

## **Analiza termiczna łupka miedzionośnego**

**Aleksandra Szwaja, Przemysław B. Kowalczuk**

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,  
50-370 Wrocław, przemyslaw.kowalczuk@pwr.edu.pl

---

### **STRESZCZENIE**

W pracy zbadano wpływ temperatury na zmianę masy po spalaniu łupka miedzionośnego pochodzącego z LGOM-u. Na podstawie przeglądu literatury opracowano zestawienie możliwych reakcji zachodzących podczas spalania łupka miedzionośnego. Podjęto również próbę znalezienia zależności pomiędzy zawartością węgla organicznego a ubytkiem masy w łupku miedzionośnym. W wyniki przeprowadzonych badań nie wykazano wyraźnej zależności pomiędzy tymi parametrami.

---

### **WPROWADZENIE**

Siarczkowe rudy miedzi występują w Polsce na terenie niecki północnosudeckiej oraz monokliny przedsudeckiej. Zasoby przemysłowe skupione są głównie w złożu lubińsko-głogowskim na obszarze monokliny przedsudeckiej. Osady te powstały w dolnym cechszynie i zalegają w formie stratoidalnej. Rudy te eksploatowane są przez KGHM Polska Miedź S.A, która znajduje się w czołówce światowej produkcji miedzi oraz srebra. W skład ciągu technologicznego wchodzi Zakłady Górnicze Lubin, Polkowice-Sierszowice i Rudna, a także Oddział Zakłady Wzbogacania Rudy oraz Huty.

Do Zakładów Wzbogacania Rudy trafia nadawa, w której zawartość miedzi wynosi około 1% (Spalińska, 2007). W zakładach tych wzbogacanie opiera się na procesach flotacyjnych. W skład nadawy wchodzi utwory węglanowe, piaskowcowe, a także łupkowe. Ostatnie z nich charakteryzują się najwyższą zawartością miedzi. Jednocześnie są materiałem, który w stosunku do innych odmian litologicznych najgorzej ulega wzbogacaniu. Przyczyną tego zjawiska jest wysoka zawartość węgla organicznego. Ponadto składnik ten utrudnia procesy hutnicze.

W rudach łupkowych podstawowymi składnikami są minerały ilaste (zawartość do 45%), węglany (przeważnie dolomit, ~40%), substancje organiczne (~6,9%) oraz kwarc (~3,5%) (Bakalarz, 2014). Zmiany w proporcjach między głównymi składnikami w łupku zdeterminowały jego podział. Wyróżnia się łupki ilasto organiczne (tzw. smoliste), ilasto dolomityczne, dolomityczne oraz ilasto-dolomityczne z laminatami parzystymi.

Składnikami użytecznymi we wszystkich odmianach litologicznych omawianych złóż monokliny przedsudeckiej są miedź i srebro. Minerale kruszcowe w łupkach występują w postaci drobno rozproszonej, tworząc czasami cienkie żyłki, nieciągłe skupienia smugowe lub niewielkie skupienia gniazdkowe (Nieć, 1997). Okruszcowanie minerałami miedzi w złożach LGOM reprezentowane jest głównie przez chalkozyn, bornit, kowelin oraz chalkopiryt. Ruda łupkowa, w stosunku do pozostałych odmian, charakteryzuje się najwyższą zawartością miedzi oraz metali towarzyszących takich jak Zn, Pb, Ag, Ni, Co, V, Mo. Średnia zawartość miedzi sięga kilkunastu procent, jednak zazwyczaj wynosi około 8% (Kucha i Mayer, 2007).

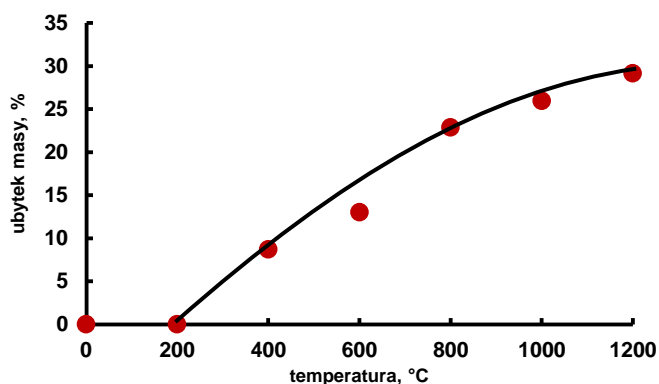
## MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Do badania wykorzystano łupkę miedzionośną o uziarnieniu od 0,1 do 0,2 mm. W celu analizy ubytku masy wcześniej wyprażone tygły (do tzw. stałej masy) ważono z dokładnością do 0,0001 g. Następnie w każdym z nich umieszczono około 1 g wcześniej rozdrobnionego łupka. Tygły wraz z naważkami wkładano do pieca muflowego nagrzanego do odpowiedniej temperatury. Proces spalania trwał 3 godziny. Po tym czasie próbki przekładano do ekсыkatora. Po ich całkowitym ostudzeniu tygły wraz z łupkiem ważono w celu określenia zawartości popiołu i substancji palnej. Proces spalania przeprowadzono w różnych temperaturach tj. 200, 400, 600, 800, 1 000 oraz 1 200 °C. Dla każdej temperatury badanie zostało przeprowadzone na trzech próbkach łupka, a ubytek masy przedstawiony został jako średnia wartość procentowa z każdego badania.

Zależność zawartości węgla organicznego i substancji palnej przeprowadzono dla próbek łupka A i M różniących się od siebie miejscem pobrania, zawartością węgla organicznego oraz rozmiarem ziarn. Skład chemiczny i mineralogiczny badanych próbek łupka A i M został opisany w pracy Bakalarz (2014). W wcześniej wyprażonych, do stałej masy, tygłach umieszczono około 1 g każdej badanej frakcji łupka miedzionośnego. Tygły wraz z naważkami wkładano do pieca muflowego nagrzanego do temperatury 300 °C. Po jego zamknięciu zwiększano temperaturę do 800 °C. W momencie jej osiągnięcia odmierzano czas 3 godzin, po których wyłączano piec, a próbki przekładano do ekсыkatora. Po ich całkowitym ostudzeniu tygły z naważkami łupka zważono. Badanie dla każdej z frakcji wykonywane było dla trzech próbek łupka, a ubytek jego masy przedstawiony został jako średnia wartość procentowa z każdego badania.

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Rysunek 1. przedstawia wpływ wzrostu temperatury na masy w próbce łupka A. Można zauważyć, że wraz ze wzrostem temperatury wzrasta zmniejsza się ilość popiołu. W temperaturach 1 000 oraz 1 200 °C zaobserwowano zmiany wizualne pozostałości po spalaniu. Zmiany te spowodowane były końcowym przemianom siarczków do siarczanów (zielone zabarwienie pozostałości) oraz stopieniem miedzi w temperaturze 1 085 °C (pozostałości niemożliwe do usunięcia z tygielka).



Rysunek 1.  
Ubytek masy łupka A w zależności od temperatury prażenia

W celu przeprowadzenia analizy termicznej łupka miedzionośnego wykorzystano informacje z badań czystych minerałów wchodzących w jego skład. W tabeli 2. przedstawiono możliwe reakcje zachodzące podczas przemian minerałów wchodzących w skład badanego łupka miedzionośnego. Rysunki od 2. do 5. przedstawiają możliwe reakcje zachodzące podczas spalania badanych próbek łupka miedzionośnego w danych grupach minerałów.

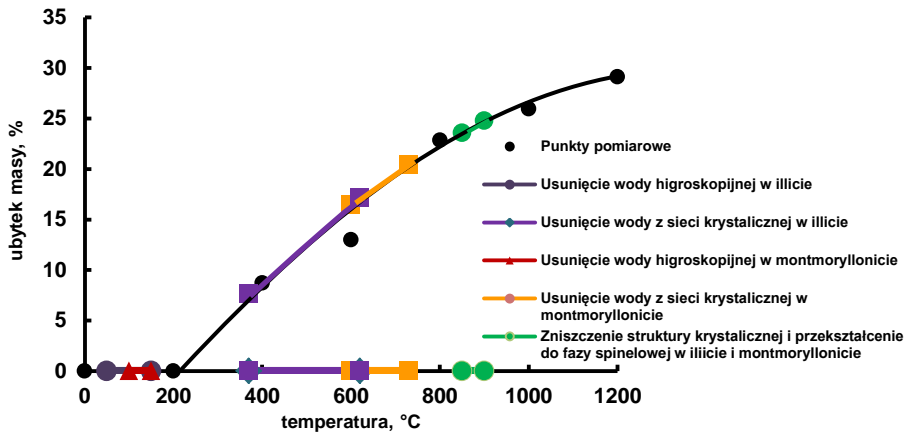
Tabela 2.  
Analiza termiczna wybranych minerałów

Minerał	Autor i rok badań	Temperatura	Reakcje
Illit	O’Gorman i Walker Jr., 1973	50-150°C	Odparowanie higroskopijnej wilgoci
		370-620°C	Usunięcie wody z siatki krystalicznej
		850-900°C	Zniszczenie struktury krystalicznej i przekształcenie do fazy spinelowej
Montmorylonit	O’Gorman i Walker Jr., 1973	100-150°C	Odparowanie higroskopijnej wilgoci
		600-730°C	Usunięcie wody z siatki krystalicznej
		850-900°C	Zniszczenie struktury krystalicznej i przekształcenie do fazy spinelowej
Dolomit	Gunasekaran i Anbalagan, 2007	100-120°C	Utrata wody chemicznie związanej
		772°C	Przemiana w kalcyt
		834°C	Rozkład kalcytu do dwutlenku węgla
Kalcyt	Földvári, 2011	>900°C	Dysocjacja do CaO i CO <sub>2</sub>
Kwarc	Kowalski, 2004	573°C	Przemiana polimorficzna β-kwarcu do α-kwarcu
Chalkozyn	Živković i in. 2005	300-460°C	Utlenianie Cu <sub>2</sub> S do CuSO <sub>4</sub>
Kowelin	Živković i in. 2005	280-475°C	Utlenianie CuS do Cu <sub>2</sub> O
Chalkopiryt	Aneesuddin i in., 1983	360°C	Utlenianie
Bituminy	Huston i Studie, 1981	300°C	Całkowite utlenienie węgla
		350-600°C	Spalenie węgla do dwutlenku węgla

Głównym składnikiem łupka miedzionośnego są skały ilaste. Wśród nich dominuje illit, a obok niego występuje także montmorylonit oraz chloryt (Rydzewski i Śliwiński, 2007). Badania nad illitem wykazują, że w trakcie jego ogrzewania w temperaturze od 50-150 °C zachodzi pierwsza przemiana endotermiczna, podczas której zostaje całkowicie odparowana jego higroskopijna wilgość. Kolejne gwałtowne spadki masy następują w temperaturach 370-620 i 850-900 °C. Pierwszy z nich związany jest z usunięciem wody z siatki krystalicznej, natomiast drugi z całkowitym zniszczeniem struktury minerału. W ostatnim z wspomnianych przedziałów temperatury zachodzi także przemiana egzotermiczna, w której dochodzi do transformacji fazy minerału do fazy spinelowej (O’Gorman i Walker Jr., 1973).

Drugim ważnym minerałem wchodzącym w skład minerałów ilastych w łupkach miedzionośnych jest montmorylonit. Odparowanie wody higroskopijnej następuje w temperaturze 100-150 °C, natomiast w 600-730 °C następuje całkowite usunięcie wody z sieci krystalicznej. Zniszczenie sieci krystalicznej zachodzi w temperaturach od 850 do 900 °C wraz z transformacją fazy na spinową (O’Gorman i Walker Jr., 1973).

Na rysunku 2. przedstawiono reakcje, do których mogło dojść podczas spalania minerałów ilastych w łupku miedzionośnym. Wykres pokazuje, że przebieg reakcji pod wpływem wzrastającej temperatury w illicie jest podobny do przemian zachodzących w montmorylonicie. Początkowe zmiany następują jednak w niższych przedziałach temperaturowych, natomiast całkowite zniszczenie struktury krystalicznej i przekształcenie do fazy spinowej w obu przypadkach zachodzi w temperaturach od 850-900 °C.



Rysunek 2.  
Charakterystyczne przedziały temperaturowe podczas prażenia dla skał ilastych

Grupa minerałów węglanowych w łupkach miedzionośnych reprezentowana jest w największej mierze przez dolomity. Analiza termiczna wykonana przez Gunasekara i Anbalagana (2007) pokazała, że minerał ten charakteryzują dwa piki w temperaturach 772,6 oraz 834°C. Pierwszy z nich związany jest z rozkładem struktury dolomitu wskazujący na uwalnianie dwutlenku węgla od jonu węglanowego związanego z magnezem. W wyniku tego procesu tworzy się kalcyt oraz tlenek magnezu. Pik w temperaturze 834 °C związany jest z rozkładem kalcytu do dwutlenku węgla. Obserwuje się spadki masy próbki w temperaturach poniżej 600 °C oraz między 600 a 850 °C. Utrata masy w temperaturze 100-120 °C może być przypisana do utraty wody chemicznie związanej (Gunasekaran i Anbalagan, 2007).

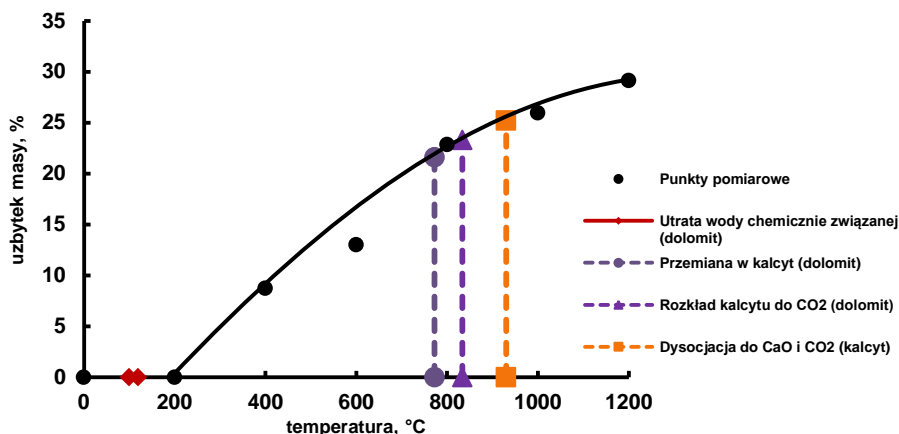
W wyniku analiz literatury na temat kalcytu ( $\text{CaCO}_3$ ) można wywnioskować, że główną reakcją zachodzącą podczas jego ogrzewania jest jego dysocjacja do  $\text{CaO}$  i  $\text{CO}_2$  w temperaturze powyżej 900 °C (Földvári, 2011).

Rysunek 3. przedstawia wykres zależności zawartości substancji palnej w zależności od temperatury z uwzględnieniem reakcji zachodzących w skałach węglanowych. Wynika z niego, że w analizach termicznych dla dolomitu powinny wystąpić dwa charakterystyczne piki związane z jego przemianą w kalcyt, a następnie jego rozkładu do dwutlenku węgla. Próbkę kalcytową powinien charakteryzować jeden wyraźny pik w temperaturach powyżej 900°C związany z rozpadem do tlenku wapnia oraz dwutlenku węgla.

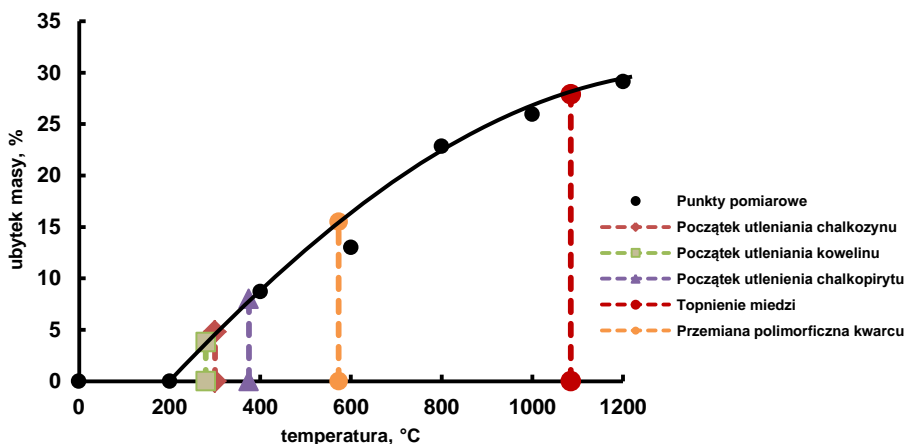
Minerały krzemionki w łupku miedzionośnym reprezentowane są przez kwarc. Charakterystyczną cechą kwarcu jest zachodzenie przemian polimorficznych w wyniku podwyższania temperatury próbki. W wyniku reakcji endotermicznej w temperaturze 573°C kwarc przechodzi z postaci heksagonalnej ( $\beta$ -kwarc) do postaci o układzie trygonalnym ( $\alpha$ -kwarc). Jest to przemiana izomorficzna zachodząca z dużą łatwością i szybkością. Taka przemiana polimorficzna prowadzi do zmian położenia części atomów lub jonów względem siebie, bez zrywania silnych wiązań. Proces ten jest odwracalny (Kowalski, 2004). Przemiana polimorficzna zachodząca w kwarcu nie wpływa znacząco na spadki masy w badanej próbce.

Badania termoanalityczne minerałów siarczkowych miedzi skupiają się głównie na procesach utleniania, do którego w przypadku siarczków dochodzi już w stosunkowo niskich temperaturach. Rysunek 4. przedstawia charakterystyczne punkty podczas utleniania siarczków miedzi i żelaza, miedzi oraz kwarcu w badanym łupku miedzionośnym. Siarczki miedzi ulegną

szybciej utlenianiu niż siarczki miedzi i żelaza. Kowelin zaczyna się utleniać w temperaturze 280 °C, chalkozyn w 300 °C, a jako ostatni w temperaturze 330°C chalkopiryt. Miedź zawarta w tych siarczках zostanie stopiona w temperaturze 1 085°C.

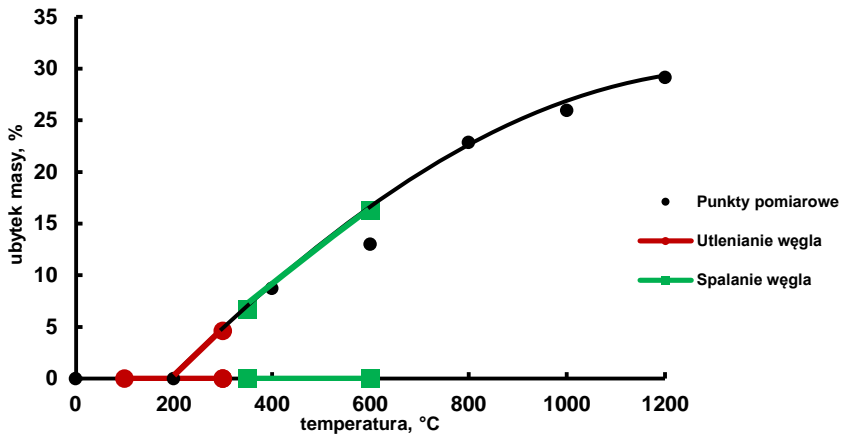


Rysunek 3.  
Charakterystyczne punkty podczas prażenia dla skał węglanowych



Rysunek 4.  
Charakterystyczne punkty podczas prażenia dla siarczków, miedzi oraz kwarcu

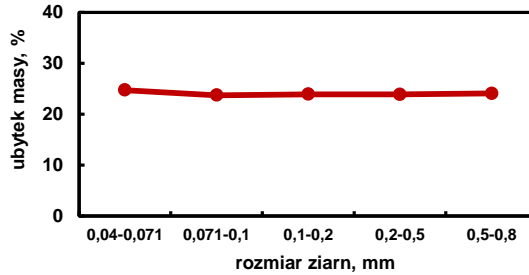
Istotnym składnikiem w łupkach miedzionośnych jest węgiel organiczny. Występuje on w postaci bituminów i kerogentów, których głównym macerałem jest liptynit. Wyniki analiz termicznych dla bituminów wykazują dwa charakterystyczne piki temperaturowe. Pierwszy z nich występuje w temperaturze około 300 °C, a drugi, zdecydowanie wyraźniejszy pik, pojawia się w przedziale od 350 do 600 °C. Odpowiada on spalaniu węgla do dwutlenku węgla. Reakcji tej towarzyszy gwałtowny spadek masy (Huston, Studier, 1981). Na rysunku 5. przedstawiono charakterystyczne przedziały temperaturowe spalania węgla organicznego zawartego w łupku miedzionośnym.



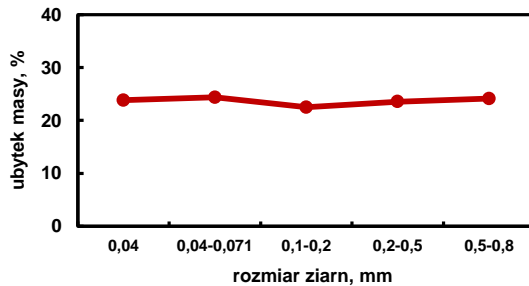
Rysunek 5.

Charakterystyczne przedziały temperaturowe podczas prażenia dla węgla organicznego na przykładzie bituminów

W pracy podjęto również próbę wyznaczenia zależności pomiędzy rozmiarem ziarn, zawartością węgla organicznego a ubytkiem masy podczas prażenia łupka miedzionośnego. Na podstawie otrzymanych danych można jednoznacznie stwierdzić, że niezależnie od typu łupka, nie istnieje zależność pomiędzy rozmiarem ziarn a ubytkiem masy podczas spalania (rys. 6a i 6b)



(a)



(b)

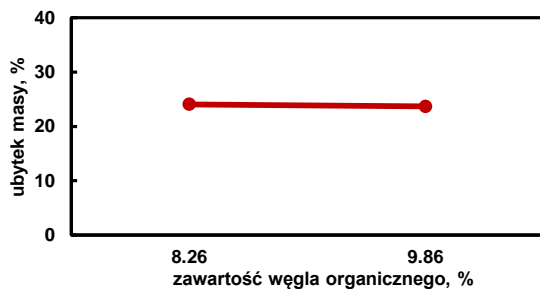
Rysunek 6.

Zawartość substancji palnej po prażeniu łupka w temp. 800 °C łupka A (a) i M (b) w zależności od rozmiaru ziarn

Łupek A oraz łupek M różniły się od siebie miejscem pobrania, a także nieznacznie zawartością węgla organicznego oraz miedzi. Przedstawiono to w tabeli 2. Badania na łupkach wykazują, że zawartość miedzi Cu nie jest skorelowana z całkowitą zawartością węgla organicznego  $C_{org}$  (Kucha i Mayer, 2007). Rysunek 7. przedstawia wyniki badania zależności pomiędzy zawartością węgla organicznego a ubytkiem masy. Niewielkie różnice prowadzą do wniosku, że dla łupków miedzionośnych nie występuje zależność pomiędzy tymi parametrami. Prażenie łupka miedzionośnego mogłoby być badaniem wykorzystywanym do oznaczenia substancji organicznej. Powinno być jednak przeprowadzanie w temperaturach poniżej przemian węglanowych. Dla łupków temperatura ta równa jest 600 °C, w której spalaniu ulega węgiel organiczny.

Tabela 2.  
Parametry badanych próbek.

Łupek	Miejsce pobrania	Cu, %	$C_{org}$ , %	Zawartość substancji palnej, %
A	ZG Rudna	6,28	9,86	24,07
M	ZG Polkowice-Sieroszowice	7,11	8,26	23,66



Rysunek 7.  
Zawartość popiołu w łupku A i M

## WNIOSKI

W pracy dokonano analizy termicznej dwóch różnych próbek łupka miedzionośnego pochodzącego z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego eksploatowanego przez KGHM Polska Miedź S.A. Łupki A i M różniły się miejscem pobrania, a także nieznacznie zawartością miedzi i węgla organicznego. Analiza termiczna wykazała, że wraz ze wzrostem temperatury masa próbki maleje w wyniki spalania oraz rozkładu węglanów.

Dodatkowo podjęto próbę wyznaczenia zależności pomiędzy zawartością węgla organicznego a ubytkiem masy w wyniki prażenia. Badania wykazały, że niezależnie od miejsca pobrania, stopnia rozdrobnienia, a także zawartością  $C_{org}$  w łupku jak również straty masy w wyniki prażenia nie zmieniają się a znacznym stopniu. Oznaczenie zawartości węgla organicznego poprzez prażenie łupka będzie metodą obarczoną dużym błędem, co prowadzi do błędnego opracowania bilansu wzbogacania.

## PODZIĘKOWANIA

Praca powstała w oparciu o wyniki badań przedstawionych w pracy dyplomowej A. Szwaji pt. „Analiza termiczna łupka miedzionośnego”, zrealizowanej na Wydziale Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej.

Praca była częściowo realizowana w ramach zlecenia Narodowego Centrum Nauki 2012/07/D/ST8/02622.

## LITERATURA

- ANEESUDDIN M., CHAR P.N., RAZA HUSSAIN M., SAXENA E.R., 1983. *Studies on thermal oxidation of chalcopyrite from Chitradurga, Karnataka State, India*. Journal of Thermal Analysis, Vol. 26, 205-216.
- BAKALARZ A., 2014. *Charakterystyka chemiczna i mineralogiczna wybranych łupków pochodzących z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego*. w: Łupek miedzionośny red. Dzymała J., Kowalczuk P.B. (red.), 13-18.
- FÖLDVÁRI M., 2011. *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*. Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary, Volume 213, Budapest.
- GUNASEKARAN D., ANBALAGAN G., 2007. *Thermal decomposition of natural dolomite*. Bullerin of Materials Science, Vol. 30, Issue 4, 339-344.
- HUSTON J. L., STUDIER M. H., 1981. *Aromaticities of various coals measured by reaction with fluorine and TGA-DTA studies of the reaction products*, Fuel, Vol. 60, Issue 12, 1149-1152.
- KOWALSKI J. S., 2004. *Przemiany temperaturowe kwarcu zjawiskiem wpływającym na powstawanie powierzchniowych wad odlewów*. Archiwum Odlewnictwa, R. 4, nr 13, 133-138.
- KUCHA H., MAYER W., 2007. *Geochemia*. w: Monografia KGHM Polska Miedź S.A., Piestrzyński A. i in. (red.), Lubin, 237-251.
- NIEĆ M., 1997. *Złoża rud miedzi i srebra*. W: Surowce mineralne Polski, Ney, R., (red.), Centrum PPGSMiE PAN, Kraków, 11-43.
- O'GORMAN J.V., WALKER JR. P. L., 1973. *Thermal behaviour of mineral fractions separated from selected American coals*. Fuel 52(1), 71-79.
- RYDZEWSKI A., ŚLIWIŃSKI W., 2007. *Litologia skał złożowych*. W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A., Piestrzyński A. i in. (red.), Lubin.
- SPALIŃSKA B., STEC R., SZTABA K., 2007. *Miejsce i rola przeróbki rudy w kompleksie technologicznym KGHM Polska Miedź S.A.*, w: Monografia KGHM Polska Miedź S.A., Lubin.
- ŽIVKOVIĆ Ž., ŠTRBAC N., ŽIVKOVIĆ D., VELINOVSKI V., MIHAJLOVIĆ I., 2005, *Kinetic study and mechanism of chalcocite and covellite oxidation process*. w: Journal of Thermal Analyses and Calorimetry, Vol. 79, 715-720.