

# SKŁAD ZIARNOWY ŁUPKA MIEDZIONOŚNEGO W WYNIKU ROZDRABNIANIA CHEMICZNEGO

Karolina POLESIAK, Przemysław B. KOWALCZUK

Politechnika Wrocławska, przemyslaw.kowalczyk@pwr.edu.pl

---

## STRESZCZENIE

W pracy zbadano wpływ mielenia chemicznego na skład ziarnowy łupka miedzionośnego pochodzącego z rejonu Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego, eksploatowanego przez KGHM Polska Miedź S.A. W pierwszej kolejności przeprowadzono mielenie mechaniczne nadawy w laboratoryjnym młynku kulowym, a następnie mielenie chemiczne w obecności kwasu solnego, siarkowego(VI) i azotowego(V) o stężeniach 2 i 3 M. Wykazano, że mielenie chemiczne powoduje minimalne rozdrobnienia łupka miedzionośnego w porównaniu do mielenia mechanicznego, a zastosowane kwasy prowadzą do otrzymania produktów o podobnym składzie ziarnowym.

---

## WPROWADZENIE

W procesie przetwórczym od surowej kopaliny do produktu końcowego bogatego w użyteczny składnik, występuje szereg czynności mechanicznych i technologicznych decydujących o jej przydatności i atrakcyjności przemysłowej. W procesach przerobczych podstawową operacją wykonywaną na surowej kopalinie jest rozdrabnianie. Celem rozdrabniania jest zmniejszenie wielkości ziarn oraz uwolnienie składników użytecznych od skały płonnej (Drzymała, 2009). Rozdrobniony materiał zostaje poddany procesom klasyfikacji, a następnie wzbogacania. Materiał może zostać rozdrobniony na drodze mechanicznej lub chemicznej. W rozdrabnianiu chemicznym następuje zmiana wielkości ziarn oraz składu chemicznego rozdzielanych składników. W zależności od zapotrzebowania rozdrobniony materiał o odpowiednim uziarnieniu można wykorzystać w dalszych procesach przerobczych, hutach, elektrowniach i innych zakładach przemysłowych.

Wzbogacenie rud miedzi z rejonu Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (LGOM) uzależnione jest od składu litologicznego. Z uwagi na różnice w budowie mineralogicznej skał, okruszcowaniu, a także wielkości wyprysnięć minerałów miedzi, poszczególne frakcje litologiczne charakteryzują się różnym stopniem wzbogacania (Krawczykowska, 2007; Wieniewski i in., 2010). Ruda piaskowcowa jest najłatwiej wzbogacana. Związane jest to z gromadzeniem się minerałów kruszcowych w spoiwie piaskowca, które uwalniane są podczas mielenia. Pozbawiona jest one niemalże substancji organicznej oraz drobnych wyprysnięć. Największy jej udział stanowią ziarna kwarcu, a w nieco mniejszym stopniu minerały spoiwa ilasto-węglanowego (Zarudzka, 2010). Ruda łupkowa jest najtrudniej wzbogacalna, gdyż zawartość drobnych wyprysnięć minerałów miedzi, a także ilość składników ilasto-organicznych jest największa (Zarudzka, 2010).

Mielenie zaliczane jest do podstawowych operacji technologicznych. Decyduje o przygotowaniu materiału do flotacji, a na jej przebieg wpływa skład litologiczny i ziarnowy nadawy. Mielenie mechaniczne prowadzone jest w młynach kulowych i/lub prętowych do odpowiedniego rozdrobnienia materiału poniżej 0,3 mm. W przypadku mielenia chemicznego

mamy do czynienia z roztwarzaniem lub rozpuszczaniem skały płonnej (Drzymała 2009). Jest to metoda mniej rozpowszechniona, lecz jedna z perspektywicznych w przeróbce trudnych technologicznie surowców (Kocabağ i Smith, 1985; Iwasaki i Prasad, 1989; Łuszczkiewicz i Chmielewski, 2006). Dlatego w pracy tej zbadano wpływ kwasu siarkowego(VI), azotowego(V) i solnego na zmianę składu ziarnowego łupka miedziowego pochodzącego z rejonu LGOM.

## CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Badania dotyczące wpływu mielenia chemicznego na skład ziarnowy dokonano na materiale pochodzącym z rejonu Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (LGOM), eksploatowanym przez KGHM Polska Miedź S.A. Do badań użyto łupka z ZG/Rudna. Badany materiał zawierał 6,28% węgla organicznego oraz 9,86% miedzi (Bakalarz, 2012). Skład mineralogiczny łupka przedstawiono w tabeli 1. Największą zawartość stanowią minerały z grupy glinokrzemianów, dolomit oraz kwarc. Głównym minerałem siarczkowym w badanym materiale jest bornit (około 15%), natomiast w mniejszym stopniu chalkopiryt i galena. Pozostałymi minerałami stanowią kalcyt, apatyt i limonit.

Tabela 1  
Skład mineralogiczny frakcji łupkowej rudy miedzi użytej do badań (dane Bakalarz, 2012)

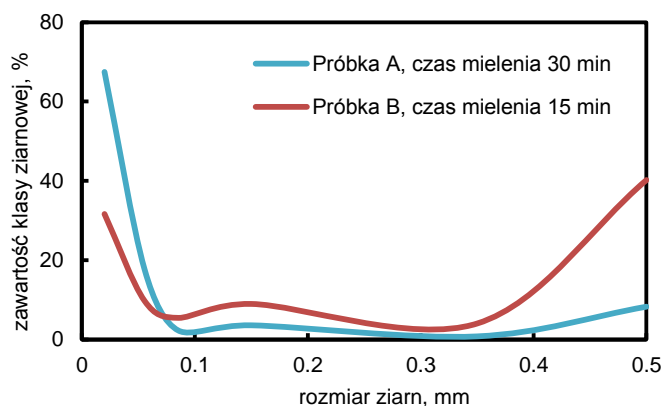
Minerał	Zawartość, %	Zawartość minerałów siarczkowych, %
Bornit	14,80	79,87
Kwarc	10,11	-
Dolomit	7,55	-
Skalenie	6,39	-
Piryt	1,82	9,82
Chalkopiryt	0,89	4,80
Galena	0,48	2,59
Kubanit	0,29	1,57
Sfaleryt	0,16	0,86
chalkozyn+digenit	0,06	0,32
Tennantyt	0,02	0,11
Kowelin	0,01	0,05
inne glinokrzemiany	49,34	-
pozostałe (gł. kalcyt, apatyt, limonit)	8,08	-

Badany materiał w pierwszej kolejności został rozdrobniony w kruszarce stożkowej i podzielony na dwie próbki A i B. W celu poznania składu ziarnowego badanego materiału, nadawy A i B poddano przesianiu ręcznemu na sucho na odpowiednie klasy ziarnowe 6,3-4,0, 4,0-2,0; 2,0-1,0; 1,0-0,5; 0,5-0,2; 0,2-0,1; 0,1-0,071, -0,071 mm. Następnie materiał poddano mieleniu na mokro (w obecności wody destylowanej) w młynie kulowym przez 30 minut (próba A) i 15 minut (próba B). W kolejnym etapie próbki A i B po mieleniu mechanicznym zostały poddane mieleniu chemicznemu w obecności kwasu solnego, siarkowego(VI) i azotowego(V) w czasie 30 min. W procesie mielenia chemicznego próbki materiału A zastosowano 2 M kwas, natomiast dla próbki B użyto kwasu o stężeniu 3 M. Zarówno po rozdrobnieniu mechanicznym jak i chemicznym materiał suszono w temperaturze 70 °C w celu

określenia wychodu masowego. Zmielony materiał został przesiany na mokro na klasy ziarnowe +0,5, 0,5-0,2, 0,2-0,1, 0,1-0,071, 0,071-0,04 i -0,04 mm

## OMÓWIENIE WYNIKÓW

Na podstawie otrzymanych wyników (rys. 1) można zauważyć, że czas mielenia mechanicznego istotnie wpływa na skład ziarnowy badanego materiału. Im dłuższy czas operacji, tym produkt jest bogatszy w bardzo drobne ziarna. Świadczy o tym skład ziarnowy nadawy A, której czas mielenia wynosił 30 min. W produkcie tym dominują ziarna frakcji poniżej 0,1 mm. W przypadku mielenia nadawy próbki B w czasie 15 min otrzymano materiał o wyraźnie większych rozmiarach ziaren. Im dłuższy jest czas mielenia, tym proces prowadzi do jak najdrobniejszego rozdrobnienia materiału, a co za tym idzie uwolnienia minerałów użytecznych.



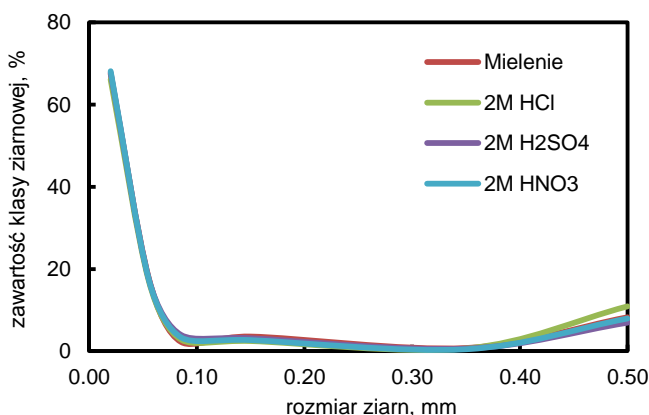
Rysunek 1.

Krzywe składu ziarnowego w formie histogramu dla próbki A po mieleniu mechanicznym i chemicznym

Na rysunku 2. przedstawiono wyniki badań mielenia mechanicznego i chemicznego nadawy A. W celu porównania wpływu różnych kwasów na proces mielenia chemicznego łupka, proces prowadzono w obecności trzech kwasów: kwasu solnego, kwasu siarkowego(VI) i kwasu azotowego(V) o stężeniu 2 M każdy. Na podstawie rys. 1. można zauważyć, że zawartość poszczególnych klas ziarnowych w produktach mielenia mechanicznego i chemicznego jest bardzo podobna niezależnie od zastosowanej metody rozdrabniania i kwasu nieorganicznego. Jedynie przy użyciu 2 M kwasu solnego zawartość ziaren o frakcji od 0,4 do 0,5 mm jest nieco większa niż w pozostałych produktach. Na rysunku 3. przedstawiono te same dane w formie skumulowanej. Można zauważyć, że rodzaj zastosowanego rozdrabniania nie wpływa w znaczącym stopniu na skład ziarnowy badanego materiału. Zarówno przy mieleniu mechanicznym jak i chemicznym  $d_{80}$  wynosi 0,06 mm. Podobnie jak na rys. 2. widoczna jest niewielka różnica w składzie ziarnowym łupka miedziowego po roztwarzaniu w 2 M kwasie solnym.

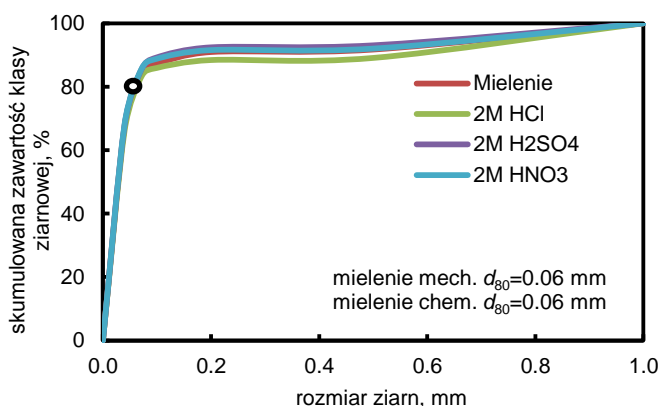
Na rysunku 4. przedstawiono krzywe składu ziarnowego produktów próby B po mieleniu chemicznym i mechanicznym. Skład ziarnowy badanego materiału po mieleniu mechanicznym i chemicznym nie różni się znacząco między sobą pomimo zastosowania wyższego stężenia kwasów nieorganicznych. Zawartość drobnych frakcji jest taka sama. Jedynie przy większych ziarnach widoczne są różnice. Materiał po mieleniu mechanicznym zawiera minimalnie więcej

ziaren frakcji 0,1-0,4 mm, natomiast znacznie mniej ziaren powyżej 0,4 mm od produktów po rozdrabnianiu chemicznym. Tak jak w przypadku mielenia chemicznego nadawy A, kwas siarkowy(VI) i azotowy(V) działają na materiał próbki B w identyczny sposób, a zawartość klas ziarnowych w produkcie jest taka sama. Przy zastosowaniu kwasu solnego zauważalna jest minimalna zmiana składu ziarnowego, zwłaszcza przy rozmiarze ziaren od 0,1 do 0,2 mm. Widoczne jest to również na skumulowanych krzywych składu ziarnowego (rys. 5). Pomimo zastosowania wyższego stężenia, skład ziarnowy badanego materiału po mieleniu chemicznym nie zmienił się w porównaniu do zawartości klas ziarnowych produktu po mieleniu mechanicznym. Podobny rezultat otrzymano przy mieleniu chemicznym materiału próby A przy stężeniu kwasów równym 2 M. Świadczy to o tym, że wzrost stężenia kwasów nieorganicznych nie przyczynia się do głębszego rozdrobnienia materiału. Ich skuteczność (wydajność) rozdrabniania badanego materiału jest bardzo mała. Może to wynikać z obojętności chemicznej struktury tworzącej materiał łupkowy. Prawdopodobnie jeszcze wyższe stężeniach, a także dłuższy czas mielenia chemicznego przyczyniłby się do lepszego rozdrobnienia materiału i uwolnienia minerałów użytecznych.



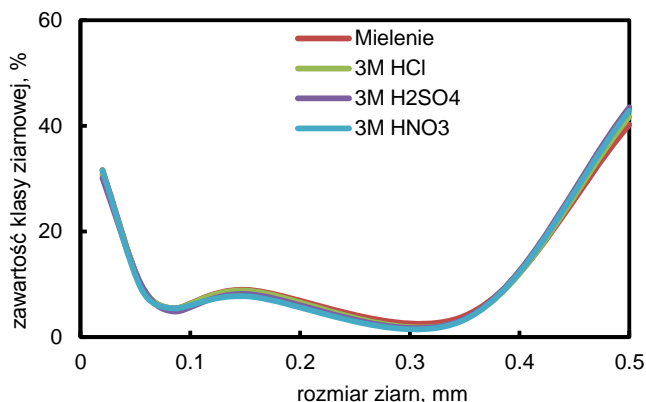
Rysunek 2.

Krzywe składu ziarnowego w formie histogramu dla próbki A po mieleniu mechanicznym i chemicznym



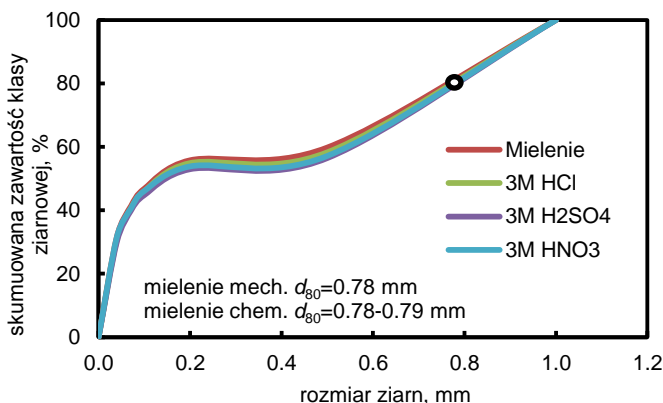
Rysunek 3.

Krzywe składu ziarnowego w formie skumulowanej dla próbki A po mieleniu mechanicznym i chemicznym



Rysunek 4.

Krzywe składu ziarnowego w formie skumulowanej dla próbki B po mieleniu mechanicznym i chemicznym



Rysunek 5.

Krzywe składu ziarnowego w formie skumulowanej dla próbki B po mieleniu mechanicznym i chemicznym

## PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Mielenie mechaniczne znacząco przyczyniło się do zmiany składu ziarnowego nadawy. W przypadku mielenia chemicznego produktów po rozdrabnianiu mechanicznym nie zauważa się zmian w składzie ziarnowym badanego materiału, niezależnie od użytego kwasu.

Mielenie chemiczne za pomocą kwasów solnego, siarkowego(VI) i azotowego(V) o stężeniach 2 i 3 M prowadzi do otrzymania produktów o podobnym składzie ziarnowym. Zawartość bardzo drobnych ziarn jest niemalże identyczna, badane materiały różnią się jedynie dla większych klas ziarnowych. Świadczy to o tym, że kwasy działają odmiennie na większe ziarna. Kwas siarkowy(VI) działa w identyczny sposób jak kwas azotowy(V). Skład ziarnowy produktów po rozdrabnianiu  $H_2SO_4$  i  $HNO_3$  jest niemal taki sam. Wskazuje to na podobne działanie tych związków na badany materiał przy tych samych stężeniach.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że mielenie chemiczne w obecności kwasów  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  i  $HNO_3$  o stężeniach 2 i 3 M nie powoduje zmian składu ziarnowego łupka miedzionośnego i jest mniej efektywne niż mielenie mechaniczne.

## PODZIĘKOWANIA

Praca powstała częściowo przy wsparciu finansowym Fundacji na rzecz Nauki Polskiej (stypendium START) oraz w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej nr S30 103.

## LITERATURA

- Bakalarz, A., 2012, *Zastosowanie odczynników apolarnych w procesie flotacji minerałów siarczkowych*, Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław.
- Drzymała, J., 2009, *Podstawy mineralurgii*, Wyd. 2, Ofic. Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Iwasaki, I., Prasad, M.S., 1976, *Processing techniques for difficult-to-treat ores by combining chemical metallurgy and mineral processing*, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 4(3-4), 241-276.
- Kocobag, D., Smith, M.R., 1985, *The effect of grinding media and galvanic interactions upon the flotation of sulphide minerals*, Complex Sulphides processing of Ores, Concentrates and By-Products, The Metallurgical Society, INC., San Diego 1985, pp. 55-77.
- Krawczykowska A., 2007, *Rozpoznawanie obrazów w identyfikacji typów rud i ich właściwości w produktach przeróbki rud miedzi*, Praca doktorska, Kraków.
- Luszczkiewicz, A., Chmielewski T., 2006, *Technologia chemicznej modyfikacji produktów pośrednich w układach flotacji siarczkowych rud miedzi*, Rudy i Metale Nieżelazne, 51(1), 2-10.
- Wieniewski, A., Skorupska, B., Smieszek, Z., Brodzik, P., Konieczny, A., 2010, *Implementation of fine-screening in preparation of KGHM Polska Miedź S.A. sandstone carbonate copper ore for flotation*, XXV International Mineral Processing Congress (IMPC) 2010, pp. 1385-1392.
- Zarudzka, E., 2010, *Wpływ kwaśnego ługowania rud siarczkowych na ich flotację*, Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław.