleksa u temperaturnom opsegu od $25\text{--}90^\circ\text{C}$ male. Lundstrom i dr. [2005] smatraju da se rastvaranje halkopirita u rastvorima Cu(II)-hlorida najverovatnije odigrava kroz obrazovanje Cu(I) hloridnih kompleksa. CuCl^+ i CuCl_2^- su dominantne vrste pri nižoj koncentraciji hlorida u rastvoru (manjoj od $0,5 \text{ mol/dm}^3$, odnosno manjoj od $0,8 \text{ mol/dm}^3$) na temperaturi od 25°C , dok su na temperaturi od 102°C dominantne vrste CuCl_2^0 (viša koncentracija Cl^-), CuCl^+ (niža koncentracija Cl^-) i CuCl_2^- (koncentracija Cl^- ispod 1 mol/dm^3) [Senanayake, 2007].

Oksidacijom halkopirita u hloridnim rastvorima postignuta su visoka izluženja bakra. Na primer, Padilla i dr. [1997] su luženjem halkopirita u rastvoru $\text{CuCl}_2\text{--NaCl--O}_2$ na atmosferskom pritisku i temperaturi do 105°C u toku 2h odredili da je izluženje bakra 93%. Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da temperatura ima uticaj na brzinu oksidacije halkopirita i da se najveći stepen ekstrakcije bakra ostvaruje na temperaturama bliskim tački ključanja rastvora. Sa porastom protoka kiseonika u rastvoru do $0,1 \text{ l/min}$ raste i brzina rastvaranja. Takođe, ukazuje se na činjenicu da

brzina agitacije nema značajan uticaj na brzinu oksidacije dok koncentracija hlorida do 4 mol/dm^3 utiče na kinetiku rastvaranja.

Skrobian i dr. [2005] su takođe utvrdili da sa porastom koncentracije NaCl raste i ekstrakcija metala iz halkopiritnog koncentrata pri luženju u rastvorima koji sadrže $200\text{--}300 \text{ g/dm}^3$ NaCl, $0,75 \text{ mol/dm}^3$ CuCl₂ i 1 mol/dm^3 CuCl₂ na temperaturi od 80°C i 100°C . Smatra se da NaCl pozitivno utiče na povećanje brzine oksidacije kroz stvaranje kompleksa bakra u rastvoru, pri čemu je uticaj krupnoće čestica zanemarljiv. Pored gvožđa, praćeno je i izluženje cinka (zastupljen sa 2,4% u polaznom uzorku). Na česticama halkopirita nije zabeleženo prisustvo čvrstog sloja produkata koji bi uticao na smanjenje brzine rastvaranja.

Velasquez–Yevenes i dr. [2010a] su lužili četiri različita koncentrata halkopirita u hloridnim rastvorima sa Cu(II) jonima i rastvorenim kiseonikom ($0,2 \text{ mol/dm}^3$ HCl i $0,5 \text{ g/dm}^3$ Cu(II), $5\text{--}15 \text{ mg/l}$ O₂, temperatura 35°C , brzina mešanja 800 min^{-1}) i odredili da se brzina oksidacije halkopirita značajno povećava u opsegu potencijala od 550 mV do 620 mV (SVE). Utvrdili su da prisustvo rastvorenog kiseonika u sistemu doprinosi efikasnijoj ekstrakciji bakra. Međutim, iako rastvoreni kiseonik pozitivno utiče na povećanje ekstrakcije bakra, višak kiseonika je nepoželjan jer može da dovede do povećanja redoks potencijala, a samim tim i do pasivizacije površine. Na potencijalima iznad 630 mV mala je brzina rastvaranja. Zapaženo je da rastvaranje na nižem potencijalu ($<540 \text{ mV}$) takođe dovodi do smanjenja brzine reakcije dok sa povećanjem potencijala iznad 580 mV brzina rastvaranja raste. Na osnovu mineraloških analiza utvrđeno je da halkopirit ostaje neizlužen pri čemu na nižim potencijalima dolazi do nastanka male količine kovelina na površini halkopirita. U nastavku istraživanja pomenutih autora [Velásquez-Yevenes i dr., 2010b] u rastvoru HCl ($0,2 \text{ mol/dm}^3$ HCl + $0,008 \text{ mol/dm}^3$ Cu(II); temperatura 35°C) pokazano je da niska koncentracija Cu(II) jona doprinosi ubrzanju kinetike rastvaranja halkopirita, dok dalji porast koncentracije Cu(II) jona ne utiče i na povećanje kinetike oksidacije. Nicol i dr. [2010] su takođe utvrdili da niska koncentracija Cu(II) jona u rastvoru (od $0,1 \text{ g/l}$) dovodi do povećanja ekstrakcije bakra ali da veće koncentracije Cu(II) jona nemaju značajnijeg uticaja na brzinu reakcije. Dodavanjem Cu(II) jona dolazi do stvaranja intermedijernog proizvoda, Cu₂S na nižim potencijalima (oko 560 mV, ZVE) što dovodi do povećanja brzine

reakcije jer nastali Cu_2S znatno brže oksidiše u odnosu na CuFeS_2 [Hiroyoshi i dr., 2000].

Turkmen i dr. [2012] su luženjem halkopirita u rastvoru $\text{CuCl}_2\text{--HCl--NaCl}$ postigli izluženje na bakru od 98,16% pri sledećim uslovima: $125 \text{ g/dm}^3 \text{ Cu(II)}$ od + $10 \text{ g/dm}^3 \text{ HCl}$ + $300 \text{ g/dm}^3 \text{ NaCl}$, temperatura 95°C , brzina agitacije 400 min^{-1} , odnos čvrsto:tečno=1:10 i vreme luženja 480 minuta. Dobijene kinetičke krive su linearizovane Spenser-Toplijevom jednačinom. U ispitanom temperaturnom opsegu od $25\text{--}95^\circ\text{C}$ proces rastvaranja halkopirita je hemijski kontrolisan pri čemu je dobijena vrednost energije aktivacije od $37,9 \text{ kJ/mol}$.

Pozitivan uticaj hloridnih jona na rastvaranje halkopirita utvrđen je i pri ispitivanju oksidacije halkopirita u rastvoru koji sadrži $0,11 \text{ mol/dm}^3 \text{ Fe}$ + $0,4 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, u opsegu potencijala od 410-430 mV [Pt vs. Ag/AgCl] i brzini agitacije od 850 min^{-1} [Jafari i dr., 2017]. Sa porastom koncentracije hloridnih jona (izvor NaCl) od 0,5 do $1,5 \text{ mol/dm}^3$ ekstrahuje se 50,2% Cu ($0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$), 68,8% Cu ($1,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$) i 70,4% Cu ($1,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$) nakon 24 h luženja.

Najnoviji podaci iz istraživanja koje su izveli Turan i dr. [2018] pokazuju da hloridni joni dopinose oksidaciji halkopirita u rastvoru amonijum-persulfata koji je imao ulogu oksidacionog agensa. U ovakvom lužnom sistemu moguće je da dolazi do reakcija (2.10-2.11) u kojima se oslobođeni Fe(II) oksiduju do Fe(III) jona, dok se sumpor oksidiše do sulfata.



Utvrđeno je da porast koncentracije NaCl i $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ pozitivno utiče na ekstrakciju metala. Treba naglasiti da je sa povećanjem temperature do 60°C zabeležen porast ekstrakcije metala u rastvoru, dok iznad ove vrednosti, ekstrakcija metala opada, najverovatnije usled dekompozicije amonijum persulfata. Pri optimalnim uslovima luženja (150 g/l NaCl , $250 \text{ g/l } (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 60°C , tečno/čvrsto=250 ml/g, brzina agitacije 400 min^{-1} , vreme luženja 180 minuta) izluženo je 75% Cu i 80% Fe. Nasuprot ovome, u odsustvu hloridnih jona, izluženo je svega 14% Cu i 21% Fe (250 g/l

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 60 °C, tečno/čvrsto=10 ml/g, brzina agitacije 400 min⁻¹, vreme luženja 200 minuta).

Za luženje halkopirita u hloridnim rastvorima razvijeno je niz procesa, a samo neki od njih su primenjeni u industrijskim uslovima. Jedan od njih je Outokumpu HydroCopperTM proces koji se zasniva na luženju koncentrata halkopirita u koncentrovanom rastvoru NaCl–CuCl₂ na normalnom pritisku i temperaturi od 70–100⁰C [Hyvarinen i dr., 2002. Hyvarinen i Hamalainen, 2005]. Navedene uslove u ispitivanju oksidacije halkopirita primenili su Lundstrom i dr. [2005]. Ispitivanja su izvedena na temperaturi od 70–90°C; pH=1–3, pri koncentraciji Cu(II) 0,09–26,6 g/dm³ i koncentraciji NaCl 250 g/dm³. Nađeno je da se na pH=1–2,5 i temperaturi od 70–90 °C izlužuje 9 g/dm³ Cu. Pri koncentraciji Cu(II) ≤ 9 g/dm³ nije utvrđen porast brzine reakcije, dok koncentracija Cu(II) jona iznad 9 g/dm³ povećava brzinu reakcije. Na osnovu dobijenih rezultata elektrohemijske oksidacije halkopirita, uočeno je da sa porastom temperature od 70–90 °C (pH=2) gustine struja su veće za sve koncentracije Cu(II) jona. Dobijeni rezultati su ukazivali na promenu u elektrohemijском ponašanju ovakvog sistema na pH=2–2,5 ([Cu(II)]≤9 g/dm³ i temperatura od 70–90°C). Pri većim pH vrednostima registrovane su male brzine rastvaranja halkopirita kao posledica brzog formiranja sloja bogatog sumporom koji se ponaša kao pasivacioni sloj i sprečava dalje rastvaranje halkopirita. Brzine rastvaranja su znatno veće pri nižim pH vrednostima i ovo je najverovatnije posledica sporog stvaranja poroznog sloja bogatog gvožđem (ukazuje se na prisustvo getita i hidroksida gvožđa). Odnos Fe:O iznosi 1:2 i 1:3. Optimalna pH vrednost rastvora treba da iznosi oko 2 kako ne bi nastupilo formiranje sloja sumpora koji sprečava dalje rastvaranje halkopirita.

Oksidacija halkopirita u hloridnom sistemu u kome su zastupljeni i Fe(III) joni i Cu(II) joni kao oksidansi takođe je ispitivana. Prisustvo oba oksidansa je poželjno jer se pokazalo da se na halkopiritnoj površini znatno brže odigrava redukcija Cu(II) jona do Cu(I) jona u odnosu na redukciju Fe(III) jona do Fe(II) jona. Prisutni Fe(III) joni ili kiseonik naknadno oksidišu Cu(I) jone do Cu(II) jona koji se ponašaju kao oksidans u sistemu [Parker i dr., 1981].

Al–Harahsheh i dr. [2008] ispitivali su uticaj koncentracije CuCl₂ (0,025 mol/dm³) na oksidaciju halkopiritnog koncentrata (0,5 mol/dm³ FeCl₃ –0,5 mol/dm³

HCl, temperatura od 70–90°C, veličina čestica < 38 μm i < 25 μm, vreme luženja 3 h, brzina mešanja 400 min⁻¹). Pokazano je da brzina mešanja negativno utiče na ekstrakciju bakra. U toku luženja halkopirita dolazi do formiranja Cu(II) hloridnih kompleksa pri čemu su Cu(II) joni znatno jače oksidaciono sredstvo u odnosu na prisutne Fe(III) jone u sistemu. Mešanjem rastvora dolazi do uklanjanja formiranih hloridnih kompleksa sa halkopiritne površine, dok se u odsustvu mešanja, Cu(II)–hloridni kompleksi vezuju za reakcionu površinu i povećavaju izluženje bakra iz halkopirita. Autori su utvrdili da ukupna brzina reakcije zavisi od temperature pri čemu je kinetika rastvaranja opisana Spenser-Toplijevom jednačinom. Proces rastvaranja halkopirita u Fe(III)–hloridnom rastvoru je određen hemijskom reakcijom pri čemu aktivaciona energija iznosi 69 kJ/mol.

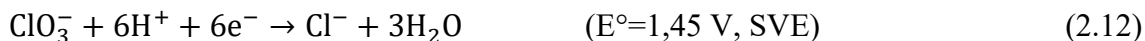
Među najvažnijim hloridnim procesima luženja sulfidnih koncentrata bakra (u sistemu FeCl₃/CuCl₂/NaCl) su Cymet proces i Duval Clear proces [Schweitzer i Livingston, 1982; Hoffmann, 1991; Peacey i dr., 2004].

U Cymet procesu se sulfidni koncentrat bakra podvrgava dvostepenom protivstrujnom luženju rastvorom FeCl₃–CuCl₂–NaCl. Elektrooksidacija sulfidnog sumpora do elementarnog sumpora odigrava se na anodi pri čemu joni metala prelaze u rastvor, dok se na katodi odigrava redukcija tih jona do metala. Gvožđe se precipitira kao jarožit i kao hidroksid gvožđa tokom II stepena luženja dok se bakar izdvaja redukcijom vodonikom, u fluidizovanom sloju u reaktoru [Peacey i dr., 2004].

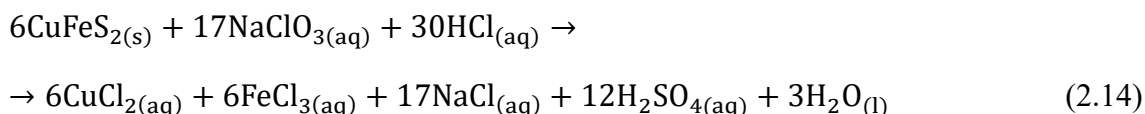
U Clear procesu koji je razvijen od strane kompanije Duval, SAD [Schweitzer i Livingston, 1982] luženje halkopiritnih koncentrata se zasniva na dva reakciona stupnja. Inicijalni stupanj predstavlja delimično rastvaranje koncentrata halkopirita pri čemu se nastali rastvor odvodi na dalji tretman u proces elektrolize gde dolazi do stvaranja oksidisanog rafinata i kristalnog bakra. Delimično rastvoren halkopirit se u drugom stupnju luži pomoću CuCl₂ i FeCl₃ na visokoj temperaturi (150°C) i u prisustvu kiseonika pri čemu kao jedan od produkata reakcije nastaje i elementarni sumpor.

Pored Cu(II) i Fe(III) jona kao oksidanasa, za oksidaciju koncentrata halkopirita u hloridnim rastvorima primenjen je i hlorat [Xian i dr., 2012]. Hloratni jon predstavlja jak oksidacioni agens ($E^{\circ}=1,45$ V, SVE) i kao takav je jako pogodan za oksidaciju

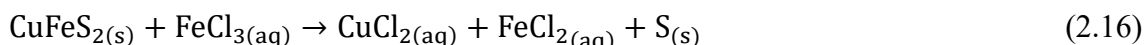
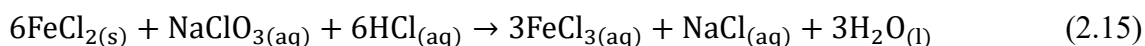
sulfidnih minerala. U kiseloj sredini hloratni jon se redukuje prema reakciji (2.12), dok u jako kiselom hloridnom rastvoru, dolazi do izdvajanja gasovitog hlora prema reakciji (2.13) [Ucar, 2009]:



U rastvoru hlorovodonične kiseline i natrijum hlorata halkopirit se rastvara prema reakciji (2.14) [Xian i dr., 2012]:

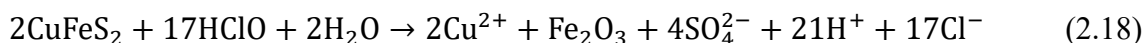
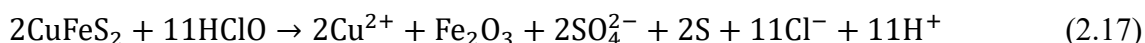


Kao proizvod reakcije (2.14) nastaje FeCl_3 , odnosno nastali Fe(III) joni predstavljaju oksidaciono sredstvo. S toga, naizmenična oksidacija i redukcija para $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ u rastvoru se odigrava preko sledećih reakcija (2.15-2.16):

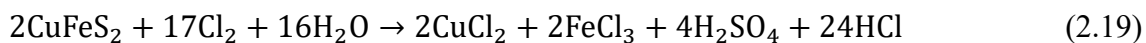


U sistemu $\text{HCl}-\text{NaClO}_3$ izluženo je oko 45% Cu ($1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl} + 0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaClO}_3$) nakon 5h luženja, dok je luženjem u rastvoru $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl} + 1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaClO}_3$ izluženo oko 65% Cu. Brzina rastvaranja halkopirita raste sa porastom koncentracije HCl i NaClO_3 pri čemu i krupnoća čestica i temperatura utiču na brzinu rastvaranja halkopirita. X-ray analiza je pokazala da dolazi do oksidacije sulfidnog sumpora do sulfata na temperaturi manjoj ili jednakoj 65°C , dok na 85°C dolazi do oksidacije sulfidnog sumpora do elementarnog sumpora [Xian i dr., 2012].

Shiers i dr. [2016] su istraživali oksidaciju halkopiritnog koncentrata (klasa krupnoće $-53+35 \mu\text{m}$) i halkopiritne rude (klasa krupnoće $-200 \mu\text{m}$) u rastvorima hipohloritne kiseline, natrijum hlorata i kalijum nitrata sa i bez Fe(III) jona. Luženje halkopirita u rastvoru hipohlorne kiseline, pri pH 4-6 odigrava se prema sledećim reakcijama (2.17-2.18):



Pri nešto većoj pH, hipohloritna kiselina se razlaže do Cl_2 što uslovljava smanjenje selektivnosti luženja i dovodi do rastvaranja i bakra i gvožđa (reakcija 2.19)

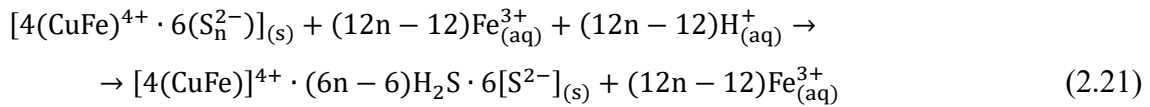
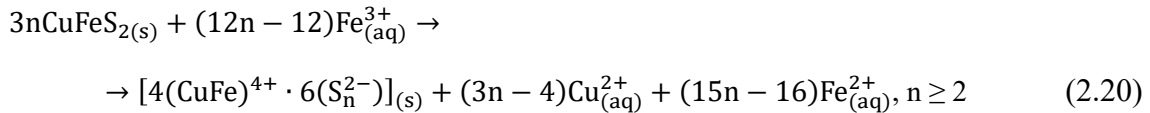


Dobijeni rezultati ispitivanja ukazuju da je hipohloritna kiselina najagresivniji medijum za luženje halkopirita. Luženjem halkopiritnog koncentrata postignuto je izluženje od ~100% Cu tokom 1-5 h luženja na sobnoj temperaturi pri koncentraciji hipohloritne kiseline od 0,3-0,4 mol/dm³. Primenom hlorata kao oksidansa, pokazano je da se izlužuje 72% Cu (0,4 mol/dm³ NaClO₃+0,1 mol/dm³ Fe(NO₃)₃). U rastvoru nitrata izluženo je 35-40% Cu nakon 168 h. S druge strane, luženjem halkopiritne rude utvrđeno je da je najpogodniji medijum za luženje rastvor nitrata (0,6 mol/dm³ KNO₃+0,1 mol/dm³ FeCl₃) gde je postignuto izluženje od 92% Cu, zatim sledi sistem ClO₃⁻/Fe(NO₃)₃ sa izluženjem od 67% Cu (50°C, 120h) i na kraju HOCl sa izluženjem od 56% Cu (30°C, 24 h). Svi ispitani oksidansi znatno su efikasniji za luženje halkopirita od Fe(III) sulfata jer je pri luženju sa Fe₂(SO₄)₃ izluženo svega 15% Cu tokom 168 h na temperaturi od 50°C.

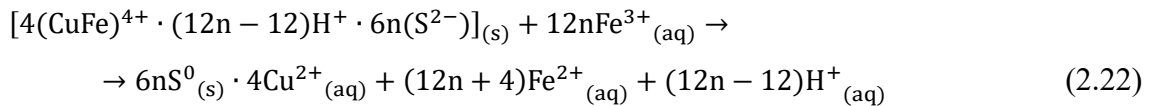
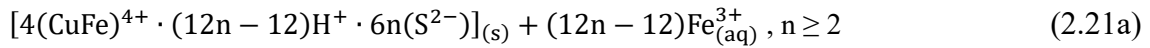
[Ikiz i dr. \[2006\]](#) ispitivali su oksidaciju halkopirita u rastvoru hipohloritne kiseline. Pri optimalnim uslovima luženja (0,2 mol/dm³ HClO, pH=5, odnos čvrsto/tečno=4 g/l) ekstrakcija bakra iz halkopiritne rude kreće se od 40% do 80% u toku prvih 15 minuta reakcije. Brzina reakcije zavisna je od temperature i krupnoće čestica što je u saglasnosti sa rezultatima i drugih autora [[Naderi i dr., 2011](#); [Xian i dr., 2012](#)]. Proces rastvaranja halkopirita najbolje se opisuje Janderovom jednačinom. Iz Arenijusovog dijagrama određena je energija aktivacije od 19,88 kJ/mol što ukazuje da je proces rastvaranja određen difuzijom kroz sloj produkata (sloj od silicijuma i elementarnog sumpora) [[Ikiz i dr., 2006](#)].

Oksidacijom halkopirita u rastvorima perhlorne kiseline (pH=1, klasa krupnoće -75+38 μm, brzina mešanja 380 min⁻¹, vreme luženja 313 h) postignuto je uzluženje od 81% Cu, pri čemu je samo 25% sulfidnog sumpora prešlo u rastvor [[Harmer i dr., 2006](#)]. Čvrsti ostaci nakon luženja analizirali su pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije, masene spektrometrije i X-ray fotoelektronske spektroskopije. Pokazano je da se u toku oksidacije struktura površinskog sloja koji nastaje na halkopiritu transformiše kroz tri stupnja. I stupanj oksidacije obuhvata prelaz Cu i Fe u rastvor i

polimerizaciju monosulfida (S_2^-) u polisulfide (S_n^{2-}) (reakcija 2.20). II stupanj predstavlja ponovno stvaranje površine monosulfida i drugačijih kratkih lanaca polisulfida (reakcija 2.21 i/ili 2.21a), dok se u III stupnju, nastali produkti monosulfida i kratkih lanaca polisulfida iz II stupnja oksidišu do elementarnog sumpora u kristalnoj formi (reakcija 2.22).



i/ili



Li i dr. [2010] su u rastvoru perhorne kiseline utvrdili da se halkopirit potpuno rastvara na pH=1 (temperatura 75°C, potencijal 750 mV, vreme luženja 100h) dok se sa povećanjem pH vrednosti rastvora (pH=2) brzina rastvaranja značajno smanjuje usled niske aktivnosti Fe^{3+} jona u rastvoru koja je rezultat prethodnog taloženja jedinjenja gvožđa.

Generalno, na oksidaciju halkopirita značajno utiče temperatura - pokazano je da brzina rastvaranja minerala u toku procesa luženja opada sa vremenom i direktno zavisi od temperature. Ukoliko se u masi rastvora odvija brza reakcija, proces rastvaranja je određen brzinom difuzije jona sa površine čvrste čestice kroz granični sloj. S druge strane, ukoliko je brzina reakcije spora, to će se odraziti na kontrolu ukupnog procesa rastvaranja i proces će biti hemijski kontrolisan. Difuziono-kontrolisani heterogeni procesi malo zavise od temperature, dok hemijski-kontrolisane reakcije jako zavise od temperature. Razlog ovoj tvrdnji može se pripisati linearnoj zavisnosti koeficijenata difuzije i eksponencijalnoj zavisnosti konstanti brzina reakcije od temperature [Habashi, 1999]. S tim u vezi, u tabeli 2.1 prikazane su vrednosti energije aktivacije dobijene u eksperimentima luženja halkopirita u hloridnim rastvorima u prisustvu različitih oksidanasa.

Tabela 2.1. Vrednosti aktivacione energije procesa luženja halkopirita u hloridnim rastvorima

Uzorak halkopirita	Rastvor	Temperatura, °C	Energija aktivacije, kJ/mol	Proces koji određuje brzinu reakcije	Literatura
sintetički i prirodni	HCl-FeCl ₃	50 – 100	45,9	hemijaska reakcija	Dutrizac [1978]
prirodni	HCl-FeCl ₃	75 – 96	62	elektrohemijska kontrola	Palmer i dr. [1981]
	HCl-FeCl ₃ -NaCl	82,5–96	83		
kristal	HCl-FeCl ₃	52–85	69	elektrohemijska kontrola	Hirato i dr. [1986]
koncentrat	HCl-FeCl ₃	65–110	37,4	hemijaska kontrola	Ngoc i dr. [1990]
-	HCl-FeCl ₃	23–40	86,4	-	Orth i Liddell [1990]
ruda	HCl-FeCl ₃	30–90	15-28	mešovita kontrola	Saxena i Mandre [1992]
koncentrat	HCl -FeCl ₃	3,5–80	55±5	hemijaska kontrola	Havlik i dr. [1995]
-	HCl -Fe(III)	40–95	48±10	hemijaska kontrola	Kimball i dr. [2010]
koncentrat	HCl-FeCl ₃	25–106	49,63	difuziona kontrola	Turkmen i Kaya [2009]
sintetički uzorak	FeCl ₃	25 – 70	38±4	-	Ammou-Chokroum i dr. [1981]
koncentrat	FeCl ₃	55 – 106	40	-	Jain i dr. [1993]
koncentrat	FeCl ₃	3,5 – 45	1,1	difuziona kontrola	Havlik i Kammel [1995]
	FeCl ₃ -CCl ₄	45 – 80	68,9	hemijaska kontrola	
koncentrat	HCl -NaCl-CuCl ₂	> 85 < 85	71 335	difuziona kontrola	Bonan i dr. [1981]
koncentrat	HCl-FeCl ₃ -NaCl	60–90	68	-	Maurice i Hawk [1998]
koncentrat i kristal	HCl-FeCl ₃ -CuCl ₂	70–90	69	hemijaska kontrola	Al-Harabsheh [2008]
koncentrat	HCl- CuCl ₂ -NaCl	25–95	37,9	/	Turkmen i dr. [2012]
ruda	HClO	10–40	19,88	difuziona kontrola	Ikiz i dr. [2006]
koncentrat	HCl-Cu(II)-Cl ⁻	25–75	72	hemijaska i elektrohemijska kontrola	Nicol i dr. [2010]
ruda	HCl	25–80	31,6	difuziona kontrola	Baba i dr. [2013]

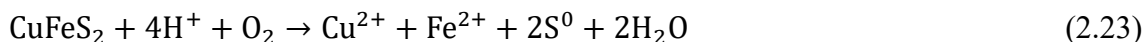
Na osnovu dostupnih literaturnih izvora, može se uočiti da oksidacija halkopirita nije intenzivno ispitivana u sistemu HCl-H₂O₂. Lužni sistem HCl-H₂O₂ primenjen je u luženju piritnog koncentrata [Dimitrijević i dr., 1999], sulfidnog Pb-Zn koncentrata na atmosferskom pritisku [Vazarlis, 1987], u luženju galenita [Baba i Adecola, 2011] i

koncentrata šelita [He i dr., 2014]. U kombinaciji sa perhlornom kiselinom, vodonik–peroksid je takođe primenjen za luženje pirita [Dimitrijević i dr., 1996].

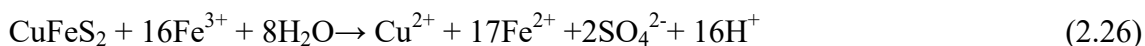
2.2. Luženje halkopirita u sulfatnoj sredini

Sulfidni minerali su jako stabilni i pri luženju sumpornom kiselinom neophodno je prisustvo oksidansa u sistemu. Za oksidaciju halkopirita koriste se različiti oksidansi, a među njima i atmosferski kiseonik jer je najdostupniji u odnosu na druge oksidanse. Međutim, luženje halkopirita u prisustvu kiseonika je prilično sporo na niskim temperaturama što potvrđuju ostvareni rezultati luženja veoma finih čestica halkopirita (5 μm) posle 10 h na 90°C pri čemu je postignuto izluženje bakra od 80% [Le Houillier i Ghali, 1982]. Rastvaranje halkopirita u prisustvu kiseonika na temperaturama od 100°C do 120°C dovodi do obrazovanja elementarnog sumpora. Na visokim temperaturama (180–230°C) sulfidni sumpor se oksidiše do sulfata [McDonald i Muir, 2007].

Hemizam rastvaranja halkopirita u sistemu sumporna kiselina/kiseonik može se prikazati preko reakcija (2.23–2.24) [Holliday i Richmond, 1990]:



Luženje halkopirita u rastvoru sumporne kiseline je najviše ispitivano sa Fe(III) jonima kao oksidansom. Mehanizam rastvaranja halkopirita u prisustvu Fe(III) jona prikazuje se preko sledećih reakcija (2.25–2.26) [Dutrizac, 1989]:



Prema prikazanom mehanizmu rastvaranja (reakcije 2.25 i 2.26), dolazi do oksidacije sulfidnog sumpora do elementarnog sumpora i sulfata. Elementarni sumpor je stabilan u kiseljoj sredini ali jako sporo oksidiše u vodi na visokoj temperaturi (oko 150°C) i pritisku kiseonika pri čemu nastaje sumporna kiselina. Maksimalni sadržaj elementarnog sumpora je na temperaturi od oko 110°C; iznad ove temperature povećava

se sadržaj sulfatnog sumpora, a smanjuje se sadržaj elementarnog sumpora. Reakcija rastvaranja halkopirita je na početku brza, ali se nakon izvesnog vremena smanjuje, što se pripisuje stvaranju sloja produkata na halkopiritnoj površini [Dutrizac, 1989].

Rastvaranjem halkopirita u sulfatnom rastvoru ($1 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, $0,25 \text{ mol/dm}^3 \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, veličina čestica $4 \text{ }\mu\text{m}$, $12 \text{ }\mu\text{m}$ i $47 \text{ }\mu\text{m}$, temperatura $60\text{--}90^\circ\text{C}$, brzina mešanja 1200 min^{-1}) pokazano je da se oko čestica minerala formira gusti sloj sumpora [Munoz i dr., 1979]. Ukupna brzina procesa rastvaranja halkopirita pomoću Fe(III) jona određena je transportom elektrona kroz sloj elementarnog sumpora pri čemu brzina rastvaranja zavisi od inverznog prečnika čestica, a nezavisna je od koncentracije Fe(II) jona. Vrednost aktivacione energije procesa rastvaranja iznosila je $83,7 \text{ kJ/mol}$ pri čemu je izluženo 58% bakra na temperaturi od 90°C u toku 100 h (veličina čestica $12 \text{ }\mu\text{m}$).

Oksidacijom halkopirita u rastvoru Fe(III)–sulfata ($0\text{--}2 \text{ mol/dm}^3$) na temperaturi od 95°C utvrđeno je da dolazi do izdvajanja oko 94% elementarnog sumpora i 6% sulfata, i ove količine sumpora i sulfata su nezavisne od vremena luženja [Dutrizac, 1989]. Pasivizacija halkopirita je objašnjena preko stvaranja aglomerata sumpora na površini zrna koji predstavljaju barijeru daljoj difuziji jona.

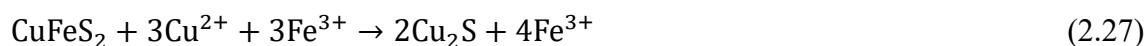
Howard i Crundwell [1999] su odredili da brzina rastvaranja halkopirita u sulfatnom rastvoru raste sa porastom koncentracije Fe(III) jona od $0,001 \text{ mol/dm}^3$ do $0,05 \text{ mol/dm}^3$, dok porast koncentracije Fe(III) u opsegu od $0,05 \text{ mol/dm}^3$ do $0,5 \text{ mol/dm}^3$ dovodi do smanjenja brzine rastvaranja halkopirita. Nasuprot njima, [Munoz i dr., 1979] su pokazali da sa promenom koncentracije Fe(III) jona u rastvoru ne dolazi do promene u kinetici rastvaranja halkopirita. Pomenuti autori su našli da koncentracija Fe(III)–sulfata od $0,06 \text{ mol/dm}^3$ i $0,5 \text{ mol/dm}^3$ imaju isti uticaj na brzinu rastvaranja halkopirita. Li i dr. [2010] i Kaplun i dr. [2011] su našli da koncentracija Fe(III) od $4\text{--}8 \text{ mmol/dm}^3$ u rastvoru sumporne kiseline dovodi do povećanja brzine rastvaranja halkopirita u početnom stadijumu oksidacije, ali da tokom daljeg rastvaranja dolazi do smanjivanja brzine oksidacije. Analiziranjem kinetike rastvaranja koncentrata halkopirita u sumpornoj kiselini sa i bez dodavanja Fe(III) jona pod pažljivo kontrolisanim uslovima (Eh 750 mV, SVE, pH=1, temperatura $55\text{--}85^\circ\text{C}$) utvrđeno je da energija aktivacije u odsustvu Fe(III) iznosi $80 \pm 10 \text{ kJ/mol}$ za Cu i $84 \pm 10 \text{ kJ/mol}$ za Fe. Dodavanjem 4 mmol/dm^3 Fe(III) u obliku Fe(III) sulfata, energija aktivacije za Cu

iznosi 21 ± 5 kJ/mol (na početku luženja) i 83 ± 10 kJ/mol (posle 10 h luženja) dok za Fe energija aktivacije iznosi 76 ± 10 kJ/mol. Ove vrednosti aktivacione energije ukazuju da je proces rastvaranja za gvožđe pod hemijskom kontrolom bez obzira na prisustvo ili odsustvo Fe(III) jona u rastvoru, dok je za bakar proces rastvaranja najpre difuziono kontrolisan, a zatim (nakon 10 h luženja) proces rastvaranja je pod hemijskom kontrolom [Kaplun i dr., 2011].

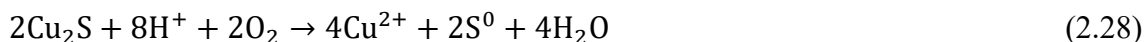
Osim koncentracije oksidansa, bitan parametar koji utiče na kinetiku oksidacije halkopirita jeste koncentracija kiseline. Ispitivanjima je određeno da se stepen ekstrakcije bakra povećava sa povećanjem koncentracije H_2SO_4 i da je potrebno da se koncentracija sumporne kiseline kreće u opsegu od 0,1–1,0 mol/dm³ [Dreisinger i Abed, 2002]. Joe i dr. [2009] su takođe pokazali da sa porastom koncentracije sumporne kiseline raste i stepen ekstrakcije bakra. Eksperimenti su izvedeni u rastvoru sumporne kiseline (0,2 mol/dm³ do 0,3 mol/dm³) i na temperaturi od 30°C. Određeno je da se u toku 96 dana ekstrahuje 86% Cu, 90% Cu i 92% Cu pri koncentraciji sumporne kiseline od 0,23 mol/dm³, 0,25 mol/dm³ i 0,27 mol/dm³, respektivno, što je u saglasnosti sa predloženim optimalnim rasponom koncentracije sumporne kiseline koji su utvrdili Dreisinger i Abed [2002].

S druge strane, [Hiroyoshi i dr., 1997; 2000] su pokazali da se halkopirit bolje rastvara u rastvorima Fe(II)–sulfata nego u rastvorima Fe(III)–sulfata. Autori su ispitivali luženje četiri uzorka koncentrata halkopirita (0,1 mol/dm³ H_2SO_4 +0,1 mol/dm³ $FeSO_4$ i 0,1 mol/dm³ H_2SO_4 +0,1 mol/dm³ $Fe_2(SO_4)_3$, vreme luženja 168 h) i našli da se do pet puta više bakra izlužuje kada su u rastvoru prisutni Fe(II) joni. Takođe, sa povećanjem koncentracije Fe(II) jona uočena je velika potrošnja kiseonika i smanjenje pH vrednosti. Tokom ispitivanja uticaja Fe(II) jona na oksidaciju halkopirita, uočeno je da se brzina oksidacija halkopirita sa rastvorenim kiseonikom i/ili sa Fe(III) jonima povećava pri visokim koncentracijama Fe(II) jona i Cu(II) jona u rastvorima sumporne kiseline. Na osnovu toga, autori su predložili reakcioni model prema kome se oksidacija halkopirita odigrava preko dva reakciona stupnja:

- I stupanj predstavlja redukciju halkopirita do halkozina (Cu_2S) u prisustvu Fe(II) i Cu(II) jona (reakcija 2.27):



- U II stupnju dolazi do oksidacije halkozina (Cu_2S) do Cu(II) jona i elementarnog sumpora pomoću rastvorenog kiseonika i/ili Fe(III) jona (reakcije 2.28-2.29):



Prema postavljenom modelu [[Hiroyoshi i dr., 1997; 2000](#)] ekstrakcija bakra kontrolisana je redoks potencijalom rastvora i zavisi od koncentracije i Fe(II) i Cu(II) jona u rastvoru.

U ispitivanjima [[Sandstrom i dr., 2005](#)] utvrđeno je da u toku luženja halkopirita dodavanje Fe(II) i Cu(II) jona rastvoru sumporne kiseline ($5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$; $\text{pH}=1,5$; $50 \text{ mmol/dm}^3 \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $50 \text{ mmol/dm}^3 \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, potencijal 420 i 600 mV; veličina čestica $-38+20 \text{ }\mu\text{m}$; temperatura 65°C) dovodi do povećanja brzine oksidacije halkopirita, što je u saglasnosti sa predloženim modelom [Hiroyoshi-a i saradnika \[1997, 2000\]](#). Na potencijalu od 420 mV dolazi do povećanja koncentracije bakra i gvožđa u rastvoru i to sa početne koncentracije od $2,8 \text{ g/dm}^3$ do koncentracije od $6,8 \text{ g/dm}^3$ nakon 24 h. Pozitivan uticaj Cu(II) jona na brzinu oksidacije halkopirita u rastvoru sumporne kiseline utvrđen je i kod drugih autora [[Sequeira i dr., 2008](#)].

Brojna ispitivanja oksidacije halkopirita u sulfatnim sistemima su pokazala da se ovaj mineral efikasno rastvara na potencijalima od 0,4–0,43 V (ZKE) ($1 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, temperatura 90°C) [[Kametani i Aoki, 1985](#)]. Do sličnih zaključaka su došli i [Hiroyoshi i dr. \[1997; 2000\]](#) ispitivanjem oksidacije halkopirita u rastvoru $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ Fe(II)}$ – $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ i $0,01$ – $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ Cu(II)}$. Naime, nađeno je da se optimalni potencijal rastvaranja halkopirita kreće u opsegu od 374 mV do 440 mV (ZKE). Slična zapažanja su potvrđena i kod [Pinches-a i dr. \[2001\]](#). [Ballester i Cordoba \[2005\]](#) su utvrdili da je optimalni potencijal rastvaranja halkopirita u rastvoru Fe(III) –sulfata 400 mV (Ag/AgCl) pri čemu je izdvojeno skoro 90% bakra za vreme luženja od 14 dana.

[Sandstrom i dr. \[2005\]](#) su u rastvoru sumporne kiseline u prisustvu Fe(II) i Cu(II) jona utvrdili da je optimalni potencijal za rastvaranje halkopirita 620 mV (SVE). [Jeevaratnam i dr. \[2005\]](#) smatraju da optimalni redoks potencijal na kome dolazi do maksimalnog izdvajanja bakra iznosi od 750–800 mV (SVE) (rastvor H_2SO_4 , $\text{pH}=1,5$),

temperatura 70⁰C). [Bogdanović i dr. \[2007\]](#) su luženjem halkopirita u rastvoru H₂SO₄ (pH=1) i u oblasti potencijala od 500 do 700 mV (ZKE) utvrdili da se halkopirit neznatno rastvara. Intenzivnije razlaganje halkopirita započinje pri potencijalima većim od 700 mV. Na potencijalu iznad 800 mV (ZKE) i sa povećanjem pH vrednosti (0,5–2,5) raste i brzina oksidacije halkopirita u sumpornoj kiselini. [Koleini i dr. \[2011\]](#) su luženjem halkopirita u rastvoru H₂SO₄+Fe₂SO₄ (pri odnosu pirit:halkopirit = 2:1) na potencijalu od 610 mV (SVE) u toku 24 h izlužili iznad 80% Cu (85°C, 15 g/dm³ H₂SO₄, sadržaj čvrstog 7,8% i početna koncentracija gvožđa 5 g/dm³). Međutim, sa povećanjem redoks potencijala rastvora iznad 800 mV (SVE) brzina rastvaranja halkopirita opada. S druge strane, [Viramontes-Gamboa i dr. \[2007, 2010\]](#) su utvrdili da se aktivno rastvaranje halkopirita u rastvorima sumporne kiseline odigrava na potencijalima ispod 685 mV (SVE), dok se u opsegu potencijala od 685 do 755 mV (SVE) halkopirit može naći i u aktivnom i u pasivnom stanju. Sa porastom potencijala iznad 755 mV (SVE) dolazi do pasiviranja halkopirita.

[Liu i dr. \[2016a\]](#) su tokom elektrohemijskog rastvaranja halkopirita u rastvoru 1 mol/dm³ H₂SO₄ utvrdili da se na potencijalima ispod 500 mV (ZKE) halkopirit nalazi u pasivnom stanju. Transpasivno/pasivno rastvaranje halkopirita primećeno je u opsegu potencijala od 500 do 780 mV (ZKE), dok je aktivno rastvaranje ovog minerala zabeleženo na potencijalima od 780 mV do 900 mV (ZKE). Iznad 900 mV (ZKE) halkopirit se nalazi u pseudopasivnom stanju.

Dostupni literaturni podaci oksidacije halkopirita u sistemu H₂SO₄/Fe₂(SO₄)₃/O₂ ukazuju na to da je halkopirit nereaktivan pri niskim temperaturama i da su postignuta izluženja metala relativno mala. Bez ozbira na dostupnost i nisku cenu, oksidacioni potencijal Fe(III) jona nije u suštini visok ($E^0 = 0,771$ V). Zbog toga su ispitivanja oksidacije halkopirita izvedena sa jačim oksidacionim reagensima, koji zbog viših oksidacionih potencijala (tabela 2.2) mogu efikasnije rastvarati halkopirit. Takođe, u novije vreme, ispitivanja su usmerena i na uticaj polarnih organskih rastvarača na rastvaranje halkopirita u kiseloj sredini o čemu će detaljnije biti reči u poglavlju 2.5.

Tabela 2.2. Vrednost oksido–redukcionih potencijala [Handbook, 2008]

Oksidans	Reakcija	Standardni redukcionni potencijal, E° (V, SVE)
Gvožđe (III) jon	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,771
Bakar(II) jon	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	0,153
Dihromatni jon	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2+} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,232
Hloratni jon	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	1,451
Permanganatni jon	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507
Vodonik-peroksid	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,776
Ozon	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,076
Persulfatni jon	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HSO}_4^-$ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{promoter} \rightarrow 2\text{SO}_4^-$	2,123 2,60

Havlik i Skrobjan [1990] su vršili oksidaciju halkopirita u rastvoru $0,5 \text{ mol/dm}^3$ H_2SO_4 na temperaturi od $4\text{--}75^\circ\text{C}$ u prisustvu ozona. Smatra se da se mehanizam rastvaranja halkopirita u ovakvom sistemu odigrava preko sledeće sumarne reakcije (2.30):



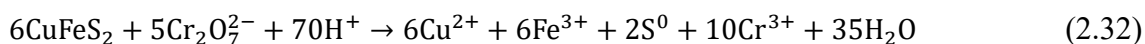
Nađeno je da se u toku 48 h luženja na temperaturi od 22°C ekstrahuje 90% bakra i da nije potrebno zagrevanje rastvora. Kao krajnji produkt oksidacije sulfida javlja se sulfat. Ekstrakcija bakra efikasnija je na nižim temperaturama (20°C), dok se sa porastom temperature efikasnost ekstrakcije smanjuje, što se objašnjava time da se sa porastom temperature smanjuje rastvorljivost ozona u rastvoru. Ukupna brzina procesa određena je difuzijom (difuzija ozona iz rastvora do halkopiritne površine) pri čemu rastvaranje halkopirita sledi paraboličnu kinetiku [Havlik i Skrobjan, 1990].

Luženjem halkopiritne rude u sulfatnim rastvorima u prisustvu ozona ($0,1\text{--}0,5 \text{ mol/dm}^3$ H_2SO_4 ; $0\text{--}0,5 \text{ mol/dm}^3$ Fe^{3+} , $0\text{--}1 \text{ g/h O}_3$) ekstrakcija bakra je povećana sa 1,12% do 16,84% [Carrillo-Pedroza i dr., 2012]. Prisutni Fe(III) joni brzo reaguju sa površinom minerala pri čemu se izdvajaju Cu(II) joni, Fe(II) joni i elementarni sumpor.

Dodavanjem ozona u rastvor stvaraju se uslovi za dalju oksidaciju nastalih Fe(II) jona (reakcija 2.31) pri čemu dolazi do stvaranja Fe(III) joni koji imaju ulogu oksidansa.



Istraživanja oksidacije halkopirita izvedena su i u kiselim rastvorima kalijum i natrijum dihidromata [Antonijević i dr. 1994; Aydogan i dr. 2006; Ucar i dr., 2007]. U ovim rastvorima oksidaciono luženje halkopirita se odigrava saglasno sledećim reakcijama (2.32-2.33) [Murr i Hiskey, 1981], dok se dihidromatni joni redukuju saglasno reakciji (2.34):



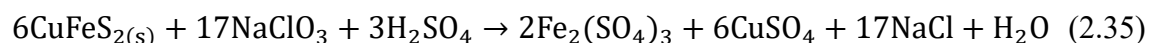
Prilikom luženja halkopirita kalijum dihidromatom u rastvoru sumporne kiseline (0,5 mol/dm³ H₂SO₄+0,05 mol/dm³ K₂Cr₂O₇, temperatura od 25–90°C), Murr i Hiskey [1981] su utvrdili da se proces rastvaranja na temperaturi od 25–60°C dobro opisuje Spenser-Toplijevom jednačinom pri čemu aktivaciona energija procesa iznosi 50 kJ/mol. Na temperaturi iznad 60°C dolazi do promene u mehanizmu rastvaranja halkopirita pri čemu je zastupljena parabolična kinetika i proces rastvaranja se dobro opisuje Ginstling Bronšajnovom jednačinom. Autori smatraju da se promene u ponašanju halkopirita tokom oksidacije mogu tumačiti time da dolazi do promene mehanizma hemisorpcije na površini zrna (hemisorpcija Cr(VI) jona ili HCrO₄⁻ na halkopiritnoj površini). Aydogan i dr. [2006] su utvrdili da se luženjem halkopirita u rastvoru kalijum dihidromata može ekstrahovati 82% bakra u toku 150 min. na temperaturi od 97°C (0,4 mol/dm³ H₂SO₄+0,1 mol/dm³ K₂Cr₂O₇, odnos čvrsto/tečno=10 g/l, veličina čestica -75+45 μm i brzina mešanja 400 min⁻¹). Utvrđeno je da kinetika rastvaranja prati model sažimajućeg jezgra pri čemu je difuzija kroz sloj sumpora stupanj koji limitira brzinu reakcije. Aktivaciona energija procesa rastvaranja iznosi 24 kJ/mol u temperaturnom intervalu od 50–97°C. Približno istu vrednost aktivacione energije od 22,44 kJ/mol u temperaturnom opsegu od 20–90°C odredili su Ucar i dr. [2007]. Za razliku od njih [Antonijević i dr., 1994] su u rastvoru (0,2 mol/dm³ K₂Cr₂O₇, 0,5 mol/dm³ H₂SO₄, 600 min⁻¹, veličina čestica -50+ 40 μm) odredili veću vrednost

energije aktivacije koja se kreće od 48–54 kJ/mol za temperaturni interval od 30–80°C. Brzina luženja kontrolisana je brzinom hemijske reakcije i ne zavisi od koncentracije kalijum dihromata, već samo od koncentracije sumporne kiseline (red reakcije u odnosu na kiselinu iznosi od 0,8–0,92). Oksidacija sulfidnog sumpora se odigrava kroz obrazovanje elementarnog sumpora i sulfata (reakcije 2.32 i 2.33), pri čemu je odnos između ovih oksidacionih oblika nezavisan od temperature. Dodavanje hloridnih jona u koncentracijama od 0,141 mol/dm³, 0,197 mol/dm³ i 0,395 mol/dm³, smanjuje izluženje bakra usled adsorpcije ovih jona na površini zrna, gde zamenjuju adsorbovane jone oksidansa.

Ruiz i Padilla [1998] su ispitivali mogućnost selektivnog luženja bakra iz molibdenitnog koncentrata u rastvoru dihromata (0,25–0,35 mol/dm³ H₂SO₄, 0,05–0,15 mol/dm³ Na₂Cr₂O₇, temperatura 50–100°C). Ostvareno je visoko izluženje bakra pri koncentraciji natrijum-dihromata od 0,1 mol/dm³ i temperaturi bliskoj temperaturi ključanja. Dobijena je vrednost energije aktivacije od 40 kJ/mol za temperaturni opseg od 50–100°C i utvrđeno je da je brzina procesa limitirana brzinom difuzije kroz porozni sloj produkata.

Luženjem halkopirita natrijum–dihromatom u rastvoru perhlorne kiseline koje je takođe ispitivano [Antonijević, 1995], utvrđeno je da u temperaturnom intervalu od 60–90°C reakcija rastvaranja halkopirita jeste kontrolisana hemijskom reakcijom što potvrđuje i dobijena vrednost energije aktivacije od 77 kJ/mol.

Pored navedenih istraživanja, oksidacija halkopirita izvedena je i u prisustvu hloratnog jona i persulfatnog jona [Kariuki i dr., 2009; Dakubo i dr., 2012]. Utvrđeno je da se rastvaranjem halkopirita skoro sav bakar iz 2 g halkopiritnog koncentrata može izlužiti u 30 ml rastvora (70 g/dm³ NaClO₃ i 10 g/dm³ H₂SO₄) u toku 2 h na temperaturi od 165°C [Kariuki i dr., 2009]. Oksidacija halkopirita odigrava se preko sledeće reakcije (2.35):



Dakubo i dr. [2012] su koristili natrijum persulfat kao oksidans tokom ispitivanja oksidacije halkopiritnog koncentrata i rude u rastvoru H₂SO₄ (pH=2). Utvrđeno je da na oksidaciju halkopirita značajan uticaj ima krupnoća čestica i da finije

usitnjene čestice koncentrata (24 μm) bolje luže pri čemu se izlužuje do 70% Cu, dok se pri luženju krupnijih čestica (125 μm) izluženje bakra kreće oko 25%. Luženjem halkopiritne rude u prisustvu persulfata ($\text{pH} = 2$, $10 \text{ g/dm}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, klasa krupnoće – 53+38 μm) određena je vrednost energije aktivacije od 41 kJ/mol u temperaturnom intervalu od 23–45°C što ukazuje da je proces luženja hemijski kontrolisan.

Pored ispitivanja sa pomenutim oksidacionim agensima, značajno je navesti da je u procesu luženja halkopirita izučavan i uticaj prethodnog ultrafinog mlevenja [Palaniandy, 2015; Mohammadabad i dr., 2016], uticaj jona srebra [Hiroyoshi i dr., 2002; Cordoba i dr., 2009; Nazari i dr., 2011, 2012], galvanskih interakcija [Cruz i dr., 2005] i dr., a sve u cilju ubrzanja kinetike oksidacije i postizanja efikasnije ekstrakcije bakra.

Na primer, koristeći prednost galvanskih interakcija između pirita i halkopirita, razvijena je tehnologija za luženje bakra iz koncentrata (Galvanox™ proces) na Univerzitetu Kolumbija [Dixon i dr., 2008]. Poznato je da kada se poluprovodni minerali koji poseduju različite potencijale mirovanja nađu u kontaktu, dolazi do iniciranja galvanskih interakcija [Cruz i dr., 2005]. Rezultat galvanskih interakcija jeste promena brzina anodnih i katodnih polu-reakcija koje se odigravaju na površini svakog minerala. Razlika u potencijalima mirovanja između minerala predstavlja jačinu odvijanja galvanskog procesa. Ponašanje minerala sličnog hemijskog sastava ali sa različitim lokacija, objašnjava se pomoću galvanskog efekta jer njihov mineraloški sastav značajno utiče na proces luženja. Usled heterogenosti, na granici dodira površina-elektrolit sa oksidansom, koje nastaju pre svega usled deformacije kristalne rešetke i prisutnih nečistoća, dolazi do pojave galvanskih spregova. Pri tome se na jednoj istoj površini vrši redukcija oksidansa uz istovremeno rastvaranje sulfida do metalnog katjona i sumpornih formi [Holmes i Crundwell, 1995].

Galvanox™ proces se zasniva na galvanskim interakcijama između pirita i halkopirita kako bi se obezbedila brza i kompletna oksidacija halkopirita u kiselom rastvoru Fe(III)-sulfata pri atmosferskim uslovima luženja, bez potrebe za prethodnim korišćenjem bakterija, ultrafinog mlevenja, hlorida, nitrata ili površinski aktivnih jedinjenja. Potpuno izdvajanje bakra u Galvanox™ procesu se može postići znatno brže u odnosu na druge sulfatne procese luženja. Brzina rastvaranja halkopirita značajno

raste u oblasti redoks potencijala od 425 do 470 mV u prisustvu pirita [Dixon i dr., 2008].

U cilju poboljšanja pomenutog Galvanox™ procesa, Nazari i dr. [2011, 2012] ispitivali su uticaj pirita prethodno tretiranog u rastvoru srebra nitrata na mehanizam i kinetiku rastvaranja halkopirita u kiselim rastvorima Fe(III)–sulfata. Pirit se tretira pomoću srebra iz razloga što se pokazalo da nemaju svi ispitani uzorci pirita isto katalitičko dejstvo na rastvaranje halkopirita. U prisustvu pirita, mali deo prisutnog srebra se rastvara i reaguje sa elementarnim sumporom koji se stvara oko čestice halkopirita pri čemu formira sloj srebra (I) sulfida. Sadržaj srebra u sloju srebra (I) sulfida jako je mali, međutim, provodnost nastalog sloja je dovoljno velika što omogućava transfer elektrona sa halkopiritne do piritne površine. Na samoj površini pirita se odigrava redukcija Fe(III) jona. Joni srebra na taj način povećavaju katalitičke osobine pirita i shodno tome, i brzinu redukcije Fe(III) jona na piritnoj površini koja je veća u odnosu na brzinu redukcije Fe(III) na površini netretiranog pirita srebrom. Još jedna značajna uloga srebra u ovom procesu jeste u tome što smanjuje otpornost samog sloja sumpora i obezbeđuje bolji kontakt između pirita i halkopirita. Pokazano je da u Galvanox™ procesu dodavanje 50 g Ag/t FeS₂ utiče na značajno povećanje brzine rastvaranja halkopirita. Autori su našli da je 60 mg Ag/kg Cu dovoljno za potpunu ekstrakciju bakra u toku 10 h luženja. Očigledno je da prisustvo jona srebra doprinosi povećanju brzine rastvaranja halkopirita što su potvrdili i drugi istraživači [Price i Warren, 1986; Hiroyoshi i dr., 2002; Cordoba i dr., 2009].

Iz dostupnih literaturnih podataka o oksidaciji halkopirita u sulfatnim rastvorima može se zaključiti da su postignuta izluženja bakra različita za iste ili bliske eksperimentalne uslove. Objašnjenje se može tražiti u primeni različitih oksidanasa i različitoj krupnoći čestica halkopirita kao i temperaturama na kojima se vrši luženje, jer se, generalno, sa jačim oksidacionim sredstvom, finijim klasama i na povišenim temperaturama može očekivati efikasnije izluženje bakra. S tim u vezi, nađene su različite vrednosti energije aktivacije tokom ispitivanja oksidacije halkopirita u sulfatnim rastvorima kako je prikazano u tabeli 2.3.

Tabela 2.3. Vrednosti aktivacione energije luženja halkopirita u sulfatnoj sredini

Uzorak halkopirita	Rastvor	Temperatura °C	Energija aktivacije, kJ/mol	Proces koji određuje brzinu reakcije	Literatura
<i>koncentrat</i>	H ₂ SO ₄ -Fe ₂ (SO ₄) ₃	60 – 90	83,7	elektrohemijska kontrola	Munoz i dr. [1979]
<i>koncentrat</i>	H ₂ SO ₄ -Fe ₂ (SO ₄) ₃	45 – 100	75	difuziona kontrola	Dutrizac [1981]
<i>kristal</i>	H ₂ SO ₄ -Fe ₂ (SO ₄) ₃	50 – 78	88	hemijska kontrola	Hirato i dr. [1987b]
			u prisustvu Fe(III)		
			21±5 83±10 (preko Cu)	mešovita kontrola hemijska kontrola	Kaplun i dr. [2011]
			76±10 (preko Fe)		
			u odsustvu Fe(III)		
			80±10 (preko Cu) 84±10 (preko Fe)	hemijska kontrola	
<i>kristal</i>	H ₂ SO ₄ -Fe ₂ (SO ₄) ₃	50-90	76,5 79,5	-	Al-Harashsheh i dr. [2005]
<i>ruda</i>	H ₂ SO ₄ -Na ₂ S ₂ O ₈	23-45	41		Dakubo i dr. [2012]
<i>koncentrat</i>	H ₂ SO ₄ -NaCl-O ₂	85–100	76	-	Padilla i dr. [2003]
<i>koncentrat</i>	H ₂ SO ₄ -O ₂	125–150	93,5	hemijska kontrola	Padilla i dr. [2008]
<i>koncentrat</i>	H ₂ SO ₄ -K ₂ Cr ₂ O ₇	30 – 80	48 – 54	hemijska kontrola	Antonijević i dr. [1994]
<i>prirodni uzorak</i>	H ₂ SO ₄ -K ₂ Cr ₂ O ₇	25–60	50	hemijska kontrola	Murr i Hiskey [1981]
<i>koncentrat</i>	H ₂ SO ₄ -H ₂ O ₂	25 –50	60	hemijska kontrola	Antonijević i dr. [2004]
<i>koncentrat</i>	H ₂ SO ₄ -H ₂ O ₂	30–80	39	hemijska kontrola	Adebayo i dr. [2003]
<i>prirodni uzorak</i>	H ₂ SO ₄ -H ₂ O ₂ -etilen glikol	25–75	30	hemijska kontrola	Mahajan i dr. [2007]
<i>koncentrat</i>	H ₂ SO ₄ -CuCl ₂	55 – 90	24,4 – 29,4	difuziona kontrola	Sequeira i dr. [2008]
<i>kristal</i>	H ₂ SO ₄	35 – 68	130,70	mešovita kontrola	Cordoba i dr. [2008]
<i>koncentrat</i>	H ₂ SO ₄	48 – 85	78	hemijska kontrola	Koleini i dr. [2010]

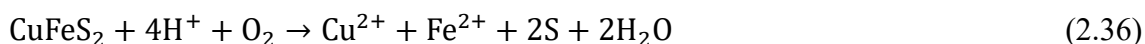
2.3. Luženje halkopirita u sulfatno-hloridnoj sredini

Luženje halkopirita je ispitivano i u mešovitim sulfatno–hloridnim rastvorima. Prednost ovakvog sistema sastoji u tome što u toku luženja dolazi do stvaranja znatno poroznijeg sloja sumpora, čime se smanjuje pasivizacija minerala. U ovakvim

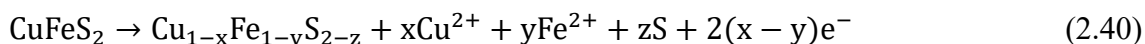
sistemima postignuta su visoka izluženja bakra. Na primer, [Carneiro i Leao \[2007\]](#) su utvrdili da ekstrakcija bakra iz halkopiritnog koncentrata (krupnoća čestica $d_{50}=5,5 \mu\text{m}$) raste od 45% (bez NaCl) do 91% u rastvoru $2 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}-50 \text{ g/dm}^3 \text{ Fe(III)}$ pri $\text{pH}=0,15$ i temperaturi od 95°C .

Luženjem koncentrata halkopirita na atmosferskom pritisku ($0,2 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$, krupnoća čestica $12,3 \mu\text{m}$, temperatura 100°C , 3 g halkopiritnog koncentrata, protok kiseonika od 3 l/min) utvrđeno je da se 90% bakra ekstrahuje za 180 min [[Ruiz i dr., 2011](#)]. U rastvorima koji sadrže hloridne jone ($17,7 \text{ g/dm}^3 \text{ Cl}^-$) halkopirit se brzo rastvara, dok je u rastvorima bez prisustva hlorida luženje bilo sporo. Luženje u atmosferi azot–kiseonik (21% prisutnog kiseonika) dovodi do značajnog smanjenja brzine rastvaranja u poređenju sa 100% prisutnog kiseonika u rastvoru. Razlog ovome se nalazi u sporijoj oksidaciji Fe(II) i Cu(II) jona u lužnom rastvoru usled smanjenog sadržaja kiseonika u rastvoru (21%). Dodatak $0,02 \text{ mol/dm}^3 \text{ Fe(III)}$ jona u sistem dovodi do značajnog povećanja potencijala rastvora, što negativno utiče na brzinu rastvaranja halkopirita. Rastvaranje halkopirita u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaCl-O}_2$ zavisi od temperature pri čemu je kinetika procesa rastvaranja najbolje opisana Spenser–Toplijevom jednačinom. Određena je energija aktivacije od $91,2 \text{ kJ/mol}$ u temperaturnom opsegu od $80\text{--}100^\circ\text{C}$.

I drugi autori [[Lu i dr., 2000a](#)] su u uslovima atmosferskog pritiska ostvarili visoka izluženja bakra u toku luženja halkopiritnog koncentrata u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$ ($0,8 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, $0,5\text{--}2 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$, $d_{50}=4 \mu\text{m}$ i $15 \mu\text{m}$, brzina mešanja $200\text{--}1000 \text{ min}^{-1}$, temperatura $60\text{--}95^\circ\text{C}$) Na pritisku kiseonika od 1 atm. ekstrahuje se 86% bakra za 6 h, dok se 97% bakra ekstrahuje u toku 9 h ($d_{50}=15,1 \mu\text{m}$; $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$; $\text{pH} < 0,8$; 95°C). Hemizam rastvaranja halkopirita u ovakvom sistemu se može prikazati preko reakcija (2.36–2.39):



Iz prikazanog mehanizma može se videti da se Fe(II) joni, nastali kao proizvod oksidacije halkopirita (reakcija 2.36), oksidišu kiseonikom (reakcija 2.38) dok se kiseonik redukuje prema reakciji (2.37) ukoliko u rastvoru nisu prisutni Fe(II) joni. Fe(III) se mnogo lakše redukuje do Fe(II) nego što se Cu(II) redukuje do Cu(I) (posledica višeg oksido redukcionog potencijala Fe(III) od 0,771 V ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) u odnosu na potencijal od 0,153 V ($\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$). Potvrđeno je da prisustvo hloridnih jona u rastvoru dovodi do formiranja poroznog sloja sumpora koji omogućava difuziju reaktanata kroz film sumpora do reakcione površine. Prisustvo hloridnih jona u ovakvim mešovitim sistemima može da spreči hidrolizu Fe(III) jona i pozitivno utiče na smanjenje pasivizacije. U daljem istraživanju [Lu i dr., 2000b] u mešovitom sulfatno–hloridnom rastvoru ($0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$, $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, temperatura 20°C i 70°C) primenom elektrohemijskih tehnika (ciklična voltometrija), pokazano je da gustina struje na početku merenja naglo opada sa vremenom i u prisustvu i u odsustvu hloridnih jona. Smatra se da na početku reakcije dolazi do početnog otpuštanja jona gvožđa i bakra iz halkopiritne rešetke i obrazovanja pasivnog filma na površini elektrode koji inhibira dalje rastvaranje. Nakon kraćeg vremena, struje se ne menjaju mnogo sa vremenom, što ukazuje da dolazi do ravnomernog rastvaranja minerala. Međutim, dobijene vrednosti gustine struje u prisustvu hloridnih jona su oko sedam puta veće nego gustine struje kad u rastvoru nisu prisutni Cl^- joni. Anodnim rastvaranjem halkopirita na niskim nadnaponima, dolazi do stvaranja jedinjenja, $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$, prema reakciji (2.40), gde je $y > x$.



Utvrđeno je da koncentracija Cl^- jona iznad $0,5 \text{ mol/dm}^3$ ne utiče na izluženje bakra [Lu i dr., 2000a]. Ovo je u saglasnosti sa rezultatima koje su postigli Ruiz i dr. [2011]. S druge strane, Carneiro i Leao [2007] su utvrdili da dodatak hloridnih jona (NaCl) u koncentraciji do 1 mol/dm^3 utiče na povećanje brzine rastvaranja halkopirita.

Prisustvo hloridnih jona, temperatura i vreme luženja predstavljaju značajne parametre u procesu ekstrakcije bakra, dok vrlo malo utiču na ekstrakciju gvožđa [Padilla i dr., 2003]. U istraživanjima oksidacije prethodno sulfidiziranog koncentrata halkopirita u rastvoru $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--NaCl}$ u prisustvu kiseonika ($0\text{--}0,6 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, $0\text{--}1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$, veličina čestica $-53 + 45 \mu\text{m}$, temperatura $80\text{--}100^\circ\text{C}$) pokazano je da ne

dolazi do stvaranja sloja elementarnog sumpora kao pasivizacionog sloja. Kinetika rastvaranja se može prikazati preko jednačine $1-(1-0,45 X)^{1/3} = kt$, dok je aktivaciona energija procesa rastvaranja u temperaturnom opsegu od 85–100°C iznosila 76 kJ/mol [Padilla i dr., 2003].

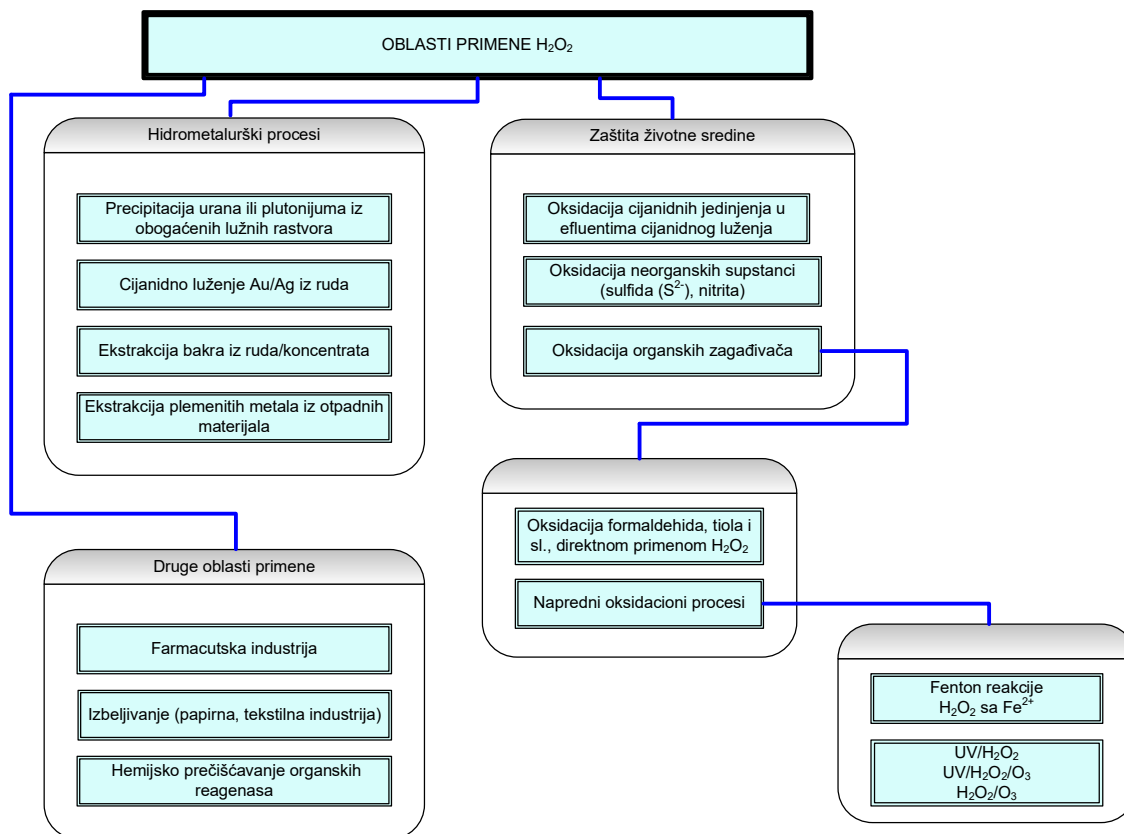
Veloso i dr. [2016] su ispitivali kinetiku rastvaranja halkopirita u rastvoru sumporne kiseline i natrijum hlorida u prisustvu Fe(II) i Cu(II) jona. Dobijeni rezultati su pokazali da se halkopirit brže rastvara u rastvoru 1 mol/dm³ H₂SO₄–2 mol/dm³ NaCl–0,5 mol/dm³ Cu(II) nego u rastvoru 1 mol/dm³ H₂SO₄–2 mol/dm³ NaCl–1,5 mol/dm³ Fe(III). Dobijene vrednosti energije aktivacije u temperaturnom opsegu od 70–90° iznose 66,6 kJ/mol (sa 0,5 mol/dm³ Cu(II)) i 66,8 kJ/mol (sa 1 mol/dm³ Fe(III)) što ukazuje da je proces rastvaranja u obe sredine pod hemijskom kontrolom.

2.4. Pregled najznačajnijih istraživanja o luženju halkopirita u prisustvu vodonik–peroksida

Vodonik–peroksid predstavlja važno hemijsko jedinjenje koje ima široku primenu u različitim oblastima [Kertalli i dr., 2016; He i dr., 2016; Li i dr., 2017a; Yazici, 2017] kao što se može videti na slici 2.1.

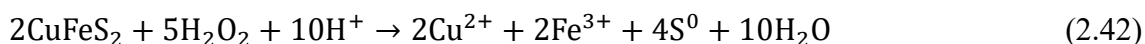
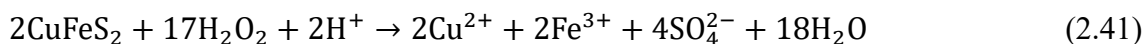
Na povišenoj temperaturi ili u prisustvu katalizatora (MnO₂, plemeniti metali) vodonik–peroksid je jako nestabilan, pri čemu kao produkti razlaganja nastaju samo kiseonik i voda što ga svrstava u red zelenih-ekoloških reagenasa [Jones, 1999].

U procesima rastvaranja minerala razlaganje peroksida može biti katalizovano jonima metala, mineralnim česticama kao i prisutnim hemijskim nečistoćama. Usled brzog egzotermnog razlaganja vodonik–peroksida, nastali aktivni kiseonik ne može biti dovoljan za oksidaciju sulfidnih minerala u otvorenom sistemu luženja. U cilju smanjenja njegove brze katalitičke razgradnje, u procesima luženja dodaju se pojedini stabilizatori, kao što su fosforna kiselina, acetatna kiselina i polarni organski rastvarači [Turan i dr., 2017; Solis-Marcial i Lapidus, 2013; Ruiz-Sánchez i Lapidus, 2017, Oh i dr., 2018].



Slika 2.1. Oblasti primene vodonik-peroksida [adaptirano prema (Yazici, 2017)]

Visoki oksido-reducioni potencijal peroksida (1,77 V, SVE) uslovio je da se ovaj reagens koristi u oksidaciji gotovo svih sulfidnih minerala. Kada je reč o oksidaciji halkopirita vodonik-peroksidom, najveći deo dostupnih literaturnih izvora govori o tome da je peroksid najviše primenjen u kombinaciji sa sumpornom kiselinom. Rastvaranje halkopirita vodonik-peroksidom u kiseloj sredini se zasniva na sledećim reakcijama (2.41–2.42) [Antonijević i dr., 2004].



Iz prikazanog hemizma rastvaranja halkopirita, može se zapaziti da se deo sulfidnog sumpora transformiše do sulfata (reakcija 2.41), dok prema reakciji (2.42) sulfidni sumpor oksidiše do elementarnog oblika.

Oksidaciona sposobnost vodonik-peroksida u kiseloj sredini zasniva se na sledećoj reakciji redukcije (2.43):



U veoma razblaženim rastvorima, vodonik-peroksid disosuje do reaktivnih radikala prema reakciji (2.44):



Nastali radikal peroksida ($\text{HO}_{2(\text{aq})}^-$) reaguje sa sulfidnim jonom prema reakciji (2.45) pri čemu se oslobađa elementarni sumpor, dok joni bakra reaguju sa sulfatom prema reakciji (2.46):



Opšta zapažanja u ostvarenim rezultatima oksidacije halkopirita u prisustvu vodonik–peroksida ukazuju da se sa povećanjem koncentracije peroksida povećava i brzina reakcije u rastvorima sumporne kiseline [Adebayo i dr., 2003; Antonijević i dr., 2004, Olubambi i Potgieter, 2009].

Adebayo i dr. [2003] su ispitivali kinetiku oksidacije halkopirita vodonik–peroksidom (0,1–6 mol/dm³ H₂SO₄; 10–30% H₂O₂; temperatura 303–353 K; brzina mešanja 300, 400 i 700 min⁻¹; veličina čestica 100, 150, 200 i 300 μm). Utvrđeno je da brzina mešanja (iznad 400 min⁻¹) ima negativan uticaj na brzinu oksidacije jer povećava razlaganje vodonik–peroksida tako da autori preporučuju da se u sistem ne uvodi mehaničko mešanje. Mešanje rastvora dovodi do bržeg razlaganja peroksida što povećava obrazovanje molekulskog kiseonika i njegovu adsorpciju na površini minerala, čime se kontakt između minerala i vodonik–peroksida smanjuje. Određen je red reakcije u odnosu na koncentraciju sumporne kiseline i isti iznosi 0,77 dok red reakcije u odnosu na vodonik–peroksid iznosi 1,45. Utvrđeno je da postoji linearna zavisnost između konstante brzine reakcije i inverznog prečnika čestica tako da kinetika rastvaranja prati model neproreagovalog jezgra pri čemu je hemijska reakcija na površini limitirajući stupanj.

Pozitivan uticaj koncentracije vodonik–peroksida i koncentracije sumporne kiseline na oksidaciju halkopirita potvrdili su i Antonijević i dr. [2004] u svojim

ispitivanjima. Autori su našli da porast koncentracije vodonik-peroksida ($0,1-5,0 \text{ mol/dm}^3$) značajno utiče na povećanje brzine oksidacije halkopirita u rastvoru sumporne kiseline ($2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, temperatura 40°C ; klasa krupnoće $-0,063+0,053 \text{ mm}$; vreme luženja 180 min). Nakon linearizacije kinetičkih krivih i određivanja konstante brzine reakcije, određen je red reakcije u odnosu na koncentraciju sumporne kiseline od 0,3 ($0,5-3 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$). Takođe, određen je i red reakcije u odnosu na koncentraciju vodonik-peroksida i isti iznosi približno 1. Na osnovu detektovanih mineralnih faza na difraktogramima čvrstih ostataka nakon luženja, autori smatraju da je dominantna reakcija luženja reakcija (2.41). Pored toga, deo sulfidnog sumpora se transformiše do elementarnog oblika prema reakciji (2.42).

Dobijena vrednost energije aktivacije u sistemu sumporna kiselina – vodonik-peroksid od 39 kJ/mol [Adebayo i dr., 2003] ukazuje da se radi o procesu rastvaranja koji je pod hemijskom kontrolom. U ispitivanjima [Antonijević i dr., 2004] dobijena je veća energija aktivacije koja iznosi 60 kJ/mol i autori ukazuju da proces oksidacije pod hemijskom kontrolom (utvrđena je linearna zavisnost između konstante brzine reakcije i inverznog prečnika čestica što podržava činjenicu da je hemijska reakcija na površini limitirajući stupanj).

Osim luženja na pomenutim temperaturama ($30-80^\circ\text{C}$), vodonik-peroksid je primenjen i u luženju halkopirita u autoklavu, u uslovima povišene temperature i pritiska [Turan i Altundogan, 2013]. U zatvorenom sistemu luženja, kiseonik koji nastaje razlaganjem vodonik-peroksida, može da obezbedi i visok oksidacioni potencijal i visok pritisak. Nađeno je da se $76\% \text{ Cu}$ i $9\% \text{ Fe}$ može izlužiti iz halkopiritnog koncentrata ($2,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, $2,3 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$, temperatura 78°C , vreme luženja 24 min., brzina mešanja 630 min^{-1} , klasa krupnoće $-74+0 \text{ }\mu\text{m}$).

Agacayak i dr. [2014] su ispitivali hemijsko luženje halkopirita na temperaturi od $30-70^\circ\text{C}$ u čistom rastvoru H_2O_2 . Utvrđeno je da ekstrakcija bakra raste sa porastom temperature tokom početnog perioda luženja, a da nakon toga dolazi do smanjenja brzine reakcije usled dekompozicije peroksida. Luženjem sitnijih klasa krupnoće postižu se veća izluženja bakra. Pri optimalnim uslovima luženja ($3 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$, 40°C , krupnoća čestica $-75+53 \text{ }\mu\text{m}$, vreme luženja 240 minuta, bez agitacije) postiže se izluženje od $99\% \text{ Cu}$. Sa povećanjem reakcione temperature (iznad 60°C) odigrava se

brža dekompozicija vodonik–peroksida što je u saglasnosti i sa rezultatima drugih istraživanja [Antonijević i dr., 2004; Mahajan i dr., 2007].

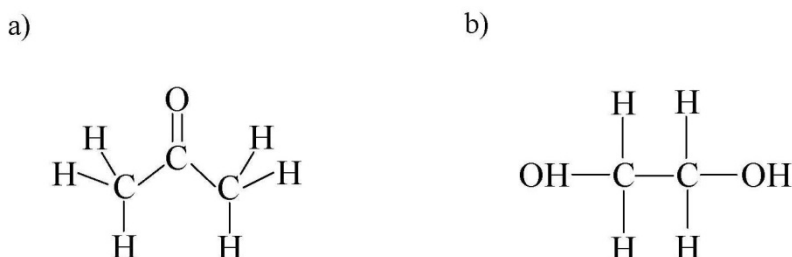
2.5. Luženje halkopirita u prisustvu organskih rastvarača

Halkopirit je u procesu luženja jedan od najteže rastvornih sulfidnih minerala. Na osnovu literaturnih podataka koji opisuju oksidaciju halkopirita u kiseloj sredini, može se generalno reći da se brzina luženja halkopirita usporava usled formiranja sloja produkata koji se mogu ponašati kao barijera daljem rastvaranju, odnosno dovesti do pojave pasivacije površine. U tom smislu, dati su brojni predlozi o vrsti nastalih proizvoda koji utiču na fenomen pasivacije među kojima se najčešće pominje sloj elementarnog sumpora, polisulfidi sa deficitom jona metala, jedinjenja gvožđa [Hackl i dr., 1995; Klauber i dr., 2001; Sandstrom i dr., 2005; Harmer i dr., 2006, Klauber, 2008; Watling, 2013; Debernardi i Carlesi, 2013; Crundwell, 2015; Li i dr., 2017b; Turan i dr., 2018]. Stvaranje pasivnog sloja na površini minerala ometa kontakt između minerala i rastvora za luženje i dovodi do smanjenja ekstrakcije metala. Zbog toga je iznalaženje novih načina za poboljšanje brzine rastvaranja i efikasniju ekstrakciju metala iz halkopirita i dalje aktuelna tema. Shodno tome, poslednjih godina velika pažnja u naučnoj literaturi iz oblasti luženja kako sulfidnih tako i oksidnih minerala posvećena je ispitivanju uticaja organskih jedinjenja na mehanizam i kinetiku oksidacije [Jana i dr., 1995; Momade i Momade, 1999a; 1999b; Solis-Marcial i Lapidus, 2014a, 2014b; Ruiz–Sánchez i Lapidus, 2017].

2.5.1. Luženje u prisustvu acetona i etilen–glikola

U procesu luženja vodonik–peroksid je veoma nestabilno jedinjenje i brzo se razlaže na kiseonik i vodu [Antonijević i dr., 1997; Olubambi i Potgieter, 2009; Agacayak i dr. 2014]. Brzina razlaganja peroksida zavisi od njegove koncentracije, od temperature, kao i od prisustva hemijskih nečistoća. U cilju smanjenja razlaganja vodonik–peroksida, u procesu luženja dodaju se stabilizatori kao što su fosforna kiselina, sirćetna kiselina i polarni organski rastvarači [Turan i dr., 2017, Solis–Marcial i Lapidus, 2013; Ruiz–Sánchez i Lapidus, 2017]. Nedavno su Solis–Marcial i Lapidus

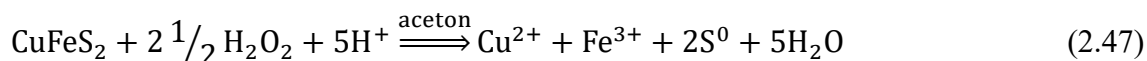
[2013] pokazali da se dodavanjem acetona i etilen-glikola u rastvorima sumporne kiseline ostvaruje značajno izluženje bakra iz halkopirita pri atmosferskim uslovima luženja. Strukture primenjenih rastvarača (acetona i etilen-glikola) prikazane su na slici 2.2. Kao oksidansi u procesu luženja primenjeni su vodonik-peroksid i bakar(II) sulfat. Ispitivan je uticaj temperature, uticaj koncentracije kiseline i uticaj koncentracije organskih rastvarača i oksidanasa na luženje halkopirita.



Slika 2.2. *Struktura: a) acetona, b) etilen-glikola*

Dobijeni rezultati ispitivanja u rastvoru $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{O}$ (10-40% vol. $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$; $0,68 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$; $1,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$; srednja krupnoća čestica $165 \mu\text{m}$; temperatura 25°C) pokazuju da sa porastom udela acetona u rastvoru do 30% vol. raste i ekstrakcija bakra. Utvrđeno je da temperatura značajno utiče na proces rastvaranja u rastvoru $140 \text{ ml } 1,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, $60 \text{ ml } \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ i $0,9 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$, pri čemu se na 25°C bakar izlužuje sporo, ali kontinuirano, dok je na višim temperaturama (40°C i 50°C) ekstrakcija bakra brza na početku reakcije, ali već nakon 60 minuta reakcije dolazi do formiranja platoa na krivama rastvaranja, odnosno dolazi do pasivacije površine. Na 40°C izlužuje se 30% Cu dok se na 50°C izlužuje 40% Cu. Ova pojava može se pripisati gubitku oksidansa, koji je relativno nestabilan, posebno na višim temperaturama. Ispitivanjem uticaja koncentracije vodonik-peroksida ($0,7\text{--}2,8 \text{ mol/dm}^3$) u rastvoru $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}\text{--}2,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ (30:70% vol.) primećeno je da se tokom prvog sata luženja, kinetika procesa ubrzava sa povećanjem koncentracije peroksida do $2,8 \text{ mol/dm}^3$, što se dovodi u vezi sa porastom potencijala rastvora. Međutim, nakon 1 h luženja, tendencija porasta ekstrakcije bakra u funkciji vremena nije toliko izražena, naročito pri najvišoj ispitanoj koncentraciji peroksida ($2,8 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$), gde se rastvaranje naglo zaustavlja. Ovo ponašanje halkopirita se razlikuje u odnosu na ponašanje prilikom luženja pri nižim koncentracijama peroksida gde je uočeno da ekstrakcija bakra i dalje raste nakon 1 h luženja. Posle 2 h luženja,

ekstrakcija bakra u rastvoru $2,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ ne pokazuje trend porasta dok se za dve niže koncentracije peroksida ($0,7 \text{ mol/dm}^3$ i $1,4 \text{ mol/dm}^3$), proces rastvaranja nastavlja. Ovakvo ponašanje halkopirita je najverovatnije posledica brzog razlaganja vodonik-peroksida pri visokim koncentracijama [Antonijević i dr., 1997, Adebayo i dr., 2003]. Smatra se da je povećanje potencijala rastvora najverovatnije posledica reakcije vodonik-peroksida sa jonima bakra uz generisanje hidroksil radikala, $\cdot\text{OH}$, prema Fentonovoj reakciji [Urbanski i Beresvicz, 2000]. Međutim, sa porastom potencijala rastvora reakcija nastalog jakog oksidansa sa acetonom je neizbežna, što zatim uzrokuje brzo smanjenje potencijala [Stefan i dr., 1996]. Kada je aceton u potpunosti mineralizovan (potvrđeno smanjenjem zapremine rastvora u eksperimentima) najverovatno je da dolazi do pasivacije površine. XRD analizom lužnih ostataka nakon luženja u rastvoru $2,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ – $2,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ utvrđeno je postojanje neizreagovalog halkopirita, sfalerita, olovo sulfata i elementarnog sumpora. Autori su predložili sledeću reakciju oksidacije halkopirita u prisustvu acetona (reakcija 2.47):



Ispitivanja u drugom sistemu, sumporna kiselina+vodonik-peroksid+etilen-glikol, pokazala su da se halkopirit ponaša slično kao u prethodno ispitanom sistemu sa acetonom. Sa povećanjem koncentracije peroksida ($0,7$ - $2,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$) ubrzava se odvijanje reakcije u inicijalnom periodu luženja, dok koncentracija sumporne kiseline $\geq 1,0 \text{ mol/dm}^3$ nema uticaja na izluženje bakra. Na kraju, ispitan je uticaj bakar(II)–sulfata u rastvoru sumporna kiselina – aceton ($140 \text{ ml } 2,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, $60 \text{ ml } \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, $30 \text{ ml } \text{H}_2\text{O}$, 50°C). Sa porastom koncentracije CuSO_4 ($0,1$ - $0,3 \text{ mol/dm}^3$) pokazano je da raste i izluženje bakra, ali već nakon 1 h luženja izluženje bakra opada za najnižu i najvišu ispitanu koncentraciju bakar(II)–sulfata. Međutim, za koncentraciju CuSO_4 ($0,2 \text{ mol/dm}^3$) izluženje bakra raste i nakon 1 h luženja (maksimalno izluženje od $77\% \text{ Cu}$). Ovakvo ponašanje je najverovatnije posledica oksidacionog razaranja acetona uslovljena redoks parom Cu(II)/Cu(I) . Sledi da bez acetona u sistemu i redoks par Cu(II)/Cu(I) nestaje i reakcija luženja prestaje. Slični rezultati su dobijeni i kada je umesto acetona primenjen etilen-glikol u rastvoru sa CuSO_4 . Poznato je CuSO_4 pokazuje određenu aktivnost u prisustvu liganda koji su sposobni da ga kompleksiraju u obliku Cu(I) jona [Parker i dr., 1975]. Autori smatraju da poboljšanje kinetike

oksidacije halkopirita najverovatnije nastaje usled smanjenja pasivacije površine nestehiometrijskim jedinjenjima za koje je poznato da negativno utiču na proces luženja u čistim vodenim rastvorima kao i usled veće stabilnosti Cu(I) jona u organskim rastvaračima.

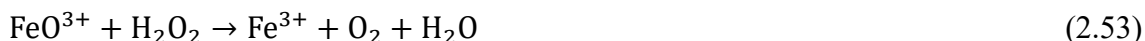
Uticao dodavanja etilen-glikola na luženje koncentrata halkopirita u kiselom sistemu H₂SO₄-H₂O₂ ispitali su i [Ruiz-Sánchez i Lapidus \[2017\]](#). U tu svrhu, koncentrat halkopirita lužen je na temperaturi od 20°C i na atmosferskom pritisku (79 kPa). Rezultati ispitivanja su pokazali da u odsustvu etilen-glikola dolazi do razlaganja vodonik-peroksida (razlaže se oko 99% peroksida nakon 24 h) i da je ovo razlaganje katalizovano jonima Fe²⁺, Fe³⁺ i Cu²⁺ (Fenton reagensi) koji su u rastvoru prisutni kao posledica samog procesa rastvaranja minerala. Smatra se da hidroksil radikali, koji nastaju kao proizvodi u Fentonovim reakcijama¹, dovode do pojave dekompozicije peroksida. Nakon 24 h luženja, ekstrakcija bakra i gvožđa prestaje, pri čemu se ekstrahuje 44% Cu i 37% Fe. Prema mehanizmu koji je predložen u literaturi [[Kremer, 1962, 2006](#)], vodonik-peroksid reaguje sa prisutnim Fe(III) jonima u rastvoru, prema sledećim reakcijama:



U prisustvu Cu(II) jona ubrzava se razaranje kompleksa Fe³⁺HO₂⁻ što ubrzava razlaganje peroksida na kiseonik i vodu:



¹ Fentonov reagens predstavlja smešu vodonik-peroksida i soli gvožđa (II). Značajna prednost Fentonovog reagensa je mogućnost degradacije velikog broja organskih zagađivača. U reakciji katalizovane razgradnje vodonik-peroksida dolazi do formiranja hidroksil radikala koji imaju viši redoks potencijal od vodonik-peroksida. Osim soli gvožđa (II) otkriveno je da i soli drugih metala (Cu²⁺, Ti³⁺, Cr³⁺...) imaju oksidacione sposobnosti Fentonovog reagensa u prisustvu vodonik-peroksida [Goldstein, S., Meyerstein, D., Czapski, G., 1993. The Fenton reagents, *Free Radical Biology and Medicine* 15, 435-445; Heckert, E.G., Seal, S., Self, W.T., 2008. Fenton-like reaction catalyzed by the rare earth inner transition metal cerium. *Environmental Science and Technology* 42, 5014–5019; Bokare, A.D., Choi, W., 2014. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials* 275, 121–135].

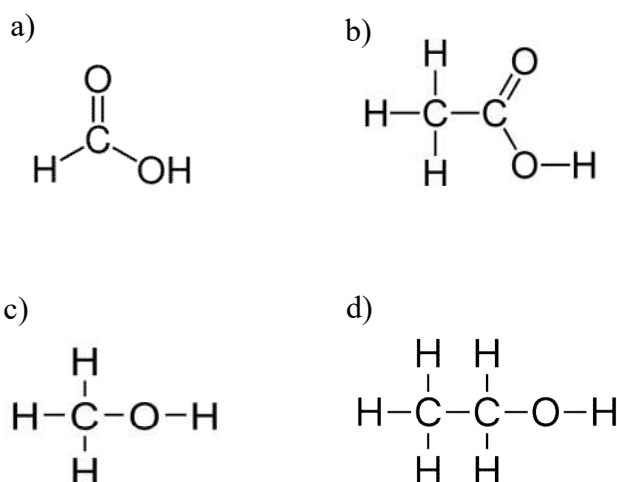


Pokazano je da Cu^{2+} joni sami ne katalizuju razlaganje peroksida, ali da u prisustvu Fe^{2+} ili Fe^{3+} jona u rastvoru, kao i u prisustvu obe jonske vrste gvožđa (Fe^{2+} i Fe^{3+}) što je najnepovoljnija situacija, Cu^{2+} joni dovode do dekompozicije peroksida. Ovi rezultati su u saglasnosti sa podacima iz rada [Kremera \[1962\]](#) koji pokazuju da su Cu^{2+} joni promotori razlaganja peroksida u kiselim rastvorima Fe(II)–sulfata, favorizovanjem (kroz $\text{Fe}^{3+}\text{HO}_2^-$ i $\text{Fe}^{3+}\text{HO}_2\text{Cu}^{2+}$ komplekse) formiranje FeO^{3+} vrsta koje dovode do razaranja peroksida.

S druge strane, kada je u rastvoru prisutan etilen–glikol ($3,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) potrošnja H_2O_2 je bila minimalna ($\sim 16\%$ H_2O_2 se razgrađuje u toku 24 h luženja), dok je ekstrakcija bakra i gvožđa iznosila 90% i 71%, respektivno. Kada su u rastvoru prisutni etilen–glikol i Fe^{3+} i Cu^{2+} joni, odnosno Fe^{2+} , Fe^{3+} i Cu^{2+} joni, pokazano je da se inhibira razlaganje vodonik–peroksida. [Solis-Marcial i Lapidus \[2014b\]](#) smatraju da je u prisustvu organskog rastvarača, bakar u lužnom rastvoru prisutan u obliku kompleksa Cu^+ jona i stoga nije promovisao raspadanje peroksida. Obzirom da katalitičko razlaganje vodonik–peroksida pomoću redoks para $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ uključuje nastajanje hidroksil radikala, njihovo kvalitativno određivanje izvedeno je pomoću testa metilensko plavo. [Ruiz-Sánchez i Lapidus \[2017\]](#) su na taj način utvrdili da su hidroksil radikali prisutni u rastvoru $1,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ sa 400 ppm Fe^{2+} kao i u rastvoru bez etilen–glikola. U istim rastvorima sa etilen–glikolom određeno je zanemarljivo malo hidroksil radikala. To dokazuje da se u rastvorima sa etilen–glikolom inhibira reakcija razgradnje peroksida. Kinetika rastvaranja halkopirita u prisustvu etilen–glikola se dobro opisuje Spenser Toplijevom jednačinom pri čemu je hemijska reakcija na površini limitirajući stupanj. Kinetički izraz je funkcija prvog reda u odnosu na koncentraciju vodonik–peroksida i ne zavisi od koncentracije H^+ jona, iako je razlaganje peroksida blago raslo pri višim pH vrednostima. [Mahajan i dr. \[2007\]](#) su takođe utvrdili da u prisustvu etilen–glikola dolazi do inhibiranja razlaganja peroksida, odnosno da se u prisustvu 8 ml/l etilen–glikola u kiselom rastvoru vodonik–peroksida ($0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ – $0,26 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$, 350 min^{-1} , 65°C) razlaže oko 25% peroksida u odnosu na početnu koncentraciju istog nakon 4 h luženja halkopirita.

2.5.2. Luženje u prisustvu organskih kiselina i alkohola

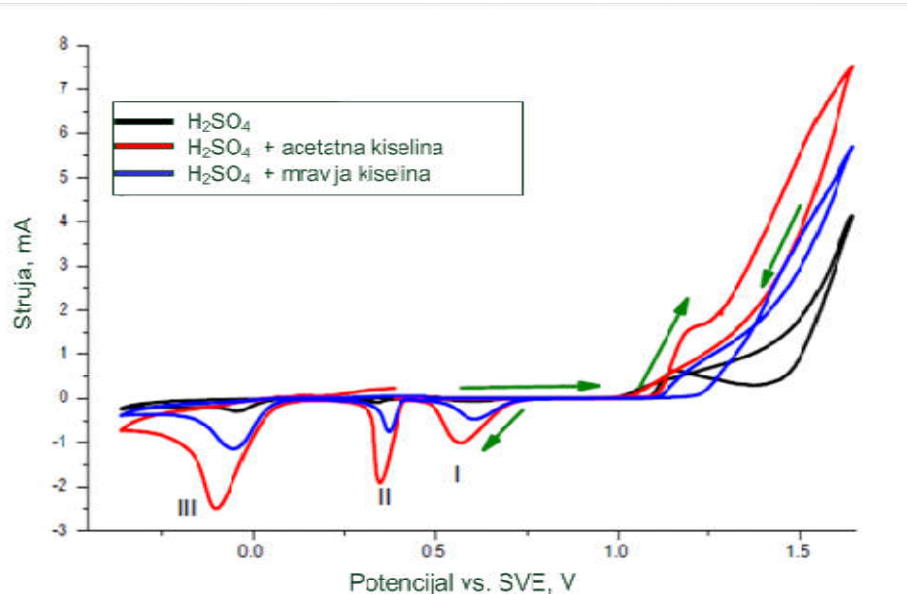
Primena organskih kiselina i alkohola u procesu oksidacije halkopirita u rastvorima sumporne kiseline bila je tema istraživanja autora [Solis–Marcial i Lapidus \[2014a, 2014b\]](#). U radu [[Solis–Marcial i Lapidus, 2014a](#)] ispitano je elektrohemijско i hemijsko rastvaranje halkopirita u prisustvu metanske (mravlje) i acetatne (sirćetne) kiseline kao i u prisustvu metanola i etanola. Strukture ispitanih jedinjenja prikazane su na slici 2.3.



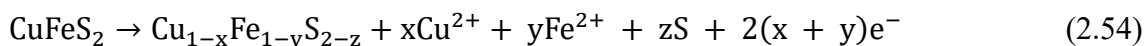
Slika 2.3. *Struktura: a) mravlje kiseline, b) sirćetne kiseline, c) metanola, d) etanola*

Elektrohemijсka oksidacija koncentrata halkopirita izvedena je korišćenjem elektroda od ugljenične paste. Kao metoda merenja korišćena je ciklična voltometrija. Registrovane gustine struje koje odgovaraju strujnim pikovima u rastvoru $1,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ u prisustvu organskih kiselina su znatno više u odnosu na iste registrovane u rastvoru $1,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$. Pri dodatku organskih kiselina, na cikličnim voltamogramima (slika 2.4) javljaju se tri karakteristična strujna pika u katodnoj oblasti kao posledica redukcije produkata anodnog rastvaranja.

Pik I na cikličnim voltamogramima (slika 2.4) karakterističan je za redukciju nestehiometrijskih sulfida koji nastaju tokom anodne oksidacije halkopirita na potencijalima između 0,62 i 1,17 V (reakcija 2.54) i koji pasiviraju površinu [[Nava i González, 2006](#)].



Slika 2.4. Voltamogrami registrovani na elektrodi od ugljenične paste u rastvoru 1 mol/dm³ H₂SO₄ i u rastvoru 1 mol/dm³ H₂SO₄ sa 20% organske kiseline (vol:vol) (brzina promene potencijala 30 mV/s, odnos ugljenična pasta:halkopirit 80:20, POK (potencijal otvorenog kola): 0,49 V u H₂SO₄, 0,46 V u acetatnoj i mravljoj kiselini) [Solis–Marcial i Lapidus, 2014a]



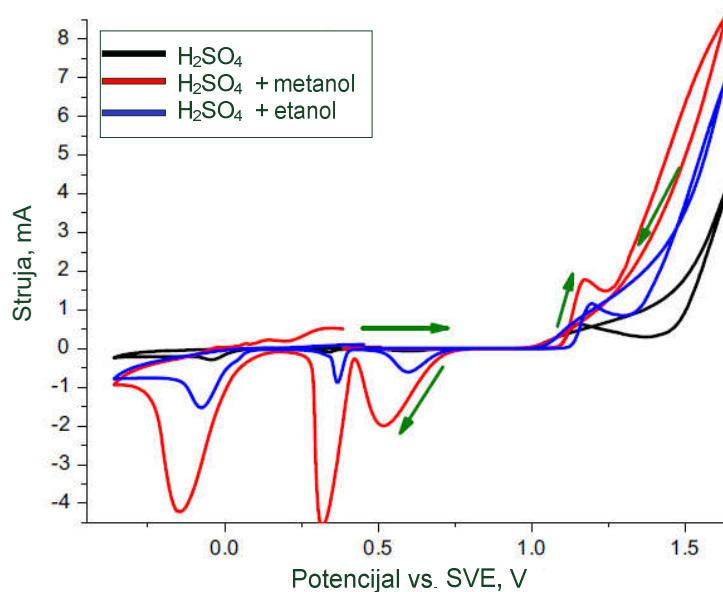
Tokom reakcije (2.54), istovremeno se odvijaju i druge sukcesivne reakcije oksidacije kao što su oksidacija dela sulfidnog sumpora do elementarnog sumpora i oksidacija Cu(I) do Cu(II) jona, dok se Fe(III) jon iz halkopiritne rešetke redukuje. Elementarni sumpor koji nastaje oksidacijom dalje se može redukovati i reagovati sa jonima bakra pri čemu se nagrađuje kovelin što odgovara potencijalu pika II na cikličnom voltamogramu (reakcija 2.55):



dok katodni pik III odgovara formiranju halkozina (reakcija 2.56).



Na cikličnim voltamogramima u rastvoru 1,0 mol/dm³ H₂SO₄ u prisustvu metanola i etanola (slika 2.5) takođe se zapažaju tri karakteristična strujna pika u katodnoj oblasti, s tim da se ovi strujni pikovi javljaju na nešto negativnijim potencijalima.

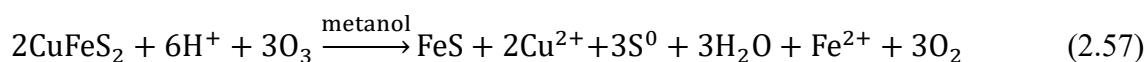


Slika 2.5. Voltamogrami registrovani na elektrodi od ugljenične paste u rastvoru $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ i u rastvoru $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ sa 20% alkohola (vol./vol.) (brzina promene potencijala 30 mV/s , odnos ugljenična pasta:halkopirit 80:20, POK (potencijal otvorenog kola): $0,49 \text{ V}$ u H_2SO_4 , $0,46 \text{ V}$ u etanolu i $0,49 \text{ V}$ u metanolu) [Solis–Marcial i Lapidus, 2014a]

Potencijali katodnih pikova sa slike 2.5 ukazuju na postojanje istih jedinjenja kao i u prethodno ispitanom sistemu sa organskim kiselinama.

Hemijska ispitivanja luženja koncentrata halkopirita izvedena su u rastvoru $1,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ (sa i bez organskih kiselina) u prisustvu oksidanasa $0,2 \text{ mol/dm}^3 \text{ CuSO}_4$ i $0,035 \text{ g/min O}_3$ [Solis–Marcial i Lapidus, 2014a]. Eksperimenti su izvedeni na temperaturi od 40°C . Dobijene vrednosti izluženja bakra u prisustvu mravlje kiseline su približno iste sa dobijenim vrednostima izluženja bakra u eksperimentima sa čistom sumpornom kiselinom. Ovaj rezultat je verovatno posledica razlaganja mravlje kiseline oksidansima (CuSO_4 i O_3) tokom reakcije. S druge strane, pokazano je da u prisustvu sirćetne kiseline izluženje bakra dostiže 65% za samo 5 h luženja uz tendenciju daljeg porasta sa vremenom. Ispitivanja su pokazala da je kinetika oksidacije halkopirita u rastvorima $1,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ sa alkoholima brža u poređenju sa kinetikom oksidacije u rastvorima $1,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ sa organskim kiselinama, kao i u poređenju sa kinetikom oksidacije u rastvoru $1,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$.

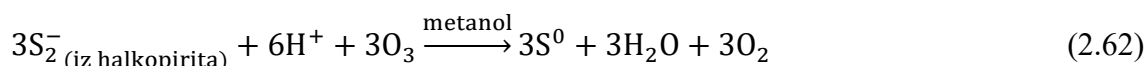
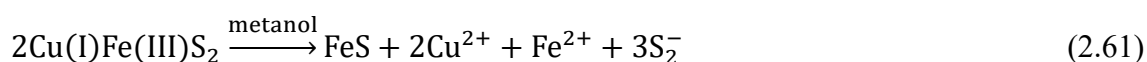
U kiselom rastvoru H₂SO₄-metanol izlužuje se 80% Cu za 5 časova. Ista količina bakra izlužuje se i kiselom rastvoru H₂SO₄-etanol ali nakon 7 časova luženja. Od četiri ispitana organska rastvarača, izluženje bakra u prisustvu metanola je najveće, što je u skladu sa prethodno dobijenim rezultatima elektrohemijskih istraživanja [Solis–Marcial i Lapidus, 2014a]. Dobijeni difraktogram na čvrstom ostatku nakon luženja u rastvoru H₂SO₄-metanol pokazuje prisustvo halkopirita, elementarnog sumpora i sulfida gvožđa, FeS. Na difraktogramu nisu detektovani kovelin i druga nestehiometrijska jedinjenja bakra. Već je u tekstu naglašeno da alkoholi poseduju sposobnost stabilizacije Cu(I) jona [Nelson i dr., 1961], kao i da Cu(I) joni vezuju oksidirajuće radikale, koji mogu reagovati kako sa gvožđem tako i sa bakrom. Na ovaj način, halkopirit se može rastvoriti bez nastajanja refraktornih intermedijernih vrsta. Na osnovu dobijenih rezultata, predložena je sledeća reakcije oksidacije halkopirita u prisustvu metanola (reakcija 2.57) [Solis–Marcial i Lapidus, 2014a]:



Prema reakciji (2.57) sulfidni sumpor i bakar se oksidišu dok se gvožđe u isto vreme redukuje. Moguće je da stabilni joni bakra u rastvoru promovišu oksido-redukcionu reakcija koja je termodinamički povoljna (reakcije 2.58-2.60).

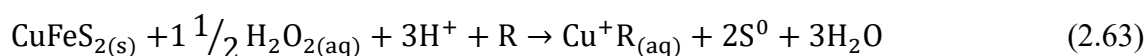


Fe(II) joni reaguju sa neizreagovalim delom sulfidnog minerala do obrazovanja sulfida gvožđa (FeS):



Uticaj alkohola (2-propanol i metanol) na rastvaranje halkopirita u rastvoru 0,5 mol/dm³ H₂SO₄ u prisustvu različitih oksidanasa (H₂O₂, O₃ i CuSO₄) ispitali su u svom radu Solis–Marcial i Lapidus [2014b]. Pokazano je da na kinetiku oksidacije značajno

utiče temperatura i koncentracija oksidanasa. U rastvoru $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ – $3,7 \text{ mol/dm}^3 \text{ (CH}_3)_2\text{CHOH}$ u prisustvu peroksida ($1\text{--}3 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$), kinetika luženja je brza u početnom periodu, ali usled brze dekompozicije peroksida reakcija oksidacije praktično prestaje nakon 60 minuta na temperaturi od 50°C . Na nižoj temperaturi od 40°C krive rastvaranja imaju isti početni trend, ali nastavljaju da rastu sa vremenom sve do 240 minuta. Energija aktivacije procesa rastvaranja halkopirita u prisustvu 2-propanola iznosila je 42 kJ/mol , a mehanizam je praćen hemijskom reakcijom na površini po modelu neproreagovalog jezgra. Luženje halkopirita u pomenutom sistemu sa 2-propanolom opisuje se reakcijom (2.63):

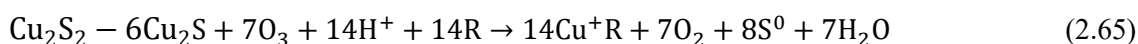
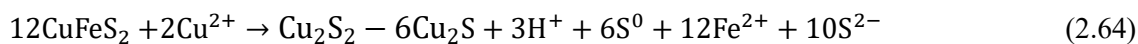


gde je R–polarni organski rastvarač. Oksidacija sulfidnog sumpora odigrava se do nastajanja veoma poroznog sloja elementarnog sumpora.

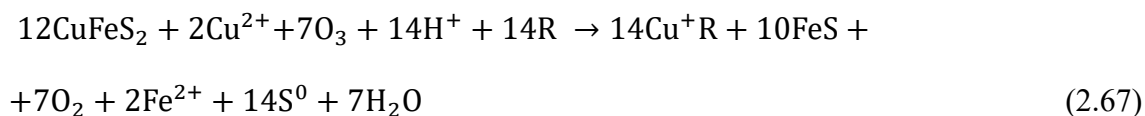
Pri ispitivanju oksidacije halkopirita u rastvoru $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ – $3,7 \text{ mol/dm}^3 \text{ (CH}_3)_2\text{CHOH}$ sa ozonom ($0,035 \text{ g/min}$) i bakar sulfatom ($0,09\text{--}0,27 \text{ mol/dm}^3$) na 40°C dolazi do promene u ponašanju halkopirita tokom luženja u odnosu na luženje u prisustvu peroksida. Naime, u prisustvu ozona i bakar sulfata, dolazi do početnog smanjenja koncentracije bakra u rastvoru koje je zatim praćeno relativno linearnim trendom porasta za preostalo vreme luženja (do 300 min.). Početno smanjenje koncentracije bakra verovatno je indikacija da dolazi do stvaranja čvrste faze bogate bakrom, koja se kasnije lakše oksidiše. Shodno ovome, sistem oksidanasa bakar(II) sulfat–ozon može biti efikasniji za oksidaciju halkopirita u odnosu na vodonik–peroksid.

Istraživanje oksidacije halkopirita sa drugim izabranim alkoholom, metanolom ($6,9 \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_3\text{OH}$) u rastvoru $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ i $2,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ pokazuje da sa porastom temperature ($20\text{--}40^\circ\text{C}$) raste i ekstrakcija bakra ($40\text{--}65\% \text{ Cu}$). U poslednjoj seriji eksperimenata, gde se Cu(II)–sulfat ($0,2 \text{ mol/dm}^3 \text{ CuSO}_4$) i ozon ($0,016\text{--}0,035 \text{ g/min}$) koriste kao oksidansi, ekstrakcija bakra se smanjuje na samom početku luženja za sve protoke ozona što ukazuje na stvaranje određene čvrste faze. Vrednosti izluženja bakra iznosile su 35% , 55% i 80% pri protoku od $0,016 \text{ g/min}$, $0,021 \text{ g/min}$ i $0,035 \text{ g/min O}_3$, respektivno. XRD analiza čvrstog ostatka nakon početnog perioda luženja (20

min.) pokazala je prisustvo halkopirita, elementarnog sumpora i jedinjenja bakra ($\text{Cu}_2\text{S}_2\text{-}6\text{Cu}_2\text{S}$ ili $\text{Cu}_{1,75}\text{S}$). Na osnovu ovih rezultata, predložen je sledeći mehanizam oksidacije halkopirita u sistemu kiselina-alkohol u prisustvu bakar(II) sulfata i ozona kao oksidanasa:



U prisustvu Cu(II) jona (u obliku CuSO_4) dolazi do transformacije halkopirita do nove faze obogaćene bakrom ($\text{Cu}_2\text{S}_2\text{-}6\text{Cu}_2\text{S}$) (reakcija 2.64). U sledećem stupnju (reakcija 2.65) jedinjenje $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{-}6\text{Cu}_2\text{S}$ se oksidiše ozonom u prisustvu metanola. Pokazano je da se izluženi bakar nalazi u obliku stabilnog kompleksa Cu(I) sa alkoholom, dok se i deo sumpora oksiduje pomoću ozona do elementarnog oblika. Fe(II) i S^{2-} joni iz prvog stupnja (reakcija 2.64) se rekombinuju do obrazovanja troilita FeS (reakcija 2.66). Prema tome, sumarna reakcija oksidacije halkopirita može se prikazati reakcijom (2.67):



[Solis-Marcial i Lapidus \[2013\]](#) takođe smatraju da se intenziviranje procesa rastvaranja halkopirita u prisustvu polarnih organskih rastvarača može pripisati stabilizaciji Cu(I) jona. Ovaj fenomen je povezan sa nižom energijom solvatacije Cu(II) jona u polarnim organskim rastvaračima, koja utiče na njegovu termodinamičku stabilnost u odnosu na Cu(I) jon, što omogućava njihovu postojanost (koegzistenciju) u sistemu.

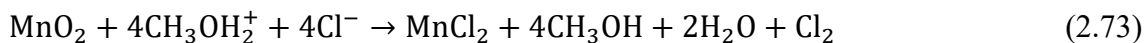
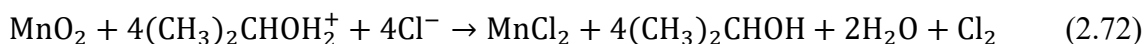
Alkoholi su takođe našli primenu u luženju oksidnih ruda. Utvrđeno je da metanol i etanol povećavaju aktivnost hloridnih jona (Cl^- jona) u razblaženim rastvorima hlorovodonične kiseline [[Jana i dr., 1993](#)]. Osim ispitivanja sa metanolom i etanolom, [Jana i dr. \[1995\]](#) su ispitali uticaj dodavanja alkohola sa dužim ugljovodoničnim lancem (propanol i butanol) u rastvoru HCl, na ekstrakciju Cu, Fe, Mn, Ni i Co iz Mn nodula. Alkoholi sa dužim ugljovodoničnim lancem poput propanola i butanola su primenjeni kako bi se videlo da li manje doze ovih alkohola mogu uticati

na efikasnu ekstrakciju metala. Dobijeni rezultati su pokazali da se u odsustvu polarnih organskih rastvarača u rastvoru HCl ($2,75 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$), izlužuje 80% Cu i 60% Fe, a da se sa jedino sa koncentrovanom HCl ($11,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$) izlužuje preko 90% prisutnih metala. S druge strane, luženjem u prisustvu alkohola (optimalne doze 9 vol % propanol i 4,5 vol% butanol) moguće je već u rastvoru $2,75 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$ izlužiti oko 90% svih metala. Prema rezultatima istraživanja [Jana i dr., 1993] utvrđeno je da su potrebne doze alkohola sa kraćim lancem, kao što su etanol i metanol, iznosile 18,5% vol. i 75% vol., respektivno. Ovo ukazuje da količina alkohola potrebna za postizanje efikasne ekstrakcije metala ($> 90 \%$) opada sa porastom dužine lanca. Efikasnija ekstrakcija metala u rastvoru HCl koja sadrži alkohol (propanol i/ili butanol) [Jana i dr., 1995] može se pripisati porastu aktivnosti hloridnog jona (Cl^-) i tendenciji za stvaranjem hloro kompleksa sa metalom. Ova pojava je jako slična pojavi adsorpcije katjonskih kolektora na negativno naelektrisanim delovima oksidne mineralne površine gde je zeta potencijal izraženiji u prisustvu nižih koncentracija kolektora koji imaju duže ugljovodonične lance u odnosu na one sa kraćim ugljovodoničnim lancima. To se objašnjava činjenicom da energija hidrofobnog vezivanja, $G^\circ\text{CH}_2$ raste sa povećanjem dužine lanca organskih jedinjenja. Metanol i etanol reaguju sa hlorovodoničnom kiselinom prema reakcijama (2.68-2.71):

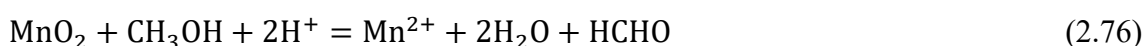
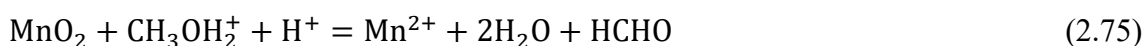


Obzirom da je OH grupa vezana za alkohole, CH_3OH_2^+ i $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$, alkoholi se takođe mogu smatrati dobrim katjonskim kolektorima. Ovi katjonski kolektori (ponašaju se kao protoni) lako se adsorbuju na negativno naelektrisanim površinama morskih nodula i mogu doprineti pomeranju zeta potencijala od negativnih ka pozitivnim vrednostima. U vodenoj sredini alkohol–hlorovodonična kiselina, molekuli alkohola su protonizovani i adsorbovani na površini čestica nodula, čime se povećava privlačenje Cl^- jona na površinu što dovodi do ubrzanja redukcije metalnih oksida. Moguće primarne reakcije u

mešovitom sistemu alkohol–hlorovodonična kiselina mogu se predstaviti jednačinama (2.72 i 2.73):



Momade i Momade [1999b] su istraživali kinetiku redukcionog luženja oksidne rude mangana u vodenom rastvoru metanol–sumporna kiselina. Ispitivan je uticaj temperature, uticaj koncentracije metanola i uticaj koncentracije sumporne kiseline kao i uticaj krupnoće čestica na ekstrakciju mangana. Istraživanja su pokazala da sa porastom koncentracije metanola (10-40 vol.% CH₃OH) brzina ekstrakcije mangana raste u rastvorima koji sadrže 0,3 mol/dm³ H₂SO₄ na temperaturi od 160°C. Uticaj temperature određen je u temperaturnom intervalu od 150-170°C u rastvoru 0,3 mol/dm³ H₂SO₄ i 20 vol.% CH₃OH i utvrđeno je da temperatura ima pozitivan uticaj na ekstrakciju mangana u rastvoru. Brzina ekstrakcije mangana u prvih 30 minuta reakcije je kontrolisana adsorpcijom metanola na površini pri čemu je vrednost energije aktivacije iznosila 36,1 kJ/mol što ukazuje na režim hemisorpcije u početnoj fazi reakcije prema Freundlichovom modelu. Nakon 30 minuta reakcije, difuzija kroz sloj produkata postaje dominantan mehanizam koji kontroliše brzinu u kasnijoj fazi luženja. Ubrzano rastvaranje mangana rezultiralo je precipitacijom rastvorenog gvožđa u obliku jarozita i hematita. Uticaj koncentracije kiseline (0,22, 0,26 i 0,30 mol/dm³ H₂SO₄) na brzinu luženja ispitivan je na temperaturi od 160°C u rastvoru sa 20 vol.% CH₃OH pri čemu je pokazano da porast koncentracije kiseline ima pozitivan uticaj na ekstrakciju mangana. Sumarna reakcije redukcije može se napisati kao zbir reakcije protonacije (reakcija 2.74) i redukcije mangan oksida (reakcija 2.75):



Verovatno je da se reakcija protonacije (reakcija 2.74) i reakcije redukcije MnO₂ do Mn²⁺ (reakcije 2.75 i 2.76) ubrzavaju u prisustvu H⁺ jona što dovodi do povećanja brzine reakcije.

Predstavljeni rezultati pokazuju da lužni sistemi sa polarnim organskim rastvaračima predstavljaju moguću alternativu za oksidaciono luženje halkopirita.

2.6. Luženje halkopirita u prisustvu jonskih tečnosti

Razvoj novih tehnologija koje su jeftinije i pre svega ekološki prihvatljive uslovio je brojna istraživanja u pogledu hidrometalurške prerade rude i koncentrata. U tom smislu, poslednjih nekoliko godina postoji interesovanje za istraživanja u oblasti luženja koja se baziraju na primeni jonskih tečnosti [Whitehead i dr., 2007; Dong i Zhang, 2009; Tian i dr., 2010; Aguirre i dr., 2016]. Jonske tečnosti pripadaju grupi jonskih jedinjenja koje sadrže samo pozitivne i negativne jone i koje su tečne na sobnoj temperaturi i temperaturama nižim od 100°C [Seddon i dr., 2000; Greaves i Drummond, 2008]. Ove tečnosti su interesantne kao mogući agens za luženje jer nisu eksplozivne i zapaljive i mogu se koristiti kao zamena za lako isparljive i toksične organske rastvarače, zbog čega se ih nazivaju "zelenim" rastvaračima [Tian i dr., 2010]. Radi se o relativno novoj klasi jedinjenja koja se sastoje od organskog katjona i organskog ili neorganskog anjona. Jonske tečnosti su dobri rastvarači za širok spektar kako organskih tako i neorganskih i organometalnih jedinjenja [Zheng i dr., 2009, Rogers i Seddon, 2003], termički su stabilne (nisu eksplozivne i zapaljive). Osnovna prednost upotrebe ovih tečnosti kao rastvarača jeste nizak napon pare [Branco i dr., 2002]. S obzirom na mogućnost izbora odgovarajućih katjona i anjona mogu se dobiti jonske tečnosti sa tačno određenim fizičko-hemijskim karakteristikama. Najčešće primenjeni katjoni su N-alkil-piridinium, 1-alkil-3-metil-imidazolijum, tetraalkil-fosfonijum i tetraalkil-amonijum, N-alkil-N-metil-pirolidinium, trialkil-sulfonijum i N-alkil-tiazolijum, dok se od anjona primenjuju bis[(trifluorometil)sulfonil]amid, heksafluorofosfat, tetrafluoroborat i tetraalkilborat, zatim trifluorometil sulfat i trifluorometil acetat, hloraluminati [Sun i Armstrong, 2010].

Istraživanja u domenu luženja halkopirita u prisustvu jonskih tečnosti izveli su Dong i Zhang [2009]. U svom radu koristili su kiselu jonsku tečnost, so imidazola pod nazivom 1-butil-3-metilimidazolijum hidrogen sulfat ([bmim]HSO₄). Eksperimenti su izvedeni pri gustini pulpe od 10 g/l i 100 g/l, u opsegu temperature od 40 do 90°C.

Koncentracija jonske tečnosti u vodenim rastvorima iznosila je od 10% do 100% (oko $0,51 \text{ mol/dm}^3$ do $5,1 \text{ mol/dm}^3$). Ispitivanja su izvedena u atmosferi vazduha i argona pri pritisku (0,8 atm) kako bi se odredio efekat parcijalnog pritiska kiseonika na ekstrakciju bakra. Jonska tečnost [bmim]HSO₄ ima ulogu kiseline u vodenom rastvoru, a rastvoreni kiseonik ima ulogu oksidansa u luženju halkopirita [Whitehead i dr., 2007]. Kada je [bmim]HSO₄ prisutan u vodenom rastvoru, anjon vodonik-sulfata može da disocira oslobađajući H⁺ jone i samim tim i [bmim]HSO₄ deluje kao kiselina. Pokazano je da se bakar efikasnije izlužuje u prisustvu vazduha nakon 24 h luženja, što nije bio slučaj u prisustvu argona u sistemu. Brzina rastvaranja bakra značajno se povećava sa porastom temperature. Nakon 24 h luženja ekstrakcija bakra iznosi 57% i 66% na temperaturi od 70°C, odnosno 90°C. Energija aktivacije u ispitanom temperaturnom intervalu (40-90°C) iznosila je 69,4 kJ/mol, a brzina rastvaranja je najpre limitirana difuzijom kiseonika ili Fe(III) jona kroz čvrsti sloj elementarnog sumpora, nakon čega je elektrohemijski mehanizam rastvaranja dominantan. Čvrsti ostaci nakon luženja u rastvoru jonske tečnosti i njenih vodenih rastvora su analizirani metodom rendgenske difrakcije i SEM analizom. Detektovani su elementarni sumpor i znatno više pirita, što je ukazivalo da je samo mali deo pirita iz polaznog uzorka izreagovao. Oksidacija pirita najverovatnije je bila sprečena usled galvanskog efekta između halkopirita i pirita pri čemu je dolazilo do većeg rastvaranja halkopirita (dve osnovne kristalne faze u polaznom uzorku su CuFeS₂ i FeS₂). U lužnim rastvorima prisutni su i Fe(III) joni i Fe(II) joni pri čemu se njihov odnos kretao u opsegu od 0,4 do 1,1. U poređenju sa konvencionalnim vodenim rastvorom za luženje, [bmim]HSO₄ i njegovi vodeni rastvori su efikasnija sredina za rastvaranje halkopirita. Jonska tečnost može delovati kao katalizator koji promovise transfer rastvorenog kiseonika u cilju ubrzanja oksidacionog rastvaranja halkopirita.

Carlesi i dr. [2016] su primenili jonske tečnosti, 1-heksil-3-metilimidazolijum hidrogensulfat [hmim]HSO₄ i 1-butil-3-metilimidazolijum hidrogensulfat [bmim]HSO₄ u luženju halkopirita. Eksperimenti su izvedeni u jonskim tečnostima sa destilovanom vodom u koncentracijama od 10, 20 i 50 %vol., zatim u rastvoru jonske tečnosti [hmim]HSO₄ sa vodenim rastvorom $1,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ i u vodenom rastvoru $1,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$. Kisela jonska tečnost, kada se koristi kao lužni agens u vodenom rastvoru, ne pokazuje prednosti u pogledu ekstrakcije bakra u odnosu na postignute

rezultate u rastvoru $1,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$. Kada se kao lužni agens koristi jonska tečnost [hmim]HSO₄ zajedno sa rastvorom $1,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, primećeno je da se ekstrakcija bakra značajnije povećava u odnosu na dobijene vrednosti ekstrakcije bakra kada se jonska tečnost koristi bez prisustva kiseline. Ovaj efekat je verovatno povezan sa dejstvom jonske tečnosti na smanjenje hidrofobne otpornosti na granici čvrsto-tečno na prenos elektrona, čime je omogućeno kontinuirano rastvaranje čvrste mineralne površine. Povećanje ekstrakcije bakra (do 70% Cu) primećeno je na temperaturi iznad 60°C što može biti povezano sa paralelnim odvijanjem procesa hemijskog razlaganja intermedijarnih sulfida metala i procesom prenosa mase. Na osnovu postignutih rezultata [Carlesi i dr. \[2016\]](#) predlažu da se jonska tečnost može smatrati katalizatorom ili aditivom u procesu luženja, pre nego agensom za luženje.

Oksidacija halkopiritnog koncentrata u prisustvu jonske tečnosti 1-heksil-3-metilimidazolijum hidrogensulfat [hmim]HSO₄ bila je tema istraživanja [Hua i saradnika \[2017\]](#). Kao oksidans koristili su vodonik-peroksid. Ispitan je uticaj koncentracije jonske tečnosti (10-50 %vol.) i koncentracije peroksida (10-30%), uticaj brzine mešanja ($0-600 \text{ min}^{-1}$), uticaj temperature ($25-45^\circ\text{C}$) i uticaj krupnoće čestica ($-300+150 \mu\text{m}$, $-150+75 \mu\text{m}$, $-75+45 \mu\text{m}$ i $<45 \mu\text{m}$) na proces oksidacije halkopirita. Utvrđeno je [hmim]HSO₄ vodeni rastvor sa H₂O₂ predstavlja efikasan agens za ekstrakciju bakra iz halkopirita. Veličina čestica, temperatura i koncentracije H₂O₂ i [hmim]HSO₄ imaju značajan uticaj na brzinu oksidacije, dok brzina mešanja nema bitnijeg uticaja na rastvaranje halkopirita. Ekstrakcija bakra dostiže vrednost od 98,3% u toku 120 minuta luženja u 10% (vol./vol.) [hmim]HSO₄ vodenom rastvoru na temperaturi od 45°C (25% H₂O₂, odnos čvrsto/tečno 10 g/l, veličina čestica ispod $45 \mu\text{m}$, brzina mešanja 200 min^{-1}). Kinetika procesa ekstrakcije bakra opisana je empirijskim kinetičkim modelom prvog reda $-\ln(1-k)=kt$. Dobijena je vrednost energije aktivacije od 52,06 kJ/mol za temperaturni interval od $25-45^\circ\text{C}$ pri čemu je brzina procesa luženja kontrolisana brzinom hemijske reakcije.

Luženje halkopirita u rastvoru jonske tečnosti na bazi imidazolijuma, 1-butil-3-metilimidazolijum hidrogensulfat [bmim][HSO₄] u prisustvu hlorida bila je tema istraživanja [Aguirre i saradnika \[2016\]](#). Jedan od ciljeva istraživanja je bio da se utvrdi uticaj temperature, uticaj koncentracije [bmim]HSO₄, koncentracije hloridnih jona i

koncentracije H_2SO_4 na izluženje bakra iz halkopirita. Određeno je da su optimalni uslovi rastvaranja halkopirita sledeći: 20% (vol./vol.) [bmim]HSO₄ vodeni rastvor, 100 g/l Cl⁻, temperatura 90°C. Pri ovim uslovima ekstrahuje se 91,5±8,5% Cu u toku 24 h luženja na atmosferskom pritisku. U rastvorima koji sadrže hloride i [bmim]HSO₄ uočena je brza kinetika rastvaranja dok je u rastvorima bez hlorida, koji sadrže samo [bmim]HSO₄ ili H₂SO₄, brzina reakcije bila znatno manja. Energija aktivacije u temperaturnom opsegu od 30–90°C (rastvor 20 % (vol./vol.) [bmim]HSO₄+100 g/l Cl⁻) iznosila je 60,4 kJ/mol što ukazuje da je reakcija oksidacije pod hemijskom kontrolom. Autori smatraju da se ispitana jonska tečnost, 1-butil-3-metilimidazolijum hidrogensulfat [bmim][HSO₄] ponaša kao kiselina u procesu luženja halkopirita gde su hloridni joni povećali njenu protonsku aktivnost od [HSO₄] anjona. Sa druge strane, hloridni joni, kako je već poznato, formiraju komplekse sa jonima bakra i imaju katalitički uticaj na brzinu reakcije. Porast temperature ubrzava brzinu rastvaranja halkopirita u sistemu jonska tečnost–hloridi.

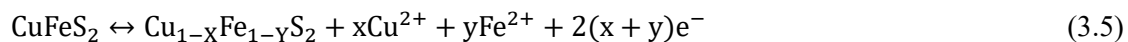
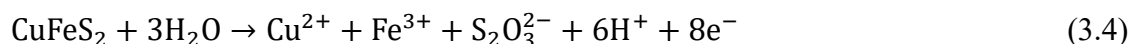
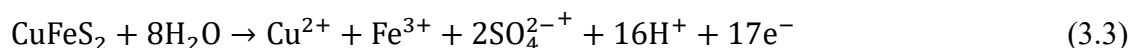
Jonske tečnosti na bazi imidazolijuma imaju niži površinski napon od vode. Površinski napon utiče na adsorpciju tečnosti na poroznim čvrstim materijama i smanjuje "hidrofobnu otpornost na granici čvrsto-rastvor na prenos elektrona, što omogućuje konstantno luženje mineralne površine [Carlesi i sar., 2016] odnosno reakciju rastvaranja u odnosu na kisele vodene rastvore [Whitehead i dr., 2007]. 1-butil-3-metil-imidazolijum hidrogensulfat je našao primenu u hidrometalurgiji, direktno kao rastvarač ili u vodenim smešama u procesima oksidacionog luženja zlata, srebra i bakra iz sulfidnih ruda koristeći tiourea u prisustvu Fe(III) jona kao oksidansa [Whitehead i dr., 2007]. Pokazano je da sa porastom koncentracije [bmim]HSO₄ u rastvoru od 10 % do 100% (vol./vol) raste i ekstrakcija bakra iz halkopiritne rude, od 55% do 86,6%, respektivno. Povećanje ekstrakcije bakra može biti rezultat povećane rastvorljivost jona bakra u jonskoj tečnosti, povećane rastvorljivosti kiseonika u jonskoj tečnosti ili je rezultat povećanja kiselosti i jonske jačine pri višim koncentracijama [bmim]HSO₄. Zapaženo je povećanje ekstrakcije bakra sa 23,2% u 1,0 mol/dm³ H₂SO₄ do 86,6% u 100% [bmim]HSO₄, što je posebno interesantno s obzirom na ograničenu disocijaciju HSO₄ anjona u 100% [bmim]HSO₄. To sugeriše da stabilizacija jonskog para bakra sa HSO₄⁻ može igrati ključnu ulogu u procesu. Ekstrakcija zlata dostiže vrednost iznad 85% u prisustvu Fe(III)-tiourea na temperaturi od 20–50°C u jonskoj tečnosti, dok je

ekstrakcija srebra (iznad 60%) znatno viša u odnosu na postignute vrednosti ekstrakcije pri luženju u kiselim vodenim rastvorima (<10% Ag). Ispitivanje serije (n-alkil) metilimidazolijum HSO₄⁻ jonskih tečnosti pokazalo je smanjenje u ekstrakciji zlata i srebra sa povećanjem dužine alkilnog lanca, što se delimično pripisuje povećanju viskoznosti jonske tečnosti sa povećanjem dužine lanca. Druge jonske tečnosti na bazi 1-butil-3-metilimidazolijum katjona, ali sa različitim anjonima (Cl⁻, CH₃SO₃⁻, N(CN)₂⁻, HSO₄⁻) takođe su ispitane, pri čemu je pokazano da se dobijaju niže vrednosti ekstrakcije metala, odnosno da je bmim⁺(HSO₄⁻) ipak najefikasnija ispitana sredina. Rastvorljivost kiseonika u ispitanim bmim⁺X⁻ tečnostima je slična rastvorljivosti kiseonika u vodi [Whitehead i dr., 2007].

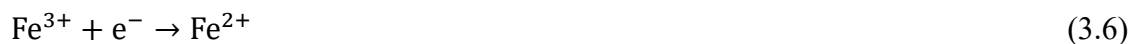
3. TEORIJSKA RAZMATRANJA

Rastvaranje halkopirita u kiseloj sredini po prirodi predstavlja elektrohemijski proces. Kinetika rastvaranja određena je brzinom oksidacije metala, odnosno sulfida i redukcije oksidacionog reagensa [Hiroyoshi i dr., 2004, Watling, 2014]. Pošto je ukupna elektrohemijska reakcija složena i prolazi kroz niz sukcesivnih pojedinačnih reakcionih stupnjeva, i za nju se primenjuju osnovne postavke koje važe za sukcesivne hemijske reakcije. Brzina ukupne reakcije zavisi od brzine najsporijeg stupnja, odnosno od stupnja sa najvećom aktivacionom energijom.

U kiselim rastvorima, najčešće reakcije kojima se opisuje mehanizam rastvaranja halkopirita su sledeće [Biegler i Swift, 1979; Dutrizac, 1981; Hackl, 1995; Ghahremaninezhad i dr., 2010]:

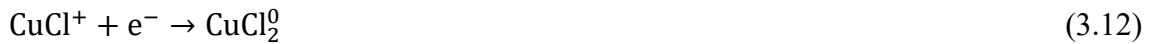
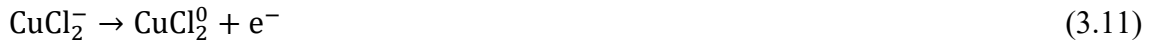


Odgovarajuće katodne reakcije ili reakcije redukcije oksidacionih reagenasa su:



U kiselom rastvoru CuCl_2 odigravaju sledeće reakcije (3.10–3.12) [Hirato i dr, 1987a]:





Reakcije (3.11) i (3.12) su praćene brzim reakcijama obrazovanja CuCl^+ i CuCl_2^- otpuštanjem i apsorpcijom Cl^- jona, respektivno, jer su CuCl^+ i CuCl_2^- stabilne jonske vrste Cu(I) i Cu(II) jona u rastvoru.

Brzina rastvaranja halkopirita u kiseloj sredini zavisi od velikog broja parametara među kojima su koncentracija i vrsta oksidanasa, koncentracija kiseline, brzina agitacije, veličina čestica, temperatura. Reakcija oksidacije halkopirita predstavlja heterogenu reakciju jer se reakcija odigrava na graničnoj površini između halkopiritne čestice i agensa za luženje. U toku reakcije čestice halkopirita sa tečnom fazom–vodenim rastvorom, smanjuje se reakciona površina što dovodi i do smanjivanja brzine reakcije [[Pacović, 1980](#)]. Osnovni stupnjevi koji se odvijaju pri heterogenim reakcijama su:

- transport agensa za luženje konvektivnim mehanizmom iz mase rastvora do filma tečnosti oko čestice,
- transport agensa za luženje kroz film tečnosti difuzijom (spoljna difuzija) do površine čestice
- transport agensa za luženje kroz pore u čestici, do neproreagovalog dela čestice (unutrašnja difuzija)
- hemijska reakcija na površini,
- transport produkata reakcije od reakcione površine, difuzijom, do površine čestice
- transport produkata reakcije kroz film tečnosti, difuzijom,
- transport produkata reakcije u tečnu fazu konvekcijom.

Svi stupnjevi, zavisno od uslova pod kojima se odvijaju, mogu biti limitirajući, pa shodno tome, matematički izrazi kojima se opisuje ukupna brzina procesa mogu biti različiti. U naučnoj literaturi postoji veći broj kinetičkih jednačina [[Dreisinger i Abed, 2002](#); [Li i dr., 2013](#); [Veloso i dr., 2016](#); [Liu i dr., 2016b](#); [Li i dr., 2017](#); [Ma i dr., 2017](#)] kojima se opisuje proces razlaganja čvrstih komponenti. Tri osnovna kinetička modela kojima se opisuje proces rastvaranja minerala su: hemijska

reakcija, difuzija i mešovita kontrola (difuziono i hemijski kontrolisani procesi) [Dreisinger i Abed, 2002]. Kao što je već napomenuto, za određivanje brzine odvijanja procesa luženja, mehanizma i limitirajućeg stadijuma postoji veći broj jednačina (modela), na osnovu kojih se mogu odrediti bitne karakteristike ispitivanog procesa.

Najčešće korišćene jednačine za različite topohemijske reakcije, odnosno za obradu eksperimentalnih rezultata u cilju određivanja kinetičkih parametara prikazane su u tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Kinetičke jednačine za topohemijske reakcije [Dickinson i Heal, 1999]

Proces koji limitira brzinu	Jednačina	
Reakcija na granici deobe faza Sferična simetrija	$1 - (1 - X)^{1/3} = k \cdot t$	Spenser – Toplijeva jednačina
Reakcija na granici deobe faza Cilindrična simetrija	$1 - (1 - X)^{1/2} = k \cdot t$	
Difuziona kontrola Difuzija kroz film tečnosti	$(1 - (1 - X)^{1/3})^2 = k \cdot t$	Janderova jednačina
Difuziona kontrola Difuzija kroz sloj čvrstog produkta	$1 - \frac{2}{3} \cdot X - (1 - X)^{2/3} = k \cdot t$	Ginstling Bronštajnova jednačina
Mešovita kinetika	$1 - \frac{2}{3} \cdot X - (1 - X)^{2/3} + \beta(1 - (1 - X)^{1/3}) = k \cdot t$ $\beta = 0,45$	Vadstvortova jednačina
Slučajno obrazovanje centara nove faze	$[-\ln(1 - X)]^{1/2} = k \cdot t$	Jednačina Avrami (I)
Slučajno obrazovanje centara nove faze	$[-\ln(1 - X)]^{1/3} = k \cdot t$	Jednačina Avrami (II)
Slučajno obrazovanje centara nove faze, jedan centar na jednu česticu	$-\ln(1 - X) = k \cdot t$	/
Dvodimenziona difuzija Jednodimenziona difuzija	$X = k \cdot t$	/
Cilindrična simetrija	$(1 - X)\ln(1 - X) + a = k \cdot t$	/

gde su: X – stepen izluženja (oksidacije) čvrstog reagensa, k – konstanta brzine reakcije, t – vreme reakcije

Dobijeni eksperimentalni rezultati ispitivanja kinetike oksidacije služe za izbor odgovarajućeg kinetičkog modela. Najznačajniji kriterijum pri izboru odnosno primeni svake kinetičke jednačine u određivanju kinetičkih parametara procesa jeste njena

linearizacija u odgovarajućem koordinatnom sistemu, primenom eksperimentalnih rezultata $X = f(\tau)$.

Brzina reakcije za topohemijske reakcije u zavisnosti od temperature može se prikazati Arenijusovom jednačinom (3.13):

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.13)$$

U integralnom obliku, prethodna jednačina (3.13) glasi:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (3.14)$$

gde je:

E_a – energija aktivacije, kJ/mol

A – integraciona konstanta,

k – konsanta brzine,

R – univerzalna gasna konstanta, $8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$

T – temperatura, K

Određivanjem vrednosti konstante brzine reakcije na različitim temperaturama moguće je računskim ili grafičkim putem odrediti energiju aktivacije za posmatrani sistem. Dobijena vrednost energije aktivacije ukazuje na prirodu same reakcije, odnosno da li reakcija pod hemijskom kontrolom, difuzionom kontrolom ili se radi o mešovitoj kontroli procesa.

Kod hemijski kontrolisanih procesa, porast temperature ima pozitivan uticaj na kinetiku reakcije. S druge strane, ukoliko kinetika procesa neznatno zavisi od temperature i brzine mešanja, može se zaključiti da je kinetika luženja pod difuziono kontrolom. Prema [Dreisinger i Abed, 2002] vrednost energije aktivacije ispod 40 kJ/mol ukazuje da se radi o difuziono kontrolisanim procesima luženja, dok vrednost energije aktivacije iznad 40 kJ/mol ukazuje da je proces luženja pod hemijskom kontrolom.

4. EKSPERIMENTALNI DEO

4.1. Uzorak koncentrata halkopirita

Za ispitivanje luženja halkopirita korišćen je koncentrat halkopirita iz pogona Flotacije Veliki Krivelj. Prvobitni uzorak halkopiritnog koncentrata najpre je reflatiran (prečišćen) višestrukum selektivnom flotacijom u laboratoriji Instituta za rudarstvo i metalurgiju Bor u cilju dobijanja što čistijeg koncentrata bakra (teoretski sadržaj bakra u halkopiritu je 34,6%). Reflatirani uzorak je zatim prosejan i za ispitivanja je izdvojen koncentrat klase krupnoće 92,8% –0,075 mm.

4.2. Metode karakterizacije koncentrata

4.2.1. Mineraloška analiza koncentrata

Za kvalitativno-kvantitativne mineraloške analize, rudni preparati za mikroskopska ispitivanja izrađeni su u pleksiglasu, sa nanošenjem zrna srednje gustine, i površinom preparata od 2,2 cm². Kvalitativna mineraloška analiza rađena je pod polarizacionim mikroskopom za odbijenu svetlost u vazduhu, sa identifikacijom rudnih i nerudnih minerala. Nerudni minerali nisu određivani pojedinačno, već je dat njihov generalni opis (zajednički naziv: minerali jalovine). Kvantitativna mineraloška analiza rađena je metodom paralelnih profila, sa rastojanjem od 1 mm. Rastojanje između ispitivanih polja i profila pomerana su ručno. Uvećanje objektiva je u funkciji veličine agregata i kreće se od 10 do 50 puta. Površine ispitivanih agregata određivane su pomoću programskog paketa „Carl Zeiss AxioVision SE64 Rel. 4.9.1.” sa modulom „Multiphase”. Strukturne karakteristike agregata podeljene su u pet motiva:

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 njegova ukupna površina se kreće od 30-70 % (dvojni sraslac, izdvajanje, pseudomorfoze, raspadi "čvrstih" rastvora, i dr.).
5. Složeni sraslac (predstavlja ispitivani mineral, koji je srastao sa više minerala, gde njegova ukupna površina se kreće od 10-50% (višebrojni sraslac, izdvajanje, pseudomorfoza, oksidacija, raspad "čvrstog" rastvora, i dr.).

Dobijene površine minerala u procentima korigovane su preko hemijske analize ispitivanog uzorka, i to na: Cu, Fe i S. Optička mikroskopija koncentrata rađena je u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Beogradu.

4.2.2. Rentgenska difrakciona analiza

Rendgenska difrakciona analiza korišćena je za određivanje i praćenje faznog sastava polaznog uzorka koncentrata i lužnih ostataka. Uzorci su analizirani na rendgenskom difraktometru marke "PHILIPS", model PW-1710, sa zakrivljenim grafitnim monohromatorom i scintilacionim brojačem. Intenziteti difraktovanog $\text{CuK}\alpha$ rendgenskog zračenja ($\lambda=0.154$ nm) mereni su na sobnoj temperaturi u intervalima $0,02^\circ 2\theta$ i vremenu od 2 s, a u opsegu od 10° do $70^\circ 2\theta$. Rendgenska cev bila je opterećena naponom od 40 kV i struji 30 mA, dok su prorezi za usmeravanje primarnog i difraktovanog snopa bili 1° i 0,1 mm. Eksperimentalna merenja izvedena su u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Beogradu.

4.2.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija/energetski disperzivna spektrometrija (SEM/EDS)

Karakterizacija površine polaznog uzorka halkopirita i čvrstih ostataka nakon luženja izvedena je i skenirajućom elektronskom mikroskopijom sa energetsko disperzivnim spektrometrom (SEM/EDS). SEM/EDS analiza izvedena je na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu primenom skenirajućeg mikroskopa marke JEOL JSM 5800 sa energetski disperzivnim spektrometrom (EDS) Oxford Inca 3.2 (20 keV) i na Tehničkom fakultetu u Boru primenom skenirajućeg mikroskopa Tescan VEGA 3 LM sa energetski disperzivnim spektrometrom (EDS) Oxford X-act 10 mm² SDD (30 kV).

4.2. 4. FTIR spektroskopija

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR) je metoda za kvalitativnu analizu funkcionalnih grupa i strukturnu karakterizaciju materijala. Ispitivanja u okviru ove disertacije su obuhvatala FTIR analizu uzorka polaznog koncentrata halkopirita i uzoraka čvrstih ostataka nakon luženja u prisustvu vodonik-peroksida i organskih rastvarača (alkohola).

Spektroskopska ispitivanja su vršena u Laboratoriji za spektroskopiju, na Tehnološkom fakultetu u Leskovcu, Univerziteta u Nišu, na FTIR spektrofotometru marke BOMEM MB-100 (Hartmann & Braun, Canada). FTIR spektri su snimani u opsegu od 4000 do 400 cm⁻¹, pri rezoluciji 2 cm⁻¹, sa 16 skeniranja u cilju eliminisanja šumova. Za potrebe snimanja, uzorci su pripremani KBr tehnikom. Nakon sušenja na 80 °C tokom 6 h, uzorci su usitnjeni u sahatnom avanu i homogenizovani sa KBr (1 mg uzorka i 150 mg KBr), koji je korišćen kao referentni uzorak. Transparentne pastile (prečnika 13 mm) su dobijene presovanjem pod pritiskom od 200 MPa, uz vakuum radi uklanjanja eventualno prisutnog CO₂ i vlage iz atmosfere. Dobijeni FTIR spektri su analizirani pomoću originalnog Win-Bomem Easy softvera (Hartmann & Braun, Canada).

4.3. Atomska apsorpciona spektrofotometrija (AAS)

Atomska apsorpciona spektrofotometrija (AAS) korišćena je za određivanje sadržaja bakra i gvožđa u lužnim rastvorima. Eksperimentalna merenja vršena su u Institutu za rudarstvo i metalurgiju Bor.

Za određivanje sadržaja pomenutih elemenata korišćen je plameni atomsko-apsorpcioni spektrofotometar "PERKIN ELMER", model 403. Postupak određivanja elemenata u pomenutom spektrofotometru se sastoji u uvođenju rastvora za analizu u plamen vazduh-acetilen gde se joni prevode u aerosol uz stvaranje slobodnih atoma Cu i Fe. Nastali slobodni atomi zatim apsorbuju energiju određene talasne dužine koju za svaki ispitivani element emituje posebna lampa, sa šupljom katodom izrađenom od elementa koji se ispituje. Apsorpcija u plamenu vazduh-acetilen vršena je na talasnoj dužini $\lambda = 324,8$ nm za Cu i na talasnoj dužini $\lambda = 248,4$ nm za Fe. Na osnovu oslabljenja prvobitnog energetskog zraka, koje je proporcionalno koncentraciji elementa koji se određuje, utvrđuje se sadržaj Cu i Fe u rastvoru.

4.4. pH vrednost i redoks potencijal

pH vrednost i potencijal lužnih rastvora mereni su pH metrom tipa HANNA 211 (proizvođač Hanna Instruments, SAD) i pH metrom Inolab pH 7310 (proizvođač WTH, Nemačka). Vrednost redoks potencijala meren je u odnosu na Ag-AgCl referentnu elektrodu (mV, Ag /AgCl).

4.5. Hemikalije

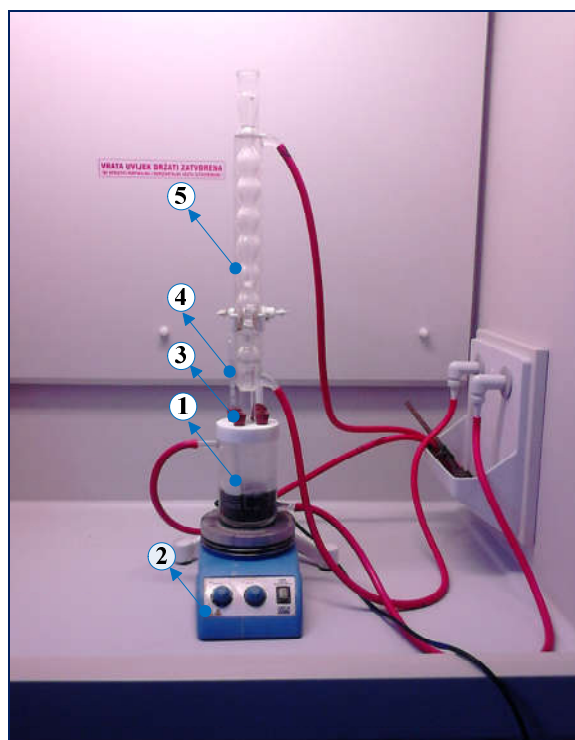
U istraživanju u okviru disertacije, za pripremu rastvora za luženje korišćeni su reagensi p.a. kvaliteta i to:

- HCl ($\rho = 1,18$ g/cm³, 37%, Zorka Pharma, Šabac),
- H₂SO₄ ($\rho = 1,84$ g/cm³, 96%, Zorka Pharma, Šabac),
- H₂O₂ ($\rho = 1,11$ g/cm³, 30%, Zorka Pharma, Šabac),

- H_3PO_4 ($\rho = 1,70 \text{ g/cm}^3$, 85%, Zorka Pharma, Šabac),
- CH_3OH ($\rho = 0,792 \text{ g/cm}^3$, 99,9%, Centrohem, Beograd)
- $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ($\rho = 0,785 \text{ g/cm}^3$, 99,8%, Centrohem, Beograd)

4.6. Eksperimentalna aparatura i postupak rada

Eksperimenti luženja koncentrata halkopirita izvedeni su u staklenoj čaši–reaktoru sa dvostrukim zidovima zapremine 600 ml. Reaktor sa dvostrukim zidovima (sa teflonskim poklopcem sa pet otvora) bio je opremljen kondenzatorom radi sprečavanja isparavanja lužnog rastvora i termometrom radi kontrolisanja temperature reakcione smeše (slika 4.1).



Slika 4.1. Aparatura za luženje: 1 – stakleni reaktor sa dvostrukim zidovima, 2 – magnetna mešalica sa regulacijom brzine mešanja i regulacijom temperature, 3 – otvor za uzorkovanje, 4 – termometar, 5 – kondenzator

200 ml rastvora za luženje određene koncentracije najpre je termostatirano do željene temperature (izuzev kod eksperimenata izvedenih na sobnoj temperaturi–bez termostatiranja rastvora). Pri dostizanju željene temperature u reaktor je dodavano 2,0 g

uzorka halkopirita i uključivana mešalica sa kontrolisanim brojem obrtaja. Od momenta uključivanja magnetne mešalice, oksidacija halkopirita je praćena određivanjem koncentracije bakra i gvožđa u rastvoru u funkciji vremena.

Lužni rastvori (1,0 ml rastvora) uzorkovani su u tačno određenim vremenskim intervalima (5, 15, 30, 60, 120/180 min), filtrirani i razblaživani do 50 ml u normalnim sudovima i zatim analizirani na bakar/gvožđe metodom adsorpcione atomske spektrofotometrije.

U svim eksperimentima je u normalne sudove, pre dodavanja uzorkovanog rastvora, najpre dodavano po 0,5 ml koncentrovane fosforne kiseline kako ne bi došlo do razlaganja vodonik–peroksida (H_3PO_4 ima ulogu stabilizatora razlaganja vodonik–peroksida)¹.

Svi čvrsti ostaci nakon luženja su filtrirani, isprani destilovanom vodom, sušeni, a izabrani lužni ostaci su analizirani pomoću XRD i SEM/EDS metode. Čvrsti ostaci nakon luženja u prisustvu alkohola analizirani su i FTIR metodom.

Eksperimentalna istraživanja luženja halkopirita izvedena su u laboratorijama Instituta za rudarstvo i metalurgiju Bor.

¹ Kod eksperimenata luženja kiselim rastvorom vodonik–peroksida značajno je napomenuti da je proces oksidacije praćen penušanjem rastvora usled burne reakcije vodonik–peroksida sa halkopiritnim česticama uz oslobađanja gasa-molekulskog kiseonika.

5. REZULTATI I DISKUSIJA

5.1. Rezultati karakterizacije halkopiritnog koncentrata

5.1.1. Rezultati hemijske analize

Hemijski sastav ispitivanog uzorka koncentrata halkopirita (klasa krupnoće -75 $+0$ μm) određen različitim analitičkim metodama prikazan je u tabeli 5.1¹.

Tabela 5.1. Hemijska analiza uzorka koncentrata halkopirita

Element ili jedinjenje	Sadržaj, %	Analitička metoda
Cu	24,84	elektrogravimetrija
Fe	29,52	volumetrija
S	32,92	gasna volumetrija (spaljivanje)
Mo	0,57	atomska emisiona spektrometrija sa induktivno kuplovanom plazmom
Zn	0,60	atomska apsorpciona spektrofotometrija
Pb	0,076	atomska apsorpciona spektrofotometrija
SiO ₂	2,67	gravimetrija
Al ₂ O ₃	1,06	atomska emisiona spektrometrija sa induktivno kuplovanom plazmom
Fe ₃ O ₄	<0,03	analizator magnetita
CaO	3,23	atomska apsorpciona spektrofotometrija
MgO	0,29	atomska apsorpciona spektrofotometrija
K ₂ O	0,18	atomska apsorpciona spektrofotometrija

U polaznom uzorku koncentrata halkopirita zapaža se dominantno prisustvo bakra, gvožđa i sumpora, dok su od jalovih komponenti prisutni kvarc i kalcit sa 2,67% i 3,23%. Ostali analizirani elementi prisutni su u količini manjoj od 1%.

¹ Hemijski sastav halkopiritnog koncentrata određen je u laboratorijama za analitičku hemiju Instituta za rudarstvo i metalurgiju Bor.

5.1.2. Rezultati mineraloške analize

Na osnovu dobijenih kvalitativnih mineraloških analiza utvrđen je sledeći mineralni sastav reflatiranog uzorka koncentrata: halkopirit, pirit, kovelin, halkozin, bornit, sfalerit, galenit, molibdenit, magnetit, rutil, kasiterit, karbonati, silikati, kvarc.

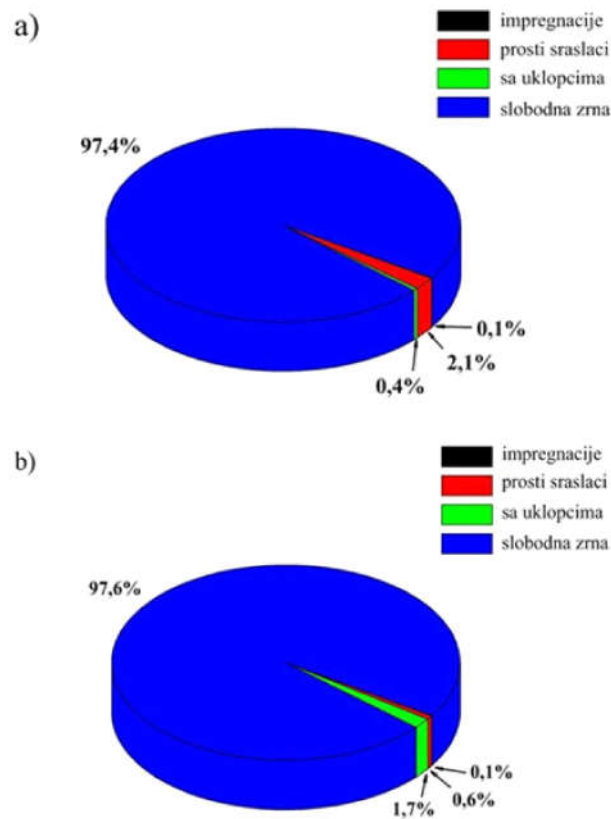
Rezultati kvantitativne mineraloške analize pokazuju da je halkopirit najzastupljeniji sulfidni mineral u uzorku (64,79%). Pirit je drugi sulfidni mineral po zastupljenosti, sa 18,78% u uzorku. Od drugih sulfidnih minerala bakra prisutni su u manjoj meri halkozin (0,37%), kovelin (0,87%) i bornit (0,08%). Mineraloškom analizom detektovan je i sfalerit (0,91%), galenit (0,09%), molibdenit (0,88%), zatim magnetit, rutil i kasiterit sa 0,07%, 0,02% i 0,03%, respektivno. Minerali jalovine zastupljeni su sa 13,12% u uzorku i dominantno se sastoje od karbonata, uglavnom kalcita i kvarca i značajno manje silikata.

Tabela 5.2. Kvantitativni mineraloški sastav koncentrata

Mineral	Sadržaj%
Halkopirit	64,79
Pirit	18,78
Kovelin	0,86
Halkozin	0,37
Bornit	0,08
Sfalerit	0,91
Galenit	0,09
Molibdenit	0,88
Magnetit	0,07
Rutil	0,02
Kasiterit	0,03
Jalovina	13,12
Σ	100,00

Sadržaj sulfidne mase u celom uzorku iznosi 86,81 %, gde su sulfidna mineralna zrna slobodna sa preko 97 %. Najzastupljeniji sulfidni mineral u uzorku je halkopirit koji se u slobodnim zrnima javlja sa 97,6%. Ostali halkopiritski agregati su u vidu prostih sraslaca (1,7 %), sa uklopcima (0,6%) i u vidu impregnacija (0,1%). Na slici 5.1 prikazano je procentualno učešće sklopa svih sulfidnih minerala, koji su preračunati na

100% sulfidnih minerala kao i teksturno-strukturni sklop halkopiritskih agregata u uzorku.

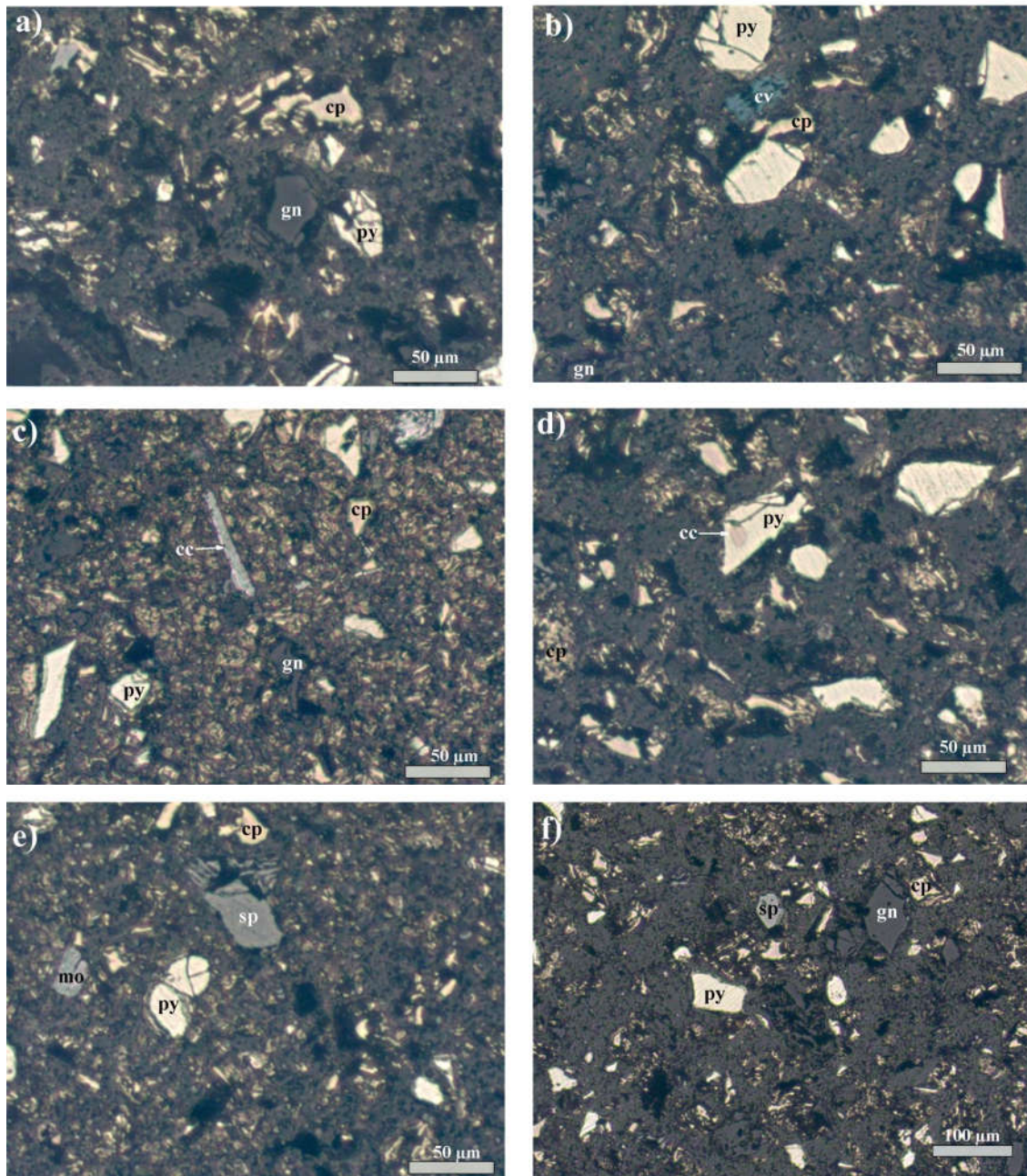


Slika 5.1. a) teksturno-strukturni sklop 100% agregata sulfida u uzorku,

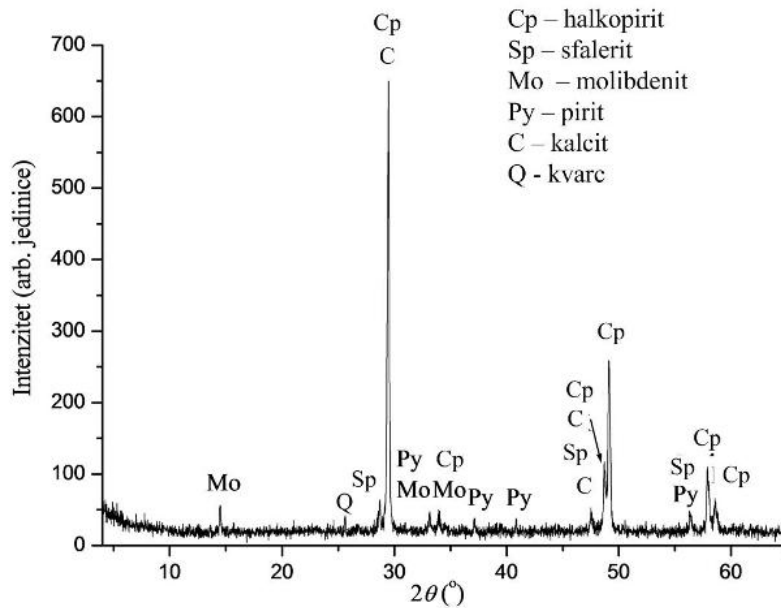
b) teksturno-strukturni sklop halkopiritskih agregata u uzorku

Pirit je drugi sulfidni mineral po zastupljenosti (18,78%), koji se u slobodnim zrnima javlja sa 94,5%. Ostali agregati sa piritom su prosti sraslaci (3,66%), sa uklopcima (1,45%) i impregnacije (0,4%). Halkozin i kovelin su posle halkopirita najzastupljeniji sulfidni minerali bakra (ukupno 1,23%), koji se javljaju u slobodnim zrnima sa 94,83%. Ostali agregati sa halkozinom i kovelinom su prosti sraslaci (5,17%).

Nerudni minerali (minerali jalovine) se u slobodnim zrnima javljaju sa 86,02%. Ostali agregati jalovine su sa uklopcima (11,87%), u vidu prostih sraslaca (2,0%) i impregnacije (0,11%). Mikrografije polaznog uzorka koncentrata sa naznačenom veličinom zrna prikazane su na slici 5.2.



Slika 5.2. Mikrofotografije polaznog uzorka koncentrata: (a) halkopirit (cp), pirit (py), i minerali jalovine (gn) u uzorku; (b) kovelin (cv) sa halkopiritom (cp), piritom (py) i mineralima jalovine (gn); (c) zrna halkozina (cc) sa halkopiritom (cp), piritom (py) i mineralima jalovine (gn); (d) inkluzija halkozina (cc) u piritu (py); (e) molibdenit (mo) i sfalerit (sp) sa halkopiritom (cp) i piritom (py); (f) zrna sfalerita (sp) u uzorku. Odbijena svetlost, vazduh, II N.



Slika 5.3. Difraktogram analiziranog uzorka koncentrata (klasa krupnoće – 75+0 μm)

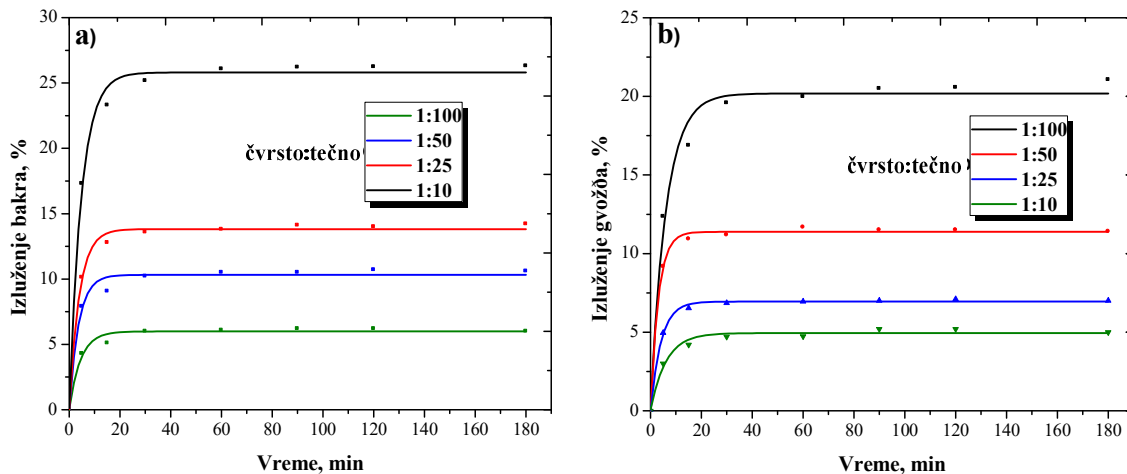
Mineraloški sastav polaznog uzorka određen je metodom rendgenske difrakcije na polikristalnom uzorku (prahu). Difraktogram ispitivanog uzorka prikazan je na slici 5.3. U analiziranom uzorku utvrđeno je prisustvo sledećih minerala: halkopirit, pirit, kvarc, kalcit, molibdenit, sfalerit. Ostali minerali su ispod praga detekcije ove metode.

5.2. Luženje halkopirita u hloridnim rastvorima

Luženje halkopirita u prisustvu jakog oksidacionog agensa vodonik–peroksida je u ovoj disertaciji najpre ispitivano u rastvoru hlorovodonične kiseline. Shodno navedenim literaturnim izvorima (poglavlje 2), može se zapaziti da sistem hlorovodonična kiselina – vodonik-peroksid nije istražen u oksidaciji halkopirita. S tim u vezi, uticaj različitih parametara (odnos čvrsto:tečno, brzina mešanja, koncentracija oksidansa i koncentracija kiseline, reakciona temperatura) na proces oksidacionog luženja halkopirita prikazan je u narednom delu.

5.2.1. Uticaj odnosa čvrsto:tečno

Ispitivanje uticaja odnosa čvrsto:tečno (1:100, 1:50, 1:25 i 1:10) na izluženje bakra i gvožđa izvedeno je u rastvoru $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$ i $2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$, na temperaturi od 40°C . Dobijeni rezultati prikazani su na slici 5.4.

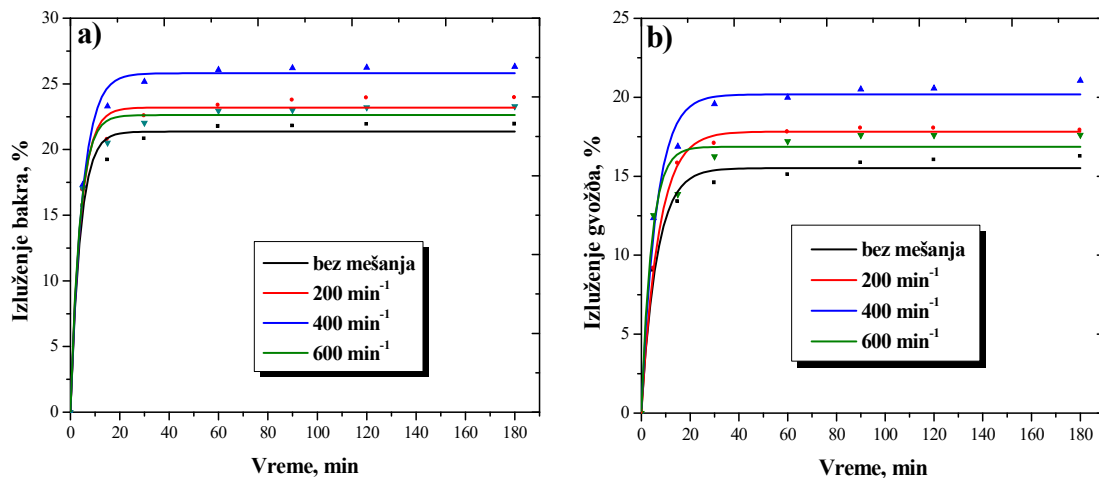


Slika 5.4. Uticaj odnosa čvrsto tečno na izluženje bakra (a) i gvožđa (b) iz koncentrata halkopirita (Uslovi: $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$ + $2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$, 40°C , 400 min^{-1})

Odnos čvrsto:tečno značajno utiče na izluženje bakra i gvožđa iz halkopirita. Krive izluženja bakra u funkciji vremena pokazuju da je izluženje bakra (26%) ostvareno u najređoj suspenziji (odnos čvrsto:tečno=1:100). Sa povećanjem odnosa čvrsto:tečno od 1:50 do 1:10 izluženje bakra se smanjuje, sa 14,2% na 6% Cu, respektivno. Kada je u pitanju izluženje gvožđa (slika 5.4b), može se uočiti da je ono nešto niže od vrednosti izluženja na bakru pri ispitanim uslovima, pri čemu izluženje gvožđa u najređoj suspenziji (Č:T=1:100) iznosi 18,3%. Pri odnosu Č:T od 1:50 do 1:10 izluženje gvožđa opada, sa 11,5% na 5,0%, respektivno. Prema ovome, odnos čvrsto:tečno od 1:100 je izabran za dalja eksperimentalna ispitivanja. Niže vrednosti izluženja bakra i gvožđa u gušćim suspenzijama (Č:T od 1:50 do 1:10) mogu biti rezultat nedovoljne količine lužnog agensa. Veoma brza dekompozicija vodonik-peroksida u gušćim suspenzijama dovodi do niskih izluženja (6% Cu i 5% Fe u najgušćoj suspenziji, Č:T=1:10). Porast sadržaja čvrste faze dovodi do porasta viskoziteta suspenzije što utiče na efikasnost procesa luženja i dovodi do smanjenja brzine rastvaranja minerala.

5.2.2. Uticaj brzine mešanja

Uticaj brzine mešanja (0, 200, 400 i 600 min⁻¹) na rastvaranje halkopirita ispitivano je u rastvoru 0,5 mol/dm³ HCl i 2,0 mol/dm³ H₂O₂ na temperaturi od 40°C. Rezultati ispitivanja (slika 5.5) ukazuju da je izluženje bakra i gvožđa najniže u odsustvu mehaničkog mešanja. Može se uočiti da mešanje rastvora neznatno utiče na izluženja bakra i gvožđa u odnosu na rastvaranje ovih metala kada mehaničko mešanje nije prisutno u sistemu.



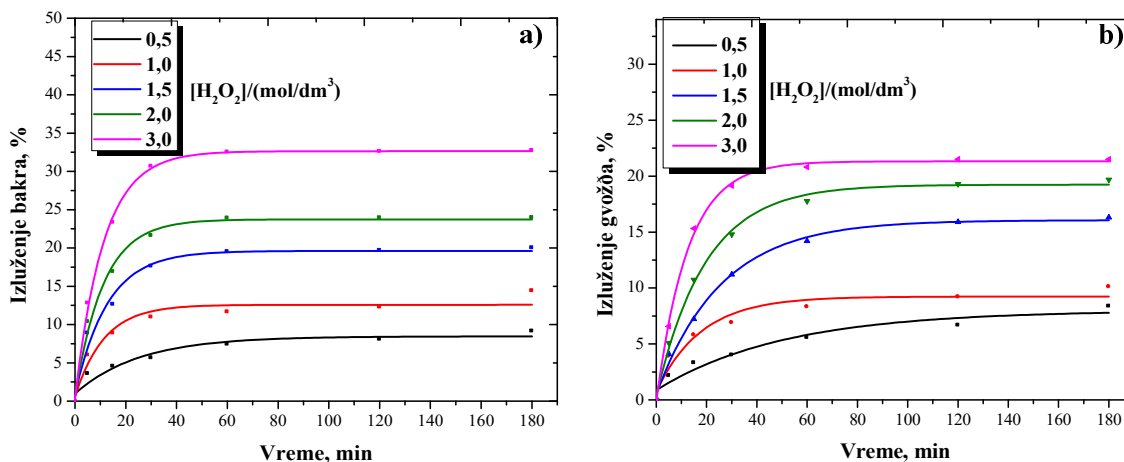
Slika 5.5. Uticaj brzine mešanja na izluženje bakra (a) i gvožđa (b) iz koncentrata halkopirita (Uslovi: 0,5 mol/dm³ HCl + 2,0 mol/dm³ H₂O₂, 40°C)

Izluženje metala neznatno raste sa porastom brzine mešanja do 400 min⁻¹ (26% Cu i 21% Fe). Moguće objašnjenje za ovu pojavu je verovatno što se mešanjem ostvaruje bolji kontakt između čestica minerala i rastvora za luženje kada je mešanje prisutno u sistemu. Prema ovome, brzina mešanja od 400 min⁻¹ je izabrana za dalji eksperimentalni rad. Rezultati prethodnih istraživanja oksidacije sulfidnih minerala vodonik–peroksidom [Antonijević i dr., 1997; Adebayo i dr., 2003; Aydogan, 2006] pokazuju da se efikasnije rastvaranje postiže bez mehaničkog mešanja. Ova pojava se objašnjava uticajem mešanja na ubranu degradaciju vodonik–peroksida u sistemu. Adebayo i dr. [2003] su odredili da je dekompozicija peroksida ubrzana sa porastom brzine mešanja. S druge strane, luženjem pirita vodonik–peroksidom u rastvoru sumporne kiseline, određeno je da mešanje ima negativan uticaj na rastvaranje pirita ali da ova pojava nije prouzrokovana dekompozicijom peroksida pri većim brzinama

mešanja već najverovatnije boljim kontaktom između čestica pirita i peroksida u odsustvu mehaničkog mešanja rastvora [Antonijević i dr., 1997].

5.2.3. Uticaj koncentracije vodonik-peroksida

Uticaj koncentracije vodonik-peroksida na rastvaranje halkopirita ispitivano je pri početnim koncentracijama vodonik-peroksida u opsegu od 0,5–3,0 mol/dm³ u rastvoru 0,5 mol/dm³ HCl na sobnoj temperaturi (bez termostatiranja rastvora). Dobijeni rezultati prikazani su na slici 5.6, odakle se može uočiti da porast koncentracije vodonik-peroksida pozitivno utiče na rastvaranje halkopirita u rastvoru hlorovodonične kiseline. Međutim, izluženja bakra su relativno niska (9–33% Cu). Takođe, izluženje bakra se znatno smanjuje nakon 60 minuta reakcije. Što se tiče vrednosti izluženja gvožđa, one su nešto niže od vrednosti izluženja bakra i kreću se od 8,3% do 20,2 % za najnižu i najvišu ispitanu koncentraciju vodonik-peroksida, respektivno. Rastvaranje bakra je brzo i praktično se završava u prvih 60 minuta reakcije u oblasti ispitanih koncentracija H₂O₂ (0,5–3,0 mol/dm³).



Slika 5.6. Izluženje bakra (a) i gvožđa (b) iz koncentrata halkopirita u funkciji vremena pri različitim koncentracijama vodonik-peroksida (Uslovi: sobna temperatura – bez termostatiranja, 0,5 mol/dm³ HCl, 400 min⁻¹)

Oblik krivih izluženja gvožđa, ako se izuzme najniža koncentracija, takođe ukazuje da se izluženje gvožđa praktično završava nakon 60 minuta reakcije. Razlog za ovakvo ponašanje halkopirita i praktično završenu oksidaciju nakon 60 minuta reakcije može se tražiti u dekompoziciji peroksida tokom procesa luženja. Brzina dekompozicije

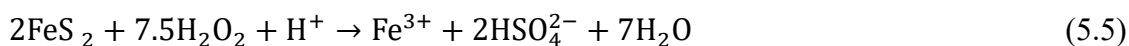
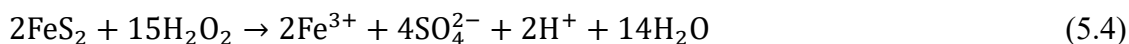
H_2O_2 proporcionalna je njegovoj koncentraciji, što znači da je razlaganje vodonik-peroksida brže pri većim koncentracijama H_2O_2 [Antonijević i dr., 1997]. U ispitanom mešovitom sistemu $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$ javljaju se katalitičke reakcije i reakcije samodekompozicije vodonik-peroksida (reakcije 5.1 i 5.2) [Shu i Yang, 2002] što utiče na značajno smanjenje njegove koncentracije.



Sumarna reakcija se može prikazati jednačinom (5.3)



Za reakciju (5.3) vrednost ΔH° iznosi $-98,2$ kJ/mol i ΔG° $-119,2$ kJ/mol. Brzina dekompozicije vodonik-peroksida zavisi i od temperature, pH vrednosti kao i od prisutnih nečistoća u sistemu [Voll i dr., 2011]. Može se reći da sa porastom koncentracije H_2O_2 raste i ekstrakcija bakra i gvožđa, ali je i intenzivnije katalitičko razlaganje peroksida na kiseonik i vodu (reakcija 5.3). Oksidacijom halkopirita, ali i oksidacijom pirita, koji je prisutan u ispitanom uzorku halkopiritnog koncentrata, dolazi do oslobađanja Fe(III) jona u rastvor prema reakcijama (5.4 i 5.5) [Early, 1985; Carrillo-Perdoza i dr., 2009]



Nastali Fe(III) joni takođe dovode do katalitičke dekompozicije H_2O_2 [Chirita, 2009] što utiče na značajno smanjenje njegove koncentracije uz oslobađanje toplote i gasovitog kiseonika [Eto i dr., 2009].

Vizuelnim praćenjem eksperimenata, zapaženo je da za koncentracije peroksida $\geq 1,5$ mol/dm³ H_2O_2 , reakcija rastvaranja halkopirita je veoma burna u 60 prvih minuta (praćena penušanjem rastvora) usled razlaganja peroksida i oslobađanja mehurića kiseonika koji isprskavaju zid staklenog reaktora. Usled katalitičkog razlaganja peroksida koji predstavlja egzotermni proces praćen turbulentim izdvajanjem kiseonika, dolazi do porasta temperature (tabela 5.3). Ovaj porast temperature dovodi do brže

dekompozicije peroksida i znatnijeg gubitka aktivnog kiseonika u obliku mehurića koji napuštaju reakcioni prostor. Usled brze egzotermne dekompozicije vodonik–peroksida u rastvoru, izotermalni uslovi mogu nestati i nastali aktivni kiseonik nije dovoljan za oksidaciju halkopirita [Turan i dr., 2017] što se negativno odražava na brzinu rastvaranja.

Tabela 5.3. Promena temperature reakcione smeše sa vremenom u funkciji koncentracije vodonik-peroksida (Uslovi: 0,5 mol/dm³ HCl, 400 min⁻¹)

[H ₂ O ₂], mol/dm ³	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0
Vreme, min	Temperatura, °C				
0	24	24	25	23	25
5	25	26	26	24	27
15	27	28	30	31	58
30	29	32	39	41	41
60	28	30	30	30	26
90	26	28	25	27	25
120	25	27	24	26	24
180	24	26	24	25	24

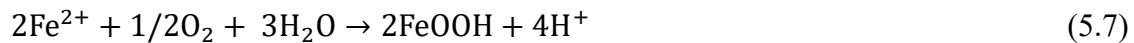
Rezultati u tabeli 5.3 pokazuju da se maksimalne temperature registruju uglavnom između 30 i 60 minuta reakcije. Oblik krivih rastvaranja (slika 5.6) pokazuje tendenciju rasta uglavnom do 60 minuta, što ukazuje da se oksidacija halkopirita praktično odigrava do tog trenutka. Na osnovu ovih rezultata, može se reći da se katalitička dekompozicija vodonik–peroksida ubrzava sa porastom temperature, što za posledicu ima smanjenje njegove koncentracije u lužnom sistemu (smanjenje oksidacione moći vodonik–peroksida).

Značajno smanjenje brzine reakcije ukazuje da dolazi do obrazovanja sloja produkata na površini minerala. Rezultati ranijih istraživanja su pokazali da rastvaranjem halkopirita dolazi do oslobađanja jona gvožđa iz halkopiritne rešetke uz obrazovanje sloja produkata sledećeg sastava, Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}. Ovaj sloj predstavlja intermedijerni produkt, koji pomešan sa sumporom, formira pasivni provodni sloj na površini minerala [Lu i dr., 2000a]. Tokom luženja halkopirita u rastvoru hlorovodonične kiseline, Habashi i Toor [1985] naglašavaju da pri konstantnoj temperaturi, vremenu luženja, pritisku O₂ i molskom odnosu CuFeS₂/ HCl iznad 0,25,

postoji inverzna relacija između jona Cu i Fe u rastvoru, što je ukazivalo da Fe (III) joni utiču na luženje halkopirita (reakcija 5.6):

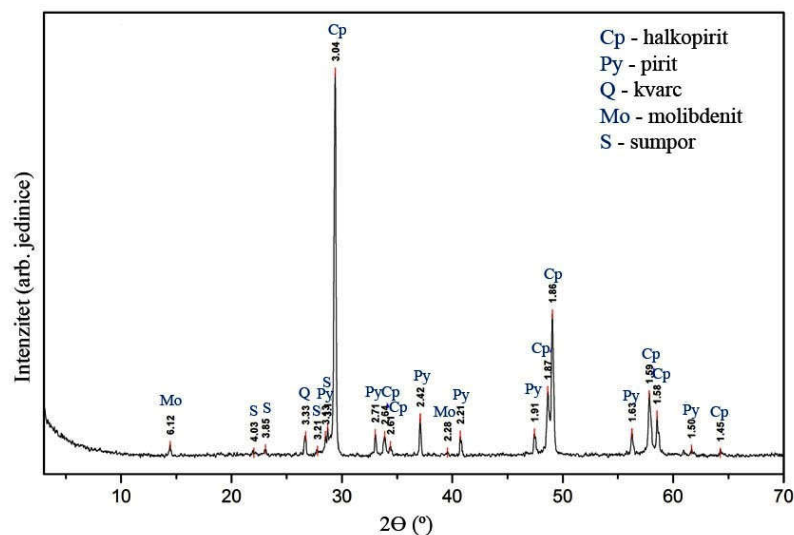


Obrazovanje jedinjenja gvožđa kao reakcionih produkata može dalje dovesti do smanjenja brzine rastvaranja (reakcija 5.7):



Veći deo neizreagovalog halkopirita ostao je vezan i za čestice elementarnog sumpora koji se stvara tokom reakcije luženja [Habashi i Toor, 1985].

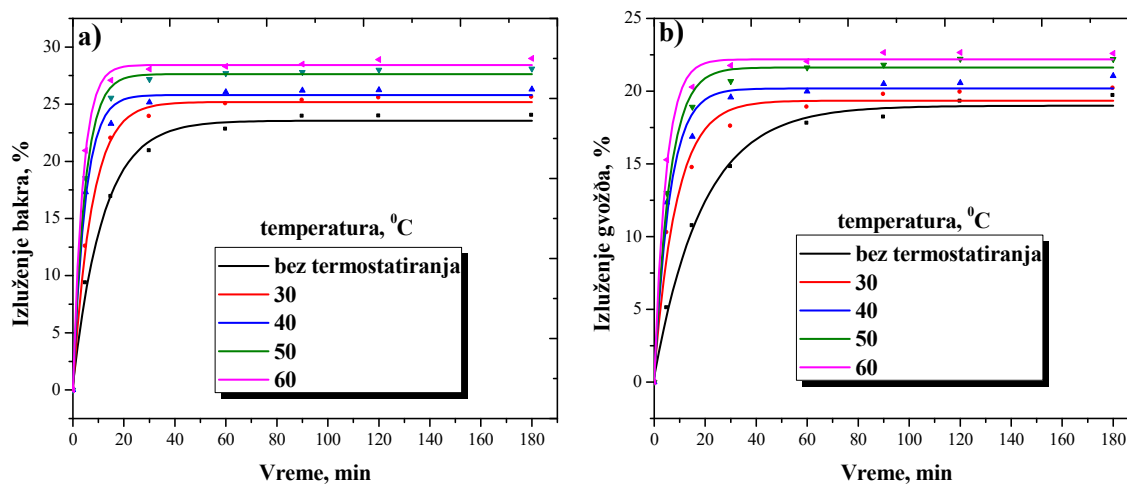
XRD analiza čvrstog uzorka nakon oksidacije u rastvoru $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl} + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ (slika 5.7) pokazala je prisustvo tragova elementarnog sumpora na površini minerala. Kao posledica formiranja elementarnog sumpora najverovatnije dolazi do pasivacije površine. Ovo ukazuje da se sulfidni sumpor iz halkopirita najverovatnije oksidiše prema reakciji (2.42) i da se može ponašati kao difuziona barijera koja usporava ukupnu brzinu rastvaranja.



Slika 5.7. Difraktogram lužnog ostatka (Uslovi: $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl} + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$, sobna temperatura–bez termostatoranja, vreme 180 min , 400 min^{-1})

5.2.4. Uticaj temperature

Uticaj temperature je ispitivan u opsegu od sobne temperature (bez termostatiranja) do 60°C u rastvoru 0,5 mol/dm³ HCl i 2,0 mol/dm³ H₂O₂ (slika 5.8).



Slika 5.8. Izluženje bakra (a) i gvožđa (b) iz koncentrata halkopirita u funkciji vremena na različitim temperaturama (Uslovi: 0,5 mol/dm³ HCl + 2,0 mol/dm³ H₂O₂, 400 min⁻¹)

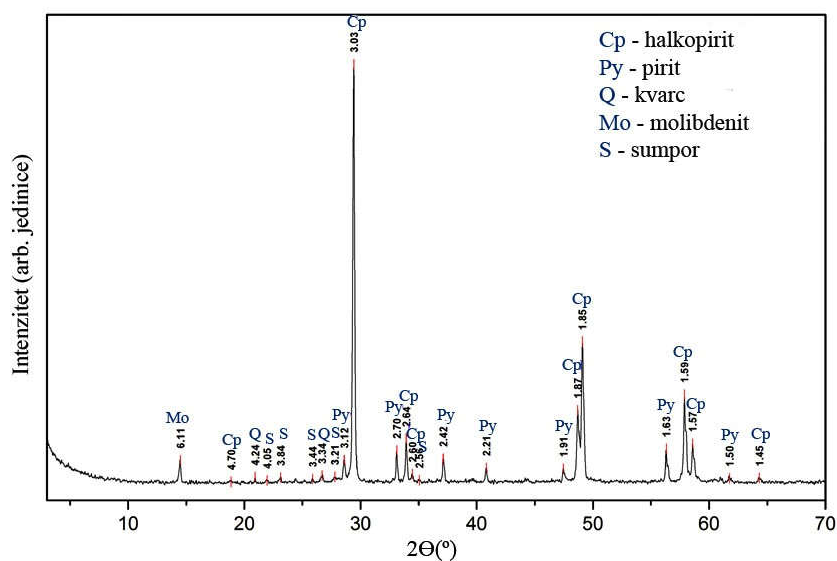
Rezultati sa slike 5.8 pokazuju da porast temperature dovodi do porasta izluženja bakra i gvožđa u početnom stadijumu luženja. Međutim, vrednosti ekstrakcije bakra su relativno niske i kreću se od 24 do 29% u ispitanom temperaturnom opsegu. Takođe, niske su i vrednosti ekstrakcije gvožđa i iste se kreću u opsegu od 19 do ~23 %. Dobijeni rezultati pokazuju da temperatura nema bitniji uticaj na brzinu reakcije, odnosno izluženje metala. Može se videti da dolazi do značajnog smanjenja brzine rastvaranja u krajnjem stadijumu luženja. Oblik krivih rastvaranja pokazuje da dolazi do obrazovanja platoa nakon 60 minuta oksidacije na temperaturi do 30°C. Ista pojava se uočava i na temperaturi od 40–60°C nakon 30 minuta oksidacije. Postojanje platoa na krivama rastvaranja može se pripisati bržoj reakciji koja se odigrava na višim temperaturama kao i stvaranju sloja reakcionih produkata na površini čestica. Prema tome, temperatura od 40°C je uzabrana za eksperimentalni rad u ovom sistemu.

Prema literaturnim izvorima, intenzivna dekompozicija vodonik–peroksida i opadanje brzine reakcije tokom luženja halkopirita i pirita odigrava na temperaturi iznad 40°C [Antonijević i dr., 2004; Dimitrijević i dr., 1996]. Agacayak i dr. [2014] su utvrdili

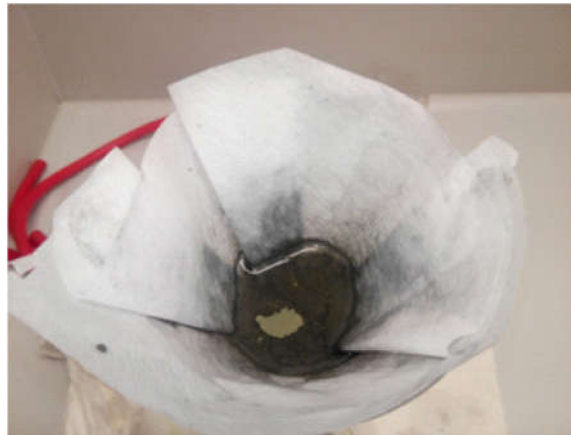
da brzina ekstrakcije bakra raste sa porastom temperature u kiselom rastvoru vodonik–peroksida tokom početnog stadijuma luženja. Međutim, nakon inicijalnog vremena rastvaranja halkopirita dolazi do značajnog smanjenja brzine rastvaranja usled dekompozicije peroksida na višim temperaturama (iznad 60°C).

Difraktogram lužnog ostatka (nakon oksidacije u rastvoru 0,5 mol/dm³ HCl + 2,0 mol/dm³ H₂O₂, 40°C, 400 min⁻¹) prikazan je na slici 5.9. U strukturi ispitivanog uzorka detektovan je halkopirit kao najzastupljeniji mineral, zatim pirit, molibdenit, kvarc kao i elementarni sumpor. Na osnovu detektovanih faza, može se smatrati da nastali elementarni sumpor najverovatnije stvara pasivni sloj na površini halkopirita i na taj način sprečava dalji transport rastvorenih jona sa mineralne površine u rastvor kao i transport agensa za luženje do reakcione površine.

Na slici 5.10 prikazano je fitriranje dobijenog lužnog ostatka nakon 90 minuta luženja u rastvoru (0,5 mol/dm³ HCl + 2,0 mol/dm³ H₂O₂, 40°C, 400 min⁻¹) gde se može videti sloj sumpora, žute boje, koji pliva na površini.

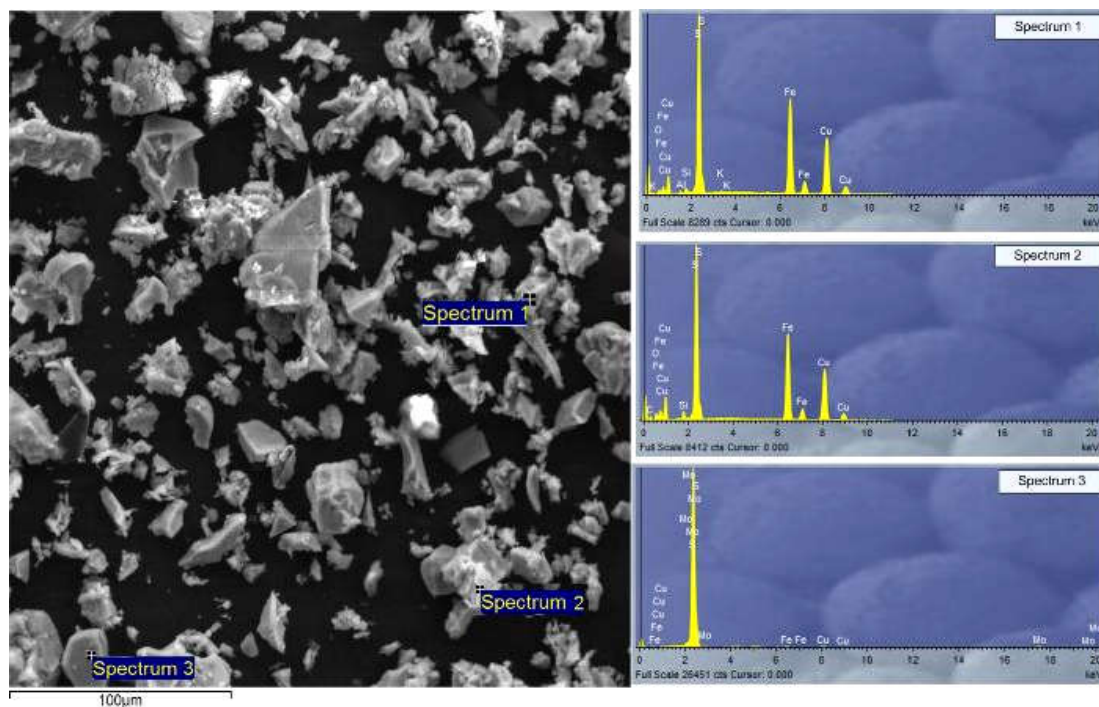


Slika 5.9. Difraktogram lužnog ostatka (Uslovi: 0,5 mol/dm³ HCl, 2,0 mol/dm³ H₂O₂, 40°C, vreme 90 min, 400 min⁻¹)



Slika 5.10. Fitriranje čvrstog ostatka nakon 90 minuta luženja (Uslovi: $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl} + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$, 40°C , vreme 90 min, 400 min^{-1})

Na slici 5.11 prikazani su rezultati SEM analize analiziranog lužnog ostatka (nakon luženja u rastvoru $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl} + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$, 40°C , vreme 90 min, 400 min^{-1}) dok je u tabeli 5.4 prikazan sadržaj elemenata kao rezultat EDS analize u ispitivanim spektrima.



Slika 5.11. SEM mikrofotografija sa EDS spektrima uzorka lužnog ostatka (luženo u $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl} + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$, 40°C , vreme 90 min, 400 min^{-1})

U prvoj ispitanoj tački (spektar 1) elementarna hemijska analiza ukazuje na prisustvo halkopirita (CuFeS_2), pirita (FeS_2), kvarca (SiO_2) kao i elementarnog sumpora (slobodan sumpor). Elementarna analiza druge ispitane tačke (spektar 2) ukazuje na prisustvo pirita (FeS_2), halkopirita (CuFeS_2), kvarca, kalijskog feldspata ($\text{K}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 6\text{SiO}_2$) i elementarnog sumpora, dok u trećoj analiziranoj tački (spektar 3) sadržaj elemenata odgovara molibdenitu i elementarnom sumporu. SEM/EDS analiza lužnog ostatka ukazuje na uzajamno dobro slaganje dobijenih rezultata sa XRD analizom na istom uzorku.

Tabela 5.4. Analiza odabranih površina uzorka lužnog ostatka sa slike 5.11

Spektar	Element (mas. %)								
	O	Al	Si	S	K	Fe	Cu	Mo	Σ
1	3,91	1,39	1,67	46,18	0,40	24,14	22,31	/	100,00
2	3,75	/	2,90	44,55	/	25,64	23,16	/	100,00
3	/	/	/	67,88	/	1,06	1,00	30,06	100,00

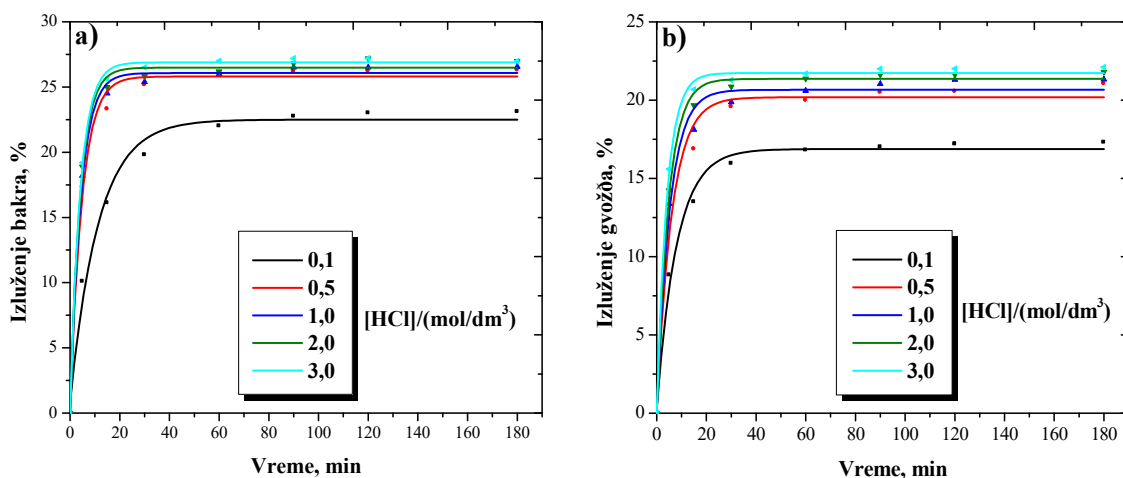
Treba napomenuti da mineraloško poreklo i geneza takođe imaju veliki uticaj na oksidaciju halkopirita. Razlika u dobijenim rezultatima u brojnim istraživanjima luženja koncentrata halkopirita može se objasniti različitim hemijskim i mineraloškim sastavom halkopirita (prisustvo drugih sulfidnih minerala, prisustvo različitih minerala jalovine, nečistoća itd.).

5.2.5. Uticaj koncentracije hlorovodonične kiseline

Uticaj početne koncentracije hlorovodonične kiseline ($0,1\text{--}3,0 \text{ mol/dm}^3$) na oksidaciju halkopirita ispitivan je u rastvoru $2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ na temperaturi od $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Iz rezultata prikazanih na slici 5.12a vidi se da izluženje bakra blago raste sa porastom koncentracije hlorovodonične kiseline. Ovo je pre svega izraženo pri koncentraciji HCl od $0,1 \text{ mol/dm}^3$ do $0,5 \text{ mol/dm}^3$, ali kao što se može videti sa slike 5.12a, veće koncentracije kiseline ($0,5\text{--}3,0 \text{ mol/dm}^3$) nemaju značajan uticaj na brzinu reakcije i izluženje bakra. U ispitanoj opsegu koncentracija HCl ($0,1\text{--}3,0 \text{ mol/dm}^3$) izluženja bakra su niska (od $23\text{--}27\%$ Cu). Izluženje gvožđa je nešto niže i kreće se od

15 do 22%, pri čemu su krive rastvaranja (slika 5.12b) identičnog oblika sa krivama rastvaranja bakra (slika 5.12a).



Slika 5.12. Izluženje bakra (a) i gvožđa (b) iz koncentrata halkopirita u funkciji vremena pri različitim koncentracijama HCl (Uslovi: $2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$, 40°C , 400 min^{-1})

Iz prikazanih rezultata se može videti da je oksidacija halkopirita vodonik–peroksidom izraženija u kiselijim rastvorima. Može se reći da je u datom opsegu koncentracije kiseline HCl, stepen oksidacije halkopirita neznatno zavisi od koncentracije H^+ jona. Pri ovim uslovima ispitivanja, reakcija oksidacije halkopirita je vrlo brza u prvih 10 minuta, a nakon 30 minuta se na krivama rastvaranja pojavljuje plato koji nam govori da je reakcija oksidacije praktično završena, pri čemu je stepen izluženja bakra relativno nizak i kreće se do 27%, dok se za gvožđe kreće do 22%.

Već je diskutovano da u sistemu HCl– H_2O_2 dolazi do katalitičkih reakcija i reakcija samorazlaganja vodonik–peroksida (reakcije 5.1 i 5.2) u kojima nastaje određena količina molekuskog kiseonika. S obzirom da nakon 30 minuta ne dolazi do povećanja stepena ekstrakcije bakra i gvožđa, to nam može ukazati da molekulski kiseonik ne deluje kao oksidans. Takođe, usled brze reakcije oksidacije halkopirita u prisustvu vodonik–peroksida, dolazi do formiranja sloja reakcionih proizvoda koji dovode do pasivacije površine i sprečavaju dalje rastvaranje halkopirita. Postojanje platoa na krivama rastvaranja se može pripisati stvaranju elementarnog sumpora na površini halkopirita koji je detektovan i XRD i SEM/EDS analizom u ispitivanom sistemu.

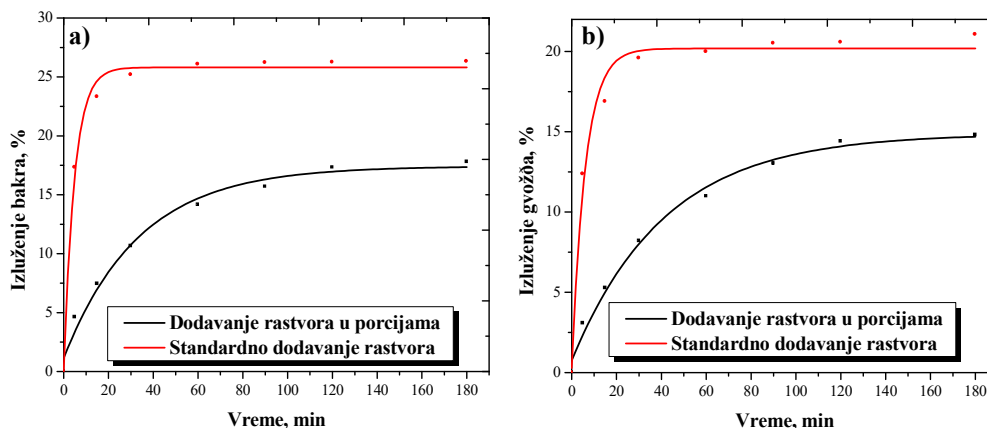
Poređenjem dobijenih rezultata istraživanja oksidacije halkopirita sa rezultatima oksidacije pirita u rastvoru HCl–H₂O₂ [Dimitrijević i dr., 1999], zapaža se da je uticaj koncentracije kiseline na kinetiku rastvaranja ova dva minerala različit. Luženjem koncentrata pirita utvrđeno je da brzina oksidacije opada sa porastom koncentracije HCl najverovatnije usled adsorpcije hloridnih jona na površini čestica pirita. Hloridni imaju visoki apsorpcioni kapacitet i njihovom adsorpcijom na površini minerala smanjuje se površina kontakta između peroksida i mineralnih čestica što dovodi do smanjivanja brzine rastvaranja.

5.2.6. Uticaj načina dodavanja H₂O₂ na izluženje bakra i gvožđa iz halkopiritnog koncentrata u rastvoru hlorovodonične kiseline

Tokom istraživanja u ovoj disertaciji, dobijeni eksperimentalni rezultati u sistemu HCl–H₂O₂ su ukazali da se luženjem halkopiritnog koncentrata postižu relativno niska izluženja Cu i Fe. Prilikom ovih ispitivanja lužni agens doziran je na početku reakcije (200 ml rastvora 0,5 mol/dm³ HCl + 2,0 mol/dm³ H₂O₂, odnos Č:T=1:100, temperatura 40°C, brzina mešanja 400 min⁻¹).

Međutim, vodonik–peroksid je nestabilno jedinjenje kiseonika i vodonika koje se zbog svoje nestabilnosti spontano raspada na vodu i nascentni kiseonik. Razlaganje vodonik–peroksida u toku procesa luženja sprečava postizanje većih stepena ekstrakcije ovih metala iz halkopiritnog koncentrata. Zbog toga je, osim eksperimenata u kojima je zastupljeno standardno dodavanje lužnog agensa, izvedena i serija eksperimenata u kojima je promenjen način dodavanja agensa za luženje, odnosno kiseli lužni agens je dodavan u porcijama. Pri ovim eksperimentima, u početni rastvor za luženje od 160 ml (4,2 ml koncentrovane HCl + 5,0 ml koncentrovanog H₂O₂ + destilovana voda do 160 ml) dodavano je u porcijama (na 10, 20, 40, 70 i 100 minuta reakcije) po 8 ml rastvora (4,0 ml konc. HCl + 36,0 ml konc. H₂O₂)². Lužni rastvori uzorkovani su u određenim vremenskim intervalima i to na 5, 15, 30, 60, 90 i 120 minuta reakcije. Ostvareni rezultati ispitivanja prikazani su na slici 5.13.

² U ovoj eksperimentalnoj proceduri je koncentracija rastvora podešena tako da odgovara standardnom eksperimentalnom postupku, zbog poređenja.



Slika 5.13. Izluženje bakra (a) i gvožđa (b) u funkciji vremena pri različitim načinima dodavanja oksidansa (H_2O_2) u rastvoru $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$

Krive zavisnosti izluženja bakra i gvožđa u funkciji vremena pri standardnoj proceduri (slika 5.13) ukazuju na gotovo završenu ekstrakciju bakra i gvožđa iz halkopirita nakon 30 minuta. Dobljene krive su sličnog oblika sa krivama dobijenim pri dodavanju rastvora za luženje u porcijama s tim da kriva zavisnosti izluženja bakra u funkciji vremena pri dodavanju peroksida u porcijama pokazuje trend blagog porasta do 120 min. reakcije. Bez obzira na to, može se videti da doziranje rastvora za luženje u porcijama nije dalo zadovoljavajuće rezultate. Naime, u odnosu na dobijena izluženja prilikom standardnog doziranja lužnog rastvora (26% Cu), izluženja bakra prilikom dodavanja peroksida u porcijama su za 10% niža. Slično je i za gvožđe, izluženja gvožđa prilikom dodavanja peroksida u porcijama su za oko 5 % niža.

5.2.7. Kinetička analiza procesa luženja halkopirita u sistemu $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$

Dobljene krive rastvaranja halkopirita u kiselom hloridnom rastvoru vodonik-peroksida pokazuju ekponencijalnu zavisnost (zavisnost izluženja metala od vremena). Za linearizaciju dobijenih kinetičkih krivih koje pokazuju ovakav ekponencijalni trend neophodna je logaritamska funkcija. S tim u vezi, kinetička analiza procesa luženja je izvedena preko Kazaev-Erofeeva jednačine. Naime, jednačina $-\ln(1-X) = k \cdot t$ zapravo predstavlja jednačinu Kazeva-Erofeeva $-\ln(1-X) = k \cdot t^n$, za uslov $n=1$ [Fatemi i dr., 1986].

Uvodeći parametar X_m koji predstavlja maksimalnu ekstrakciju metala u sistemu dobijen sa krive rastvaranja (za $t \rightarrow \infty$), dobija se klasična jednačina kinetike prvog reda:

$$X = X_m(1 - e^{-kt}) \quad (5.8)$$

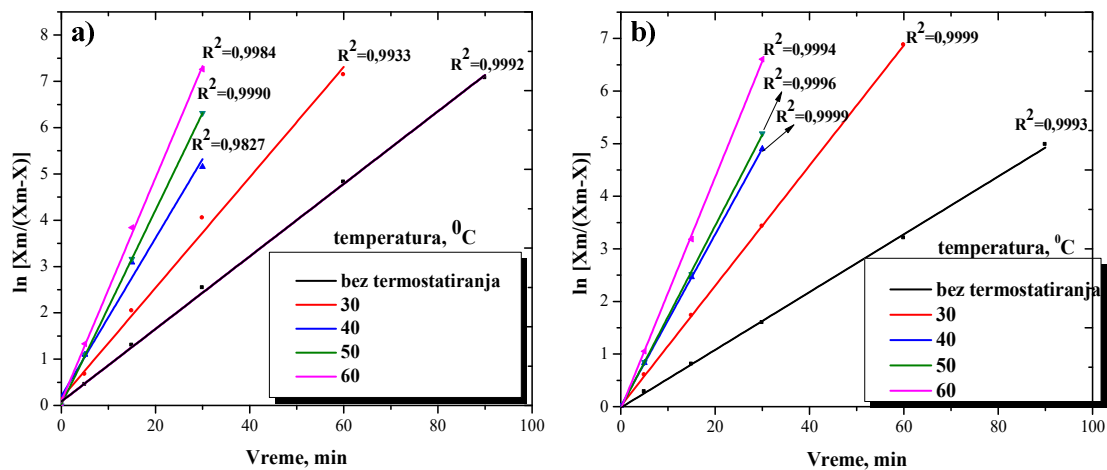
Logaritmovanjem jednačine (5.8) dobija se sledeća jednačina (5.9):

$$\ln \frac{X_m}{X_m - X} = k \cdot t \quad (5.9)$$

Dobijena kinetička jednačina (5.9) je najpogodnija za fitovanje eksperimentalnih rezultata u zadatom temperaturnom opsegu i dobijenim vrednostima ekstrakcije metala.

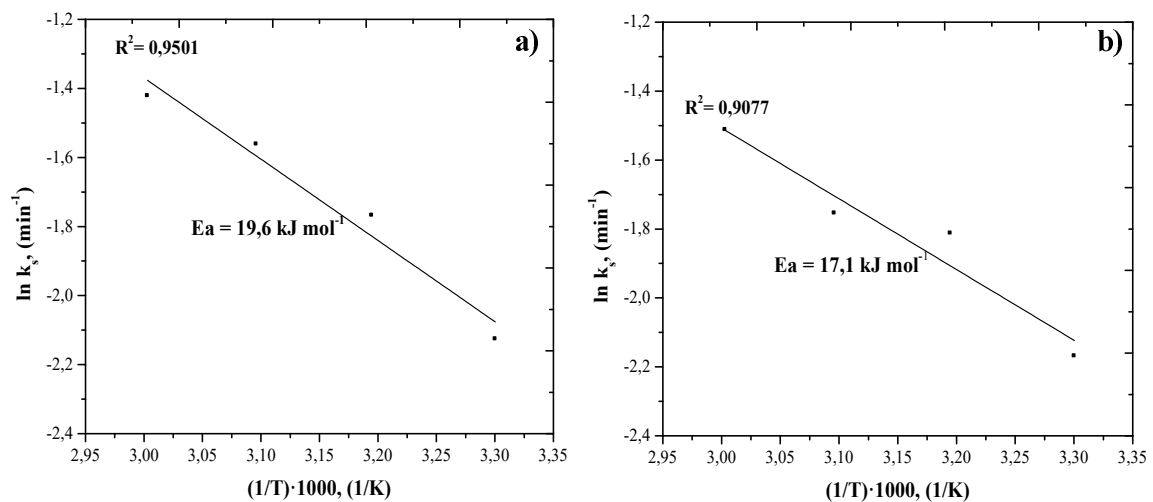
5.2.7.1. Uticaj temperature

Dobijene kinetičke krive sa slike 5.8 (a i b) su linearizovane jednačinom (5.9) kao što je prikazano na slici 5.14. Sa slike 5.14 se može videti da su koeficijenti korelacije R^2 visoki što ukazuje na izuzetno slaganje eksperimentalnih podataka sa izabranim kinetičkim modelom. Prave linije kreću iz kordinatnog početka.



Slika 5.14. Linearizacija kinetičkih krivih sa slike 5.8: (a) na bakru, (b) na gvožđu

Iz nagiba pravih sa slike 5.14 (a i b) određene su prividne konsante brzine i pomoću ovih vrednosti nacrtana je Arenijusova zavisnost $\ln k_s = f(1/T)$ (slika 5.15). Rezultati dobijeni u uslovima bez termostiranja rastvora nisu uzeti u obzir prilikom određivanja energije aktivacije usled promene reakcione temperature sistema. Prema tome, energija aktivacije je određena za temperaturni opseg od 30–60°C.



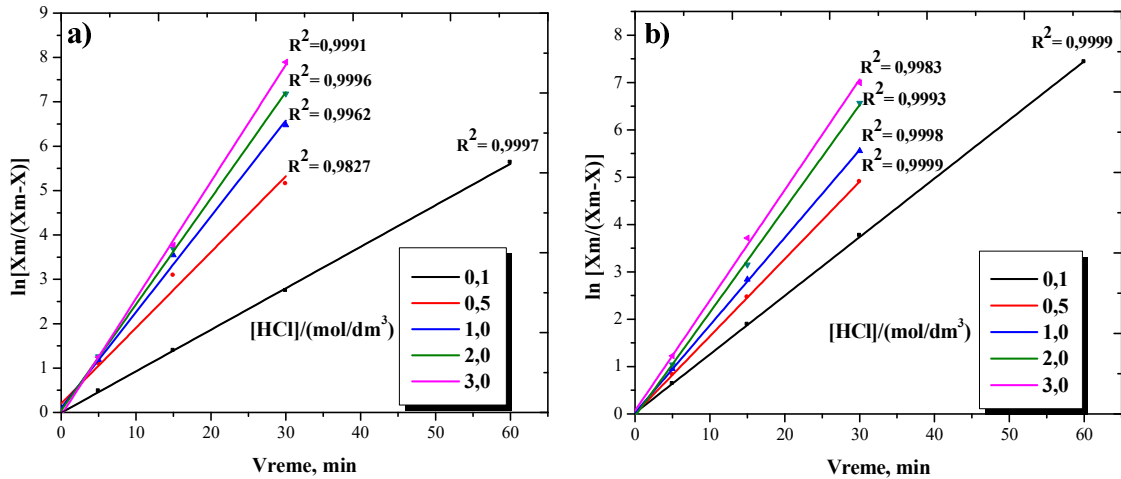
Slika 5.15. *Arenijusova zavisnost za rastvaranje halkopirita u kiselom hlorldnom rastvoru vodonik–peroksida: (a) na bakru, (b) na gvožđu*

Na osnovu Arenijusove zavisnosti određena je vrednost energije aktivacije od 19,6 kJ/mol (preko bakra), odnosno vrednost energije aktivacije od 17,1 kJ/mol (preko gvožđa). Dobijene vrednosti energije aktivacije (< 40 kJ/mol) ukazuju da je proces rastvaranja halkopirita u kiselom hlorldnom rastvoru vodonik–peroksida pod difuzionom kontrolom. Slična vrednost energije aktivacije od 24 kJ/mol određena je pri rastvaranju halkopirita u kiselom rastvoru kalijum dihlromata [Aydogan i dr., 2006] u temperaturnom opsegu od 50–97°C pri čemu je kinetika rastvaranja halkopirita opisana modelom sažimajućeg jezgra sa difuzijom kroz porozni sloj elementarnog sumpora. U ispitivanjima kinetike oksidacije halkopirita vodonik–peroksidom u rastvoru sumporne kiseline, dobijene su vrednosti aktivacione energije od 60 kJ/mol [Antonijević i dr., 2004] i od 39 kJ/mol [Adebayo i dr., 2003]. Značajno povećanje brzine reakcije u kiselom hlorldnom rastvoru u temperaturnom opsegu od 60–70°C utvrdili su Dreisinger i Abed [2002], s tim da se sa daljim povećanjem temperature od 70–90°C, brzina reakcije ne menja.

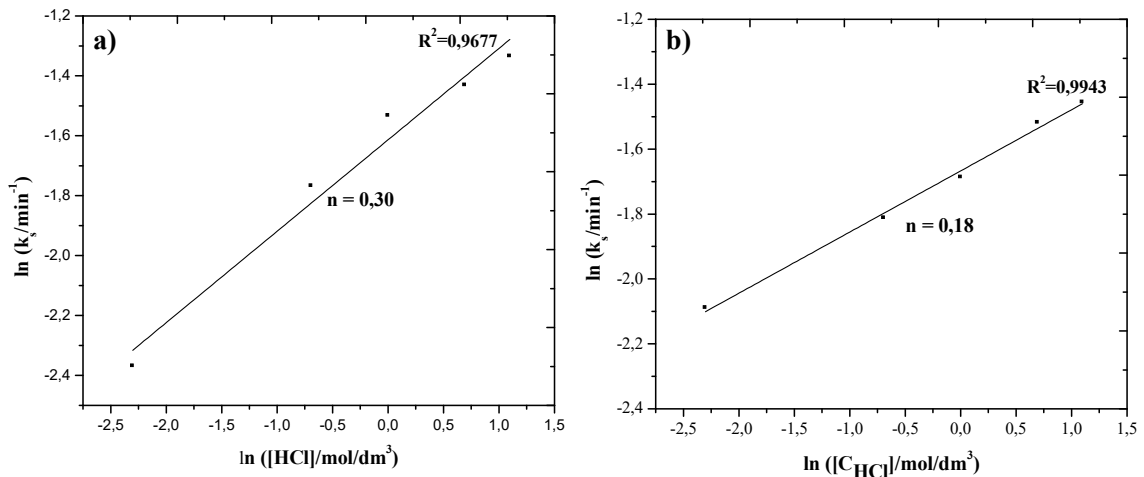
5.2.7.2. Uticaj koncentracije hlorovodonične kiseline

Kinetičke krive sa slike 5.12 su linearizovane jednačinom (5.9) i dobijeni rezultati linearizacije su prikazani na slici 5.16. Na osnovu vrednosti korelacionih koeficijenata (za bakar i gvožđe), izabrani kinetički model zadovoljavajuće opisuje

kinetiku rastvaranja halkopirita. Iz nagiba dobijenih pravih (slika 5.16) određene su prividne konstante brzine, a zatim je iz zavisnosti $\ln k_s - \ln [\text{HCl}]$ određen red reakcije kako je prikazano na slici 5.17.



Slika 5.16. Linearizacija kinetičkih krivih sa slike 5.12: (a) na bakru, (b) na gvožđu



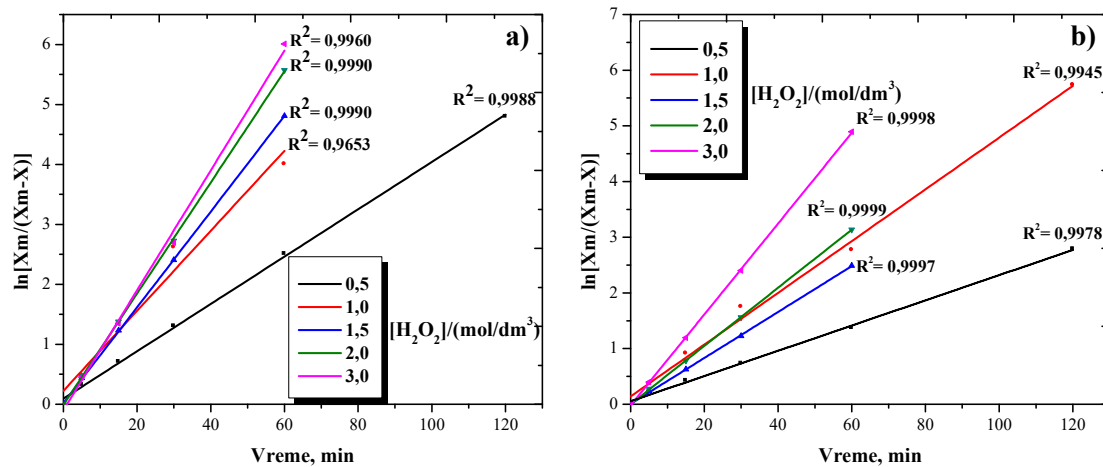
Slika 5.17. Red reakcije u odnosu na koncentraciju hlorovodonične kiseline: (a) na bakru, (b) na gvožđu

Red reakcije u odnosu na koncentraciju hlorovodonične kiseline iznosi 0,30 (preko bakra), odnosno 0,18 (preko gvožđa). Dobijeni rezultati govore u prilog tome da hlorovodonična kiselina ima neznatan uticaj na brzinu oksidacije halkopirita. Nemogućnost potpune oksidacije halkopirita vodonik-peroksidom uslovljen je veoma brзом razgradnjom peroksida u rastvoru hlorovodonične kiseline, pa se stoga može reći da ova kiselina ne predstavlja pogodan medijum za rastvaranje halkopirita. Drugi autori

su utvrdili da se brzina luženja halkopirita ne menja sa promenom koncentracije HCl, odnosno hloridnih jona [Havlik i dr., 1995, Yin i dr., 1995]. S druge strane [Turan i dr., 2018] su odredili da se u rastvoru amonijum persulfata dodavanjem hloridnih jona u obliku NaCl (0,15 kg/l) značajno povećava ekstrakcija bakra iz halkopiritnog koncentrata. Ovu pojavu objašnjavaju katalitičkim uticajem hloridnih jona na reakciju oksidacije. Pozitivan uticaj hloridnih jona u rastvoru H₂SO₄ u prisustvu kiseonika kao oksidansa utvrdili su i [Lu i dr., 2000a; Ruiz i dr., 2011] pri čemu se značajno povećanje brzine rastvaranja halkopirita tumači promenama koje nastaju u morfologiji nagrađenog sloja elementarnog sumpora ili usled promena u mehanizmu rastvaranja uslovljenim nastajanjem Cu²⁺/Cu⁺ redoks para [Carneiro i Leao, 2007].

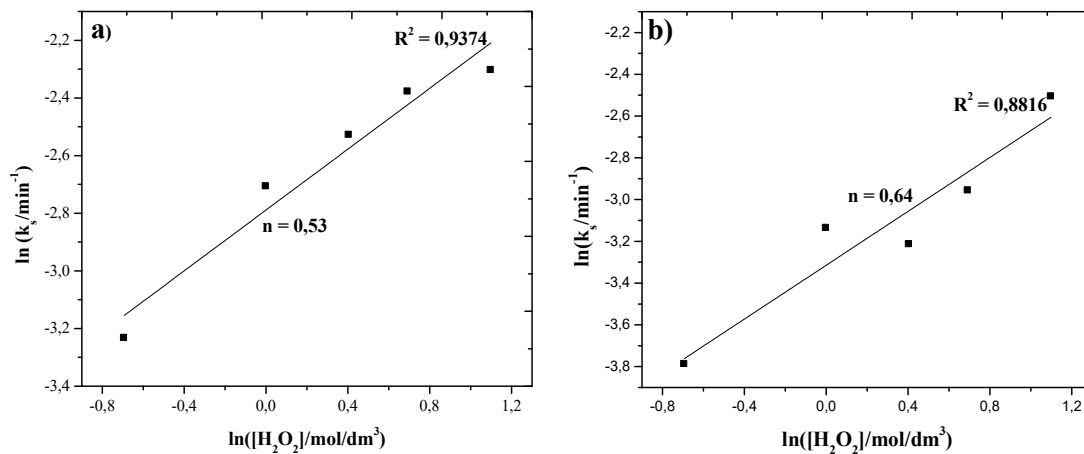
5.2.7.3. Uticaj koncentracije vodonik–peroksida

Kinetičke krive sa slike 5.6 su linearizovane jednačinom (5.9) kako je prikazano na slici 5.18. Na osnovu vrednosti korelacionih koeficijenata (za bakar i gvožđe), izabrani kinetički model veoma dobro opisuje kinetiku rastvaranja halkopirita.



Slika 5.18. Linearizacija kinetičkih krivih sa slike 5.6: (a) na bakru, (b) na gvožđu

Iz nagiba dobijenih pravih (slika 5.18) određene su prividne konstante brzine, a zatim je iz zavisnosti $\ln k_s - \ln[\text{H}_2\text{O}_2]$ određen red reakcije koji iznosi 0,53 (preko bakra), odnosno 0,64 (preko gvožđa) (slika 5.19).



Slika 5.19. Red reakcije u odnosu na koncentraciju vodonik–peroksida: (a) na bakru, (b) na gvoždju

Oksidacijom šelita u rastvoru HCl u prisustvu H_2O_2 , određen je red reakcije u odnosu na koncentraciju peroksida od 0,29 [He i dr., 2014]. Pozitivan uticaj koncentracije vodonik–peroksida na oksidaciju pirita u hloridnim rastvorima određen je i u drugim ispitivanjima, pri čemu red reakcije u odnosu na koncentraciju H_2O_2 iznosi 1,26 i 1,32 [Dimitrijević i dr., 1996; Dimitrijević i dr., 1999].

5.3. Luženje halkopirita u sulfatnim rastvorima

Oksidaciono luženje halkopirita u rastvorima sumporne kiseline u poređenju sa luženjem hlorovodoničnom kiselinom i hloridima ima svojih prednosti. Osim što je jeftinija, sumporna kiselina je znatno manje korodivna od hlorovodonične kiseline i hlorida i sulfati mogu da se obrazaju direktno oksidacijom sulfida. Međutim, pri atmosferskim uslovima luženja u sulfatnim rastvorima sa Fe(III) jonima i/ili rastvorenim kiseonikom kao oksidansom, mala je brzina rastvaranja halkopirita usled čega dolazi do neefikasne ekstrakcije bakra. Zbog toga su ispitivanja oksidacije halkopirita u sumpornoj kiselini usmerena ka primeni jačih oksidacionih reagenasa, koji mogu efikasnije uticati na kinetiku procesa rastvaranja.

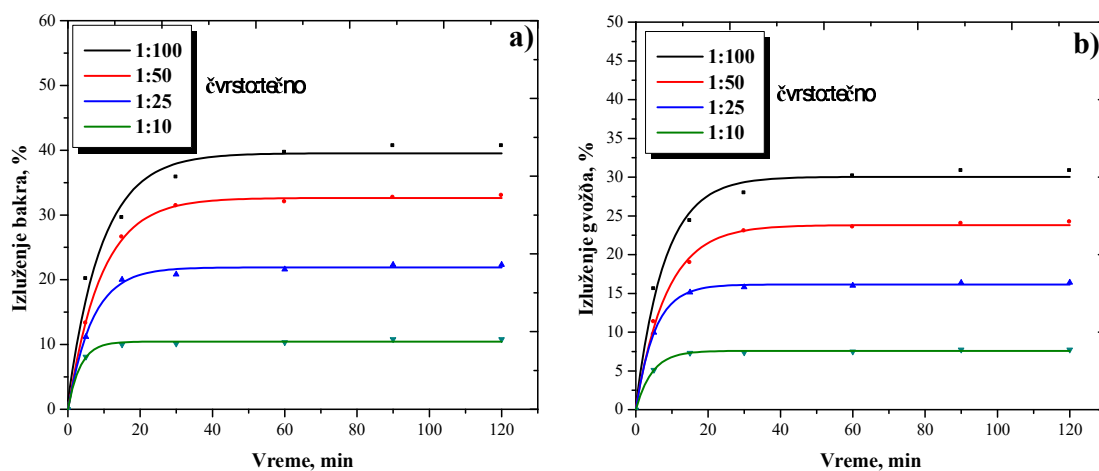
Generalno gledano, dobijeni rezultati ispitivanja u kiselom sistemu HCl– H_2O_2 ukazuju na veoma brzu dekompoziciju vodonik–peroksida što utiče na značajno smanjenje njegove koncentracije u rastvoru, usled čega je i ekstrakcija metala relativno

niska. Shodno ispitivanjima u rastvoru HCl, izvedena je nova serija eksperimenata luženja halkopirita u rastvoru H_2SO_4 sa vodonik-peroksidom kao oksidacionim agensom.

5.3.1. Uticaj odnosa čvrsto:tečno

Ispitivanje uticaja odnosa čvrsto:tečno (1:100, 1:50, 1:25 i 1:10) na izluženje bakra i gvožđa izvedeno je u kiselom rastvorom $H_2SO_4-H_2O_2$ (200 ml $3,0 \text{ mol/dm}^3 H_2SO_4 + 2,0 \text{ mol/dm}^3 H_2O_2$) na temperaturi od 40°C pri brzini mešanja suspenzije od 400 min^{-1} i vremenu trajanja reakcije od 120 minuta.

Rezultati na slici 5.20 pokazuju da je najveće izluženje bakra i gvožđa postignuto je u najređoj suspenziji (Č:T=1:100) što odgovara masi koncentrata od 2 g. Daljim povećanjem sadržaja čvrstog u suspenziji (odnos Č:T od 1:50 do 1:10) izluženje i bakra i gvožđa opada.



Slika 5.20. Uticaj odnosa čvrsto:tečno na izluženje bakra (a) i gvožđa (b) iz koncentrata halkopirita (Uslovi: $3,0 \text{ mol/dm}^3 H_2SO_4 + 2,0 \text{ mol/dm}^3 H_2O_2$, 40°C , 400 min^{-1})

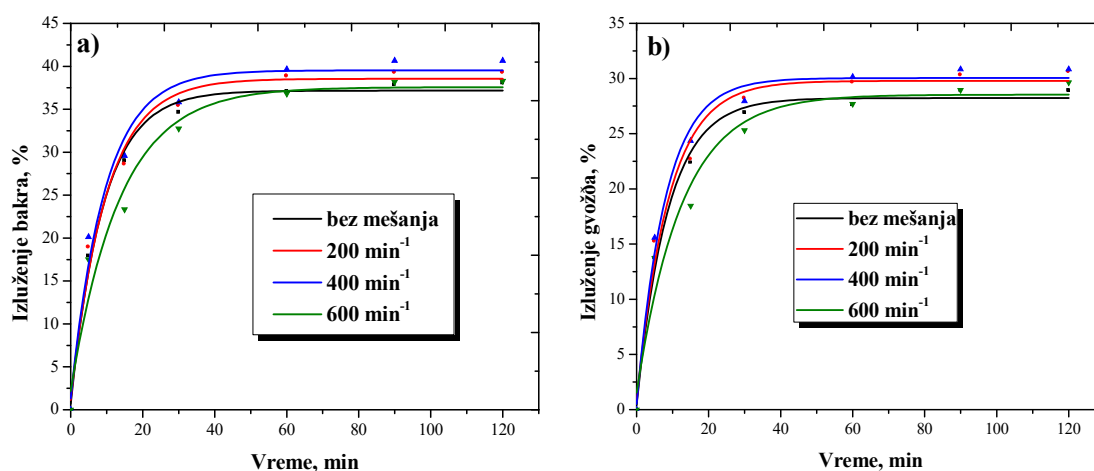
Može se videti da je oblik krivih izluženja metala u funkciji vremena sličnog oblika sa krivama rastvaranja u prethodno ispitanom sistemu HCl- H_2O_2 . Ipak, u sistemu $H_2SO_4-H_2O_2$ postignuta su veća izluženja na bakru i gvožđu (~ 41% Cu i ~31% Fe) pri odnosu Č:T=1:100. Sa povećanjem sadržaja čvrste faze u suspenziji, od 4 g do 20 g, izluženje bakra se smanjuje, od 33% na ~11% Cu, respektivno. Može se uočiti da

su i u ovom sistemu vrednosti izluženja Fe nešto niže od vrednosti izluženja Cu i da izluženje gvožđa opada, sa 24% (Č:T=1:50) na ~8% (Č:T=1:10). Najverovatnije je da i u ovom sistemu usled brže dekompozicije vodonik–peroksida u gušćim suspenzijama dolazi do nižeg izluženja metala (11% Cu i 8% Fe u najgušćoj suspenziji, Č:T=1:10).

5.3.2. Uticaj brzine mešanja

Uticaj brzine mešanja (0, 200, 400 i 600 min⁻¹) na rastvaranje halkopirita ispitivano je u rastvoru 3,0 mol/dm³ H₂SO₄ + 2,0 mol/dm³ H₂O₂ na temperaturi od 40°C.

Rezultati ispitivanja prikazani na slici 5.21 pokazuju da izluženje metala vrlo malo raste sa porastom brzine mešanja do 400 min⁻¹ u odnosu na ostvarena izluženja u suspenziji bez mešanja (~38% Cu i ~29% Fe).



Slika 5.21. Uticaj brzine mešanja na izluženje bakra (a) i gvožđa (b) iz koncentrata halkopirita (Uslovi: 3,0 H₂SO₄ mol/dm³ + 2,0 mol/dm³ H₂O₂, 40°C)

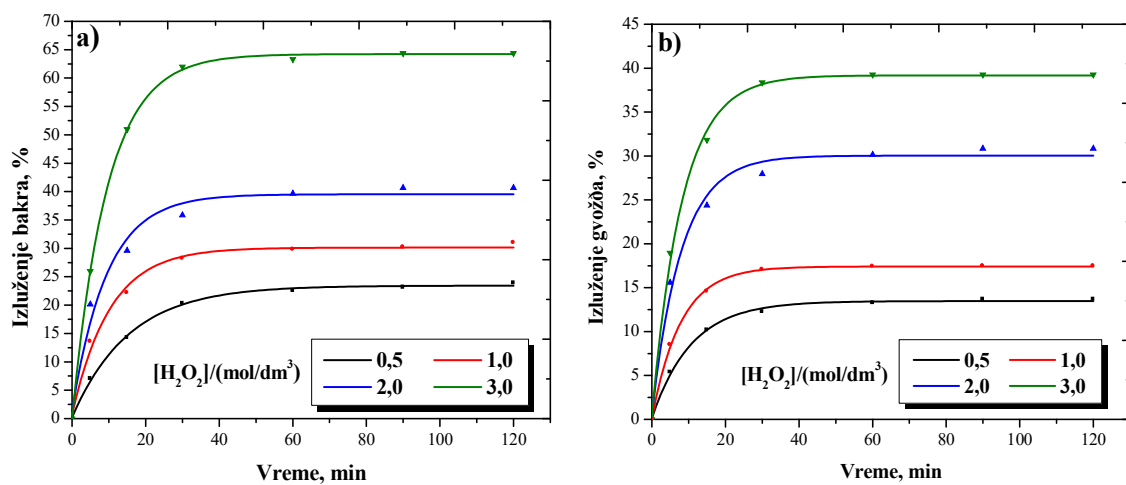
Brzina mešanja od 400 min⁻¹ je izabrana za dalji eksperimentalni rad u sistemu H₂SO₄–H₂O₂. Razlog za ovo je verovatno taj što se ostvaruje bolji kontakt između čestica minerala i rastvora za luženje pri mešanju suspenzije.

S druge strane, u ispitivanjima oksidacije halkopirita u rastvoru 2,0 mol/dm³ H₂O₂ na temperaturi od 50°C [Agacayac i dr., 2014] ekstrakcija bakra je bila nezavisna od brzine mešanja suspenzije. Međutim, kao što je već komentarisano, ima i tvrdnji da mešanje ima negativan uticaj na rastvaranje pirita u kiselom rastvoru vodonik–peroksida [Antonijević i dr., 1997; Adebayo i dr., 2003]. Luženjem halkopirita

u rastvoru sumporne kiseline sa kalijum dihromatom kao oksidacionim agensom, utvrđeno je da brzina reakcije raste sa porastom brzine mešanja do 400 min^{-1} [Aydoğan i dr., 2006].

5.3.3. Uticaj koncentracije vodonik-peroksida

Uticaj koncentracije vodonik-peroksida na rastvaranje halkopirita ispitivano je pri njegovim početnim koncentracijama u opsegu od $0,5\text{--}3,0 \text{ mol/dm}^3$ u rastvoru $3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ na temperaturi od 40°C . Dobijeni rezultati prikazani su na slici 5.22.



Slika 5.22. Izluženje bakra (a) i gvožđa (b) iz koncentrata halkopirita u funkciji vremena pri različitim koncentracijama vodonik-peroksida (Uslovi: $3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, 40°C , 400 min^{-1})

Sa slike 5.22 (a i b) vidi se da sa povećanjem koncentracije oksidansa izluženje bakra i gvožđa raste. Izluženje bakra nakon 120 minuta luženja dostiže $\sim 64,5\%$ za najvišu ispitanu koncentraciju vodonik-peroksida ($3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$), dok je za najnižu ispitanu koncentraciju peroksida ($0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$) ova vrednost $\sim 24\%$. Vrednosti izluženja gvožđa su nešto niže od vrednosti izluženja bakra i kreću su od 14% ($0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$) do $\sim 40\%$ ($3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$).

Sve krive rastvaranja (slika 5.22) pokazuju eksponencijalnu zavisnost izluženja metala od vremena pri čemu se brzina luženja smanjuje nakon 30 minuta. Vizuelnim praćenjem procesa oksidacije uočeno je da reakcija rastvaranja halkopirita jeste najintezivnija u prvih 30 minuta reakcije. U tom periodu primećeno je intenzivno

razlaganje vodonik–peroksida što je praćeno oslobađanjem mehurića kiseonika koji isprskavaju zid staklenog reaktora, ali je ista pojava bila znatno izraženija u prethodno ispitanom sistemu HCl–H₂O₂. U tom smislu može se reći da je sistem H₂SO₄–H₂O₂ "stabilniji" sistem u odnosu na sistem HCl–H₂O₂. Razlaganje peroksida dovodi do smanjenja njegove koncentracije u rastvoru, a samim tim utiče i na reakciju oksidacije halkopirita i postignuta izluženja metala. [Adebayo i dr. \[2003\]](#) su utvrdili da u rastvoru 1,0 mol/dm³ H₂SO₄ postoji linearna zavisnost između izluženja bakra i koncentracije vodonik–peroksida (za koncentracije od 10% H₂O₂ i 15% H₂O₂). Međutim, sa porastom koncentracije peroksida u rastvoru (od 20% H₂O₂ do 30% H₂O₂) dolazi do devijacije linearne krive usled veće brzine razlaganja peroksida pri većim koncentracijama, što dovodi do značajnog smanjenja oksidacione moći peroksida u rastvoru.

Dobijene vrednosti izluženja bakra i gvožđa (slika 5.22) su znatno više ako iste uporedimo sa sistemom 3,0 mol/dm³ HCl + 2,0 mol/dm³ H₂O₂ na 40°C gde je izluženo oko 27% Cu i oko 22% Fe. Prikazani rezultati oksidacije halkopirita u rastvoru sumporne kiseline pokazuju dosta sličnosti sa rezultatima dobijenim luženjem halkopirita vodonik–peroksidom u rastvoru hlorovodonične kiseline. I u ovom sistemu je primećeno da se nakon određenog vremena znatno smanjuje brzina oksidacije halkopirita, što se može tumačiti stvaranjem reakcionih proizvoda na površini minerala, najverovatnije sloja sumpora.

Pozitivan uticaj vodonik–peroksida na rastvaranje halkopirita u rastvoru sumporne kiseline opazili su i [[Olubambi i dr., 2006](#); [Olubambi i Potgieter, 2009](#)]. Povećanje brzine rastvaranja halkopirita usled povećanja koncentracije vodonik–peroksida pripisuje se visokom oksido-redukcionom potencijalu u rastvoru što dovodi do delimične konverzije sulfidnog sumpora u elementarni sumpor, a zatim u sulfat [[Olubambi i Potgieter, 2009](#)]. Povećanje brzine rastvaranja halkopirita u prisustvu vodonika–peroksida se može pripisati činjenici da usled reakcije vodonik–peroksida sa mineralima, dolazi do njegovog razlaganja na hidroksilni anjon (OH⁻) i hidroksil radikal (HO^{*}) prema reakciji (5.10) [[Adebayo i dr., 2003](#)]:

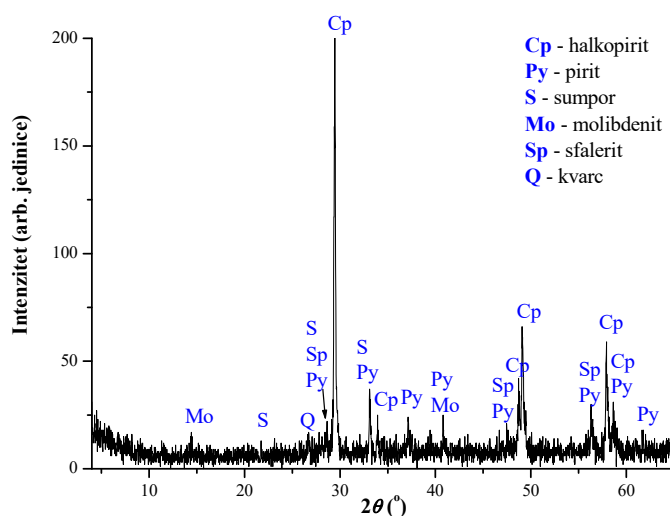


Reaktivni hidroksil radikal (HO^{*}) reaguje sa halkopiritom do formiranja elementarnog sumpora (jednačina 5.11), koji se zatim oksiduje do sulfatnih jona (jednačina 5.12), i

reaguje sa jonima bakra i gvožđa do obrazovanja sulfata bakra i gvožđa u rastvoru (jednačine 5.13 i 5.14)



Rendgenska difrakciona analiza lužnog ostatka (slika 5.23), pored identifikovanih kristalnih faza kao u polaznom uzorku (slika 5.3), pokazuje i prisustvo nove faze, odnosno prisustvo elementarnog sumpora. Oksidacijom halkopirita vodonik–peroksidom (reakcije 2.41 i 2.42) sulfidni sumpor se oksidiše do elementarnog sumpora i sulfata. Smanjenje izluženja bakra i gvožđa u rastvoru nakon 60 min može se tumačiti građenjem sloja elementarnog sumpora.



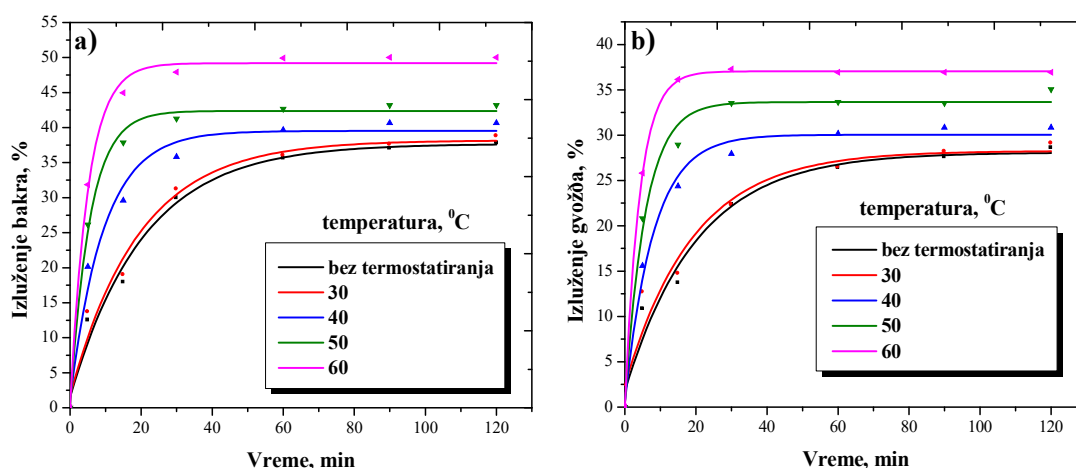
Slika 5.23. Difraktogram lužnog ostatka (Uslovi: $3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$, 40°C , vreme 120 min , 400 min^{-1})

Slično ponašanje halkopirita u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}_2$ utvrdili su [Olubambi i Potgieter \[2009\]](#). Naime, rendgenska analiza čvrstih ostataka nakon luženja halkopirita u prisustvu vodonik–peroksida u rastvoru sumporne kiseline, ukazala je na pojavu tragova elementarnog sumpora. Iako sadržaj sumpora nije kvantitativno određen, kvalitativna analiza je pokazala da je intenzitet pikova (za sumpor) veći sa povećanjem

koncentracije vodonik–peroksida u sistemu. S druge strane, luženjem halkopirita u čistom rastvoru sumporne kiseline, rendgenska analiza čvrstih ostataka pokazala je prisustvo istih mineralnih faza kao u polaznom uzorku, što ukazuje da se halkopirit rastvara bez nekih faznih transformacija. Ovo je verovatno zbog činjenice da je sulfatni jon možda jedini proizvod oksidacije sulfidnog sumpora [Antonijević i dr., 2004] koji se javlja u vodenom rastvoru.

5.3.4. Uticaj temperature

Uticaj temperature na rastvaranje halkopirita je ispitivan u opsegu od sobne temperature (bez termostiranja) do 60°C u rastvoru 3,0 mol/dm³ H₂SO₄ i 2,0 mol/dm³ H₂O₂ (slika 5.24).

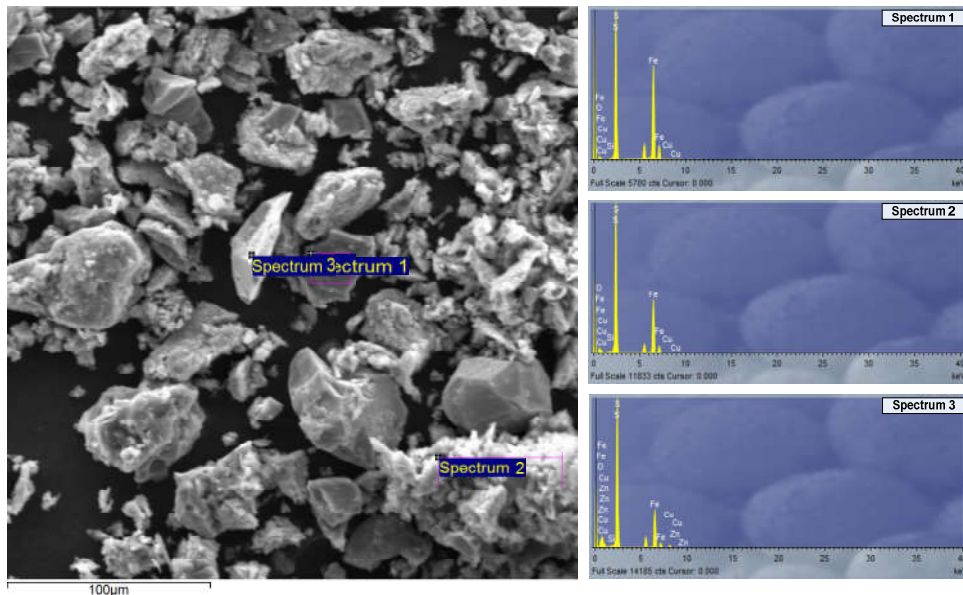


Slika 5.24. Izluženje bakra (a) i gvožđa (b) iz koncentrata halkopirita u funkciji vremena na različitim temperaturama (Uslovi: 3,0 mol/dm³ H₂SO₄+2,0 mol/dm³ H₂O₂, 400 min⁻¹)

Sa slike 5.24 se uočava da porast temperature dovodi do porasta izluženja bakra i gvožđa. Vrednosti izluženja bakra kreću se od ~38% do ~50%, dok se vrednosti izluženja gvožđa kreću od 28% do 37% u ispitanom temperaturnom opsegu. Očigledno je da temperatura ima većeg uticaja na brzinu oksidacije halkopirita u početnom stadijumu luženja. Aktivno rastvaranje halkopirita u početnom stadijumu luženja dovodi do prekrivanja površine halkopirita slojem proizvoda (sloj koji se sastoji od halkopirita deficitarnog u gvožđu ili od elementarnog sumpora) koji ga štiti od dalje oksidacije. I u ovom sistemu oblik krivih rastvaranja pokazuje da dolazi do obrazovanja platoa nakon

90 minuta oksidacije na temperaturi do 30°C, dok se pojava platoa na temperaturi od 40°C uočava nakon 60 minuta oksidacije. Na najvišim ispitanim temperaturama od 50°C i 60°C pojava platoa je znatno brža i uočava se već nakon 20 minuta reakcije. Razlog za pojavu platoa na krivama rastvaranja, kako je već komentarisano, je katalitičko razlaganje peroksida, koje je naročito izraženo na višim temperaturama (iznad 40°C). Dobijeni difraktogram lužnog ostatka (slika 5.23) pokazuje da je u strukturi ispitivanog čvrstog ostatka detektovan elementarni sumpor.

Na slici 5.25 prikazani su rezultati SEM analize sa spektrima koji odgovaraju ispitivanim tačkama analiziranog lužnog ostatka (nakon luženja u 3,0 mol/dm³ H₂SO₄, 2,0 mol/dm³ H₂O₂, 40°C, vreme 120 min, 400 min⁻¹), dok je u tabeli 5.5 prikazan sadržaj elemenata kao rezultat EDS analize u izabranim tačkama.



Slika 5.25. SEM mikrofotografija sa EDS spektrima uzorka lužnog ostatka (luženo u 3,0 mol/dm³ H₂SO₄+2,0 mol/dm³ H₂O₂, 40°C, vreme 120 min, 400 min⁻¹)

Tabela 5.5. Analiza odabranih površina uzorka lužnog ostatka sa slike 5.25

Spektar	Element (mas. %)								
	O	Al	Si	S	K	Fe	Cu	Zn	Σ
1	4,00	/	0,30	45,25	/	49,20	1,25	/	100,00
2	8,84	0,90	5,30	44,46	1,40	24,80	13,50	0,80	100,00
3	2,70	/	1,70	53,65	/	32,85	6,40	2,70	100,00

U prvoj tački (spektar 1) sadržaj elemenata odgovara mineralima piritu i magnetitu uz podređeno prisustvo halkopirita i kvarca. U drugoj tački (spektar 2) elementarna analiza ukazuje na prisustvo halkopirita, pirita, kvarca, sfalerita i kalijskog feldspata. U trećoj analiziranoj tački (spektar 3) sadržaj elemenata odgovara piritu, sfaleritu, kvarcu i halkopiritu. Elementarni sumpor (slobodni sumpor) je takođe prisutan u drugoj i trećoj tački.

Na slici 5.26 prikazan je izgled suspenzije nakon 120 minuta luženja na temperaturi od 40°C u rastvoru $3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$.



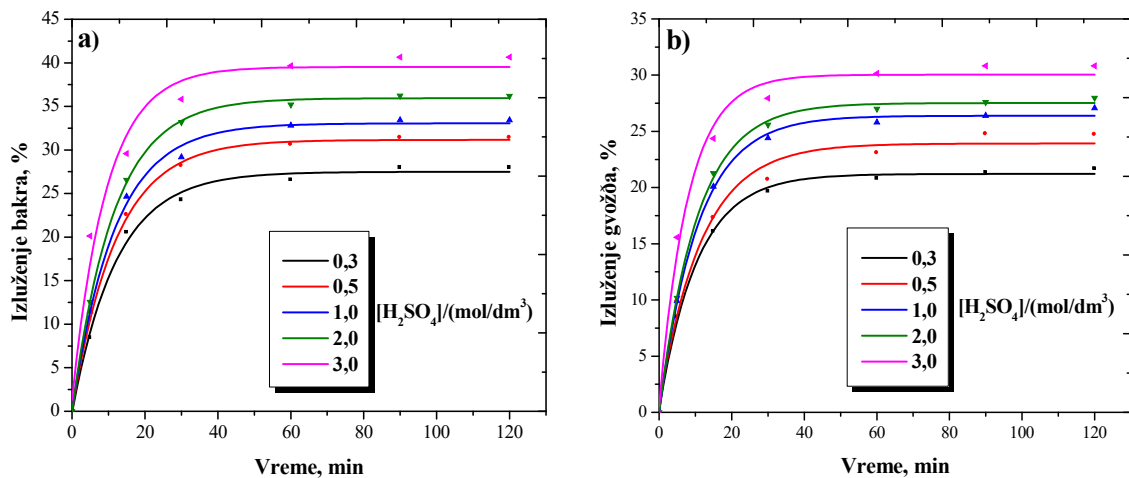
Slika 5.26. Suspenzija nakon 120 minuta luženja (Uslovi: $3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$, 40°C, 400 min^{-1})

5.3.5. Uticaj koncentracije sumporne kiseline

Uticaj početne koncentracije sumporne kiseline ($0,1\text{--}3,0 \text{ mol/dm}^3$) na oksidaciju halkopirita ispitivan je u rastvoru $2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ na temperaturi od 40 °C. Dobijeni rezultati (slika 5.27) pokazuju da sa povećanjem koncentracije sumporne kiseline raste i brzina rastvaranja halkopirita i da je najbolje izluženje metala postignuto u kiselini najveće koncentracije ($3,0 \text{ mol/dm}^3$).

U ispitanom opsegu koncentracija H_2SO_4 izluženja na bakru kreću se od ~28% do ~41%, dok je izluženje gvožđa nešto niže (od 21 do 31% Fe). Pri ispitanim uslovima,

reakcija oksidacije halkopirita je vrlo brza u prvih 30 minuta, a nakon 30 minuta se brzina reakcije usporava i odigrava se manjom brzinom. Ovde se može govoriti o pozitivnom uticaju koncentracije sumporne kiseline na oksidaciono rastvaranje halkopirita. U sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}_2$ takođe dolazi do reakcija razlaganja vodonik–peroksida. Reakcija rastvaranja halkopirita u prvih 30 minuta jeste burna kao posledica razlaganja peroksida, s tim da je penušanje rastvora znatno manje izraženo u odnosu na sistem $\text{HCl--H}_2\text{O}_2$.



Slika 5.27. Izluženje bakra (a) i gvožđa (b) iz koncentrata halkopirita u funkciji vremena pri različitim koncentracijama H_2SO_4 (Uslovi: $2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$, 40°C , 400 min^{-1})

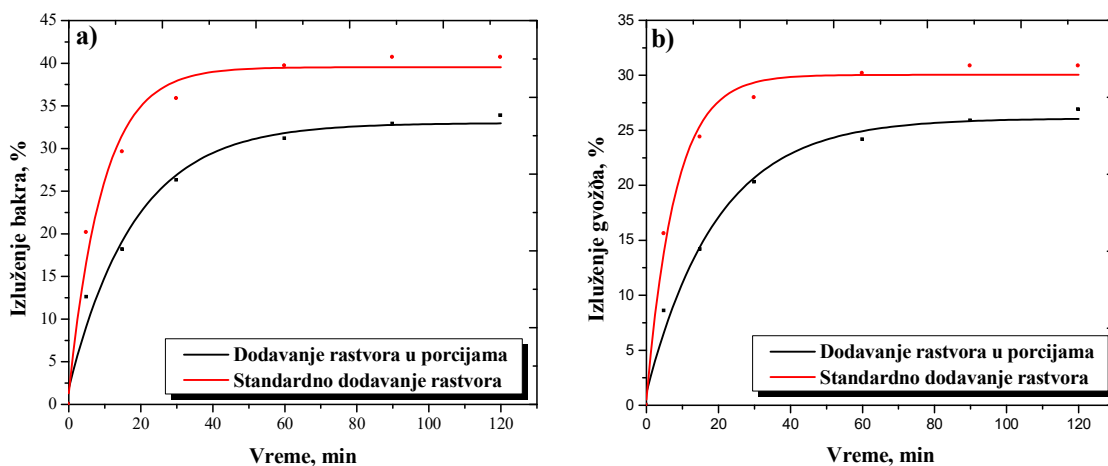
Pozitivan uticaj koncentracije sumporne kiseline na oksidaciju halkopirita odredili su [Antonijević i dr. \[2004\]](#) u svojim ispitivanjima u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}_2$ ($0,5\text{--}3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, $0,1\text{--}5,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$, 40°C , klasa krupnoće $-0,063+0,053 \text{ mm}$, vreme luženja 180 min). Slična zapažanja su uočena i u drugim ispitivanjima oksidacije sulfidnih minerala u rastvorima H_2SO_4 sa H_2O_2 kao oksidacionim reagensom [[Adebayo i dr., 2003](#); [Aydogan, 2006](#)].

S druge strane, oksidacijom pirita vodonik–peroksidom u rastvoru sumporne kiseline [[Antonijević i dr., 1997](#)] utvrđeno je da povećanje koncentracije sumporne kiseline dovodi do smanjenja stepena oksidacije ovog minerala. Kao najverovatniji razlog za ovakav rezultat navodi se pojava adsorpcije sulfata na površini pirita koja dovodi do smanjenja potencijalnih mesta za dalju oksidaciju, odnosno dovodi do

smanjenja reakcione površine, a moguće je da dolazi i do stvaranja sulfatnih kompleksa gvožđa na površini čestica.

5.3.6. Uticaj načina dodavanja H_2O_2 na izluženje bakra i gvožđa iz halkopiritnog koncentrata u rastvoru sumporne kiseline

Ispitivanje uticaja načina dodavanja peroksida u rastvor sumporne kiseline izvedeno je shodno prethodnim ispitivanjima u sistemu $HCl-H_2O_2$. Iako su postignuta izluženja metala u sistemu $H_2SO_4-H_2O_2$ veća, oblik krivih rastvaranja ukazuje na obrazovanje platoa nakon 60 minuta reakcije što se dovodi u vezu sa procesom katalitičke razgradnje peroksida. Shodno tome, osim standardnog načina dodavanja vodonik-peroksida³, i ovde su izvedeni eksperimenti sa dodavanjem peroksida u porcijama. U početni rastvor za luženje od 160 ml (17 ml koncentrovane H_2SO_4 +18,0 ml koncentrovanog H_2O_2 + destilovana voda do 160 ml) dodavano je u porcijama (na 10, 20, 40, 70 i 100 minuta reakcije) po 8 ml rastvora (17 ml koncentrovane H_2SO_4 + 23,0 ml koncentrovanog H_2O_2)⁴. Lužni rastvori uzorkovani su na 5, 15, 30, 60, 90 i 120 minuta reakcije. Ostvareni rezultati ispitivanja prikazani su na slici 5.28.



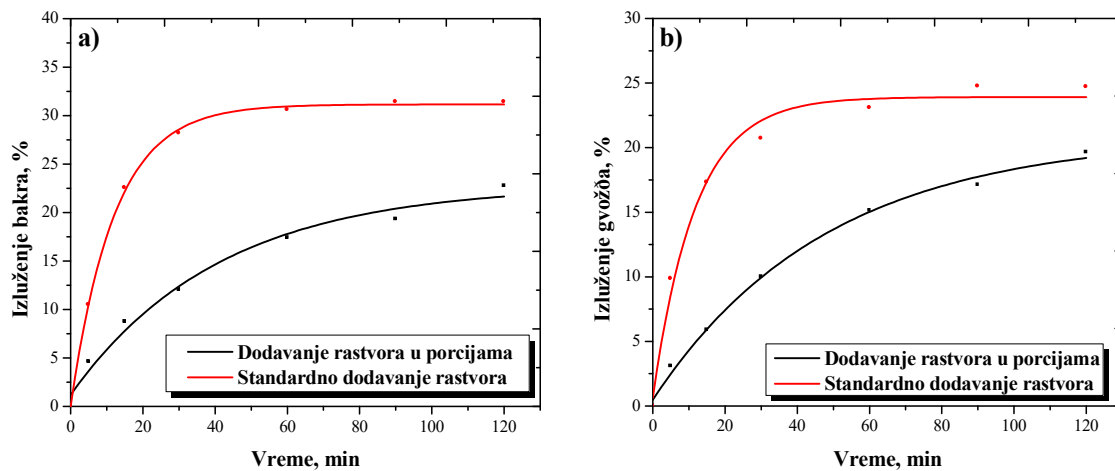
Slika 5.28. Izluženje bakra (a) i gvožđa (b) u funkciji vremena pri različitim načinima doziranja oksidansa (H_2O_2) u rastvoru $3,0 \text{ mol/dm}^3 H_2SO_4$

³ Standardni eksperimentalni uslovi-standardno dodavanje rastvora se odnosi na dodavanje rastvora na samom početku reakcije (200 ml rastvora $3,0 \text{ mol/dm}^3 H_2SO_4$ + $2,0 \text{ mol/dm}^3 H_2O_2$, odnos Č:T= 1:100, brzina mešanja 400 min^{-1} i temperatura 40°C).

⁴ Zbog poređenja je koncentracija rastvora u ovoj eksperimentalnoj proceduri podešena tako da odgovara standardnom eksperimentalnom postupku.

Dobijene krive rastvaranja pri standardnom dodavanju rastvora sličnog su oblika sa krivama rastvaranja dobijenim pri dodavanju rastvora za luženje u porcijama (slika 5.28). Uočava se da krive rastvaranja pri dodavanju peroksida u porcijama pokazuju trend blagog porasta do 90. minuta reakcije. Bez obzira na to, doziranje rastvora za luženje u porcijama ne doprinosi većoj ekstrakciji metala. Naime, prilikom standardnog dosavanja agensa za luženje ekstrakcija bakra nakon 120 minuta reakcije iznosi oko 41%, dok je ekstrakcija bakra prilikom dodavanja peroksida u porcijama za isto vreme reakcije za 10% niža. Slično je i za gvožđe, ekstrakcija gvožđa prilikom dodavanja peroksida u porcijama su za oko 5% niža u odnosu na rezultate ostvarene prilikom standardnog načina dodavanja rastvora.

Pored ispitivanja uticaja načina dodavanja peroksida u rastvoru $3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, izvedeni su i eksperimenti sa dodavanjem peroksida u porcijama⁵ u rastvoru sumporne kiseline niže koncentracije ($0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$), analogno ispitivanjima u rastvoru $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$. Dobijeni rezultati prikazani su na slici 5.29.



Slika 5.29. Izluženje bakra (a) i gvožđa (b) u funkciji vremena pri različitim načinima doziranja oksidansa (H_2O_2) u rastvoru $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$

⁵ U početni rastvor za luženje od 160 ml ($2,8 \text{ ml}$ koncentrovane $\text{H}_2\text{SO}_4 + 4,0 \text{ ml}$ koncentrovanog $\text{H}_2\text{O}_2 +$ destilovana voda do 160 ml) dodavano je u porcijama (na 10, 20, 40, 70 i 100 minuta reakcije) po 8 ml rastvora (3 ml koncentrovane $\text{H}_2\text{SO}_4 + 37,0 \text{ ml}$ koncentrovanog H_2O_2).

Dobijene krive rastvaranja (slika 5.29) pri standardnom dodavanju rastvora⁶ razlikuju se od oblika krivih dobijenih pri dodavanju rastvora za luženje u porcijama. Uočava se da krive rastvaranja pri dodavanju peroksida u porcijama pokazuju trend porasta do 120 min. reakcije, dok na krivama rastvaranja pri standardnom dodavanju rastvora za luženje dolazi do stvaranja platoa već nakon 30 minuta reakcije kao i u prethodnim eksperimentima u rastvorima sumporne kiseline (gde je bilo zastupljeno standardno dodavanje lužnog rastvora). I u eksperimentima sa nižom koncentracijom sumporne kiseline je pokazano da doziranje rastvora za luženje u porcijama nije dalo bolje rezultate u pogledu ekstrakcije metala u odnosu na rezultate dobijene pri standardnom dodavanju rastvora za luženje.

Sa slika 5.28 i 5.29 može se videti uticaj koncentracije kiseline na oksidaciono luženje halkopirita o čemu je diskutovano u poglavlju 5.3.5.

5.3.7. Kinetička analiza procesa luženja halkopirita u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$

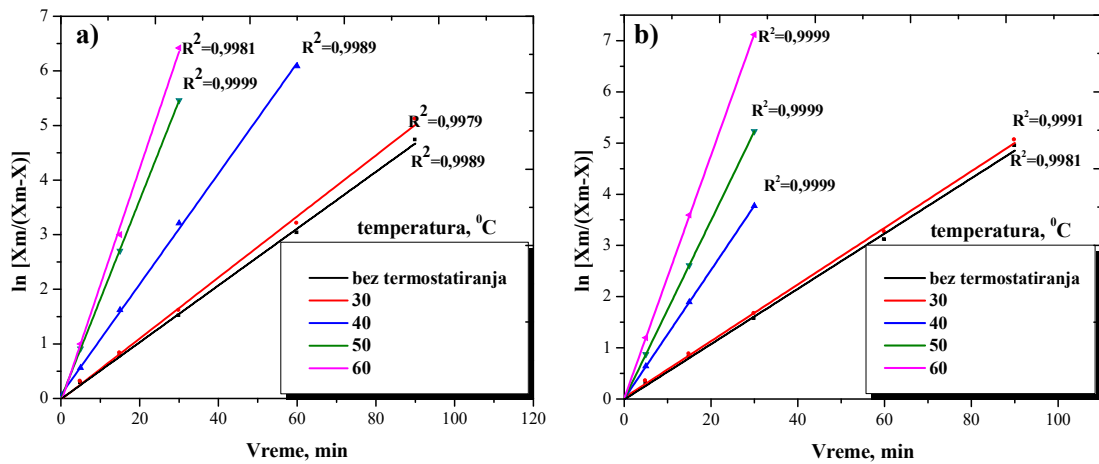
Dobijene krive rastvaranja halkopirita u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ pokazuju ekponencijalnu zavisnost izluženja metala od vremena. Za kinetičku obradu eksperimentalnih rezultata luženja halkopiritnog koncentrata u ovom sistemu korišćena je jednačina kinetike prvog reda $X = X_m(1 - e^{-kt})$. Logaritmovanjem prethodne jednačine dobijena je kinetička jednačina (5.9) koja je najpogodnija za fitovanje eksperimentalnih rezultata u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$.

5.3.7.1. Uticaj temperature

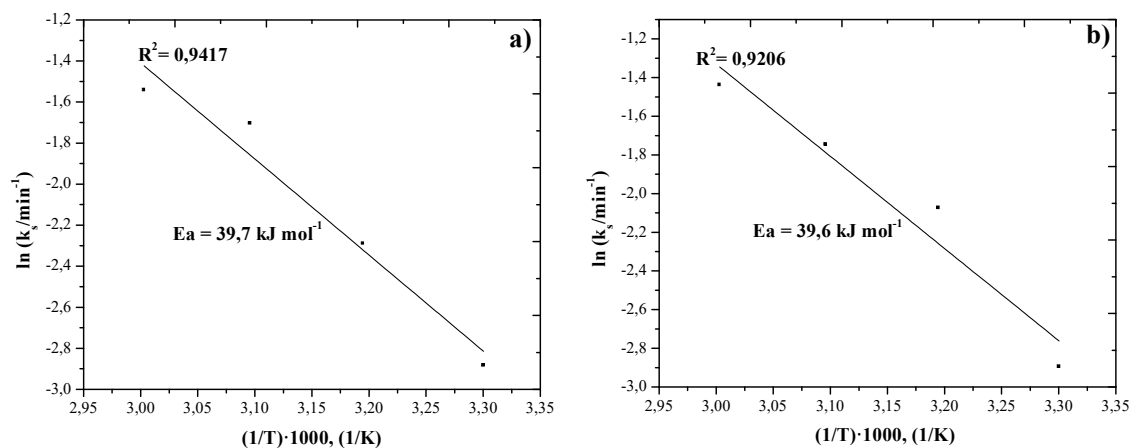
Kinetičke krive sa slike 5.24 (a i b) su linearizovane jednačinom (5.9) kao što je prikazano na slici 5.30 (a i b). Koeficijenti korelacije R^2 su visoki što ukazuje na izuzetno slaganje eksperimentalnih podataka sa izabranim kinetičkim modelom.

Iz zavisnosti $\ln k_s = f(1/T)$ (slika 5.31) određena je vrednost energije aktivacije od 39,7 kJ/mol (preko bakra), odnosno 39,6 kJ/mol (preko gvožđa). Dobijene su skoro identične vrednosti energije aktivacije sračunate i preko bakra i preko gvožđa.

⁶ Standardno dodavanje rastvora (doziranje rastvora na početku reakcije: 0,5 mol/dm³ H_2SO_4 + 2,0 mol/dm³ H_2O_2 , odnos Č:T= 1:100, brzina mešanja 400 min⁻¹, temperatura 40°C).



Slika 5.30. Linearizacija kinetičkih krivih sa slike 5.24: (a) na bakru, (b) na gvožđu



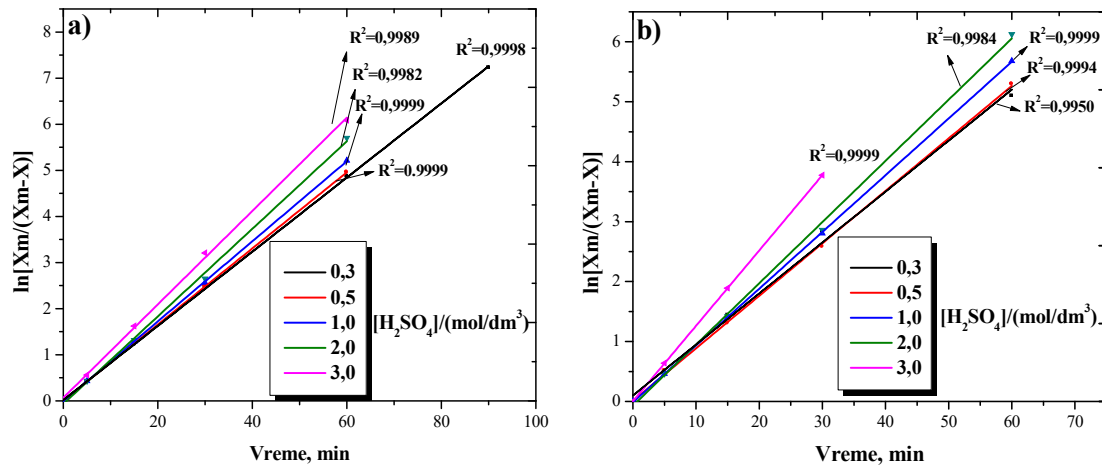
Slika 5.31. Arenijusova zavisnost za rastvaranje halkopirita u kiselom sulfatnom rastvoru vodonik–peroksida: (a) preko bakra, (b) preko gvožđa

Kao što je već komentarisano, i u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}_2$ primetno da eksperimentalne krive pokazuju eksponencijalnu zavisnost (kao i u sistemu $\text{HCl--H}_2\text{O}_2$) i da jednačina kinetike prvog reda najbolje modeluje ispitivani proces. Tokom luženja kao produkt reakcije nastaje elementarni sumpor koji formira sloj oko čestica koncentrata i smanjuje brzinu reakcije. Takođe, vrednosti energije aktivacije su oko 40 kJ/mol, pa je stoga zaključeno da difuzija reaktanata kroz sloj proizvoda limitira brzinu procesa. Jedino se u početnom stadijumu luženja–pri kratkim vremenima i niskim izluženjima metala, moglo govoriti o tome da je proces rastvaranja halkopirita pod hemijskom kontrolom. Utvrđeno je da u čistim rastvorima vodonik–peroksida, porast

temperature do 60°C ima pozitivan uticaj na ekstrakciju bakra u početnom stadijumu luženja [Agacayac i dr., 2014].

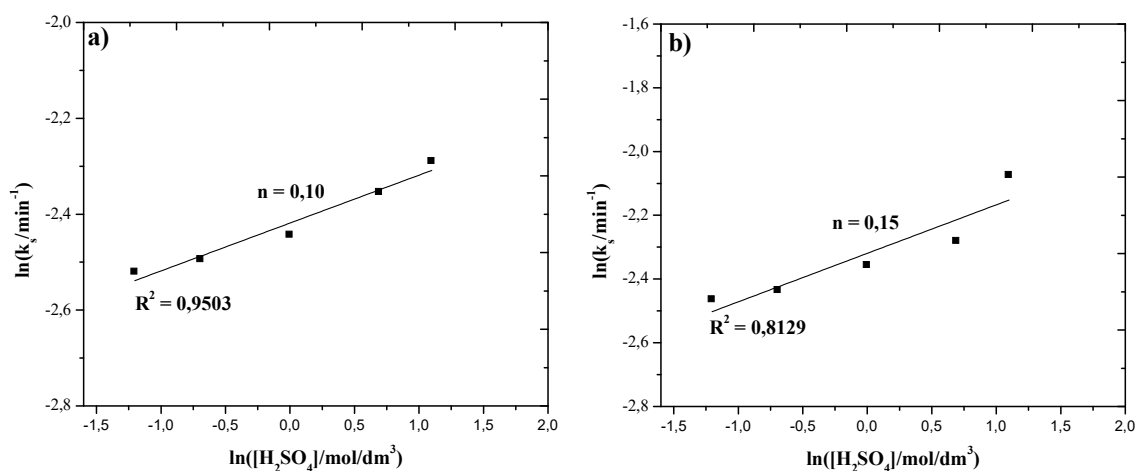
5.3.7.2. Uticaj koncentracije sumporne kiseline

Linearizacija kinetičkih krivih sa slike 5.27 izvedena je jednačinom (5.9) i dobijeni rezultati linearizacije prikazani su na slici 5.32.



Slika 5.32. Linearizacija kinetičkih krivih sa slike 5.27: (a) na bakru, (b) na gvožđu

Iz nagiba dobijenih pravih (slika 5.32 a i b) određene su prividne konstante brzine, a zatim je iz zavisnosti $\ln k_s - \ln[H_2SO_4]$ određen red reakcije kako je prikazano na slici 5.33.

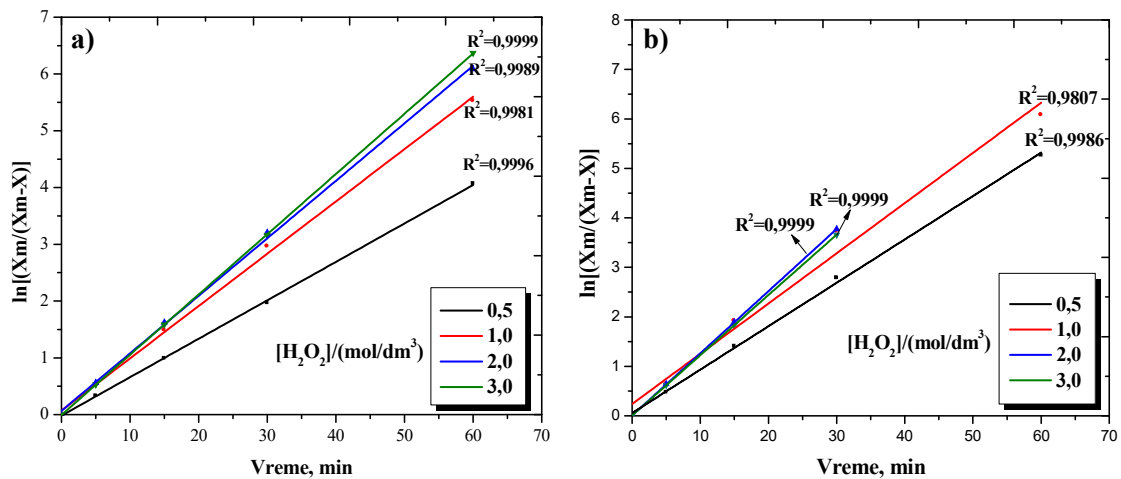


Slika 5.33. Red reakcije u odnosu na koncentraciju sumporne kiseline: (a) na bakru, (b) na gvožđu

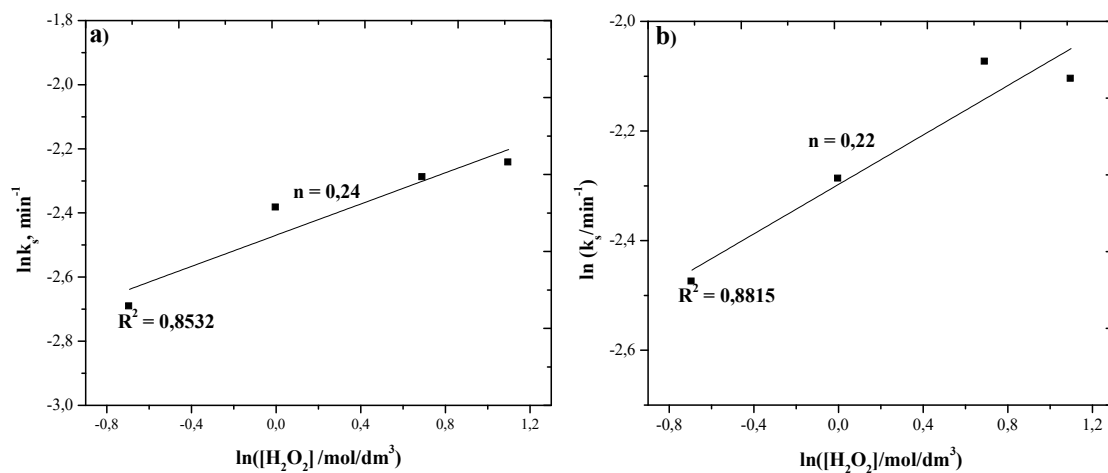
Red reakcije u odnosu na koncentraciju sumporne kiseline iznosi 0,10 (preko bakra), odnosno 0,15 (preko gvožđa). Prethodna istraživanja u rastvoru sumporne kiseline i vodonik-peroksida su pokazala da sa povećanjem koncentracije sumporne kiseline dolazi do povećanja oksidacije halkopirita pri čemu je određen red reakcije od 0,3 [Antonijević i dr., 2004] i 0,77 [Adebayo i dr., 2003] u odnosu na koncentraciju kiseline.

5.3.7.3. Uticaj koncentracije vodonik-peroksida

Linearizacijom eksperimentalnih rezultata sa slike 5.22, pomoću jednačine (5.9), dobijena je pravolinijska zavisnost (slika 5.34), odnosno primenjena kinetička jednačina pokazuje dobro slaganje sa eksperimentalnim rezultatima.



Slika 5.34. Linearizacija kinetičkih krivih sa slike 5.22: (a) na bakru, (b) na gvožđu



Slika 5.35. Red reakcije u odnosu na koncentraciju vodonik-peroksida: (a) na bakru, (b) na gvožđu

Prema već pomenutoj proceduri određen je red reakcije u odnosu na koncentraciju vodonik–peroksida (slika 5.35) koji iznosi 0,24 (preko bakra) i 0,22 (preko gvožđa).

Pozitivan uticaj koncentracije vodonik–peroksida na oksidaciju halkopirita potvrđen je i od strane drugih autora [[Adebayo i dr, 2003](#); [Olubambi i Potgieter, 2006](#); [Agacayac i dr, 2014](#)].

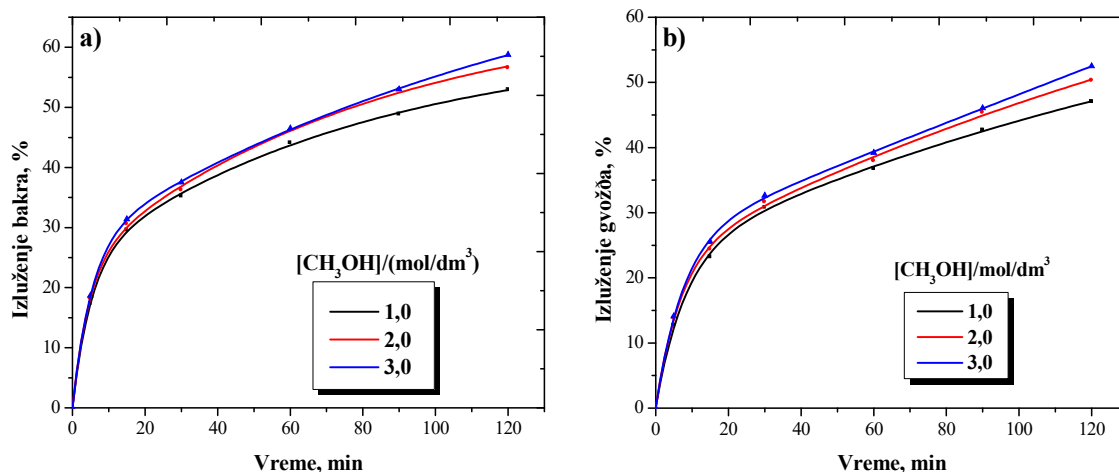
5.4. Luženje halkopirita u prisustvu alkohola

5.4.1. Luženje u sistemu HCl + H₂O₂ + alkohol

U mešovitom sistemu HCl–H₂O₂ javljaju se katalitičke reakcije i reakcije samodekompozicije vodonik–peroksida [[Shu i Yang, 2002](#)] što utiče na značajno smanjenje njegove koncentracije. Rezultati ispitivanja u okviru ove disertacije u sistemu HCl–H₂O₂ su pokazali da je reakcija luženja halkopirita brza u početnom periodu, ali da usled brze dekompozicije vodonik–peroksida reakcija oksidacije praktično prestaje nakon 60 minuta. Razlaganje vodonik–peroksida i pasivizacija površine čestica usled brze reakcije oksidacije halkopirita, predstavljaju osnovne uzroke koji dovode do smanjenja brzine reakcije i nemogućnosti postizanja većih izluženja. Zbog toga je izvedena serija eksperimenata luženja halkopirita u mešovitom sistemu HCl–H₂O₂ sa dodatkom polarnih organskih rastvarača (u ovom ispitivanju alkohola) koji, prema literaturnim izvorima [[Mahajan i dr, 2007](#); [Solis–Marcial i Lapidus, 2013](#); [Ruiz–Sánchez i Lapidus, 2017](#)], doprinose stabilizaciji oksidansa. Cilj je bio ispitati uticaj vrste i koncentracije organskog rastvarača na proces oksidacije halkopirita u rastvorima definisanih koncentracija na osnovu prethodnih ispitivanja: 0,5 mol/dm³ HCl + 2,0 mol/dm³ H₂O₂ i 3,0 mol/dm³ H₂SO₄ + 2,0 mol/dm³ H₂O₂. Izabrana su dva polarna organska rastvarača –metanol (CH₃OH) i 2-propanol (CH₃)₂CHOH), odnosno alkohol sa kraćim ugljovodoničnim lancem (CH₃OH) i alkohol sa dužim ugljovodoničnim lancem [(CH₃)₂CHOH].

5.4.1.1. Luženje halkopirita u sistemu HCl + H₂O₂ + CH₃OH

Uticao koncentracije metanola na rastvaranje halkopirita ispitivan je pri početnim koncentracijama istog u opsegu od 1,0–3,0 mol/dm³ u rastvoru 0,5 mol/dm³ HCl i 2,0 mol/dm³ H₂O₂ na temperaturi od 40°C, pri brzini mešanja suspenzije od 400 min⁻¹ i vremenu odigravanja reakcije od 120 min. Dobijeni rezultati su prikazani na slici 5.36.

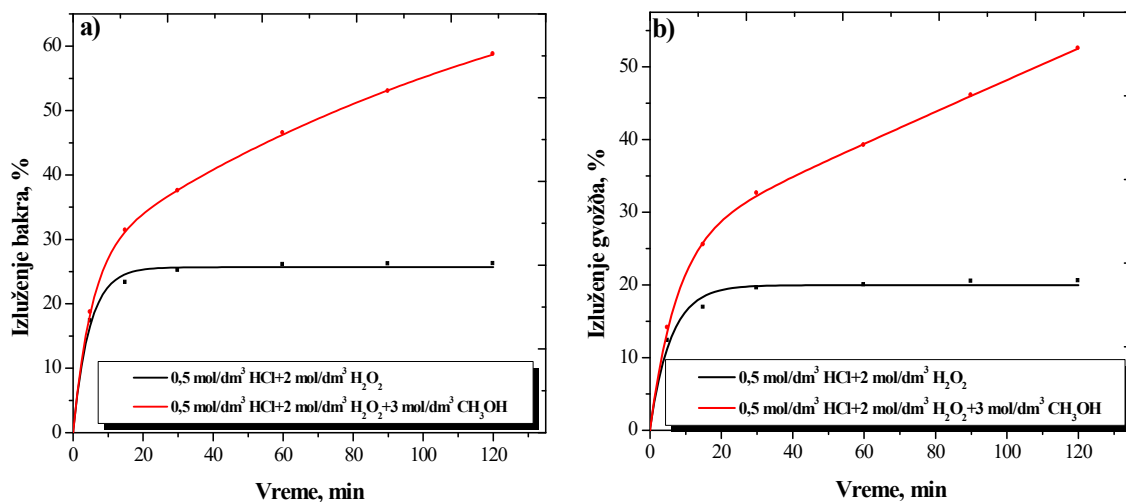


Slika 5.36. Uticaj koncentracije metanola na izluženje bakra (a) i gvožđa (b) iz koncentrata halkopirita (Uslovi: 0,5 mol/dm³ HCl + 2,0 mol/dm³ H₂O₂, 40°C, 400 min⁻¹)

Dobijeni rezultati (slika 5.36) ukazuju da sa povećanjem koncentracije metanola izluženje bakra i gvožđa raste. Nakon 120 minuta luženja postiže se izluženje od ~59% Cu za najvišu ispitanu koncentraciju metanola od 3,0 mol/dm³, dok za najnižu ispitanu koncentraciju metanola (1,0 mol/dm³) ova vrednost iznosi ~53%. Vrednosti izluženja gvožđa su nešto niže od vrednosti izluženja bakra i kreću su od 47% (1,0 mol/dm³ CH₃OH) do 52,5% (3,0 mol/dm³ CH₃OH). U prisustvu metanola zapaža se da krive imaju trend rasta sa vremenom za razliku od krivih dobijenih u rastvoru 0,5 mol/dm³ HCl + 2,0 mol/dm³ H₂O₂ gde je generalno pokazano da je reakcija oksidacije halkopirita vrlo brza u prvih 15 minuta, a nakon 60 minuta reakcije se na krivama rastvaranja pojavljuje plato koji ukazuje da je reakcija oksidacije gotovo završena. Na slici 5.37 dat je uporedni prikaz izluženja bakra i gvožđa u prisustvu i odsustvu metanola. Izluženje bakra i gvožđa iz koncentrata halkopirita u prisustvu metanola odvija se u prvih 15 minuta sa najvećom brzinom reakcije, a to je ujedno i vreme za

koje se najveći deo vodonik–peroksida razloži u sistemu HCl–H₂O₂ u odsustvu alkohola. S druge strane, jasno je uočljivo da se u prisustvu alkohola izlučuje preko 30% metala više u odnosu na sistem 0,5 mol/dm³ HCl+2,0 mol/dm³ H₂O₂ (slika 5.37). Verovatno objašnjenje za to je da dolazi do značajno manje razgradnje oksidansa kada je u sistemu prisutan organski rastvarač. U razblaženim rastvorima hlorovodonične kiseline metanol povećava aktivnost hloridnih jona (Cl⁻ jona) [Jana i dr., 1993] što najverovatnije doprinosi intenziviranju reakcije oksidacije.

Vizuelnim praćenjem reakcije oksidacije halkopirita u prisustvu alkohola moglo se uočiti da nije dolazilo do burnog razlaganja peroksida. Pri tim uslovima je ujedno postignut i veći stepen reagovanja halkopirita u odnosu na oksidaciju halkopirita bez prisustva alkohola.

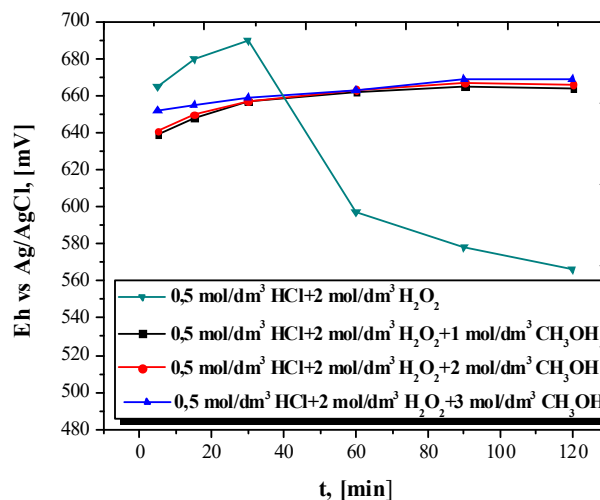


Slika 5.37. Izluženje bakra (a) i gvožđa (b) iz halkopirita u prisustvu i odsustvu metanola (Uslovi: 0,5 mol/dm³ HCl + 2,0 mol/dm³ H₂O₂, 40°C, 400 min⁻¹)

Izmerene vrednosti redoks potencijala u rastvoru 0,5 mol/dm³ HCl+2,0 mol/dm³ H₂O₂ (slika 5.38) pokazuju da potencijal raste sa vremenom sve do 30 minuta reakcije (690 mV vs Ag/AgCl), a nakon 30 minuta reakcije naglo opada što je najverovatnije posledica razlaganja peroksida i građenja sloja produkata, koji imaju zaštitno svojstvo pa je i procenat izluženja metala praktično nepromenjen nakon 120 minuta oksidacije. Slike 5.37 i 5.38 ukazuju da postoji jasna korelacija između postignutih izluženja metala i potencijala. Sa povećanjem redoks potencijala rastvora povoljniji su uslovi za oksidaciju halkopirita što dovodi do povećanja koncentracije bakra i gvožđa u rastvoru.

Pri dostizanju maksimalne vrednosti redoks potencijala od 690 mV vs. Ag/AgCl dostiže se i najveći procenat izluženja metala u rastvorima bez prisustva metanola. S druge strane, očigledno je da dodatak metanola ($1\text{--}3\text{ mol/dm}^3\text{ CH}_3\text{OH}$) utiče na stabilizaciju redoks potencijala. Vrednosti potencijala rastvora su slične za sve ispitivane koncentracije metanola i kreću se u opsegu od 652 mV do 669 mV vs. Ag/AgCl, što nam ukazuje da koncentracija metanola malo utiče na oksidaciju halkopirita u ispitivanom sistemu. Veće izluženja bakra i gvožđa se može tumačiti time da prisustvo alkohola utiče na inhibiranje reakcije samorazlaganja peroksida u kiseljoj sredini.

Može se reći da metanol ima pozitivan uticaj na stabilizaciju vodonik–peroksida tokom oksidacije halkopirita u kiselim rastvorima. Ovo je u saglasnosti sa rezultatima drugih autora koji su primenili alkohol u procesu luženja [Solis–Marcial i Lapidus, 2014a; 2014b]. Mahajan i dr. [2007] takođe tumače da se povećanje izluženja metala tokom oksidacionog luženja halkopirita u kiselom rastvoru vodonik–peroksida postiže uvođenjem etilen glikola u lužni sistem i da on doprinosi stabilizaciji oksidansa.

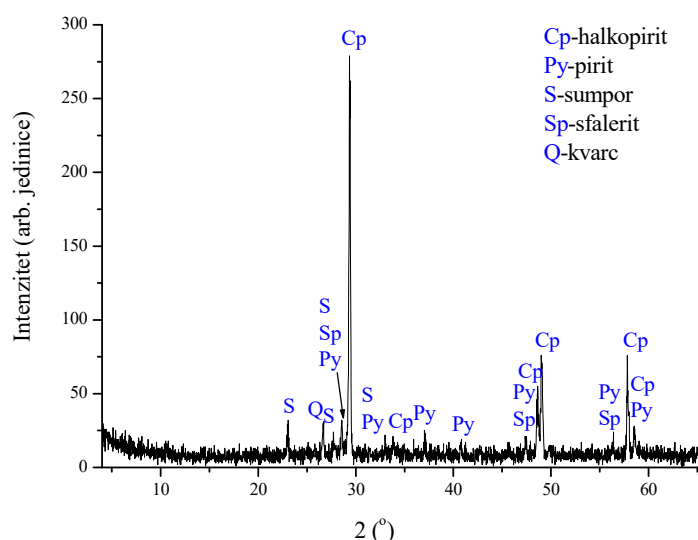


Slika 5.38. Zavisnost redoks potencijala od vremena ($0,5\text{ mol/dm}^3\text{ HCl} + 2,0\text{ mol/dm}^3\text{ H}_2\text{O}_2$, sa i bez prisustva metanola)

Yevenes i dr. [2010a] su u hloridnim rastvorima u prisustvu Cu(II) jona i rastvorenog kiseonika utvrdili da se brzina oksidacije halkopirita značajno povećava u opsegu potencijala od 550 mV do 620 mV (SVE). Rastvaranje na nižem potencijalu (<540 mV) odigrava se smanjenom brzinom dok sa povećanjem potencijala iznad 580 mV dolazi do porasta brzine rastvaranja.

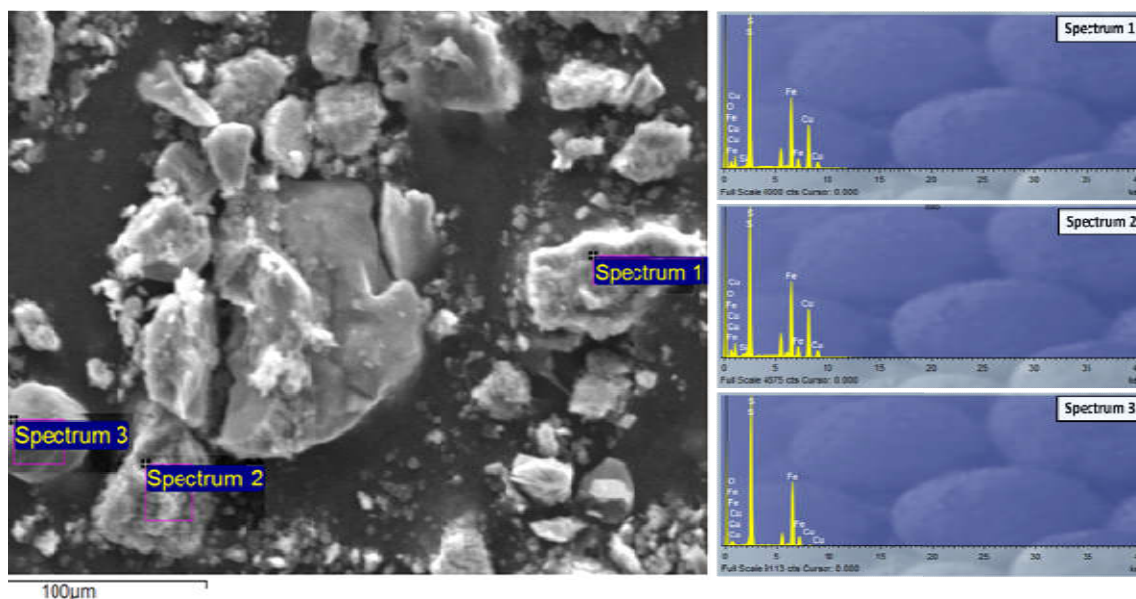
Dobijeni rezultati luženja halkopirita u kiselom rastvoru vodonik–peroksida u prisustvu polarnih organskih rastvarača se značajno razlikuju od dobijenih rezultata luženja bez polarnog organskog rastvarača (slika 5.37) što ukazuje na moguće promene u mehanizmu rastvaranja halkopirita.

Rendgenska difrakciona analiza lužnog ostatka (slika 5.39) pokazala je prisustvo halkopirita, pirita, sfalerita, kvarca kao i prisustvo elementarnog sumpora (rombični i monoklinični). Najzastupljeniji mineral je halkopirit, manje su prisutni pirit i sumpor, dok su sfalerit i kvarc najmanje zastupljeni.



Slika 5.39. Difraktogram lužnog ostatka (Uslovi: $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl} + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2 + 3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_3\text{OH}$, 40°C , vreme 120 min, 400 min^{-1})

Na čvrstom ostatku (nakon luženja u rastvoru $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl} + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2 + 3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_3\text{OH}$, 40°C , vreme 120 min, 400 min^{-1}) urađena je i SEM/EDS analiza. Rezultati SEM analize sa spektrima koji odgovaraju ispitanim tačkama analiziranog lužnog ostatka prikazani su na slici 5.40, dok je sadržaj elemenata kao rezultat EDS analize u ispitivanim tačkama prikazan u tabeli 5.6. Hemijski sastav u prvoj i drugoj tački (spektar 1 i 2) ukazuje na prisustvo neizluženog halkopirita, kvarca i elementarnog sumpora. U trećoj tački (spektar 3) elementarna analiza ukazuje na prisustvo pirita, halkopirita i zanemarljivo malo prisustvo oksida gvožđa (magnetit).



Slika 5.40. SEM mikrofotografija sa EDS spektrima uzorka lužnog ostatka (luženo u $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl} + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2 + 3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_3\text{OH}$, 40°C , vreme 120 min , 400 min^{-1})

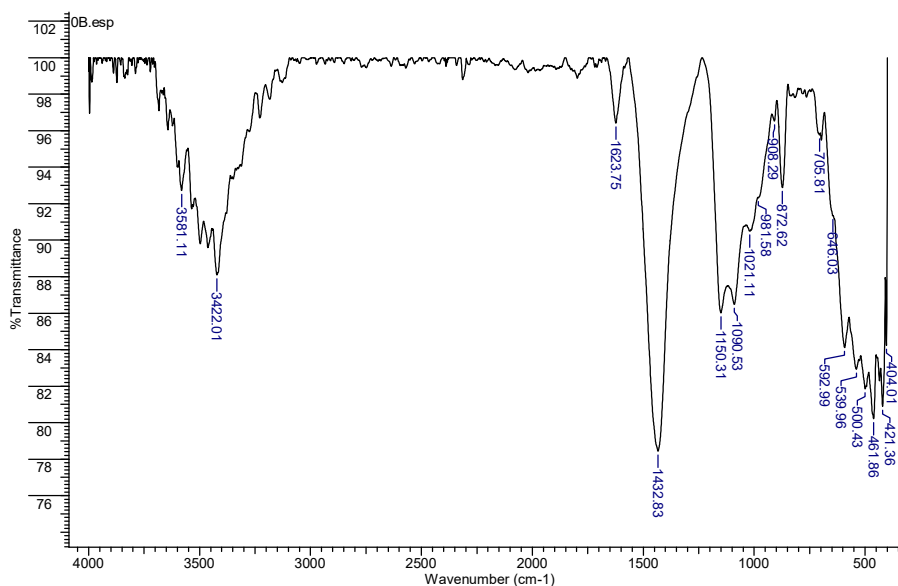
Tabela 5.6. Analiza odabranih površina uzorka lužnog ostatka sa slike 5.40

Spektar	Element (mas. %)					
	O	Si	S	Fe	Cu	Σ
1	0,65	0,45	40,20	27,75	30,95	100,00
2	0,80	0,50	37,40	28,80	32,50	100,00
3	3,94	/	45,98	49,20	0,88	100,00

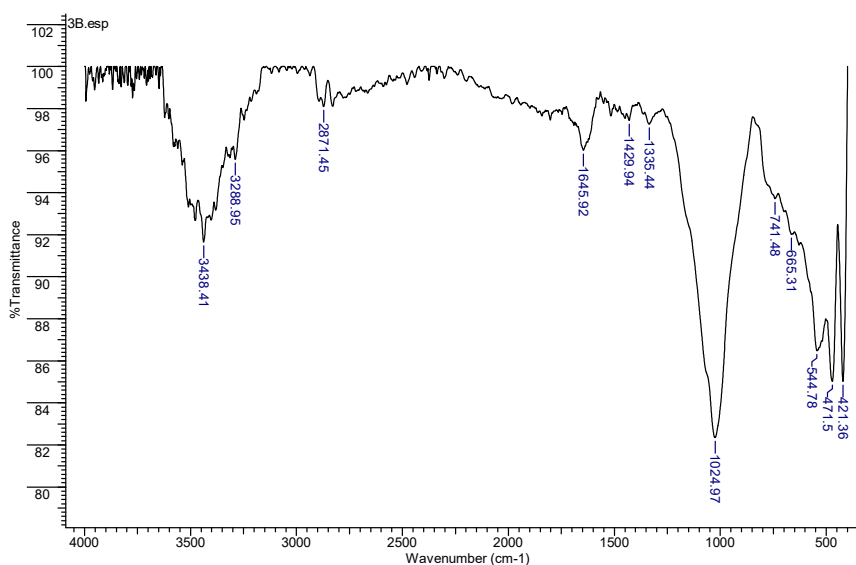
Na slikama 5.41 i 5.42 prikazani su FTIR spektri polaznog uzorka halkopirita (pre luženja) i uzorka čvrstog ostatka nakon luženja u rastvoru $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl} + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2 + 3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_3\text{OH}$, respektivno.

Upoređivanjem FTIR spektra uzorka koncentrata halkopirita pre luženja (slika 5.41) i nakon luženja (slika 5.42) uočava se da asignacija IR traka ukazuje na uklanjanje karbonatnih frakcija iz polaznog uzorka i dominantno učešće silikatne frakcije. Karakteristične promene se uočavaju u oblasti valentnih OH vibracija ($3700 - 3000 \text{ cm}^{-1}$) koje su vrlo slične polaznom uzorku u ovoj oblasti (sa znatno više izraženijih traka), što ukazuje na veće prisustvo nekih kristalohidrata (3288) i hidroksidnih formi silikata ($3500 - 3400$). Druga promena se može uočiti u regionu IR spektra $800 - 500 \text{ cm}^{-1}$. Ove

promene ukazuju na izraženije prisustvo nekog oksida gvožđa (trake na 740 i 665 cm^{-1}) u kombinaciji sa sulfidom gvožđa na 544 cm^{-1} .



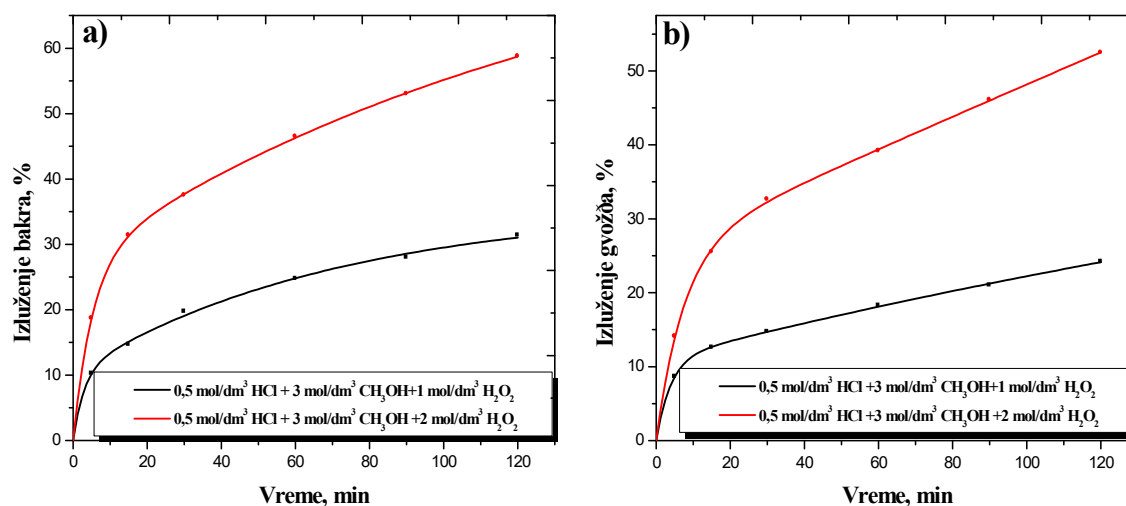
Slika 5.41. FTIR spektar polaznog uzorka halkopirita



Slika 5.42. FTIR spektar čvrstog ostatka nakon luženja u rastvoru 0,5 mol/dm³ HCl+2,0 mol/dm³ H₂O₂ +3,0 mol/dm³ CH₃OH, 40°C, vreme 120 min, 400 min⁻¹)

Na osnovu prethodnih istraživanja vidi se da koncentracija metanola malo utiče na izluženje metala ali ima pozitivan uticaj na stabilizaciju vodonik peroksida i oksidaciono luženje halkopirita. Na slici 5.43 je prikazan uticaj koncentracije vodonik-peroksida u sistemu 0,5 mol/dm³ HCl + 3,0 mol/dm³ CH₃OH na izluženje bakra i

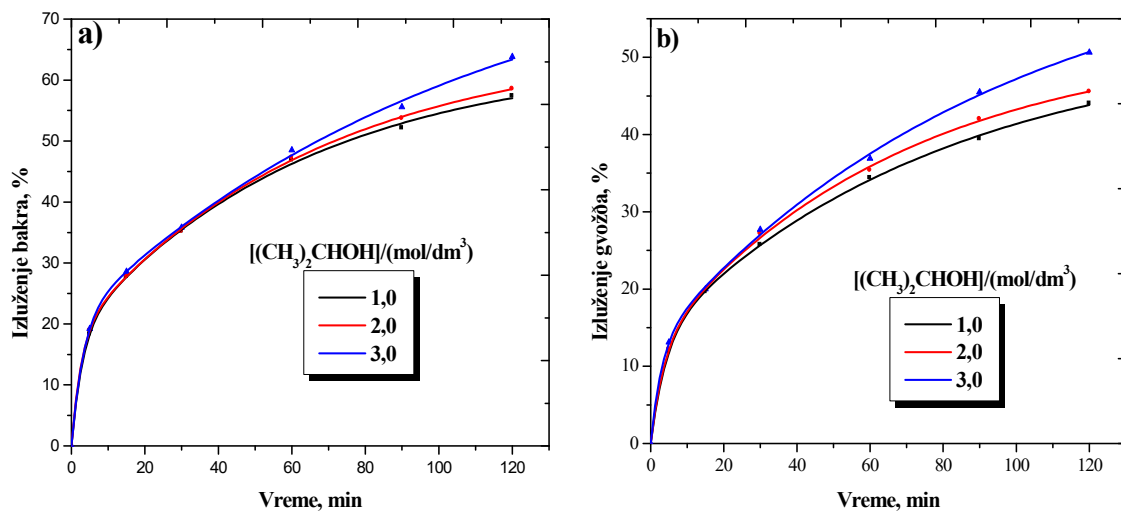
gvožđa. Prikazani rezultati ispitivanja uticaja koncentracije vodonik-peroksida pokazuju da krive rastvaranja imaju trend porasta sa vremenom. Sa slike 5.43 se mogu uočiti dve oblasti. Pri oksidaciji halkopirita u rastvoru $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl} + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2 + 3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_3\text{OH}$ uočava se prva oblast (vreme do 15 min.) u kojoj postoji linearna zavisnost između izluženja bakra i vremena. U drugoj oblasti (vreme od 15 do 120 min.) izluženje bakra i dalje raste linearno sa porastom vremena pri čemu je nagib manji. Ovo se može tumačiti stvaranjem proizvoda reakcije na površini halkopirita koji utiču na smanjenje brzine oksidacije. Slično ponašanje je nađeno i za nižu koncentraciju oksidansa pri čemu postoji značajna razlika u stepenima ekstrakcije u odnosu na ispitivanja u rastvoru $2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ (u rastvoru $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ izlužuje se 31,4% Cu, odnosno 24% Fe, dok se u rastvoru $2 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ izlužuje ~59% Cu, odnosno 52,5% Fe). Ova činjenica ukazuje na to da koncentracija oksidansa ima značajan uticaj na oksidaciju halkopirita u prisustvu polarnog organskog rastvarača.



Slika 5.43. Uticaj koncentracije H_2O_2 na izluženje: a) bakra i b) gvožđa (Uslovi: $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl} + 3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_3\text{OH}$, 40°C , 400 min^{-1})

5.4.1.2. Luženje halkopirita u sistemu $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$

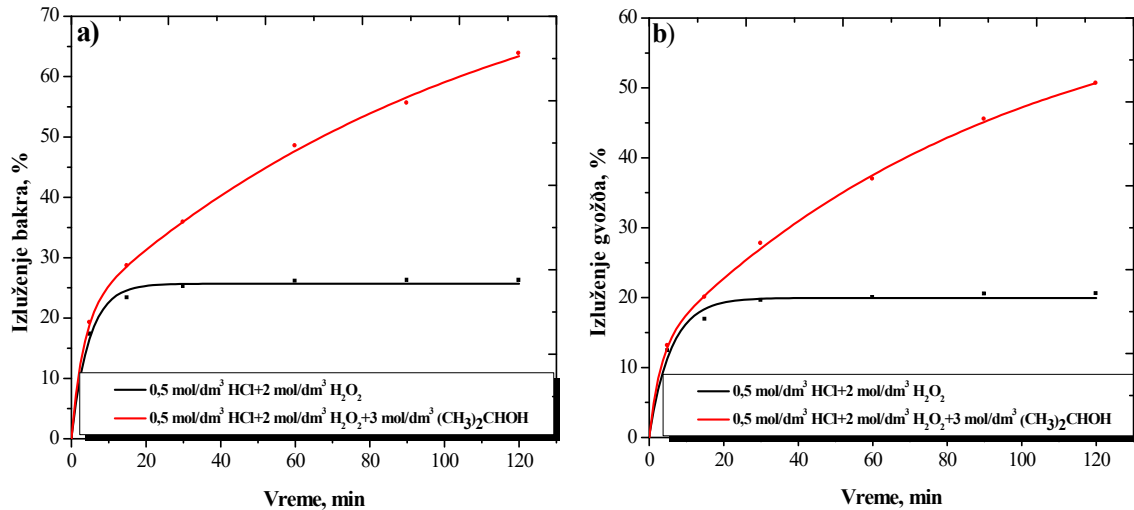
Uticaj koncentracije alkohola sa dužim ugljovodoničnim lancem, 2-propanola, na rastvaranje halkopirita, ispitivano je pri početnim koncentracijama u opsegu od $1,0$ – $3,0 \text{ mol/dm}^3$ $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ u rastvoru $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$ i $2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ na temperaturi od 40°C , brzini mešanja suspenzije od 400 min^{-1} i vremenu reakcije od 120 minuta. Dobijeni rezultati su prikazani na slici 5.44.



Slika 5.44. Uticaj koncentracije 2-propanola na izluženje bakra (a) i gvožđa (b) iz koncentrata halkopirita (Uslovi: $0,5 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ HCl} + 2,0 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$, 40°C , 400 min^{-1})

Ispitivanje uticaja koncentracije 2-propanola na izluženje metala (slika 5.44) pokazuje da sa povećanjem koncentracije prisutnog alkohola raste izluženje i bakra i gvožđa. Neznatna razlika u stepenu izluženja bakra se postiže nakon 60 minuta reakcije, da bi se na kraju reakcije dobila razlika u stepenu izluženja bakra od oko 8%. Postignuta izluženja metala se nakon 120 minuta luženja kreću od ~64% Cu za najvišu ispitanu koncentraciju od $3,0 \text{ mol}/\text{dm}^3 (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, dok za najnižu ispitanu koncentraciju od $1,0 \text{ mol}/\text{dm}^3 (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ izluženje bakra iznosi ~57%. Vrednosti izluženja gvožđa kreću se od 40% do 50% za najnižu i najvišu ispitanu koncentraciju 2-propanola.

Na slici 5.45 dat je uporedni prikaz izluženja bakra i gvožđa u prisustvu i odsustvu 2-propanola. Poređenjem rezultata dobijenih u prisustvu 2-propanola sa rezultatima ispitivanja bez prisustva alkohola vidi se da se izlužuje i preko 30% metala više u odnosu na sistem $0,5 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ HCl} + 2,0 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$. Kao i kod rezultata ispitivanja dobijenih u prisustvu metanola, verovatno je da se i u prisustvu 2-propanola inhibira reakcija razlaganja peroksida u sistemu. I tokom ispitivanja sa 2-propanolom, nije primećeno da dolazi do intenzivne i burne reakcije izdvajanja gasa što ukazuje da nema ni burnog razlaganja peroksida.

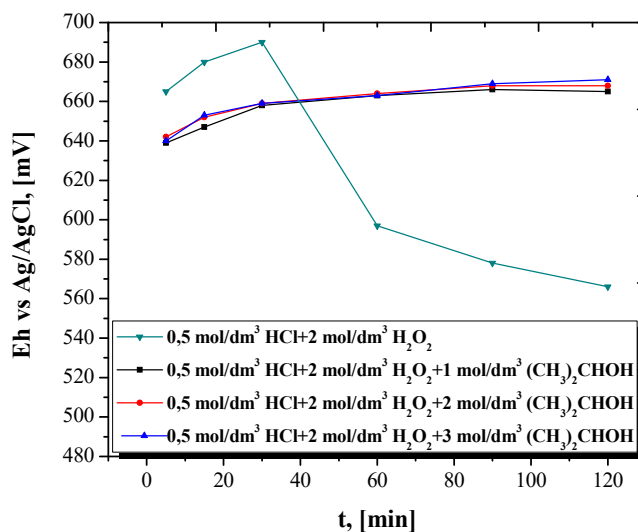


Slika 5.45. Izluženje bakra (a) i gvožđa (b) iz koncentrata halkopirita u prisustvu i odsustvu 2-propanola (Uslovi: $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl} + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$, 40°C , 400 min^{-1})

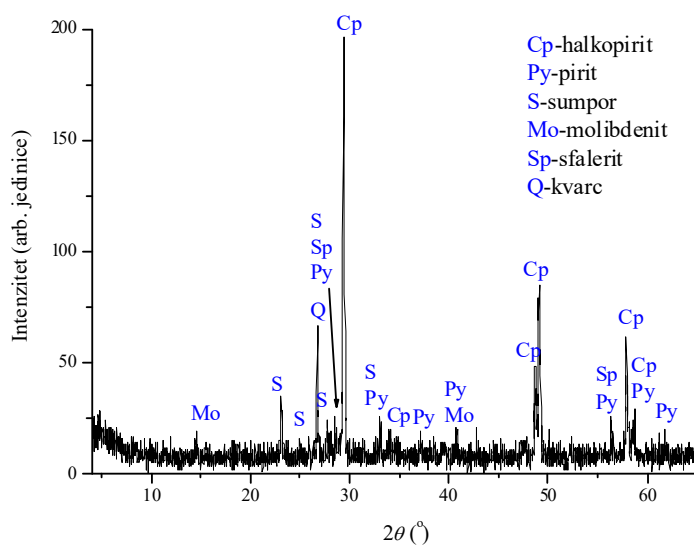
Pozitivan uticaj dodatka 2-propanola (9% vol.) u rastvoru $2,75 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$ utvrdili su [Jana sa saradnicima \[1995\]](#) koji su pri ovim uslovima uspešno izlužili 98% Cu, 94% Ni, 95% Co, 92% Fe i 89% Mn iz morskih nodula.

Porast potencijala rastvora u prisustvu 2-propanola utiče i na porast izluženja bakra i gvožđa u rastvoru. Redoks potencijal u prisustvu i u odsustvu 2-propanola u kiselom rastvoru vodonik–peroksida prikazan je na slici 5.46. Vrednosti potencijala rastvora su slične za sve ispitivane koncentracije 2-propanola i kreću se u opsegu od 665 mV do 671 mV vs. Ag/AgCl. Dobijeni rezultati su najverovatnije posledica inhibiranja reakcije razlaganja peroksida u kiseloj sredini, što se odražava na redoks potencijal i reakciju oksidacije halkopirita.

Čvrsti ostatak nakon luženja u rastvoru $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl} + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2 + 3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ (CH}_3)_2\text{CHOH}$ ispitivan je metodom rendgenske difrakcije. U analiziranom uzorku utvrđeno je prisustvo halkopirita, pirita, molibdenita, sfalerita, sumpora (rombični i monoklinični) i kvarca. Najzastupljeniji mineral je halkopirit, manje su prisutni pirit i sumpor, dok su molibdenit, sfalerit i kvarc najmanje zastupljeni. Difraktogram ispitivanog uzorka prikazan je na slici 5.47.

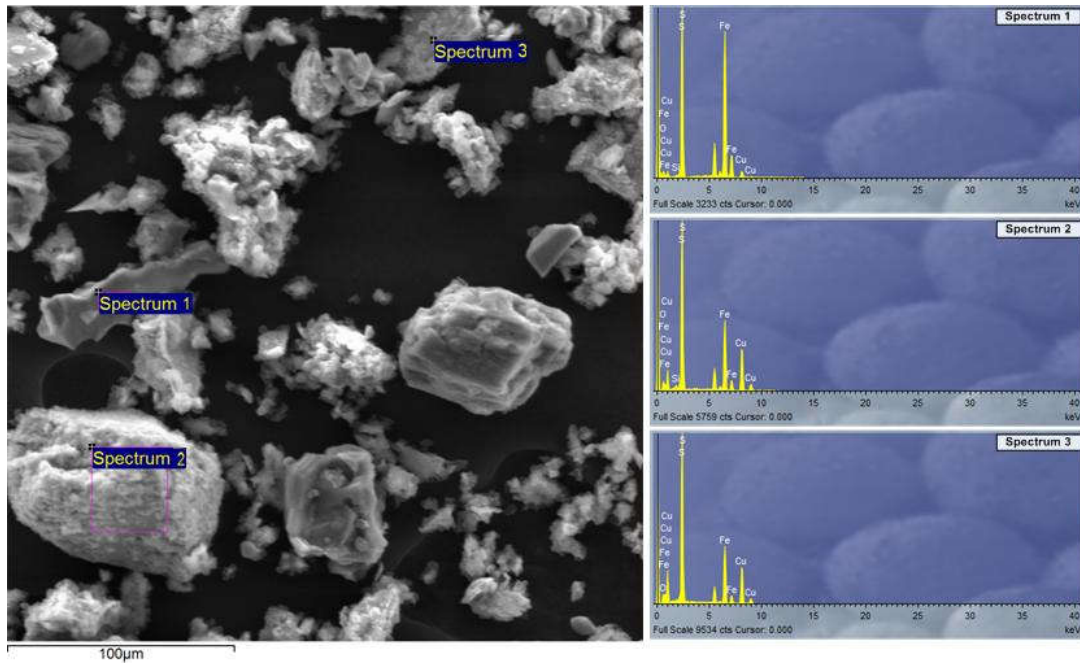


Slika 5.46. Zavisnost redoks potencijala od vremena ($0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl} + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$, sa i bez prisustva 2-propanola)



Slika 5.47. Difraktogram lužnog ostatka (Uslovi: $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl} + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2 + 3,0 \text{ mol/dm}^3 (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, 40°C , vreme 120 min , 400 min^{-1})

Rezultati SEM analize na ispitanom čvrstom ostatku (nakon luženja u $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl} + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2 + 3,0 \text{ mol/dm}^3 (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, 40°C , vreme 120 min , 400 min^{-1}) sa spektrima koji odgovaraju ispitanim tačkama prikazani su na slici 5.48, dok je u tabeli 5.7 prikazan sadržaj elemenata kao rezultat EDS analize u u ispitanim spektrima.



Slika 5.48. SEM mikrofotografija sa EDS spektrima uzorka lužnog ostatka (luženo u $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl} + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2 + 3,0 \text{ mol/dm}^3 (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, 40°C , vreme 120 min , 400 min^{-1})

Tabela 5.7. Analiza odabranih površina uzorka lužnog ostatka sa slike 5.48

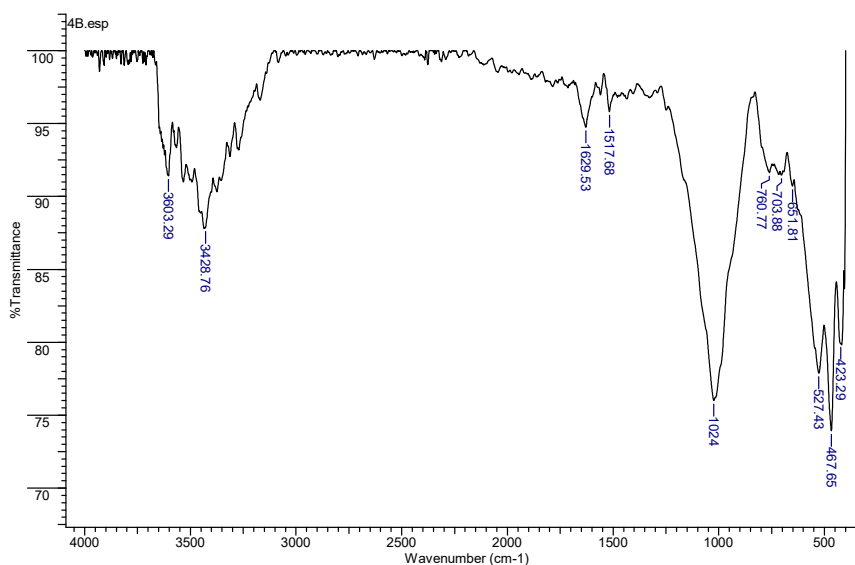
Spektar	Element (mas. %)					
	O	Si	S	Fe	Cu	Σ
1	9,26	0,41	33,02	52,92	4,39	100,00
2	1,18	1,00	44,97	24,69	28,16	100,00
3	1,95	/	45,58	27,17	25,30	100,00

U sve tri ispitane tačke detektovano je prisustvo i bakra i gvožđa i sumpora što ukazuje na prisustvo neizluženog halkopirita. U prvoj tački detektovano je i znatno više sumpora i gvožđa u odnosu na bakar, što znači da ovde uz nešto zaostalog halkopirita dominira neizreagovali pirit. Značajna količina kiseonika u ovoj tački svedoči o tome da je on, osim sa silicijumom u obliku SiO_2 , najverovatnije vezan za gvožđe u obliku njegovih viših oksida, na šta ukazuju i trake na FTIR spektrima na narednoj slici 5.49–traka na 703 (potiče od FeOOH) i traka na 651 koja potiče od Fe_3O_4 .

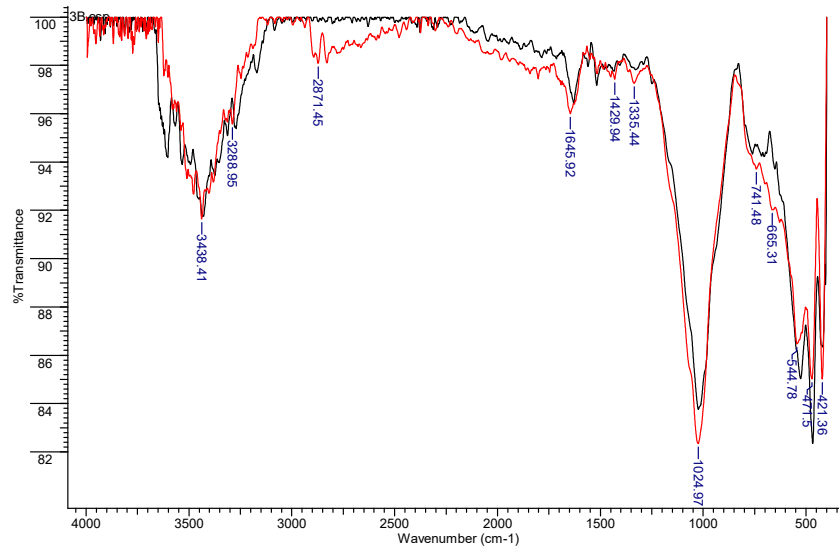
FTIR spektri na čvrstom lužnom ostatku nakon luženja u rastvoru $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl} + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ u prisustvu $3,0 \text{ mol/dm}^3 (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ prikazani su na slici

5.49, dok je na slici 5.50 prikazana komparacija FTIR spektara čvrstih ostataka nakon luženja u obe vrste alkohola (metanol i 2-propanol).

FTIR spektar na čvrstom lužnom ostatku (slika 5.49) je vrlo sličan spektru na uzorku sa slike 5.50 (CH_3OH kao organski rastvarač), samo sa znatno izraženijim trakama koje potiču od alumosilikata u hloridnom obliku. Traka na 3603 je jasno izdvojena, a potiče od νOH grupe, najverovatnije iz neke Al-O-H forme, što potvrđuje traka od deformacione OH vibracije na 760 iz oblika AlMg-OH . Ove frakcije su u smeši sa nekim silikatima što pokazuje i traka na 467 od Si-O-Mg , kao i traka na 527 od Si-O-Al . Sve ovo ukazuje na prisustvo nekih oblika sledeće forme: $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ poznat kao pirofilit ili $\text{M}(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})\text{Cl}_2$. Traka na 703 potiče od oksida gvožđa, najverovatnije FeOOH , a traka na 651 od Fe_3O_4 . Traka na 3200 je od valentne vibracije H-O-H kristalohidrata, kao i deformaciona H-O-H na 1630. Karakteristično je da se tretmanom sa HCl u 2-propanolu smanjuje intenzitet trake od disulfida S-S (iz pirita) na 423 cm^{-1} , što ukazuje na njegov smanjeni zaostali sadržaj ili njegovu povećanu transformaciju.

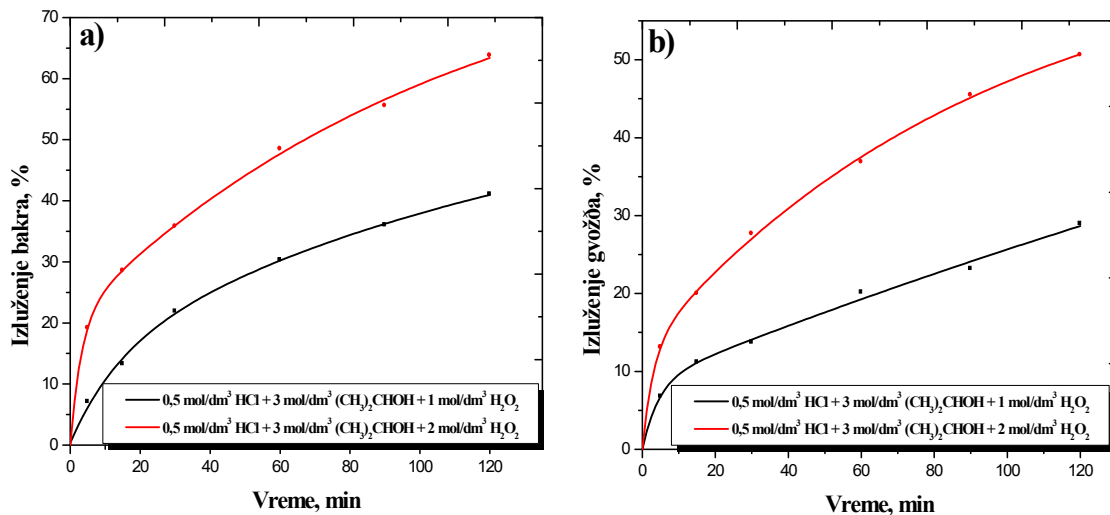


Slika 5.49. FTIR spektar čvrstog ostatka nakon luženja u rastvoru $0,5\text{ mol/dm}^3\text{ HCl} + 2,0\text{ mol/dm}^3\text{ H}_2\text{O}_2 + 3,0\text{ mol/dm}^3\text{ (CH}_3)_2\text{CHOH}$, 40°C , vreme 120 min , 400 min^{-1})



Slika 5.50. Komparacija FTIR spektara čvrstog ostatka nakon luženja u rastvoru $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl} + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$: u prisustvu $3,0 \text{ mol/dm}^3 (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ (crna traka) i u prisustvu $3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_3\text{OH}$ (crvena traka)

Na osnovu prikazanih rezultata vidi se da koncentracija 2–propanola malo utiče na izluženje metala ali da, kao i metanol, ima pozitivan uticaj na stabilizaciju vodonik peroksida. Na slici 5.51 prikazan je uticaj koncentracije vodonik-peroksida u sistemu $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl} + 3,0 \text{ mol/dm}^3 (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ na izluženje bakra i gvožđa.



Slika 5.51. Uticaj koncentracije H_2O_2 na izluženje: a) bakra i b) gvožđa (Uslovi: $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl} + 3,0 \text{ mol/dm}^3 (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, 40°C , 400 min^{-1})

Primetno je da krive rastvaranja u ispitivanim rastvorima imaju trend porasta sa vremenom s tim da su pri nižoj koncentraciji peroksida ($1,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$) ostvarene niže vrednosti izluženja metala u odnosu na ispitivanja sa koncentracijom peroksida od $2,0 \text{ mol/dm}^3$ (u rastvoru $1,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ izlužuje se 41% Cu, odnosno ~29% Fe, dok se u rastvoru $2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ izlužuje ~64% Cu, odnosno 50,6% Fe).

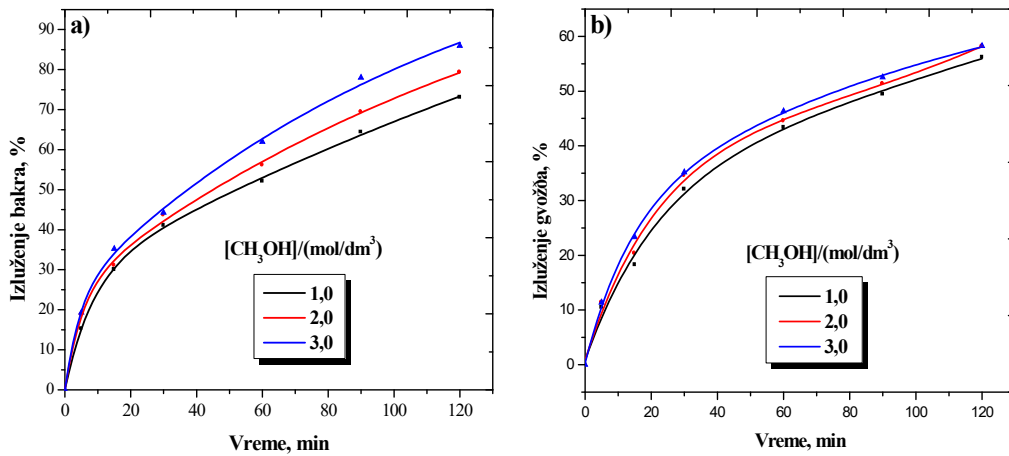
5.4.2. Luženje halkopirita u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{alkohol}$

Tokom luženja halkopirita vodonik–peroksidom u rastvoru sumporne kiseline primećeno je da dolazi do burne reakcije tokom oksidacije usled razlaganja vodonik–peroksida u kontaktu sa halkopiritnim koncentratom. Iako je ova pojava znatno manje izražena u rastvoru sumporne kiseline u poređenju sa istom tokom luženja halkopirita u rastvoru hlorovodonične kiseline, značajno je da se i u ovom sistemu ispita uticaj polarnih organskih rastvarača (alkohola) na oksidaciono luženje, obzirom da je već pokazano (u sistemu $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$) da se u prisustvu alkohola postiže stabilizacija peroksida tokom reakcije oksidacije uz postizanje značajnijih izluženja na bakru i gvožđu.

5.4.2.1. Luženje halkopirita u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$

Uticaj metanola (CH_3OH) na rastvaranje halkopirita ispitivano je pri promeni koncentracije u opsegu od $1,0\text{--}3,0 \text{ mol/dm}^3$ u rastvoru $3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ na temperaturi od 40°C , pri brzini mešanja suspenzije od 400 min^{-1} tokom 120 minuta reakcije.

Rezultati dobijeni luženjem halkopirita vodonik–peroksidom u sumpornoj kiselini u prisustvu metanola predstavljeni su na slici 5.52. Sa slike se vidi da prisustvo metanola dovodi do intenziviranja reakcije oksidacije. Izluženje bakra nakon 120 minuta reakcije kreće se u opsegu od 73% do 86% Cu. Vrednosti izluženja gvožđa nakon 120 minuta reakcije su i u rastvorima sumporne kiseline nešto niže od vrednosti izluženja bakra i kreću su od 56% do 58% Fe za najnižu i najvišu ispitanu koncentraciju metanola, respektivno.



Slika 5.52. Uticaj koncentracije metanola na izluženje bakra (a) i gvožđa (b) iz halkopirita (Uslovi: $3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$, 40°C , 400 min^{-1})

Oblik krivih ukazuje na to da bi se sa porastom vremena trajanja eksperimenta mogla da očekuju i veća izluženja kako bakra tako i gvožđa. Na slici 5.53 prikazan je eksperiment zabeležen u 30. minutu reakcije.

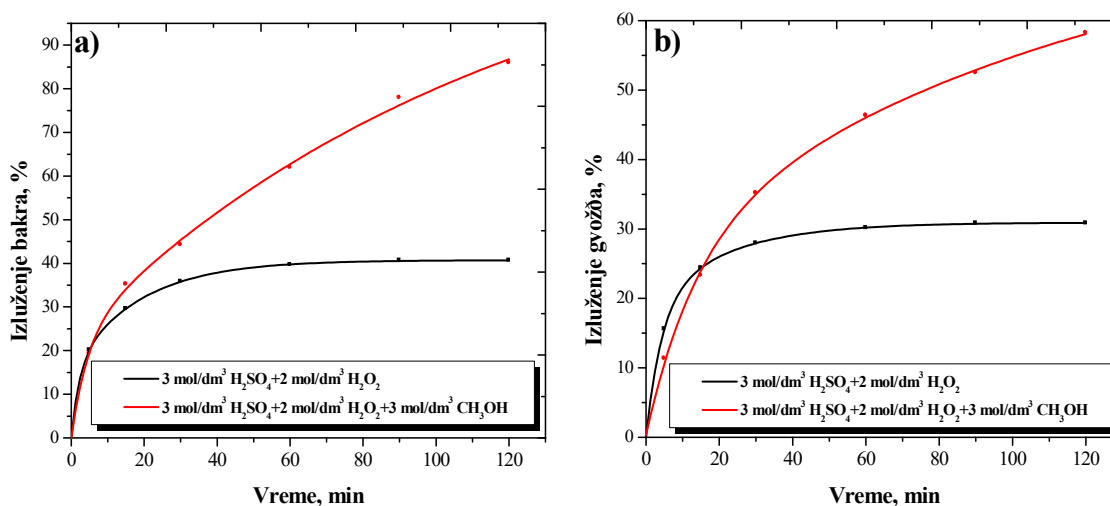


Slika 5.53. Eksperiment luženja halkopirita u rastvoru $3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2 + 3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_3\text{OH}$, 40°C , 400 min^{-1} , 30. minut reakcije

I vizuelnim posmatranjem eksperimenata (slika 5.53) uočeno je da tokom oksidacije halkopirita u prisustvu metanola ne dolazi do burne reakcije usled razlaganja

peroksida i oslobađanja mehurića kiseonika koji isprskavaju zid staklenog reaktora, odnosno smanjuje se dekompozicija peroksida u sistemu, što je u saglasnosti sa rezultatima drugih autora [Mahajan i dr., 2007; Ruiz–Sánchez i Lapidus, 2017].

U prisustvu metanola ($3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_3\text{OH}$) izlužuje se preko 40% metala više u odnosu na dobijene vrednosti izluženja u sistemu $3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ (slika 5.54).

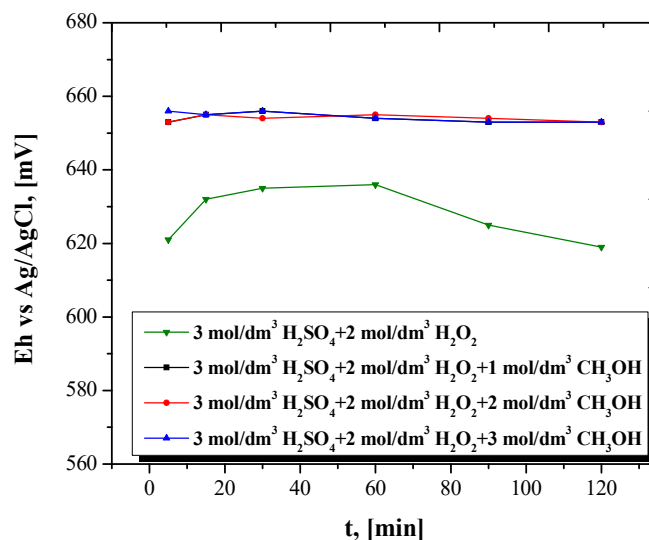


Slika 5.54. Izluženje bakra (a) i gvožđa (b) iz koncentrata halkopirita u prisustvu i odsustvu metanola (Uslovi: $3 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$, 40°C , 400 min^{-1})

Može se zapaziti da u rastvoru sumporne kiseline i vodonik–peroksida, u odsustvu metanola, reakcija oksidacije halkopirita se već nakon 30 minuta usporava i krive izluženja ubrzo ulaze u zasićenje. S druge strane, u prisustvu metanola, krive rastvaranja imaju trend rasta sa vremenom reakcije oksidacije halkopirita. Sa slika 5.54 i 5.55 može se videti da postoji korelacija ostvarenih izluženja metala i potencijala rastvora. Verovatno je da dodatak metanola ($1\text{--}3 \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_3\text{OH}$) utiče na stabilizaciju vodonik–peroksida u rastvoru, odnosno na stabilizaciju redoks potencijala. Ovo je u saglasnosti sa rezultatima [Solis–Marcial i Lapidus, 2014a].

Iz pregleda literature se može uočiti da priroda luženja halkopirita u prisustvu alkohola i uloga polarnih rastvarača u promeni karakterističnog ponašanja halkopirita u kiselim rastvorima u prisustvu H_2O_2 još uvek nije u potpunosti objašnjena. Rezultati

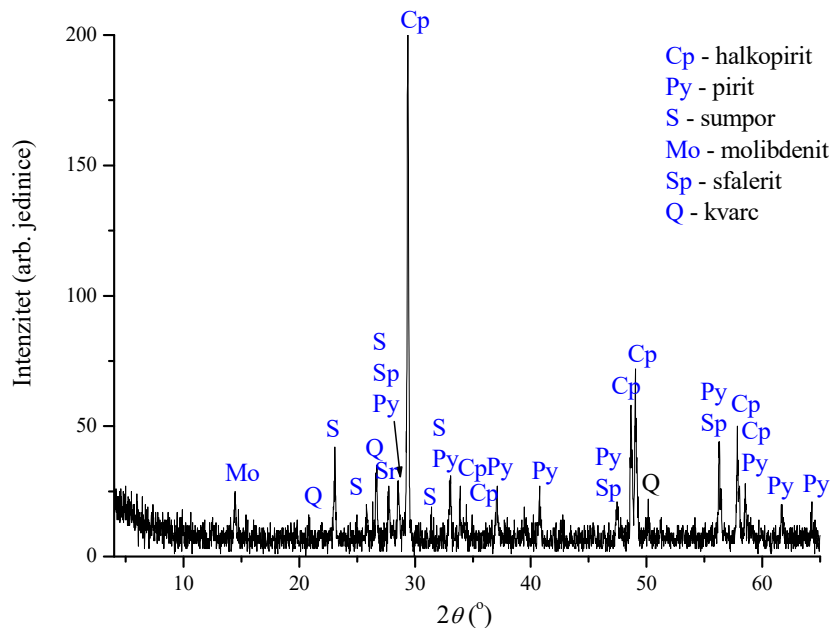
istraživanja [Ruiz-Sánchez i Lapidus, 2017] su pokazali da je u odsustvu etilen-glikola razgradnja oksidansa katalizovana Fe^{2+} , Fe^{3+} i Cu^{2+} jonima (Fenton reagensi) koji su prisutni u sistemu kao posledica samog luženja halkopirita, pri čemu se 99% početne koncentracije vodonik-peroksida razgrađuje u toku 24 h. Nakon prvih šest sati luženja, izluženje bakra i gvožđa iznosilo je 44% i 37%, respektivno, a reakcija oksidacije halkopirita je završena. Suprotno sa prethodnim nalazima, u prisustvu etilen-glikola, potrošnja H_2O_2 je bila minimalna (~16%) za isto vreme luženja, a izluženje bakra i gvožđa iznosilo je 90% i 71%, respektivno. Autori sugerišu da su hidroksil-radikali, produkt reakcija Fenton-tipa, pokretačka sila za razgradnju peroksida pri čemu je pokazano da nisu prisutni u rastvorima koji sadrže etilen-glikol. U prilog ovome, hidroksil radikal, koji nastaje razlaganjem vodonik-peroksida, pri čemu se formiraju kiseonik i voda kao sporedni proizvodi, ima visoki redukcionni potencijal ($E_{(\text{OH}/\text{H}_2\text{O})} = 2,8 \text{ V vs. SVE}$), koji omogućava da reaguje sa velikim brojem organskih jedinjenja, bez obzira na njihovu koncentraciju, i ima mogućnost da oksiduje skoro sva organska jedinjenja do CO_2 i H_2O [Zhang i dr., 2009], ili do prostijih jedinjenja kao što su sirćetna, maleinska i oksalna kiselina, aceton i hloroform.



Slika 5.55. Zavisnost redoks potencijala od vremena ($3 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ u prisustvu i odsustvu metanola)

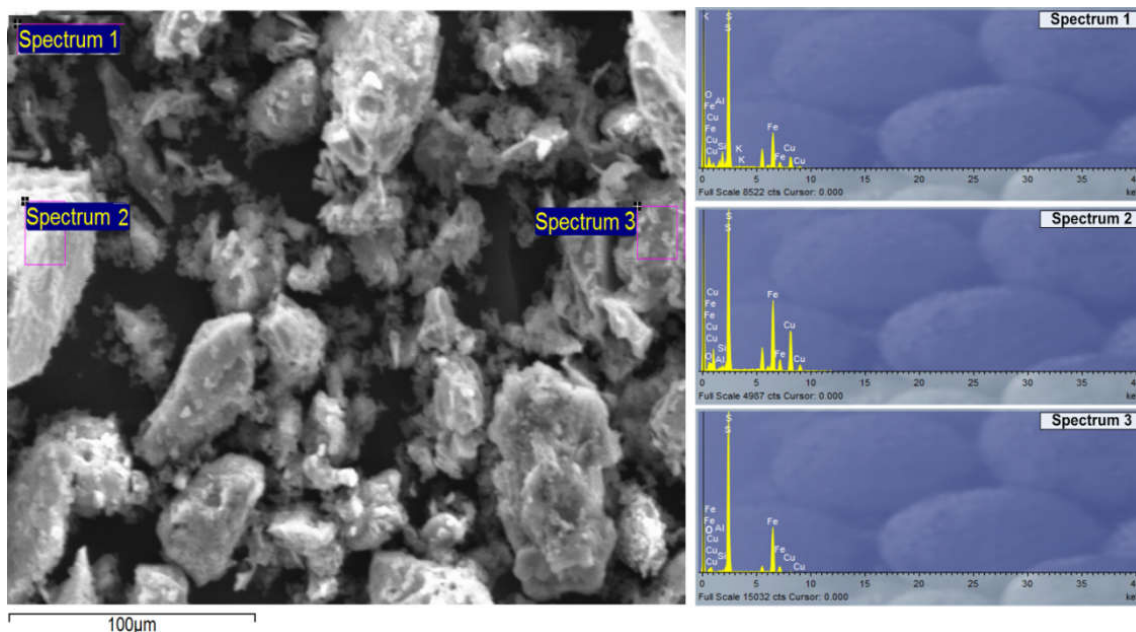
Čvrsti ostatak nakon luženja u rastvoru $3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2 + 3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_3\text{OH}$ ispitivan je metodom rendgenske difrakcije i dobijeni

rezultat je prikazan na slici 5.56. U analiziranom uzorku utvrđeno je prisustvo halkopirita, pirita, sfalerita, sumpora (rombični i monoklinični), molibdenita i kvarca. Najzastupljeniji mineral u analiziranom uzorku je halkopirit, manje su prisutni pirit i sumpor, dok su sfalerit, molibdenit i kvarc najmanje zastupljeni. Svi ostali minerali, ukoliko su prisutni, ispod su praga detekcije ove metode.



Slika 5.56. Difraktogram lužnog ostatka (Uslovi: $3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2 + 3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_3\text{OH}$, 40°C , vreme 120 min, 40°C , 400 min^{-1})

Na slici 5.57 prikazani su rezultati SEM analize sa spektrima koji odgovaraju ispitanim tačkama analiziranog čvrstog ostatka (nakon luženja u rastvoru $3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2 + 3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_3\text{OH}$, 40°C , vreme 120 min, 40°C , 400 min^{-1}) dok je u tabeli 5.8 prikazan sadržaj elemenata kao rezultat EDS analize u ispitivanim tačkama. U sve tri ispitane tačke detektovano je prisustvo i bakra i gvožđa i sumpora što ukazuje na prisustvo neizluženog halkopirita. U prvoj tački detektovano je i prisustvo K, Al, O i Si što ukazuje na moguće prisustvo kalijskog feldspata, odnosno alumosilikata u maloj količini. U drugoj tački elementarna analiza ukazuje na prisustvo alumosilikata (Al_2O_3 i SiO_2) i pirita. U trećoj ispitanoj tački, pored značajno malog udela neizluženog halkopirita, prisutan je pirit. U sve tri tačke ima slobodnog sumpora.



Slika 5.57. SEM mikrofotografija sa EDS spektrima uzorka lužnog ostatka (luženo u $3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2 + 3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_3\text{OH}$, 40°C , vreme 120 min , 400 min^{-1})

Tabela 5.8. Analiza odabranih površina uzorka lužnog ostatka sa slike 5.57

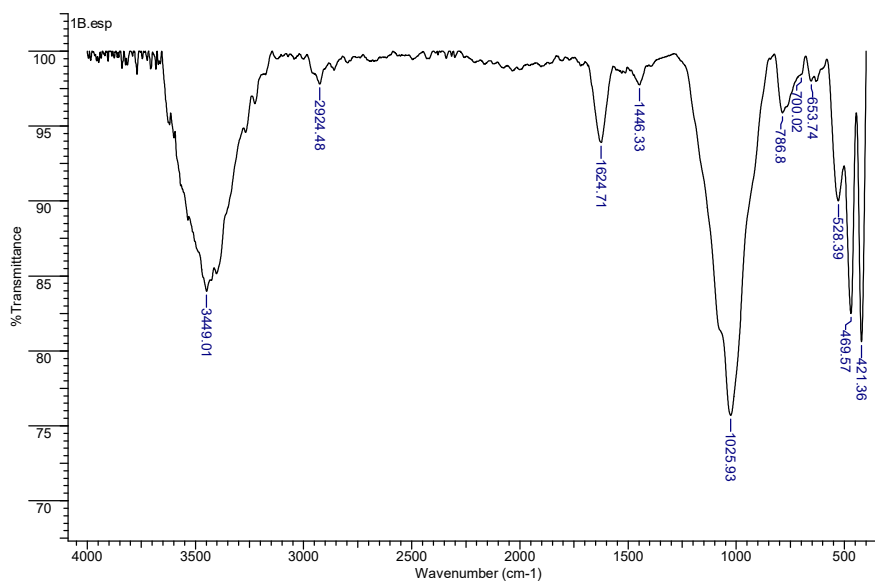
Spektar	Element (mas. %)							
	O	Al	Si	S	K	Fe	Cu	Σ
1	6,99	2,11	4,14	40,78	0,41	29,33	15,64	100,00
2	1,62	0,47	0,87	42,13	/	27,29	27,62	100,00
3	0,81	0,37	0,33	57,80	/	39,91	0,78	100,00

Dobijeni FTIR spektar uzorka lužnog ostatka (nakon luženja u rastvoru $3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2 + 3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_3\text{OH}$) prikazan je na slici 5.58, dok je na slici 5.59 prikazana komparacija dobijenih FTIR spektara polaznog uzorka koncentrata halkopirita (pre luženja) i ispitanog lužnog ostatka.

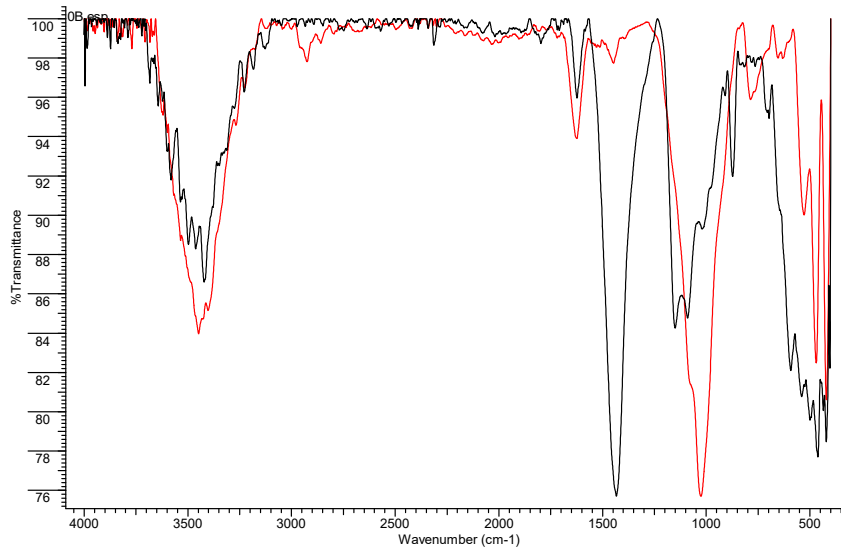
Kod FTIR spektra uzorka lužnog ostatka evidentno je uklanjanje karbonata, kao najvažnija promena (gubitak svih IR traka od CO_3^{2-} forme). Uklanjanje karbonata, CO_3^{2-} forme, pokazuje eliminacija ključnih IR traka na 1432 i 872 cm^{-1} od hidratiranih karbonatnih ($\text{M-CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) jedinjenja. Ovde su znatno izraženije IR trake koje potvrđuju

prisustvo zaostalih silikata i pirita, a i moguće formiranje novih oblika oksida, hidroksida i silikata gvožđa (Fe^{3+}), kao i prisustvo sulfida bakra i gvožđa.

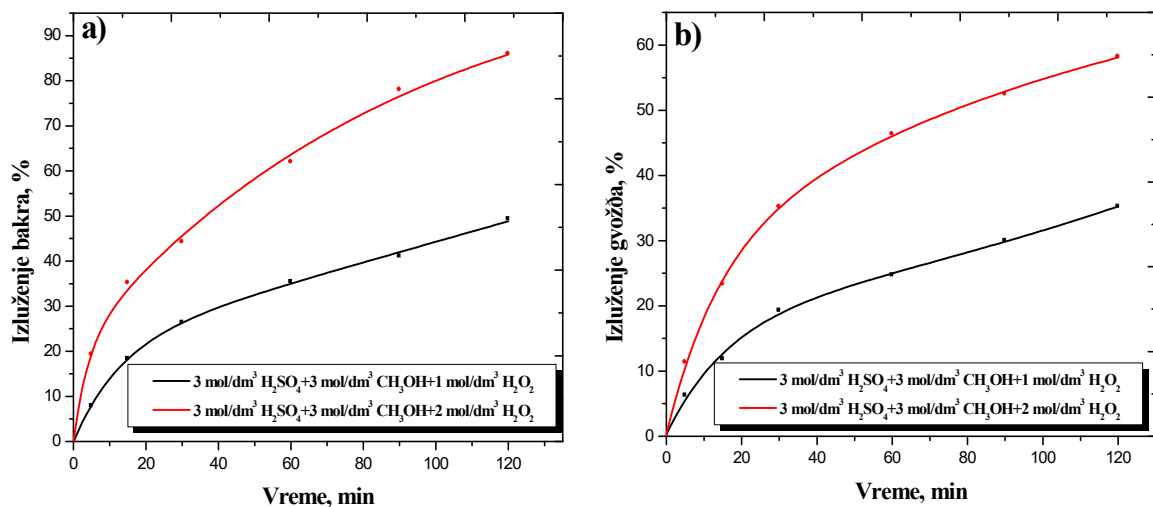
Traka na 1150 cm^{-1} od hidratisanog oksida gvožđa ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), kao i traka na 705 , 592 , 540 i 500 cm^{-1} naglo smanjuju intenzitet ukazujući na promenu (oksidaciju i transformaciju) i pojavu novih oblika gvožđa, možda u tragovima oksida Fe_3O_4 (slaba traka na 653 cm^{-1}) ili hidroksida FeOOH (slaba traka na 700 cm^{-1}) pomešanih sa piritom, a najverovatnije kompleks gvožđa sa hidroksidima i silikatima (npr. oblika $\text{M-Fe}^{3+}(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$), što potvrđuju intenzivnije trake od vibracija OH grupa (3450 i 1624) i jasne intenzivne trake od vibracija Si-O grupa silikatnih formi. IR traka na 1090 i prevoj na 922 (od $\nu(\text{Si-O})$), kao i povećanje intenziteta tipičnih IR traka na 1025 i 786 koje potiču od $\nu(\text{Si-O-Si})$ grupa, i jasno izdvojene trake na 528 (Si-O-Al) i 469 (Si-O-Mg) nakon uklanjanja oksida gvožđa, potvrđuju novi oblik alumosilikata i hidroksida sa Fe^{3+} koji su nerastvorni u ispitivanom medijumu. IR traka od pirita (FeS_2) na 421 cm^{-1} je zadržana i dalje, što ukazuje na njegovo prisustvo.



Slika 5.58. FTIR spektar čvrstog ostatka nakon luženja u rastvoru $3,0\text{ mol/dm}^3\text{ H}_2\text{SO}_4 + 2,0\text{ mol/dm}^3\text{ H}_2\text{O}_2 + 3,0\text{ mol/dm}^3\text{ CH}_3\text{OH}$, 40°C , vreme 120 min , 400 min^{-1})



Slika 5.59. Komparacija FTIR spektara polaznog uzorka (crna traka) i čvrstog ostatka nakon luženja u rastvoru $3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2 + 3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_3\text{OH}$ (crvena traka)



Slika 5.60. Uticaj koncentracije H_2O_2 na izluženje: a) bakra i b) gvožđa (Uslovi: $3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_3\text{OH}$, 40°C , 400 min^{-1})

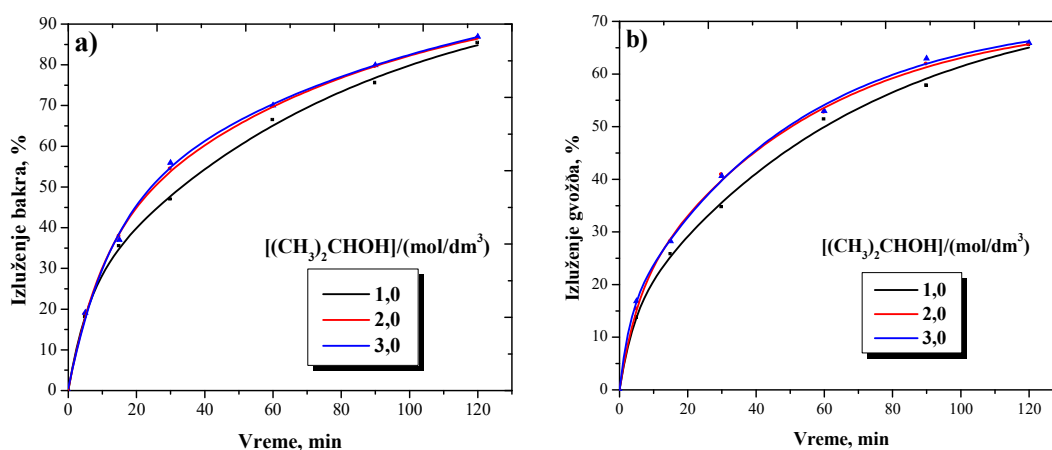
Metanol i pri nižoj koncentraciji vodonik-peroksida od $1,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ umanjuje razlaganje peroksida s tim da se pri nižoj koncentraciji peroksida ostvaruju niža izluženja bakra i gvožđa (u rastvoru sa $1,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ izlužuje se $\sim 49\%$ Cu i 35% Fe u odnosu na $\sim 86\%$ Cu i 58% Fe u rastvoru sa $2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$).

Dobijeni rezultati u sumpornoj kiselini u prisustvu alkohola, u pogledu izluženja metala, su veći u odnosu na hloridnu sredinu. U prethodnom tekstu (rezultati analiza

XRD, SEM/EDS, FTIR), su detaljno analizirane pojave na površini izluženog koncentrata halkopirita, gde je uočeno da ima i elementarnog sumpora ali i oksida gvožđa, koji mogu da dovedu do pasivacije površina. Očigledno je da reakcije oksidacije nisu završene, jer se i na ovim krivama rastvaranja uočavaju dve oblasti, pri čemu se u drugoj oblasti smanjuje brzina rastvaranja, što nam ukazuje na brzu reakciju oksidacije u prvom periodu i stvaranje reakcionih proizvoda.

5.4.2.2. Luženje halkopirita u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$

Uticao 2-propanola $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}]$ na rastvaranje halkopirita u kiselom rastvoru vodonik–peroksida ($3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$) ispitivano je pri početnim koncentracijama u opsegu od $1,0$ – $3,0 \text{ mol/dm}^3$, na temperaturi od 40°C , pri brzini mešanja suspenzije od 400 min^{-1} i vremenu reakcije od 120 min . Dobijeni rezultati su prikazani na slici 5.61.

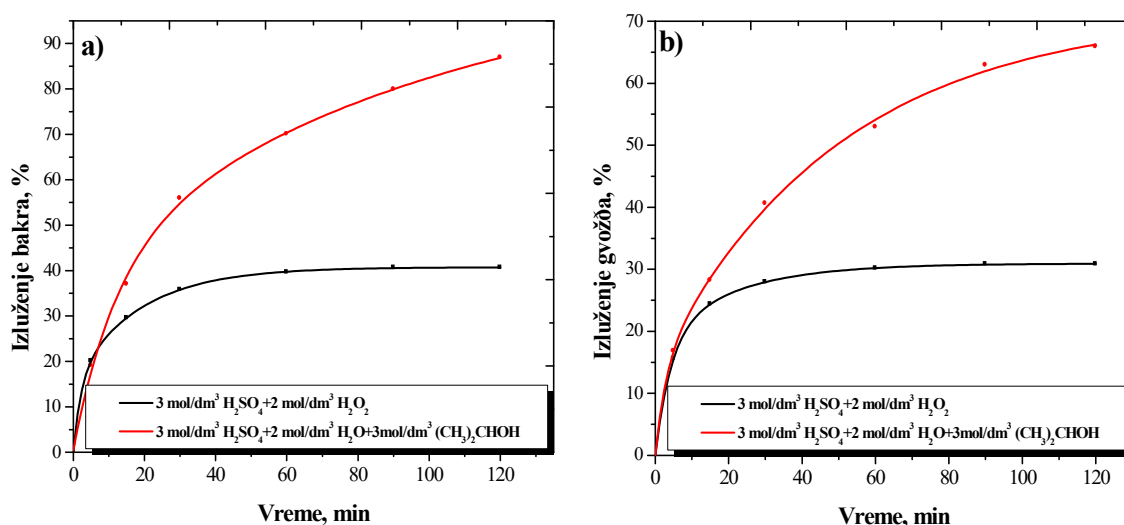


Slika 5.61. Uticaj koncentracije 2-propanola na izluženje bakra (a) i gvožđa (b) iz koncentrata halkopirita (Uslovi: $3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$, 40°C , 400 min^{-1})

Sa slike 5.61 je jasno da se dobijaju jako bliska izluženja metala u datom opsegu koncentracije 2-propanola, što nam ukazuje da koncentracija propanola nema uticaja na reakciju oksidacije halkopirita. Dobijene vrednosti izluženja metala ($\sim 87\% \text{ Cu}$ i $\sim 66\% \text{ Fe}$) se neznatno razlikuju od vrednosti izluženja pri korišćenju metanola u istom sistemu (gde je izluženo $\sim 86\% \text{ Cu}$ i $58\% \text{ Fe}$). Pri ispitivanjima oksidacije halkopirita u sumpornoj kiselini u prisustvu alkohola, Solis–Marcial i Lapidus [2014a] su utvrdili da

se halkopirit efikasnije rastvara u prisustvu metanola u odnosu na drugi ispitani alkohol- etanol.

Prema dobijenim rezultatima ispitivanja u prisustvu 2-propanola, može se videti da se izlužuje preko 40% Cu i preko 30% Fe više u odnosu na vrednosti dobijenih izluženja za Cu i Fe u sistemu $3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ u odsustvu 2-propanola (slika 5.62).

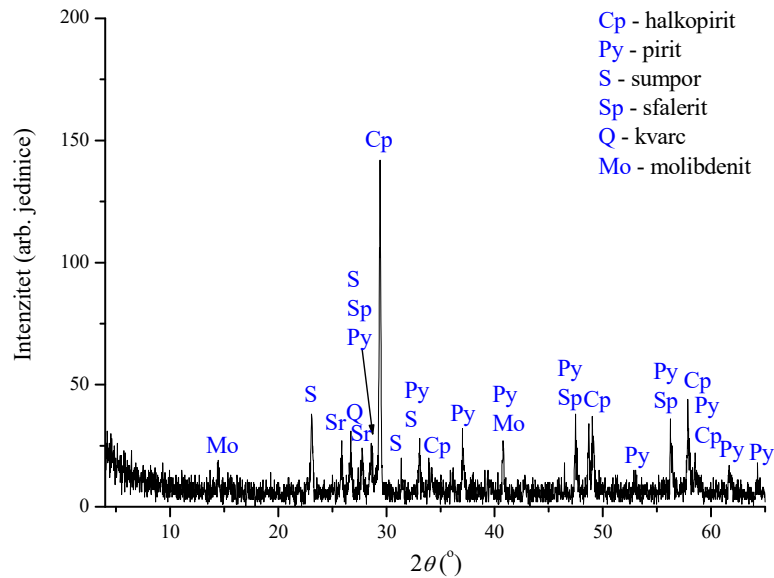


Slika 5.62. Izluženje bakra (a) i gvožđa (b) iz koncentrata halkopirita u prisustvu i odsustvu 2-propanola (Uslovi: $3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$, 40°C , 400 min^{-1})

Dobijeni rezultati ispitivanja pokazuju da prisustvo 2-propanola u rastvoru sumporne kiseline i peroksida ima pozitivan uticaj na izluženje metala smanjenjem reakcije razlaganja peroksida ali verovatno i uticajem na produkte reakcija u ovako složenom sistemu. U poređenju sa rezultatima oksidacije halkopirita u prisustvu 2-propanola u hloridnoj sredini, dobijene su veće vrednosti izluženja metala.

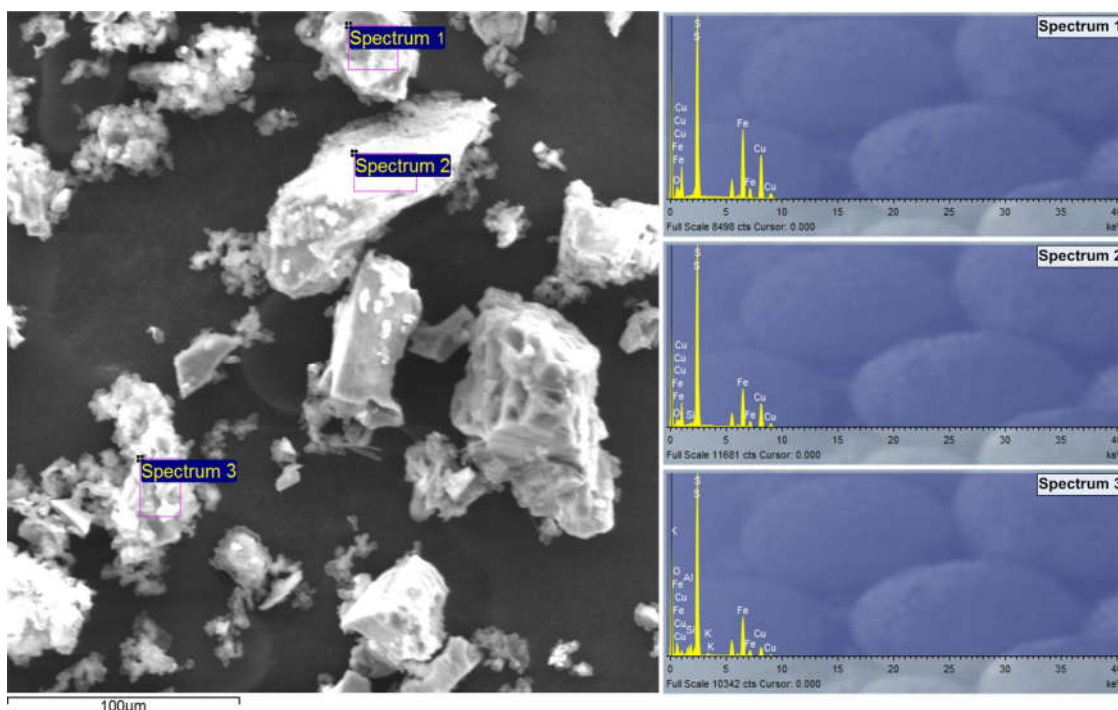
Difraktogram čvrstog ostatka nakon luženja u rastvoru $3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2 + 3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ (CH}_3)_2\text{CHOH}$ (slika 5.63) ukazuje na prisustvo halkopirita, pirit, sfalerita, sumpora (rombični i monoklinični), molibdenita i kvarca. Najzastupljeniji mineral je halkopirit, manje su prisutni pirit i sumpor, dok su sfalerit, molibdenit i kvarc najmanje zastupljeni. Rendgenska difrakciona analiza lužnog ostatka

pokazala je gotovo isto prisustvo mineralnih faza kao u polaznom uzorku koncentrata (bez kalcita) ali i prisustvo sumpora kao nastalog produkta luženja.



Slika 5.63. Difraktogram lužnog ostatka (Uslovi: $3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2 + 3,0 \text{ mol/dm}^3 (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, 40°C , vreme 120 min , 400 min^{-1})

SEM/EDS analiza na ispitanom čvrstom ostatku (nakon luženja u rastvoru $3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2 + 3,0 \text{ mol/dm}^3 (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, 40°C , vreme 120 min , 400 min^{-1}) prikazana je na slici 5.64 i u tabeli 5.9. U prvoj ispitanjoj tački sadržaj detektovanih elemenata odgovara mineralima halkopiritu i oksidu gvožđa (magnetit). U drugoj tački elementarni sastav odgovara halkopiritu, kvarcu (podređeno) i piritu. U trećoj tački sadržaj elementa odgovara mineralima piritu, halkopiritu, kalijском feldspatu. U svim ispitanim spektirima ima slobodnog sumpora.



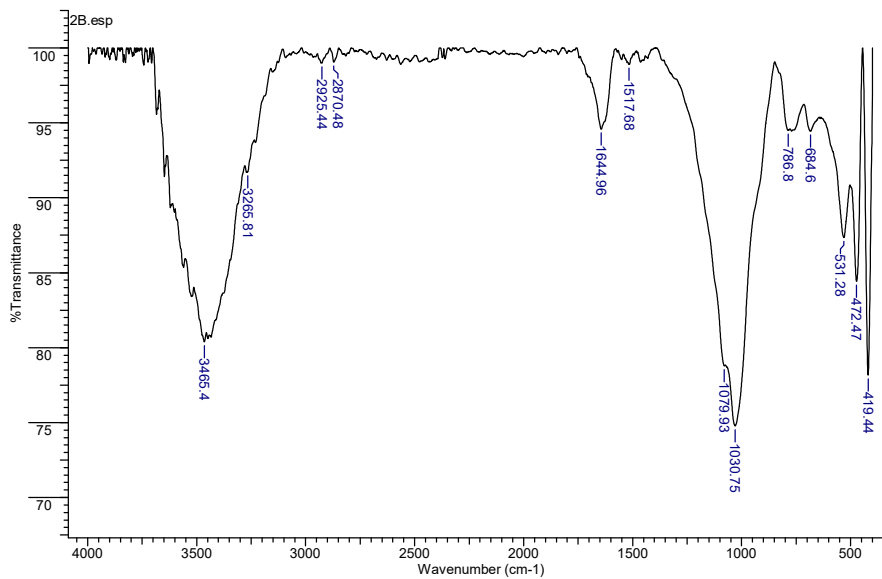
Slika 5.64. SEM mikrofotografija sa EDS spektrima uzorka lužnog ostatka (luženo u $3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2 + 3,0 \text{ mol/dm}^3 (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, 40°C , vreme 120 min , 400 min^{-1})

Tabela 5.9. Analiza odabranih površina uzorka lužnog ostatka sa slike 5.64

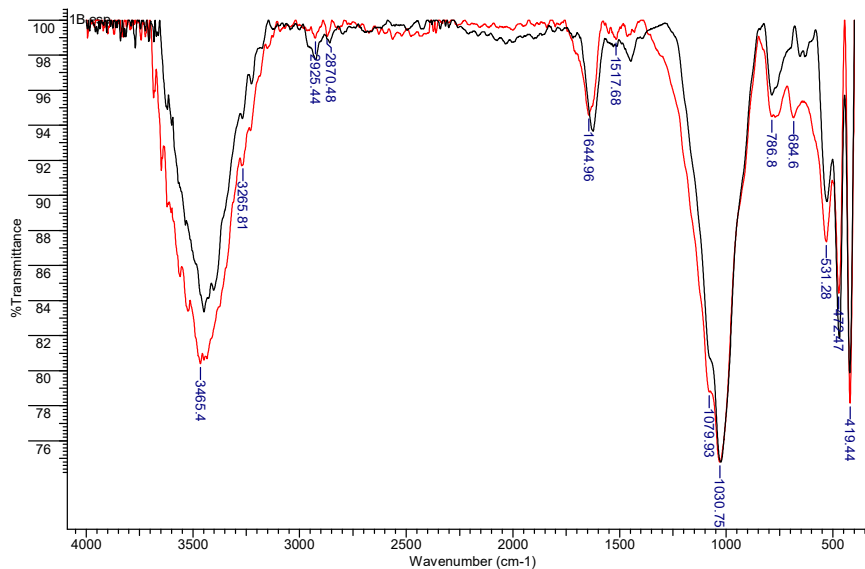
Spektar	Element (mas. %)							
	O	Al	Si	S	K	Fe	Cu	Σ
1	1,02	/	0,41	44,93	/	25,82	28,23	100,00
2	0,71	/	0,58	49,77	/	26,26	22,68	100,00
3	5,88	1,38	3,91	47,71	1,75	27,30	12,07	100,00

FTIR spektar čvrstog ostatka nakon luženja halkopirita vodonik–peroksidom u rastvoru sumporne kiseline u prisustvu 2-propanola (slika 5.65) je vrlo sličan FTIR spektru dobijenom na uzorku lužnog ostatka nakon luženja u istom rastvoru sa metanolom što pokazuju i preklapljeni spektri (slika 5.66). Dobijeni FTIR spektar uzorka lužnog ostatka sa slike 5.65 pokazuje samo promene u smislu dominantnije druge forme FeOOH (pošto ih ima α -, β -, γ - i δ -FeOOH), verovatno zbog uticaja 2-propanola, a što se ovde zbog preklapanja IR traka od Fe-O sa silikatnim Si-O ne može pouzdano utvrditi. Na to delimično ukazuju promene položaja i intenziteta traka na

3465 od ν OH vibracije (pomerena od 3450), na 1645 od δ OH (pomerena od 1624), kao i na 684 od γ OH (pomerena od 653 koja je bila karakteristična za Fe_3O_4).



Slika 5.65. FTIR spektar čvrstog ostatka nakon luženja u rastvoru $3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2 + 3,0 \text{ mol/dm}^3 (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, 40°C , vreme 120 min , 400 min^{-1})



Slika 5.66. Komparacija FTIR spektara čvrstog ostatka nakon luženja u rastvoru $3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$: sa $3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_3\text{OH}$ (crna traka), sa $3,0 \text{ mol/dm}^3 (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ (crvena traka)

5.4.3. Kinetika luženja halkopirita u prisustvu alkohola

Kao što je već napomenuto u poglavlju 3, mehanizam rastvaranja halkopirita u kiselim rastvorima zasnovan je na tri glavna kinetička modela: površinski model reakcije, model difuzije kroz film fluida ili kroz sloj proizvoda i mešoviti kinetički model koji sadrži komponente difuzije i površinske reakcije, koje se istovremeno javljaju [Dreisinger i Abed, 2002].

Sveukupnom analizom eksperimentalnih rezultata dobijenih luženjem halkopirita u prisustvu alkohola u kiselim rastvorima vodonik–peroksida, kao kinetički model izabran je model smanjivanja jezgra za čestice sferičnog oblika. S tim u vezi, linearizacija dobijenih kinetičkih krivih (na bakru i gvožđu) u kiselim rastvorima vodonik–peroksida u prisustvu alkohola izvedena je primenom sledećih kinetičkih jednačina [Dreisinger i Abed, 2002]:

a) *Spenser Toplijeva jednačina*—jednačina koja opisuje kinetiku procesa koja je kontrolisana hemijskom reakcijom:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = k \cdot t$$

b) *Janderova jednačina*—jednačina koja ilustruje model topohemijskih reakcija kod kojih je difuzija limitirajući stupanj:

$$(1 - (1 - X)^{1/3})^2 = k \cdot t$$

c) *Ginstling Bronštajnova jednačina*—jednačina koja ilustruje model topohemijskih reakcija kontrolisanih difuzijom čestica reaktanata kroz sloj produkta ili produkata:

$$1 - \frac{2}{3} \cdot x - (1 - X)^{2/3} = k \cdot t$$

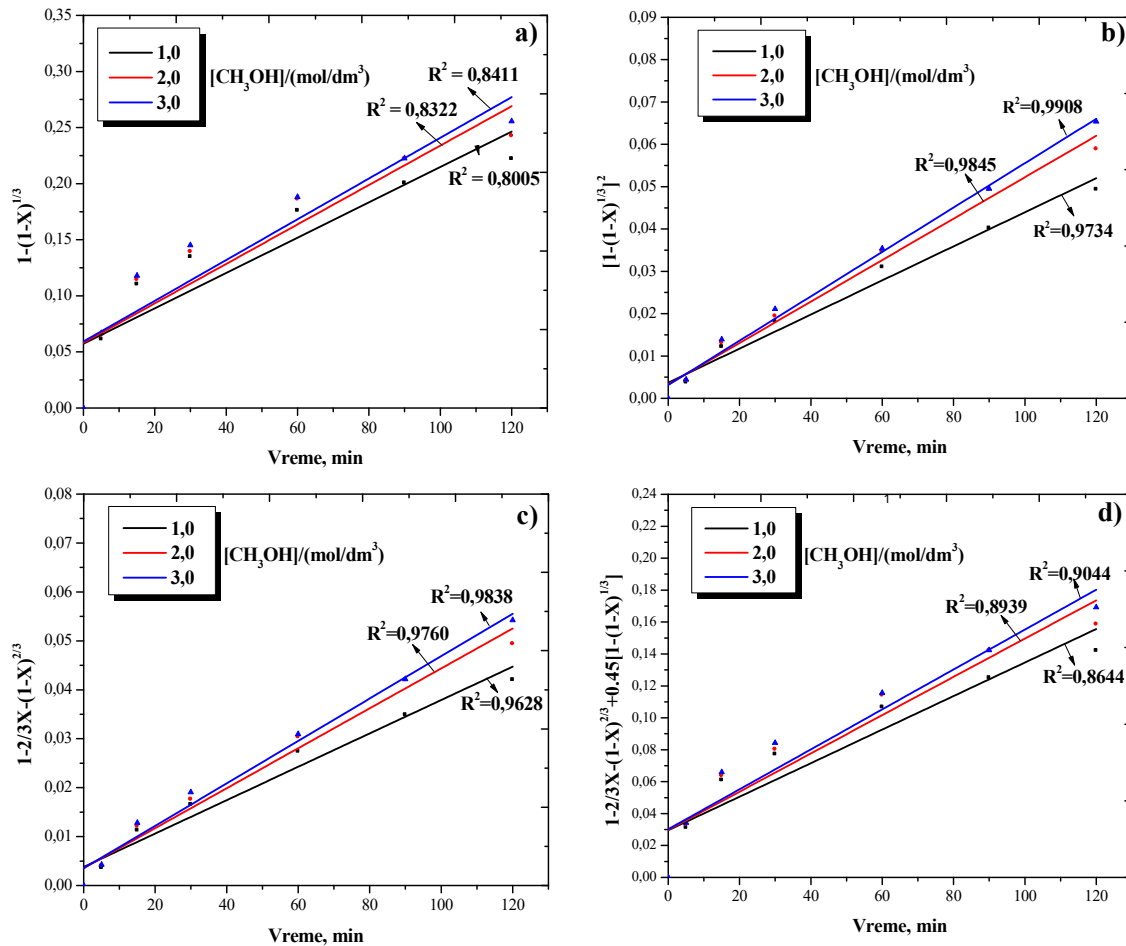
d) *Vadsvortova jednačina*—jednačina koja ilustruje model mešovite kontrole procesa, odnosno procesa kod kojih su limitirajući stadijumi hemijska reakcija i difuzija kroz sloj produkata:

$$1 - \frac{2}{3} \cdot X - (1 - X)^{2/3} + \beta(1 - (1 - X)^{1/3}) = k \cdot t$$

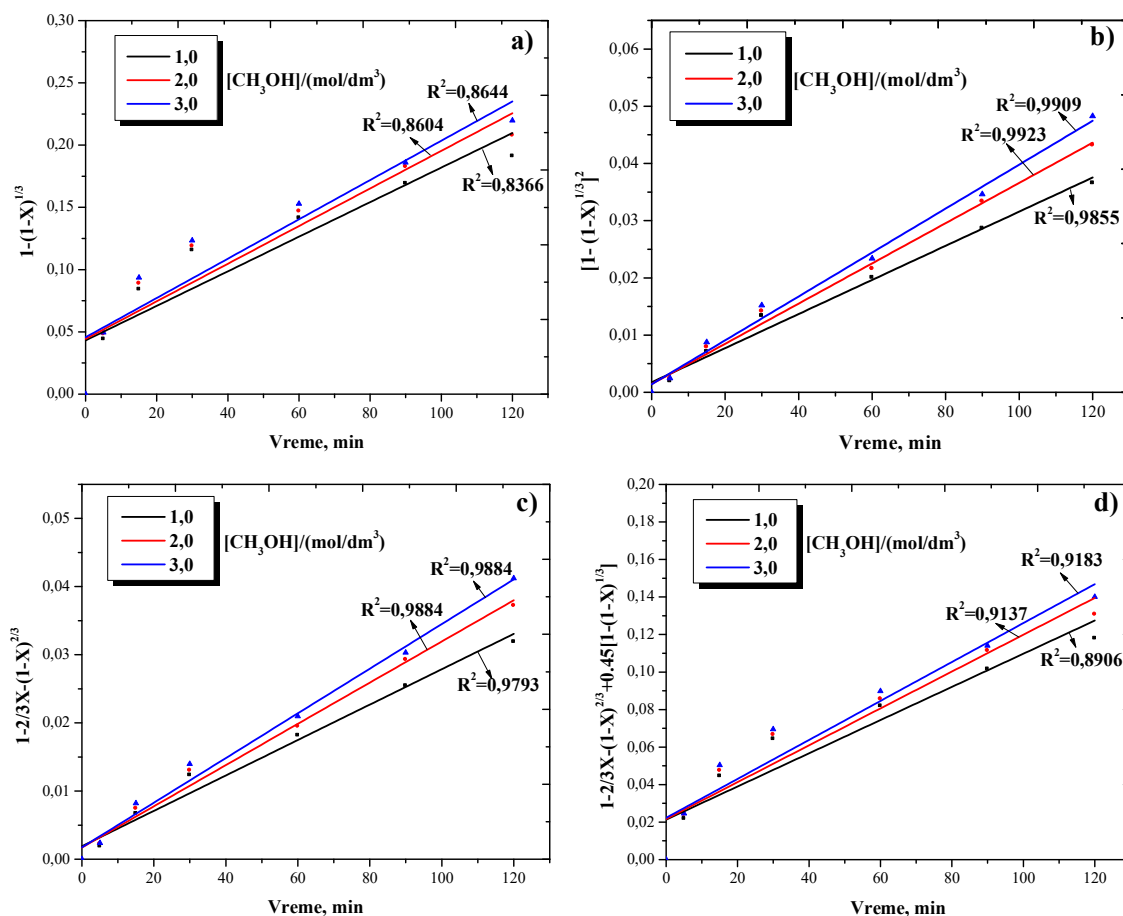
$$\beta = 0,45$$

5.4.3.1. Kinetika luženja u rastvoru HCl + H₂O₂ + CH₃OH

Na slikama 5.67 i 5.68 prikazani su rezultati linearizacije kinetičkih krivih sa slike 5.36 (a i b) odgovarajućim kinetičkim jednačinama.



Slika 5.67. Linearizacija kinetičkih krivih sa slike 5.36a (na bakru) odgovarajućim kinetičkim jednačinama: (a) Spenser Toplijeva jednačina, (b) Janderova jednačina, (c) Ginstling Bronštajnova jednačina, (d) Vadsvortova jednačina

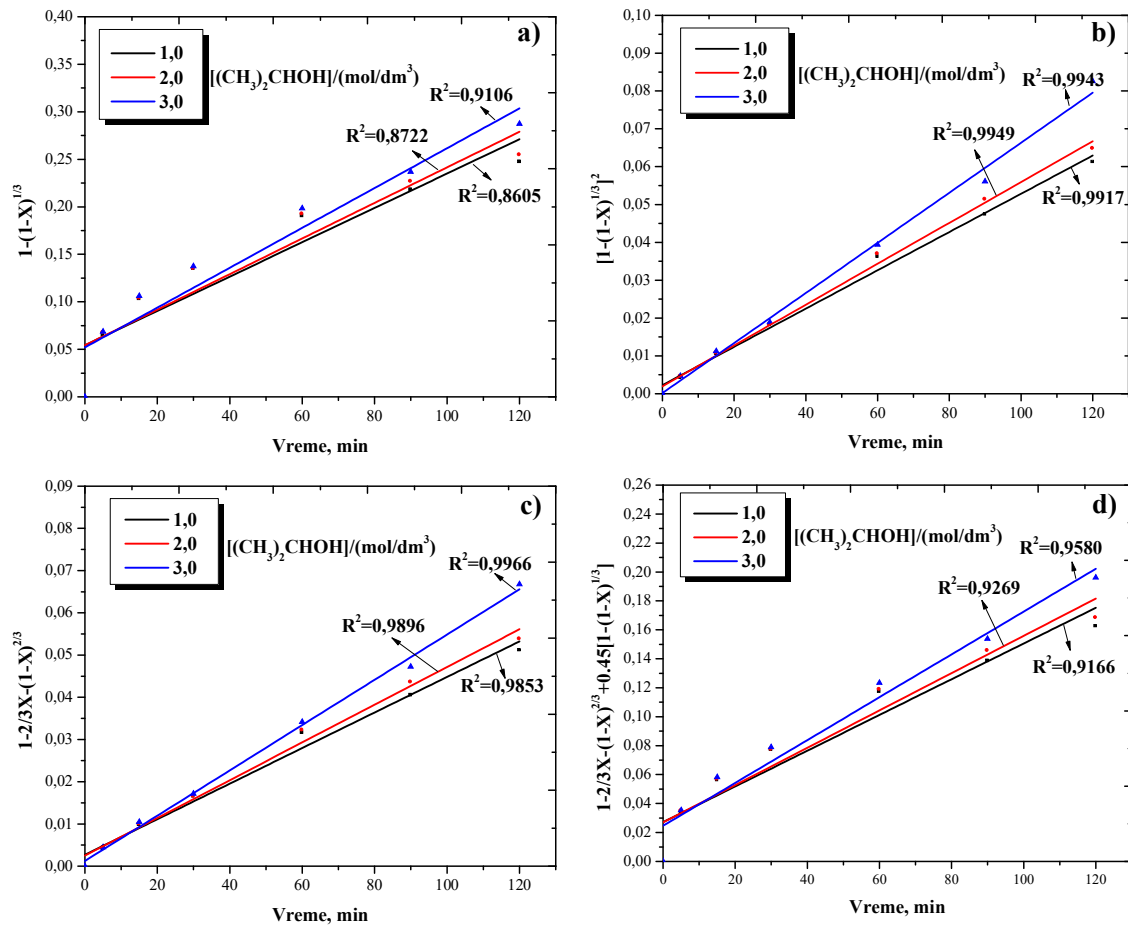


Slika 5.68. Linearizacija kinetičkih krivih sa slike 5.36b (na gvožđu) odgovarajućim kinetičkim jednačina: (a) Spenser Toplijeva jednačina, (b) Janderova jednačina, (c) Ginstling Bronštajnova jednačina, (d) Vadsvortova jednačina

Fitovanjem eksperimentalnih podataka sa datim kinetičkim modelima (a-d) može se zaključiti da najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima pokazuje Janderova jednačina (slika 5.67b i 5.68b), što ukazuje na to da je difuzija kroz nagrađeni sloj produkata najsporiji stupanj, odnosno stupanj koji kontroliše brzinu reakcije.

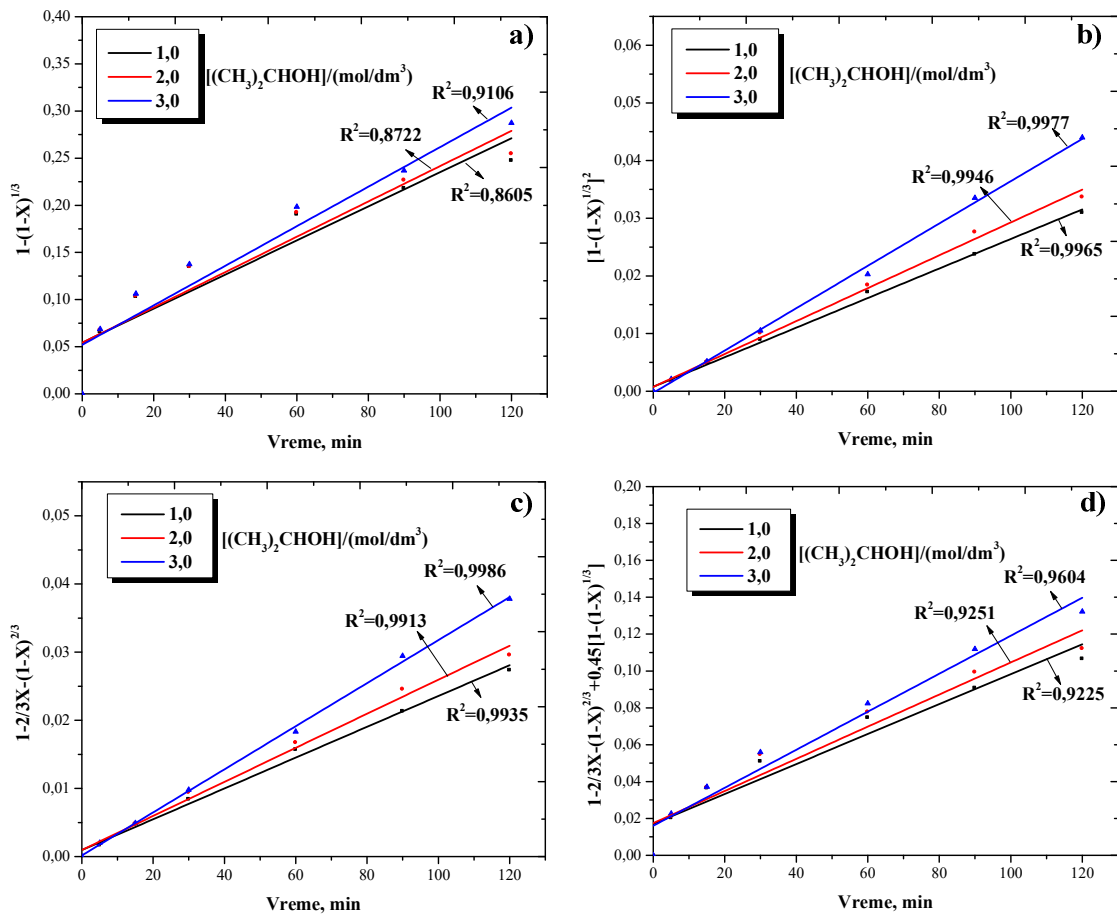
5.4.3.2. Kinetika luženja u rastvoru HCl + H₂O₂ + (CH₃)₂CHOH

Dobijeni rezultati linearizacije kinetičkih krivih sa slike 5.44 (a i b) su prikazani na slikama 5.69 i 5.70.



Slika 5.69. Linearizacija kinetičkih krivih sa slike 5.44a (na bakru) odgovarajućim kinetičkim jednačinama: (a) Spenser Topljevova jednačina, (b) Janderova jednačina (c) Ginstling Bronštajnovova jednačina, (d) Vadsvertova jednačina

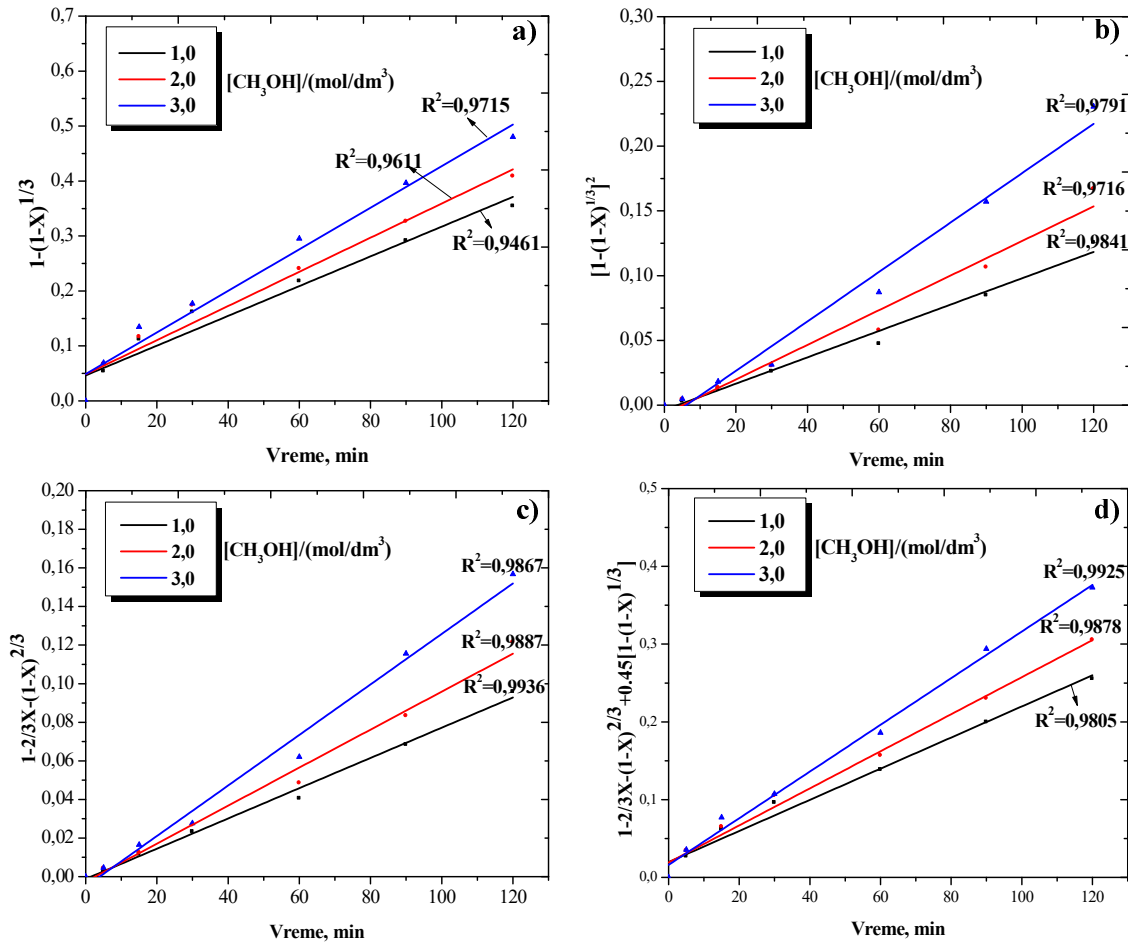
Na osnovu prikazanih rezultata na slikama 5.69 i 5.70, može se videti da vrednosti koeficijenta korelacije za sva četiri analizirana modela sugerišu da Janderova jednačina pokazuje najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima i predstavlja odgovarajući model za opisivanje kinetike oksidacije halkopirita u kiselom hloridnom rastvoru vodonik-peroksida u prisustvu 2-propanola.



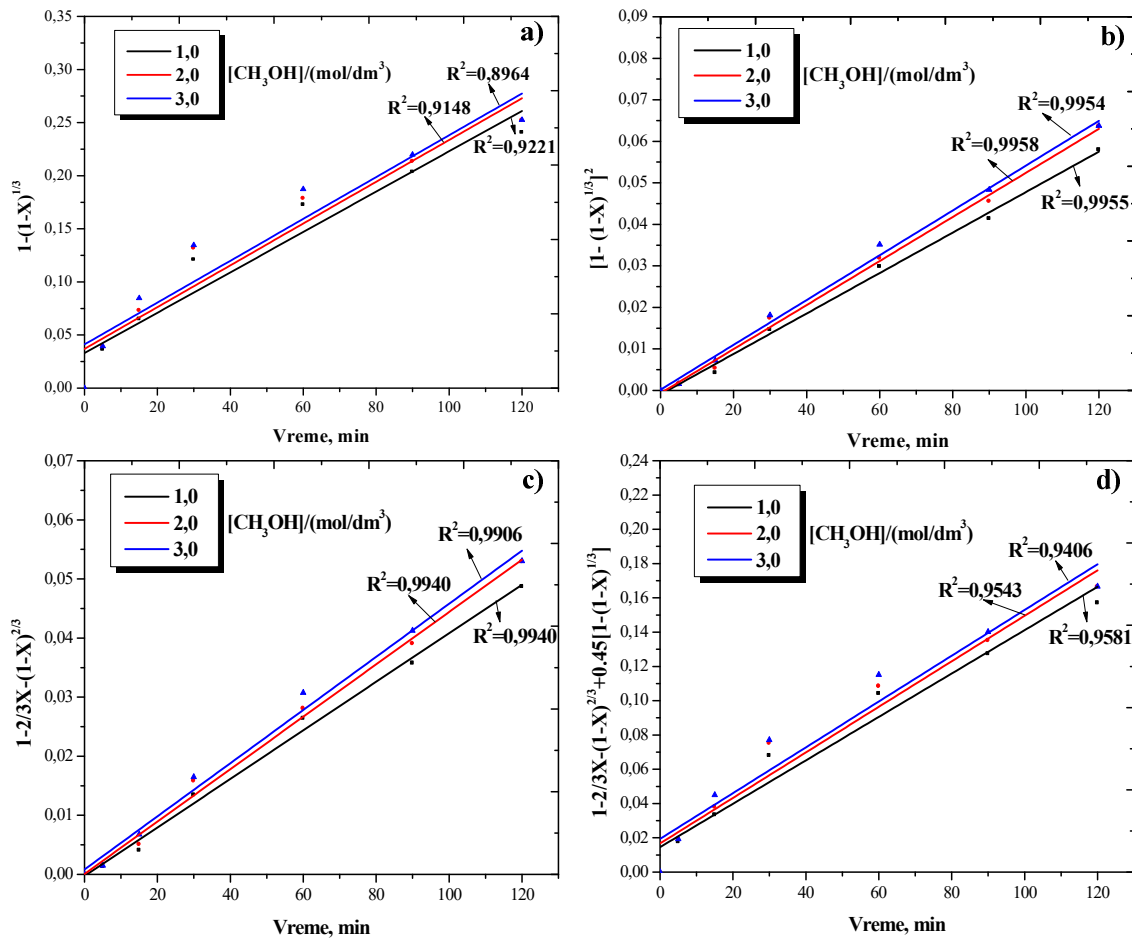
Slika 5.70. Linearizacija kinetičkih krivih sa slike 5.44b (na gvožđu) odgovarajućim kinetičkim jednačinama: (a) Spenser Toplijeva jednačina, (b) Janderova jednačina, (c) Ginstling Bronštajnova jednačina, (d) Vadsvertova jednačina

5.4.3.3. Kinetika luženja u rastvoru $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$

Rezultati linearizacije kinetičkih krivih sa slike 5.52 (a i b) kinetičkim jednačinama (a-d) prikazani su na slikama 5.71 i 5.72.



Slika 5.71. Linearizacija kinetičkih krivih sa slike 5.52a (na bakru) odgovarajućim kinetičkim jednačinama: (a) Spenser Topljevova jednačina, (b) Janderova jednačina, (c) Ginstling Bronštajnova jednačina, (d) Vadsvertova jednačina

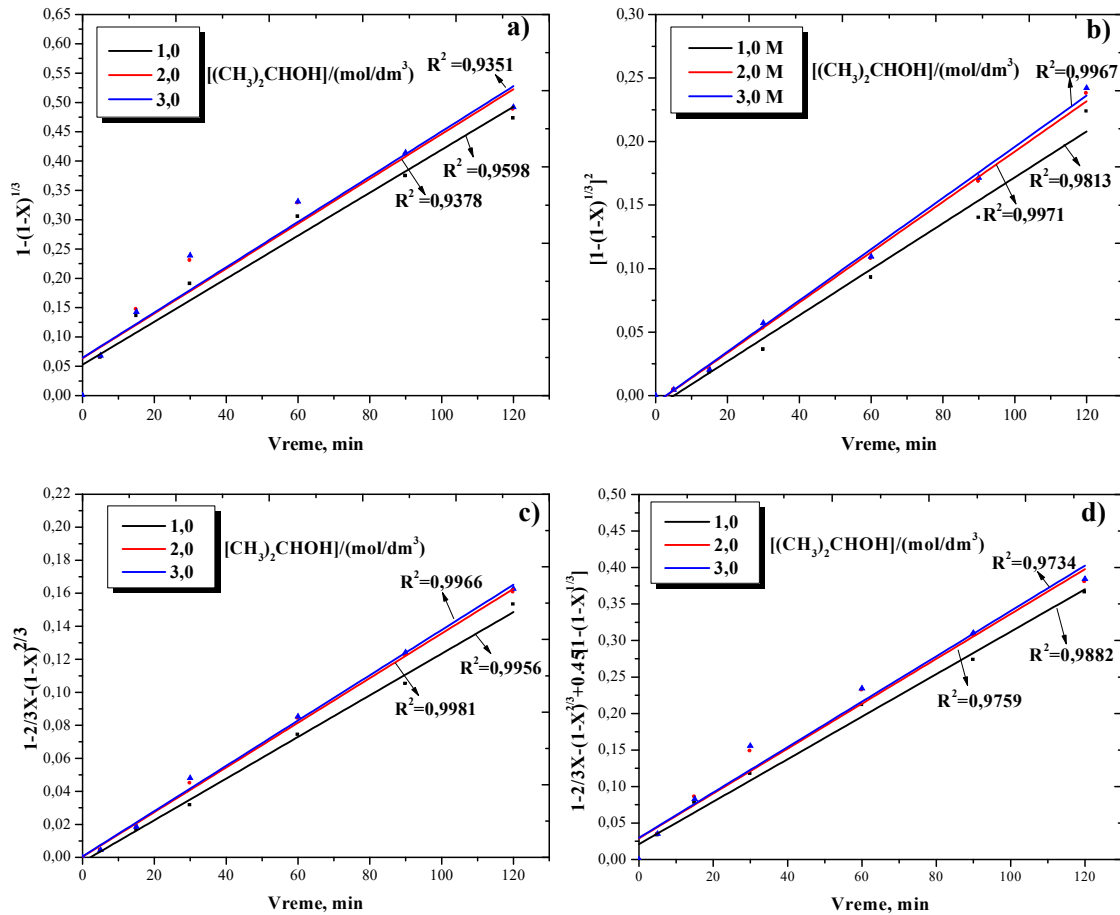


Slika 5.72. Linearizacija kinetičkih krivih sa slike 5.52b (na gvožđu) odgovarajućim kinetičkim jednačinama: (a) Spenser Toplijeva jednačina, (b) Janderova jednačina, (c) Ginstling Bronštajnova jednačina, (d) Vadsvertova jednačina

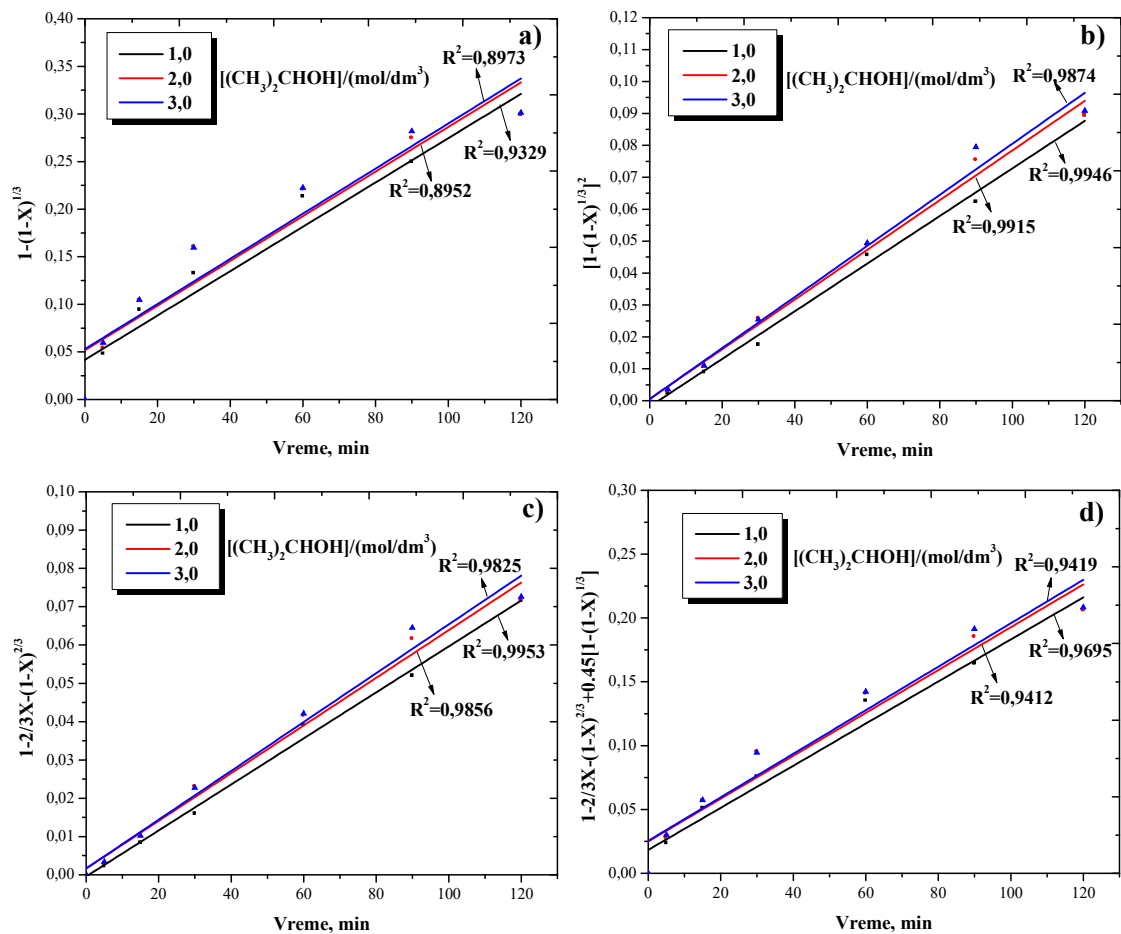
Linearizacija kinetičkih krivih na bakru i gvožđu u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$ izabranim kinetičkim modelima, pokazuje je da jednačine (b), odnosno (c) – jednačine Jandera i Ginstling Bronštajna, najbolje modeluju ispitivani proces u poređenju sa ostalim ispitanim jednačinama (Spenser Toplijeva i Vadsvertova jednačina) kao što se može videti na slikama 5.71 i 5.72. Pozitivan odsečak ekperimentalno dobijene prave na apscisi (slika 5.71b i 5.71c) javlja se kao posledica uticaja difuzionih otpora na početku reakcije. Dobijeni rezultati kinetike luženja u rastvoru sumporne kiseline i vodonik-peroksida u prisustvu metanola ukazuju na to da je proces rastvaranja halkopirita kontrolisan difuzijom kroz sloj produkata.

5.4.3.4. Kinetika luženja u rastvoru $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$

Kinetičke krive na bakru i gvožđu u kiselom rastvoru peroksida u prisustvu 2-propanola (slika 5.61) su linearizovane kinetičkim jednačinama kako je prikazano na slikama 5.73 i 5.74.



Slika 5.73. Linearizacija kinetičkih krivih sa slike 5.61a (na bakru) odgovarajućim kinetičkim jednačinama: (a) Spenser Toplijeva jednačina, (b) Janderova jednačina, (c) Ginstling Bronštajnova jednačina, (d) Vadsvortova jednačina

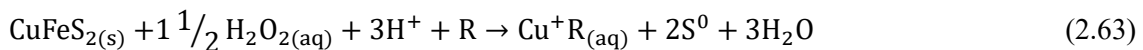


Slika 5.74. Linearizacija kinetičkih krivih sa slike 5.61b (na gvožđu) odgovarajućim kinetičkim jednačinama: (a) Spenser Topljevova jednačina, (b) Janderova jednačina, (c) Ginstling Bronštajnova jednačina, (d) Vadsvertova jednačina

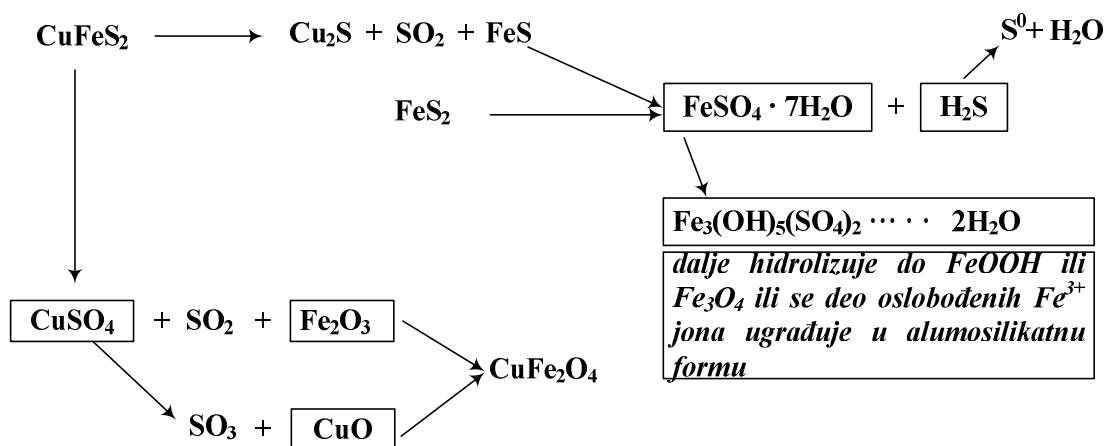
Dobijeni rezultati ukazuju da Janderova i Ginstling Bronštajnova jednačina najbolje opisuju proces rastvaranja halkopirita. S druge strane, linearizacija kinetičkih krivih primenom Spenser Topljeve jednačine (slika 5.73a) i Vadsvertove jednačine (slika 5.73d) pokazuje da one ne mogu adekvatno da linearizuju kinetičke krive. S obzirom na to da jednačina Jandera i Ginstling Bronštajna dobro opisuju kinetiku reakcije oksidacije halkopirita vodonik–peroksidom u rastvoru sumporne kiseline u prisustvu 2-propanola, može se smatrati da je difuzija limitirajući stupanj. Slično kao na bakru, kinetika oksidacije halkopirita u kiselom rastvoru vodonik–peroksida u prisustvu 2-propanola praćena preko izluženja na gvožđu, takođe ukazuje da Janderova jednačina (slika 5.74b) najbolje opisuje proces rastvaranja halkopirita i da je proces pod difuzionom kontrolom.

[Solis–Marcial i Lapidus \[2014b\]](#) su u rastvoru $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ – $3,7 \text{ mol/dm}^3 \text{ (CH}_3)_2\text{CHOH}$ odredili da se reakcija rastvaranja halkopirita najbolje opisuje Spenser Toplijevom jednačinom, odnosno da je mehanizam rastvaranja halkopirita praćen hemijskom reakcijom na površini po modelu neproreagovalog jezgra.

Na osnovu postignutih rezultata u oba sistema $\text{HCl–H}_2\text{O}_2$ i $\text{H}_2\text{SO}_4\text{–H}_2\text{O}_2$ u prisustvu metanola i 2-propanola, može se pretpostaviti da se oksidacija halkopirita odigrava prema reakciji [[Solis Marcial i Lapidus, 2014b](#)]:



gde je R–polarni organski rastvarač. Oksidacija sulfidnog sumpora odigrava se do nastajanja veoma poroznog sloja elementarnog sumpora koji je i detektovan korišćenjem odgovarajućih metoda analize površine lužnih ostataka (rentgenska difrakcija, SEM/EDS analiza). Takođe, u ovakvim sistemima moguće su reakcije oksidacije koje dovode do nastajanja Cu_2S i S^0 , kao i novih oblika CuFe-oksida. Prema reakcijama oksidacije halkopirita i pirita u kiselim rastvorima vodonik–peroksida moguće je nastajanje sulfata (FeSO_4 i CuSO_4) [[Dimitrijević i dr., 1996](#); [Antonijević i dr., 2004](#)] tako da bakar i gvožđe u ovom obliku bivaju prevedeni u rastvor. Na osnovu navedenog, mogući mehanizam rastvaranja halkopirita u prisustvu polarnih organskih rastvarača prikazan je na slici 5.75.



Slika 5.75. *Mogući mehanizam rastvaranja halkopirita u kiselom rastvoru vodonik–peroksida u prisustvu alkohola*

6. ZAKLJUČAK

Na osnovu rezultata dobijenih ispitivanjem luženja halkopiritnog koncentrata u kiselim rastvorima vodonik–peroksida, može se zaključiti sljedeće:

- U sistemu HCl–H₂O₂ pokazano je da se najveća količina bakra i gvožđa rastvori u prvih 60 minuta reakcije, a da se nakon toga brzina reakcija znatno smanjuje i praktično završava usled brzog katalitičkog razlaganja vodonik–peroksida (u mešovitom sistemu HCl–H₂O₂ javljaju se katalitičke reakcije i reakcije samodekompozicije vodonik–peroksida što utiče na značajno smanjenje njegove koncentracije).

Brzina mešanja i reakciona temperatura imaju neznatan uticaj na rastvaranje halkopirita u sistemu HCl–H₂O₂.

Pri luženju u sistemu 0,5 mol/dm³ HCl + 2,0 mol/dm³ H₂O₂, pri brzini mešanja od 400 min⁻¹ na temperaturi od 40°C i vremenu luženja od 120 min izluženje Cu je ~26%, a izluženje Fe 21%.

Maksimalna ekstrakcija bakra od 33% je postignuta pri koncentraciji lužnih agenasa od 0,5 mol/dm³ HCl i 3,0 mol/dm³ H₂O₂ na sobnoj temperaturi, pri brzini mešanja suspenzije od 400 min⁻¹.

Promena koncentracije hlorovodonične kiseline i oksidansa ima uticaja na porast izluženja bakra i gvožđa. Određen je red reakcije od 0,30 (preko Cu) i 0,18 (preko Fe) u odnosu na koncentraciju kiseline, odnosno 0,53 (preko Cu) i 0,64 (preko Fe) u odnosu na koncentraciju peroksida.

- Oksidaciono luženje halkopirita u sistemu H₂SO₄-H₂O₂ dalo je veća izluženja bakra i gvožđa u odnosu na postignuta izluženja u sistemu HCl-H₂O₂. Uvrđeno je da brzina mešanja ima neznatan uticaj na rastvaranje halkopirita, dok

reakciona temperatura ima uticaja u početnom stadijumu luženja u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}_2$.

Najveća izluženja metala u oba ispitana sistema postignuta su u najrazblaženijim suspenzijama, pri odnosu Č :T = 1: 100.

U sulfatnim rastvorima ($3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$), nakon 120 min luženja na temperaturi od 40°C , izluženo je približno 41% Cu i 31% Fe, dok se u hloridnom rastvoru ($3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl} + 2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$) za isto vreme reakcije izluži ~27% Cu i 22% Fe.

Porast koncentracije sumporne kiseline i oksidansa u rastvorima utiče na porast izluženja bakra i gvožđa.

- Ispitan je uticaj dva načina dodavanja agenasa za luženje – dodavanje agenasa za luženje na početku reakcije i dodavanje agenasa za luženje u porcijama u određenim vremenskim intervalima. Dodavanje agenasa za luženje na početku reakcije predstavlja bolji način, jer su postignuta značajnija izluženja Cu i Fe iz halkopiritnog koncentrata u odnosu na rezultate dobijene pri dodavanju agenasa za luženje u porcijama.
- Kinetika oksidacije halkopirita u oba ispitana sistema se uspešno opisuje jednačinom kinetike prvog reda $X=X_m(1-e^{-kt})$. Vrednosti energije aktivacije u sistemu $\text{HCl--H}_2\text{O}_2$ iznose 19,6 kJ/mol (preko Cu), odnosno 17,1 kJ/mol (preko Fe), dok su u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}_2$ dobijene veće vrednosti energije aktivacije koje iznose ~40 kJ/mol (preko Cu i preko Fe). Dobijene vrednosti energije aktivacije govore u prilog tome da je proces rastvaranja halkopirita pod difuzionom kontrolom.
- Tokom luženja halkopirita kiselim rastvorom vodonik–peroksida, deo sulfidnih minerala ostaje neizlužen i prisutan je u čvrstim lužnim ostacima. XRD i SEM/EDS analiza u oba sistema potvrdile su formiranje elementarnog sumpora usled čega je proces oksidacije površine minerala otežan i kontrolisan difuzijom reaktanata kroz sloj sumpora.

- Oksidaciono luženje halkopirita vodonik-peroksidom u rastvoru hlorovodonične i sumporne kiseline, u prisustvu alkohola, dalo je približno duplo veća izluženja bakra i gvožđa u odnosu na luženje u istim rastvorima bez prisustva alkohola. Kada je u hloridnom rastvoru vodonik-peroksida prisutan metanol, postiže se izluženje od ~59% Cu i 52,5% Fe za najvišu ispitanu koncentraciju metanola od 3,0 mol/dm³ nakon 120 minuta reakcije. Nakon istog vremena, vrednosti izluženja bakra i gvožđa u hloridnom rastvoru vodonik-peroksida u prisustvu 2-propanola iznose približno 64% Cu i 50% Fe za najvišu ispitanu koncentraciju 2-propanola (3,0 mol/dm³).

U sistemu H₂SO₄-H₂O₂ sa metanolom (3,0 mol/dm³ CH₃OH), izluženje bakra dostiže 86%, a izluženje gvožđa 58%, dok se u prisustvu 3,0 mol/dm³ (CH₃)₂CHOH ekstrahuje oko 87% Cu i oko 66% Fe.

Kinetika oksidacije halkopirita u sistemu HCl-H₂O₂ i H₂SO₄-H₂O₂ u prisustvu metanola i 2-propanola je analizirana preko modela neproreagovaog jezgra. Utvrđeno je da se kinetika procesa oksidacije halkopirita u svim slučajevima najbolje opisuje Janderovom jednačinom. Ovakav rezultat navodi na zaključak da je reakcija rastvaranja halkopirita u prisustvu alkohola pod difuzionom kontrolom.

U kiselim hloridnim i sulfatnim rastvorima vodonik-peroksida u prisustvu alkohola ispoljava se kompleksniji mehanizam rastvaranja halkopirita. Pretpostavljeni mehanizam rastvaranja halkopirita predložen je u skladu sa različitim produktima nastalim tokom procesa luženja, identifikovanim korišćenjem odgovarajućih metoda (rentgenska difrakcija, SEM/EDS analiza, FTIR spektroskopija). Oksidacija sulfidnog sumpora se najverovatnije odigrava do nastajanja veoma poroznog sloja elementarnog sumpora koji ne predstavlja pasivacionu barijeru daljem rastvaranju.

Primenjeni polarni organski rastvarači (metanol i 2-propanol) imaju značajnu ulogu u oksidacionom luženju halkopirita i predstavljaju dobru osnovu za dalja istraživanja u ovoj oblasti.

LITERATURA

Adebayo, A.O., Ipinmoroti, K.O., Ajayi, O.O., 2003. Dissolution kinetics of chalcopyrite with hydrogen peroxide in sulphuric acid medium. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* 17(3), 213–218.

Agacayak, T., Aras, A., Aydogan, S., Erdemoglu, M., 2014. Leaching of chalcopyrite concentrate in hydrogen peroxide solution. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 50 (2), 657-666.

Aguirre, C.L., Toro, N., Carvajal, N., Watling, H., Aguirre, C., 2016. Leaching of chalcopyrite (CuFeS₂) with an imidazolium-based ionic liquid in the presence of chloride. *Minerals Engineering* 99, 60–66.

Antonijević, M.M., Jankovic, Z.D., Dimitrijevic, M.D., 1994. Investigation of the kinetics of chalcopyrite oxidation by potassium dichromate. *Hydrometallurgy* 35, 187–201.

Antonijević, M., 1995. Investigation of chalcopyrite oxidation by sodium dichromate in perchloric acid. *Journal of the Serbian Chemical Society* 60 (3), 233–240.

Antonijević, M., Dimitrijević, D., Janković, Z, 1997. Leaching of pyrite with hydrogen peroxide in sulphuric acid. *Hydrometallurgy* 46, 71–83.

Antonijević, M.M., Janković, Z.D., Dimitrijević, M.D., 2004. Kinetics of chalcopyrite dissolution by hydrogen peroxide in sulphuric acid. *Hydrometallurgy* 71, 3-4, 329–334.

Aydogan, S., 2006. Dissolution kinetics of sphalerite with hydrogen peroxide in sulphuric acid medium. *Chemical Engineering Journal* 123, 65–70.

Al-Harabsheh, M., Kingman, S., Hankins, N., Somerfield, C., Bradshaw, S., Louw, W. 2005. The influence of microwaves on the leaching kinetics of chalcopyrite. *Minerals Engineering* 18, 1259–1268.

Al-Harabsheh, M., Kingman, S., Al-Harabsheh, A., 2008. Ferric chloride leaching of chalcopyrite: Synergetic effect of CuCl_2 . *Hydrometallurgy* 91, 89–97.

Ammou-Chokroum, M., Cambazoglu, M., Steinmez, D., 1977. Oxydation menagée de la chalcopyrite en solution acide: analyses cinétique de réactions. II. Modèles diffusionales. *Bull. Soc. Fr. Miner. Cristallogr.* 100, 161–177.

Ammou-Chokroum, M., Sen, P.K., Fouques, F., 1981. Electrooxidation of chalcopyrite in acid chloride medium; kinetics, stoichiometry and reaction mechanism. *Mineral Processing. Thirteenth International Mineral Processing Congress*. In: Laskowski, J. (Ed.), Warsaw. June 4–9, 1979. Proceedings Part A. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, pp. 759–807.

Aydogan, S., Ucar, G., Canbazoglu, M., 2006. Dissolution kinetics of chalcopyrite in acidic potassium dichromate solution. *Hydrometallurgy* 81, 45–51.

Baba, A.A., Adekola, F.A., 2011. Comparative analysis of the dissolution kinetics of galena in binary solutions of HCl/FeCl_3 and $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* 18, 9–17.

Baba, A.A., Ayinla, K.I., Adekola, F.A., Bale, R.B., Ghosh, M.K., Alabi, A.G. F., Sheik, A.R., Folorunso, I.O., 2013. Hydrometallurgical application for treating a Nigerian chalcopyrite ore in chloride medium: Part I. Dissolution kinetics assessment. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* 20, 1021–1027.

Ballester, A., Córdoba, E., in *Hydrocopper 2005, Proceedings of the 3rd International Copper Hydrometallurgy Workshop, Santiago, Chile*, J. M. Menacho and J. M. Casas de Prada (Editors), pp. 19–42.

Biegler, T., Swift, D. A., 1979. Anodic electrochemistry of chalcopyrite. *Journal of Applied Electrochemistry* 9, 545–554.

Bogdanović, G.D., Antonijević, M.M., Šerbula, S.M., Milić, S.M., 2007. Elektrohemijsko ponašanje halkopirita u rastvorima sumporne kiseline. *Zaštita materijala* 48, 39–48.

Bogdanović, G.D., Stanković, V.D., Trumić, M.S., Antić, D.V., Trumić, M.Ž., 2016. Leaching of low-grade copper ores: a case study for „Kraku Bugaresku-Cementacija” Deposits (Eastern Serbia). *Journal of Mining and Metallurgy* 52A, 45–56.

Bonan, M., Demarthe, J. M., Renon, H., Baratin, F., 1981. Chalcopyrite leaching by CuC_2 in strong NaCl solutions. *Metallurgical Transactions* 12B, 269-274.

Branco, L.C., Rosa, J.N., Ramos, J.J.M., Afonso, C.A.M., 2002. Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids. *Chemistry* 8, 3671–3677.

Carneiro, M., Leão, V.A., 2007. The role of sodium chloride on surface properties of chalcopyrite leached with ferric sulphate. *Hydrometallurgy* 87, 73-82.

Carrillo-Pedroza, F.R., Davalos-Sanchez, A., Soria-Aguilar, M., Pecina-Trevino, E.T. , 2009. Coal desulfurization in oxidative acid media using hydrogen peroxide and ozone: A kinetic and statistical approach. *Energy & Fuel* 23, 3703–3710.

Carrillo-Pedroza, F.R., Soria-Aguilar, M.J., Trevino, T.C., Luevanos, A.M., Castillo, M.S., 2012. Treatment of sulfide minerals by oxidative leaching with ozone. *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review* 33, 269–279.

Carlesi, C, Cortes, E., Dibernardi, G., Morales, J., Muñoz, E., 2016. Ionic liquids as additives for acid leaching of copper from sulfidic ores. *Hydrometallurgy* 161, 29–33.

Chirita, P., 2009. Hydrogen peroxide decomposition by pyrite in the presence of Fe(III)-ligands. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* 23, 259–265.

Cordoba, E.M., Munoz, J.A., Blazquez, M.L., Gonzalez, F., Ballester, A., 2008. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part II: Effect of redox potential. *Hydrometallurgy* 93, 88-96.

Cordoba, E.M., Munoz, J.A., Blazquez, M.L., Gonzalez, F., Ballester, A., 2009. Comparative kinetic study of the silver-catalyzed chalcopyrite leaching at 35 and 68 °C. *International Journal of Mineral Processing* 92, 137–143.

Crundwell, F.K., 2015. The semiconductor mechanism of dissolution and the pseudo-passivation of chalcopyrite. *The Canadian Journal of Metallurgy and Materials Science* 54, 279-288.

Cruz, R., Luna-Sánchez, R.M., Lapidus, G.T., González, I., Monroy, M., 2005. An experimental strategy to determine galvanic interactions affecting the reactivity of sulfide mineral concentrates. *Hydrometallurgy* 78, 198–208.

Dakubo, F., Baygents, J.C., Farrell, J., 2012. Peroxodisulfate assisted leaching of chalcopyrite. *Hydrometallurgy* 121–124, 68–73.

Davenport, W.G., King M., Schlesinger, M., Biswas, A.K. *Extractive metallurgy of copper*. 4th ed. UK: Pergamon, 2002.

Debernardi, G., Carlesi, C., 2013. Chemical-electrochemical approaches to the study passivation of chalcopyrite. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 34, 10–41.

Deng, J., Shuming, W., Qiong, Y., Dandan, W., Quanwei, S., 2017. Leaching of malachite using 5-sulfosalicylic acid. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 71, 20–27.

Dickinson, C.F., Heal, G.R., 1999. Solid–liquid diffusion controlled rate equations. *Thermochimica Acta* 340–341, 89–103.

Dimitrijević, M., Antonijević, M.M., Janković, Z., 1996. Kinetics of pyrite dissolution by hydrogen peroxide in perchloric acid. *Hydrometallurgy* 42, 377–386.

Dimitrijević, M., Antonijević, M.M., Dimitrijević, V., 1999. Investigation of the kinetics of pyrite oxidation by hydrogen peroxide in hydrochloric acid solutions. *Minerals Engineering* 12, 165–174.

Dixon, D.G., Mayne, D.D., Baxter, K.G., 2008. Galvanox™ - A novel process for recovery of copper from primary copper concentrates. *Canadian Metallurgy Quarterly* 47, 327–336.

Dong, Y.H.T., Zhang, D.Z.Q., 2009. Leaching of chalcopyrite with Brønsted acidic ionic liquid. *Hydrometallurgy* 99, 33–38.

Dreisinger, D., Abed, N., 2002. A fundamental study of the reductive leaching of chalcopyrite using metallic iron, Part I: kinetic analysis. *Hydrometallurgy* 66 (1–3), 37–57.

Dreisinger, D., 2006. Copper leaching from primary sulfides: Options for biological and chemical extraction of copper. *Hydrometallurgy* 83, 10–20.

Dutrizac, J.E., 1978. The kinetics of dissolution of chalcopyrite in ferric ion media. *Metallurgical Transactions* 9B, 431–439.

Dutrizac, J.E., 1981. The dissolution of chalcopyrite in ferric sulfate and ferric chloride media. *Metallurgical Transactions* 12B, 371–378.

Dutrizac, J.E., 1989. Elemental sulphur formation during the ferric sulphate leaching of chalcopyrite. *Canadian Metallurgical Quarterly* 28 (4), 337–344.

Dutrizac, J.E., 1990. Elemental sulphur formation during the ferric chloride leaching of chalcopyrite. *Hydrometallurgy* 23, 153–176.

Eary, L.E., 1985. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by ferric ion in dilute sulfuric acid solutions. *Metallurgical Transactions* 16B, 181–186.

Eto, I., Akiyoshi, M., Miyake, A., Ogawa, T., Matsunaga, T., 2009. Hazard evaluation of runaway reaction of hydrogen peroxide—Influence of contamination of various ions. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 22, 15–20.

Fatemi, N., Whitehead, R., Price, D., Dollimore, D. 1986. Some comments on the use of Avrami-Erofeev expressions and solid state decomposition rate constants. *Thermochimica Acta* 104, 93-100.

Ghahremaninezhad, A., Asselin, E., Dixon, D.G., 2010. Electrochemical evaluation of the surface of chalcopyrite during dissolution in sulfuric acid solution. *Electrochimica Acta* 55, 5041-5056.

Greaves, T., Drummond, K.L., 2008. Protic ionic liquids: Properties and applications. *Chemical Reviews* 108, 206–237.

Habashi, F., 1978. *Chalcopyrite, its chemistry and metallurgy*, McGraw-Hill Inc., (1978) 142.

Habashi, F., 1999. *Kinetics of Metallurgical Processes*, (second ed.). Metallurgie Extractive Quebec, Canada.

Hackl, R.P., Dreisinger, D.B., Peters, E., King, J.A., 1995. Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulphate media. *Hydrometallurgy* 39, 25–48.

Handbook of Chemistry and Physics, 89th edition, CRC Press, 2008.

Harner, S.L., Thomas, J.E., Fornasiero, D., Gerson, A.R., 2006. The evolution of surface layers formed during chalcopyrite leaching. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 4392-4402.

Havlik, T., Skrobjan, M., Balaz, P., Kammel, R., 1995. Leaching of chalcopyrite concentrate with ferric chloride. *International Journal of Mineral Processing* 43, 61-72.

Havlik, T., Kammel, R., 1995. Leaching of chalcopyrite with acidified ferric chloride and carbon tetrachloride addition. *Minerals Engineering* 8, 1125-1134.

Havlik, T., Skrobjan, M., 1990. Acid leaching of chalcopyrite in the presence of ozone. *Canadian Metallurgical Quarterly* 29 (2), 133-139.

He, Gui-xiang, Zhao, Zhong-wei, Wang, Xiao-bo, Li, Jiang-tao, Chen, Xing-yu, He, Li-hua, Liu, Xu-heng, 2014. Leaching kinetics of scheelite in hydrochloric acid solution containing hydrogen peroxide as complexing agent. *Hydrometallurgy* 144–145, 140–147.

He, M., Wang, H., Jiang, H., Zhao, S., Pan, D., 2016. Effect of hydrogen peroxide concentration on surface properties of Ni–Cr alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 26, 1353–1358.

Hirato, T., Kinoshita, M., Awakura, Y., Majima, H., 1986. The leaching of chalcopyrite with ferric chloride. *Metallurgical Transactions* 17B, 19-28.

Hirato, T., Majima, H., Awakura, Y., 1987a. The leaching of chalcopyrite with cupric chloride. *Metallurgical Transactions* 18B, 31-39.

Hirato, T., Majima, M., Awakura, Y., 1987b. The leaching of chalcopyrite with ferric sulfate. *Metallurgical Transactions* 18B, 489-496.

Hiro Yoshi, N., Hirota, M., Hirajima, T., Tsunekawa, M., 1997. A case of ferrous sulfate addition enhancing chalcopyrite leaching. *Hydrometallurgy* 47, 37-45.

Hiro Yoshi, N., Miki, H., Hirajima, T., Tsunekawa, M., 2000. A model for ferrous-promoted chalcopyrite leaching. *Hydrometallurgy* 57, 31–38.

Hiroyoshi, N., Arai, M., Miki, H., Tsunekawa, M., Hirajima, T., 2002. A new reaction model for the catalytic effect of silver ions on chalcopyrite leaching in sulfuric acid solutions. *Hydrometallurgy* 63, 257–267.

Hiroyoshi, N., Kuroiwa, S., Miki, H., Tsunekawa, M., Hirajima, T., 2004. Synergistic effect of cupric and ferrous ions on active–passive behavior in anodic dissolution of chalcopyrite in sulfuric acid solutions. *Hyometallurgy* 74, 103–116.

Hoffmann, J.E., 1991. Winning copper via chloride chemistry—an elusive technology. *Jornal of Metals* 43 (8), 48–49.

Holliday, R.I., Richmond, W.R., 1990. An electrochemical study of the oxidation of chalcopyrite in acidic solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 288, 83-98.

Holmes, P.R., Crundwell, F.K., 1995. Kinetic aspects of galvanic interactions between minerals during dissolution. *Hydrometallurgy* 39, 353-375.

Howard, D., Crundwell, F.K., 1999. A kinetic study of the leaching of chalcopyrite with *Sulfolobus metallicus*. *Process Metallurgy* 9, 209-217.

Hu, J., Tian, G., Zi, F., Hub, X., 2017. Leaching of chalcopyrite with hydrogen peroxide in 1-hexyl-3-methyl-imidazolium hydrogen sulfate ionic liquid aqueous solution. *Hydrometallurgy* 169, 1–8.

Hyvarinen, O., Hamalainen, M., Leimala, R., 2002. Outokumpu Hydro Copper™ Process, A Novel Concept in Copper Production Chloride Metallurgy 2002, International Conference on the Practice and Theory of Chloride/Metal Interaction, Montreal, Quebec, Canada October 19–23.

Hyvarinen, O., Hamalainen, M., 2005. HydroCopper—a new technology producing copper directly from concentrate. *Hydrometallurgy* 77, 61–65.

Ikiz, D., Gülfen, M., Aydin, A.O., 2006. Dissolution kinetics of primary chalcopyrite ore in hypochlorite solution. *Minerals Engineering* 19, 972–974.

Jafari, M., Karimi, G., Ahmadi, R., 2017. Improvement of chalcopyrite atmospheric leaching using controlled slurry potential and additive treatments. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 53(2), 1228–1240.

Jain, N.K., Sharma, J.M., Kumar, D., 1993. A kinetic study on ferric chloride leaching of Khetri chalcopyrite concentrate. *Transactions of the Indian Institute of Metals* 46(5), 323-325.

Jana, R.K., Singh, D.D.N., Roy, S.K., 1993. Hydrochloric acid leaching of sea nodules with methanol and ethanol addition. *Materials Transactions* 34, 593–598.

Jana, R.K., Singh, D.D.N., Roy, S.K., 1995. Alcohol-modified hydrochloric acid leaching of sea nodules. *Hydrometallurgy* 38, 289-298.

Jeevaratnam, E.G., Furamera T. A., Hansford G. S., 2005. Investigation into the ferric leaching of chalcopyrite at controlled redox potentials, Mineral Bioprocessing Laboratory, Department of Chemical Engineering, University of Cape Town, pp. 1–5.

Joe, S.J., Chida, T., Sakoda, M., Nakamura, H., Tamura, M., Sato, N., 2009. Effect of sulfuric acid concentration on chalcopyrite concentrate chemical leaching. *Advanced Materials Research* 71–73, 353–356.

Jones, C.W., 1999. *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*, Royal Society of Chemistry, UK.

Kametani, H., Aoki, A., 1985. Effect of suspension potential on the oxidation rate of copper concentrate in a sulfuric acid solution. *Metallurgical Transactions* 16B, 695-705.

Kaplun, K., Li, J., Kawashima, N., Gerson, A.R., 2011. Cu and Fe chalcopyrite leach activation energies and the effect of added Fe³⁺. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 5865–5878.

Kariuki, S., Moore, C., McDonald, A.M., 2009. Chlorate-based oxidative hydrometallurgical extraction of copper and zinc from copper concentrate sulfide ores using mild acidic conditions. *Hydrometallurgy* 96, 72–76.

Kertalli, E., van Rijnsoever, L.S., Paunovic, V., Neira D'angelo, M.F., Schouten, J.C., Nijhuis, T.A., 2016. Propylene epoxidation with hydrogen peroxide in acidic conditions. *Chemical Engineering Science* 156, 36–43.

Kimball, B.E., Rimstidt, J.D., Brantley, S.L., 2010. Chalcopyrite dissolution rate laws. *Applied Geochemistry* 25, 972–983.

Klauber, C., Parker, A., Bronswijk, W., Watling, H., 2001. Sulphur speciation of leached chalcopyrite surfaces as determined by X-ray photoelectron spectroscopy, *International Journal of Mineral Processing* 62, 65–94.

Klauber, C., 2008. A critical review of the surface chemistry of acidic ferric sulphate dissolution of chalcopyrite with regards to hindered dissolution. *International Journal of Mineral Processing* 86, 1-17.

Koleini, S.M.J., Jafarian, M., Abdollahy, M., Aghazadeh, V., 2010. Galvanic leaching of chalcopyrite in atmospheric pressure and sulphate media: Kinetic and surface studies. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 49(13), 5997–6002.

Koleini, S.M.J., Aghazadeh, V., Sandström, A., 2011. Acidic sulphate leaching of chalcopyrite concentrates in presence of pyrite. *Minerals Engineering* 24, 381–386.

Kremer, M.L., 1962. The promoting effect of cupric ions on the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. *Journal of Catalysis* 1 (4), 351–355.

Kremer, M.L., 2006. Promotion of the Fenton reaction by Cu^{2+} ions: Evidence for intermediates. *International Journal of Chemical Kinetics* 38 (12), 725-736.

Le Houillier, R., Ghali, E. 1982. Contribution a l'etude de la lixiviation de la chalco-pyrite. *Hydrometallurgy* 9, 169–194.

Li, J., Kawashima, N., Kaplun, K., Absolon, V.J., Gerson, A.R., 2010. Chalcopyrite leaching: the rate controlling factors. *Geochimica et Cosmochim Acta* 74, 2881–2893.

Li, Y., Kawashima, N., Li, J., Chandra, A., Gerson, A., 2013. A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite. *Advances in Colloid and Interface Science* 197,1–32.

Li, X., Xing, P., Du, X., Gao, S., Chen, C., 2017. Influencing factors and kinetics analysis on the leaching of iron from boron carbide waste-scrap with ultrasound-assisted method. *Ultrasonics Sonochemistry* 38, 84–91.

Li, Q., Rao, X., Xu, B., Yang, Y., Liu, T., Jiang, T., Hu, L., 2017a. Extraction of manganese and zinc from their compound ore by reductive acid leaching. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 27, 1172–1179.

Li, Y., Qian, G., Brown, P.L., Gerson, A.R., 2017b. Chalcopyrite dissolution: Scanning photoelectron microscopy examination of the evolution of sulfur species with and without added iron or pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 212, 33–47.

Liu, Q., Zheng, K., Wen, X., Li, H., 2016a. Study of the electrochemical passive-active transition of chalcopyrite in acidic solution. *International Journal of the Electrochemical Science* 11, 7089 – 7098.

Liu, Z., Xiang, Y., Yin, Z., Wu, X., Jiang, J., Chen, Y., Xiong, L. 2016b. Oxidative leaching behavior of metalliferous black shale in acidic solution using persulfate as oxidant. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 26, 565–574.

Lu, Z.Y., Jeffrey, M.I., Lawson, F., 2000a. The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. *Hydrometallurgy* 56, 189–202.

Lu, Z.Y., Jeffrey, M.I., Lawson, F., 2000b. An electrochemical study of the effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. *Hydrometallurgy* 56, 145–155.

Lundstrom, M., Aromaa, J., Forsen, O., Hyvarinen, O., Barker, M.H., 2005. Leaching of chalcopyrite in cupric chloride solution. *Hydrometallurgy* 77, 89–95.

Ma, J., Du, X, Qin, Y., Wu, Z., Chi, R., Wang, C. 2017. Kinetics on leaching of potassium from phosphorus–potassium associated ore in HCl–H₃PO₄ media. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 27, 1870–1877.

Mahajan, V., Misra, M., Zhong, K., Fuerstenau, M.C., 2007. Enhanced leaching of copper from chalcopyrite in hydrogen peroxide–glycol system. *Minerals Engineering* 20, 670–674.

Maurice, D., Hawk, J.A., 1998. Ferric chloride leaching of mechanically activated chalcopyrite. *Hydrometallurgy* 49, 103–123.

McDonald, R.G., Muir, D.M., 2007. Pressure oxidation leaching of chalcopyrite. Part I. Comparison of high and low temperature reaction kinetics and products. *Hydrometallurgy* 86, 191–205.

Mohammadabad, F.K., Hejazi, S., Khaki, J.V., Babakhani, A., 2016. Mechanochemical leaching of chalcopyrite concentrate by sulfuric acid. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials* 23, 380–388.

Momade, F.W.Y., Momade, Z.G., 1999a. Reductive leaching of manganese oxide ore in aqueous methanol–sulphuric acid medium. *Hydrometallurgy* 51, 103–113.

Momade, F.W.Y., Momade, Z.G., 1999b. A study of the kinetics of reductive leaching of manganese oxide ore in aqueous methanol–sulphuric acid medium. *Hydrometallurgy* 54, 25–39.

Munoz, P. B., Miller, J. D., Wadsworth, M. E., 1979. Reaction mechanism for the acid ferric leaching of chalcopyrite. *Metallurgical Transactions* 10B, 149–158.

Murr, L.E., Hiskey, J.B., 1981. Kinetic effect of particle size and crystal dislocation density on the dichromate leaching of chalcopyrite. *Metallurgical Transactions* 12B, 255–267.

Naderi, H., Abdollahy, M., Mostoufi, N., Koleini, M.J., Shojaosadati, S.A., Manafi, Z., 2011. Kinetics of chemical leaching of chalcopyrite from low-grade ore: behaviour of different size fractions. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials* 18, 638–645.

Nava, D., González, I., 2006. Electrochemical characterization of chemical species formed during the electrochemical treatment of chalcopyrite in sulfuric acid. *Electrochimica Acta* 51, 5295–5303.

Nazari, G., Dixon, D.G., Dreisinger, D.B., 2011. Enhancing the kinetics of chalcopyrite leaching in the Galvanox™ process. *Hydrometallurgy* 105, 251–258.

Nazari, G., Dixon, D.G., Dreisinger, D.B., 2012. The mechanism of chalcopyrite leaching in the presence of silver-enhanced pyrite in the Galvanox™ process. *Hydrometallurgy* 113–114, 122–130.

Nelson, I.V., Larson, R.C., Iwamoto, R.T., 1961. Polarographic evidence for the stability of copper(I) ion in some non-complexing nonaqueous solvents. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 22 (3–4), 279–284.

Ngoc, N.V., Shamsuddin, M., Prasad, P.M., 1990. Oxidative leaching of an offgrade/ complex copper concentrate in chloride lixivants. *Metallurgical and Materials Transactions* 21B, 611–619.

Nicol, M., Miki, H., Velásquez-Yévenes, L. 2010. The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions: Part 3. Mechanisms. *Hydrometallurgy* 103, 86–95.

Oh, D., Zhou, L., Chang, D., Lee, W., 2018. A novel hydrogen peroxide stabilizer in descaling process of metal surface. *Chemical Engineering Journal* 334, 1169–1175.

Olubambi, P.A., Borode, J.O., Ndlovu, S., 2006. Sulphuric acid leaching of zinc and copper from Nigerian complex sulphide ore in the presence of hydrogen peroxide. *The Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy* 106, 765–770.

Olubambi, P.A., Potgieter, J.H., 2009. Investigations on the mechanisms of sulfuric acid leaching of chalcopyrite in the presence of hydrogen peroxide. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 30, 327–345.

Orth, R., Liddell, K., 1990. Rate law and mechanism for the oxidation of copper (I) by iron (III) in hydrochloric acid solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 29, 1178–1183.

Pacović, N., 1980. *Hidrometalurgija*, Tehnički fakultet, Bor.

Padilla, R., Lovera, D., Ruiz, M.C., 1997. Leaching of chalcopyrite in CuCl–NaCl–O₂ system. In: Mishra, B. (Ed.), *Proceedings of the EPD Congress 1997*. TMS, Warrendale, pp. 167–177.

Padilla, R., Zambrano, P., Ruiz, M.C., 2003. Leaching of sulfidized chalcopyrite with H₂SO₄–NaCl–O₂. *Metallurgical and Materials Transactions* 34B, 153–159.

Padilla, R., Pavez, P., Ruiz, M.C., 2008. Kinetics of copper dissolution from sulfidized chalcopyrite at high pressures in H₂SO₄–O₂. *Hydrometallurgy* 91, 113–120.

Palaniandy, S., 2015. Impact of mechanochemical effect on chalcopyrite leaching. *International Journal of Mineral Processing* 136, 56–65.

Palmer, B.R., Nebo, C.O., Rau, M.F., Fuerstenau, M.C., 1981. Rate phenomena involved in the dissolution of chalcopyrite in chloride-bearing lixiviants. *Metallurgical Transactions B: Process Metallurgy* 12B (3), 595–601.

Pan, H.D, Yang, H.Y, Tong, L.L., Zhong, C.B., Zhao, Y.S., 2012. Control method of chalcopyrite passivation in bioleaching. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 22, 2255–2260.

Parker, A.J., Muir, D., Giles, D.E., 1975. The leaching of copper from sulphur activated chalcopyrite with cupric sulphate in nitrile-water mixtures. *Hydrometallurgy* 1, 169–181.

Parker, A.J., Paul, R.L., Power, G.P., 1981. Electrochemistry of the oxidative leaching of copper from chalcopyrite. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 118, 305–316.

Peacey, J., Guo, X.J., Robles, E., 2004. Copper Hydrometallurgy—Current status, preliminary economics, future direction and positioning versus smelting. *Transactions of the Nonferrous Metals Society of China* 14, 560-568.

Pinches, A., Myburgh, P.J., van der Merwe, C., 2001. Process for the rapid leaching of chalcopyrite in the absence of catalysts. U.S. Patent 6, 277, 341.

Price, D. W., Warren, G. W., 1986. The influence of silver ion on the electrochemical response of chalcopyrite and other mineral sulfide electrodes in sulfuric acid. *Hydrometallurgy* 15, 303–324.

Qiu, T.S, Nie, G.H., Wang, J.F., Cui, L.F., 2007. Kinetic process of oxidative leaching of chalcopyrite under low oxygen pressure and low temperature. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 17, 418–422.

Rogers, R.D., Seddon, K.R., 2003. Ionic Liquids: Solvents of the Future? *Science* 302, 792-793.

Ruiz, M.C., Padilla, R., 1998. Copper removal from molybdenite concentrate by sodium dichromate leaching. *Hydrometallurgy* 48 (3), 313-325.

Ruiz, M.C., Montes, K.S., Padilla, R., 2011. Chalcopyrite leaching in sulfate-chloride media at ambient pressure. *Hydrometallurgy* 109, 37–42.

Ruiz-Sánchez, A., Lapidus, G.T., 2017. Study of chalcopyrite leaching from a copper concentrate with hydrogen peroxide in aqueous ethylene glycol media. *Hydrometallurgy* 169, 192–200.

Sandstrom, A., Shchukarev, A., Paul, J., 2005. XPS characterisation of chalcopyrite chemically and bio-leached at high and low redox potential. *Minerals Engineering* 18 (15), 505–515.

Saxena, N.N., Mandre, N.R., 1992. Mixed control of copper dissolution for copper ore using ferric chloride. *Hydrometallurgy* 28, 111-117.

Schweitzer, F.W., Livingston, R., 1982. Duval's CLEAR hydrometallurgical process. In: Parker, P.D. (Ed.), *Chloride Electrometallurgy*. TMS-AIME, New York, pp. 221–227.

Seddon, K.R., Stark, A., Torres, M-J., 2000. Influence of chloride, water and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure and Applied Chemistry*. 72, 2275–2287.

Senanayake, G., 2007. Chloride assisted leaching of chalcocite by oxygenated sulphuric acid via Cu(II)-OH-Cl. *Minerals Engineering* 20, 1075-1088.

Sequeira, C.A.C., Santos, D.M.F., Chen, Y., Anastassakis, G., 2008. Chemical metathesis of chalcopyrite in acidic solutions. *Hydrometallurgy* 92, 135-140.

Shiers, D.W., Collinson, D.M., Kelly, N.J., Watling, H.R., 2016. Copper extraction from chalcopyrite: Comparison of three non-sulfate oxidants, hypochlorous acid, sodium chlorate and potassium nitrate, with ferric sulfate. *Minerals Engineering* 85, 55–65.

Shu, Chi-Min, Yang, Yuh-Joang., 2002. Using VSP2 to separate catalytic and selfdecomposition reactions for hydrogen peroxide in the presence of hydrochloric acid. *Thermochimica Acta* 392–393, 259–269.

Skrobian, M., Havlik, T., Ukasik, M., 2005. Effect of NaCl concentration and particle size on chalcopyrite leaching in cupric chloride solution. *Hydrometallurgy* 77, 109–114.

Solis-Marcial, O.J., Lapidus, G.T., 2013. Improvement of chalcopyrite dissolution in acid media using polar organic solvents. *Hydrometallurgy* 131–132, 120–126.

Solis-Marcial, O.J., Lapidus, G.T., 2014a. Study of the dissolution of chalcopyrite in sulfuric acid solutions containing alcohols and organic acids. *Electrochimica Acta* 140, 434–437.

Solis-Marcial, O.J., Lapidus, G.T., 2014b. Chalcopyrite leaching in alcoholic acid media. *Hydrometallurgy* 147–148, 54–58.

Stefan, M.I., Hoy, A.R., Bolton, J.R., 1996. Kinetics and mechanism of the degradation and mineralization of acetone in dilute aqueous solution sensitized by the UV photolysis of hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology* 30 (7), 2382–2390.

Sun, P., Armstrong, D.W., 2010. Ionic liquids in analytical chemistry. *Analytica Chimica Acta* 661, 1–16.

Tchoumou, M., Roynette, M., 2007. Leaching of complex sulphide concentrate in acidic cupric chloride solutions. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 17, 423–428.

Tian, G-C, Li, J., Hua., Y., 2010. Application of ionic liquids in hydrometallurgy of nonferrous metals. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 20, 513-520.

Turan, D.M., Atundogan, H.S., 2013. Leaching of chalcopyrite concentrate with hydrogen peroxide and sulfuric acid in an autoclave system. *Metallurgical and Materials Transactions* 44B, 809-819.

Turan, M.D., Sari, Z.A, Miller, J.D., 2017. Leaching of blended copper slag in microwave oven. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 27, 1404–1410.

Turan, M.D., Boyrazli, M., Altundogan, H.S., 2018. Improving of copper extraction from chalcopyrite by using NaCl. *Journal of Central South University* 25, 21–28.

Turkmen, Y., Kaya, E., 2009. Acidified ferric chloride leaching of a chalcopyrite concentrate. *The Journal of Ore Dressing* 11 (22), 16-24.

Turkmen, Y., Kaya, E., Yavuzhan, O., 2012. Leaching of chalcopyrite flotation concentrate with $\text{CuCl}_2\text{-NaCl-HCl}$. In: Özdağ, H., Bozkurt, V., Ipek, H., Biler, K. (Eds.), *Proceedings of the XIII International Mineral Processing Symposium (Bodrum, Turkey)*, Arber, Ankara, paper 361.

Ucar, G., Boyrazli, M., Aydogan, S., 2007. Dissolution of fine particle chalcopyrite concentrate in acidic potassiumdichromate solution. *7th International Scientific Conference - SGEM2007, Conference Proceedings- ISBN: 954-918181-2, June 11-15.*

Ucar, G., 2009. Kinetics of sphalerite dissolution by sodium chlorate in hydrochloric acid. *Hydrometallurgy* 95, 39–43.

Urbanski, N.K., Beresewicz, A., 2000. Generation of $\cdot\text{OH}$ initiated by interaction of Fe^{2+} and Cu^+ with dioxygen; comparison with the Fenton chemistry. *Acta Biochimica Polonica* 47 (4), 952-961.

Vazarlis, H.G., 1987. Hydrochloric acid–hydrogen peroxide leaching and metal recovery from a Greek zinc–lead bulk sulphide concentrate. *Hydrometallurgy* 19, 243–251.

Velasquez–Yevenes, L., Nicol, M., Miki, H., 2010a. The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions. Part 1. The effect of solution potential. *Hydrometallurgy* 103,108–113.

Velasquez-Yevenes, L., Miki, H., Nicol, M., 2010b. The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions. Part 2. Effect of various parameters on the rate. *Hydrometallurgy* 103, 80–85.

Veloso, T.C., Peixoto, J.J.M., Pereira, M.S., Leao, V.A., 2016. Kinetics of chalcopyrite leaching in either ferric sulphate or cupric sulphate media in the presence of NaCl. *International Journal of Mineral Processing* 148, 147–154.

Viramontes-Gamboa, G., Rivera-Vasquez, B.F., Dixon, D.G., 2007. The active-passive behavior of chalcopyrite, Comparative study between electrochemical and leaching responses. *Journal of the Electrochemical Society* 154, C299-C311.

Viramontes-Gamboa, G., Pena-Gomar, M.M., Dixon, D.G., 2010. Electrochemical hysteresis and bistability in chalcopyrite passivation. *Hydrometallurgy* 2010, 140–147.

Voll, F.A.P., Palu, P., Santos, J.B.O., 2011. Influence of catalyst treatments on the decomposition of hydrogen peroxide on supported palladium catalysts. *American Applied Research*, Volume 41, 305-310.

Wang, S., 2005. Copper leaching from chalcopyrite concentrates. *JOM* 57, 48–51.

Watling, H.R., 2013. Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 1. Review of acidic sulfate, sulfate–chloride and sulfate–nitrate process options. *Hydrometallurgy* 140, 163-180.

Watling, H.R., 2014. Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 2. Review of acidic chloride process options. *Hydrometallurgy* 146, 96–110.

Whitehead, J.A., Zhang, J., Pereira, N., McCluskey, A., Lawrance, G.A., 2007. Application of 1-alkyl-3-methyl-imidazolium ionic liquids in the oxidative leaching of sulphidic copper, gold and silver ores. *Hydrometallurgy* 88, 109–120.

Wilson, J.P., Fisher, W.W., 1981. Cupric chloride leaching of chalcopyrite. *Journal of Metals* 33 (2), 52–57.

Winand, R., 1991. Chloride hydrometallurgy. *Hydrometallurgy* 27, 85–316.

Xian, Y.J., Wen, S.M., Deng, J.S., Liu, J., Nie, Q., 2012. Leaching chalcopyrite with sodium chlorate in hydrochloric acid solution. *Canadian Metallurgical Quarterly* 51 (2), 133–140.

Yazici, E.Y., 2017. Improvement of stability of hydrogen peroxide using ethylene glycol. *Journal of Science and Engineering* 19, 938-949.

Yin, Q., Kelsall, G.H., Vaughan, D.J., England, K.E.R., 1995. Atmospheric and electrochemical oxidation of the surface of chalcopyrite (CuFeS₂). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1091-1100.

Yoo, K., Kim, S., Lee, J., Ito, M., Tsunekawa, M., Hiroshi, N., 2010. Effect of chloride ions on leaching rate of chalcopyrite. *Minerals Engineering* 23, 471–477.

Zhang, S., Zhao, X., Niu, H., Shi, Y., Cai, Y., Jiang, G., 2009. Superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds. *Journal of Hazardous Materials* 167, 560-566.

Zhao, H.B, Hu, M.H, Li, Y.N, Zhu, S., Qin,W.Q., Qiu, G.Z., Wang, J., 2015. Comparison of electrochemical dissolution of chalcopyrite and bornite in acid culture medium. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 25, 303–313.

Zheng, Y., Xuan, X.P., Xu, A., Guo, M., Wang, J.J., 2009. Dissolution and separation of lignocellulose with room-temperature ionic liquids. *Progress in Chemistry* 21, 1807–1812.

BIOGRAFIJA

Sanja J. Petrović je rođena 17.01.1981. godine u Boru. Osnovnu školu završila je u Krivelju 1996. godine, a srednju Rudarsko-metaluršku, smer rudarski tehničar, završila je 2000. godine u Boru sa odličnim uspehom. Diplomirala je na Tehničkom fakultetu u Boru, na smeru za pripremu mineralnih sirovina sa prosečnom ocenom u toku studija 9,28. Diplomski rad pod nazivom: „Reciklaža plastike postupcima flotacijske koncentracije“ odbranila je 29.09.2006. sa ocenom deset.

Doktorske akademske studije na Tehničkom fakultetu u Boru upisala je 2015. na studijskom programu Tehnološko inženjerstvo.

Od 2011. do 2012. godine bila je zaposlena u Institutu IHIS u Beogradu kao istraživač pripravnik. Od 2012. godine zapošljava se u Institutu za rudarstvo i metalurgiju Bor, gde i danas radi kao istraživač saradnik u Sektoru za nauku i naučno-istraživačke projekte. Angažovana je u projektantskim timovima za izradu rudarskih projekata iz oblasti pripreme mineralnih sirovina, studija uticaja na životnu sredinu, u laboratorijskim tehnološkim ispitivanjima iz oblasti pripreme mineralnih sirovina. Takođe je učesnik na projektima Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Autor je ili koautor većeg broja radova objavljenih u časopisima međunarodnog i nacionalnog značaja, na međunarodnim i domaćim naučno-stručnim skupovima i jednog poglavlja u monografiji međunarodnog značaja.

Прилог 1

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора _____ Сања Ј. Петровић _____

Број индекса _____ 15/15 _____

Изјављујем


да је докторска дисертација под насловом

Лужење халкопирита у киселој средини у присуству водоник-пероксида

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Бору, _____ 03.04.2019. _____



Прилог 2

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Сања Ј. Петровић

Број индекса 15/15

Студијски програм Технолошко инжењерство

Наслов рада Лужење халкопирита у киселој средини у присуству
водоник-пероксида

Ментор проф. др Грозданка Богдановић

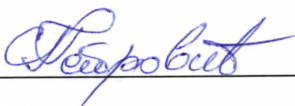
Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Бору, 03.04.2019.



Прилог 3

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Лужење халкопирита у киселој средини у присуству водоник-пероксида

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Бору, 03.04.2019.



1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.