

*Andrzej Łuszczkiewicz**, *Andrzej Wieniewski***

KIERUNKI ROZWOJU TECHNOLOGII WZBOGACANIA RUD W KRAJOWYM PRZEMYSŁE MIEDZIOWYM

1. Wprowadzenie

Obecnie szacuje się, że górnicza eksploatacja rud miedzi ze złóż LGOM może potrwać około 40 lat. Warunkiem takiego okresu eksploatacji jest udostępnienie do wydobycia partii złoża zlokalizowanych poniżej 1200 m [8] i sprostania ekonomicznym wymogom rynku miedzi. W przypadku, zaniechania eksploatacji tych partii złoża, wydobycie rud miedzi może zakończyć się w ciągu najbliższych 20–25 lat. Podjęcie wydobycia złóż głębokich wiąże się ze znacznymi wzrostem kosztów wydobycia, już dziś należących do najwyższych w świecie i w decydującej mierze rzutujących na koszty produkcji metali. Niezależnie od konieczności racjonalizacji kosztów wydobycia rudy, wymusza to potrzebę optymalizacji kosztów odzysku metali z wydobytej na powierzchnię rudy. W tym zakresie jednym z ważniejszych celów stojących przed technologią wykorzystania rudy jest poszukiwanie rozwiązań pozwalających na obniżenie strat metali w procesach wzbogacania rud. Straty miedzi i srebra w odpadach flotacyjnych wpływają bowiem znacząco na całkowite koszty produkcji metali z wydobytej rudy.

Celem pracy jest analiza możliwości i zasadności zastosowania głównych trendów rozwoju technologii przeróbki rud metali nieżelaznych w świecie w warunkach wykorzystania rud miedzi z LGOM. Szereg problemów technologicznych przeróbki rud miedzi pojawiających się w krajowych zakładach wzbogacania, w dużym stopniu pojawia się także w innych zakładach przerobczych rud metali w świecie. W warunkach polskiego przemysłu miedziowego, oprócz racjonalizacji kosztów górniczych, najważniejsze z nich to poziom strat Cu i Ag w odpadach flotacyjnych, utylizacja odpadów, stopień odzysku metali towarzyszących miedzi. Powstaje zatem pytanie, w jakich kierunkach powinny iść zmiany lub modyfikacje procesów technologicznych i jakie skutki technologiczne i ekonomiczne spowoduje wprowadzenie nowych rozwiązań?

* Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Politechnika Wroclawska, Wrocław

** Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice

Zdaniem autorów, wprowadzenie nowych rozwiązań technologicznych w układach wzbogacania rud, a także wprowadzenie nowych technologii przetwarzania rud powinny w najbliższych latach stać się głównym kierunkiem działań umożliwiających obniżkę kosztów w polskim przemyśle miedziowym, a zatem i utrzymanie konkurencyjności produkcji miedzi w naszym kraju przy zachowaniu jej odpowiedniego poziomu. Racjonalna gospodarka złożem i zagospodarowanie nowych jego partii spowoduje wzrost udziału w nadawach do zakładów wzbogacania rud coraz trudniej wzbogacalnych i coraz uboższych. Stąd zarysowane w dalszej części kierunki, zgodne ze światowymi trendami w technologiach wykorzystania coraz uboższych i trudniejszych surowców metali nieżelaznych, powinny stać się przedmiotem analiz.

Jedną z obiektywnych przyczyn problemów technologicznych przeróbki rud miedzi ze złóż LGOM jest ich osadowy charakter i złożony skład litologiczny oraz mineralogiczny. Obecność trzech frakcji litologicznych w wydobywanej rudzie: piaskowcowej, węglanowej i łupkowej, znacznie różniących się składem chemicznym, charakterem mineralizacji i wzbogacalnością zmusza do stosowania skomplikowanych układów wzbogacania oraz jest przyczyną trudności w utrzymaniu wysokich wskaźników flotacji. Trudności z utrzymaniem obecnych wskaźników tłumaczone są znaczącym i rosnącym udziałem najtrudniej wzbogacalnych frakcji łupkowo-ilastych oraz węglanowych w wydobywanych rudach. Frakcja łupkowa ze względu na swoje specyficzne właściwości mineralogiczne i flotacyjne w obecnych rozwiązaniach technologii powoduje niekorzystne przeciążanie obiegów wzbogacania produktów pośrednich, co przy kłopotach z uwalnianiem z nich bardzo drobnych wtrąceń siarczków, ma znaczący udział w powstawaniu strat metali w odpadach. Straty te w przypadku miedzi szacowane są na ok. 65 tys. Mg rocznie, a w przypadku srebra przekraczają 200 Mg/rok (wg danych [8]). Przy bardzo wysokich kosztach poniesionych na wydobywanie na powierzchnię każdej tony metalu w rudzie (koszty te szacowane są na około 2/3 całkowitych kosztów wytwarzania tych metali), stan taki trudny jest do zaakceptowania i powinien stać się jednym z ważniejszych problemów do rozwiązania.

Przy rosnącej produkcji finalnej metali i utrzymywaniu jakości koncentratów flotacyjnych na praktycznie stałym poziomie, uzysk miedzi i srebra wykazuje w ostatnich latach tendencje spadkowe. Zatem wielkość strat tych metali w ilościach bezwzględnych systematycznie wzrasta mimo ciągłych działań modernizacyjnych prowadzonych w zakładach wzbogacania.

Nie ulega wątpliwości, że w miarę wyczerpywania się złoża stopniowo pogarszać się będą właściwości i skład rud, co już jest obserwowane zwłaszcza w rejonie obszaru górniczego Lubina i Polkowic-Sieroszowic. Dane pokazane w tabeli 1 (dane [8]) potwierdzają te tendencje.

TABELA 1

Uzyski towarowe Cu i Ag w koncentraty miedzi KGHM „Polska Miedź” S.A. w ostatnich sześciu latach (dane [8])

ZWR	Uzysk Cu, %					Uzysk Ag, %				
	2000	2001	2002	2003	2004	2000	2001	2002	2003	2004
Lubin	88,0	86,7	87,2	87,01	87,00	83,3	81,7	83,1	83,61	81,76
Polkowice	87,2	87,4	87,6	87,73	87,80	84,0	84,4	86,3	86,89	86,70
Rudna	90,2	90,1	89,7	89,91	90,02	88,1	87,3	88,2	87,84	87,72

Przewidywany wzrost udziału w nadawie frakcji łupkowej oraz coraz drobniejsza mineralizacja siarczkowa wydobywanych rud są określane jako główne przyczyny pogarszania się ich wzbogalności flotacyjnej. Fakty te powinny stymulować nowe kierunki kompleksowych badań zarówno o charakterze technologicznym jak i podstawowym, zmierzających do takich rozwiązań, które pozwolą na powstrzymanie wzrostu, a być może i na obniżenie strat metali w odpadach flotacyjnych.

Do najważniejszych kierunków działań w rozwojowych w krajowym przemyśle miedziowym, zdaniem autorów, należy zaliczyć:

- Modernizację urządzeń wynikającą z amortyzacji i postępu technicznego.
- Opracowanie nowych schematów wzbogacania, uwzględniających zmiany właściwości rudy, wynikające zwłaszcza z coraz drobniejszej mineralizacji minerałów miedzi i wzrastającego udziału w nadawach do zakładów wzbogacania frakcji łupkowo-ilastej.
- Optymalizacja procesów mielenia i wzbogacania oraz wprowadzenie kompleksowej automatyzacji sterowania procesami mielenia i klasyfikacji oraz flotacji.
- Wprowadzenie nowych odczynników: zarówno kolektorów i spieniaczy, jak i odczynników wspomagających selektywność procesu flotacji nośników metali głównych i towarzyszących.
- Zastosowanie nowych kombinowanych metod wzbogacania: chemiczna modyfikacja półproduktów flotacji.
- Inwestowanie w nowe kierunki badań zmierzające do kompleksowego i racjonalnego wykorzystania wydobywanych rud, przede wszystkim w kierunku hydrometalurgicznego lub biohydrometalurgicznego odzyskiwania metali z trudnowzbogalanych półproduktów flotacji wyprowadzonych z obiegu wzbogacania,
- Opracowanie sposobów podwyższania odzysku na etapie wzbogacania cennych metali towarzyszących miedzi oraz zmniejszania odzysku składników szkodliwych,
- Częściowe odzyskiwanie składników użytecznych z odpadów końcowych przy użyciu metod uzupełniającej przeróbki tych odpadów.

Pomimo wyróżnienia tych różnych działań, większość z nich wzajemnie się przenika, co powinno stworzyć kilka bardziej kompleksowych kierunków badań. W dalszej części krótko je skomentowano.

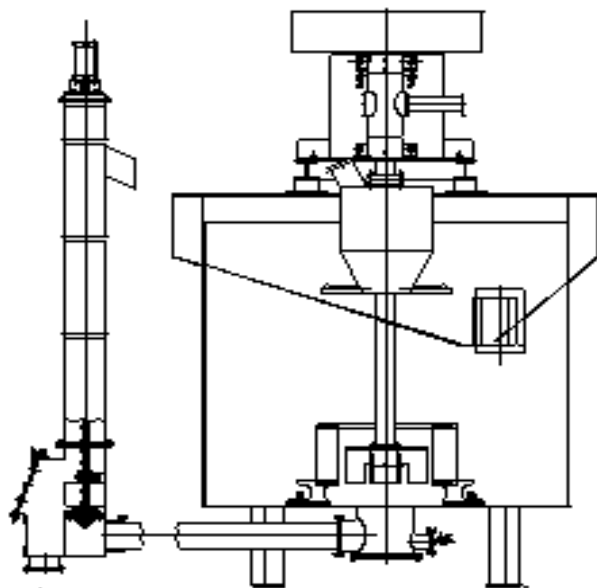
2. Modernizacja wyposażenia technicznego zakładów

Modernizacja wyposażenia technicznego obejmuje od szeregu lat większość operacji przerobczych. Począwszy od operacji przygotowania rudy do flotacji — wprowadzenie drugiego stopnia kruszenia w kruszarkach stożkowych oraz nowych konstrukcji przesiewaczy (Lubin, Polkowice), poprzez modernizację parku maszynowego flotacji (Lubin, Rudna) po procesy odwadniania koncentratu gdzie obecnie powszechną jest filtracja ciśnieniowa (prasy filtracyjne — Lubin, Polkowice, Rudna). Celem działania modernizacyjne jest obniżenie kosztów jednostkowych przeróbki oraz poprawę efektywności wzbogacania.

Wymiana maszyn flotacyjnych jest jednym z głównych zadań modernizacyjnych zakładów wzbogacania. Istotą modernizacji jest wprowadzenie rozwiązań energooszczędnych i konstrukcji o wysokim stopniu automatyzacji i dużej żywotności. Dotychczasowe doświadczenia związane z wprowadzaniem nowych maszyn flotacyjnych dowodzą o osiągnięciu konkretnych efektów ekonomicznych wynikających z ich stosowania. Modernizację flotacji początkowo oparto o maszyny flotacyjne z importu — flotowniki firmy DENVER serii DR (500, 600, 1500), następnie flotowniki firmy OUTOKUMPU OY głównie typu OK-30, HG-8 do flotacji czyszczących i SK-240 do flotacji szybkiej. Ostatnim typem flotowników z importu były maszyny flotacyjne firmy SVEDALA typu RCS-50.

W końcu lat dziewięćdziesiątych w Instytucie Metali Nieżelaznych (IMN) opracowano konstrukcje maszyn flotacyjnych nowej generacji o dużej pojemności komór ($20 \div 100 \text{ m}^3$). Nowe maszyny oznaczają się korzystniejszymi parametrami techniczno-ekonomicznymi pracy w stosunku do konstrukcji innych firm. Opracowano nowe konstrukcje maszyn flotacyjnych do flotacji głównej (IF-30R i IF-57R), do flotacji szybkiej w obiegu mielenia (IF-9S i IF-19S) oraz do czyszczenia koncentratu (IF-20RC i IF-30RC)

Istotą konstrukcji maszyn flotacyjnych IMN serii IF (rys. 1) jest zastosowanie nowego rozwiązania aeratorów ze specjalną geometrią wirnika i uspokajacza oraz kształtem łopatek wirnika. Pozwala to na zdyspergowanie większej ilości powietrza przy mniejszym zapotrzebowaniu energetycznym w stosunku do innych konstrukcji. Dodatkową zaletą nowych układów dyspersyjnych jest możliwość pracy przy niskich prędkościach obrotowych wirnika, co sprzyja małemu zużyciu energii i niskiej ścieralności elementów przepływowych gwarantującej długą żywotność urządzenia [21, 22].



Rys. 1. Maszyna flotacyjna produkcji IMN z serii IF do czyszczenia koncentratu

3. Opracowanie nowych schematów wzbogacania

Pomimo licznych działań modernizacyjnych dokonanych w zakładach przerobczych w ostatnich latach, nie udaje się zapobiec rosnącym stratom metali w odpadach flotacyjnych. Wynikają one z systematycznego spadku uzysku przy utrzymaniu wymaganej przez hutnictwo jakości koncentratów oraz w pewnym stopniu ze wzrostu produkcji metalu w koncentratkach. Zdaniem autorów, rozwiązania technologiczne wzbogacania rud w LGOM według koncepcji sprzed ponad 40 lat, funkcjonującej do dziś z niewielkimi praktycznie zmianami, coraz częściej nie przystają do charakteru mineralogiczno-chemicznego obecnie wydobywanych rud. Należy rozważyć inne koncepcje układów technologicznych, np. z intensywną flotacją główną i domielaniem koncentratów wstępnych, flotacją kontrolną odpadów domielanych po klasyfikacji, jak to ma miejsce w technologiach wzbogacania bardzo ubogich rud miedzi w świecie, w tym także rud pochodzenia osadowego.

W związku z narastającymi problemami technologicznymi wynikającymi z obecności, a nawet z przewidywanego wzrostu udziału w nadawach frakcji łupkowo-węglanowej, należy także rozważyć koncepcję przebudowy układu technologicznego z wprowadzeniem oddzielnej nitki przerobu frakcji łupkowej. Polegałoby to na zastosowaniu flotacji z użyciem apolarnych odczynników zbierających lub spieniaczy o działaniu zbierającym np. typu acetalu. Zastosowanie takiego rozwiązania spowodowałoby wyprowadzenie z układu trudno wzbogacalnych frakcji łupkowych i znaczną poprawę warunków flotacji pozostałej części rudy. Wyprowadzenie części frakcji łupkowej wymagałoby innego niż dotychczas spojrzenia na proces wzbogacania krajowych rud miedzi, co będzie omówione w punkcie 4 i 5 niniejszej pracy.

4. Optymalizacja układów mielenia i wzbogacania

Procesy mielenia są najbardziej kosztowną operacją w procesach przerobczych. Jednym z głównych kierunków racjonalizacji procesów mielenia w świecie jest zastosowanie procesu autogenicznego lub półautogenicznego do wstępnego mielenia. Pomimo pozytywnych wyników badań w KGHM w tym kierunku w latach 70 [7]. ubiegłego wieku, oraz korzystnych właściwości rud z LGOM dla takich rozwiązań, zarzucono jakiegokolwiek działania w tym zakresie. Wobec konieczności modernizacji wyeksploatowanych młynów, powszechnie stosowane rozwiązania mielenia autogenicznego powinny być wzięte pod uwagę.

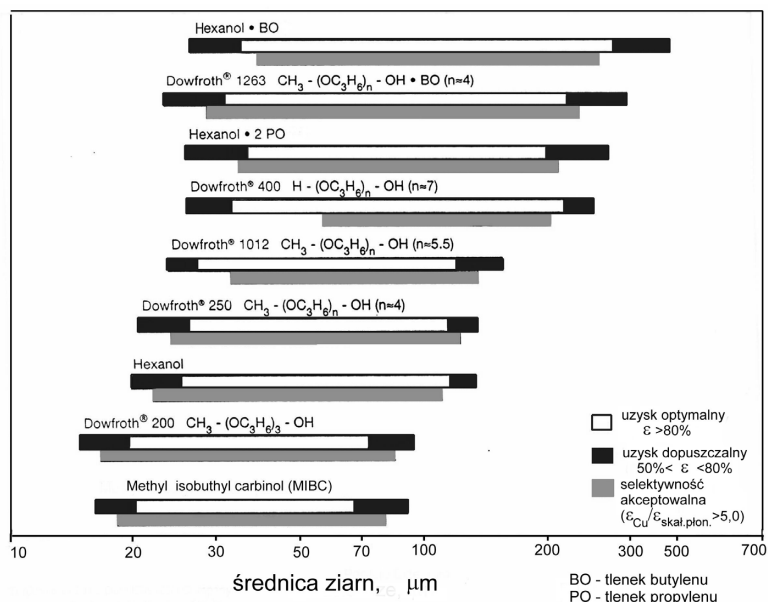
Stosowane obecnie układy mielenia i klasyfikacji okazują się nieskuteczne wobec konieczności z uwalniania ziarn minerałów siarczkowych o rozmiarach $< 20 \mu\text{m}$, a taka właśnie mineralizacja zaczyna przeważać w niektórych rejonach złoża. Wiąże się to z fizyką procesu rozdrabniania i klasyfikacji w stosowanych maszynach (młynach kulowych, klasyfikatorach mechanicznych i hydrocyklonach). Nie bez znaczenia jest tu wielkość ziarn skruszonej rudy kierowanej do młynów. Z praktyki przeróbki różnych surowców mineralnych wiadomo, że wraz z przesuwaniem się wielkości ziarna podziałowego w kierunku ziarn coraz drobniejszych uwalnianych ziarn, dla zachowania odpowiedniej ostrości rozdziału, konieczne są zmiany parametrów konstrukcyjnych hydrocyklonów, m.in. hydrocyk-

lonów o coraz mniejszych średnicach. Podjęcie działań modernizacyjnych w tym zakresie staje się wręcz koniecznością.

Przewidywane wdrożenie na większą skalę modyfikacji chemicznej produktów pośrednich (opisane w punkcie 6) wymusi prawdopodobnie modernizację układu domielania i klasyfikacji. Po wprowadzeniu modyfikacji chemicznej prowadzącej m.in. do chemicznego uwalniania minerałów siarczkowych powinno dojść do odciążenia układów domielania.

5. Wprowadzenie nowych odczynników

Dotychczasowe metody badania nowych odczynników flotacyjnych w praktyce niewiele odbiegają od klasycznych metod prób i błędów. Nierzadko nowy odczynnik wprowadza się na zasadzie ulegania sile przekonywania konkretnego producenta, którego celem jest sprzedać swojego produktu. Nauka światowa w dziedzinie odczynników flotacyjnych stosuje dziś szeroko metody tworzenia odpowiednich właściwości substancji powierzchniowo czynnych poprzez molekularne projektowanie ich struktury dla konkretnych układów mineralnych [4, 17]. Dotyczy to zarówno zbieraczy jak i speniaczy oraz modyfikatorów, których optymalne współdziałanie jest podstawowym warunkiem skutecznej flotacji. Przykład wpływu struktury powszechnie stosowanych we flotacji rud metali nieżelaznych najważniejszych speniaczy z pewnymi własnościami zbierającymi na selektywność flotacji przy różnym uziarnieniu nadawy pokazano na rysunku 2 [9].



Rys. 2. Wpływ struktury speniaczy na skuteczność flotacji minerałów siarczkowych miedzi w funkcji uziarnienia (według [9])

Wyniki badań Klimpela (1993) pokazane na rysunku 2. sugerują poważne kłopoty z selektywnością flotacji przy użyciu standardowych speniaczy, przy uziarnieniach flotowanych minerałów < 20 µm. Znane powszechnie fakty skutecznej flotacji ziarn o rozmiarach nawet pojedynczych mikrometrów związane są z korzystnym, jednak praktycznie niekontrolowanym zjawiskiem flotacji nośnikowej. Nowych i skutecznych rozwiązań należy szukać zarówno w programowaniu odpowiednich struktur związków powierzchniowo czynnych współdziałających ze zbieraczami jak i w opracowaniu specjalnych metod przygotowania oraz dozowania odczynników. Bardzo obiecującym kierunkiem jest m.in. technika mikro- i nanoemulsji [5].

Odczynniki wspomagające flotację mają na celu podwyższenie skuteczności działania zbieraczy, poprawianie selektywności procesu flotacji, a także podwyższenie uzysku składników towarzyszących. W tej dziedzinie jest bardzo wiele do rozwiązania. W polskim przemyśle miedziowym praktycznie brak jest szerszych badań w tym kierunku, a wykonane prace o charakterze wstępnym, mimo zachęcających wyników, nigdy nie były kontynuowane. Dotyczy to np. flotacji minerałów srebra, którego uzysk zawsze jest niższy o kilka procent od uzysku miedzi, oraz innych metali towarzyszących miedzi, np. kobaltu, a także w znacznym stopniu złota i platynowców oraz molibdenu. Uzyski tych metali często nie przekraczają 50%, choć są związane z minerałami typu siarczkowego.

Stosowanie odczynników apolarnych we flotacji rud siarczkowych jest w zasadzie praktyką nieznaną w rozwiązaniach światowych, co potwierdzają nieliczne opublikowane prace. Odczynniki te stosowane są natomiast powszechnie do flotacji minerałów naturalnie hydrofobowych np. do węgla kamiennych, a także innych minerałów jako wspomagające działanie zbieraczy anionowych np. typu kwasów tłuszczowych. Korzystny wpływ odczynników apolarnych na wyniki ksantogenianowej flotacji minerałów miedzi z rud siarczkowych opisywany jest w wielu pracach uczonych rosyjskich (np. [18]). Nowakowska z Janicką [15, 16] wykazały, że dodatek odczynników apolarnych do standardowej flotacji lubińskiej rudy miedzi, ma wyraźny korzystny wpływ na wyniki wzbogacania, co sprawdzono w warunkach laboratoryjnych i przemysłowych.

Wspomniane w punkcie 3 proponowane wydzielanie frakcji łupkowej z zastosowaniem flotacji odczynnikami apolarnymi opisano w pracach [11, 15, 16].

W tabeli 2 pokazano bilanse takich flotacji.

TABELA 2

Bilans eksperymentu flotacji rudy miedzi z rejonu Lubina z użyciem zbieraczy apolarnych [11]

Produkty	Wychód, %	Cu		C _{org}	
		zawartość, %	uzysk, %	zawartość, %	uzysk, %
Konc. łupkowy	2,32	12,47	26,35	11,18	41,86
Półprodukt	8,28	0,48	3,62	1,22	16,30
Odpad	89,40	0,86	70,03	0,29	41,84
Nadawa	100,0	1,10	100,0	0,62	100,0

Wydzielenie koncentratów łupkowych o podobnym charakterze mineralogiczno chemicznym jak w tabeli 2, lub półproduktów wzbogaconych we frakcje łupkowe, wymagać będzie opracowania całkowicie nowych technologii ich przerobu, co przedstawiono w punkcie 6 i 7. Na podstawie dotychczasowych doświadczeń do rozważenia są trzy warianty:

- 1) przeróbka termiczno-hydrometalurgiczna wydzielonego koncentratu łupkowego, opisana w cytowanej pracy [11];
- 2) zastosowanie procesu chemicznej modyfikacji wybranych, wzbogaconych we frakcję łupkową produktów pośrednich flotacji kwasem siarkowym (selektywny rozkład węglanów), następnie skierowanych do układu flotacyjnego;
- 3) wydzielenie koncentratu łupkowego poddanego następnie nieutleniającemu ługowaniu (chemicznej modyfikacji) kwasem siarkowym (selektywny rozkład węglanów), i skierowanie pozostałości do bioługowania.

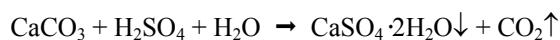
Każdy z tych wariantów wymaga szerokich rozważań niemożliwych do omówienia w tym referacie. Procesy te krótko opisano w dalszej części w punktach 5 i 6.

Mimo znanego od początku zagospodarowania lubińskich złóż faktu trudnej wzbogacalności rudy łupkowej i jej wybitnie polimetalicznego charakteru, do chwili obecnej nie prowadzono szerszych systematycznych i kompleksowych badań nad specjalnym wykoźnięciem tego specyficznego i unikalnego surowca.

6. Chemiczna modyfikacja półproduktów flotacji

Proponowana metoda chemicznej modyfikacji nadawy, a następnie jej flotacji opisana szczegółowo w pracach [12, 13, 20]. Polega ona na podawaniu kwasu siarkowego do nadawy flotacyjnej na określonym etapie procesu przerobczego, w wyniku czego następuje chemiczny rozkład płonnych minerałów węglanowych i dokładne uwolnienie zamkniętych w nich minerałów siarczkowych. Zastosowanie tego procesu nie wymaga istotnych zmian w istniejących układach flotacyjnych poza tzw. zbocznikowaniem wybranego strumienia zawiesiny flotacyjnej poddawanej modyfikacji. Materiał wyprowadzany z obiegu flotacji poddawany jest trawieniu kwasem, po czym jako zmodyfikowany i lepiej wzbogacalny, zwracany jest z powrotem do tego samego obiegu.

Proces chemicznej modyfikacji — ługowania półproduktów przed operacją flotacji oparty jest na intensywnej reakcji kwasu siarkowego (H_2SO_4) z minerałami węglanowymi wapnia ($CaCO_3$) i magnezu ($MgCO_3$), które obok detrytycznego kwarcu i minerałów ilastych, są głównymi składnikami płonnymi tworzącymi trudnowzbogacalne lub nieflotujące zrosty z minerałami kruszczowymi lub mogą tworzyć na nich tzw. pokrycia mułowe. Reakcje z kwasem powodują wylugowanie składników węglanowych ze zrostów oraz z pokryć mułowych na kruszczach i opisane są równaniami:

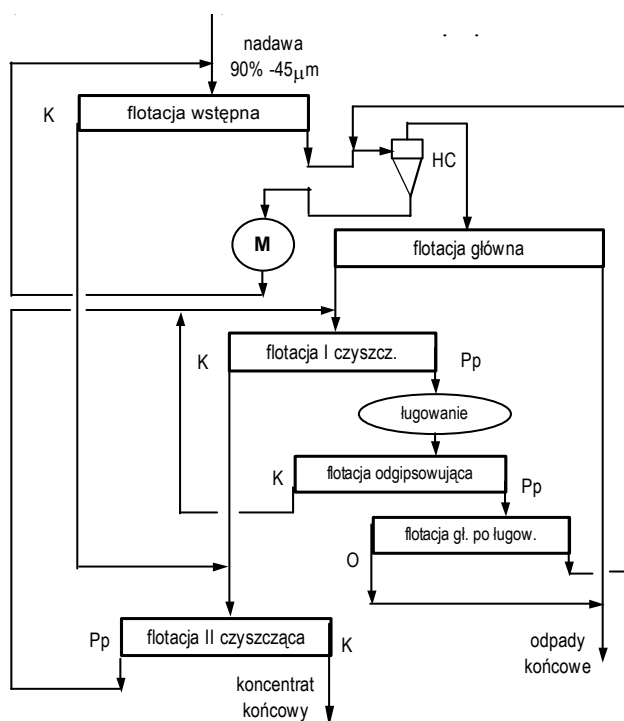


Produktem rozkładu węglanów kwasem siarkowym jest wytrącający się gips krystaliczny ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), rozpuszczalny w wodzie siarczan magnezu i gazowy dwutlenek węgla, początkowo nasycający zawiesinę co ma zasadnicze znaczenie, gdyż uniemożliwia ługowanie minerałów siarczkowych.

W oparciu o przeprowadzone badania półtechniczne [2, 20] przedstawiono koncepcję chemiczno-flotacyjnej technologii wzbogacania rud miedzi.

W skład tej technologii wchodzi następujące fazy (rys. 3):

- klasyczna przeróbka rudy surowej obejmująca: mielenie, klasyfikację, flotację główną z wyprowadzeniem odpadu końcowego i koncentratów surowych,
- I czyszczenie koncentratów surowych i wydzielenie odpadu (półproduktu) do modyfikacji kwasem siarkowym,
- modyfikacja odpadu I czyszczenia kwasem siarkowym
- flotacja zmodyfikowanego odpadu I czyszczenia z pozyskaniem odpadu będącego składową odpadu końcowego, zawrót półproduktów przeznaczonych do dalszego wzbogacania,
- II stopień czyszczenia koncentratów — produkcja koncentratu końcowego o zadanej wartości.



Rys. 3. Schemat technologii ZWR „Polkowice” z zastosowaniem modyfikacji kwasem siarkowym odpadu flotacji I czyszczącej

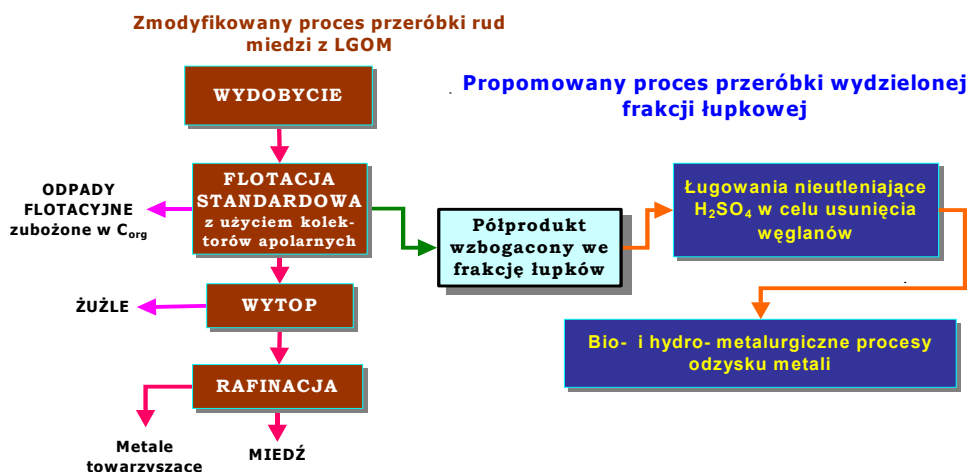
W wyniku zastosowania chemicznej modyfikacji produktów pośrednich procesu wzbogacania węglanowych rud miedzi w ZWR „Polkowice” przewidywano przyrost uzysku miedzi w koncentracji o 2,66%, przyrost uzysku srebra o 2,73% oraz wzrost zawartości Cu w koncentracji o 1,52%. Instalacja przemysłowa chemicznej modyfikacji odpadu I czyszczenia została uruchomiona z końcem 2005 roku. Przeprowadzona półroczna ocena zaproponowanej technologii dokonana w oparciu o porównanie rezultatów wzbogacania I ciągu technologicznego ZWR „Polkowice” gdzie zastosowano chemiczną modyfikację produktów pośrednich z rezultatami wzbogacania II ciągu technologicznego pracującego bez chemicznej modyfikacji (w dotychczasowej technologii) w pełni potwierdziła zakładany w baniach póltechnicznych poziom efektów technologicznych.

7. Zastosowanie metod hydrometalurgicznych i biohydrometalurgicznych

W ostatnich latach obserwuje się systematyczny wzrost udziału metod hydrometalurgicznych do odzyskiwania miedzi z jej surowców siarczkowych, w tym także technologii stosujących bioługowanie. Ich udział w światowej produkcji miedzi, jak przewidują prognozy, może wzrosnąć w pierwszym 10-leciu XXI w. do ponad 30% [23]. Coraz większy udział w procesach hydrometalurgicznych pozyskiwania miedzi mają metody biologiczne [6]. Dzięki odkryciu nowych, mezo- i termofilnych szczepów bakterii oraz opracowaniu optymalnych parametrów procesu bioługowania, a także dzięki niskim kosztom inwestycyjnym i ruchowym technologii hydrometalurgicznych oraz zaletom natury technicznej i ekologicznej, technologie biohydrometalurgiczne są coraz szerzej stosowane na skalę przemysłową do przetwarzania różnych rodzajów surowców siarczkowych. Obejmują one również odpady przerobcze oraz ubogie rudy i koncentraty miedzi, dla których technologie hutnicze stały się nieopłacalne lub nieskuteczne. Liczba instalacji przemysłowych bioługowania powiększa się systematycznie. Zwiększeniu uległy też wydajności operacji ługowania bakteryjnego, co powoduje, że procesy te w wielu wypadkach stają się coraz bardziej konkurencyjne w odniesieniu do hutniczych.

Koncepcja zastosowania hydrometalurgii w procesie produkcji miedzi w warunkach LGOM musi być zatem przyjmowana łącznie z koncepcją modernizacji procesów wzbogacania, zarówno na drodze modyfikacji chemicznej nadaw do flotacji wybranych, „trudnych” strumieni jak i wyprowadzenia koncentratów łupkowych do oddzielnej przeróbki. Frakcja łupkowa stanowi najbardziej polimetaliczną część złoża rud miedzi i powinna być przetwarzania metodami hydrometalurgicznymi lub biohydrometalurgicznymi, celem odzyskania miedzi i metali towarzyszących o wyraźnie podwyższonej zawartości. Hydrometalurgia ma więc realną szansę na zagospodarowanie tej części surowca. Zasadność takiego podejścia potwierdzają zarówno rosnące straty Cu i Ag w odpadach, nadmiar kwasu siarkowego jak i przewidywany wzrost zawartości metali towarzyszących w rudach miedzi. Problemom tym wychodzi naprzeciw projekt Bioshale [3], realizowany obecnie w ramach Projektów Unii Europejskiej.

Na rysunku 4 przedstawiono koncepcję modyfikacji technologii wzbogacania i produkcji metali, opartą o wydzielanie koncentratu łupkowego przy użyciu kolektorów niepolarnych i skierowanie go do przetwarzania hydrometalurgicznego. Przewiduje się, że miedź i metale towarzyszące (Ni, Co) będą odzyskiwane z roztworów po ługowaniu w istniejących obiegach technologicznych. Istotną zaletą koncepcji opartej o hydrometalurgiczną przeróbkę wyprowadzonej frakcji łupkowej jest wprowadzenie nowych operacji jednostkowych, w tym hydrometalurgicznych lub biohydrometalurgicznych, z zachowaniem istniejących obiegów technologicznych.



Rys. 4. Koncepcja modernizacji technologii wzbogacania i produkcji metali oparta na flotacji koncentratu łupkowego i ługowaniu lub bioługowaniu

8. Próby podwyższania odzysku cennych metali towarzyszących na etapie wzbogacania

Stopień odzysku pierwiastków towarzyszących zależy od ich form występowania. Mogą to być minerały własne, domieszki izomorficzne i związki organometaliczne [1]. Jest oczywiste, że odzysk pierwiastków towarzyszących obecnych w rudzie w formie domieszek w minerałach siarczkowych miedzi będzie ściśle skorelowany z odzyskiem miedzi w tych minerałach. Opisane w punkcie 4 kierunki poszukiwań odczynników flotacyjnych wspomagających odzysk pierwiastków towarzyszących dotyczy głównie możliwości podniesienia uzysku flotacyjnego minerałów własnych tych pierwiastków zarówno typu siarczkowego wyróżnianych w klasyfikacji Egelesa jako grupa II, jak i innych wymienionych w tej klasyfikacji w grupie IV i V jako trudnorozpuszczalne sole i tlenki. Warunki optymalne dla flotacji siarczkowych minerałów miedzi różnią się w pewnym stopniu od najkorzystniejszych warunków fizykochemicznych flotacji srebra, miedzi i złota rodzimego, arsenosiarcz-

ków kobaltu i niklu z szeregu kobaltyn-gersdorfit (CoAsS-NiAsS), siarczki molibdenu typu Cu-Mo-S (castaingit). Wymienione siarczki i arsenosiarczki tworzą najczęściej odrębne formy mineralne i są głównymi nośnikami Co, Ni i Mo [1]. Dane zestawione w tabeli 3 [19] wskazują, że wielkość strat metali towarzyszących w odpadach flotacyjnych jest wyższa lub znacznie wyższa niż miedzi. Choć dane w tej tabeli pochodzą sprzed 10 lat wielkość tych strat, a zwłaszcza proporcje pomiędzy nimi zapewne niewiele się zmieniły.

TABELA 3

Uzyski podstawowych pierwiastków towarzyszących i miedzi w koncentraty flotacyjnych [19]

Rejon ZWR	Ag*	Au	Pt	Co	Ni	Mo	Fe	Pb	As	S _{siarcz.}	Cu*
Lubin	83,0	57,0	31,0	68,0	48,0	55,0	34,0	73,0	82,0	69,0	87,0
Polkowice	86,0	72,0	42,0	70,0	65,0	50,0	17,0	76,0	93,0	87,0	87,0
Rudna	88,0	45,0	29,0	59,0	51,0	70,0	20,0	77,0	80,0	85,0	90

* dane z roku 2002.

Ponieważ wszystkie wymienione w tej tabeli pierwiastki poza platyną i żelazem są związane z minerałami należącymi głównie do tej samej flotacyjnej grupy co siarczki miedzi, można przypuszczać, że zmniejszenie ich strat w odpadach flotacyjnych może być realne poprzez zastosowanie i dopracowanie warunków i reżimów odczynnikowych.

Usunięcie składników szkodliwych, głównie arsenu, a zwłaszcza ołowiu, z miedziowych koncentratów flotacyjnych, zdaniem autorów referatu jest nadal zagadnieniem, które nie jest niemożliwe do rozwiązania. Prace kontynuowane w ośrodku autorów i realizowane w ostatnich latach pod kierunkiem Drzymały [5] z bardzo zachęcającymi wynikami stosowania skrobi modyfikowanych, wskazują na celowość powrotu do zarzuconych w około 10 lat temu badań.

9. Odzyskiwanie składników użytecznych z odpadów końcowych

Straty składników użytecznych w odpadach każdego procesu wzbogacania są nieuniknione. Na straty ogólne zawsze składają się dwie grupy traconych składników:

- 1) Składniki użyteczne w postaci niemożliwej do odzysku w procesie, w którym były wydzielane. Są to najczęściej mikrowrostki lub podstawienia izomorficzne składnika użytecznego w ziarnach skały płonnej, niemożliwe do uwolnienia przy stosowanych technologiach, a także rozmiarami mineralizacji wychodzące poza zakres stosowalności wykorzystywanej metody wzbogacania,
- 2) Składniki użyteczne w postaci możliwej do odzysku w stosowanym procesie wzbogacania, które nie powinny być trafić do odpadów, a trafiły tam przypadkowo z powodu różnych najczęściej drobnych i niekontrolowalnych zakłóceń przebiegu procesu wzbogacania, które składają się na znamionową „sprawność” procesu.

Część składników z obu tych strat możliwa jest do odzysku w miarę niewielkim kosztem, przed ostatecznym zdeponowaniem odpadów na składowisku. Ważnym elementem takiego procesu odzysku powinno być wykorzystanie energii kinetycznej transportowanej zawiesiny odpadów. W określonych warunkach część składników możliwa jest do odzysku po zdeponowaniu np. wspomnianą wcześniej drogą bioługowania. W przypadku jednak odpadów flotacyjnych z zakładów wzbogacania KGHM to ostatnie jest praktycznie niemożliwe ze względu na alkaliczny charakter tych odpadów.

W tabeli 4 pokazano wyniki wstępnych prób odzysku składników użytecznych ze strumieni odpadów transportowanych do składowiska. Zbocznikowany z głównego rurociągu strumień odpadów poddano intensywnej aeracji w prostym zbiorniku spełniającym rolę flotownika pneumatycznego. W eksperymencie, który nie miał charakteru badań systematycznych, wykazano realne możliwości odzysku części cennych składników przy zastosowaniu względnie prostych i niekosztownych metod wzbogacania. Składniki te są praktycznie bezpowrotnie stracone po zdeponowaniu odpadów w składowisku

TABELA 4

Wyniki eksperymentów „doflotowania” w skali półprzemysłowej odpadów flotacyjnych z bieżącej produkcji [11]

Materiał	Produkt	Zawartość					
		C _{org} , %	Cu, %	Ag, ppm	Pb, %	Co, ppm	Ni, ppm
Odpady z ZWR „Rudna”	Produkt pianowy, aeracja z dodatkiem odcz. flotacyjnych	2,90	3,52	102	0,539	91	112
	Produkt pianowy, aeracja bez dodatku odczynników	4,1	8,56	214	0,183	183	238
	Odpady wychodzące z ZWR	0,72	0,22	8	0,044	15	18
Odpady z ZWR „Polkowice”	Produkt pianowy, aeracja z dodatkiem odcz. flotacyjnych	2,40	3,08	69	0,224	73	136
	Produkt pianowy, aeracja bez dodatku odczynników	b.d.	14,66	336	0,852	155	273
	Odpady wychodzące z ZWR	0,98	0,26	6	0,023	8	14

10. Podsumowanie i wnioski

Kierunki rozwoju i modernizacji technologii przeróbki rud miedzi w najbliższych i dalszych latach związane będą zapewne głównie z dążeniem do obniżki kosztów przetwarzania wydobywanych rud z uwzględnieniem specyfiki surowca i uwarunkowań ekonomicznych całego ciągu technologicznego produkcji miedzi. Ze względu na nieuniknione pogarszanie się jakości wydobywanych rud będzie naturalną tendencją obniżania się stopnia odzysku metali przy dotychczasowych rozwiązaniach procesów przeróbczych. Niezbędnym elementem doskonalenia technologii pozostaną ciągłe modernizacje cząstkowe polegające na wymianie zużytych maszyn i urządzeń i zastępowania ich nowymi, doskonalszymi oraz

tańszymi w eksploatacji. Niezależnie od tego, zdaniem autorów, głównym kierunkiem działań umożliwiających obniżkę kosztów w zakresie przeróbki rud w polskim przemyśle miedziowym, powinno być wprowadzenie nowych rozwiązań technologicznych zarówno w układach wzbogacania jak i rozdrabniania oraz klasyfikacji prowadzących kompleksowo do zmniejszenia strat metali w odpadach flotacyjnych. Powinno się także przeanalizować wprowadzenie całkowicie nowych w warunkach krajowego przemysłu miedziowego technologii przetwarzania rud.

Najważniejszymi kierunkami działań w tym zakresie powinny być przedsięwzięcia wyszczególnione w poniższych punktach:

- 1) Opracowanie nowych schematów rozdrabniania i klasyfikacji oraz wzbogacania, uwzględniających coraz drobniejszą mineralizację minerałów miedzi i wzrastający udział trudno wzbogacalnych frakcji łupkowo-ilastej i węglanowej w nadawach do zakładów wzbogacania.
- 2) Wobec wspomnianych zmian właściwości rud konieczna jest optymalizacja układów mielenia i klasyfikacji przez dobór bardziej efektywnie działających urządzeń decydujących o skuteczności procesów wzbogacania. Ważnym i pilnym zadaniem może się okazać modernizacja układu domielania i klasyfikacji po wprowadzeniu modyfikacji chemicznej produktów pośrednich.
- 3) Wprowadzenie nowych i zoptymalizowanych reżimów odczynnikowych z doбором współdziałających kolektorów i speniaczy oraz odczynników wspomagających selektywność procesu flotacji zarówno minerałów miedzi jak i nośników niektórych metali towarzyszących. Należy rozważyć celowość zastosowania odczynników apolarnych lub innych wspomagających flotację łupków.
- 4) Rozwój nowych już badanych metod przeróbczych obejmujących wyprowadzenie z układów technologicznych strumieni produktów trudno wzbogacalnych i poddanie ich operacjom kombinowanym, np. chemicznej modyfikacji, przeróbce termicznej lub hydrometalurgicznej.
- 5) Doprowadzenie do podwyższania odzysku na etapie wzbogacania cennych metali towarzyszących miedzi, zwłaszcza srebra, oraz zmniejszenia odzysku składników szkodliwych.
- 6) Odzyskiwanie składników użytecznych z odpadów końcowych przy użyciu metod uzupełniającej przeróbki tych odpadów przed ich zdeponowaniem i praktycznie nieodwracalną stratą
- 7) Większa część wymienionych w powyższych punktach postulatów wymaga zmiany polityki inwestowania w nowe, a także niektóre zarzucone kierunki badań. Szersze wykorzystanie krajowej bazy badawczej, zwłaszcza ośrodków uczelnianych gwarantuje wysoki poziom merytoryczny rozwiązań, niezależność i wysoką konkurencyjność ekonomiczną wobec firm czysto komercyjnych. Działania zmierzające do możliwie najbardziej kompleksowego i racjonalnego wykorzystania bogactwa złoża powinny maksymalnie wykorzystać potencjał badawczy rodzimych ośrodków, rozwijanych od ponad półwiecza w ścisłych kontaktach naukowych zarówno z przemysłem jak i z najważniejszymi ośrodkami badawczymi na całym świecie.

LITERATURA

- [1] *Banaś M., Kijewski P., Salamon W.*: Metale towarzyszące w złożu rudy miedzi. Monografia KGHM Polska Miedź S.A., praca zb. pod red. A. Piestrzyńskiego. CPBM „Cuprum” Sp. z o.o., Lubin, 1996, 258–271
- [2] *Bas W., Chmielewski T., Konieczny A., Kowalska M., Łuszczkiewicz A., Ziomek M.*: Półtechniczne próby ługowania produktów pośrednich w układzie technologicznym flotacji węglanowych rud miedzi. Międzynarodowa Konferencja Przeróbki Rud Metali Nieżelaznych ICNOP’04, Ustronie Śląskie, 2004
- [3] Bioshale 2004, Search for a sustainable way of exploiting black shale ores using biotechnologies. NMP2-CT-2004 507 710, <http://bioshale.brgm.fr>
- [4] *Chen, H.T.; Ravishankar, S.A.; Farinato, R.S.*: Rational polymer design for solid–liquid separations in mineral processing applications. *International Journal of Mineral Processing*, 2003, vol. 72, No. 1–4, 75–86
- [5] *Drzymala J., Kapusniak J., Tomasik P.*: Removal of lead minerals from copper industrial flotation concentrates by xanthate flotation in the presence of dextrin. *International Journal of Mineral Processing*, 2003, vol. 70, No. 1–4, 147–155
- [6] *Gilbertson B.P.*: Creating value through innovation: biotechnology in mining. *Trans. Instn Min. Metall. (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.)*, 2000, vol. 109, C61–C67
- [7] *Kempa Z., Kalinowski A., Pater A.*: Opracowanie założeń techniczno-konstrukcyjnych i organizacyjnych do zastosowania młynów samomięlnych. Sprawozdanie Nr 15/TP/ZD, KGHM Zakład Doświadczalny CUPRUM w Lubinie, 1974
- [8] KGHM „Polska Miedź” SA, Baza zasobowa — istniejąca i perspektywiczna. 2006, <http://www.kghm.pl/>
- [9] *Klimpel R.R.*: Froth flotation — an old process with a new outlook. *Mining Magazine*, 1993, vol. 194, No. 5, 266–276
- [10] *Łuszczkiewicz A.*: Koncepcje wykorzystania odpadów flotacyjnych z przeróbki rud miedzi w regionie legnicko-głogowskim. *Inżynieria Mineralna*, 2000, nr 1, vol. 1, 25–35
- [11] *Łuszczkiewicz A.*: Wykorzystanie frakcji czarnych łupków miedzionośnych z rud z rejonu lubińskiego-głogowskiego. Materiały Seminarium Naukowego: Współczesne problemy przeróbki rud miedzi w Polsce, Polkowice, 16 listopad 2000, Wyd. Komitet Górniczo-PAN i KGHM Polska Miedź S.A., Linea, Lubin 2000, 137–156
- [12] *Łuszczkiewicz A.*: Chemiczna modyfikacja produktów pośrednich w układach technologicznych flotacji rud miedzi. Materiały Seminarium „Możliwości poprawy jakości koncentratu miedzianego w procesie przeróbki rud miedzi w KGHM Polska Miedź S.A.”, AGH, Kraków, 2002, Wyd. Fundacja Nauka i Tradycja Górnicza, 29–42
- [13] *Łuszczkiewicz A., Chmielewski T.*: Technologia chemicznej modyfikacji produktów pośrednich w układach flotacji siarczkowych rud miedzi. *Rudy i Metale Nieżelazne*, 2006, r. 51, nr 1, 2–10
- [14] *Łuszczkiewicz A., Konopacka Ż., Drzymala J.*: Flotacja czarnych łupków z lubińskich rud miedzi. W: *Mat. Konfer. „Perspektywy zastosowania technologii bioługowania do przerobu rud miedzi zawierających łupki”*, BIOPROCO’06, Lubin, 19 czerwca 2006, Wyd. KGHM Cuprum Sp. z o.o., Wrocław, 29–47
- [15] *Nowakowska B., Janicka E.*: Intensyfikacja flotacji olejami apolarnymi. *Rudy i Metale Nieżelazne*, 1975, r. 20, nr 9, 460–463
- [16] *Nowakowska B., Janicka E.*: Zastosowanie olejów apolarnych do flotacji siarczkowych rud miedzi. *Rudy i Metale Nieżelazne*, 1975, r. 20, nr 8, 402–405
- [17] *Pradip; Rai B.*: Molecular modeling and rational design of flotation reagents. *International Journal of Mineral Processing*, 2003, vol. 72, No. 1–4, 95–110
- [18] *Shubov L.Ya., Kuzkin A.S., Lifshitz A.K.*: Theoretical principles and practice of non-polar oils using in flotation. Nedra Publisher, Moskwa, 1969
- [19] *Spalińska B., Stec R., Sztaba K.*: Miejsce i rola przeróbki rudy w kompleksie technologicznym KGHM Polska Miedź S.A. W: *Monografia KGHM Polska Miedź S.A., praca zb. pod red. A. Piestrzyńskiego. CPBM „Cuprum” Sp. z o.o., Lubin, 1996, 637–648*
- [20] *Śmieszek Z., Wieniewski A., Cichy K., Kubacz N., Łuszczkiewicz A., Chmielewski T., Speczik S., Siewierski S., Bas W., Cieszkowski H., Ziomek M., Kowalska M., Konieczny A.*: Opracowanie koncepcji technologii wzbogacania rud z wykorzystaniem metod chemiczno-flotacyjnych dla rejonu ZWR „Polkowice” Sprawozdanie IMN Nr 5949/II/02, Instytut Metali Nieżelaznych Gliwice, Grudzień, 2002

- [21] *Wieniewski A., Śmieszek Z., Myczkowski Z., Skorupska B.*: New flotation machines in the Polish copper industry, Proceedings of the 5th International Conference Copper 2003 — Cobre 2003, Santiago, Chile, vol. III, 103–117
- [22] *Wieniewski A., Śmieszek Z., Myczkowski Z., Gramala J.*: Novye flotacionnye mashiny na mednykh obogatitelnykh fabrikakh Polshi. Obogashchene Rud, 2003, No. 4, 29–32 (Веневски А., Мычковски З., Грамала Я., Новые флотационные машины на медных обогатительных фабриках Польши. Обогащение руд 2003/4, 29–32)
- [23] *Wieniewski A., Żymalski G., Ziomek M., Kowalska M., Spalińska B.*: Stan technologii wzbogacania rud miedzi w oddziale Zakłady Wzbogacania Rud KGHM „Polska Miedź” S.A. Materiały Seminarium Naukowego: Współczesne problemy przeróbki rud miedzi w Polsce, Polkowice, 16 listopad 2000, Wyd. Komitet Górnictwa PAN i KGHM Polska Miedź S.A., Linea, Lubin, 53–68