

# ROZPAD ŁUPKA MIEDZIOWEGO POD WPŁYWEM CIECZY ORGANICZNYCH

Weronika KARZMARZ, Jan DRZYMAŁA

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

---

## STRESZCZENIE

W pracy badano oddziaływanie łupka miedziowego z tetraliną, pirydyną oraz toluenem i określono stopień wyekstrahowania oraz rozpadu łupka za pomocą analizy składu ziarnowego. Po kolorze ekstraktów, suchej pozostałości po odparowaniu rozpuszczalnika oraz składzie ziarnowym łupka po ekstrakcji stwierdzono, że cieczą o największej sile destrukcji jest pirydyna, potem tetralina, a na końcu toluen.

---

## WPROWADZENIE

Ruda miedzi Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego to jedno z głównych bogactw naturalnych Polski. Ruda składa się z trzech warstw litologicznych określanych jako piaskowiec, łupek i dolomit. Na szczególną uwagę zasługuje frakcja łupkowa z powodu wyraźnie podwyższonej zawartości miedzi i innych cennych pierwiastków, zwłaszcza Ag, Ni, Co, Zn, Pb, V, Mo. Frakcja łupkowa uważana jest za najcenniejszą spośród warstw litologicznych tworzących złożę (Chmielewski, 2007), a jednocześnie sprawia ona problemy w przeróbce rudy. Trudności zaczynają się na etapie mielenia, ponieważ trudno uwolnić jest z łupka minerały zawierające cenne metale. Ponadto obserwuje się ograniczenie selektywności flotacji z powodu wzrostów minerałów użytecznych łupka ze skałą płoną (Łuszczkiewicz i inni, 2006). Łupek także powoduje częściową odporność rudy na działanie silnych kwasów i zasad nieorganicznych. Problematiczne jest także bioługowanie, gdyż bakterie mogące zniszczyć strukturę łupka są nieprzyjazne dla człowieka.

Łupek miedzionośny składa się z czterech składników petrograficznych, to jest minerałów ilastych (około 45%), węglanów, głównie dolomitu (około 40%), substancji organicznej (około 6,9%) oraz kwarcu (3,5%) (Krawczykowska, 2007). Łupek miedzionośny tworzą dwie główne odmiany: ilasto-dolomityczna i ilasto-organiczna. Odmiana ilasto-organiczna często zawiera znaczne ilości drobnego kwarcu. Łupek jest bogaty w miedź, a także srebro. Substancja organiczna sięga 30% wagowych, tworząc matrycę złożoną z mikronowych i submikronowych przerostów grafit-illit oraz grafit-montmorillonit (Kucha, 2007)

Substancje organiczne zawarte w węglu i łupkach oddziałują z substancjami organicznymi. Berkowitz (1979) sugeruje, że skuteczność rozpuszczalnika substancji węglowej może być związana z występowaniem w charakterze donora elektronów, cząsteczek zawierających azot lub tlen. Ma to wielkie znaczenie, ponieważ jest to właściwość odpowiedzialna za tworzenie się związków kompleksowych między cząsteczkami węgla i cząsteczkami rozpuszczalnika. Niektóre mieszaniny rozpuszczalników posiadają znacznie większą siłę działania niż rozpuszczalnik stosowany oddzielnie (Berkowitz, 1979). Inne rozpuszczalniki, w tym metanol, powodują pęcznienie substancji węglowych (Schuyer i Van Krevelen, 1959).

Według Malewskiego (2008) technologia przeróbki, zaprojektowana jeszcze w latach 60., nie jest w stanie sprostać przerabianym obecnie rudom w warunkach KGHM Polska Miedź S.A. Z roku na rok konieczne jest przerabianie coraz uboższych złóż, co dodatkowo zwiększa koszty przerobu. Zwiększa się także udział frakcji łupkowej. Dlatego niezbędnym jest poszukiwanie rozwiązań wspomagających obecną przeróbkę lub wprowadzenie całkowicie innowacyjnych rozwiązań. Jedną z metod może być wstępne roztwarzanie frakcji łupkowej za pomocą reagentów chemicznych. Wstępne roztworzenie zapewniłoby uwolnienie minerałów metalonośnych z ich zrostów bez kosztownych procesów domielenia. Po takim zabiegu frakcja łupkowa mogłaby być flotowana lub przerabiana za pomocą procesów hydrometalurgicznych. Dlatego celem pracy było poszukiwanie reagentów chemicznych, które byłyby w stanie zniszczyć strukturę łupka miedziowego. W pracy użyto trzech cieczy organicznych to jest tetralinę, pirydynę oraz toluen, ze względu na ich zdolność do rozpuszczania związków organicznych.

## MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Do badań użyto łupka miedziowego pochodzącego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (LGOM). Do roztworzenia łupka miedziowego użyto tetraliny, pirydyny i toluenu, które zakupiono w POCh S.A.

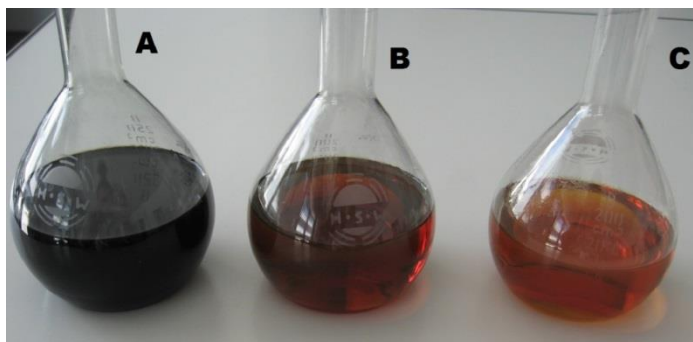
Do ekstrakcji użyto aparatu Soxhleta. Ekstrakcji poddano próbki łupka miedziowego o masie 17,494 g i uziarnieniu  $-100+71 \mu\text{m}$ . Naważkę umieszczono w gilzie, po czym ponownie ją zważono również z dokładnością do trzech miejsc po przecinku. Gilzę wypełnioną łupkiem umieszczano w nasadce aparatu Soxhleta. Następnie odmierzone  $300 \text{ cm}^3$  tetraliny o czystości 97% i wlewano ją do kolby podłączonej do chłodnicy zwrotnej. Kolbę wypełnioną tetraliną ogrzewano przy użyciu kosza grzewczego do temperatury wrzenia tetraliny ( $207 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Skroplona tetralina w kontakcie z łupkiem zabarwiła się na żółto, co przedstawia rys. 1. Łączny czas ekstrakcji wyniósł 12 godzin, podczas których doszło do 23 zawrotów rozpuszczalnika. Po zakończonym procesie gilzę wypełnioną łupkiem miedziowym umieszczono w suszarce. Próbkę suszono przez 48 godzin w temperaturze  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . W ekstrakcie oznaczano suchą pozostałość przez suszenie przez 48 godzin w temperaturze  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Podobne eksperymenty przeprowadzono dla pirydyny i toluenu (Karczmarz, 2013).

## WYNIKÓW BADAŃ

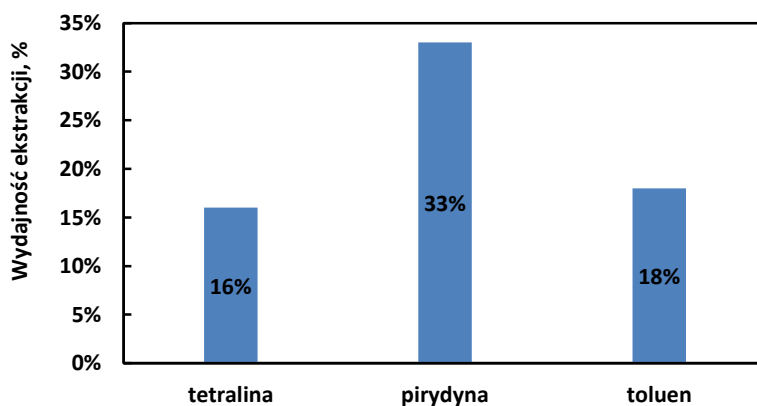
W wyniku ekstrakcji łupka miedziowego cieczami organicznymi roztwory zabarwiły się (rys. 1). Najintensywniejszą barwę roztworu otrzymano dla kolejno pirydyny, tetraliny oraz toluenu. Jest to zgodne z ilością suchej pozostałości po odparowaniu rozpuszczalnika, którą pokazano na rys. 2.

W wyniku działania rozpuszczalników organicznych następował częściowy rozpad struktury łupka i zmiana jego składu ziarnowego. Badaniom poddano frakcję łupka o wymiarze ziarn  $-100+71 \mu\text{m}$  a skład ziarnowy łupka po ekstrakcji cieczami organicznymi określano stosując sита laboratoryjne o rozmiarach oczek 71, 63, 56, 40 oraz  $32 \mu\text{m}$ . Skład ziarnowy łupka po ekstrakcji pokazano na rys. 3.

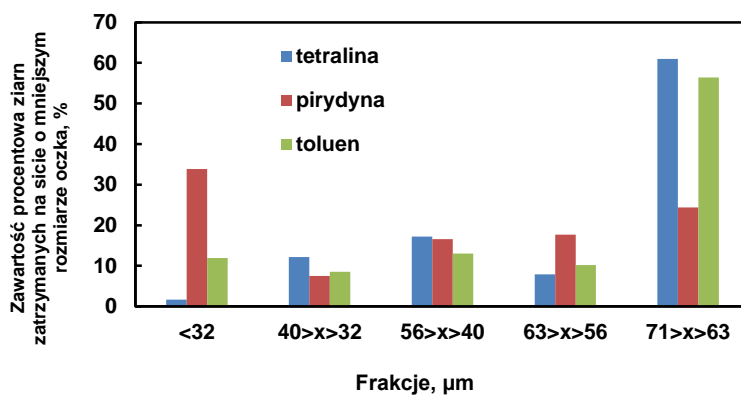
Z rysunku 3. wynika, że największą destrukcję struktury badanego łupka otrzymuje się w wyniku działania pirydyny, potem tetraliny, a na końcu toluenu.



Rysunek 1.  
Ekstrakty z pirydyną (A), tetraliną (B) oraz toluenem (C)



Rysunek 2.  
Wydajność ekstrakcji w postaci suchej pozostałość po odparowaniu cieczy organicznej z ekstraktu



Rysunek 3.  
Udział poszczególnych frakcji dla próbek rozdzielonych po ekstrakcji z tetraliną, pirydyną i toluenem

## PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Badano możliwość niszczenia struktury łupka miedzionośnego pochodzącego z LGOM za pomocą rozpuszczalników organicznych stosując tetralinę, pirydynę oraz toluen. Po kolorze ekstraktów, suchej pozostałości pod odparowaniem rozpuszczalnika oraz składzie ziarnowym łupka po ekstrakcji stwierdzono, że cieczą o największej sile destrukcji jest pirydyna, potem tetralina, a na końcu toluen. Po zważeniu próbki po ekstrakcji tetraliną jej masa była większa niż próbki przed ekstrakcją, co może świadczyć o wnikanii tetraliny w strukturę łupka.

## PODZIĘKOWANIA

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

## LITERATURA

- Berkowitz, N., 1979, *An introduction to coal technology*. London: Academic Press.
- Chmielewski, T., 2007, *Atmosferyczne ługowanie półproduktu łupkowego jako alternatywa zmian technologicznych w ZWR Lubin*. Politechnika Wrocławska. Wydział Chemiczny. Zakład Metalurgii Chemicznej.
- Karczmarz W., 2013. *Oddziaływanie łupka miedziośnego z reagentami chemicznym, praca dyplomowa magisterska*, opiekun J. Drzymała, Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.
- Krawczykowska, A., 2007, *Rozpoznawanie obrazów w identyfikacji typów rud i ich właściwości w produktach przeróbki rud miedzi*. Kraków: Akademia Górniczo Hutnicza w Krakowie.
- Kucha, H., 2007, *Mineralogia kruszcowa i geochemia ciała rudnego złoża Lubin-Sieroszowice*. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego, strony 77-94.
- Łuszczkiewicz, A., Drzymała, J., Konopacka, Ż., 2006, *Flotacja czarnych łupków z lubińskich rud miedzi*. KGHM Cuprum, strony 29-47.
- Małewski, J., 2008, *Spółeczne i technologiczne aspekty racjonalnej gospodarki złożem na przykładzie górnictwa rud miedzi*. WUG, strony 3-9.
- Schuyer, J., Van Krevelen, D., 1959, *Węgiel. Chemia węgla i jego struktura*. Warszawa: PWN.