

# Odziaływanie łupka miedzionośnego z kwasem fluorowodorowym

Daniel Mizera, Jan Drzymala

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

---

## STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wpływ kwasu fluorowodorowego na łupek miedzionośny. Zbadano odporność łupka na działanie kwasu w oparciu o ubytek masy, analizę składu ziarnowego i ocenę mikroskopową. Wyniki badań z użyciem kwasu porównano z badaniem przeprowadzonym w wodzie destylowanej. Stwierdzono, że kwas fluorowodorowy powoduje znaczny ubytek masy łupka (35-40%), zmienia jego wygląd zewnętrzny (pojawiają się szczeliny i bruzdy), ale tylko nieznacznie zmienia jego skład ziarnowy.

---

## WPROWADZENIE

Miedź odgrywa dużą rolę w rozwoju cywilizacji. Ze względu na duże zapotrzebowanie na ten surowiec, jego zasoby stanowią materiał strategiczny. Polska dysponuje zasobami sięgającymi blisko 1,5 petagramów miedzi o średniej zawartości sięgającej prawie 2% (KGHM, 2015). Głównym obszarem eksploatacji tego surowca na terenie Polski jest Legnicko-Głogowski Okręg Miedziowy. Złoże, należące do KGHM Polska Miedź S.A, znajdują się w południowo-zachodniej części kraju, w województwie dolnośląskim, na obszarze powiatu głogowskiego, legnickiego, lubińskiego, polkowickiego oraz miasta Legnica. Pod względem geologicznym złoże znajduje się na obszarze monokliny przedsudeckiej na głębokości od kilkuset do 1,5 km pod powierzchnią ziemi. Minerale miedzionośne występują w złożu w trzech odmianach geologicznych skał cechsztyńskich zwanych piaskowcem, łupkiem ilastym i dolomitem (KGHM, 2015).

Skała łupkowa zasługuje na szczególną uwagę zasługuje, gdyż ma ona podwyższoną zawartość składników użytecznych w stosunku do innych warstw litologicznych tworzących złoże miedzi. Ze względu na swój specyficzne właściwości, frakcja łupkowa sprawia największe problemy przy wzbogacaniu. Problem polega na trudności w uwolnieniu minerałów kruszcowych, a zrosty minerałów użytecznych z hydrofilową skałą płoną pogarszają selektywność flotacji, która jest głównym procesem przerobczym rud miedzi.

Badany przez Bakalarz (2014) łupek miedzionośny, nazwany jako A, składał się w połowie z glinokrzemianów i sporych ilości dolomitu i kwarcu. Spośród minerałów siarczkowych łupek ten zawierał najwięcej, bo blisko 15%, bornitu oraz mniejsze ilości chalkopiryty i galeny. Pozostałymi minerałami były kalcyt, apatyt i limonit. Oprócz tego w złożu łupka miedzionośnego występują również inne minerały kruszcowe jak na przykład srebro rodzime (zawartość średnio 0,01%), kupryt, markasyt i tenoryt (Banaszak i Banaś, 1996; Tomaszewski, 1978; Kucha, 2007).

Kwarc i węglany mają tę wspólną cechę, że ulegają roztwarzaniu w wyniku działania na nie kwasu fluorowodorowego (HF) (Trzebiatowski, 1969). Dlatego rozpad łupka miedzionośnego pod wpływem HF jest teoretycznie możliwy. Taki sposób zmniejszania rozmiaru ziarn nazywa

się chemicznym rozdrabnianiem (Drzymała, 2009). Celem tej pracy było zbadanie możliwości rozpadu struktury łupka miedzionośnego w wyniku działania na niego kwasem fluorowodorowym.

## MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Przedmiotem badań była próbka łupka miedzionośnego, nazwanego w pracy Bakalarz (2014) łupkiem M. Pochodził on z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego. Próbka o wadze 43,2 g miała rozmiar ziarn w zakresie od 0 do 2 mm (Mizera, 2015).

Dla ustalenia składu ziarnowego użyto 5 sit laboratoryjnych o średnicy oczek wynoszących 2,0, 1,6, 1,25, 1,0 oraz 0,8 mm. Do ważenia próbek wykorzystywano wagę laboratoryjną mierzącą z dokładnością do tysięcznych części grama. Próbki poddawane trawieniu ważyły  $1 \text{ g} \pm 0,002 \text{ g}$ . Do samego procesu trawienia próbek łupka miedzionośnego używano cylindrów miarowych wykonanych z tworzyw sztucznych. Do odwodnienia próbek, po ich uprzednim zdekantowaniu, użyto lejka Büchnera. Próbka, po umieszczeniu jej na krystalizatorce, suszono w suszarce laboratoryjnej w  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ . Próbki były badane za pomocą mikroskopu optycznego laboratoryjnym.

Trawienie łupka miedziowego prowadzono stężonym (40%) oraz rozcieńczonymi roztworami wodnymi kwasu fluorowodorowego. Badania odbywały się pod dygestorium przy zachowaniu wszelkich zasad bezpieczeństwa. Woda użyta do badań była woda redestylowana.

## WYNIKI I DYSKUSJA BADAŃ

Łupek miedzionośny poddano działaniu kwasu fluorowodorowego o stężeniu od 0 do 48%. Trawienie prowadzono przez 24 lub 48 godzin. Ocenę wyników roztwarzania oparto na porównaniu wyników analizy składu ziarnowego, ocenę mikroskopową oraz wzrokową ziaren łupka. Ługowanie łupka wodą destylowaną nie powodowało żadnych zmian w strukturze łupka. Dopiero zastosowanie kwasu fluorowodorowego zmieniało wygląd łupka. Na rysunku 1a pokazano strukturę łupka przed ługowaniem, a na rys. 1b, przykładowo, pokazano strukturę łupka w wyniku jego ługowania 10% HF przez okres 48 h. Fotografia na rys. 1a wskazuje, że w wyniku działania kwasu fluorowodorowego w strukturze łupka powstają pustki, bruzdy i szczeliny. Jest to szczególnie widoczne na ziarnach o średniej średnicy powyżej 1,0 mm.



Rysunek 1.

Wygląd łupka miedzionośnego przed trawieniem (a) i po trawieniu (b) Łupek miedzionośny po badaniu 4

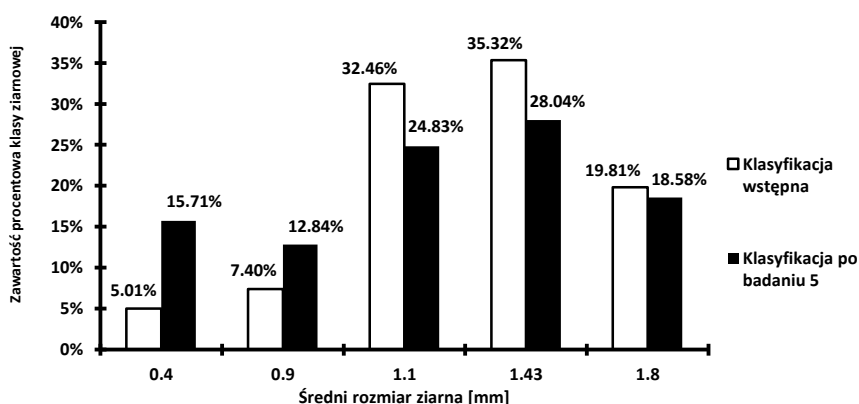
Trawienie łupka HF prowadzi do spadku jego masy (tabela 1) powodowanego roztwarzaniem się węglanów oraz przejściem krzemionki zawartej w łupku miedzionośnym do roztworu. W przypadku doświadczenia z użyciem wody destylowanej nie zaobserwowano

ubytku, a zmiana masy próbki o 2,1% spowodowana była stratami podczas wykonywania badania. Największy ubytek masy zaobserwowano podczas trawienia próbki w stężonym 40% HF. Podobne wyniki, bo ubytki masy rzędu 35-40%, otrzymano trawiąc łupkę miedzionośną kwasem fluorowodorowym przez 24 h lub nawet 48 h przy stężeniu jego wynoszącym od 10 do 40%.

Tabela 1.  
Zmiana masy łupka w wyniku traktowania roztworami wodnymi HF

Nr badania	Stężenie kwasu	czas trawienia	Ubytek masy łupka
1	0 cm <sup>3</sup> wody / 5 cm <sup>3</sup> HF (40% HF)	48 h	40,86%
2	5 cm <sup>3</sup> wody / 5 cm <sup>3</sup> HF (20% HF)	48 h	38,32%
3	10 cm <sup>3</sup> wody / 5 cm <sup>3</sup> HF (13,3% HF)	48 h	38,20%
4	15 cm <sup>3</sup> wody / 5 cm <sup>3</sup> HF (10% HF)	48 h	35,93%
5	0 cm <sup>3</sup> wody / 5 cm <sup>3</sup> HF (40% HF)	24 h	40,68%
6	5 cm <sup>3</sup> wody / 5 cm <sup>3</sup> HF (20% HF)	24 h	38,26%
7	10 cm <sup>3</sup> wody / 5 cm <sup>3</sup> HF (13,3% HF)	24 h	38,14%
8	15 cm <sup>3</sup> wody / 5 cm <sup>3</sup> HF (10% HF)	24 h	35,46%
9	15 cm <sup>3</sup> wody / 0 cm <sup>3</sup> HF (0% HF)	48 h	2,10%

Trawienie łupka powoduje zmianę jego składu ziarnowego. W wyniku trawienia zmniejszyła się masa trzech największych frakcji ziarnowych na rzecz dwóch frakcji mających najmniejszą średnią średnice ziarna. Na przykład dla próbki trawionej 40% HF przez 24 godziny, według rysunku 2, udział procentowy frakcji 0-0,8 mm wzrósł z 5,01% do 15,71%, a frakcji 0,8-1,0 mm z 7,40% do 12,84%. Z kolei udział masowy frakcji najgrubszych, to jest pomiędzy 1,0 i 2,0 mm, uległ zmniejszeniu z 81,59% do 71,45%. Nie jest to znaczna zmiana składu ziarnowego łupka.



Rysunek 2.

Zmiana składu ziarnowego łupka miedzionośnego w wyniku jego roztrawiania 40% HF przez 24 godziny. Liczby pokazują zawartości procentowe poszczególnych klas ziarnowych w próbce przed ługowaniem (białe kolumny) i po ługowaniu (czarne kolumny)

## PODSUMOWANIE

W wyniku działania kwasu fluorowodorowego na łupkę miedzionośną następuje ubytek jego masy, składu ziarnowego oraz wyglądu. HF powoduje znaczny, bo około 35-40%, ubytek masy łupka w wyniku roztwarzania się węglanów oraz kwarcu. Pod wpływem HF łupka zmienia wygląd, gdyż pojawiają się szczeliny i bruzdy. Jednakże jego skład ziarnowy zmienia się tylko nieznacznie. Oznacza to, że rozpad łupka pod wpływem HF jest niewielki i kwas ten nie może być stosowany do chemicznego rozdrabniania łupka.

## PODZIĘKOWANIA

Praca powstała w oparciu o inżynierską pracę dyplomową jednego z autorów (D. Mizera) a napisana została w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej nr S 50167.

## LITERATURA

- BAKALARZ A., 2014. *Charakterystyka chemiczna i mineralogiczna łupków pochodzących z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego*. w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2014, 13-18.
- BANASZAK T., BANAŚ M., 1996. *Monografia KGHM Polska Miedź S.A. Część II Geologia*, Lubin, CBPM Cuprum.
- DRZYMAŁA J., 2009. *Podstawy mineralurgii*, wyd. 2. zm. Ofic. Wyd. PWr, Wrocław.
- KGHM, 2015. Strona Internetowa, <http://kgm.com/pl/biznes/wydobycie-i-wzbogacanie>, data dostępu 29 grudnia 2015
- KUCHA H. (2007). *Mineralogia kruszcowa i geochemia ciała rudnego złoża Lubin-Sierszowice*. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego, 423, 77-94.
- MIZERA D., 2015. *Odporność łupka miedzionośnego na działanie jonów fluorkowych*. Praca dyplomowa inżynierska, opiekun J. Drzymała, Politechnika Wroclawska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.
- TOMASZEWSKI J., 1978. *Budowa geologiczna okolic Lubina i Sierszowice*. Geol. Sudetica vol. XIII nr 2: 85-132.
- TRZEBIATOWSKI W., 1969. *Chemia nieorganiczna*. PWN, Warszawa