

ELŻBIETA KONOPKA\*, EWA MAŁYSA\*

## Możliwości podwyższenia jakości koncentratu miedziowego metodą hydrometalurgiczną

### Słowa kluczowe

Koncentrat miedzi, ołów, ługowanie chemiczne

### Streszczenie

W polimetalicznym złożu rud miedzi występuje m.in. ołów, który w procesie wzbogacania flotacyjnego wraz z miedzią przechodzi do koncentratu. W pirometalurgii miedzi jej koncentrat powinien zawierać maksymalnie tylko 1% Pb, gdy tymczasem ten niepożądany składnik może występować w podwyższonej ilości nawet powyżej 2%. Celem przeprowadzonych badań było osiągnięcie maksymalnego uzysku ołowiu na drodze hydrometalurgicznej, przy zagwarantowaniu możliwie niskiej energochłonności procesu, nawet kosztem wydłużenia jego czasu. Stwierdzono możliwość obniżenia zawartości ołowiu w koncentracie nawet do wartości 0,13% Pb, jednak za racjonalny można uznać poziom 0,8—0,6% Pb, możliwy do osiągnięcia w ciągu jednej doby. Dokonana została charakterystyka metaloności octanowych roztworów ługujących oraz wykazano racjonalny sposób wykorzystania ich pojemności ekstrakcyjnej.

### Wprowadzenie

W zalegających w obszarze złoża bilansowego LGOM-u polimetalicznych rudach miedzi o średniej zawartości 2,21% Cu występuje m.in. ołów, którego współczynnik koncentracji w stosunku do klarku (12,5 ppm) wynosi 112, przy średniej zawartości ołowiu 0,15%.

---

\* Dr, Zakład Przeróbki Kopalni, Ochrony Środowiska i Utylizacji Odpadów, Wydział Górnictwa i Geoinżynierii AGH, Kraków

Recenzował dr hab. inż. Andrzej Jarosiński

Według danych rozpoznania górniczego najwyższe zawartości ołowiu występują w łupku miedzionośnym: kopalni Lubin, gdzie średnia zawartość tego składnika wynosi 0,76% Pb (przy występującym zakresie wartości 0,0—11,3% Pb) oraz kopalni Rudna — średnia zawartość 0,30% Pb (0,0—5,0% Pb). W tych rejonach w strefach wzbogaconych w ołów może występować lokalnie średnio 1% Pb. Na podstawie zawartości ołowiu w bilansowo okruszczonych miedzią seriach litologicznych złoża Rudna wykazano dużą zmienność występowania Pb, w profilu pionowym i w płaszczyźnie rozprzestrzeniania się pokładu. Przy średniej dla całego pokładu 0,10% Pb, średnia arytmetyczna serii łupkowej wynosi 0,46% Pb, serii węglanowej — 0,15%, a serii piaskowcowej — tylko 0,04% Pb. Okruszczowanie gniazdowe różne w różnych seriach decyduje o losowym typie zmienności mineralizacji ołowiem (Kijewski, Jarosz 1987; Kijewski 1989).

Podstawową formą występowania ołowiu w rudzie jest galena PbS, która w warunkach złożowych występuje w postaci ziaren o zróżnicowanych rozmiarach w zakresie 20—200  $\mu\text{m}$ , o przewadze skrajnie drobnych. Porównywalną, równie drobną formą okruszczowania charakteryzują się siarczkowe minerały miedzi. Podrzędnie występuje anglezyt  $\text{PbSO}_4$ , cerusy  $\text{PbCO}_3$ , możliwe jest występowanie ołowiu w postaci podstawień izomorficznych w minerałach miedzi (bornicie, chalkopirycie, tennantycie) oraz w pirycie, może stanowić wypełnienie substancji organicznej. Piryty mogą zawierać do 6,6%, a chalkopiryt do 5,7% ołowiu. Głównymi minerałami ołowionośnymi bywają tiosiarczany, w których średnio występuje 1,1% Pb, również skalenie potasowe mogą zawierać nawet 20,3% PbO. Stwierdzono możliwe współwystępowanie galeny wraz z węglanowymi laminami łupku miedzionośnego, w których jest obecny w postaci drobnych 5—10  $\mu\text{m}$  skupień samodzielnych lub z minerałami miedzi. W nadległych dolomitach PbS występuje w postaci rozproszonej i gniazdowych skupień, samodzielnych i polimetalicznych, o wielkościach agregatów 5—50  $\mu\text{m}$  tworzących izolowane centra. Obszary złoża z podwyższonymi zawartościami ołowiu (i cynku) bywają przedzielane obszarami, w których metal ten nie przekracza tła geochemicznego (0,01% Pb). Występowanie ołowiu charakteryzuje się strukturą zmienności trudną do jednoznacznego opisu (Kijewski 1989; Stala-Szlugaj 2002; Mucha, Stala-Szlugaj 2002; Szwed-Lorenz i in. 2004).

Uzyskiwany w procesie wzbogacania metodą flotacji koncentrat miedziowy, o zawartości głównego składnika użytecznego od 18 (ZWR Lubin) do nawet około 30% Cu (ZWR Rudna) — wzbogaca się również i w ołów, a współczynnik wzbogacania wynosi około 10—13 razy, i jest porównywalny ze współczynnikiem dla miedzi. Największe zróżnicowania zawartości ołowiu w koncentracie występują w przypadku ZWR Rudna, tam też notuje się najwyższą średnioroczną wartość około 2,5% Pb w koncentracie, okresowo występują też wyższe zawartości (Czajowski 1987; Kijewski 1989).

Obecność ołowiu (i substancji bitumicznych) w koncentracie stwarza problemy techniczne w stosowanych technologiach hutniczych: pieca szybowego i zawieszinowego. Odpady hutnicze są polimetalicznymi nośnikami przede wszystkim ołowiu, zanieczyszczone są arsenem i chlorem. W HM Legnica szlamy szybowe zawierają do 45% Pb, a pyły konwertorowe grube do 50% Pb. W HM Głogów II pyły z pieca procesu odmiedziowania żużła

zawiesinowego zawierają 38% Pb. Odpady tego rodzaju są przedmiotem odzysku ołowiu (przy równoczesnym pozbywaniu się węglowodorów) nie tylko ze względu na uzyskanie najkorzystniejszych wskaźników technologiczno-ekonomicznych, ale również spełnienie wymagań ekologicznych. Zasygnalizowano wykorzystanie metod hydrometalurgicznych do uzdatnienia ołowionośnych surowców, a także półproduktów zawracanych — w celu eliminowania ich z obiegu technologicznego jako materiałów uciążliwych (Chamer i in. 2004; Garbaczewski 2001).

Działania modernizacyjne produkcji hutniczej KGHM — o zdolności produkcyjnej ponad 550 tys. ton rocznie — zmierzają w kierunku wyeliminowania szkodliwych dla środowiska odpadów stwarzających problemy technologiczne z wydzielaniem ołowiu — na etapie powstawania, zwałowania oraz przerobu, a w szczególności szlamów z mokrego odpylania gazów z pieców szybowych (Dobrzański 2005).

Zalecana jako dopuszczalna zawartość ołowiu w koncentracie została ustalona na poziomie 1% Pb. Przedmiotem badań nad uzyskaniem produktów pianowych o zróżnicowanej zawartości ołowiu był koncentrat miedziowy o zawartości 1,53% Pb. Przy użyciu tiomocznika jako modyfikatora powierzchni, w obecności szkła wodnego oraz węglanu sodu wykazano, że przy odpowiednim doborze odczynników można uzyskać zróżnicowane ze względu na zawartość Cu i Pb koncentraty, jednak żaden z nich nie zawierał ołowiu w ilości poniżej 1% (Ociepa, Sanak-Rydlowska 2001). Pewien postęp w skuteczności flotacji zaobserwowano w przypadku zastosowania wstępnej obróbki chemicznej koncentratu za pomocą roztworu octanowego. Uzyskano 37% wychód produktu o obniżonej zawartości ołowiu: 0,9% Pb, przy podwyższonej zawartości miedzi: 44% Cu; drugi z produktów zawierał 44% Cu i 1,6% Pb (Sanak-Rydlowska, Ociepa 2000). Wykazano możliwość przygotowania koncentratów miedzi o zawartości ołowiu zalecanej dla wsadów stosowanych w hutniczych technologiach pieca zawiesinowego i szybowego.

W ZWR Lubin przeprowadzone były badania technologiczne nad chemiczną modyfikacją koncentratów miedzi. Wybrane produkty węzła czyszczenia koncentratów uzyskiwanych na I—II ciągu technologicznym wzbogacania traktowano roztworem kwasu siarkowego (VI). Osiągnięto pozytywne rezultaty, a w szczególności wzrost zawartości miedzi i srebra (brak danych na temat ołowiu) w koncentracie; na skutek zmniejszenia masy nośnej składników użytecznych w konsekwencji zmniejszyła się ilość żużla. Zaprojektowana została instalacja technologiczna, a także opracowano studium jej opłacalności (Rajczyk 2000)

Flotacyjny koncentrat miedziowy, jak wykazano wcześniej, zawiera podwyższone ilości ołowiu. Przeprowadzono badania nad możliwością jego eliminowania metodą ługowania chemicznego, z wykorzystaniem specyficznego odczynnika — octanu amonu, który wybiórczo jest w stanie przeprowadzić nie roztwarzalne formy ołowiu: głównie obecny w koncentracie PbS, ale również formę utlenioną  $PbSO_4$  do roztworu octanowego (Sprawozdanie 1995—1996; Sanak-Rydlowska, Bieszczad 2002). W przyjętych warunkach doświadczeń uzyskano koncentrat miedziowy o zawartości około 1% Pb, przy zachowaniu wysokiej zawartości miedzi: około 28% Cu.

## 1. Założenia metodologiczne

Przystępując w najwcześniejszej fazie do badań laboratoryjnych nad podwyższeniem jakości miedziowego koncentratu flotacyjnego poprzez selektywne ługowanie chemiczne zanieczyszczającego go ołowiu — przyjęto założenie, że zadawalającym efektem ilościowym będzie obniżenie zawartości tego metalu tylko do wartości 1% Pb (Sprawozdanie 1995—1996; Sanak-Rydlawska i in. 2000). Celem przyjętego ograniczenia uzysku było maksymalne uproszczenie stosowanych technik badawczych, jak również zminimalizowanie nakładu czasu i energii — mających bezpośrednie przełożenie na warunki i ograniczenia przemysłowe. Celem nadrzędnym było bowiem opracowanie i zaproponowanie racjonalnej technologii wzbogacania flotacyjnego koncentratu miedziowego — z wykorzystaniem m.in. metody specyficznego ługowania chemicznego — możliwej do zrealizowania w warunkach przemysłowych.

W ramach tak zakreślonego ówczasie celu, w warunkach laboratoryjnych zadawalające rezultaty osiągnięte zostały już po godzinie ługowania koncentratu, w którym nastąpiło obniżenie zawartości ołowiu do 0,95—1,06% Pb. Roztworem ługującym był 40% octan amonu, w którym udział fazy stałej określony był stosunkiem 1:10. Założony 1-godzinny cykl ługowania prowadzono w podwyższonej temperaturze 50°C oraz przy bardzo intensywnym — 600 obrotów/min. — mieszaniu całego układu (mieszadło elektryczne). Zastosowanie wstępnego, 1-godzinnego prażenia koncentratu (450—600°C) w warunkach utleniających — zwłaszcza podczas dodatkowego, wielokrotnego płukania fazy stałej — obniżało zawartość ołowiu do poziomu około 0,2%. Niestety, w tych warunkach ługowała się również znacząca część miedzi (do 30%), co ze względu na cel prowadzonych badań nie było zjawiskiem pożądanym.

W przypadku znacznego **powiększenia skali procesu** — a zwłaszcza w warunkach przemysłowych — należy się liczyć z ograniczeniami natury technicznej, w tym również z pogorszeniem warunków ługowania. Może to wpłynąć na obniżenie efektywności ługowania ołowiu, co może dyskwalifikować proces w przypadku realizacji programu minimum, tzn. zakładanego obniżenia zawartości ołowiu tylko do 1%, osiąganego w warunkach laboratoryjnych już po upływie godziny. W tej sytuacji należałoby wziąć pod uwagę wydłużenie czasu ługowania, uwzględniając racjonalne przesłanki wynikające z kinetyki **ługowania długookresowego**. Ze względu na to, że efektywność ługowania ołowiu musi być bieżąco oceniana na podstawie stężenia roztworu ługującego — wskazane jest, aby prognozować niższe (przynajmniej 0,8% Pb) zanieczyszczenie koncentratu niż to wykazano we wcześniejszych badaniach laboratoryjnych (1% Pb). Na powierzchni koncentratu absorbuje się bowiem część roztworu ługującego i zawartość zanieczyszczeń w fazie stałej jest wyższa w stosunku do stopnia wyługowania.

Ze względu na to, że zachowanie się koncentratu w przebiegu ługowania na większą skalę nie jest obecnie możliwe do przewidzenia, wskazane jest prowadzenie ługowania długookresowego — celem określenia w pierwszej kolejności granicznych możliwości uszlachetniania koncentratu (Konopka, Małysa 2001). W następnej kolejności na podstawie

okresowej analizy metaloności roztworu (koncentracja metalu w  $\text{g/dm}^3$ ) uzyska się dane pozwalające dowolnie sterować procesem zgodnie z założonymi wymaganiami jakościowymi dla koncentratu, którego realna jakość zostanie zbadana tylko w ograniczonym zakresie. Taki sposób postępowania byłby możliwy jedynie do zastosowania w warunkach przemysłowych, w których rzeczywista jakość koncentratu mogłaby być oceniona dopiero po wydzieleniu go w prasie filtracyjnej. Wraz z powiększeniem skali procesu powinna zostać zweryfikowana racjonalizacja użycia i wykorzystania roztworu ługującego. Proponowany zakres badań stanowi naturalne poszerzenie możliwości technicznych procesu.

W pierwszej kolejności ługowanie długookresowe przeprowadzone zostanie w warunkach realizowanych we wcześniejszych badaniach, w których roztworem ługującym był 10 i 40% octanu amonu, jednak podwyższona temperatura ( $50^\circ\text{C}$ ) i mieszanie wykorzystane zostaną w ograniczonym zakresie. Punktem odniesienia dla wszystkich doświadczeń będą warunki stacjonarne (bez mieszania) realizowane w temperaturze pokojowej ( $21^\circ\text{C}$ ).

Wszystkie doświadczenia zostaną powtórzone w warunkach zwiększonego udziału fazy stałej, a mianowicie przy stosunku fazy stałej do cieklej 1:5 oraz 1:2 — w odróżnieniu od stosowanej we wcześniejszych badaniach określonej stosunkiem 1:10. Celem tej serii badań będzie ocena możliwości zmniejszenia zużycia podstawowego dla metody odczynnika: octanu amonowego, a także racjonalne wykorzystanie roztworu ługującego, zarówno w samym procesie, jak i przy jego regeneracji, która stanowi oddzielne zagadnienie pozbywania się metali z roztworów octanowych (Bieszczad, Sanak-Rydlewska 2001; Sanak-Rydlewska, Zięba 2001). Przebieg długookresowego (wielodniowego) ługowania koncentratu będzie oceniany poprzez zmianę stężenia roztworu ługującego przede wszystkim ze względu na Pb, ale również i Cu [ $\text{g/dm}^3$ ], a w szczególności poprzez osiągnięty w założonym czasie uzysk ołowiu (i miedzi).

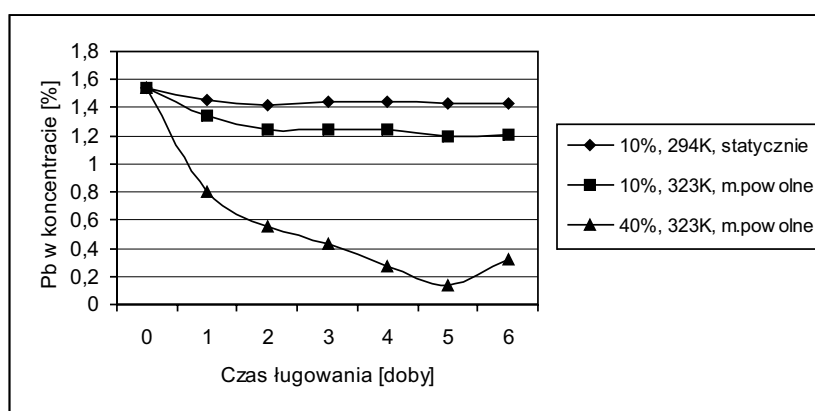
Należy podkreślić, że początkowo badania były prowadzone głównie z punktu widzenia jakości koncentratu (Konopka, Małyś 2001), jednak należy mieć na uwadze również i roztwór poekstrakcyjny — zwłaszcza w badaniach nad możliwością i celowością zwiększenia udziału fazy stałej w procesie ługowania — gdyż w założeniu ma on podlegać regeneracji i korzystne może okazać się jego podkoncentrowanie; ten sam skutek mogłaby wywołać jego recyrkulacja.

## 2. Metodyka badań i wyniki

Ługowanie chemiczne koncentratu miedziowego prowadzono zawsze w jednakowej objętości:  $100\text{ cm}^3$  roztworu octanu amonu. Każde z realizowanych i omówionych później doświadczeń trwało nieprzerwanie sześć dni. W tym czasie postęp procesu oceniany był na podstawie analizy roztworu ługującego: co 24 godziny pobierano  $0,5\text{ cm}^3$  roztworu, w którym spektrofotometrycznie oznaczano zawartość przede wszystkim ołowiu, ale również i miedzi. Ocenie poddawana była metaloność roztworu ługującego, a następnie

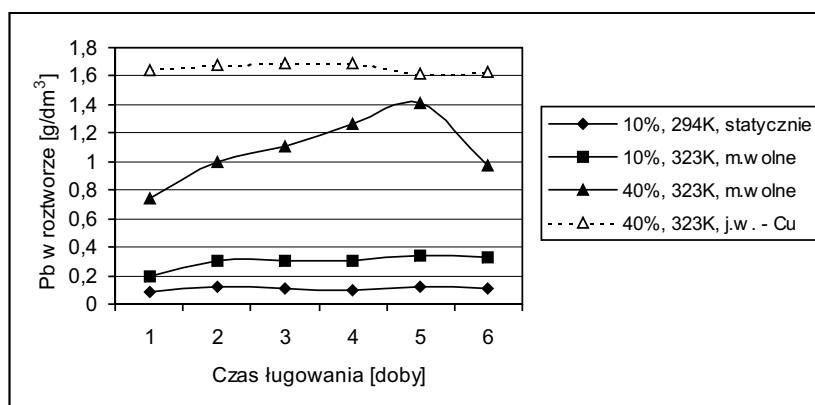
na tej podstawie obliczano uzysk metali oraz charakteryzowano stan koncentratu, głównie ze względu na stopień zanieczyszczenia ołowiem. Podstawą obliczeń był stan wyjściowy flotacyjnego koncentratu miedziowego o zawartości 29,71% Cu (przy odchyleniu standardowym 0,54%), zanieczyszczony ołowiem w stopniu 1,54% Pb (przy odchyleniu standardowym 0,03%).

W pierwszej kolejności ocenie ze względu na efektywność ługowania podlegało stężenie roztworu ługującego, której dokonano na przykładzie roztworów: 10% i 40%, przy zagęszczeniu 10 g koncentratu/100 cm<sup>3</sup> roztworu, w zróżnicowanych warunkach temperatury i stabilności układu ługującego. Wyniki doświadczeń zinterpretowano na rysunkach 1 i 2,



Rys. 1. Wpływ stężenia roztworu ługującego: CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> na zawartość ołowiu w koncentracie miedziowym

Fig. 1. Influence of concentration of leaching solution of CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> on reduction of the lead contents in the copper concentrate



Rys. 2. Zawartość ołowiu (i miedzi) w octanowych roztworach poekstrakcyjnych o różnym stężeniu

Fig. 2. Contents of lead (and copper) in postextraction acetate solutions of different concentrations

a szczegółowe zachowanie się koncentratu w najkorzystniejszych warunkach wielodniowego ługowania przedstawiono w tabeli 1, podając również wyniki badań realnej fazy stałej po 24 godzinach ługowania (z przemywaniem) oraz po zakończeniu 6-dniowego cyklu ługowania (bez przemywania).

TABELA 1

Wpływ długookresowego ługowania chemicznego na stan i stopień oczyszczenia koncentratu miedziowego

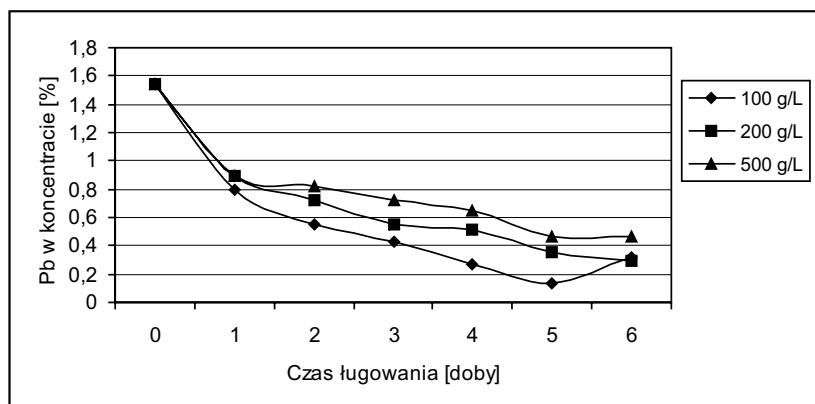
TABLE 1

Influence of long-term chemical leaching on degree of purification and state of the copper concentrate

Warunki ługowania	Roztwór ługujący: CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> 40% Udział fazy stałej (koncentratu miedzi): 100 g/dm <sup>3</sup> roztworu ługującego Temperatura: 323 K (2×1 godz/dobę) Rodzaj mieszania: przemieszanie (4×dziennie)			
	efektywność ługowania ołowiu		efektywność ługowania miedzi	
Opróbowanie roztworu [doby]	uzysk Pb [%]	stan koncentratu [%Pb]	uzysk Cu [%]	stan koncentratu [%Cu]
Koncentrat	—	1,54	—	29,71
1	47,83	0,80 (0,62*)	5,52	28,09 (27,90*)
2	64,58	0,55	5,63	28,06
3	72,30	0,43	5,69	28,05
4	82,42	0,27	5,67	28,05
5	91,18	0,13	5,42	28,13
6	63,02	(0,32**)	5,47	(26,90**)

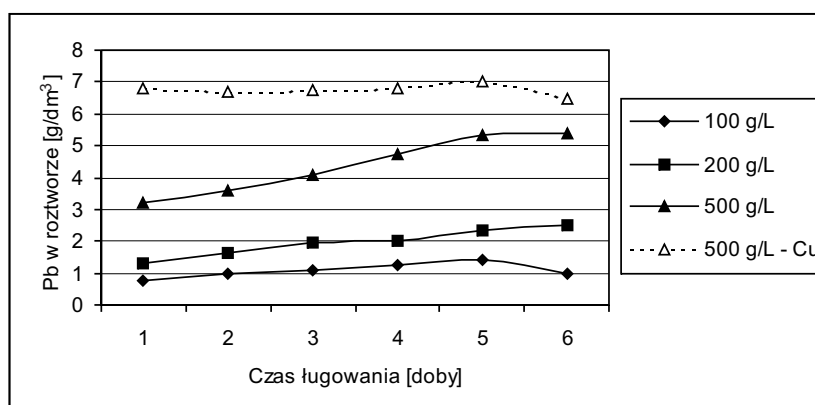
Zakres badań nad maksymalnym wykorzystaniem w procesie ługowania zadanej objętości roztworu ługującego wykonano z zastosowaniem okresowego termostatowania w 50°C oraz łagodnego przemieszania układu ługującego; w tych samych warunkach zwiększał się udział fazy stałej w zakresie 10, 20 i 50 g koncentratu miedzi w stałej objętości 100 cm<sup>3</sup> 40% octanu amonu. Zawartość ołowiu i miedzi w roztworach poekstrakcyjnych przedstawiono na rysunku 4, a jakość oczyszczanego w tych warunkach koncentratu miedziowego i stosowny uzysk ołowiu ilustrują rysunki 3 i 5.

Niezależnie od wykazania, że efektywnie działającym roztworem octanu amonu może być tylko roztwór stężony (40%) — badano wpływ temperatury w zakresie wartości: temperatura pokojowa 21°C (294 K) i 50°C (323 K) oraz znaczenie mieszania układu ługującego w zakresie: układ statyczny (bez mieszania), mieszanie powolne (przemieszanie) i mieszanie szybkie (standardowe mieszadło magnetyczne). Termostatowanie w podwyższonej temperaturze oraz mieszanie szybkie stosowano tylko dwa razy w ciągu dnia po jednej godzinie, przemieszanie przecikiem szklanym zawartości zlewki (1 min.) odbywało się co około 5 godzin. Przykładowe relacje pomiędzy analizowanymi parametrami wpływającymi na efektywność procesu ługowania przedstawiono na rysunkach 6 i 7.



Rys. 3. Wpływ podwyższenia udziału fazy stałej na zawartość ołowiu w koncentracie miedziowym

Fig. 3. Influence of an increased amounts of solid parts on lead contents in the copper concentrate



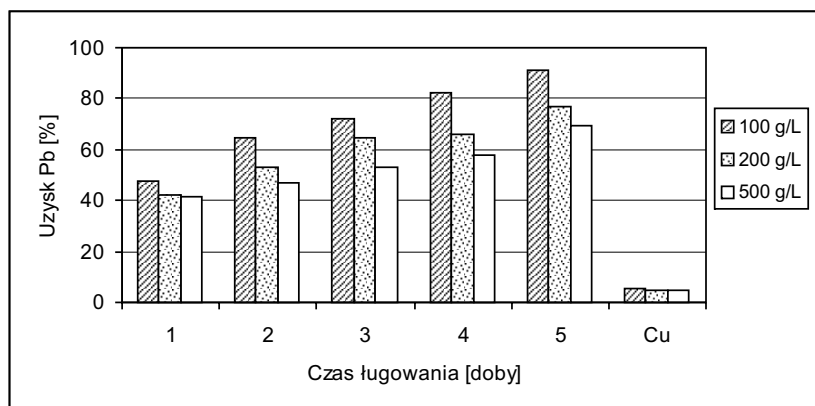
Rys. 4. Wpływ podwyższenia udziału fazy stałej na zawartość ołowiu (i miedzi) w octanowych roztworach poekstrakcyjnych

Fig. 4. Influence of an increased amounts of solid parts on lead (and copper) contents in the postextraction solutions

### 3. Analiza wyników badań

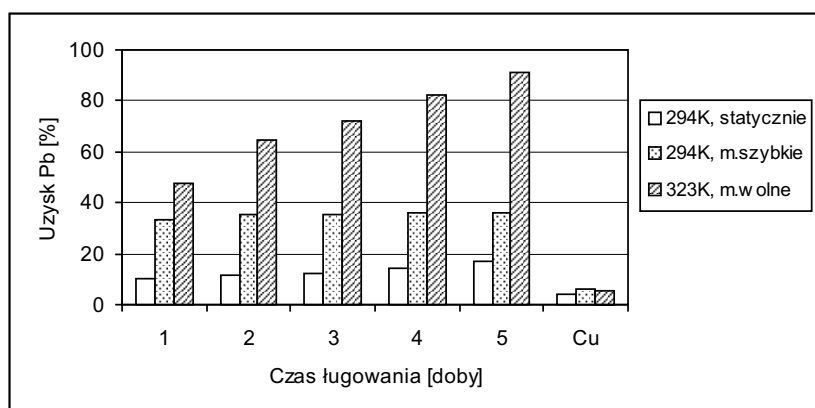
Na podstawie wyników badań nad efektywnością długookresowego ługowania ołowiu zanieczyszczającego koncentrat miedziowy można stwierdzić, że proces ten w założonych (łagodnych) warunkach laboratoryjnych został dość dobrze rozpoznany, zarówno ze względu na jakość uzyskiwanego koncentratu — co było głównym celem pracy — jak również i roztwór poekstrakcyjny, wymagający dalszego przetworzenia.





Rys. 5. Uzysk ołowiu (i miedzi) w warunkach podwyższonego udziału fazy stałej

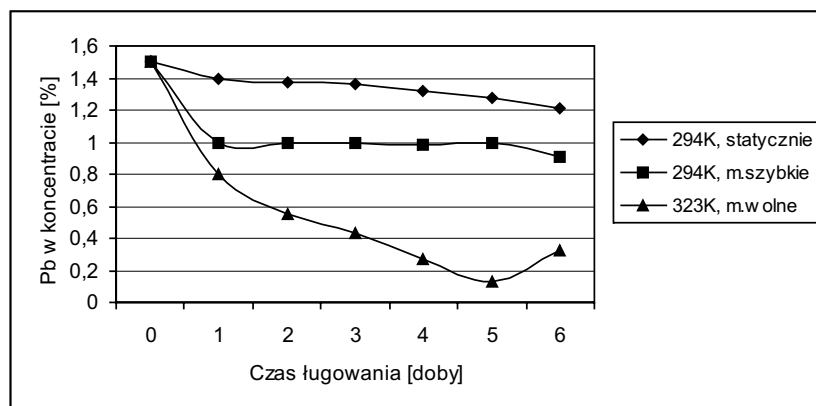
Fig. 5. Recovery of lead (and copper) in a presence of an increased amounts of solid parts



Rys. 6. Uzysk ołowiu (i miedzi) w zależności od temperatury i mieszania roztworu ługującego

Fig. 6. Recovery of lead (and copper) as a function of temperature and mixing of the leaching solution

Punktem odniesienia dla wyników wszystkich doświadczeń było długookresowe ługowanie koncentratu prowadzone przy dużym nadmiarze fazy ciekłej (1:10), w warunkach stacjonarnych i w temperaturze 21°C: roztworem octanu amonu o stężeniu 10% (rys. 1, 2) oraz 40% (rys. 6, 7). Na podstawie zamieszczonych w nich wyników widać wyraźnie, że proces — pomimo potencjalnych możliwości — musi być stymulowany określonymi warunkami, w tym również stężeniem roztworu ługującego. Rozcieńczony 10% roztwór octanowy w tych warunkach praktycznie nie oddziaływał na koncentrat, który w całym 6-dniowym okresie badawczym pozostał w stanie wyjściowym (ok. 1,46% Pb — rys. 1). Zastosowanie stężonego 40% roztworu wpływało już minimalnie w tym czasie na wzrost uzysku, jednak koncentrat pozostał w dalszym ciągu bardzo zanieczyszczony: 1,28—1,21% Pb, przy wyjściowej wartości 1,54% Pb (rys. 7).



Rys. 7. Wpływ temperatury i mieszania na obniżenie się zawartości ołowiu w koncentracie miedziowym

Fig. 7. Influence of temperature and mixing of the leaching solution on reduction of lead contents in the copper concentrate

Niezależnie od przedstawionej powyżej wersji doświadczeń (warunki stacjonarne, temperatura pokojowa 21°C) postanowiono sprawdzić, jak oba roztwory octanowe: rozcieńczony (10%) i stężony (40%), reagują w warunkach podniesienia temperatury (50°C) i mieszania układu ługującego. Celem tych badań było oszacowanie, jak dalece jest możliwe złagodzenie podstawowych dla jego przebiegu parametrów, tj. stężenia odczynnika ługującego, intensywności mieszania, a zwłaszcza temperatury — w warunkach długookresowego ługowania. Na podstawie wyników przedstawionych na rysunkach 1 i 7 widać wyraźne ogólne zróżnicowanie skuteczności ługowania — na korzyść roztworu bardziej stężonego. Rozcieńczony 10% roztwór ługujący w tych samych — korzystnych — warunkach ługowania (rys. 1) jest mało skuteczny, o czym świadczy obniżenie zawartości ołowiu tylko do 1,2% po 2 dniach ługowania, i taki stan utrzymywał się do końca cyklu badawczego. W analogicznym doświadczeniu (rys. 1, tab. 1) z użyciem 40% roztworu octanowego po 24 godzinach ługowania uzyskano koncentrat o zawartości 0,80—0,62% Pb. Wydłużenie czasu ługowania powodowało dalsze, sukcesywne obniżanie się zawartości ołowiu aż do poziomu 0,13% Pb po pięciu dniach ługowania.

Niezależnie od zilustrowania efektywności procesu ługowania w postaci graficznej, przedstawiono zestaw wartości liczbowych dla najkorzystniejszych warunków ługowania (tab. 1). Powodem tego było przedstawienie wyników odnoszących się do realnych koncentratów, w odróżnieniu od przyjętego sposobu oceny reakcji poprzez zmianę stężenia roztworu ługującego. Analizie poddano koncentrat po 24 godzinach ługowania (\* uzyskany w trakcie indywidualnego doświadczenia), dodatkowo przepłukany wodą, do momentu odmycia miedzi, oraz koncentrat w stanie naturalnym po 6 dobach ługowania (\*\* uzyskany w seryjnym doświadczeniu — po jego zakończeniu). Po 24 godzinach ługowania (w warunkach możliwie niskoenergochłonnych) uzyskano koncentrat o obniżonej zawartości ołowiu do poziomu przynajmniej 0,80%. Analiza wydzielonego koncentratu wykazała

nizszą zawartość: 0,62% Pb, co można tłumaczyć odmyciem ołowionośnego roztworu ługującego, dalszym ługowaniem rozcieńczonym roztworem octanowym jak również możliwymi zmianami ługowanej fazy stałej, wynikającymi m.in. z równoczesnej ekstrakcji pewnej ilości miedzi (rys. 5, 6). Do roztworu ługującego już na etapie początkowym przechodziło około 5% Cu obecnej w koncentracie miedziowym, i stan taki utrzymywał się już podczas całego cyklu badawczego: po 24 godzinach ługowania stwierdzono obniżenie się zawartości miedzi w koncentracie z wyjściowego poziomu 29,7% do 28,1—27,9% Cu. W warunkach nadmiernego wydłużania czasu ługowania, w trakcie którego nastąpiło wylugowanie ponad 90% obecnego w koncentracie ołowiu do poziomu 0,13% Pb (rys. 1, tab. 1) zaobserwowano obniżenie się stężenia Pb w roztworze ługującym (rys. 2), z równoczesnym pogorszeniem się jakości koncentratu do zawartości 0,32% Pb oraz 26,9% Cu. Koncentracja wylugowanych metali w roztworze poekstrakcyjnym wynosiła w przypadku Cu  $1,6 \text{ g/dm}^3$  (i była to wartość prawie stała w trakcie całego długo-okresowego cyklu ługowania) oraz Pb w zakresie  $0,7\text{—}1,4 \text{ g/dm}^3$ , w zależności od czasu ługowania (rys. 2). Ze względu na zadawalającą — z tendencją do dalszego podwyższenia — jakość koncentratu wskazane byłoby zbadanie w tej wersji kinetyki ługowania w ciągu pierwszych 24 godzin procesu.

Na podstawie wyników efektywności ługowania prowadzonego przy korzystnym stosunku fazy stałej do roztworu ługującego 1:10 wykazano pozytywny wpływ temperatury i mieszania, jednak decydujące znaczenia ma podwyższone stężenie roztworu octanu amonu. Obecnie nie wiadomo, jakie może być działanie roztworu poniżej badanego stężenia 40%, jak również o stężeniu maksymalnym. Ze względu na to, że jednoznacznie został ograniczony zakres stężeń roztworów octanowych — nawet przy zastosowaniu długiego czasu ługowania i stworzenia optymalnych warunków roztwory rozcieńczone okazały się mało przydatne — w dalszych badaniach wykorzystano tylko roztwór octanu amonu o stężeniu 40%.

W związku z tym, że stężony roztwór octanowy okazał się bardzo efektywnym czynnikiem ługującym gwarantującym wysokie uzyski ołowiu od 40 do ponad 90% (tab. 1, rys. 6) — postanowiono sprawdzić, jakie są możliwości wykorzystania 40% roztworu ługującego w przypadku wyższego i znacznie wyższego udziału fazy stałej niż określony stosunkiem 1:10 ( $100 \text{ g/dm}^3$ ). Celem tego zakresu badań była racjonalizacja procesu ługowania, a w szczególności oczekiwany efekt technologiczny i ekonomiczny. Przeprowadzono ługowanie w warunkach dwukrotnego ( $200 \text{ g/dm}^3$ ) i pięciokrotnego ( $500 \text{ g/dm}^3$ ) zwiększenia udziału fazy stałej, stosując w każdym przypadku te same (energooszczędne) warunki ługowania: dwukrotne w ciągu doby 1-godzinne termostatowanie w temperaturze  $50^\circ\text{C}$  oraz kilkukrotne przemieszanie układu ługującego. **Badania zakończyły się pozytywnymi rezultatami:** pomimo znacznego zagęszczenia roztworu ługującego ogólnie utrzymany został wysoki uzysk ołowiu (rys. 5) wynoszący od 50 do 80%, przy wydłużeniu czasu ługowania do 1—2 dni.

Analizując przedstawione wyniki tego zakresu badań (rys. 3) można stwierdzić, iż korzystny wpływ nadmiaru fazy ciekłej ( $100 \text{ g/dm}^3$ ) uwidacznia się już po jednej dobie —

na podstawie stężenia roztworu ługującego oszacowano zanieczyszczenie koncentratu jako 0,8—0,6% Pb. W tej wersji otrzymano docelowo (realizując cały okres badawczy) koncentrat o najniższej zawartości ołowiu — 0,13% Pb. Przy gęstościach 200 i 500 g/dm<sup>3</sup> porównywalną z poprzednią jakością koncentratu uzyskuje się dopiero w drugiej dobie ługowania, chociaż po 24 godzinach stwierdza się obniżenie zawartości Pb do poniżej 1%, i można przypuszczać, że w warunkach podwyższonej koncentracji metali w roztworze (rys. 4) przemywanie fazy stałej będzie skutecznym czynnikiem obniżającym i stabilizującym zawartość ołowiu w koncentracie na niższym poziomie niż to wynika bezpośrednio z doświadczeń. Podobnie docelowa jakość koncentratu pogarsza się i wynosi odpowiednio 0,30 i 0,46% Pb, ale w dalszym ciągu jest to koncentrat wysokiej jakości.

Ponieważ efektywność ługowania ołowiu oceniana była poprzez zmianę stężenia roztworu ługującego — gdyż na tej podstawie obliczany był uzysk, a w konsekwencji stopień zanieczyszczenia koncentratu — celowe jest przeanalizowanie wyników związanych właśnie z możliwościami roztworu jako nośnika wyługowanych metali. Jest to o tyle istotne, iż w założeniu omawianej metody ma on być w końcowej fazie poddany regeneracji, a wcześniej wielokrotnie mógłby być wzbogacony w metale w warunkach jego recyrkulacji. Przewidywanie **maksymalnej** koncentracji metali (Pb, Cu) w roztworze ługującym — przy jednocześnie możliwym w tych warunkach pogarszaniu się jakości koncentratu — ma zasadniczy aspekt technologiczny.

Uzysk miedzi we wszystkich wersjach doświadczeń jest w miarę stały i wynosi 4,5—5% (rys. 5), co świadczy o tym, że minerały siarczkowe miedzi — w przeciwieństwie do ołowiu — są w tej metodzie chemicznie bierne. Na podstawie analizy roztworów ługujących uzyskanych w warunkach zwiększania udziału ługowanej fazy stałej widać wyraźnie, że wzrost stężenia miedzi w roztworze poekstrakcyjnym musi być w miarę proporcjonalny w stosunku do (maksymalnie) zwiększonego udziału fazy stałej. We wszystkich wersjach zagęszczeń wraz z wydłużeniem czasu ługowania do 5 doby stwierdza się pozytywny wpływ zwiększonego dwu- i pięciokrotnie udziału fazy stałej na wzrost stężenia ołowiu w roztworze poekstrakcyjnym — na ilościowo jednak różnym poziomie. W przypadku najwyższego z badanych zagęszczeń (500 g koncentratu/dm<sup>3</sup>) roztwór poekstrakcyjny zawierał około 5,5 g Pb/dm<sup>3</sup> oraz około 7,0 g Cu/dm<sup>3</sup> (rys. 4). Na podstawie uzyskanych wyników widać wyraźnie, że w realizacji procesu ługowania nie ma przeszkód natury fizykochemicznej w stosowaniu zwiększonego udziału fazy stałej. Otrzymywana w tych warunkach jakość koncentratu jest w dalszym ciągu zadawalająca; w każdym przypadku istnieją przesłanki do skrócenia czasu ługowania.

W celu maksymalnego złagodzenia warunków procesu — a w szczególności próby zminimalizowania (wyeliminowania) czynnika temperaturowego, występującego w poprzedniej serii badań (50°C) — dokonano przeanalizowania wpływu mieszania na jakość koncentratu miedziowego na przykładzie trzech możliwości:

- warunki statyczne, temperatura pokojowa 21°C,
- mieszanie szybkie, temperatura pokojowa 21°C (mieszadło magnetyczne),
- mieszanie wolne, temperatura podwyższona 50°C (przemieszanie).

Oba sposoby mieszania — jak podano w metodyce — realizowane były bardzo oszczędnie, podobnie jak czynnik temperaturowy. Na podstawie wyników badań (rys. 7) przeprowadzonych w warunkach nadmiaru roztworu łągującego ( $100 \text{ g/dm}^3$ ) można stwierdzić, że w stosunku do warunków stacjonarnych pozytywny wpływ mieszania „szybkiego”, nawet w temperaturze pokojowej nie podlega dyskusji, z tym, że pożądany technologicznie efekt wymaga znacznie dłuższego czasu niż to miało miejsce w przypadku wspomaganie termicznego. Po 24 godzinach nastąpiło wprawdzie obniżenie zawartości ołowiu do około 1%, ale dalszy postęp procesu był niezauważalny. Spowolnienie procesu mieszania, ale zastosowanie podwyższonej temperatury znacząco wpływa na postęp reakcji (tab. 1): po 24 godzinach uzyskuje się koncentrat o zawartości 0,80—0,62% Pb, a wraz z wydłużeniem czasu łągowania rośnie sukcesywnie uzysk ołowiu do ponad 90% (rys. 5, 6).

W przebiegu wszystkich doświadczeń badano również zachowanie się głównego składnika: miedzi, zarówno ze względu na jakość koncentratu, jak i na przeznaczony do regeneracji roztwór poekstrakcyjny. Na podstawie zamieszczonych danych na temat zachowania się tego składnika w procesie łągowania można stwierdzić, że charakteryzuje go w miarę stały uzysk około 5%, niezależny praktycznie od stężenia roztworu łągującego oraz warunków procesu. W tych samych warunkach uzysk ołowiu wahał się w bardzo szerokim przedziale od 5 do 90% w zależności od postępu procesu. Roztwory poekstrakcyjne z uwzględnieniem maksymalnego udziału fazy stałej charakteryzowały się stężeniem od 0,8 do 8,1  $\text{g Cu/dm}^3$ , co przy w miarę stabilnej wartości uzysku dawało również stabilny skład koncentratu wynoszący około 28% Cu.

Zgodnie z przyjętymi założeniami postęp procesu we wszystkich doświadczeniach opisywany był poprzez zmianę stężenia ołowiu (i miedzi) w roztworze łągującym. Na tej podstawie liczony był uzysk, a następnie charakteryzowana jakość koncentratu. Fakt współoddziaływania metalonośnego roztworu poekstrakcyjnego na fazę stałą (tab. 1) należałoby uwzględnić w każdym tego typu procesie wzbogacania koncentratu miedziowego — którego postęp będzie kontrolowany na podstawie analizy roztworu łągującego, co jest oczywiste zważywszy na łatwość i precyzyjność opróbowania. W tej sytuacji należy prowadzić łągowanie przynajmniej do obliczonej na podstawie analizy roztworu wartości 0,7—0,8% Pb w koncentracji, aby mieć pewność, że otrzymany produkt końcowy po odfiltrowaniu i wysuszeniu będzie odpowiadał stawianym warunkom technicznym procesu pirometalurgicznego, tj. koncentrat będzie zawierał nie więcej, niż 1% Pb.

Na podstawie wyników badań laboratoryjnych można stwierdzić, że wydłużenie czasu łągowania przynajmniej do 24 godzinach, przy zastosowaniu mało energochłonnych działań zewnętrznych w postaci przynajmniej 1-godzinnego termostatowania w podwyższonej temperaturze ( $50^\circ\text{C}$ ) i kilkukrotnego przemieszania układu łągującego, pozwala dowolnie regulować przebieg procesu odołowiania koncentratu, również w warunkach znacznego zagęszczenia w układzie łągującym. Dalsze poszerzenie możliwości uzyskania koncentratu miedziowego o możliwie najniższej zawartości ołowiu stwarza przemysłowe wydzielonej po łągowaniu fazy stałej, które można traktować jako kontynuację łągowania mniej stężonym

roztworem octanowym. **Hydrometalurgia stwarza możliwości być może całkowitego usunięcia ołowiu zanieczyszczającego koncentrat miedziowy.**

### Podsumowanie

Badania nad oczyszczaniem flotacyjnego koncentratu miedziowego z ponadnormatywnych zawartości ołowiu metodą hydrometalurgiczną wykazały, że potencjalne możliwości specyficznego — wybiórczo działającego — odczynnika, którym jest octan amonu zostały zrealizowane w ponad 90%: w przyjętych warunkach długookresowego (5-dniowego) ługowania uzyskano koncentrat o prawie wyjściowej zawartości miedzi (ok. 28% Cu) i tylko 0,13% ołowiu. Czynnikiem determinującym oczekiwany postęp procesu jest zapewnienie przynajmniej 40% stężenia roztworu octanowego oraz podwyższona temperatura i mieszanie układu ługującego, które zgodnie z przyjętym założeniem stosowano bardzo oszczędnie. W praktyce przemysłowej — przy maksymalnie zredukowanym nakładzie energii — wystarczający technologicznie stopień zanieczyszczenia na poziomie 0,6—0,8% Pb można osiągnąć w ciągu pierwszej doby stosowania kąpieli octanowej, którą można ponadto wykorzystać wielokrotnie w ługowaniu kolejnych porcji koncentratu. Wyeliminowanie stosowanego bardzo oszczędnie, jednak energochłonnego czynnika temperaturowego jest również możliwe — intensyfikując jakość i skalę mieszania — jednak wiąże się to ogólnie z wydłużeniem czasu ługowania.

Istnieje również możliwość wyboru sposobu ługowania przy podwyższeniu udziału fazy stałej, a decydując się na wykorzystanie czynnika temperaturowego można radykalnie skrócić czas ługowania maksymalnie do 1—2 dni, nawet przy bardzo dużym zagęszczeniu układu ługującego; następuje pewne spowolnienie kinetyki ługowania w całym okresie badawczym, jednak docelowa jakość koncentratu w dalszym ciągu pozostaje bardzo wysoka: 0,4—0,6% Pb. Przemawia to za stosowaniem w procesie ługowania wysokich zagęszczeń, gdyż jest to racjonalne zarówno ekonomicznie, jak i technologicznie. Uzyskany w tych warunkach roztwór poekstrakcyjny charakteryzuje się wyższym ładunkiem metali, co nie jest bez znaczenia ze względu na stopień jego wykorzystania. Realnie wydaje się skrócenie czasu ługowania również do około jednej doby, jednak w tym przypadku niezbędne byłoby płukanie odfiltrowanej fazy stałej.

Poczynione zostały obserwacje natury metodycznej, zwracające uwagę na fakt, że w procesie ługowania ostateczna jakość koncentratu może być inna (niższa) niż na to wskazuje bieżąca kontrola procesu dokonywana na podstawie analiz chemicznych roztworu ługującego. Przypadek uzyskania tylko granicznej wartości zanieczyszczenia — około 1% Pb na podstawie analizy roztworu — stwarza ryzyko, że realny koncentrat może być bardziej zanieczyszczony. Obserwacja przebiegu ługowania przy znacznym zwiększeniu udziału fazy stałej (500 g/dm<sup>3</sup>) wykazała, że po zakończeniu procesu — przynajmniej w warunkach laboratoryjnych — oddzielenie ługowanej fazy stałej od roztworu poekstrakcyjnego stało się technicznie trudniejsze.

Pozytywne wyniki doświadczeń nad pozbywaniem się ołowiu występującego w koncentracji miedziowej, przy wykorzystaniu możliwości, jakimi ogólnie dysponuje hydrometalurgia (Charewicz i in. 2002) — poszerzają zakres metod przerobczych, potencjalnie użytecznych w przetwórstwie miedzi (i innych surowców oraz odpadów polimetalicznych).

Artykuł opracowano w ramach działalności statutowej nr 11.11.100.238 (na podstawie badań dofinansowanych z grantu KBN nr 9 T 12 A 01717)

#### LITERATURA

- Bieszczad T., Sanak-Rydlewska S., 2001 — Electrowinning of copper and lead from ammonium acetate solutions. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 35, 181—193.
- Chamer R., Śmieszek Z., Kurek Z., Prajsnar R., Czernecki J., Sobierajski S., Orski J., Śnieżewski M., 2004 — Odzysk ołowiu z odpadów hutniczych metodą pirometalurgiczną. *Rudy Metale*, 9, 436—438.
- Charewicz W., Chmielewski T., Walkowiak W., 2002 — Przemysłowe procesy hydrometalurgiczne, stan i perspektywy. VII Seminarium Problemy współczesnej hydrometalurgii, Lubin, 7—40.
- Czajowski W., 1987 — Występowanie i koncentracja metali towarzyszących w poszczególnych fazach technologicznych produkcji miedzi. Konferencja nt. Metale towarzyszące w rudach miedzi, stan badań i perspektywy dalszego ich wykorzystania, NOT Wrocław, 81—100.
- Dobrzański J., Koźmiński W., Stec J., 2005 — Kierunki rozwoju hutnictwa miedzi w Polsce. *Rudy Metale*, 12, 665—669.
- Garbaczewski J., Garbacki J., Mizera A., 2001 — Gospodarcze wykorzystanie żużli pomiedziowych. *Rudy Metale*, 6, 228—235.
- Kijewski P., Jarosz J., 1987 — Mineralizacja kruszcowa i formy występowania pierwiastków towarzyszących w złożu rudy miedzi. Konferencja nt. Metale towarzyszące w rudach miedzi, stan badań i perspektywy dalszego ich wykorzystania, NOT Wrocław, 21—47.
- Kijewski P., 1989 — Ołów w rudzie miedzi — problemy złożowe i technologiczne. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 5, 933—947.
- Konopka E., Małysa E., 2001 — Badanie warunków długookresowego ługowania ołowiu zanieczyszczającego koncentrat miedziowy. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi t. 17*, 104—112.
- Mucha J., Stala-Szulgaj K., 2002 — Struktura zróżnicowania o dokładność szacowania zawartości Pb i Zn w złożu Cu-Ag Lubin. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi t. 18*, 3, 29—51.
- Nowakowski J., 2001 — Badania naukowe w rozwoju technologii miedzi na przykładzie huty miedzi Głogów. *Rudy Metale*, 5—6, 210—211.
- Ociepa Z., Sanak-Rydlewska S., 2001 — Depresja siarczków miedzi za pomocą tiomocznika. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi t. 17*, 187—194.
- Piestrzyński A. (red.), 1996 — Monografia KGHM P.M. S.A., Wyd. Profil, Kraków.
- Rajczyk M., 2000 — Modyfikacja koncentratów metali nieżelaznych jako metoda wzrostu efektywności ich wykorzystania. *Rudy Metale*, 2, 89—91.
- Sanak-Rydlewska S., Bieszczad T., 2002 — Preliminary studies of the kinetics of lead dissolution from copper concentrate with the aid of ammonium acetate. *Archives of Metallurgy vol. 47*, 1, 127—136.
- Sanak-Rydlewska S., Małysa E., Spalińska B., Ociepa Z., Konopka E., Kamiński S., 2000 — Obniżenie zawartości ołowiu w koncentracji miedzi. *Rudy Metale*, 8, 430—435.
- Sanak-Rydlewska S., Zięba D., 2001 — Badania nad zastosowaniem wymiennicy jonowych do usuwania Cu i Pb z potrawianych roztworów odpadowych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi t. 17*, 230—239.



- Sprawozdanie z pracy badawczej, 1995—1996 — Opracowanie technologii obniżenia zawartości ołowiu w koncentracie miedzi kombinowanymi metodami chemiczno-przeróbczymi. ZPKOŚiUO, AGH, Kraków (materiały niepublikowane)
- Stala-Szlugaj K., 2002 — Okruszcowanie Pb i Zn w złożu rud miedzi — kopalnia Lubin. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* 3, 15—28.
- Szwed-Lorenz J., Tomaszewicz M., Zaczek F., 2004 — Zmienność mineralizacji ołowiem w złożu rud miedzi kopalni „Rudna”. *Prace Naukowe IG PW*, 30, 209—215.

ELŻBIETA KONOPKA, EWA MAŁYSA

**POSSIBILITIES OF IMPROVEMENT OF THE COPPER CONCENTRATE QUALITY BY HYDROMETALLURGICAL METHOD**

**Key words**

Copper concentrate, lead, chemical leaching

**Abstract**

In polymetallic deposits of the copper ore there is also contained lead, which during flotation process is concentrated together with copper in the froth product. In pyrometallurgical processing of the copper concentrates it is a requirement that the lead contents should not exceed 1%, while the contents of this undesired component (lead) are often even above 2%. The carried out studies aimed at obtaining maximum recovery of lead, from the copper concentrates by hydrometallurgical method, at as low as possible energy consumption even at the expense of the process time prolongation. It was found that the lead contents in the concentrate could be lowered by the hydrometallurgical method applied even to a value of 0.13% Pb. However, a level of 0.8—0.6% Pb contents was found to be rational and possible to be reached during twenty-four hours processing. A characteristics of metal contents in acetate leaching solutions was performed and a rational way of utilization of their extractive capacity was evaluated.