Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczuk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 39-42

ROZTWARZANIE ŁUPKA MIEDZIONOŚNEGO W KWASACH NIEORGANICZNYCH

Paweł RÓG, Jan DRZYMAŁA

Politechnika Wrocławska, jan.drzymala@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

Przeprowadzono badania roztwarzania łupka miedzionośnego w kwasie siarkowym, solnym i azotowym. Największy ubytek masy łupka zaobserwowano dla próbki traktowanej kwasem solnym. Z kolei największy stopień wyługowania miedzi z łupka zaobserwowano dla kwasu azotowego. Z przeprowadzonych badań wynika, że najlepszym kwasem do roztwarzania minerałów miedzi obecnych w łupkach pochodzących z Zakładów Górniczych Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (LGOM) (eksploatowanych przez KGHM Polska Miedź S.A.), gdy do ługowania stosuje się tylko kwas, jest kwas azotowy.

WPROWADZENIE

Występujące w złożach LGOM trzy, litologicznie różniące się frakcje, to jest piaskowcowa, węglanowa i łupkowa, które odznaczają się wyraźną różnicą w składzie chemicznym i mineralnym, zmuszają do stosowania coraz to różniejszych i bardziej skomplikowanych układów wzbogacania rudy LGOM-u (Łuszczkiewicz i Wieniewski, 2006). Zwłaszcza frakcja łupkowa stwarza największe problemy w procesach wzbogacania, a w swym składzie mineralogicznym posiada największą ilość miedzi. Stosunek procentowy ilości miedzi rudy łupkowej do węglanowej i piaskowcowej wynosi odpowiedni 17:6:5 (Chodyniecka i in., 1988). Jednym z rozwiązań może być przeróbka chemiczna rudy lub produktów jej wzbogacania, prowadząca do wyługowaniu składników użytecznych (Wills, 2006). Jako czynnik ługujący stosuje się roztwory wodne, między innymi, kwasów siarkowego, solnego, czy azotowego (Śmieszek, 2002).

Miedź może być ługowana ze wszystkich swoich minerałów. Jednakże najbardziej rozpowszechnione jest ługowanie minerałów tlenkowych. W przypadku minerałów siarczkowych, w procesie ługowania powstają różne produkty przejściowe, na przykład siarka elementarna, które blokują dostęp do powierzchni minerału czynnikom ługującym (Habashi, 1999). Na świecie w typowym procesie ługowania używa się kwasu siarkowego(VI). Proces ługowania kwasem siarkowym(VI) jest bardziej złożony niż w przypadku rud tlenkowych. Konieczna jest w roztworze obecność jonów żelaza(III), które pełnią rolę utleniacza. Literatura na temat ługowania rud siarczkowych kwasem solnym i azotowym jest również bogata (Habashi, 1999).

Celem tej pracy było zbadanie podatności na ługowanie kwasem siarkowym (H_2SO_4), solnym (HCl) oraz azotowym (HNO_3) łupka miedzionośnego. Podatność ta była charakteryzowana stopniem wyługowania miedzi oraz stopniem ubytku masy ługowanej próbki.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Próbka łupka pobrana została w Kopalni Lubin. Stopień wyługowania miedzi określano za pomocą miareczkowania mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu w obecności jodu. Ubytek

http://dx.doi.org/10.5277/lupek1407

masy ługowanej próbki określano grawimetrycznie. Stosowano stężony kwas azotowy (HNO_3), stężony kwas siarkowy (H_2SO_4) oraz solny (HCl).

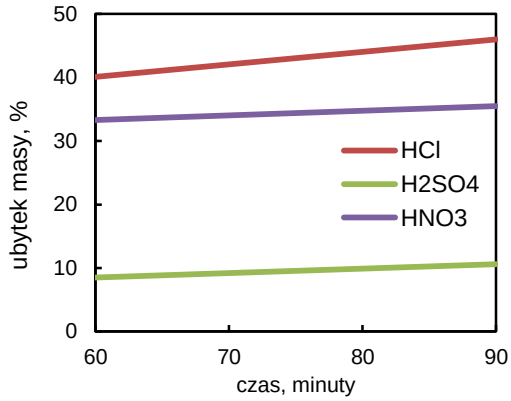
W przeprowadzonym doświadczeniu badano rudę łupkową w postaci mieszaniny wody, kwasu oraz łupka. Przygotowano dziewięć odpowiednich mieszanin. Trzy próbki ługowano kwasem solnym (HCl) przy różnych czasach ługowania (30, 60 i 90 min), kolejne trzy kwasem siarkowym (H_2SO_4), również w takich samych odstępach czasu, oraz kwasem azotowym (HNO_3) z zachowaniem takich samych czasów ługowania. Po procesie ługowania pobierano mieszaninę w ilości 50 cm^3 z każdej próbki. Następnie przesączano roztwory przez sączki i suszono celem zmierzenia masy suchej pozostałości. Był to końcowy produkt, który był podstawą do dalszych obliczeń. W trakcie obliczeń wyszły pewne błędy, które spowodowane mogły być, na przykład, niejednorodnością pobieranej próbki 50 cm^3 z roztworu zawierającego 200 cm^3 H_2O, 50 cm^3 kwasu oraz 50 g próbki. Wyniki te dotyczyły zwłaszcza czasów ługowania wynoszących 30 minut. Można przypuszczać, że w trakcie pobierania próbki łupek sedymentował, a nieprawidłowy charakter pobierania materiału skutkował pobieraniem roztworu o większej ilości części stałych. Wykazano, że największy ubytek masy w każdej próbce był po czasie ługowania wynoszącym 90 minut. Można stwierdzić, że istnieje wyraźna zależność pomiędzy czasem ługowania a procentowym stopniem ubytku masy.

WYNIKI ORAZ ICH DYSKUSJA

Ubytek masy dla 50 cm^3 zawiesiny łupka ługowanego kwasem solnym przedstawiono dla przykładu w tabeli 1., a dla trzech badanych kwasów na rys. 1.

Tabela 1.
Ubytek masy dla 50 cm^3 zawiesiny łupka ługowanego kwasem solnym

czas ługowania (min)	masa roztworu (g)	masa łupka (g)	masa suchej pozostałości (g)	ubytek masy (g)	ubytek masy (%)
60	57,46	9,3	5,5	3,8	40,1
90	57,46	9,3	5,0	4,3	46,0

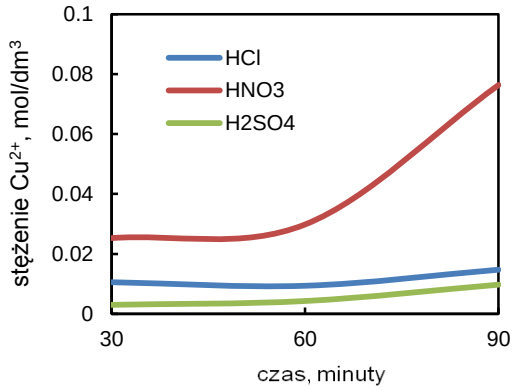


Rysunek 1.
Ubytek masy łupka w wyniku ługowania kwasem nieorganicznym

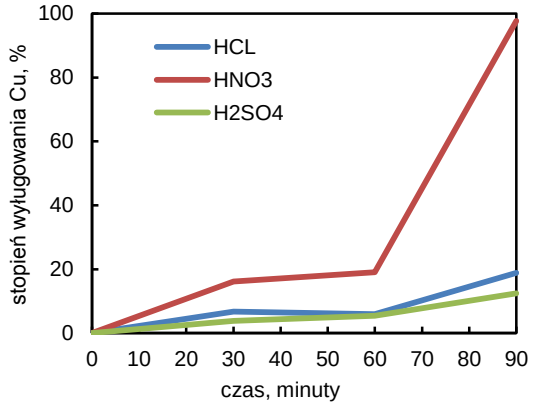
Z rysunku 1. wynika, że największy ubytek masy obserwuje się dla kompleksującego jony metali kwasu solnego, a najmniejszy dla kwasu siarkowego, który bez utleniaczy słabo roztwarza siarczki, a także wytwarza gips.

Wpływ rodzaju kwasu na zawartość miedzi w ługowanych roztworach (rys. 2) oraz na stopień wyługowania miedzi (zakładając, że łupek zawierał 2% Cu) podano na rys. 3.

Z rysunku 2. wynika, że stężenie molowe jonów miedzi w roztworze jest najwyższe dla próbki łupka ługowanego kwasem azotowym. Zauważalna jest tendencja do szybkiego wzrostu stężenia tych jonów po czasie 60 minut. W roztworach z użyciem kwasu solnego i siarkowego wzrost stężenia jonów miedzi jest nieznaczny. To, że kwas azotowy jest najefektywniejszym czynnikiem ługującym łupek jest także widoczne na rys. 3.



Rysunek 2.
Zależność molowego stężenia jonów Cu^{2+} w roztworze od czasu ługowania



Rysunek 3.
Stopień wyługowania miedzi (zakładając, że łupek zawierał 2% Cu)

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Badanie podatności łupka miedzionośnego na działanie kwasów, w oparciu o suchą pozostałość po ługowaniu wykazało, że łupek najmniej odporny jest na działanie kwasu solnego. Procentowy ubytek masy roztworu był największy po czasie ługowania 90 minut i wyniósł 46%. Największą odpornością wykazał się łupek na działanie kwasu siarkowego H_2SO_4 (jest to kwas nieutleniający, który nie rozpuszcza siarczków). Ubytek masy po czasie ługowania 60 minut wyniósł zaledwie 8,5%, a po 90 minutach 10,6%, przy czym wynik

ługownia kwasem siarkowym może być niemiarodajny, gdyż w procesie wyługowały się węglany wapnia oraz magnezu i powstawał gips. W każdym przypadku zastosowanego kwasu odporność łupka spada wraz z czasem ługowania.

Oznaczenie odporności łupka miedzionośnego na działanie kwasów, w oparciu o stopień wyługowanej miedzi wykazuje, że łupki miedzionośne są najmniej odporne na działanie kwasu azotowego. Dla każdego czasu ługowania, procentowy stopień wyługowania miedzi był najwyższy. Po czasie 90 minut wyługowało się niemal 100% miedzi (97,75%). Największą odpornością łupek wykazał się na działanie kwasu siarkowego, gdyż w każdym czasie ługowania procentowy stopień wyługowania miedzi był najmniejszy. Po czasie ługowania 90 minut wyługowało się jedynie 12,5% miedzi.

Zatem z przeprowadzonych badań wynika, że najlepszym kwasem do otrzymywania miedzi z łupka, gdy do ługowania stosuje się tylko kwas, jest kwas azotowy.

PODZIĘKOWANIA

Praca była częściowo realizowana w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej nr S30 103.

LITERATURA

Chodyniecka, L., Gabzdyl, W., Kapuściński, T., 1988, *Mineralogia i Petrografia dla górników*, Śląskie Wydawnictwo techniczne, Katowice.

Habashi, F., 1999, *A Textbook of Hydrometallurgy*, 2nd edition (Second ed). Quebec City, Canada. Métallurgie Extractive Québec, 1999Łuszczkiewicz, A., Wieniewski, A., 2006. Kierunki rozwoju technologii wzbogacania rud w krajowym przemyśle miedziowym, Górnictwo i Geoinżynieria.

Łuszczkiewicz, A., Wieniewski, A., 2006, *Kierunki rozwoju technologii wzbogacania rus w krajowych przemyśle miedziowym*, Górnictwo i Geoinżynieria, Rok 30, Zeszyt 3/1, 181-196.

Róg, P., 2014, *Badanie odporności łupków miedziowych na działanie kwasów, praca dyplomowa inżynierska*, opiekun J. Drzymała, Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.

Śmieszek, Z., Wieniewski, A., Cichy, K., Kubacz, N., Łuszczkiewicz, A., Chmielewski, T., Muszer, A., 2002, *Opracowanie koncepcji technologii wzbogacania rud , z wykorzystaniem metod chemiczno–flotacyjnych dla rejonu ZWR Polkowice*, Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice.

Wills, A., 2006, *Mineral processing technology*, Seventh edition, Napier – Munn T.J. (Ed), Butterworth – Heinemann – Elsevier.