

Elektrohemijsko ponašanje halkopirita u rastvorima sumporne kiseline

U radu je ispitivano elektrohemijско ponašanja minerala halkopirita iz Borskog ležišta u rastvorima sumporne kiseline snimanjem hronoamperometrijskih krivih na različitim potencijalima, kao i merenjem potencijala otvorenog kola. Ispitivan je uticaj pH vrednosti, koncentracija gvožđe(III)-sulfata, gvožđe(III)-hlorida i natrijum-hlorida na anodno rastvaranje halkopirita. Ispitivan je i uticaj vremena stajanja halkopirita u rastvorima sumporne kiseline, gvožđe(III)-sulfata i gvožđe(III)-hlorida na reaktivnost tog minerala. Nađeno je da se halkopirit nalazi u pasivnom stanju na nižim potencijalima (500–700 mV vs. ZKE) u rastvorima čije je pH=1,0 i da se u tim rastvorima aktivnije rastvara na potencijalima većim od 770 mV. Na višim potencijalima (800 mV vs. ZKE) sa porastom pH (0,5–2,5) povećava se brzina razlaganja halkopirita, ali sa daljim porastom kiselosti dolazi do smanjenja reaktivnosti tog minerala. U rastvorima gvožđe(III)-sulfata i gvožđe(III)-hlorida, koncentracije 10 g/dm³ (pH=1,0) halkopirit se nalazi u pasivnom stanju na potencijalima manjim od 730 mV i 740 mV vs. ZKE, respektivno. Hronoamperometrijskim merenjima je nađeno da se u rastvorima NaCl (1–20 g/dm³, pH=1,0) na potencijalu od 800 mV, halkopirit mnogo manje rastvara nego u rastvorima koji ne sadrže hloridne jone. Pored ostalog, nađeno je da se halkopirit aktivira u rastvorima sumporne kiseline (pH=1,0) ako stoji u tom rastvoru 2h, a sa dužim vremenom stajanja (6h i 15h) reaktivnost halkopirita se smanjuje jer se površina tog minerala pokriva produktima oksidacije. Takođe, utvrđeno je da nakon stajanja halkopirita u rastvorima gvožđe(III)-sulfata i gvožđe(III)-hlorida, aktivniji postaje halkopirit koji je stajao u rastvoru gvožđe(III)-sulfata.

Ključne reči: halkopirit, elektrohemija, sumporna kiselina

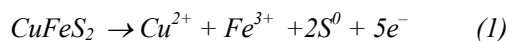
UVOD

Halkopirit, CuFeS₂, je najrasprostranjeniji sulfidni mineral bakra. Veliki deo istraživanja je usmeren na proučavanje njegovog ponašanja u procesu luženja, jer na osnovu rezultata tih proučavanja, mogu da se razvijaju komercijalni i isplativi procesi za izdvajanje bakra iz sve siromašnijih sirovina.

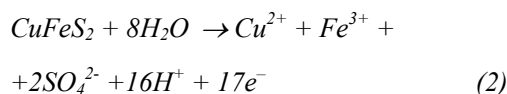
Elektrohemijska ispitivanja su vrlo značajna za dobijanje korisnih informacija o luženju sulfida. Proces anodne oksidacije halkopirita je ispitivan od strane mnogih istraživača [1 – 4] različitim elektrohemijским metodama uz korišćenje pomoćnih analitičkih metoda za identifikaciju produkata reakcije. Katodna redukcija halkopirita je takođe istraživana [5, 6].

Dosadašnja ispitivanja su pokazala da je proces oksidacije halkopirita vrlo kompleksan pri čemu se rastvaranje tog minerala najčešće prikazuje sledećim jednačinama [1].

- oksidacija do elementarnog sumpora



- oksidacija do sulfata



Iz prikazanih jednačina se vidi da se kao krajnji produkt oksidacije halkopirita mogu dobijati elementarni sumpor i sulfati. Stvaranje sumpora na površini halkopirita, može usporavati rastvaranje ovog minerala usled pasivacije [7-10]. Na brzinu oksidacije mogu uticati mnogi faktori: priroda pasivnog sloja [11], galvanske interakcije na površini minerala [12, 13], itd. Pomoću elektrohemijških metoda, dobijani su značajni podaci koji su korišćeni za tumačenja ponašanja halkopirita u rastvorima: priroda i postojanje pasivnog sloja, uticaj rekatanaata na brzinu rastvaranja, itd., [3,14-16] koji su ukazivali na složenost procesa oksidacije halkopirita.

Adresa autora: Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, P.Fah 50, 19210 Bor, Srbija

U radu su prikazani i rezultati elektrohemijjskih ispitivanja ponašanja halkopirita u rastvorima sumporne kiseline, u rastvorima koji su sadržavali jone Fe^{3+} , kao i u rastvorima hlorida. U istraživanjima je meren potencijal otvorenog kola i urađena su hronoamperometrijska ispitivanja.

2. 0. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1. Priprema elektrode od halkopirita i aparatura

Kao elektrodni materijal korišćen je kristal halkopirita u obliku kvadra, koji je dobijen mehaničkom obradom prirodnog kristala halkopirita iz Borskog ležišta. Elektroda je pravljena tako što je kristal halkopirita ispoliran sa svih strana dijamantskom pastom a zatim je najbolja površina odabrana kao radna površina elektrode. Sa suprotne strane zalepljena je bakarna žica dvokomponentnim lepkom na bazi srebra čime je ostvaren električni kontakt minerala sa bakarnim provodnikom. Posle očvršćavanja lepka ovako pripremljena elektroda je ubačena u staklenu cev veličine epruvete i zatopljena polimerom na bazi metil-metakrilata za hladno zatapanje, do željene visine. Posle očvršćavanja mase staklena cev se razbije, a nakon toga radna površina elektrode se ispolira do visokog sjaja. Elektroda se zatim ispira destilisanom vodom i alkoholom i suši na vazduhu čime je spremna za rad. Radna površina elektrode iznosila je 0.70 cm^2 . Elektrohemijjska ispitivanja su izvedena na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku, bez mešanja, sa troelektrodnim sistemom vezanim za potencio-stat i kompjuter sa odgovarajućom hardverskom-softverskom podrškom. Korišćeni troelektrodni sistem činile su: halkopiritna elektroda kao radna elektroda čije je ponašanje proučavano, platinska elektroda kao pomoćna i zasićena kalomelova elektroda kao referentna elektroda. U radu Antonijevića i dr. [17] je šematski prikazana aparatura za elektrohemijjska.

2.2. Metode

Kao metode merenja korišćene su: merenje potencijala otvorenog kola i hronoamperometrija.

Elektrohemijjsko ponašanje halkopirita u rastvorima sumporne kiseline, ispitivano je tako što je: a) vršena polarizacija odmah nakon uranjanja elektrode u rastvor H_2SO_4 (pH=1,0) na potencijalima 500, 550, 600, 650, 700, 800, 830, 850 i 900 mV vs.ZKE; b) vršena polarizacija odmah nakon uranjanja elektrode u rastvor H_2SO_4 različitih koncentracija (pH=0,5; pH=0,7; pH=1,0; pH=1,5; pH=2,0; pH=2,5 i pH=3,0) na potencijalu 800 mV; c) elektroda je potapana i držana u rastvoru sumporne kiseline (pH=1,0) određeno vreme (2h, 6h i 15h), a zatim je vršena polarizacija na 800 mV.

Uticaj gvožđa(III) je ispitivan hronoamperometrijski, tako što je: a) vršena polarizacija odmah nakon uranjanja elektrode u rastvor gvožđe(III) sulfata i gvožđe(III) hlorida (koncentracija Fe^{3+} jona = 10 g/dm^3 , pH=1.0) na potencijalima 700, 750, 780, 800, 830, 870 i 890 mV vs.ZKE, b) halkopiritna elektroda potapana u rastvore gvožđe(III) sulfata i gvožđe(III) hlorida (koncentracija Fe^{3+} jona = 10 g/dm^3 , pH=1.0) i držana 6h, odnosno 15h, a zatim je ispirana sumpornom kiselinom (pH=1.0), nakon čega je vršena polarizacija na potencijalu od 800 mV vs. ZKE u rastvoru H_2SO_4 (pH=1.0). U zadnjih pola sata stajanja u rastvorima Fe(III), meren je potencijal otvorenog kola.

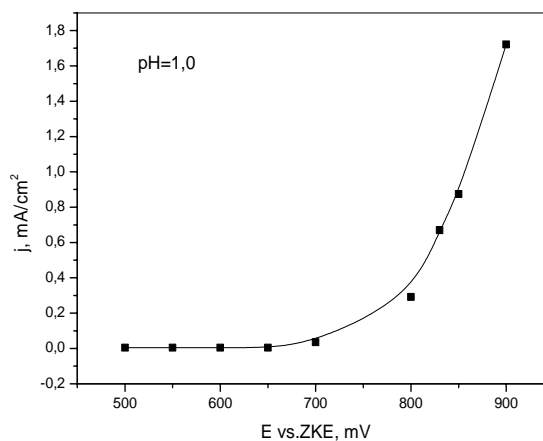
Hronoamperometrijske krive su snimljene i u rastvorima gvožđe(III) hlorida različitih koncentracija (pH=1.0) 1, 5, 10, 15 i 20 g/dm^3 i 1g, 10 g/dm^3 , odmah po uranjanju elektrode u rastvor, na potencijalima od 800 mV i 700 mV vs SCE, respektivno.

U rastvorima NaCl koncentracije 1.0, 5.0, 10.0, 15.0 i 20.0 g/dm^3 (pH=1.0) elektroda od halkopirita je polarizovana na 800 mV i 500 mV, odmah po uranjanju elektrode u rastvor.

3. 0. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Uticaj pH vrednosti

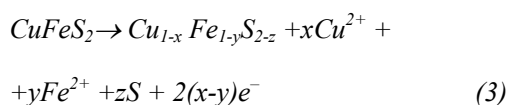
Da bi se utvrdilo kako se brzina rastvaranja halkopirita menja sa vremenom izvedena su hronoamperometrijska ispitivanja u rastvoru sumporne kiseline (pH=1,0) na potencijalima 500, 550, 600, 650, 700, 800, 830, 850 i 900 mV vs. ZKE. Na slici 1 je prikazana zavisnost gustina struja, dobijenih posle 60 s polarizacije halkopirita, od potencijala u rastvoru H_2SO_4 (pH=1,0).



Slika 1. Zavisnost gustine struje, dobijene nakon 60 s polarizacije halkopirita, od potencijala u rastvoru H_2SO_4 (pH=1,0)

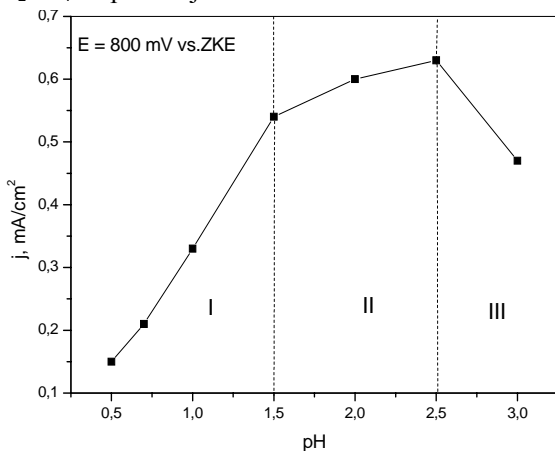
Sa slike 1 se uočava da vrednost gustine struje počinje da raste od potencijala čija je vrednost oko 700 mV što ukazuje da od tog potencijala počinje intenzivnije razlaganje halkopirita (ekstrapolacijom linearnog dela krive $j-E$ do $j=0$, dobija se $E=770$ mV vs. ZKE). Pri nižim potencijalima površina halkopirita je pasivirana što se ogleda i u malim vrednostima gustine struje.

Pri proučavanju elektrohemijske oksidacije halkopirita, Lu i dr., [4] su pokazali da je tokom početnih stadijuma luženja, oksidacija halkopirita pri niskim nadnaponima usporena stvaranjem sulfidne površine siromašne metalom, pri čemu se oksidacija tog minerala odvija po parcijalnoj reakciji, prikazanoj jednačinom 3, gde je $y > x$.



Ukazano je da postoji otpuštanje gvožđa iz rešetke halkopirita tokom anodnog rastvaranja. Struktura $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$ je jedan intermedijerni produkt, koji pomešan sa sumporom, formira pasivni provodni sloj na površini halkopirita. Parker i dr., [2] su nazvali ovaj produkt polisulfidom koji ima poluprovodne osobine.

Pored ovoga, izvedena su hronoamperometrijska ispitivanja pri različitim pH vrednostima u rastvoru sumporne kiseline (pH=0,5; pH=0,7; pH=1,0; pH=1,5; pH=2,0; pH=2,5 i pH=3,0) na potencijalu 800 mV vs. ZKE. Na slici 2 je prikazana zavisnost gustine struje od pH vrednosti H_2SO_4 na potencijalu od 800 mV.

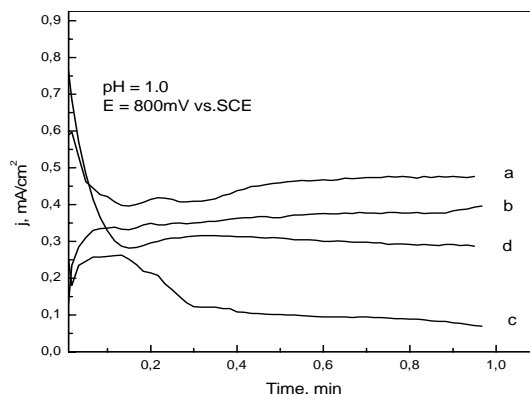


Slika 2. Zavisnost gustine struje od pH polaznog rastvora na potencijalu 800 mV

Sa slike 2 se mogu uočiti tri oblasti. U prvoj oblasti (pH=0,5–1,5) postoji linearna veza između gustine struje i pH vrednosti sa nagibom od 390 mA/pH. U drugoj oblasti (pH=1,5–2,5) i dalje

gustina struje raste linearno sa porastom pH pri čemu je nagib manji (90 mA/pH). Smanjenje nagiba može se tumačiti obrazovanjem sloja produkata na površini halkopirita koji utiču na brzinu rastvaranja ispitivanog minerala. Na većim pH vrednostima (treća oblast) dolazi do smanjivanja gustine struje, verovatno zbog obrazovanja gušćih slojeva produkata koji predstavljaju barijeru u transportu elektrona. Podaci iz elektrohemijskih studija [2-4, 18] pokazuju da opaženo brzo smanjenje brzine luženja halkopirita je prouzrokovano građenjem kompaktnog sloja sulfida, što je u skladu sa rezultatima u ovom radu.

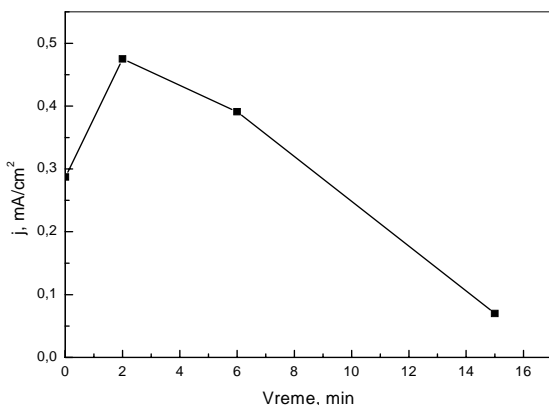
Analiziran je uticaj vremena kontakta prirodnog minerala halkopirita i rastvora sumporne kiseline (pH=1,0). Halkopiritna elektroda je potapana i držana u rastvoru sumporne kiseline određeno vreme (2 h, 6 h i 15 h), a zatim su snimane hronoamperometrijske krive (slika 3).



Slika 3. Hronoamperometrijske krive dobijene polarizacijom halkopirita koji je stajao u rastvoru sumporne kiseline : a) 2h , b) 6h i c) 15h. Kriva d je dobijena polarizacijom halkopirita odmah po uranjanju u rastvor. Uslovi: (pH=1,0, E =800mV vs. ZKE)

Sa slike 3 (Krive a i b) se vidi da za vremena stajanja od 2h i 6h, kao i pri trenutnom izvođenju polarizacije (kriva d), registrovane struje ne menjaju se mnogo sa vremenom, ako se izuzmu promene u početnom periodu polarizacije. To ukazuje da se halkopirit ravnomerno pri tim uslovima rastvara. Warren et al. [18] su našli, da se polarizacijom halkopirita na potencijalima od 1,04 i 0,99 V u 1M H_2SO_4 , ovaj mineral ravnomerno rastvara, odnosno, gustina struje se skoro ne menja sa vremenom. Sa krive d na slici 3 se vidi da gustina struje u prvih 10 sekundi naglo opada. Ovo ukazuje da se na površini halkopirita stvara sloj koji utiče na smanjenje brzine rastvaranja ovog minerala. Parker et al., [2] je ukazao da postoji otpuštanje gvožđa iz rešetke halkopirita tokom anodnog rastvaranja, i da se formira sloj sledećeg sastava $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$.

Dokazano je da je taj sloj intermedijerni produkt, koji pomešan sa sumporom, formira pasivni provodni sloj na površini halkopirita. Pošto je taj sloj elektroprovodan, to dovodi do daljeg rastvaranja halkopirita uz relativno visoke vrednosti gustina struje, koje su ipak nešto manje od struja koje su dobijene na aktiviranom halkopiritu (krive a i b).

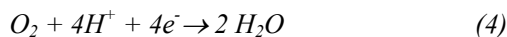


Slika 4. Zavisnost gustine struje, dobijene nakon 60 s polarizacije halkopirita, od vremena kontakta halkopirita i rastvora sumporne kiseline ($pH=1$, $E=800mV$ vs.ZKE)

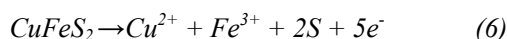
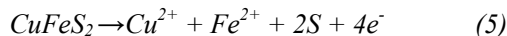
Stajanjem halkopiritne elektrode u kiselom rastvoru dolazi do aktivacije. Sa slike 4 se vidi da maksimalna vrednost gustine struje je postignuta u slučaju kada je halkopiritna elektroda stajala 2h u rastvoru sumporne kiseline. Ovo govori, da je halkopirit stajanjem postao reaktivniji, odnosno površina halkopirita je aktivnija u odnosu na svežu površinu $CuFeS_2$. Ovo se može objasniti na sledeći način.

Stajanjem halkopirit počinje da se oksidiše prisutnim kiseonikom u rastvoru, najverovatnije po elektrohemijjskom mehanizmu, što u suštini predstavlja aktivaciju. Naime, na pozitivnijim delovima halkopirita dešava se process redukcije kiseonika uz trošenje vodoničnih jona.

Katodna redukcija:



Anodna oksidacija:



Na negativnijim delovima halkopirita odigrava se rastvaranje halkopirita uz stvaranje jona bakra, gvožđa i sumpora ili sulfata [3, 4, 7]. Anodna i katodna mesta na halkopiritnoj površini predstavljaju galvanske spregove. Nagrađeni spregovi doprinose rastvaranju halkopirita, i što ih je više, po-

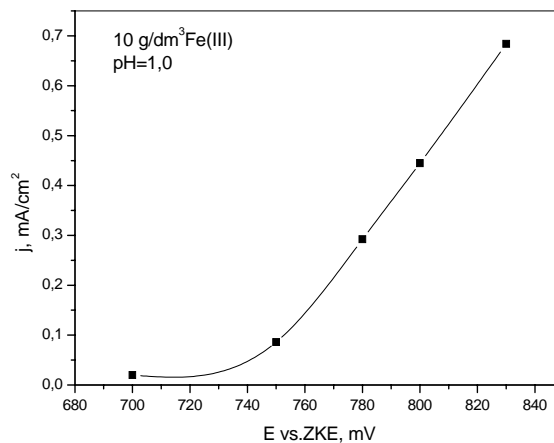
vršina postaje aktivnija i podložnija oksidaciji. To je i glavni razlog zašto se polarizacijom halkopirita, koji je stajao u rastvoru sumporne kiseline, dobijaju veće struje od struja koje su registrovane pri polarizaciji ovog minerala odmah po uranjanju u elektrolit.

Vremenom, ako nije zastupljeno intenzivno mešanje, u prielektrodnom sloju dolazi do lokalnog smanjenja kiselosti usled odvijanja reakcije (4). To može da dovode do taloženja hidroksida, prvenstveno gvožđa, zbog malog proizvoda rastvorljivosti, na površini halkopirita. Zbog toga, najverovatnije se dobijaju manje gustine struja u toku polarizacije halkopirita koji je stajao 6h u rastvoru, u odnosu na struje dobijene pri kraćem vremenu stajanja (2h), jer se može na površini elektrode nagraditi deblji sloj pasivirajućih produkata. Dužim vremenom stajanja (15h) (Slika 3, kriva c) halkopirit se jače pasivira usled građenja debljeg sloja oksidacionih produkata, prvenstveno hidroksida gvožđa. To dovodi do još većeg smanjenja gustine struje.

Takvo ponašanje halkopirita može se koristiti za objašnjenja pojava koje se dešavaju pri eksperimentima luženja halkopiritne rude u kolonama i na gomili. Pri tom luženju, u izlaznim rastvorima dobijaju se uglavnom niske koncentracije bakra [19]. Sve ovo ukazuje da dugotrajni kontakt halkopirita i lužnog rastvora može da dovede do pasivacije tog minerala, što utiče da se halkopirit slabije rastvara.

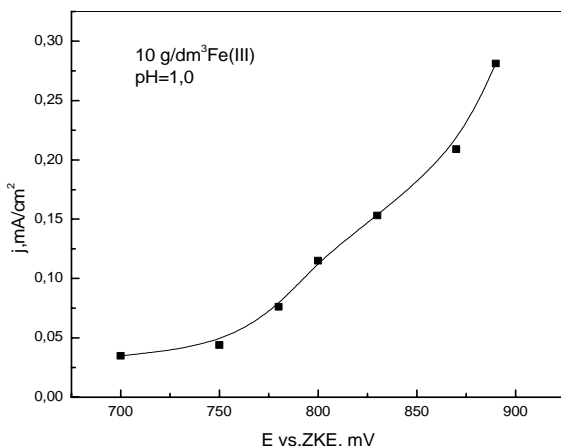
3.2. Uticaj koncentracije gvožđe(III) jona i hlorida

Hronoampermetrijska ispitivanja minerala halkopirita na različitim potencijalima pri koncentraciji $10 \text{ g/dm}^3 \text{ Fe(III)}$ u rastvoru sumporne kiseline ($pH=1,0$) su vršena u rastvorima gvožđe(III) sulfata i u rastvorima gvožđe (III) hlorida.



Slika 5. Zavisnost gustine struje, dobijene nakon 120 s polarizacije halkopirita, od potencijala u rastvoru H_2SO_4 ($pH=1,0$) koji sadrži $10 \text{ g/dm}^3 \text{ Fe(III)}$ sulfata

Na slici 5 prikazana je zavisnost gustine struje, dobijene nakon 120 s polarizacije halkopirita, od potencijala u rastvoru H_2SO_4 ($\text{pH}=1,0$) koji sadrži 10 g/dm^3 Fe(III) sulfata, a na slici 6 prikazana je zavisnost gustine struje, dobijene nakon 120 s polarizacije halkopirita u rastvoru gvožđe(III)-hlorida ($\text{pH}=1,0$).



Slika 6. Zavisnost gustine struje, dobijene nakon 120 s polarizacije, od potencijala u rastvoru H_2SO_4 ($\text{pH}=1,0$) koji sadrži 10 g/dm^3 Fe(III)

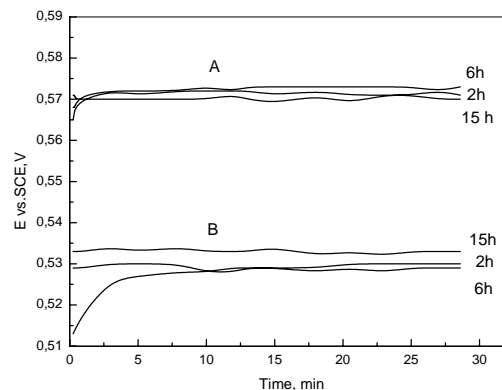
Sa slike 5 se uočava da vrednost gustine struje počinje da raste od potencijala čija je vrednost oko 730 mV, što nam govori da bi halkopirit pri pozitivnijim potencijalima trebao brže da se rastvara (ekstrapolacijom linearnog dela krive j - E do $j=0$, dobija se $E \sim 738 \text{ mV vs. ZKE}$). I sa slike 6 se vidi da halkopirit na višim potencijalima od 750 mV vs. ZKE se lakše oksidiše (ekstrapolacijom linearnog dela krive j - E do $j=0$, dobija se $E \sim 730 \text{ mV vs. ZKE}$).

Parker i dr., [2] su opazili u oblasti potencijala 0,2–0,6V vs. ZKE, vrlo male gustine struja, usled obrazovanja pasivnog filma (polisulfida deficitarnim metalom) koji je poluprovodnik. Na potencijalima većim od 0,6 V vs. ZKE, struja je brzo rasla sa porastom potencijala i glavni oksidacioni produkti su bili Fe^{3+} , Cu^{2+} i SO_4^{2-} . Takođe su opazili da je redoks par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ mnogo manje reverzibilan pri koroziji halkopirita nego $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$.

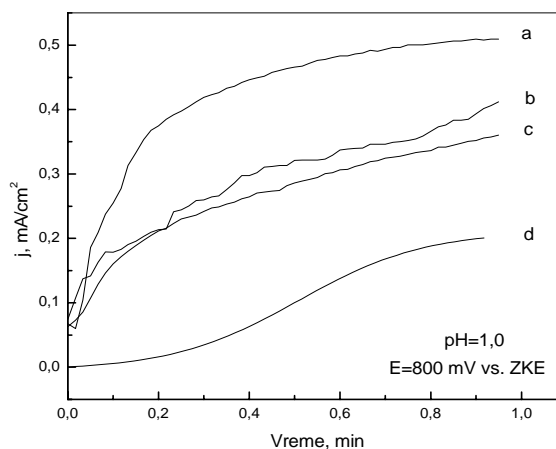
McMillan i dr., [20] su ispitivali anodno rastvaranje halkopirita u $0,3 \text{ mol/dm}^3$ H_2SO_4 i u $0,3 \text{ mol/dm}^3$ HCl u oblasti potencijala 0,2–0,6V vs. ZKE i našli slične rezultate kao što i je prikazao Parker (1981).

Halkopiritna elektroda je potapana u rastvor gvožđe(III) sulfata i gvožđe(III) hlorida i držana 6h i 15h, a zatim je nakon ispiranja sa sumpornom kiselinom, polarizovana na potencijalu od 800 mV.

U zadnjih pola sata stajanja u rastvorima Fe(III) , meren je potencijal otvorenog kola (Slika 7). Sa slike 7 se vidi da halkopirit ima viši potencijal u rastvorima gvožđe(III) hlorida, što ukazuje da se na površini tog minerala, u toku stajanja u tom rastvoru, formirao sloj koji ima pozitivniji potencijal od sloja produkata koji se grade stajanjem halkopirita u rastvoru gvožđe(III) sulfata.



Slika 7. Zavisnost elektrodnog potencijala od vremena stajanja halkopiritne elektrode u rastvoru 10 g/dm^3 Fe(III) ($\text{pH}=1,0$) (A- rastvor FeCl_3 , B- rastvor $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)



Slika 8. Zavisnost gustine struje, dobijene nakon 60 s polarizacije halkopirita, od vremena kontakta halkopirita i rastvora gvožđe(III)-sulfata za a) 6 h, b) 15 h i gvožđe(III)-hlorida za: c) 6 h, d) 15 h. Uslovi: ($\text{pH}=1,0$; $E=800 \text{ mV vs. ZKE}$)

Sa hronoamperometrijskih krivih (Slika 8) vidi se da su gustine struja manje u rastvorima gvožđe(III) hlorida, a takođe, manje su i gustine struja dobijene polarizacijom halkopirita u rastvoru u kome je elektroda stajala duže vremena - 15h. Takođe, se primećuje da struje rastu sa vremenom, naročito u početnom periodu, a da se sa daljim porastom vremena, trend rasta gustina struje dosta

smanjuje. Ovo ukazuje da je ovaj mineral, nakon stajanja u rastvorima Fe(III) jona, aktivniji u sulfatnoj sredini. Slične rezultate je našao i Mikhlín et al., [15] koji je elektrodu od halkopirita, pre polarizacije držao 1h u rastvorima 1M HCl + 0,4 M FeCl₃ i 0,5 M H₂SO₄ + 0,2 M Fe₂(SO₄)₃ na temperaturi od 50°C. Na cikličnim voltamogramima, tako tretirane CuFeS₂ elektrode je uočio veći anodni pik, u slučaju kada je elektroda tretirana u sulfatnoj sredini, od anodnog pika koji je dobijen nakon tretmana u hloridnoj sredini. Već je diskutovano da se halkopirit u sredini koja sadrži oksidantse, kao što je Fe(III) jon može aktivirati zbog građenja galvanskih spregova.

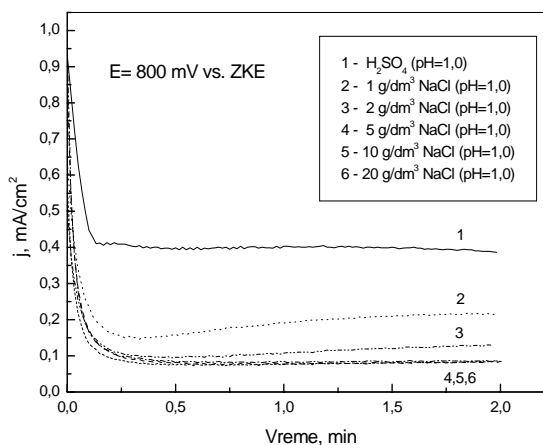
Porast struja, u toku polarizacije (Slika 8), ukazuje da je halkopirit podložan oksidaciji jer je površina tog minerala bila izložena dejstvu oksidanasa. Ali, kriva koja predstavlja zavisnost gustine struje od vremena, u slučaju kada je halkopirit stajao 15h u FeCl₃ rastvoru, pokazuje da je struja u početku vrlo mala. To pokazuje da je halkopiritna površina pasivirana, i da se sa daljom polarizacijom, nagrađeni sloj razgrađuje. Poznato je da se na višim potencijalima, pasivni sloj na halkopiritu nestabilan [18]. Smanjenje trenda rasta gustina struja, koje je uočeno u svim slučajevima, ukazuje da se halkopirit približava uslovima ravnomernog rastvaranja. I drugi autori su našli da u rastvoru Fe(III) hlorida halkopirit može da se pasivira [20, 21]. Antonijević et al. [22] je našao da se halkopirit u kiselom rastvoru hroma(VI) jako pasivira u prisustvu hloridnih jona. Naime, u tom radu je nađeno da niske koncentracije hlorida (0,014 – 0,056 M Cl⁻) nemaju veliki uticaj na stepen oksidacije halkopirita, čak ga malo i povećavaju, ali, da veće koncentracije Cl⁻ jona, imaju pasivatorsko dejstvo, tako da pri koncentraciji od 0,395 M Cl⁻, stepen oksidacije halkopirita je manji od 2%.

Rezultati prikazani na slici 8 ukazuju da bi halkopirit efikasnije trebao da se rastvara u rastvorima gvožđe(III) sulfata, ali eksperimentalni rezultati dobijeni luženjem [23] pokazuju da nema velike razlike u koncentracijama bakra u rastvoru bez obzira kojim se agensom halkopirit luži – hloridnim ili sulfatnim, i da je u oba slučaja koncentracija bakra veća od koncentracije bakra koja je nađena pri luženju halkopirita rastvorom sumporne kiseline. U dosadašnjim rezultatima koji su prikazani od drugih autora, bolje rastvaranje halkopirita je u hloridnoj sredini. Majima et al., [24] je našao da se kristal halkopirita brže luži u 0,2 M HCl + 1,0 M FeCl₃ rastvoru nego što se to postiže u 0,2 M H₂SO₄ + 0,5 M Fe₂(SO₄)₃ rastvoru. Slične rezultate su dobili i drugi autori [4,8,25]. Prilikom luženja

halkopirita rastvorom gvožđe(III) hlorida nađeni su i različiti redovi u odnosu na koncentraciju gvožđe(III) hlorida : 0.3(Dutrizac[26]), 0.5(Majima et al. [24]), 0.8(Dutrizac[26]), 1.0(Jain et al. [27]). Ovo ukazuje da koncentracija gvožđe(III) hlorida odnosno hloridnih jona može imati mali uticaj na brzinu rastvaranja halkopirita(n=0.3), ali koncentracija tog reagensa može imati i značajan uticaj na brzinu rastvaranja CuFeS₂ (n=1.0). Ovo neslaganje, govori da je rastvaranje halkopirita jos nedovoljno izučeno.

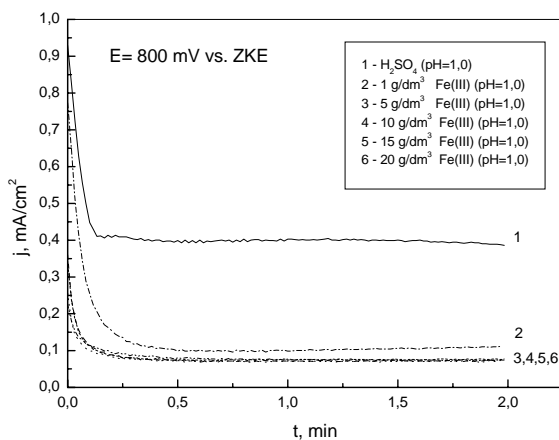
Ali ima i tvrdjenja da hloridni joni nemaju uticaj na oksidaciju halkopirita. Yin et al., [28] je anodno oksidovao halkopirit u rastvorima 1M HCl koja je bila zasićena azotom ili vazduhom. Našao je da se halkopirit intezivnije rastvara u rastvoru HCl zasićenim azotom, kada se taj mineral duže drži u tom rastvoru, a da se najmanje rastvara, kada je rastvor hlorovodonične kiseline zasićen vazduhom. Zaključio je da se halkopirit pasivira u rastvoru HCl u prisustvu kiseonika, a povećanje brzine rastvaranja halkopirita, tumačio je povećanjem reakcione površine. Smatra da hloridni joni nemaju značajan uticaj na proces rastvaranja halkopirita jer je termodinamički nepovoljnije građenje CuCl₂⁻ jona u toku oksidacije halkopirita. Havlik et al., [29] je našao brzina luženja halkopirita gvožđe(III) hloridom ne menja se sa promenom koncentracije HCl, odnosno hloridnih jona, što se donekle podudara sa Yin's tvrdnjom.

Sledi da hloridni joni mogu izazivati i aktivaciju i pasivaciju ovog minerala, a u nekim slučajevima nemaju uticaj na rastvaranje halkopirita. Zbog toga su u ovom radu vršena elektrohemijaska ispitivanja gde je nađen pasivirajući efekat hloridnih jona na brzinu rastvaranja halkopirita (Slika 9) Na toj slici prikazane su zavisnosti struja-vreme za različite koncentracije hloridnih jona.



Slika 9. Hronoamperimetrijske krive halkopirita u rastvorima natrijum hlorida na potencijalu 800mV

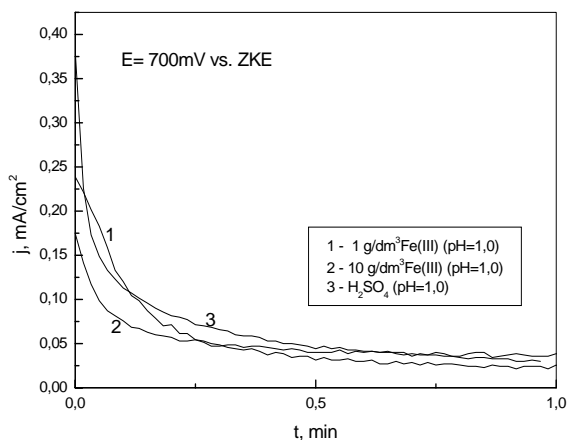
Sa slike 9 se vidi da su sve gustine struja manje od gustine struja dobijenih pri polarizaciji halkopirita u rastvoru sumporne kiseline koji nije sadržavao hloridne jone. Sve dobijene krive imaju sličan oblik. U početku se javlja naglo smanjenje gustina struje, a u daljem periodu struja se mnogo ne menja. Ovako ponašanje halkopiritne elektrode može se tumačiti građenjem pasivnog sloja na površini tog minerala. Pošto se polarizacija izvodi na 800 mV vs. ZKE, onda se javlja nagla oksidacija halkopirita uz oslobađanje jona gvožđa i bakra, i uz stvaranje pasivnog filma koji se može predstaviti kao sulfidni sloj deficitaran gvođem [2]. Radi poređenja, urađena je polarizacija halkopirita u rastvoru gvožđe(III) hlorida različite koncentracije (pH=1,0) na potencijalu od 800 mV (slika 10). Sa te slike se vidi da za sve koncentracije gvožđe(III) hlorida se dobijaju manje gustine struja od gustine struje koja je zabeležena pri polarizaciji CuFeS_2 u rastvoru sumporne kiseline. Ovaj nalaz, upotpunjen sa slikom 9, ukazuje da se hloridi ponašaju kao pasivatori halkopirita na potencijalu od 800 mV.



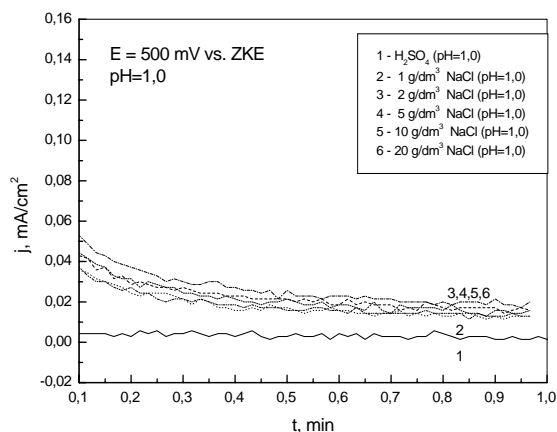
Slika 10. Hronoamperometrijske krive halkopirita u rastvorima gvožđe(III)-hloridn (pH=1,0), na potencijalu 800 mV vs.ZKE

Na nižim potencijalima (700 mV i 500 mV) (slike 11 i 12) situacija je drugačija. Antonijević and Bogdanović [19] su našli prilikom polarizacije halkopirita u rastvoru sumporne kiseline (pH=1,0) male gustine struja na potencijalima ≥ 700 mV (vrednosti gustina struje ukazivale su da se halkopirit nalazi u pasivnom stanju), a sa slike 11 se vidi da se dobijaju male vrednosti za gustine struja kada se halkopirit polarizuje na 700 mV u rastvorima gvožđe(III) hlorida na pH =1,0. Ovako dobijene slične vrednosti za gustine struja ukazuju da hloridni joni nemaju veliki uticaj na rastvaranje halko-

pirita na 700 mV. Eksperimenti su izvedeni i na potencijau od 500 mV (slika 12). Polarizovan je halkopirit u rastvorima natrijum hlorida na pH=1,0, pri čemu su gustine struja dobijene polarizacijom halkopirita u rastvorima NaCl bile neznatno veće od gustine struje koja je registrovana u rastvoru sumporne kiseline. Može se reći da na tom potencijalu hloridni joni se ponašaju kao jako slabi aktivatori, za razliku od potencijala od 800 mV, gde se ti joni ponašaju kao pasivatori.



Slika 11. Hronoamperometrijske krive halkopirita u rastvorima gvožđe(III)hlorida (pH=1,0), na potencijalu 700 mV vs.ZKE



Slika 12. Hronoamperometrijske krive halkopirita u rastvorima natrijum hlorida na potencijalu 500 mV

U radu [30] je nađeno da se prilikom luženja halkopiritne rude gvožđe(III) sulfatom dobijaju slične vrednosti za koncentracije bakra(II) u izlaznim lužnim rastvorima, kao u slučaju kada se ova ruda luži gvožđe(III) hloridom, što ukazuje da hloridi, u ovim uslovima, nemaju uticaj na brzinu rastvaranja halkopirita. Može se prihvatiti Yin's (1995) tvrdnja da hloridi nemaju uticaj, ali rezultati

sa slika 8 i 9 to opovrgavaju. Na nižim potencijalima hloridi imaju mali uticaj na brzinu rastvaranja ispitivanog minerala, pa nije začuđujuće što se dobijaju slične koncentracije bakra(II) u lužnim rastvorima bez obzira koji se reagens koristi – gvožđe(III) sulfat iligvožđe(III) hlorid.

U ovom radu su sva elektrohemijaska ispitivanja rađena sa halkopiritom koji je imao poliranu površinu pri čemu formirani pasivni sloj je mogao da bude stvaran na celokupnoj površini halkopirita. Nađeno je da na poliranom halkopiritu se dobijaju niže struje rastvaranja [28]. Ali, u realnim uslovima, halkopirit nema uniformnu površinu, što može jako da se odražava na ponašanje tog minerala, a takođe, i da dovede do prividnog neslaganja elektrohemijaskih i hemijskih studija o ponašanju halkopirita. U toku luženja, na jednim delovima halkopirita se može stvarati pasivan sloj koji može biti u kontaktu sa halkopiritom na kome nema pasivnog sloja. To će stvarati galvanske spregove u kojima je deo halkopirita sa pasivnim slojem pozitivniji i na kome će se odigravati procesi redukcije oksidacionih sredstava, a delovi halkopirita koji ne poseduju pasivan sloj će se rastvarati jer će imati negativniji potencijal. Pored ovoga, na halkopiritu će se stvarati i pasivni slojevi različite debljine jer su reakcije heterogene i ne odvijaju se istom brzinom, pa će i u tom slučaju se formirati galvanski spregovi u kojima je deo halkopirita sa manjom debljinom pasivnog sloja anodniji od onih delova tog minerala koji su prekrivenim debljim pasivnim slojem. Iz ovoga sledi da, nepotpuna pasivacija halkopirita može da dovodi do različite brzine rastvaranja halkopirita jer se ne stvaraju galvanski speгови ravnomerno po površini tog minerala. Ovo je verovatno i glavni razlog zašto se dobijaju različiti reakcioni redovi u odnosu na koncentraciju gvožđe(III) hlorida.

ZAKLJUČAK

Na osnovu eksperimentalnih podataka može se zaključiti sledeće:

1. Hronoamperometrijskim ispitivanjima je utvrđeno da u oblasti potencijala od 500 do 700 mV vs. ZKE halkopirit se u rastvoru H_2SO_4 (pH=1,0) neznatno rastvara. Intenzivnije razlaganje halkopirita počinje pri potencijalima većim od 700 mV.
2. Na višim potencijalima (800mV vs.ZKE) sa povećanjem pH vrednosti kiseline(0,5 – 2,5) raste i brzina anodne oksidacije halkopirita u sumpornoj kiselini. Daljim povećanjem pH dolazi do smanjenja brzine anodne oksidacije halkopirita.
3. U rastvorima gvožđe(III) sulfata i gvožđe(III) hlorida, koncentracije 10 g/dm^3 (pH=1,0) halkopirit se aktivnije rastvara na potencijalima većim od 730 mV i 740 mV vs.ZKE, respektivno.
4. Hronoamperometrijskim merenjima nađeno je da se halkopirit aktivira u rastvoru sumporne kiseline(pH=1,0) ako je stoji u tom rastvoru 2h, a sa dužim vremenom stajanja (6h i 15h) gustine struje se smanjuju jer se površina tog minerala pokriva produktima.
5. Elektrohemijaskim merenjima je utvrđeno da nakon stajanja halkopirita u rastvorima gvožđe(III) hlorida i gvožđe(III) sulfata, aktivniji postaje halkopirit koji je stajao u rastvoru gvožđe(III) sulfata.
6. Hloridni joni na višim potencijalima (800 mV vs. SCE) se ponašaju kao pasivatori halkopirita, a na nižim potencijalima (500 –700 mV vs. ZKE) malo utiču na rastvaranje halkopirita.

Zahvalnost

Autori se zahvaljuju Ministarstvu za nauku i zaštitu životne sredine Srbije za finansiranje ovog radu u okviru projekta 142 012.

LITERATURA

- [1] Biegler, T., Swift, D. A., Anodic electrochemistry of chalcopyrite. Journal of Applied Electrochemistry 9 (1979) 545–554.
- [2] Parker, A. J., Paul, R. L. and Power, G. P., Electrochemistry of the oxidative leaching of copper from chalcopyrite. Journal of Electroanalytical Chemistry 118 (1981) 305–316.
- [3] Gomez, C., Figueroa, M., Munoz, J., Blazquez, M. L., Ballester, A., Electrochemistry of chalcopyrite. Hydrometallurgy 43 (1996) 331–344.
- [4] Lu, Z. Y., Jeffrey, M. I. and Lawson, F., An electrochemical study of the effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. Hydrometallurgy 56 (2000) 145–155.
- [5] Lazaro, I., Martinez-Medina, N., Rodriguez, I., Arce, E.,Gonzales, I., Hydrometallurgy 38(1995) 277-287.
- [6] Elsherief, A.E., Minerals Engineering 15 (2002), 215-223.
- [7] Munoz. P.B., Miller.J. D.,Wadsworth.M.E., Reaction mechanism for the acid ferric leaching of chalcopyrite. Metallurgical Transactions B 10 (1979) 149-158.

- [8] Dutrizac, J.E., The dissolution of chalcopyrite in ferric sulfate and ferric chloride media. *Metallurgical Transactions* 12B (1981) 371-378.
- [9] Mateos, F. B., Perez, I. P., Mora, F. C., The passivation of chalcopyrite subjected to ferric sulfate leaching and its reactivation with metal sulfides. *Hydrometallurgy* 19 (1987)159-167.
- [10] Hackl, R.P., Dreisinger, D. B., Peters,E., King, J. A., Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulphate media. *Hydrometallurgy* 39 (1995) 25-48
- [11] Klauber, C., Parker, A., Bronswijk, W., Watling, H., Sulphur speciation of leached chalcopyrite surfaces as determined by X-ray photoelectron spectroscopy. *International Journal of Mineral Processing* 62(2001) 65–94.
- [12] Gantayat, B. P., Rath, P. C., Paramguru, R. K. and Rao, S. B., Galvanic interaction between chalcopyrite and manganese dioxide in sulfuric acid medium, *Metallurgical and Materials Transactions B*: 31B (2000) 55-61.
- [13] Devi, N. B., Madhuchhanda.M., Srinivasa Rao.K., Rath. P. C., and Paramguru.R.K., Oxidation of chalcopyrite in the presence of manganese dioxide in hydrochloric acid medium. *Hydrometallurgy* 57 (2000) 57-76.
- [14] Hiroyoshi, N., Kuroiwa, S., Miki, H., Tsunekawa, M. and Hirajima ,T., Synergistic effect of cupric and ferrous ions on active-passive behavior in anodic dissolution of chalcopyrite in sulfuric acid solutions, *Hydrometallurgy* 74 (2004) 103-116.
- [15] Mikhlin, Y. L., Tomashevich, Y. V., Asanov, I. P., Okotrub, A. V., Varnek, V. A. and Vyalikh, D. V., Spectroscopic and electrochemical characterization of the surface layers of chalcopyrite (CuFeS₂) reacted in acidic solutions, *Applied Surface Science* 225(2004) 395-409.
- [16] Farquhar, M., Wincott, P. L., Wogelius, R. A. and Vaughan, D. J., Electrochemical oxidation of the chalcopyrite surface: an XPS and AFM study in solution at pH 4, *Applied Surface Science* 218 (2003) 34-43.
- [17] Antonijević, M. M., Stamenković, A., Bogdanović, G. D., Šerbula, S. M. i Milić, S. M., Senzorske osobine halkopirita, *Zaštita materijala* 48 (2007) 19-29.
- [18] Warren, G. W., Wadsworth, M. E., El-Raghy, S. H., Passive and transepassive anodic behaviour of chalcopyrite in acid solutions.*Metallurgical Transactions B* 13(1982) 571- 579.
- [19] Antonijević, M. M. and Bogdanović, G. D., Investigation of chalcopirytic ore leaching in acidic solutions, *Hydrometallurgy* 73(2004) 245-256
- [20] Ammou-Chokroum, M., Steinmetz, D., Malve, A. An electrochemical study of chalcopyrite oxidation in acidic chloride medium. *Fr. Bulletin de Mineralogie*, 101(1)(1978) 26-43.
- [21] Paramguru, R. K., Studies on initial dissolution kinetics from polarization data: Part IV: Chalcopyrite in ferric chloride. *Transactions of the Indian Institute of Metals* 48(1) (1995)43-48.
- [22] Antonijević, M. M., Jankovic, Z., Dimitrijevic, M., Investigation of the kinetics of chalcopyrite oxidation by potassium dichromate, *Hydrometallurgy* 35 (1994)187-201.
- [23] Bogdanović, G. D., Antonijević, M. M., Šerbula, S. M. and Milić, S. M., Dissolution of chalcopyrite in iron(III) sulphate and iron(III) chloride solutions, 37th IOC on Mining and Metallurgy, 3-6 October 2005, Bor Lake, Serbia (2005) 487-492.
- [24] Majima, H., Awakura, Y., Hirato, T. and Tanaka, T., The leaching of chalcopyrite in ferric chloride and ferric sulfate solutions, *Canadian Metallurgical Quarterly* 24(1985)283-291.
- [25] Palmer, B. R.; Nebo, C. O.; Rau, M. F.; Fuerstenau, M. C. Rate phenomena involved in the dissolution of chalcopyrite in chloride-bearing lixivants. *Metallurgical Transactions B*(1981) *Process Metallurgy* 12B(3), 595-601.
- [26] Dutrizac, J.E., The kinetics of dissolution of chalcopyrite in ferric ion media. *Metallurgical Transactions* 9B(1978) 431-439.
- [27] Jain, N. K.; Sharma, J. M.; Kumar, D., A kinetic study on ferric chloride leaching of Khetri chalcopyrite concentrate. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 46(5)(1993) 323-325.
- [28] Yin, Q., Kelsall, G.H., Vaughan, D.J., and England, K.E.R., Atmospheric and electrochemical oxidation of the surface of chalcopyrite(CuFeS₂), *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(1995) 1091-1100.
- [29] Havlik, T., Skrobjan, M., Balaz, P., Kammel, R., Leachin of chalcopyrite concentrate with ferric chloride, *Int.J.Miner. Process.* 43(1995)61-72.
- [30] Bogdanović,G.D., Ponašanje minerala halkopirita – luženje i elektrohemijsko tretiranje u rastvorima sumporne kiseline, *Doktorska disertacija, Tehnički fakultet u Boru*, 2005.

ABSTRACT**ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF CHALCOPYRITE
IN SULPHURIC ACID SOLUTIONS**

This work presents the investigations of electrochemical behaviour of chalcopyrite mineral from the Bor deposit were also carried out in sulphuric acid solutions by recording of chronoamperometric curves at various potentials as well as measurement of open circuit potential. The influence of pH value, concentrations of iron(III)-sulphate, iron(III)-chloride and sodium chloride on anodic dissolution of chalcopyrite was investigated. Time effect of chalcopyrite keeping in sulphuric acid solutions, iron(III)-sulphate and iron(III)-chloride was investigated on this mineral reactivity. It was found out that chalcopyrite is in passive state at lower potentials (500 – 700 mV vs SCE) in solutions with pH=1.0, and that it dissolves more active in those solutions at potentials higher than 770 mV. At higher potentials (800 mV vs SCE) with increase of pH (0.5 – 2.5) chalcopyrite dissolution rate is increased, but with further increase of acidity, this mineral reactivity is decreased. In solutions of iron(III)-sulphate and iron(III)-chloride, concentration of 10 g/dm³ (pH=1.0), chalcopyrite is in passive state at potentials lower than 730 mV and 740 mV vs SCE, respectively. Chronoamperometric measurements have showed that in solutions of NaCl (1 – 20 g/dm³) (pH=1.0) at potential of 800 mV, chalcopyrite is much less dissolved than in solutions without content of chloride ions. Besides that, it was found out that chalcopyrite is activated in sulphuric acid solutions (pH=1.0) if it is kept in this solutions for 2h, and with longer keeping time (6h and 15h) chalcopyrite reactivity is decreased due to covering of this mineral surface with oxidation products. Also, it was found out that upon keeping of chalcopyrite in solutions of iron(III)-sulphate and iron(III)-chloride, more active is chalcopyrite kept in solution of iron(III)-sulphate.

Key words: *chalcopyrite, electrochemistry, sulphuric acid*