

**Miedź** (łac. *cuprum* – Cu) – pierwiastek przejściowy rozpoczynający dodatkową rodzinę 1a – miedziowce (Cu, Ag, Au). Ma 2 izotopy trwałe:  $^{63}\text{Cu}$  i  $^{65}\text{Cu}$ . Jest metalem o barwie czerwonobrazowej, twardym, ciągliwym i kowalnym. Rozpowszechnienie pierwiastka miedzi w skorupie ziemskiej wynosi 0,02% wag. Miedź występuje w przyrodzie, w formie rodzimej i w postaci licznych minerałów, przede wszystkim siarczków ale także tlenków, węglanów, siarczanów, arsenianów, fosforanów, krzemianów. Pojawia się również w stanie rozproszenia np. w pirycie  $\text{FeS}_2$ .

Główne minerały miedzi podano w tabeli 1.

Tabela 1. Miedź – Kopaliny

Nazwa	Wzór chemiczny	Teor. zaw. Cu [%]	Ukł. kryst.	Twardość	Gęstość
Miedź rodzima	Cu	100,00	reg.	2,5–3,0	8,90–8,95
Chalkozyn	$\text{Cu}_2\text{S}$	79,80	romb.	2,5–3,0	5,60–5,80
Kowelin	CuS	66,50	heks.	1,5–2,0	4,60–4,76
Stromeyeryt	$\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{S}$	31,24% Cu	reg. <73°C	2,5–3,0	6,25
		53,10% Ag			
Bornit	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	63,33		3,0	5,07
Chalkopiryt	$\text{CuFeS}_2$	34,57	tetr.	3,5–4,0	4,10–4,20
Domeykit	$\text{Cu}_3\text{As}$	71,79		3,0–3,5	7,2–7,9
Enargit i	$\text{Cu}_3\text{AsS}_4$	48,42	romb.	3,0	4,45
stibioenargit	$\text{Cu}_3(\text{As}, \text{Sb})\text{S}_4$	do 48,0	romb.	3,0	4,4
Luzonit i	$\text{Cu}_3\text{AsS}_4$	48,42	tetr.	4,0–4,4	
stibiolumonit	$\text{Cu}_3\text{SbS}_4$	do 48,0	tetr.	4,0	4,4
Emplektyt	$\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$	18,80	romb.	2,0	6,38
Tennantyt i	$\text{Cu}_3\text{AsS}_{3,25}$	51,57	reg.	3,0–4,5	4,4–5,1
tetraedryt	$\text{Cu}_3\text{SbS}_{3,25}$	45,77	reg.	3,0–4,5	4,5–5,0
Wittichenit	$\text{Cu}_3\text{BiS}_3$		romb.	2,5	6,3–6,7
Pentlandyt miedziowy (cupropentlandyt)	$(\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe})_9\text{S}_8$	zmienna	reg.	3,5–4,5	4,0–5,0
Piryt miedziowożelazny	$\text{FeS}_2$	zmienna	reg.	6,0–6,5	5,0–5,2
Kupryt	$\text{Cu}_2\text{O}$	88,22	reg.	3,5–4,0	6,15
Tenoryt	CuO	79,90	jedn.	3,5	5,8–6,4
Azuryt	$\text{Cu}_3[(\text{OH})   \text{CO}_3]_2$	55,32	jedn.	3,5–4,0	3,77
Malachit	$\text{Cu}_2[(\text{OH})_2   \text{CO}_3]$	57,49	jedn.	3,5–4,0	4,05
Chryzokola	$\text{Cu}_4\text{H}_4[(\text{OH})_8   \text{Si}_4\text{O}_{10}]$	zmienna	skrytokrys.	2,0–2,3	2,0–2,3
Diopfaz	$\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ok. 40	tryg.	5	3,28–3,35
Chalkantyt	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		trójsk.	2,5	2,29
Brochantyt	$\text{Cu}_4[(\text{OH})_6   \text{SO}_4]$	zmienna	jedn.	3,5–4,0	ok. 4,0

## Przeróbka mechaniczna

Spośród ogólnej ilości miedzi produkowanej w świecie około 87–90% odzyskuje się z rud zawierających jej siarczkowe minerały, zaś 9–12% z utlenionych rud miedzi i tylko 1% z rud zawierających miedź rodzimą. Podstawowym źródłem miedzi są obecnie rudy ubogie. W Stanach Zjednoczonych ustalono, że w ogólnej ilości miedzi odzyskiwanej w tym kraju około 83% otrzymano przeważnie z rud porfirowych

zawierających poniżej 1% Cu, 7% z rud o zawartości 1–2% Cu, a tylko 10% z rud o zawartości powyżej 2% Cu.

Główną metodą wzbogacania rud Cu jest flotacja. Stosuje się ją dla około 85% wzbogaczanych rud. Jej stosowanie zostanie oddzielnie omówione dla rud monometalicznych, odrębnie dla polimetalicznych.

Wzbogacanie grawitacyjne znalazło zastosowanie tylko w zakładach przerabiających rudy miedzi ro-

dzimej i to w przypadku występowania jej w postaci dużych wpryśnień. Dla innych rud Cu wzbogacanie grawitacyjne odgrywa rolę drugorzędą i stosowane jest głównie dla odzysku innych minerałów użytecznych, np. minerałów Sn lub złota rodzimego.

Około 15% rud Cu przerabia się sposobem hydro-metalurgicznym. Metody te stosowane są zwłaszcza do odzysku miedzi z rud zawierających minerały utlenione oraz z rud siarczkowych bardzo ubogich, dla których wzbogacanie flotacyjne byłoby nieopłacalne. Udział miedzi odzyskiwanej metodami hydro-metalurgicznymi ujawnia tendencję zwykłą. Podejmowane są również próby wzbogacania rud miedzi na drodze flokulacji selektywnej.

### Wzbogacanie monometalicznych rud miedzi

Do tej grupy zalicza się rudy Cu zawierające małe ilości innych pierwiastków, których ilość w rudzie nie przekracza granic uzasadniających celowość ich ekonomicznego odzyskiwania. W grupie tej wyróżnić można:

- rudy siarczkowe miedzi,
- rudy z miedzią rodzimą,
- rudy utlenione miedzi.

Dla porównania wskaźników technologicznych osiąganych przy wzbogacaniu rud monometalicznych Cu w tabeli 2 podano dane dotyczące niektórych zakładów przerabiających tę grupę rud. Wartości tych wskaźników wahają się w dość szerokich granicach z przyczyn, spośród których najważniejsze są: rodzaj rudy, rodzaj minerałów użytecznych, wymagania od-

biorców co do jakości koncentratu i zespół czynników ekonomicznych.

Na jakość uzyskiwanych koncentratów wpływa przede wszystkim rodzaj minerałów użytecznych. Najbogatsze koncentraty otrzymuje się przy wzbogacaniu rud zawierających miedź rodzimą. Zawartość w nich Cu może osiągać 60%. Przy wzbogacaniu siarczkowych rud Cu, złożonych głównie z chalkozynu i bornitu, osiąga się przeważnie koncentraty zawierające 35–40% Cu, natomiast przy wzbogacaniu rud chalkopirytowych zawartość Cu w koncentracie nie przekracza 30%.

Czynnikiem, który najsilniej wpływa na wysokość uzysku, jest wielkość wpryśnień minerałów Cu i stopień ich utlenienia. Im drobniej wpryśnięte są minerały Cu, tym trudniejsze jest wzbogacanie ich rud. Za dolną granicę wielkości ziaren minerałów Cu, które można odzyskać na drodze flotacji przyjmuje się 10  $\mu\text{m}$ . W przypadku słabego utlenienia minerałów siarczkowych na ogół nie podejmuje się zabiegów, które pozwoliłyby na wyflotowanie minerałów utlenionych wraz z minerałami siarczkowymi. Są to główne przyczyny strat miedzi w odpadach.

### Wzbogacanie siarczkowych rud miedzi

Za siarczkowe rudy Cu uważa się takie, w których ilość Cu związanej w minerałach utlenionych nie przekracza 10–15% ogólnej jej ilości w rudzie. Podstawowym problemem przeróbki takich rud jest oddzielenie minerałów Cu od skały płonnej, a także od siarczków Fe (piryt, markasyt, pirotyn). Proces przeróbki utrudnia często występowanie w rudach

Tabela 2. Wskaźniki technologiczne niektórych zakładów wzbogacania przerabiających monometaliczne rudy miedzi

Nazwa zakładu (Kraj) Główne minerały Cu	Zawartość Cu, %			Stopień wzbogacania	Uzysk, %
	Nadawa	Koncentrat	Odpady		
Magma, Arizona (Stany Zjednoczone) Chalkopiryt, chalkozyn, bornit z domieszką miedzi rodzimej	6,43	30,66	0,19	4,76	97,00
Rang, Michigan (Stany Zjednoczone) Miedź rodzima	2,73	61,70	0,07	22,6	96,50
N`changa (Zambia) Chalkozyn, chalkopiryt, bornit, malachit, azuryt i chryzokola	4,72	35,91	0,65	7,6	82,70
Ohio, Utah (Stany Zjednoczone) (Przeróbka odpadów) chalkozyn, chalkopiryt	0,41	25,00	0,09	60,9	75,00
Calumet and Hekla, Michigan (Stany Zjedn.) Miedź rodzima	3,00	60,00	0,11	20,0	95,00
Noranda, Quebec (Kanada) Chalkopiryt	2,07	11,74	0,10	5,67	96,20
Kanam, Kolumbia Brytyjska (Kanada) Chalkopiryt	1,45	23,50	0,15	16,2	90,10
Pima, Arizona (Stany Zjednoczone) Chalkopiryt, chalkozyn	1,74	24,30	0,26	13,9	85,8

szlamów i łatwo flotujących składników skały płonnej jak miki, minerały ilaste, grafit, talk i inne, częściowe utlenienie powierzchni ziaren minerałów Cu oraz konieczność odzysku niektórych pierwiastków towarzyszących. Główną metodą wzbogacania tych rud jest flotacja.

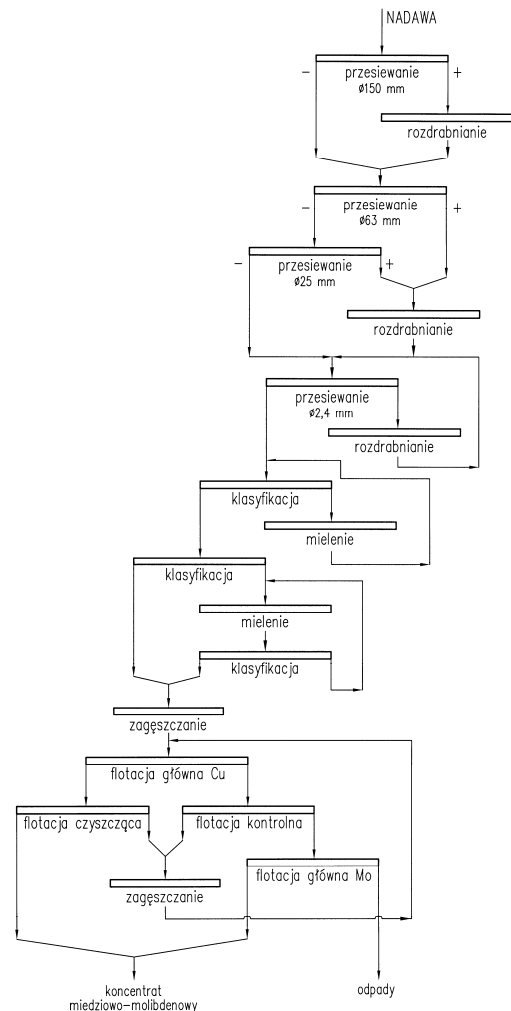
Siarczkowe minerały Cu należą do łatwo flotujących, proces prowadzi się w środowisku zasadowym. Do uzyskania odpowiedniego pH używa się wapna. Obecny w rudach piryt w środowisku zasadowym ulega depresji. W przypadku występowania w rudzie złota rodzimego zamiast wapna do alkalizacji środowiska stosuje się sodę, natomiast piryt depresuje się w czasie mieszania mętów flotacyjnych małymi ilościami zasadowego cyjanku. Jako odczynników zbierających dla siarczków używa się ksantogenianów i aeroflotów, z pierwszych najczęściej stosowane są ksantogeniany etylowy, izopropylowy, butylowy i amylovowy. Z aeroflotów przy flotacji rudy chalkopirytowej najlepiej stosować aeroflot 238, natomiast przy flotacji rudy zawierającej bornit, kowelin i chalkozyn najlepsze wskaźniki wzbogacania uzyskuje się stosując aeroflot 208.

Monometaliczne siarczkowe rudy Cu dzieli się na dwa typy:

- rudy zawierające minerały Cu w postaci rozproszonej. Dla tego typu rud podstawową trudność stanowi oddzielenie minerałów Cu od skałotwórczych,
- rudy pirytów miedzionośnych – w tym przypadku zasadnicze trudności procesu wzbogacania związane są z rozdzieleniem minerałów Cu od siarczków żelaza.

Pierwszy typ rudy jest łatwy do wzbogacania. Do niego zaliczają się porfirowe i piaskowcowe rudy Cu. Porfirowe rudy Cu zawierają chalkopiryt i chalkozyn, a także domieszki molibdenu i złota, które flotują razem z minerałami Cu. Rudy te przeważnie cechuje mała zawartość Cu, która na ogół nie przekracza 1%.

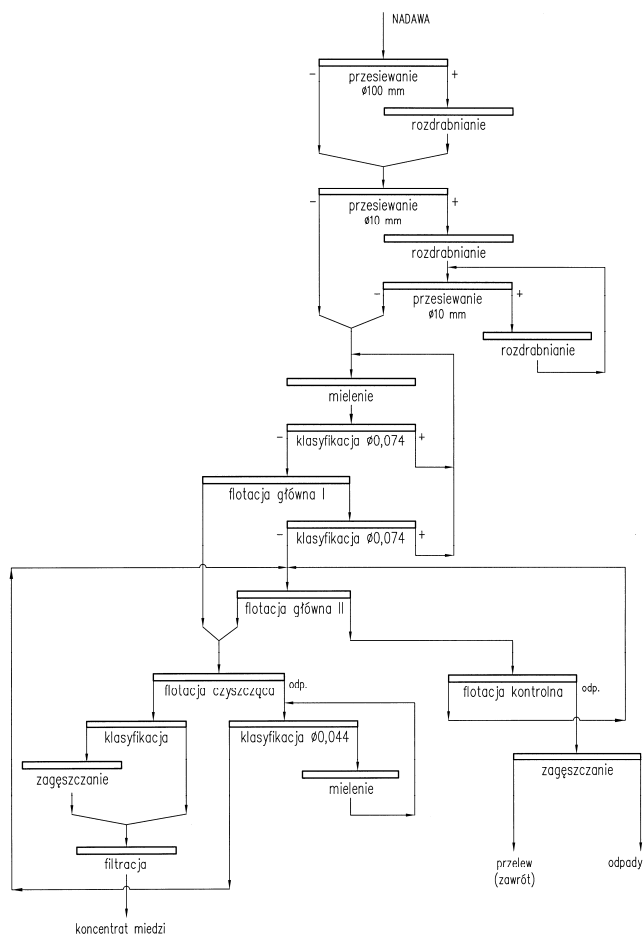
Przy wzbogacaniu porfirowych rud Cu stosuje się proste schematy technologiczne (np. taki, jak na rys. 1). Flotacja prowadzona jest w środowisku przy pH = 8–9. Do alkalizacji środowiska używa się wapna w ilości 1,5 kg/t. Pozostałych odczynników używa się w ilości: cyjanek sodu – 0,025 kg/t, aeroflot sodowy – 0,01 kg/t, wyższe alkohole i krezol – po 0,025 kg/t. Koncentrat miedzi zawiera 31% Cu i 1,8% MoS<sub>2</sub> przy uzysku powyżej 90%, przy czym zawartość Cu w rudzie surowej nie przekracza 1%. Z koncentratu tego wydziela się flotacyjnie koncentrat molibdenu, zawierający w omawianym przypadku 80% MoS<sub>2</sub> i 1% Cu. Z odpadów flotacyjnych odzyskuje się złoto na drodze grawitacyjnego osadzania we wzbogacalnikach strumieniowych prostych.



Rys. 1. Schemat wzbogacania porfirowych rud miedzi

Piaskowcowe rudy Cu są z reguły bogatsze od rud porfirowych. Zawartość w nich Cu waha się w granicach 1,5–12%. Jej minerałami są najczęściej chalkozyn, bornit i chalkopiryt. Jako domieszki w tych rudach często występują Ag, Co, Pb, Mo i Ni. Schematy wzbogacania są bardziej złożone niż w przypadku rud porfirowych, gdyż rudy te charakteryzują się nierównomiernym rozmieszczeniem składników użytecznych. Przykład schematu technologicznego zakładu wzbogacającego piaskowcowe rudy miedzi przedstawia rys. 2. Wprysknięcia minerałów Cu w rudzie, zawierającej 2,6% Cu, mają wymiary w granicach 0,8–0,005 mm. W celu uwolnienia siarczków Cu ruda jest mielona do uziarnienia poniżej 0,074 mm. Flotacja prowadzona jest przy pH = 7,8–8,1. Jako odczynników flotacyjnych używa się etylowego ksantogenianu potasu w ilości 18 g/t, oleju sosnowego w ilości 30 g/t oraz siarczku sodu w ilości 65 g/t. Uzyskuje się koncentraty o zawartości 50–62% Cu przy uzysku 91–92%.

Przedstawiony przykład schematu wzbogacania piaskowcowych rud Cu jest coraz częściej zastępowany schematem stosującym odrębną flotację pias-

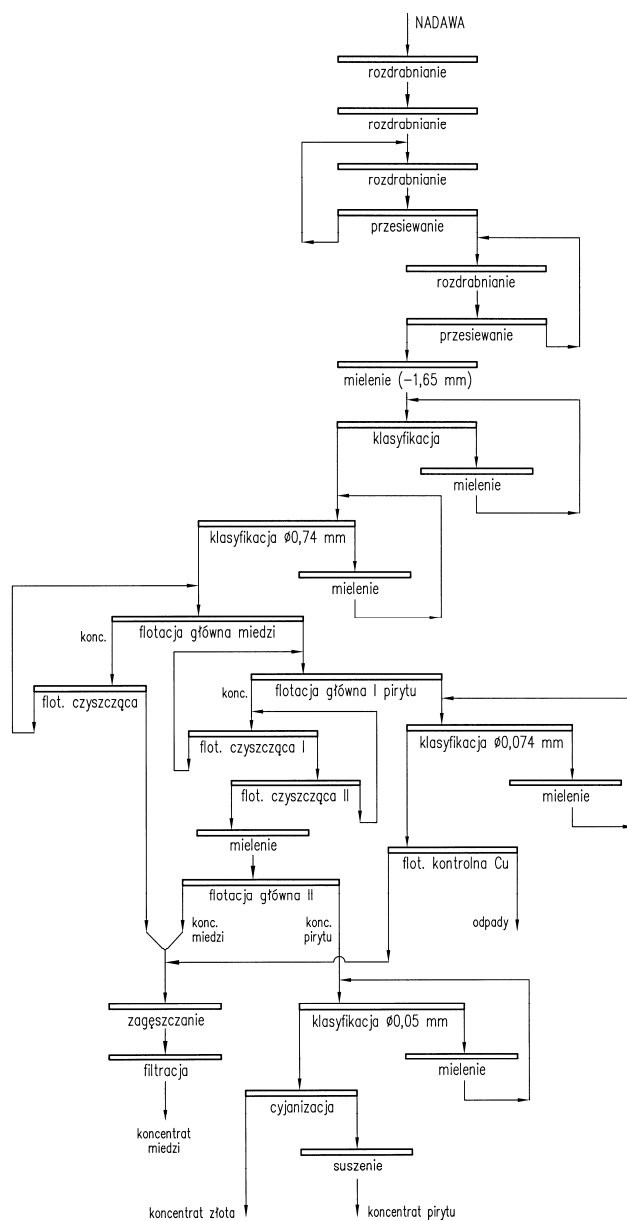


Rys. 2. Schemat wzbożacania piaskowcowych rud miedzi

ków i szlamów. Zmiana technologii w stosunku do opisanej polega na wprowadzeniu klasyfikacji zmielonej rudy na dwa strumienie technologiczne: szlamy zawierające 85% ziaren poniżej 0,074 mm i piaski zawierające ich tylko 25%. Następnie oba strumienie materiałowe kieruje się do wzbożacania w odrębnych ciągach flotacyjnych. Zastosowanie rozdziału zmielonej rudy na szlamy i piaski pozwala na obniżenie zużycia energii elektrycznej na tonę przerabianej rudy, poprawę wskaźników technologicznych procesu i obniżenie zużycia odczynników. Tego rodzaju technologia pozwala również na wykorzystanie gruboziarnistych odpadów flotacji piasków do uzupełnienia podsadzki płynnej, budowania z wykorzystaniem tego materiału tam i wałów okalających stawy osadowe, a także w niektórych przypadkach jako wypełniacza przy produkcji betonów.

Drugi typ siarczkowych rud Cu zawiera w postaci rozproszonej głównie chalkopiryt, podczas gdy głównym minerałem rudy jest piryt. Rudy te są trudno wzbożalne ze względu na podobne właściwości flotacyjne wymienionych minerałów. Flotację przy wzbożaniu tego typu rud prowadzi się przy pH = 10–12, a czasem wyższym, w celu zdepresowania pirytu. Przy tak wysokim pH może również zachodzić depresowanie minerałów Cu, co jest istotną

wadą procesu. Dodatkowym utrudnieniem jest możliwość przemienienia kowelinu, a także aktywowania pirytu jonami miedzi i kwasem siarkowym, pojawiającym się w mętach w wyniku utleniania się pirytu. Zasadniczym problemem przy wzbożaniu tego typu rud jest utrzymanie odpowiedniego dozowania odczynników i kontrola odczynu środowiska flotacji. Przy dobrze uregulowanym procesie uzyskuje się koncentraty o zawartości 15–18% Cu, czasami tylko 10–12% Cu przy uzysku 80–85%, rzadko 90%. Przykładowy schemat wzbożacania tego typu rud pokazano na rys. 3. Ruda składa się z 4–8% chalkopirytu, 20–35% pirytu, 40–60% pirotynu, a ponadto zawiera 3–4 g/t złota i 6–10 g/t srebra. Nadawa rozdrabniana jest w czterech stadiach kruszenia, a następnie mielona w układzie trójstadiowym do uziarnienia 70% poniżej 0,074 mm. Klasyfikacja we wszystkich stadiach mielenia prowadzona jest w klasyfikatorach



Rys. 3. Schemat wzbożacania pirytów miedzionośnych

Tabela 3. Parametry jakościowe produktów wzbogacania rozproszonych siarczków

Produkt	Zawartość			Uzysk, %		
	Au, g/t	Ag, g/t	Cu, %	Au	Ag	Cu
Nadawa	4,90	9,90	2,070			
Koncentrat miedź-złoto	20,80	39,60	11,740	67,81	96,20	71,64
Koncentrat pirytu (przed cyjanizacją)	3,96	7,75	0,092	17,36	1,00	17,94
Pozostałość po cyjanizacji	1,80	6,20	0,092	13,92	1,00	8,33
Odpady	0,84	2,40	0,096	14,83	2,80	10,39
Uzysk całkowity	–	–	–	71,25	96,20	81,28

o wznoszącym się strumieniu wody przy pionowym doprowadzeniu powietrza' dla aeracji pulpy. Proces flotacji obejmuje cykl miedziowy, pirytowy i wtórne wzbogacanie koncentratu pirytowego wraz z operacjami czyszczenia. Parametry poszczególnych produktów zestawiono w tabeli 3.

### Wzbogacanie rud miedzi rodzimej

Głównym problemem przeróbki rudy miedzi rodzimej jest oddzielenie na początku możliwie największej ilości jej gruboziarnistych skupień. Powodem tego jest kowalność tego minerału. Metaliczna miedź jest łatwo flotowalna, jednak z podanego powodu jej grube ziarna nie powinny być kierowane do mielenia. Z tego powodu rudę rozdrabnia się w specjalnych kruszarkach, a w miarę uwalniania ziaren miedzi stosuje się ręczne wybieranie, wzbogacanie w osadzkach i na stołach koncentracyjnych. Odpady wzbogacania grawitacyjnego kieruje się do domielania, a następnie poddaje się wzbogacaniu flotacyjnemu.

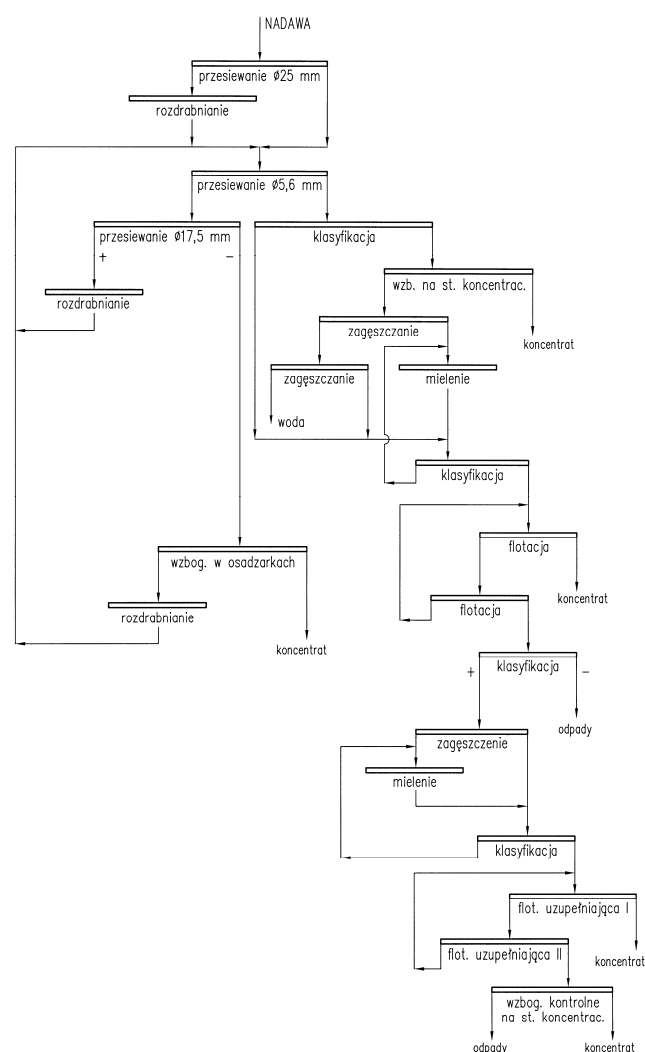
Przykładowy schemat technologiczny wzbogacania rudy miedzi rodzimej, zawierającej nadto srebro rodzime oraz kwarc, kalcyt, epidot przedstawia rys. 4. Wzbogacanie obejmuje rozdrabnianie rudy w kruszarkach udarowych, pracujących w cyklu zamkniętym z przesiewaczami oraz rozdrabnianie w kruszarce stożkowej z wydzielaniem miedzi rodzimej. Klasa 17,5–5,6 mm wzbogacana jest w osadzkach, klasa poniżej 5,6 mm kierowana jest do wzbogacania na stołach koncentracyjnych. Produkty pośrednie rozdrabniane są poniżej 0,6 mm, a następnie wzbogacane flotacyjnie przy zastosowaniu jako zbieracza etyloвого ksantogenianu sodu w ilości 85 g/t i oleju sosnowego jako odczynnika pianotwórczego w ilości 50 g/t. Z rudy o zawartości 2,73% Cu uzyskuje się koncentrat o zawartości 61,7% Cu przy uzysku 96,5%.

### Wzbogacanie utlenionych rud miedzi

Za utlenione rudy Cu uważa się umownie te rudy, w których ilość Cu zawarta w minerałach tlenkowych przekracza 50–75% ogólnej jej ilości w rudzie.

Spośród utlenionych rud Cu przeróbce poddaje się głównie rudy zawierające malachit i azuryt, rza-

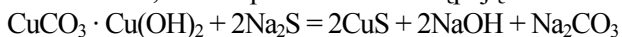
dziej chryzokolę. W zasadzie nie zawierają one innych minerałów użytecznych, czasami obecne są minerały uranu. Trudność wzbogacania tych rud zależy od rodzaju minerałów kruszczowych i charakteru skały płonnej. Ogólnie biorąc, są to rudy trudno wzbogacalne. Rudy zawierające łatwo flotujące minerały, do których zaliczane są malachit i azuryt, wzbogaca się flotacyjnie. Rudy zawierające jako podstawowy minerał miedzionośny trudno flotującą chryzokolę poddawane są wzbogacaniu na drodze hydrometalurgicznej i kombinowanej.



Rys. 4. Schemat wzbogacania miedzi rodzimej

Flotacja utlenionych rud miedzi może być prowadzona jako flotacja tlenkowych minerałów Cu kwasami tłuszczowymi.

Siarczowanie tlenkowych minerałów Cu przeprowadza się przy pomocy siarczku sodu podawanego do mętów flotacyjnych w ilościach do około 500 g/t. W czasie siarczowania utrzymuje się temperaturę mętów w granicach 50–60°C. Przebieg reakcji, która prowadzi do osiarczowania malachitu przy pomocy siarczku sodu, można przedstawić następująco:



W wyniku tej reakcji na powierzchni ziaren malachitu powstaje cienka błonka kowelinu, który jest minerałem łatwo flotującym. Po osiarczowaniu można więc prowadzić flotację tlenkowych minerałów miedzi, stosując zbieracze przewidziane do flotacji siarczków.

Malachit i azuryt można również odzyskiwać na drodze flotacji, stosując zbieracze wodorosiarczki. W obecności kwarcu minerały te flota się, używając jako zbieraczy kwasów karboksylowych lub ich mydeł. W tym przypadku flotację prowadzi się przy pH= 8,5–9,0. Czasami dodatkowo używa się w procesie flotacji sody i szkła wodnego w celu peptyzacji szlamów. Głównym problemem flotacji prowadzonej przy pomocy kwasów tłuszczowych jest zapobieżenie flotacji skały płonnej. Uzyskuje się to obniżając w pulpie koncentrację aktywujących minerały skały płonnej jonów  $\text{K}^+$  i  $\text{Mg}^{2+}$ , a także  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$ . Usuwanie ich z mętów prowadzi się poprzez zmękczenie wody przy pomocy kalcynowanej sody i szkła wodnego.

Trudno flotujące utlenione rudy wzbogaca się na drodze hydrometalurgiczno-flotacyjnej. Wzbogacanie odbywa się w trzech etapach: ługowania miedzi, jej cementacji z roztworu oraz flotacji.

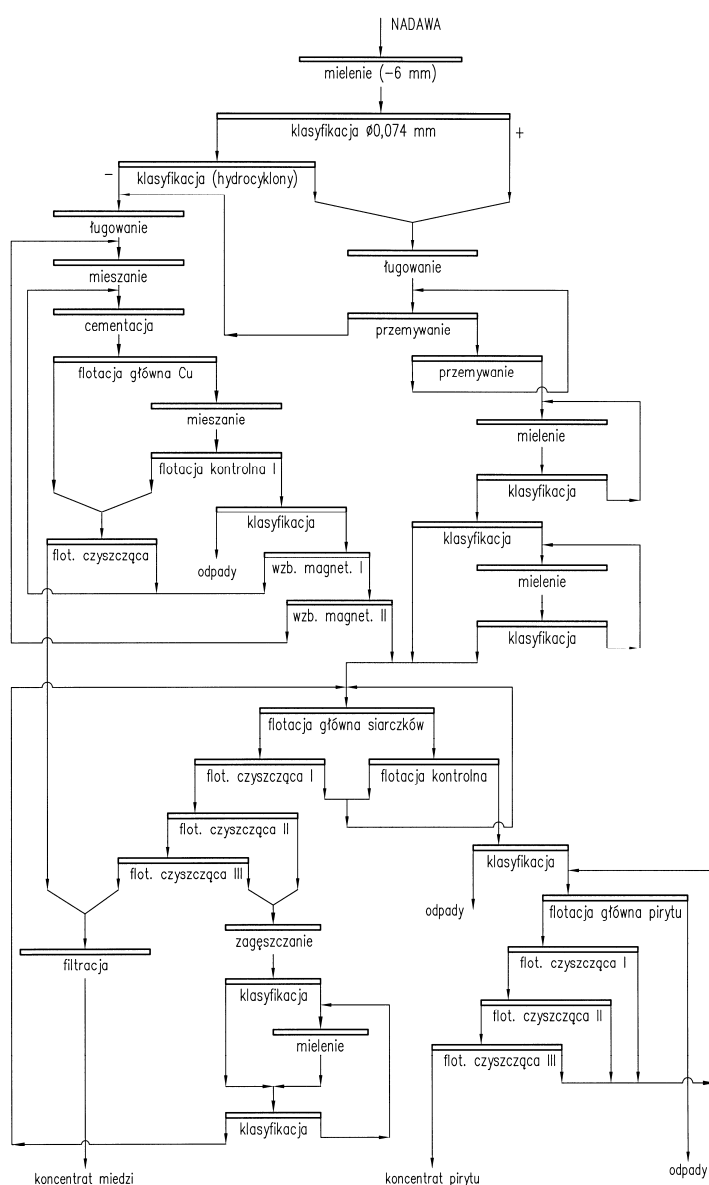
Drobno zmieloną rudę, zawierającą 40–70% ziaren poniżej 0,074 mm, poddaje się działaniu 2–4% roztworu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  przez 30–60 min przy równoczesnym mieszaniu pulpy. Zużycie kwasu wynosi 3–8 kg/t rudy. Uzysk miedzi z rudy wynosi od 85 do 98%, czasami nie więcej niż 60%, zależnie od rodzaju minerałów Cu i ich powiązania z innymi minerałami.

Przy intensywnym mieszaniu pulpy wprowadza się do niej drobno zmielone żelazo o uziarnieniu poniżej 0,5 mm. Powoduje to cementację miedzi, która wytrąca się w postaci metalicznej. Do odzysku nadmiaru żelaza stosuje się separację magnetyczną. Zużycie żelaza w procesie cementacji wynosi 2–2,5 kg/kg Cu w roztworze. Uzysk Cu z roztworu wynosi 95–98%. Roztwór po cementacji zawiera 0,01–

0,02 g Cu/l. Przebieg cementacji zależy od sposobu, wielkości i kształtu ziaren żelaza, a także od pH środowiska, w którym jest prowadzona. Czas cementacji wynosi 6–15 min.

Zarówno miedź metaliczna, jak i siarczki Cu łatwo flota się w środowisku kwaśnym przy pH = 4,6–4,9. Schemat flotacji jest w tym przypadku prosty. Jako zbieracze używa się aeroflotów 135 i 195, odczynników typu Minerec, merkaptobenzotiazolu i dwuksantogenianów. Zużycie odczynników zbierających wynosi 50–150 g/t. Odczynnikami pianotwórczymi są najczęściej olej sosnowy, kwas krezolowy i aeroflot.

Przykładowy schemat hydrometalurgiczno-flotacyjnego wzbogacania utlenionych rud Cu przedstawiono na rys. 5. Z rudy zawierającej 1,15% Cu otrzymuje się koncentrat o zawartości 27% Cu przy uzysku sięgającym około 85%.



Rys. 5. Schemat hydrometalurgiczno-flotacyjnego wzbogacania utlenionych rud miedzi

## Polimetaliczne rudy miedzi

Jako polimetaliczne rudy miedzi określono te, w których miedzi towarzyszą inne pierwiastki w ilościach stwarzających możliwość opłacalnego ich odzyskiwania. Rodzaje tych rud różnią się pomiędzy sobą cechami, wpływającymi na technologię wzbogacania. Do tej grupy rud zalicza się: rudy Cu-Pb, miedziowo-cynkowo-pyrytowe, miedziowo-olowiowo-cynkowo-pyrytowe, Cu-Mo, Cu-Ni oraz Cu-Co. Przy ich przeróbce stosuje się różne warianty wzbogacania flotacyjnego.

Dla rud Cu-Pb i Cu-Zn równie często stosuje się flotację kolektywną z następnym rozdzielaniem koncentratu, jak i flotację selektywną stosując do depresji minerałów miedzi cyjanek sodu. Rzadziej stosuje się depresory galeny, np. dwuchromiany.

W przypadku rud Cu-Zn-Pb zazwyczaj technologia wzbogacania opiera się na kolektywnej flotacji siarczków miedzi i galeny z odrębną flotacją minerałów Zn. Stosowane są również technologie oparte na kolektywnej flotacji wszystkich siarczków z następnym wydzieleniem koncentratów: miedziowo-olowiowego i cynkowego. Koncentrat Cu-Pb rozdziela się stosując następnie depresję minerałów Cu cyjankami.

Dla rud Cu-Mo stosuje się technologie oparte na kolektywnej flotacji minerałów miedzi i molibdenitu, przy czym najczęściej koncentrat molibdenowy wydziela się z koncentratu kolektywnego drogą depresji minerałów miedzi.

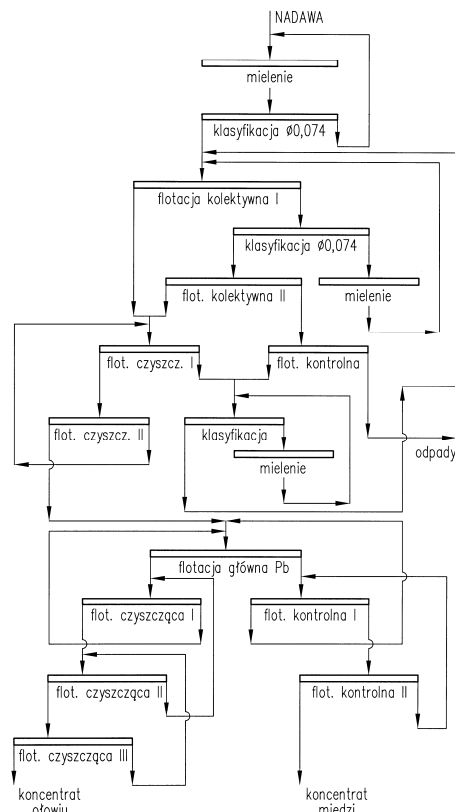
## Wzbogacanie rud miedziowo-olowiowych

Rudy Cu-Pb są stosunkowo rzadkie. Ołów występuje w nich jako galena natomiast minerałami Cu są: bornit, chalkozyn i chalkopiryt. Kruszcze te na ogół występują w postaci drobnych wprysnięć w skałę płonnej.

Rudy Cu-Pb wzbogaca się według schematu flotacji kolektywno-selektywnej. Kolektywny koncentrat rozdziela się w środowisku zasadowym, depresując ołów cyjankiem lub siarczanem cynku. Stosowane są również metody flotacji selektywnej po uprzedniej depresji minerałów Cu. Wyniki wzbogacania zależą w znacznej mierze od ilości szlamów, przechodzących do kolektywnego koncentratu. Im więcej szlamów przechodzi z niego, tym gorsza jest selekcja minerałów Cu i Pb. Przykładowy schemat wzbogacania rud miedziowo-olowiowych przedstawia rys. 6.

## Wzbogacanie rud miedziowo-cynkowo-pyrytowych

Głównymi kruszcami są: sfaleryt, jego odmiana marmatyt, chalkopiryt, chalkozyn, bornit oraz piryt i pirotyt. W wyniku wzbogacania tych rud można otrzymać koncentraty trzech wymienionych metali. Zasadniczym problemem przy przeróbce tych rud jest



Rys. 6. Schemat wzbogacania rud miedziowo-olowiowych

rozdzielenie minerałów Cu od minerałów Zn. Rozdział sfalerytu od pirytu i pirotynu jest prosty i osiąga się go flotując sfaleryt przy depresji minerałów żelaza za pomocą wapna.

W tabeli 4 zestawiono podstawowe wskaźniki technologiczne, dotyczące rezultatów odzysku Cu i Zn z tych rud, osiągane w zakładach przemysłowych. Wartości ich wahają się w dość szerokich granicach. Jest to wynikiem zarówno różnicy charakteru przerabianych rud, jak i przyjętej technologii wzbogacania. Zawartości Cu w koncentracie miedziowym osiągają wartości 10–25%, a zawartości Zn w koncentracie cynku – w granicach 45–56%. Znaczne wahania wykazują również wartości osiąganych uzysków obu metali. Sumaryczny uzysk Cu i Zn osiąga wartości ponad 142%.

Rudy miedziowo-cynkowo-pyrytowe należą do trudniej wzbogacalnych. Rozdział minerałów Cu od sfalerytu zależy od postaci, w jakiej one występują. Flotacyjnie łatwo rozdziela się sfaleryt od chalkopiryty, trudniej od kowelinu i chalkozynu, które dzięki swej częściowej rozpuszczalności powodują pojawienie się w mętach flotacyjnych jonów miedzi, aktywujących powierzchnię sfalerytu. Jeżeli minerałem Cu jest chalkopiryt, wzbogacanie prowadzi się według schematu flotacji selektywnej, wydzielać jako pierwszy koncentrat miedzi przy depresji sfalerytu i pirytu najczęściej cyjankami. Jako zbieracze minerałów Cu stosowane są zwykle ksantogeniany butylowy, amyłowy lub etylowy.

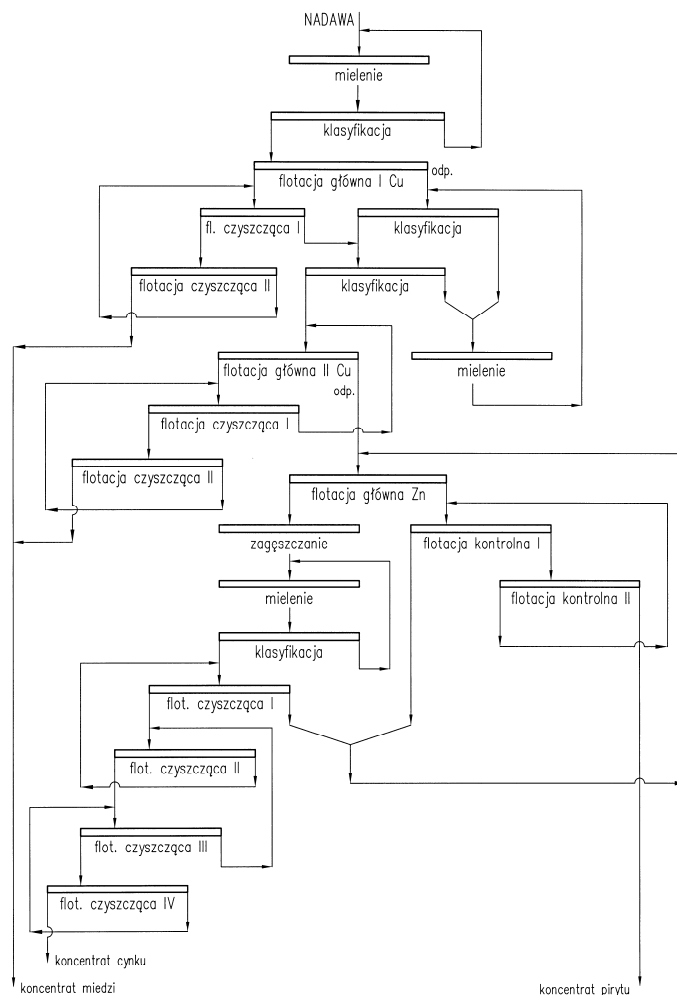
Tabela 4. Wskaźniki technologiczne niektórych zakładów wzbogacania przerabiających rudy miedziowo-cynkowo-pyrytowe

Nazwa zakładu (kraj)	Zawartość, %					Uzysk, %		
	w rudzie			Cu w koncentracji miedziowym	Zn w koncentracji cynkowym	Cu w koncentracji miedziowym	Zn w koncentracji cynkowym	Sumaryczny uzysk Cu + Zn
	Cu	Zn	Fe					
Amulet (Kanada)	3,89	3,95	18,92	22,50	52,30	94,5	85,6	180,1
Britannia (Kanada)	1,35	5,00	23,40	24,30	55,70	81,0	65,0	146,0
Quemont (Kanada)	1,41	2,94	32,70	17,10	52,80	92,3	80,8	173,1
Keretti (Finlandia)	3,50	1,00	23,50	22,00	48,50	92,0	50,0	142,0
Cerro de Pasco (Peru)	2,75	7,00	–	17,50	60,10	93,0	75,0	168,0
Flin-Flon (Kanada)	2,00	4,80	22,35	10,00	45,00	90,0	79,0	169,0
Sharriett Gordon (Kanada)	2,13	2,90	19,30	25,10	51,00	92,9	69,0	161,9

Następnie wydziela się kolektywny koncentrat cynkowo-pyrytowy, a z niego wyflotowuje się sfaleryt. Zbieraczami dla minerałów są ksantogeniany lub aerofloty. Kolektywny koncentrat cynkowo-pyrytowy rozdziela się po aktywacji minerałów Zn siarczanem miedzi. W tym przypadku jako zbieracz stosowany jest ksantogenian etylowy. Najczęściej stosowanym odczynnikiem pianotwórczym we wszystkich cyklach jest olej sosnowy lub jego syntetyczne zamienniki. Przykładowy schemat technologiczny wzbogacania rud miedziowo-cynkowo-pyrytowych przedstawiono na rys. 7.

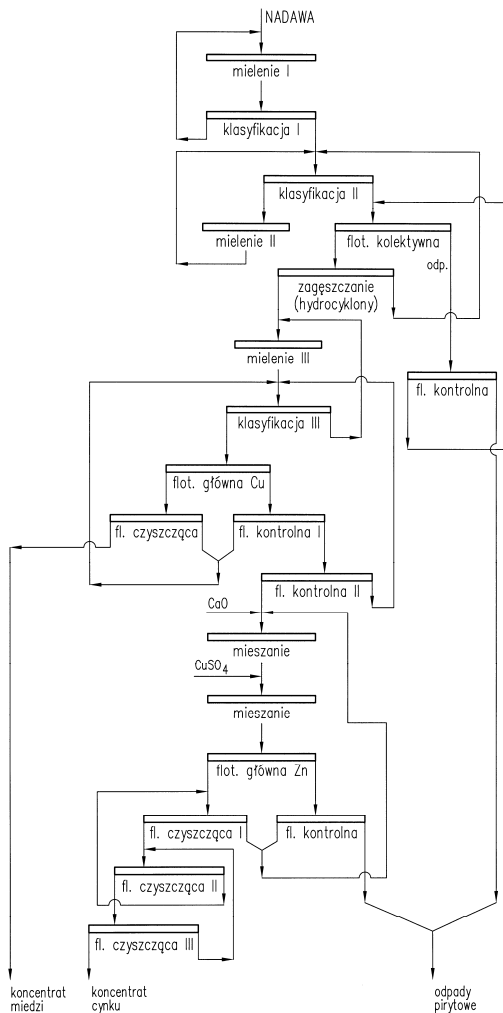
W przypadku gdy minerałami Cu są kowelin i chalkozyn, proces wzbogacania prowadzi się według schematu flotacji kolektywno-selektywnej. W praktyce znane są cztery jego warianty. Najważniejsza z nich jest kolektywna flotacja siarczków, a następnie selektywne rozdzielanie koncentratu na trzy główne składowe kruszców występujących w rudzie. Przykładem zastosowania tego wariantu jest układ technologiczny przedstawiony na rys. 8. Z rudy zawierającej około 15% Cu i 1,5–1,75% Zn otrzymuje się koncentrat miedzi o zawartości 20–24% Cu i 4–6% Zn przy uzysku Cu około 92%. Koncentrat cynku zawiera 50–52% Zn i 0,5–1,5% Cu przy uzysku Zn wahającym się w granicach 50–55%. Odpady pyrytowe zawierają 37–39% S przy uzysku siarki 85–90%. Do flotacji kolektywnej kierowane jest 55% rudy o uziarnieniu poniżej 0,0074 mm. Flotacja prowadzona jest w środowisku silnie zasadowym. Kolektywny koncentrat po domieleniu do uziarnienia 90–92% poniżej

0,074 mm rozdziela się, depresując sfaleryt przy pomocy potasowych i sodowych cyjanków i chlorków



Rys. 7. Schemat selektywnej flotacji rud miedziowo-cynkowo-pyrytowych





Rys. 8. Schemat kolektywno-selektywnej flotacji rud miedziowo-cynkowo-pyrytowych

podawanych w ilości 250–300 g/t i  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  w ilości 800–1000 g/t. Zbieraczami w poszczególnych cyklach są ksantogenian i aeroflot 25. Sfaleryt aktywuje się siarczanem miedzi, podawanym do mętów w ilości 100–150 g/t.

### Wzbogacanie rud miedziowo-olowiowo-cynkowo-pyrytowych

Z punktu widzenia technologii przeróbki rudy miedziowo-olowiowo-cynkowo-pyrytowe dzieli się na trzy typy:

- rudy zawierające chalkopiryt, galenę i sfaleryt,
- rudy zawierające różne siarczki Cu, galenę i sfaleryt,
- utlenione rudy z górnych warstw złoża.

Występują w nich różne ilości domieszek pirytu, markasytu i marmatytu. Rudy miedziowo-cynkowo-olowiowo-pyrytowe są trudno wzbogacalne, zwłaszcza gdy minerały występują w postaci drobnych wprysnięć. W warunkach przemysłowych stosuje się trzy metody ich flotacyjnego wzbogacania:

- kolektywna flotacja siarczków z późniejszym ich rozdziałem,
- kolektywna flotacja minerałów Cu i Pb z rudy surowej przy depresji sfalerytu i pirytu z następnym rozdziałem miedzi od ołowiu. Z odpadów flotacji kolektywnej odzyskuje się sfaleryt, a czasem także piryt,
- selektywna flotacja minerałów miedzi, ołowiu, cynku i żelaza.

W przypadku pierwszej metody do rozdziału kolektywnego koncentratu stosuje się jeden z następujących sposobów:

- kolektywny koncentrat poddaje się działaniu siarczku sodu w celu desorpcji odczynników, a następnie przemywa go, po czym flotuje się minerały Cu i galenę, depresując sfaleryt i piryt przy pomocy cyjanku (80 g/t) i siarczanu cynku (400 g/t). Koncentrat rozdziela się flotacyjnie na koncentraty miedzi i galeny. Z odpadów flotuje się najpierw minerały Zn, a następnie Fe,
- kolektywny koncentrat rozdziela się na dwa koncentraty, flotując minerały Cu i galenę, stosuje się depresory cynku i pirytu jak wyżej, przy czym odpady tej flotacji traktuje się jako koncentrat cynkowo-pyrytowy. Obydwa produkty rozdziela się następnie w procesie flotacji na koncentraty poszczególnych metali,
- z koncentratu kolektywnego otrzymanego w środowisku kwaśnym przy  $pH = 5,5$  kolejno flotuje się minerały Cu przy  $pH = 6,3$  depresując galenę dekstryną, a sfaleryt siarczanem cynku i gazową siarką, następnie flotuje się galenę przy  $pH = 8,5-9,0$  depresując sfaleryt cyjankiem i siarczanem cynku, z kolei flotuje się sfaleryt przy  $pH = 11-11,5$ . Jako ostatni minerał flotowany jest piryt przy  $pH = 2-3$ .

Według drugiej metody prowadzona jest technologia większości zakładów przerabiających rudy miedziowo-olowiowo-cynkowo-pyrytowe. Flotację minerałów Cu i Pb prowadzi się przy zastosowaniu jako zbieraczy ksantogenianów, aeroflotów 31 i 242, merkaptobenzotiazolu, tiokarbamilidu i tiokarbamatu lub ich mieszanin; jako odczynników pianotwórczych – krezolu, poliheksanolu, aeroflotu, stosując najczęściej sodę jako regulatory środowiska. Do rozdziału minerałów Cu i Pb wdrożono kilkanaście sposobów. Wybór sposobu rozdziału zależy od składu mineralnego rudy, a zwłaszcza od stosunku zawartości miedzi do ołowiu.

Dla odzysku sfalerytu i pirytu z odpadów flotacji kolektywnej stosuje się kolektywną ich flotację z późniejszym rozdziałem lub flotację selektywną wydzielając najpierw sfaleryt.

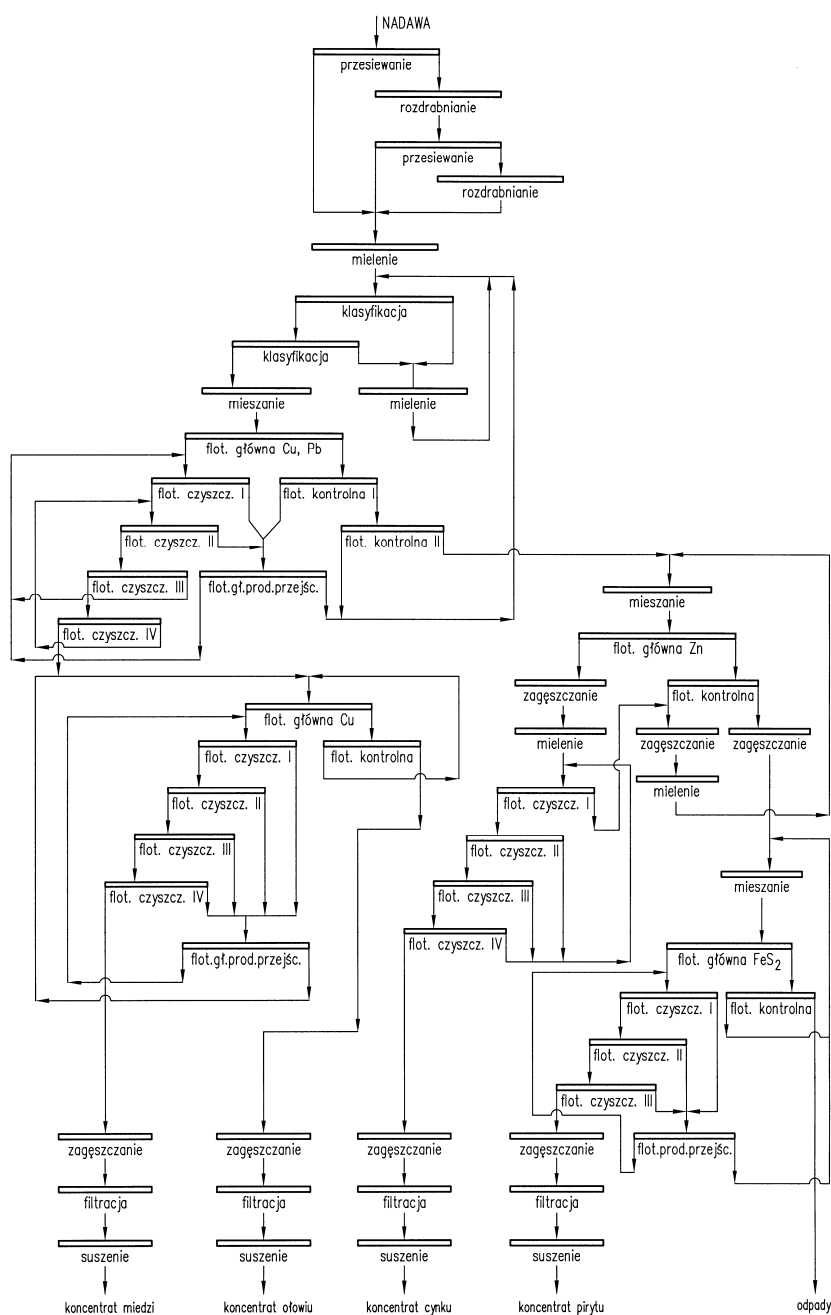
Przykładowy schemat wzbogacania rud miedziowo-olowiowo-cynkowo-pirytowych przedstawiono na rys. 9.

Trzecia metoda stosowana jest obecnie rzadko. Flotację minerałów Cu prowadzi się przy  $\text{pH} = 6,5$  używając jako zbieracza etylowych ksantogenianów i sodowego aeroflotu. Dla aktywacji minerałów Cu stosowany jest  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Następnie prowadzi się flotację galeny, używając małych dawek ksantogenianu etylowego z dodatkiem cyjanku w ilości 260 g/t i wapna (145 g/t) dla depresji sfalerytu i pirytu. Odpady flotacji ołowiu po zagęszczeniu, dodaniu  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  w ilości 810 g/t i podgrzaniu kieruje się do flotacji sfalerytu, stosując jako zbieracz mieszaninę etylowego i amyłowego ksantogenianu oraz jako regulatory wapno w ilości 440 g/t i sodę 190 g/t.

## Wzbogacanie rud miedziowo-molibdenowych

Minerałem molibdenu, który jest odzyskiwany przy przeróbce rud Cu-Mo jest molibdenit. Jego zawartość w rudzie rzadko przekracza 0,4%. Należy on do łatwo flotujących.

Rudy Cu-Mo wzbogaca się według schematu kolektywnej flotacji minerałów Cu i molibdenitu z następnym flotacyjnym ich rozdzieleniem. Rudę rozdrabnia się do uziarnienia 50–60% poniżej 0,074 mm i kieruje do flotacji kolektywnej, używając jako zbieraczy ksantogenianów, dwuksantogenianów w postaci emulsji, dwutiofosforanów, merkaptobenzotiazolu i apolarnych olejów, podając zwykle razem dwa zbieracze. Jako odczynniki pianotwórcze stosuje się olej sosnowy, kwas krezolowy, pochodne glikoli



Rys. 9. Schemat wzbogacania rud miedziowo-olowiowo-cynkowo-pirytowych

i inne. Kolektywny koncentrat zawiera 10–30% Cu i 0,1–0,9% MoS<sub>2</sub>. Rozdział kolektywnego miedziowo-molibdenowego koncentratu przeprowadzić można na drodze flotacji molibdenitu przy depresji minerałów Cu lub na drodze flotacji minerałów Cu przy depresji molibdenitu. Wybór metody zależy od składu mineralnego rudy i koncentratu, rodzaju zbieraczy zastosowanych podczas flotacji kolektywnej, łatwości flotacji minerałów Cu i molibdenitu. Metodę dobiera się indywidualnie dla każdego przypadku.

Metody rozdziału koncentratów miedziowo-molibdenowych można podzielić na cztery grupy:

- depresja minerałów Cu przy pomocy Na<sub>2</sub>S. Regulacja procesu polega na utrzymaniu stężenia siarczku w mętach flotacyjnych powyżej 0,2 g/l. Zapewnia to depresję siarczku z wyjątkiem molibdenitu,
- proces Nokes będący również flotacyjną metodą rozdziału, polegający na zastosowaniu pięciosiarczku fosforu i sody, działających zbierająco tylko na siarczki Cu,
- proces Kennecott polegający na usunięciu odczynników zbierających z powierzchni minerałów miedziowych. Osiąga się to przez wypalanie siarczku Cu w temperaturze 100–400°C. Potem prowadzi się flotację molibdenitu, przy czym jako zbieracza używa się nafty,
- proces Phelps Dodge polegający na desorpcji zbieracza na drodze częściowego utlenienia powierzchni siarczku Cu podchlorynami, nadtlenkami, itp. odczynnikami w połączeniu z żelazocyankami sodu lub cyjanami sodu dla dodatkowej ich depresji. Następnie prowadzi się flotację molibdenitu opisanymi metodami.

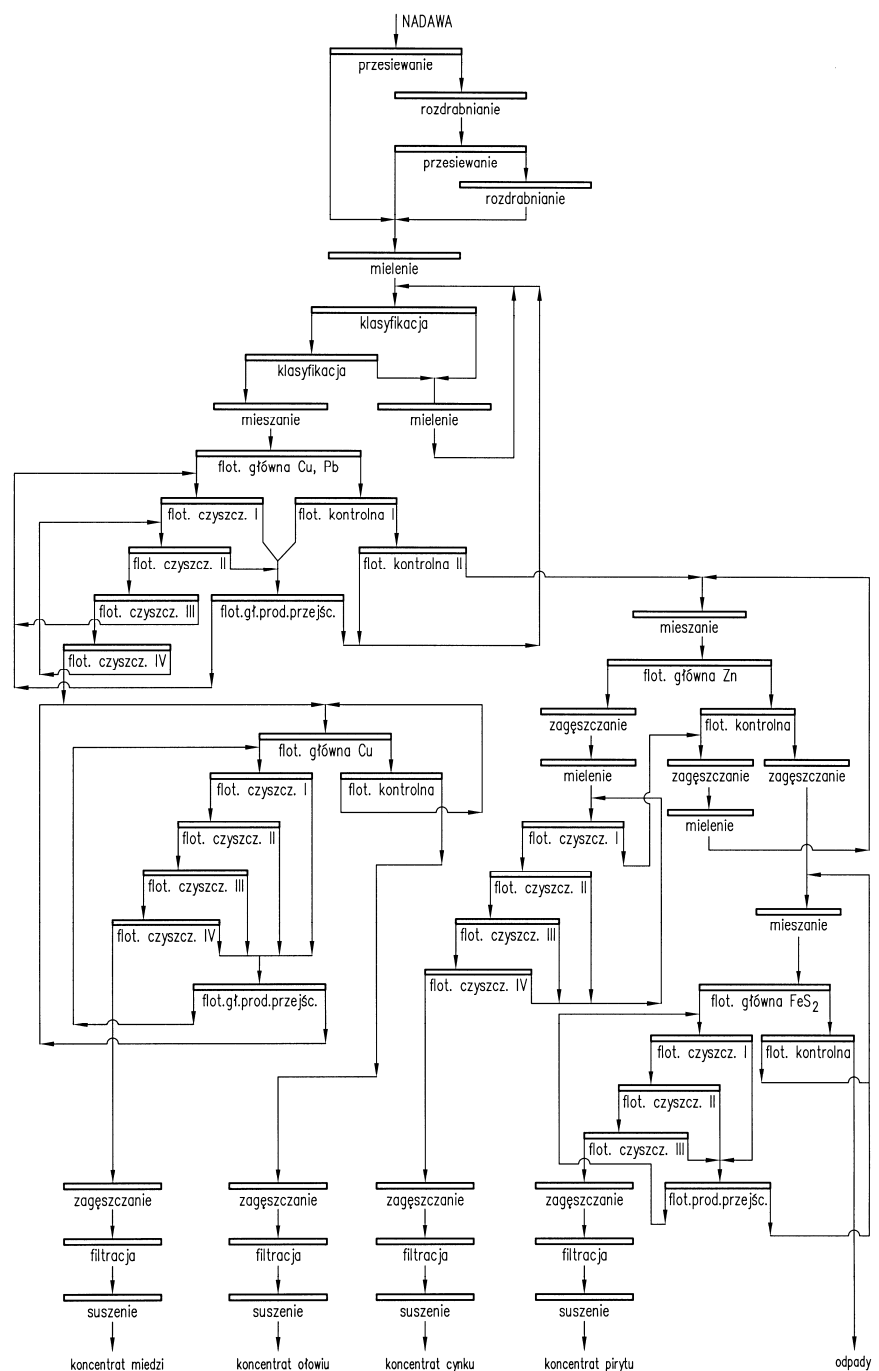
Koncentrat molibdenu zawiera 3–40% molibdenitu i jest kierowany do wielostopniowej (4–14) flotacji oczyszczającej połączonej z domielaniem. We flotacjach czyszczących jako zbieracze stosowane są oleje apolarne, depresorem minerałów Cu, Fe i szla-

mów jest szkło wodne, odczynnikami pianotwórczym olej sosnowy lub glikol. Przykładowy schemat wzbogacania rudy Cu-Mo przedstawiono na rys. 10.

### Wzbogacanie rud miedziowo-niklowych

Główny minerał Ni pentlandyt zwykle współwystępuje z pirotytem i chalkopirytem. W pentlandycie obecne są często izomorficzne domieszki kobaltu. Oprócz pentlandytu występują również milleryt i pirotyt z izomorficzną domieszką niklu.

Rudy Cu-Ni wzbogaca się na drodze flotacyjnej. Flotowalność pentlandytu mieści się pomiędzy flotowalnością pirotytu i chalkopirytu. Flotowalność



Rys. 10. Schemat wzbogacania rud miedziowo-molibdenowych

niklonośnego pirotytu jest lepsza od flotowalności millerytu, przy czym im większa zawartość  $Fe^{3+}$  w pirotycie, tym łatwiejsza jest jego flotowalność przy pomocy ksantogenianów. Rudy Cu-Ni flotuje się używając jako zbieraczy ksantogenianów amylowego (około 85 g/t) lub butylowego (150 g/t). Do depresji skały płonnej używa się karboksymetylocelulozy, fosforanu sodowego, dekstryny, krochmalu, szkła wodnego i odczynnika guartec. Milleryt i pentlandyt depresuje się przy pomocy wapna, natomiast niklonośny pirotyt wszystkimi zasadami. Pirotyt aktywuje się siarczanem miedziowym.

Do wzbogacania rud Cu-Ni stosuje się jeden z trzech schematów:

- kolektywna flotacja minerałów Cu i Ni bez rozdziału koncentratu. Produkty flotacji poddaje się niekiedy wzbogacaniu magnetycznemu. Koncentrat ten kieruje się do procesów metalurgicznych,
- kolektywna flotacja minerałów Cu i Ni z późniejszym rozdziałem produktu na koncentraty Cu i Ni na drodze flotacji selektywnej, gdzie depresowany jest pirotyt i pentlandyt natomiast flotowane są minerały Cu,
- wstępne wzbogacanie magnetyczne rudy surowej. Produkt magnetyczny wzbogaca się flotacyjnie, wydzielając w koncentracie niklu niklonośny pirotyt. Produkt niemagnetyczny poddaje się kolektywnej flotacji, w której wydzielony zostaje koncentrat miedziowo-niklowy, rozdzielany następnie na drodze flotacji selektywnej na koncentraty obu metali.

Rudy Cu-Ni często zawierają stosunkowo duże ilości platyny i platynowców. Ziarna zawierające te metale wyflotowuje się łącznie z niklem, a następnie wydziela się je w formie odrębnego koncentratu.

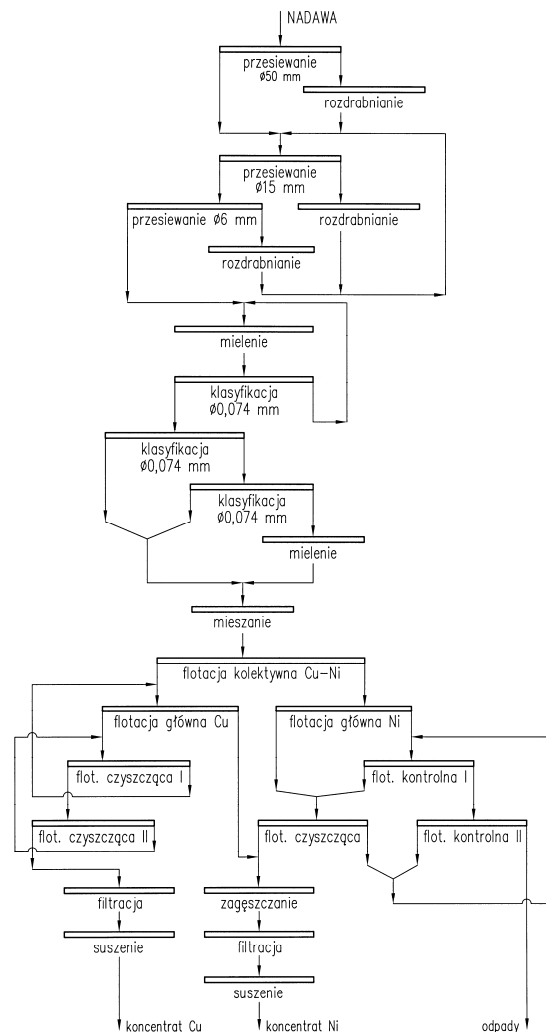
Przykładowy schemat wzbogacania rud Cu-Ni przedstawia rys. 11.

### Wzbogacanie rud miedziowo-kobaltowych

Minerałami kobaltu w rudach Cu-Co są kobaltyn, glaukodot, piryty kobaltowy, linneit, smaltyn oraz heterogenit, asbolan i erytryn. Najczęściej tworzą one zrosty z pirytem, pirotytem i arsenopirytem. Miedź występuje w postaci siarczków.

Rudy Cu-Co wzbogaca się flotacyjnie. Jako zbieracze dla siarczków stosowane są ksantogeniany i aeroflot krezolowy, a dla minerałów utlenionych kwasy karboksylowe, olej talowy i olej palmowy. Depresorami dla siarczków są wapno, cyjanki i siarczek sodu. Siarczan miedzi i kwas siarkowy używane są jako aktywatory siarczków kobaltu. Wzbogacanie prowa-

dzi się według schematu flotacji selektywnej lub kolektywnej.

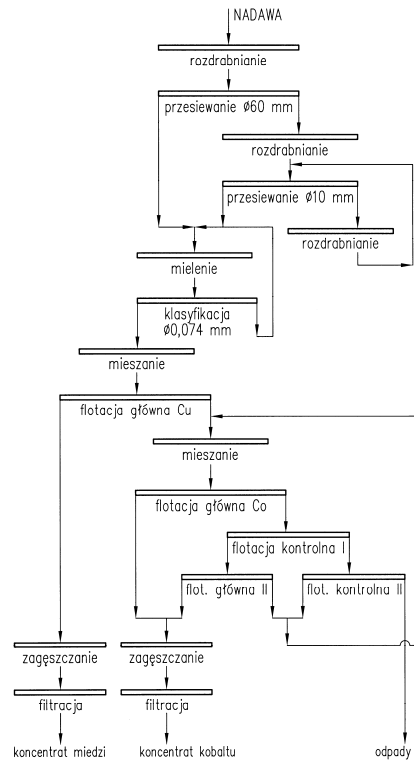


Rys. 11. Schemat wzbogacania rud miedziowo-niklowych

Gdy minerały Co są utlenione, stosuje się flotację selektywną. Jako pierwsze wydziela się minerały Cu, a po zakończeniu ich flotacji flotuje się minerały Co. W cyklu flotacji minerałów Cu stosuje się alkoholowe aerofloty słabo flotujące piryty, w cyklu kobaltowym po uprzedniej aktywacji i obniżeniu pH jako zbieracz stosuje się ksantogenian.

Wzbogacanie według schematu flotacji kolektywnej stosuje się, gdy minerały Co związane są z pirytem. Wydzielony koncentrat kolektywny po domieszczeniu rozdziela się w środowisku zasadowym na koncentrat miedzi (produkt flotujący) i koncentrat kobaltowo-pirytowy.

Przykładowy schemat wzbogacania rud Cu-Co przedstawia rys. 12.



Rys. 12. Schemat wzbogacania rud miedziowo-kobaltowych