

## Charakterystyka i właściwości kerogenu w kontekście wzbogacania rud miedzi

Katarzyna Kibort<sup>1</sup>, Aleksandra Malachowska<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Politechnika Gdańska, Wydział Oceanotechniki i Okrętownictwa,  
ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, kasia.kibort@gmail.com

<sup>2</sup> Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii Chemicznej,  
ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, aleksandra.malachowska@pg.edu.pl

---

### Streszczenie

Scharakteryzowano materię organiczną formacji łupkowych w odniesieniu do jej związku z minerałami metalonośnymi. W szczególności analizowano kerogen, ze względu na właściwości, stan skupienia i zwiążanie z materią mineralną. Zestawiono najbardziej efektywne metody pozwalające na skuteczny rozdział materii organicznej i minerałów metalonośnych ze skał łupkowych, celem uzyskania koncentratu o najwyższej jakości. Omówiono flotację pianową z użyciem maltodekstryny, bakterii *Staphylococcus carnosus*, ługowanie kwasem siarkowym VI oraz biolugowanie z wykorzystaniem ultradźwięków. Odpowiednia interpretacja właściwości łupka miedzionośnego pod względem zawartości oraz określenia rodzaju materii organicznej – kerogenu i bituminów, może w istotny sposób uefektywnić dobór odpowiednich parametrów oraz przebieg procesów technologicznych prowadzących do zmaksymalizowania uzysku miedzi.

---

### Wprowadzenie

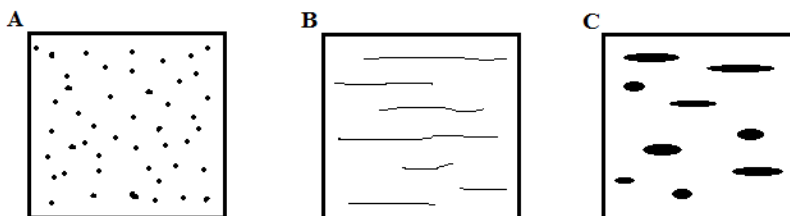
Formacje łupkowe stanowią duży potencjał rozwojowy dla branży energetycznej oraz metalurgicznej na świecie. Właściwości, którymi się charakteryzują stanowią wyzwanie zarówno przy produkcji gazu ziemnego, ropy naftowej, a także pozyskiwania metali. Często są zasobne w materię organiczną, której obecność jest korzystna dla potrzeb przemysłu naftowego, natomiast w procesach odzysku miedzi jest trudną kwestią.

Łupek pochodzący z utworów cechsztyńskich charakteryzuje się wysoką zawartością minerałów miedzi. Powstał w wyniku transgresji morza cechsztyńskiego, a więc jest ściśle powiązany ze środowiskiem morskim, w którym następował rozkład substancji organicznych. Takie warunki sprzyjały powstawaniu siarczków, z którymi to najczęściej spotykana jest miedź, tworząc razem minerały użyteczne. Zawartość metali w łupku jest wynikiem przedostawania się zmineralizowanych roztworów wodnych z głębszych stref skorupy ziemskiej do utworów łupkowych (Konopacka i Zagożdżon, 2014).

Koncentracja miedzi w skale zależy od rodzaju łupka i może zawierać się w granicach od 3 do 22 %, przy czym średnia zawartość miedzi wynosi około 6 %. Siarczki miedzi często występują w postaci nieregularnych form otoczonych materią organiczną. Na podstawie częstotliwości występowania oraz kształtu jaki mogą przyjmować formy (Kucha i Mayer, 1996; Konopacka i Zagożdżon, 2014):

- rozproszone – najczęściej spotykana forma, wynikająca z wypełnienia pustych przestrzeni skalnych przez minerały,
- żyłkowe – minerały miedzi układają się w cienkie, podłużne warstwy, najczęściej ułożone zgodnie z kierunkiem uwarstwienia,

- soczewkowe – występują w postaci owalnych wtrąceń w uwarstwienie.



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie form występowania miedzi w łupku miedzionośnym: A-rozproszone, B-żyłkowe, C-soczewkowe

Materia organiczna występująca w łupkach miedzionośnych jest także pochodzenia morskiego, czego dowodem jest występowanie w niej alg oraz szczątków organizmów morskich. Łupek wywodzący się z płytszej strefy szelfu zawiera mniejsze ilości materii organicznej oraz charakteryzuje się nieregularną laminacją. Natomiast ten powstający w głębszej strefie środowiska morskiego posiada bardziej jednorodną teksturę i zawiera znaczne ilości materii organicznej świadczące o beztlenowym środowisku generacji.

Łupki miedzionośne występujące na obszarze Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (LGOM) można sklasyfikować pod względem zawartej w nich materii organicznej, tak jak przedstawiono to w Tabeli 1 (Kijewski i Leszczyński, 2010; Konopacka i Zagożdżon, 2014).

Tabela 1 Klasyfikacja łupka w odniesieniu do zawartości materii organicznej

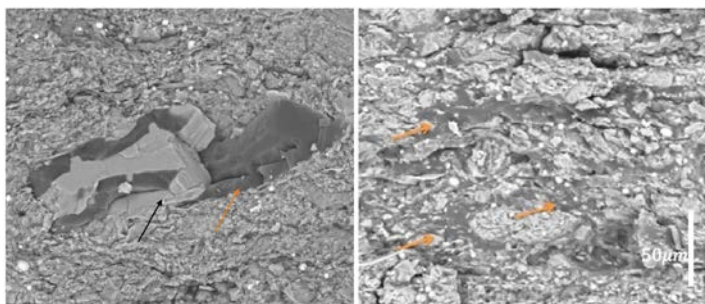
Rodzaj łupka	Barwa	Zawartość materii organicznej
<b>Ilasto-bitumiczny</b>	czarna, ciemnoszara	maksymalnie do 30 %, (średnio 10 %)
<b>Ilasto-dolomityczny</b>	brunatna, ciemnoszara	od 7 do 9 %, (zwiększa się z głębokością)
<b>Dolomityczny</b>	szara	do kilku %

Ogólny skład materii organicznej w łupku to kerogen i bituminy, w skład których wchodzi węglowodory aromatyczne, alifatyczne i inne związki. Całkowita zawartość materii w skale łupkowej powyżej 6 % mas. może utrudniać proces odzysku metali z rudy. W celu większego zrozumienia procesu powiązania materii organicznej i minerałów metalonośnych przeprowadzono analizę ich właściwości w odniesieniu do doboru parametrów wspomagających ich rozdział (Kijewski i Leszczyński, 2010; Ptaszyńska i inni, 2016).

## Charakterystyka kerogenu

Kerogen jest stałą materią organiczną, występującą w skale macierzystej, powstającą w skałach osadowych wskutek depozycji. To złożona mieszanina skondensowanych węglowodorów, która ulega przemianie do węglowodorów ciekłych (ropy naftowa, bituminy) i gazowych (gaz ziemny).

W skałach macierzystych zazwyczaj występuje w bezpośrednim otoczeniu materii mineralno-organicznej, w tym minerałów metalonośnych. Charakteryzuje się stosunkowo wysoką odpornością wobec chemicznych i fizycznych procesów wietrzenia (Sawłowicz, 1984; Drzymała, 2001; Semyrka, 2009). Struktura kerogenu może wpływać ograniczająco na właściwości sorpcyjne (Drzymała, 2001; White, 2013; Ho i inni, 2016). Ze względu na stan skupienia i odporność na działanie rozpuszczalników organicznych, jego obecność w skale łupkowej może stanowić największe wyzwanie w procesie wzbogacania.



Rys. 2. Fotografie ukazujące rozmieszczenie materii organicznej w skale łupkowej. Widoczne jest bezpośrednie powiązanie z minerałami zawartymi w skale łupkowej (strzałki pomarańczowe wskazują materię organiczną, czarna minerał bezpośrednio z nią związany). Zdjęcia wykonano przy użyciu mikroskopu SEM (zdjęcia A.Małachowska)

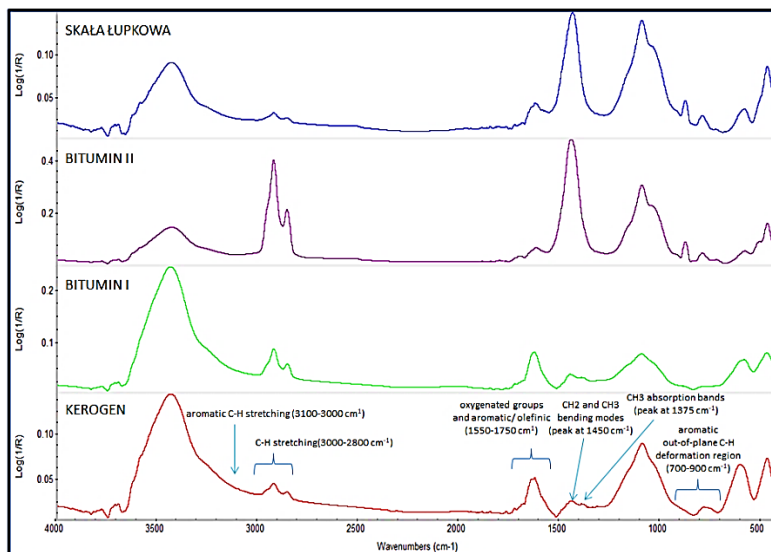
Kerogen powstaje zarówno ze szczątków roślinnych, najczęściej pochodzących ze środowiska morskiego, jak i z substancji pochodzenia zwierzęcego. Ze względu na potencjał petrochemiczny wyróżnia się dwa charakterystyczne typy kerogenu:



## Budowa kerogenu

Struktura molekularna kerogenu formuje się z próchnicy, kwasów fulwowych i humusowych w procesie kondensacji. Świadczy to o zawartości związków organicznych, stanowiących skład kerogenu. Kerogen charakteryzuje się budową trójwymiarową z jądrami. Jądra kerogenu łączą się za pomocą mostków alifatycznych, które zbudowane są z rozgałęzionych lub liniowych łańcuchów alifatycznych i/lub aromatycznych oraz z grup funkcyjnych zawierających tlen i siarkę, azot, siarka oraz śladowe ilości metali, m.in. wanażu, niklu (White, 2010).

W zależności od pochodzenia, właściwości i dojrzałości, kerogen może składać się zarówno z węglowodorów aromatycznych, jak i alifatycznych, których obecność w stosunku masowym może być bardzo różna. Poniżej przedstawiono przykładowy wynik analizy za pomocą spektroskopii w podczerwieni (KBr-FTIR) ukazujący skład chemiczny poszczególnych frakcji materii organicznej zawartej w skale łupkowej.



Rys. 3. Zestawione widma analizy KBr-FTIR jako porównanie przykładowego składu chemicznego skały macierzystej, bituminów oraz wyizolowanego ze skały kerogenu. Skład poszczególnych frakcji organicznych znacznie różni się. Kerogen w przypadku analizowanej skały łupkowej wykazuje charakter aromatyczny w porównaniu do wybranych bituminów (źródło: A. Małachowska, opracowanie własne)

## Macerały kerogenu

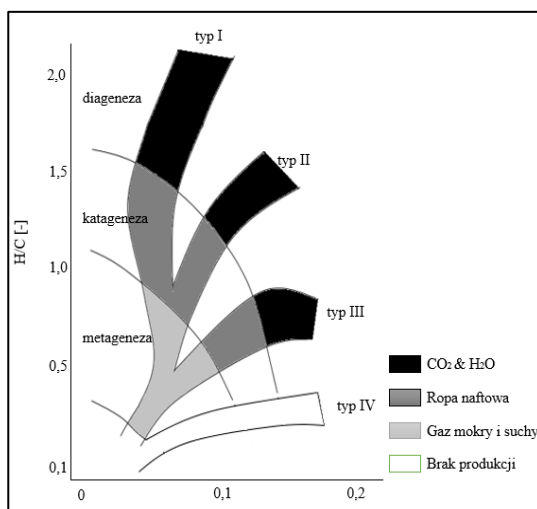
Kerogen zbudowany jest z macerałów powstałych wskutek uwęglenia tkanek organizmów żywych. Tabela 2 ukazuje 3 podstawowe typy kerogenu wraz z macerałami wchodzącymi w ich skład:

Tabela 2. Właściwości typów kerogenu (na podstawie Durand, 1980; Ptaszyńska i Mastalerz, 2016)

Typ Kerogenu	Skład maceralny	Pochodzenie	Właściwości	Powinowactwo
<b>I, II liptynit</b>	alginit, bituminit/amorfit, liptodetrynit, sporynit, kutynit, suberynit, rezynt, chlorofilinit	-amorficzny -szczątki roślinne, głównie glony słodkowodne	-stosunkowa wysoka zawartość H/C	-przemiana do węglowodorów ciekłych, tj. ropa naftowa i gazowe - gaz ziemny,
<b>III wityrynit</b>	telinit, kolotelinit, witrodetrynit, kolodetrynit, korpogelinit, gelinit	-tkanki drzewne	-niższy stosunek H/C w porównaniu z grupą liptynit	-przemiana do węglowodorów gazowych

	fuzynit/ semifuzynit,	- tkanki drzewne	-utworzony w procesie szybkiego utleniania w warunkach tlenowych	
	funginit,	-grzyby		
<b>IV inertynit</b>	makrynit,	-Zarodniki		-brak produkcji węglowodorów
	mikrynit,	-Żywyce		
	inertodetrynit	-Glony	-Niskie stosunki H/C i O/C	

Poniższy rysunek przedstawia klasyfikację kerogenu na podstawie zdolności do generowania węglowodorów. Podział ten opiera się na stosunku atomów wodoru do węgla oraz tlenu do węgla. Potwierdza on zdolności poszczególnych typów kerogenu, do produkcji ropy naftowej i gazu ziemnego (Mukhopadhyay, 1994; Róg i Sablik, 1996).



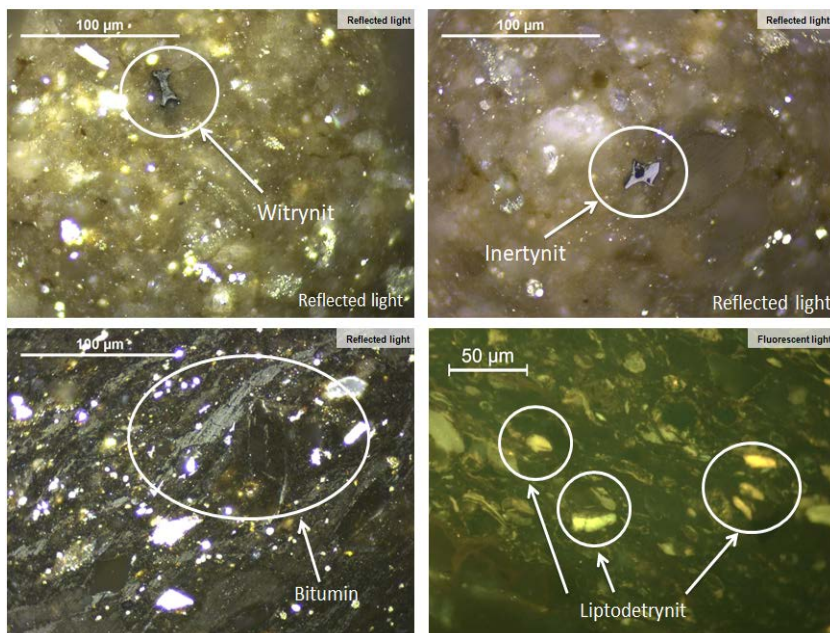
Rys. 4. Diagram Van Krevelen'a obrazujący przemiany typów kerogenu (na podstawie stosunku White, 2013)

Najczęściej występującą grupą macerałów w łupku miedzionośnym to grupa Liptynitu (Typ I) (Kijewski i Leszczyński, 2010). Związane są z nim macerały alginitu, liptodetrynit, bituminitu i sporynit. Macerały bituminitu i alginitu pochodzą ze środowiska morskiego. Bituminit zazwyczaj stanowi około 85% całkowitej zawartości węgla organicznego (OWO, % mas.), alginit może wahać się w zakresie od 3 do 30%, a sporynit do 6%.

Witrynit jest określany jako III typ kerogenu, a jego zawartość w składzie materii organicznej wynosi do około 3-4%. Witrynit można podzielić na autochtoniczny, do których należy nie posiadający struktury kolinit i allochtoniczny wiotodetrynit, który występuje w postaci drobnych i nieuporządkowanych ziaren (Kijewski i Leszczyński, 2010).

IV typ kerogenu, określany jest mianem inertynitu, a jego zawartość w materii organicznej sięga kilku procent. Zalicza się go do najrzadziej występującego typu kerogenu. Dominującymi macerałami inertynitu jest inertodytrynit i mikrynit (Sawłowicz, 1984; Kijewski i Leszczyński, 2010; White, 2013).

Poniżej zestawiono fotografie wybranych macerałów kerogenu zawierających się w skale łupkowej. Różne grupy macerałów można zidentyfikować za pomocą mikroskopu optycznego ze światłem odbitym białym i/lub z wykorzystaniem fluorescencji.



Rys. 5. Fotomikrografie macerałów kerogenu: witrynit, inertynit, stałe bituminy oraz liptodetrynit (grupa macerałów liptynitu) (fotografie: A. Małachowska)

## Kerogen i miedź w procesach hutniczych

Współwystępowanie kerogenu oraz miedzi w rudach łupkowych ma bardzo duże znaczenie w przemyśle metalurgicznym. Wysoka zawartość substancji organicznej w polskich skałach łupkowych średnio wynosi około 6%, ale zidentyfikowano nawet zawartości do 30% (Kijewski i Leszczyński, 2010; Konopka i Kisielska; 2010).

W celu wzbogacania miedzi przez producentów takich jak KGHM Polska Miedź S.A. do połowy 2016r. wykorzystywane były dwie technologie: pieca szybowego oraz pieca zawieszinowego. Obecnie stosuje się drugą technologię, która jest bardziej wydajna oraz eliminuje ryzyka środowiskowe. Niemniej jednak w obu przypadkach istotna jest zawartość materii organicznej w koncentracji. Im jest większa, tym proces staje się trudniejszy. Obecność węgla organicznego ( $C_{org}$ ) znacząco wpływa na jakość koncentratu i wydajność procesów hutniczych (Kijewski i Leszczyński, 2010; Konieczny i inni, 2013).

Dopuszczalna wartość  $C_{org}$  w koncentracji dla pieca zawieszinowego nie powinna przekraczać 7,5%. Stabilność produkcji koncentratu podawanego do pieca zawieszinowego określono na poziomie powyżej 43% dla miedzi i 4,7% dla  $C_{org}$  (Konieczny i inni, 2013).

Zawartość mieszcząca się w wyżej wymienionych przedziałach znacznie wspomaga bilans energetyczny procesu wzbogacania oraz wiążące się z tym kwestie finansowe. W praktyce KGHM wyróżnia dwa koncentraty:

- koncentrat  $R_u$  - zawiera mniejszą zawartość węgla organicznego wynoszącą około 7,5% oraz większą zawartość miedzi rzędu 28,5%,
- koncentrat  $R_b$  - zawiera większą zawartość węgla organicznego, około 9,8% oraz mniejszą zawartość miedzi około 23,5%.

Wzrost zawartości węgla organicznego o 2% w odniesieniu do jego średniej zawartości w łupkach miedzionośnych występujących na obszarze Polski pogarsza wydajność pieca o około 20 Mg/h. W konsekwencji, obniża produkcję miedzi (Więclaw i inni; 2007; Kijewski i Leszczyński, 2010; Konieczny i inni, 2013).

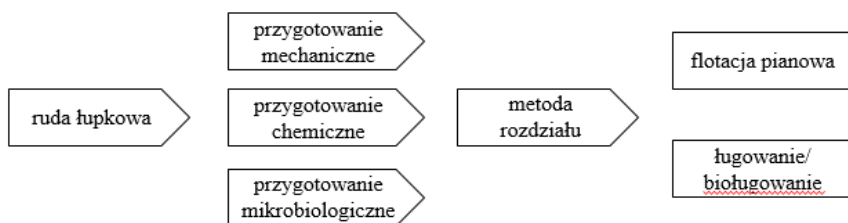
Celem zakładów przemysłowych produkujących miedź takich jak KGHM Polska Miedź S.A. jest uzyskanie jak największej ilości metalu przy najbardziej korzystnej zawartości  $C_{org}$ . Wobec tego priorytetem zakładów wydobywczych i metalurgicznych jest technologia pozwalająca na najmniej skomplikowaną separację minerałów miedzi od kerogenu (Foszcz i Drzymała, 2011).

### Separacja miedzi i materii organicznej

Minerały zawierające cenne przemysłowo związki metali często współwystępują z materią organiczną w postaci rozproszonej. Pomimo większej gęstości metali niż substancji organicznej, forma ich występowania znacznie komplikuje ich rozdział.

Dodatkową kwestią jest różnica w zwilżalności materiałów. Minerały zawierające metale wykazują właściwości hydrofilowe, ale zawierają się w materii organicznej, która wykazuje właściwości hydrofobowe. W związku z tym, powodują obniżenie zawartości pożądanego metalu w finalnym produkcie procesu wzbogacania (Glikson i Mastalerz, 2000; Ptaszyńska i inni, 2016).

W celu uzyskania jak największego uzysku stosuje się metody flotacji, wykorzystując różnice w zwilżalności ciał stałych poddawanych procesowi, a także proces ługowania, polegający na wymywaniu pożądanego składnika z ciała stałego i jego transporcie do roztworu za pomocą rozpuszczalnika, którym mogą być kwasy (Konopka i Kisielowska, 2010; Al-Thyabat i inni, 2014; Stadnicki i Duchnowska, 2016).



Rys. 6. Schemat doboru metody wzbogacania rud miedzi

### Flotacja pianowa z zastosowaniem maltodekstryny

Kerogen ze względu na zawartość wielu substancji organicznych wykazuje bardzo silne właściwości hydrofobowe. Im większa zawartość materii organicznej ( $C_{org}$ ) w łupku, tym wykazuje on większe zdolności do odpychania od siebie cząsteczek wody. Wykazano, że zależność ta posiada charakter liniowy (Glikson i Mastalerz, 2000; Kubiak i Drzymała, 2017).



Hydrofobowość jest wykorzystywana w metodzie flotacji pianowej, która polega na rozdzieleniu substancji stałych wykorzystując różnicę w kącie zwilżalności materii organicznej w postaci kerogenu od minerałów metalonośnych w obecności spieniaczy. Kąt zwilżania ( $\theta$ ) materii organicznej zawartej w łupku miedzionośnym najczęściej mieści się w granicach od 10 do 45°, przy czym minerały miedzi mogą być całkowicie hydrofilowe ( $\theta = 0^\circ$ ) (Kubiak i Drzymała, 2017).

W tym przypadku flotacji pianowej łupka smolistego, wysokomiedziowego wykorzystuje się maltodekstrynę jako depresora, powodującego obniżenie hydrofobowości materii organicznej. W konsekwencji, powoduje wynoszenie części materiału do produktu pianowego i obniżenie całkowitej zawartości węgla organicznego (Kubiak i Drzymała, 2017; Nowak i Drzymała, 2017).

Przykładowe eksperymenty z zastosowaniem maltodekstryny wskazują, że najlepsze rezultaty otrzymano w czasie od 6 do 10 minut przy zawartości miedzi w koncentracji od 28 do 32 % i około 7,8 %  $C_{org}$ . Odzysk miedzi w końcowym koncentracji waha się w granicach od 60 do 95 % Cu (Lekki, 1997; Foszcz i Drzymała, 2011; Kubiak i Drzymała, 2017).

### **Flotacja pianowa z zastosowaniem bakterii *Staphylococcus carnosus* jako kolektora**

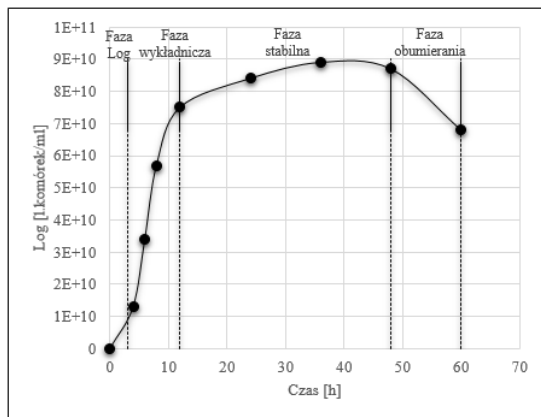
Pochodzenie kerogenu umożliwia wykorzystanie jego naturalnych właściwości, jakimi jest zawartość mikroorganizmów takich jak bakterie. Rozpatrywany temat dotyczy badań przeprowadzonych na łupkach smolistych, rozdrobnionych do ziarna o średnicy od 50 do 100  $\mu\text{m}$ , charakteryzujących się wysoką zawartością materii organicznej oraz zawartością miedzi około 10 % (Langwaldt i Kalapudas, 2007; Ramos-Escobedo i inni, 2016).

W omawianym przypadku wykorzystano potencjał biologiczny kerogenu w postaci bakterii należącej do gatunku gronkowców – *Staphylococcus carnosus*. Bakteria ta wykazuje zdolność do zmiany napięcia powierzchniowego poprzez wydalone przez nią egzopolimery zawarte w jej ekskrementach. Proces biowzbogacania z zastosowaniem *S. carnosus* wymaga uprzedniego przygotowania odpowiedniej ilości szczepów bakterii. Zaletą tej metody jest łatwość samodzielnego wyhodowania szczepów bakterii oraz wykorzystanie ich naturalnego potencjału. Optymalny czas potrzebny do wyhodowania dostatecznej ilości bakterii wynosi od 15 do 50 h (Rysunek 5).

Efektywność flotacji przy zastosowaniu wyhodowanych szczepów bakterii *Staphylococcus carnosus* jako kolektora można regulować za pomocą zmiany stężenia pH. Od wartości pH zależy też intensywność właściwości hydrofobowych. Stopień przyswajania wody przez bakterie *Staphylococcus carnosus* sprawdza się wykonując test zależności pomiędzy bakterią a niepolarnym rozpuszczalnikiem, np. n-heksadekanem (Langwaldt i Kalapudas, 2007; Ramos-Escobedo i inni, 2016).

Badania wykonane w ramach programu „Bioshale” wykazały, że wspomniane bakterie mogą zostać wykorzystane jako naturalny kolektor w procesie flotacji pianowej, polepszając kinetykę oraz efektywność procesu wzbogacania. Uzysk miedzi tą metodą wg. Langwaldt i Kalapudas wynosi 91 %. (Ramos-Escobedo i inni, 2016).





Rys. 7. Krzywa wzrostu bakterii *Staphylococcus carnosus* (zmodyfikowano na podstawie Ramos-Escobedo i inni, 2016)

## Ługowanie kwasem siarkowym VI

Wprowadzanie kwasu siarkowego do rudy łupkowej zawierającej tlenki oraz siarczki miedzi może okazać się rozwiązaniem, które z powodzeniem mogłoby być wykorzystywane w większej skali produkcyjnej. Metoda polega na przeprowadzeniu elektrolizy w obecności rozpuszczalnika, którym jest kwas siarkowy VI. Zastosowanie tej metody w praktyce wymagałoby uprzedniego rozdrobnienia rudy łupkowej i dopiero później nawodnienia go kwasem. W ten sposób kwas jest w stanie pokryć większą powierzchnię ziarna oraz przeniknąć do jego struktury.

Wewnątrz ziaren zawarte są minerały miedzi, które na skutek reakcji z kwasem tworzą roztwór, który może być zebrany na nierozpuszczalnym gumowym podkładzie. W kolejnym etapie, należałoby poddać roztwór działaniu procesów chemicznych związanych z odzyskiem metalu z roztworu. Za pomocą tabeli przedstawiono minerały miedzi, które mogłyby być odzyskane przedstawioną metodą (Kiraz, 2014).

Tabela 3. Minerały miedzi, które mogą być wykorzystane w metodzie ługowania kwasem siarkowym VI

Minerały miedzi	Wzór sumaryczny	Minerały miedzi	Wzór sumaryczny
Azuryt	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	Chryzokola	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Bornit	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	Kowelin	$\text{CuS}$
Chalkopiryty	$\text{CuFeS}_2$	Kupryt	$\text{Cu}_2\text{O}$
Chalkozyn	$\text{Cu}_2\text{S}$	Malachit	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$

Istotnym czynnikiem przy prowadzeniu procesu ługowania kwasem siarkowym VI jest optymalizacja procesu w zależności od czasu reakcji. Minerały miedzi wykazują odmienne czasy reagowania na kwas. Najszybszym okresem reakcji charakteryzuje się malachit, chryzokola oraz kupryt. Wolniej przebiega proces reagowania chalkopiryty i bornitu z kwasem, a najdłuższy jest czas reakcji chalkopiryty.

Ważnymi parametrami przy prowadzeniu tego procesu są również temperatura, szybkość mieszania oraz stężenie kwasu. Optymalne warunki do przeprowadzania badań tą metodą to: prędkość mieszania około 500 obr/min, temperatura 25°C, 0,5 moli H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na 1 l w stosunku 1:3 ziaren do kwasu. Czas trwania procesu około 60 min (Kiraz, 2014).

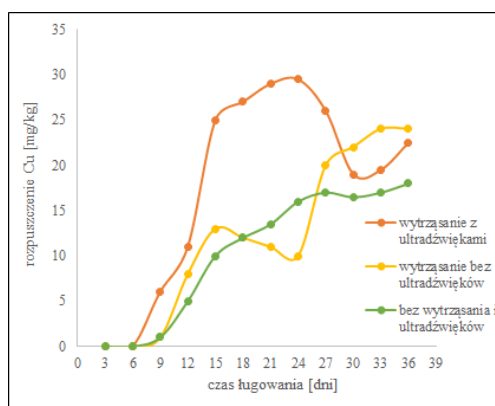
## Biologowanie z wykorzystaniem ultradźwięków

Substancje organiczne, które budują kerogen, definiują jej pochodzenie oraz budowę. Potwierdzone jest występowanie w nich bakterii oraz grzybów. Te drugie charakteryzują się zdolnością do wydzielania substancji organicznych, np. kwasów, które mogą zostać wykorzystane jako środek wspomagający procesy wzbogacania (Anjum i inni, 2010; Ramos-Escobedo i inni, 2016).

Badania przeprowadzone przez National Institute for Biotechnology and Genetic Engineering (NIBGE) potwierdziły występowanie w łupku ilasto-bitumicznym (kerogen typu I,II) grzybów *Aspergillus niger*, popularnie nazywanych kropidlakiem czarnym. Mikroorganizmy w procesie swojego wzrostu wydzielają kwasy organiczne takie jak: kwas cytrynowy, szczawiowy, jabłkowy oraz winowy, które mogą być zastosowane do rozpuszczania minerałów miedzi metodą ługowania.

NIBGE przeprowadziło badania na próbkach łupka miedzionosnego z zastosowaniem w/w kwasów. Dodatkowo próbki poddawano działaniu ultradźwięków o częstotliwości 40 kHz i wytrząsaniu przez okres 30 dni codziennie przez okres 7 min. Wspomagało to powstawanie pęknięć w uprzednio rozdrobnionej skale, zwiększając dostęp kwasów organicznych do minerałów miedzi. Takie rozwiązanie umożliwiło pokrycie i rozpuszczenie większej powierzchni minerałów miedzi oraz wzrost tempa dyfuzji *A.niger* w fazie ciekłej.

Najbardziej pożądane wyniki otrzymano przy użyciu kwasu cytrynowego. Maksymalny uzysk miedzi (92,3%) osiągnięto po 24 dniach ługowania w próbce poddawanej wytrząsaniu z ultradźwiękami. W próbce wytrząsanej bez ultradźwięków wyniosła 56% i 78,2% dla próbki niepoddawanej wytrząsaniu (Anjum i inni, 2010, Kiraz, 2014; Konopka i Kisielowska, 2010). Wyniki rozpuszczania minerałów miedzi przez cały okres ługowania przedstawiono na Rysunku 6.



Rys. 8. Rozpuszczalność miedzi w zawieszynie łupkowej podczas ługowania kwasami organicznymi wytworzonymi przez *Aspergillus niger* (zmodyfikowano na podstawie Anjum i inni, 2010)

## Podsumowanie

Przemysłowe wykorzystanie łupka miedzionośnego wiąże się z wykonaniem badań materii organicznej, która współwystępuje z minerałami miedzi, jednocześnie stwarzając wyzwanie związane z ich rozdziałem.

Analizę kerogenu wykonuje się w celu ustalenia źródła jego pochodzenia, charakteryzujących go właściwości, zdolności do generowania węglowodorów, określenia potencjału produkcyjnego, a także powiązania z minerałami metalonośnymi i tym samym wpływu na proces odzysku metali.

Właściwości kerogenu, czyli jego naturalna hydrofobowość oraz występowanie mikroorganizmów, mogą wpływać na zmianę kąta zwilżania flotowanych materiałów oraz wydzielane kwasów. Wówczas może zachodzić proces rozpuszczania minerałów miedzi prowadzący do uzyskania zadowalających rezultatów wzbogacania w oparciu o metodę flotacji pianowej oraz ługowania.

Uzysk miedzi osiągnięty poprzez wykorzystanie w/w metod zależy m.in. od właściwej analizy kerogenu: składu chemicznego, właściwości fizycznych, rodzaju występujących bakterii i grzybów, oraz możliwości ich wydzielenia ze skały łupkowej.

Właściwości materii organicznej (kerogenu) przedstawione w opracowaniu mogą być zależne od wielu czynników, dlatego tak kluczowe jest określenie typu materii organicznej względem zawartości  $C_{org}$ , występowania mikroorganizmów oraz form występowania minerałów miedzi. Na podstawie tych informacji można dobrać m.in. parametry takie jak:

- średnica rozdrobnionych ziaren,
- dobór kolektorów/depresantów/speniaczy,
- sterowanie częstotliwością ultradźwięków,
- wskaźnik pH (mogący wpływać na hydrofobowość/hydrofilowość).

Rozdział miedzi i materii organicznej na podstawie metod zaprezentowanych w tej pracy pozwala na osiągnięcie satysfakcjonujących wyników pod względem ilości uzyskanego metalu. Niemniej jednak, każda z tych metod powinna być indywidualnie dopasowana zarówno do istniejącego zaplecza technologicznego, jak i do nowo powstałych zakładów przerobczych. Takie działanie wymaga zwrócenia uwagi na właściwości kerogenu pozwalające na dobór odpowiedniej metody, a także korzyści i wady stosowania każdej z tych metod. Tabela 4 ukazuje zestawienie metod wzbogacania miedzi wraz z charakterystyką.

Tabela 4. Zestawienie metod wzbogacania miedzi i ich charakterystyka

Metoda wzbogacania	Wykorzystywana właściwość kerogenu	Korzyści stosowania metody	Wady stosowania metody	Uzysk miedzi
Flotacja pianowa z zastosowaniem maltodekstryny	Hydrofobowość	- łatwa dostępność reaktantów, - proces prowadzony w szybciej niż pozostałe - regulacja wydajności procesy za pomocą czynników wpływających na przebieg procesu separacji	- wysokie koszty inwestycyjne i produkcyjne - wysokie zużycie energii związane z zapleczem technologicznym - zanieczyszczenie środowiska odpadami poflotacyjnymi	od 60 do 95%

Metoda wzbogacania	Wykorzystywana właściwość kerogenu	Korzyści stosowania metody	Wady stosowania metody	Uzysk miedzi
Flotacja pianowa z zastosowaniem bakterii <i>S. carnosus</i>	Hydrofobowość/bakterie <i>S. carnosus</i>	-stosunkowo niskie nakłady inwestycyjne i produkcyjne -niskie zużycie energii -regulacja wydajności procesu (dobór odpowiednich odczynników) -możliwość samodzielnego hodowania bakterii -minimalizacja zanieczyszczeń środowiska	-możliwa niestabilność procesu -czas potrzebny na wyhodowanie bakterii	do 91 %
Bioługowanie z zastosowaniem ultradźwięków z wytrząsaniem	Kwasy organiczne/występowanie grzybów <i>A. niger</i>	-wysoki odzysk minerałów miedzi do 92,3% -niskie nakłady inwestycyjne produkcyjne -minimalizacja zanieczyszczeń środowiska	-powolne tempo procesu od 12 do 36 dni	do 93 %
Ługowanie kwasem siarkowym VI	—————	-wysoki odzysk tlenków i siarczków miedzi do 90 % -niskie zużycie energii -zmniejszenie kosztów produkcyjnych	-wymaga wykwalifikowanych pracowników -odmienne czasy reagowania minerałów miedzi na kwas -czas odzysku zależny od rodzaju minerału miedzi	do 90%

Omówione metody wzbogacania opierają się na flotacji oraz ługowaniu. Wykazują wysoką skuteczność w odzyskiwaniu metali z rudy łupkowej, a uzysk miedzi może wynosić ponad 90%. Warto zwrócić uwagę, na właściwy dobór czynników, dla każdej z wymienionych procedur, dzięki którym można poprawić rozdział składników łupka miedzionośnego. Zmiany wynikające z ich regulacji mogą polegać na:

- dokładniejszym rozdziale składników łupka miedzionośnego w stosunku do czasu mielenia i średnicy ziarna,
- zwiększeniu wydajności maszyny flotującej w zależności od doboru odpowiedniej ilości materiału poddawanego procesowi,
- zwiększeniu kinetyki flotacji wskutek doboru właściwych szczepów bakterii oraz odpowiednich substancji pomocniczych: kolektorów, depresantów, spieniaczy,
- maksymalizacji uzysku miedzi w procesie ługowania w zależności od stężenia  $H_2SO_4$ ,
- wzroście uzysku miedzi metodą bioługowania wskutek zmiany częstotliwości ultradźwięków,
- zwiększeniu uzysku miedzi w zależności od wyboru sposobu bioługowania: *ex situ* (w większych bryłach, rudach), *in situ* (bezpośrednio w odwiertach lub kopalniach).

Praktyczne wykorzystanie wniosków z niniejszej pracy, a więc przygotowanie części badawczej dotyczącej zaproponowanych w pracy metod rozdziału materii organicznej i miedzi ma na celu przygotowanie do kolejnego etapu, jakim jest wnikliwa analiza, uwzględniająca

zarówno organoleptyczną charakterystykę skały łupkowej oraz czynników wpływających na przebieg separacji.

Należy wziąć pod uwagę m.in. skalę planowanej produkcji oraz dzienne wydobycie rudy łupkowej w stosunku do wydajności zaplecza technologicznego umożliwiającego rozdział składników. Omówione propozycje mają realne szanse na wdrożenie do procesu produkcyjnego w większej skali.

## Literatura

- ANJUM F., BHATTI H.N., GHOURI M.A., *Enhanced bioleaching of metals from black shale using ultrasonics*, W: Hydrometallurgy, Elsevier B.V., 2010.
- AL-THYABAT S., AL-ZOUBI E., ALNAWAFLEH H., AL-TARAWNEH K., *Beneficiation of Oil Shale by Froth Flotation: Critical Review*, W: The Open Mineral Processing Journal, 2014, s. 1-12.
- DROBNIAK A., MASTALERZ M., *Classification of Organic Matter in Source Rocks according to TSOP and ICCP System*, Instytut Badań Geologicznych, Uniwersytet Indiana, Bloomington, 2003.
- DRZYMAŁA J., *Podstawy mineralurgii*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2001.
- DURAND B., *Sedimentary organic matter and kerogen: definition and quantitative importance of kerogen*, W: Kerogen, 1980, s.13-34.
- FOSZCZ D., DRZYMAŁA J., *Differentiation of organic carbon, copper and other metals contents by segregating flotation of final Polish industrial copper concentrates in the presence of dextrin*, W: *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2011, s.17-26.
- GLIKSON M., MASTALERZ M., *Organic Matter and Mineralisation: Thermal Alteration, Hydrocarbon Generation and Role in Metallogenesis*, Springer Science Business Media, B.V., 2000.
- HARAŃCZYK C., *Zechstein Copper-Bearing Shales in Poland. Lagoonal Environments and the Sapropel Model of Genesis*, W: *Geology and Metallogeny of Copper Deposits*, Vol.4, 1986, s.461-476.
- HO T.A., CRISCENTI L.J., WANG Y., *Nanostructural control of methane release in kerogen and its implications to wellbore production decline*, Scientific Reports, 2016.
- KIJEWSKI P., LESZCZYŃSKI R., *Węgiel organiczny w rudach miedzi- znaczenie i problemy*, Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk, 2010, s.131-146
- KIRAZ E., *Recovery of copper from oxide copper ore by flotation and leaching*, W: Praca magisterska, 2014.
- KONIECZNY A., PAWŁOS W., KRZEMIŃSKA M., KALETA R., KURZYDŁO P., *Evaluation of organic carbon separation from copper ore by pre-flotation*, W: *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2013, s.189-201.
- KONOPACKA Ż., ZAGOŹDŻON K.D., *Łupek miedzionośny Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedzianego*, WGGG PWR, Wrocław, 2014, s.7-12.
- KONOPKA E., KISIEŁOWSKA E., *Ocena i wykorzystanie warunków środowiskowych w procesie wzbogacania kopaliny na drodze (bio)hydrometalurgicznej*, W: *Górnictwo i Geoinżynieria* 2010, s.105-119.
- KUBIAK B., DRZYMAŁA J., *Wpływ zawartości węgla organicznego na hydrofobowość łupka miedzionośnego*, WGGG PWR, Wrocław, 2017, s.64-68
- KUCHA, H., MAYER, W, 1966, *Geochemia*. W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A., Praca zbiorowa pod redakcją A. Piestrzyńskiego, Wyd. CBPM Cuprum Sp. z o.o., Lubin., 237-241.
- LANGWALDT J., KALAPUDAS R., *Bio-beneficiation of multimetal black shale ore by flotation*, W: *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2007, s.291-299.
- LEKKI J.J., *Flotometryczna ocena flotowalności naturalnej, bezkolektorowej oraz ksantogenianowej mineralów siarczkowych*, W: *Fizykochemiczne Problemy Metalurgii*, 1997, s.175-196.

- MUKHOPADHYAY P.K., *Petrographic and Molecular Characterization and its applications to basin modeling*, W: Vitrynite Reflectance as Maturity Parameter, 1994.
- NOWAK J., DRZYMAŁA J., *Flotacja łupka miedzionośnego w obecności spieniacza, zbieracza oraz depresora w postaci dekstryny*, WGGG PWr, Wrocław, 2017, s.118-128.
- PTASZYŃSKA A., MASTALERZ M., HUPKA J., *Właściwości i heterogeniczność skały łupkowej*, WGGG PWr, Wrocław, 2016, s.7-29.
- RAMOS-ESCOBEDO G.T., PECINA-TREVINO E.T., BUENO TOKUNGA A., CONCHA-GUERRERO S.I., RAMOS-LICO D., GUERRA-BALDERRAMA R., ORRANTIA-BORUNDA E., *Bio-collector alternative for the recovery of organic matter in flotation processes*, W: Fuel, Vol.176, 2016, s.165-172.
- RÓG L., SABLİK J., *Charakterystyka petrograficzna i refleksyjność frakcji węglowych o różnej krytycznej energii powierzchniowej*, W: Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 1996, s.41-48.
- SAWŁOWICZ Z., *Badania substancji organicznej z łupków miedzionośnych z monokliny przedsudeckiej*, Przegląd Geologiczny, 1985, s.383-386.
- SAWŁOWICZ S., *Significance of metalloporphyrins for the metal accumulation in the copper-bearing shales from the zechstein copper deposits (Poland)*, W: Mineralogia Polonica, Vol.16, 1985, s.35-42.
- SEMYRKA G., *Refleksyjność wityryny i typy kerogenu w profilach wierceń wschodniej części Karpat Polskich*, Wydawnictwa AGH, Kraków, 2009, s.49-59.
- STADNICKI K., DUCHNOWSKA M., *Ocena możliwości wydzielania łupka miedzionośnego z odpadów flotacyjnych z bieżącej produkcji KGHM*, WGGG PWr, Wrocław, 2016, s.216-221.
- WHITE W.M., *Organic Geochemistry: Organic Geochemistry, the Carbon Cycle, and Climate*, Wiley-Blackwell, 2013, s.590-604.
- VANDEBROUCKE M., *Kerogen: from Types to Models of Chemical Structure*, Oil & Gas Science and Technology, Editions Technip, 2003, s.243-269.
- WIĘCŁAW D., KOTARBA M.J., PIECZONKA J., PIESTRZYŃSKI A., OSZCZEPALSKI S., MARYNOWSKI L., *Rozmieszczenie strefy redukcyjnej, przejściowej i utlenionej w łupku miedzionośnym na monoklinie przedsudeckiej na podstawie wskaźników materii organicznej*, W: Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego, 2007.