

# **Przemiany mineralogiczne w procesach nieutleniającego i atmosferycznego ługowania frakcji łupkowej rudy miedzi**

**Przemysław B. Kowalczyk\*, Tomasz Chmielewski\*\***

\* Politechnika Wroclawska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, przemyslaw.kowalczyk@pwr.edu.pl

\*\* Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

---

## **STRESZCZENIE**

W pracy omówiono wpływ kwaśnego ługowania nieutleniającego i atmosferycznego na przemiany mineralogiczne półproduktu flotacji o znacznej koncentracji frakcji łupkowej. Wykazano, że w procesie ługowania nieutleniającego nie następuje rozkład łupka, natomiast wrasta udział uwolnionych ziarn siarczkowych minerałów w wyniki rozkładu węglanów. W procesie ługowania atmosferycznego nie zaobserwowano obecności zrostów siarczków z węglanami. Dominują drobne rozproszenia minerałów metalonośnych w materii organicznej, która jedynie w niewielkim stopniu została rozłożona. Wykazano, że zarówno ługowanie nieutleniające jak i atmosferyczne nie prowadzą do istotnych zmian składu ziarnowego frakcji łupkowej.

---

## **WSTĘP**

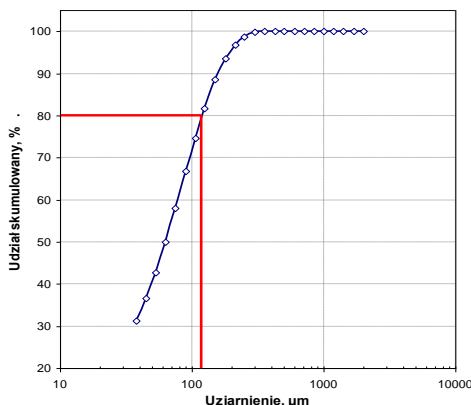
Siarczkowe rudy miedzi w złożach LGOM charakteryzują się obecnością trzech frakcji litologicznych: dolomitycznej, piaskowcowej i łupkowej (Konstantynowicz-Zielińska, 1990, Rydzewski, 1996). Uwolnienie minerałów metalonośnych obecnych we frakcji łupkowej wymaga długotrwałego głębokiego mielenia przed procesem wzbogacania flotacyjnego. Niestety wrastający udział frakcji łupkowej w wydobywanej rudzie lubińskiej oraz bardzo drobne rozproszenie ziaren minerałów w tej frakcji uniemożliwia ich pełne uwolnienie i jest parametrem krytycznym dla skuteczności procesu (Łuszczkiewicz, 2004). Dlatego istnieje potrzeba zastosowania nowych technologii, które zapewnią możliwość współdziałania z istniejącymi technologiami hutniczymi i spowodują ograniczenie strat metali poprzez obniżenie kosztów produkcji (Łuszczkiewicz i Chmielewski, 2006; Łuszczkiewicz i Chmielewski, 2008). Dotychczas wykazano, że metody bio- i hydrometalurgiczne są skuteczne w odzysku miedzi i metali towarzyszących (Dreisinger, 2006; Chmielewski, 2012; P. d'Hugues et al., 2008; Chmielewski i Charewicz; 2006, Grotowski, 2007). Kluczową, w ocenie skuteczności procesu jest analiza mineralogiczna produktów ługowania. Dlatego w pracy tej przedstawiono wyniki badań przemian mineralogicznych frakcji łupkowej rudy miedzi w wyniku ługowania nieutleniającego i atmosferycznego.

## **MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ**

Materiałem użytym do badań był odpad I etapu czyszczenia I ciągu technologicznego Zakładu Wzbogacania Rud Lubin (KGHM Polska Miedź S.A.), który był półproduktem flotacji o znacznej koncentracji frakcji łupkowej. Wzbogacony we frakcję łupkową odpad cechował się wysoką zawartością węgla organicznego oraz znaczną koncentracją miedzi i metali towarzyszących (tabela 1). Charakterystykę ziarnową materiału przedstawiono na rys.

I zależności procentowego udziału skumulowanego od uziarnienia. Dla d80 wielkość ziarna wynosi 125  $\mu\text{m}$ .

W pierwszym etapie badań określono zawartość minerałów węglanowych w analizowanym materiale frakcji łupkowej rudy miedzi. W tym celu przeprowadzono analizę chemiczną pozwalającą na dokładne określenie maksymalnego zużycia kwasu siarkowego dla całkowitego rozkładu węglanów,  $Z_{H_2SO_4}^{\text{max}}$  (g  $H_2SO_4$ /kg). Dla badanego materiału maksymalne zużycie kwasu siarkowego na 100% rozłożenie węglanów wyniosło 320 g/kg (tabela 1).



Rysunek 1.  
Skład ziarnowy frakcji łupkowej odpadu I czyszczenia ZWR

Tabela 1.  
Skład chemiczny materiału użytego do badań

Cu, %	Fe, %	Zn, g/Mg	As, %	Ag, g/Mg	Ni, g/Mg	Co, g/Mg	S <sub>c</sub> , %	C <sub>org</sub> , %	C <sub>og</sub> , %	$Z_{H_2SO_4}^{\text{max}}$
2,72	1,76	1200	0,09	190	374	572	2,95	8,96	14,3	320

W zlewce o pojemności 300  $\text{cm}^3$  umieszczono 35 g suchej masy badanego materiału i uzupełniono wodą destylowaną w ilości, aby otrzymać masowy stosunek fazy stałej do gazowej jak 1:5. Kolejno do przygotowanej zawiesiny dozowano odpowiednią ilość kwasu siarkowego potrzebnego do rozkładu 30, 50, 70, 90% węglanów. Kinetykę ługowania nieutleniającego badano w oparciu o zmiany pH zawiesiny dla różnych stopni rozkładu węglanów. Czas ługowania mierzono od momentu dodania całej ilości kwasu. W momencie przereagowania całego kwasu (pH ok. 5) proces uznano za zakończony.

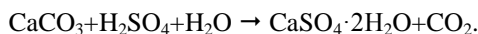
Ługowanie atmosferyczne prowadzono w kolbie szklanej o pojemności 1  $\text{dm}^3$ . W kolbie umieszczono 160 g suchej masy frakcji łupkowej wprowadzonej w postaci wodnej zawiesiny i uzupełniano wodą destylowaną do objętości 800  $\text{cm}^3$  otrzymując stosunek masowy faz stałej do ciekłej jak 1:4. Przed zasadniczym procesem ługowania atmosferycznego przeprowadzono 90 min ługowanie nieutleniające w celu całkowitego rozkładu węglanów i uwolnienie minerałów siarczkowych. Ługowanie atmosferyczne wykonano przy stężeniu kwasu siarkowego 50  $\text{g}/\text{dm}^3$ , przepływie tlenu 30  $\text{dm}^3/\text{h}$ , w temperaturze 50, 70, 90  $^{\circ}\text{C}$ , bez i w obecności jonów żelaza(III). Czas ługowania wynosił 370 min.

Otrzymane produkty ługowania nieutleniającego i atmosferycznego odsączone, a następnie fazę stałą wysuszono i kolejno poddano analizie chemicznej, ziarnowej i mineralogicznej. Analizy chemiczne na zawartość metali, siarki i węgla organicznego w roztworach i fazach stałych wykonane zostały w Centrum Badań Jakości Sp. z o.o. w Lubinie. Analizy ziarnowe wykonane zostały w laboratorium Ochrony Chemicznej i Radiologicznej Elektrowni Turów. Analiza mikroskopowa wykonana została w laboratorium przy użyciu mikroskopu optycznego Motic SMZ-143, natomiast kompletną analizę mineralogiczną przeprowadzono w Państwowym Instytucie Geologicznym w Warszawie.

## WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

### Ługowanie nieutleniające

W tabeli 2. przedstawiono analizę chemiczną frakcji łupkowej przed i po rozkładzie węglanów. Otrzymane wyniki wskazują brak widocznego wpływu ługowania nieutleniającego na zawartości metali, gdyż w procesie ługowania kwasem siarkowym w warunkach nieutleniających nie dochodzi do naruszenia siarczkowych minerałów miedzi i metali towarzyszących, co potwierdzają badania mineralogiczne przedstawione poniżej. Jedynie obecność utlenionych form mineralnych (tlenki, węglany) mogą powodować przechodzenie śladowych ilości miedzi do roztworu. Można również zauważyć, że zawartość węgla i siarki w fazie stałej przed i po rozkładzie węglanów ulega zmianie (tabela 2). Wyższy stopień rozkładu węglanów wymaga dawkowania większej ilości kwasu siarkowego do roztworu, a tym samym wzrasta ilość siarki całkowitej, w tym siarki siarczanowej gipsu ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), który utworzył się w procesie rozkładu węglanu wapnia:



Zauważalny jest również spadek udziału węgla całkowitego ( $C_{\text{og}}$ ) we frakcji po ługowaniu nieutleniającym. Jest to wynikiem rozłożenia skały węglanowej oraz utworzenia się dwutlenku węgla.

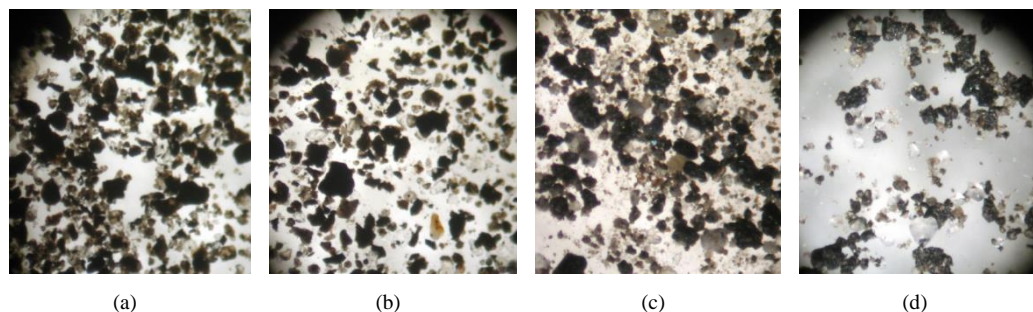
Tabela 2.  
Skład chemiczny frakcji łupkowej rudy miedzi przed i po rozkładzie węglanów

Rozkład	Ag, g/Mg	Ni, g/Mg	Co, g/Mg	Zn, g/Mg	Fe, %	$S_{\text{c}}$ , %	$C_{\text{org}}$ , %	$C_{\text{org}}$ , %	Cu, %	As, %
0	168	328	613	740	1,89	2,62	6,30	10,40	2,60	0,085
30%	165	325	605	690	1,76	3,97	6,52	9,62	2,50	0,080
50%	162	315	603	660	1,79	4,66	6,52	8,98	2,52	0,086
70%	157	326	588	660	1,65	5,08	6,54	8,79	2,30	0,073
90%	168	327	606	720	1,72	5,66	6,49	8,40	2,52	0,088

Badania mikroskopowe frakcji łupkowej rudy miedzi przed procesem ługowania nieutleniającego w kwasie siarkowym pozwalają zaobserwować występujące zrosty ziaren minerałów siarczkowych i płonnych, w tym węglanów. Na rysunku 2a przedstawiono obraz mikroskopowy frakcji łupkowej rudy miedzi przed wstępną obróbką chemiczną. Widoczny brak uwolnionych minerałów siarczkowych spowodowany jest brakiem rozłożenia skały węglanowej w wyniku ługowania nieutleniającego. Widoczne czarne ziarna o porowatej strukturze rozpoznane zostały jako łupki, natomiast białe jako krzemionka.

Na rysunkach 2b-1d przedstawiono obrazy mikroskopowe frakcji łupkowej rudy miedzi po różnym stopniu rozkładu węglanów. Można zaobserwować, że ługowanie nieutleniające nie prowadzi do rozkładu ziarn łupka gdyż glinokrzemiany i węgiel organiczny nie ulegają

przemianie w procesie rozkładu węglanów. Widoczne są nadal zrosty czarnych, porowatych ziarn, w których rozproszone są bardzo drobne ziarna siarczkowych minerałów metali. Pojawiają się ziarna gipsu. W miarę zwiększenia stopnia rozkładu węglanów za pomocą kwasu siarkowego wzrasta udział pouwalnianych z łupka ziarn mineralnych. Potwierdzają to również badania mineralogiczne wykonane w Państwowym Instytucie Geologicznym, których analiza została przedstawiona poniżej.



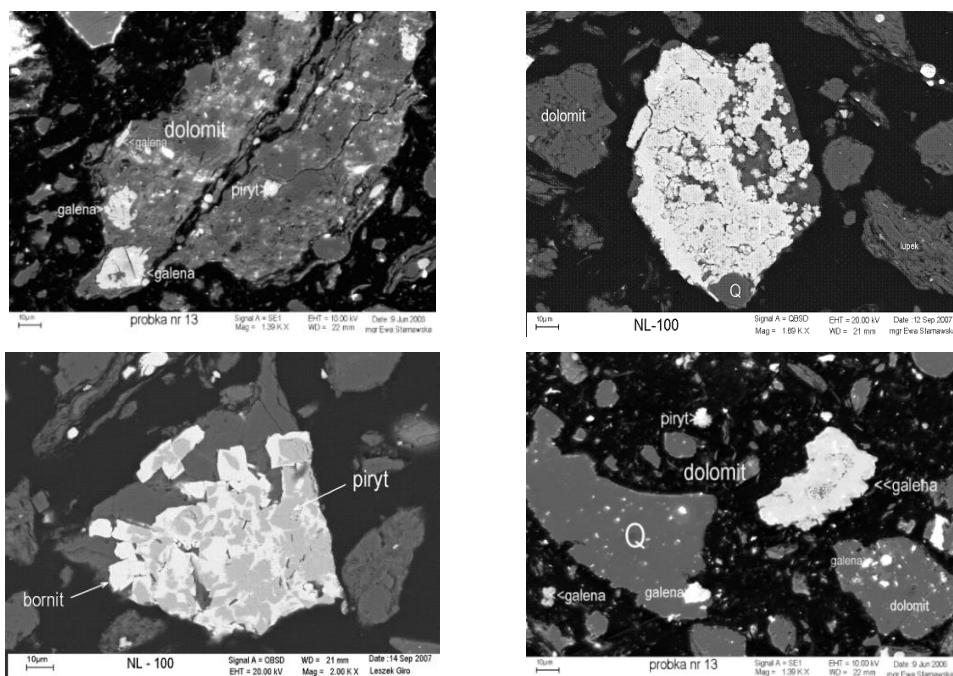
Rysunek 2.

Frakcja łupkowa rudy miedzi (a) przed wstępną obróbką chemiczną, (b) po 30% , (c) 50% i (d) 70% rozkładzie węglanów

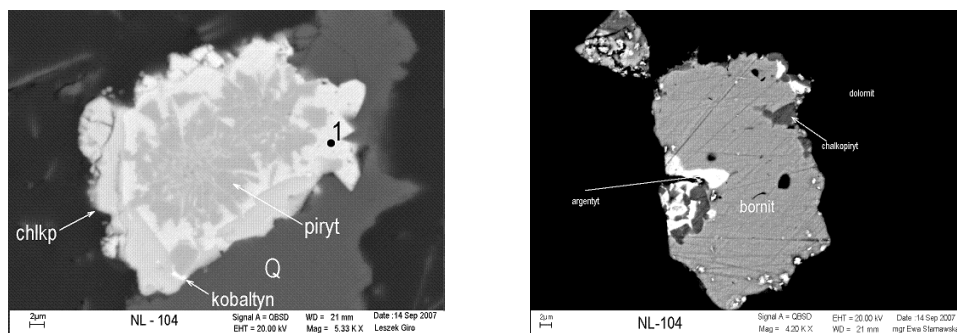
Na rysunku 3. przedstawiono przykładowe zdjęcia mineralogiczne frakcji łupkowej rudy miedzi przed rozkładem węglanów. Próbkę wyjściową (przed rozkładem węglanów) zawiera znaczną ilość ziaren kruszców łupka i dolomitu. Nieliczną grupę stanowią ziarna pirytu ( $\text{FeS}_2$ ), bornitu ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), kubanitu ( $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ ), obecny jest także chalkozyn ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) i chalkopiryt ( $\text{CuFeS}_2$ ). Wśród siarczków żelazowo-miedziowych stwierdzono obecność form przejściowych zubożania w żelazo. Stwierdzono obecność srebra występującego w odrębnej fazie utlenionych siarkosoli miedzi i ołowiu oraz związanego z kubanitem i utlenioną galeną ( $\text{PbS}$ ). Zawartość srebra w minerałach waha się od 0,5 – 13,71 % wag., a na pograniczu chalkozynu i bornitu na poziomie 23 %. W toku badań stwierdzono także obecność minerałów kobaltu, które występują z bornitem oraz jego formami pokrewnymi. Wydzielanie minerałów w próbce frakcji łupkowej jest na poziomie nanometrów.

Na rysunku 4. przedstawiono przykładowe zdjęcia mineralogiczne frakcji łupkowej rudy miedzi w wyniku 90% rozkładu węglanów. W trakcie badań mineralogicznych materiału po 90 % rozkładzie węglanów stwierdzono znaczną ilość kruszców obecnych w obrębie łupka. Dolomit stanowi fazę resztkową. Dominującą grupę kruszców stanowią piryt, chalkopiryt oraz bornit. Chalkopiryt i bornit często cementują rozetki pierwotnego pirytu. Chalkozyn występuje w paragenezie z bornitem, galeną i barytem o wysokiej zawartości strontu. Z bornitem związane jest wydzielanie kobaltynu ( $\text{CoAsS}$ ). Napotkano również mikro-wydzielenia argentytu ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), które są genetycznie związane z bornitem bądź chalkozynem czy kowelinem. W jednym z ziaren chalkopiryty stwierdzono wrostek złota.

Analizy skaningowe sporządzone przez Państwowy Instytut Geologiczny, potwierdzają własne badania mikroskopowe, z których wynika, że materiał poddany procesom ługowania wydaje się mniej skomplikowany w sensie składu i stopnia rozproszenia kruszców w stosunku do próbki wejściowej, gdyż nastąpił wzrost uwolnionych ziarn mineralnych, a tym samym można poddać dalszym procesom wzbogacania bądź hydrometalurgicznym (ługowanie atmosferyczne bądź ciśnieniowe).

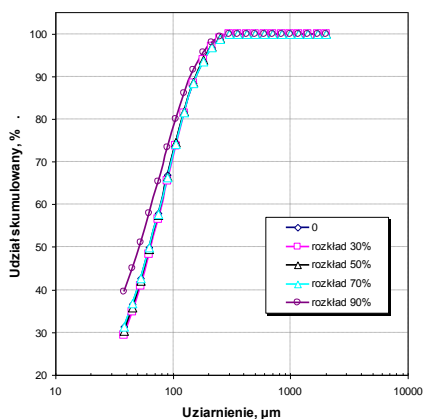


Rysunek 3.  
Frakcja łupkowa rudy miedzi przed wstępną obróbką chemiczną



Rysunek 4.  
Frakcja łupkowa rudy miedzi po 90% rozkładzie węglanów

Na podstawie krzywych przedstawionych na rys. 5. widoczny jest praktycznie brak zmian uziarnienia frakcji łupkowej po procesie ługowania nieutleniającego, mimo, że spodziewano się znacznych różnic już pomiędzy frakcją przed ługowaniem a najniższym stopniem rozkładu węglanów. W trakcie rozkładu węglanów powstający gips krystalizuje i prawdopodobnie tworzy agregaty, przez co uziarnienie zmienia się nieznacznie. Jedynie dla 90% rozkładu węglanów widoczny jest niewielki wzrost udziału najdrobniejszej frakcji materiału.



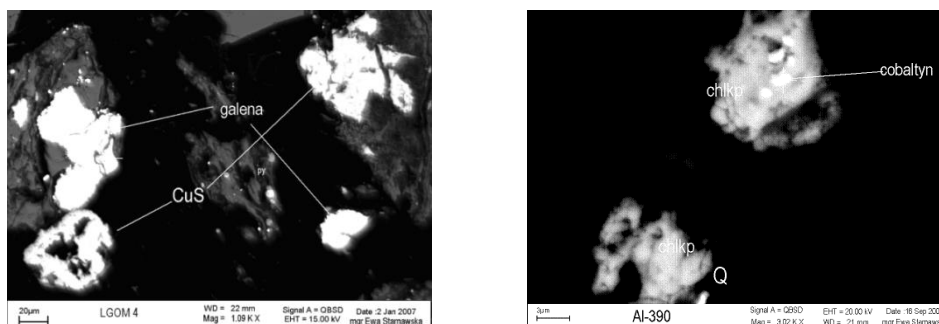
Rysunek 5.

Zależność procentowego udziału skumulowanego od uziarnienia frakcji przed ługowaniem oraz po ługowaniu nieutleniającym dla 30, 50, 70, 90% rozkładu węglanów

### Ługowanie atmosferyczne

Ługowanie nieutleniające, poprzedzające zasadniczy proces roztwarzania siarczków miedzi, spowodowało całkowity rozkład węglanów wapnia i magnezu. W wyniku dalszej obróbki kwasem siarkowym przy temperaturze podwyższonej do ok. 90°C (ługowanie atmosferyczne) ziarna dolomitu zostały przeobrażone w gips, którego igiełkowate kształty widoczne są w całej badanej próbce. W ziarnach łupka zachowały się głównie ziarna okruszczenia pirytem, chalkopirytem, bornitem i kowelinem. Ziarna te wykazują zmiany związane z procesami utleniania.

W przypadku chalkopiryty zauważono skład pomniejszony o zawartość żelaza. W utlenionym kowelinie napotkano na małą domieszkę srebra. Kobalt i nikiel spotykane są sporadycznie w formie kobaltynu, a ich podwyższona zawartość obecna jest w pirytycie. Mineraly galeny oraz sfalerytu wykazały znaczny stopień utlenienia na obrzeżach. Przykładowe zdjęcie mineralogiczne przedstawiono na rys. 6.

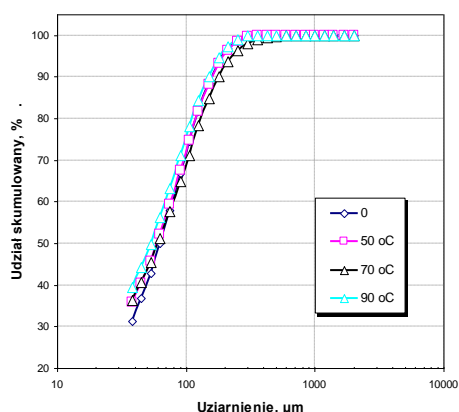


Rysunek 6.

Frakcja łupkowa rudy miedzi po ługowaniu atmosferycznym

W procesie ługowania atmosferycznego Nie zaobserwowano obecności zrostów siarczków z węglanami, które były chemicznie rozłożone podczas ługowania nieutleniającego. Dolomit został prawie całkowicie rozłożony przeobrażając się w gips. W pozostałości dominują drobne rozproszenia minerałów metalonośnych w materii organicznej łupka, która w niewielkim stopniu została rozłożona w warunkach ługowania atmosferycznego. W obrębie kruszców znajduje się głównie piryt, chalkopiryt oraz galena. W mniejszej ilości spotyka się bornit oraz znacznie utleniony kowelin, w których napotkano na domieszkę srebra o zawartości ok. 1,2 % wag. Złoto natomiast stwierdzono w utlenionym pirycie. Galena wykazuje bardzo zaawansowany proces degradacji związany z utlenianiem minerału. Niezwykle rzadki jest kobaltyn, którego wzrostek stwierdzono w chalkopirycie.

W badanym procesie ługowania atmosferycznego nie zaobserwowano istotnych zmian składu ziarnowego w porównaniu z próbką nieługowaną, co pokazuje rys. 8 zależności udziału skumulowanego od uziarnienia frakcji łupkowej. Jest to sytuacja podobna, która miała miejsce w przypadku ługowania nieutleniającego (rys. 5). Powstające w procesie ługowania agregaty gipsu oraz obecność ziaren frakcji łupkowej nieulegającej rozkładowi w warunkach ługowania, nie powodują znaczących zmian uziarnienia fazy stałej frakcji łupkowej. Analiza ziarnowa pokazuje, że uziarnienie frakcji łupkowej jest bardzo grube. Mechaniczne domielenie materiału (do ok. 40-50  $\mu\text{m}$ ) może spowodować dodatkowy wzrost szybkości ługowania i stopnia odzysku metali.



Rysunek 7.

Zależność procentowego udziału kumulatywnego od uziarnienia frakcji przed ługowaniem oraz po ługowaniu atmosferycznym dla temperatur 50, 70, 90 °C

## PODSUMOWANIE

Badania wykonano dla odpadu I czyszczenia I ciągu technologicznego ZWR Lubin, półproduktu flotacji o znacznej koncentracji frakcji łupkowej. Drobne rozproszenie minerałów siarczkowych w skale węglanowej i łupku jest głównym powodem trudności we wzbogacaniu frakcji łupkowej. Zbadano możliwości przetwarzania półproduktu łupkowego metodami hydrometalurgicznymi. Stwierdzono, że ługowanie kwasem siarkowym w warunkach nieutleniających powoduje wyłącznie rozkład węglanów wapnia i magnezu bez naruszenia siarczkowych minerałów miedzi. W miarę zwiększenia stopnia rozkładu węglanów wzrasta udział uwolnionych ziaren siarczków miedzi i metali towarzyszących, co ułatwia

i intensyfikuje dalsze procesy wzbogacania lub ługowania. Całkowity rozkład węglanów jest konieczny dla procesu roztwarzania siarczków miedzi za pomocą kwasu siarkowego w warunkach ciśnienia atmosferycznego. W procesie ługowania atmosferycznego nie zaobserwowano obecności zrostów siarczków z węglanami. Dominują drobne rozproszenia minerałów metalonośnych w materii organicznej, która jedynie w niewielkim stopniu została rozłożona. Wykazano, że zarówno ługowanie nieutleniające jak i atmosferyczne nie prowadzą do istotnych zmian składu ziarnowego frakcji łupkowej rudy miedzi

## PODZIĘKOWANIA

Praca była częściowo realizowana w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej B50199.

## LITERATURA

- CHMIELEWSKI T., CHAREWICZ W., 2006. *Hydrometallurgical processing of shale by-products from beneficiation circuits of Lubin Concentrator*. In: Perspectives for applying bioleaching Technology to process shale-bearing copper ores, BIOPROCO'06, Lubin 2006, KGHM Cuprum, Wrocław 2006, 125-145.
- CHMIELEWSKI T., ŁUSZCZKIEWICZ A., KONIECZNY A., 2010. *Processing of hard-to-tread copper ore and flotation middlings using chemical treatment*. XXV International Mineral Processing Congress, IMPC 2010, 6-10 September 2010, Brisbane, Australia. Carlton Victoria : The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, cop. 2010. pp. 1799-1806, (The Australasian Institute of Mining and Metallurgy Publication Series 7.
- CHMIELEWSKI T., 2012. *Hydrometallurgy in KGHM Polska Miedz SA – circumstances, needs and perspectives of application*. Separation Science and Technology 47(9), 1264-1277.
- D'HUGUES P., NORRIS P., R., HALLBERG K. B., SANCHEZ F., LANGWALDT J., GROTOWSKI A., CHMIELEWSKI T., GROUDEV S., 2008. *Bioshale FP6 European project: Exploiting black shale ores using biotechnologies?* Minerals Engineering 21(1), 111-120.
- DREISINGER D., 2006. *Copper leaching from primary sulphides: Options for biological and chemical extraction of copper*. Hydrometallurgy 83, 10-20.
- GROTOWSKI A., 2007. *Possibilities and perspectives for implementation of hydrometallurgical methods in KGHM Polska Miedz S.A.* Proc. VIII International Conference on Non-ferrous Ore Processing, Wojcieszycze (Poland), May 21-23, KGHM Cuprum Wrocław, 29-46.
- KONSTANTYNOWICZ-ZIELIŃSKA J., 1990. *Petrografia i geneza łupków miedzionośnych monokliny przedsudeckiej*. Rudy i Metale Nieżelazne, R.35, Nr 5-6, 128-133.
- ŁUSZCZKIEWICZ A., 2004. *Analiza i ocena wzbogacalności rudy o podwyższonej zawartości czarnych łupków*. Sprawozdanie z badań, Archiwum Zakładu Przeróbki Kopalini i Odpadów, Instytut Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- ŁUSZCZKIEWICZ A., CHMIELEWSKI T., 2006. *Technologia chemicznej modyfikacji produktów pośrednich w układach flotacji siarczkowych rud miedzi*. Rudy i Metale Nieżelazne, R. 51, nr 1, 2-10.
- ŁUSZCZKIEWICZ A., CHMIELEWSKI T., 2008. *Acid treatment of copper sulfide middlings and rougher concentrates in the flotation circuit of carbonate ores*. International Journal of Mineral Processing 88(1/2), 45-52.
- RYDZEWSKI A., 1996. *Litologia skał złożowych*. W: Monografia KGHM Polska Miedz S.A., praca zbiorowa pod red. A. Piestrzyńskiego. Wyd. CPBM "Cuprum" Sp. z O.O., Lubin, 137-141.