

Tomasz CHMIELEWSKI*

ODZYSKIWANIE ZŁOTA I PLATYNOWCÓW Z RUDY POZABILANSOWEJ LGOM NA DRODZE ŁUGOWANIA CYJANKOWEGO

Przedstawiono wyniki badań nad hydrometalurgicznym odzyskiwaniem złota i platynowców z pozabilansowej rudy miedzi z rejonu zachodnich Polkowic. Próbki rudy, które zawierały ponad 5 ppm Au oraz ponad 2 ppm platynowców (Pt i Pd) poddawano kompleksowym badaniom ługowania w natlenionych roztworach NaCN. Wykazano, że badana pozabilansowa ruda złotośna jest rudą trudno ługowalną (tzw. *refractory*), w której znaczna część złota, platyny i palladu jest rozproszona w siarczkowych minerałach metali. Uniemożliwia to odzyskiwanie tych metali na drodze bezpośredniego ługowania cyjankowego w stopniu wyższym niż 80%. Wyniki badań pokazały, że zastosowanie ciśnieniowego ługowania utleniającego w temperaturach do 190 °C obniża zużycie cyjanków z 500–550 g/t rudy do poziomu

212–280 g/t oraz w istotny sposób podnosi zarówno szybkość ługowania jak też stopień wylugowania metali szlachetnych w procesie cyjankowym. Zastosowanie ługowania cyjankowego rudy poddawanej wstępnemu ługowaniu ciśnieniowemu doprowadziło do wylugowania ponad 98% Au, Pt i Pd, co czyni ten proces skuteczny technicznie.

WPROWADZENIE

Unikalny w skali światowej skład chemiczny i mineralogiczny polskich rud miedzi ze złóż LGOM powoduje, że są one faktycznie rudami polimetalicznymi (Speczik, 1987). Rudy te jako polimetaliczne powinny być przerabiane w sposób umożliwiający jak najwyższe wydzielenie zawartych w nich pierwiastków. Proces taki, oprócz miedzi, powinien obejmować zarówno metale towarzyszące np. Ni, Co, Zn, Cd, V, Mo, jak i metale szlachetne – srebro, złoto i platynowce. Obecnie stosowane technologie pozwalają na skuteczne odzyskiwanie tylko niektórych metali (Ag, Ni), pozyskiwanie innych (Au, Pt, Pd) jest w zasadzie ubocznym efektem stosowania określonych technologii otrzymywania miedzi. Przykładem są metale szlachetne otrzymywane ze szlamu anodowego powstającego w procesie elektorafinacji

* Zakład Hydrometalurgii, Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich, Politechnika Wrocławska, 50-370 Wrocław.

miedzi. Tą metodą odzyskuje się tylko część metali szlachetnych, które wyflutowały wraz z siarczkami i przeszły w formie koncentratu flotacyjnego do procesu hutniczego. Bezpowrotnie traci się natomiast zarówno część metali szlachetnych rozproszonych w nieflotujących, bardzo drobnych ziarnach płonnych minerałów nie-siarczkowych, rudach pozabilansowych, a także metale znajdujące się w postaci lotnych związków metaloorganicznych.

Obecność w złożach LGOM trzech głównych odmian litologicznych siarczkowych rud miedzi: piaskowcowej, węglanowej i łupkowej powoduje znane, istotne różnice ich składów, właściwości flotacyjnych i chemicznych, czy też zachowania się w procesach hutniczych. Różnice te nie są, niestety, brane pod uwagę i już na etapie dotychczasowej eksploatacji górniczej wszystkie trzy odmiany rudy są wydobywane jednocześnie, rozdrabniane i w ten sam sposób wzbogacane metodą flotacji kolektywnej przy użyciu kolektorów ksantogenianowych. Tak więc już we wstępnych etapach przeróbki nieodwracalnie tracona jest możliwość wydzielenia i selektywnej przeróbki tych odmian rudy, w których koncentracja metali towarzyszących i szlachetnych jest znacznie większa od obserwowanej w pozostałych frakcjach. Dotyczy to zwłaszcza rudy łupkowej, niewłaściwie dotąd wydobywanej łącznie z pozostałymi odmianami litologicznymi rudy miedzi i w procesach wzbogacania "rozcieńczanej" obecnością tych frakcji, które są uboższe w metale towarzyszące i szlachetne (złoto i platynowce).

Znaczne, w porównaniu z innymi frakcjami, zawartości miedzi, ołowiu, srebra, niklu, kobaltu, cynku, molibdenu, wanadu, renu i metali szlachetnych we frakcji łupkowej są jej cechą znaną i opisywaną (Kijewski, 1987). Według ocen wielu badaczy, ponad 30% wszystkich metali towarzyszących miedzi jest skoncentrowana w rudach łupkowych. We frakcjach łupkowych znajduje się ok. 25% miedzi, choć stanowią one ok. 5–9% masowych rudy (Tomaszewski, 1985).

Frakcja łupkowa (zwłaszcza tzw. łupek smolisty) stosunkowo trudno wzbogaca się flotacyjnie (Łuszczkiewicz, 1987, 1988), a kierowana do procesu hutniczego traci w jego warunkach wiele cennych metali (Tokarska, 1971; Szczepkowska-Mamarczyk, 1971) m.in. ze względu na znaczną lotność związków metaloorganicznych obecnych w tej frakcji rudy. Frakcję łupkową należy zatem nie tylko selektywnie wydobywać jako oddzielny strumień surowca, ale też odmiennie wzbogacać, a otrzymane koncentraty przerabiać z zastosowaniem procesów innych niż stosowane obecnie metalurgiczne procesy ogniowe. Zastosowanie metod hydrometalurgicznych jest tu oczywistym i racjonalnym rozwiązaniem. Brak odpowiednich technologii selektywnej eksploatacji górniczej cienkiej frakcji łupka był w przeszłości głównym powodem odrzucania idei selektywnej przeróbki rudy łupkowej na drodze hydrometalurgicznej. Obecnie istnieje techniczna możliwość takiej eksploatacji.

Oddzielny problem stanowi tzw. łupek brunatny, który jest pozabilansową w odniesieniu do miedzi, frakcją litologiczną w rejonie złoża Polkowice-Sierszowice. Badania geochemiczne wykazały wyraźnie podwyższone zawartości złota i platynowców w pozabilansowej, łupkowej frakcji rudy miedzi na znacznym obszarze złoża

Polkowice Zachodnie. Równocześnie opracowane zostały metody selektywnej eksploatacji górniczej cienkich warstw rudy, co stało się początkiem ponownego zainteresowania odzyskiem metali szlachetnych ze złóż LGOM. Wykazano ponadto, że frakcja łupkowa ze złoża Polkowice Zachodnie o podwyższonej zawartości złota i platynowców bardzo dobrze wzbogaca się flotacyjnie, dając możliwość otrzymania bogatych koncentratów metali szlachetnych (zawartość Au ok. 100 g/t) z bardzo wysokim, ponad 95% uzyskiem (Łuszczkiewicz, 1997).

Celem niniejszej pracy jest ocena możliwości zastosowania procesów hydrometalurgicznych do odzyskiwania metali szlachetnych (Au, Pt, Pd) i towarzyszących (Cu, Ni, Co) z łupkowej frakcji rudy pozabilansowej eksploatowanej ze złoża Polkowice Zachodnie.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Rodzaj i przygotowanie próbek rudy

Badano próbki rudy łupkowej (tzw. łupek brunatny) pobrane z udziałem autora ze złoża Polkowice Zachodnie. Podano fizykochemiczną charakterystykę próbek badanej frakcji łupkowej z punktu widzenia możliwości zastosowania różnych metod ługowania celem odzyskania metali towarzyszących i szlachetnych z rudy łupkowej. Dotychczasowe informacje nt. badań geologicznych oraz analizy chemiczne próbek łupka z obszaru Polkowice Zachodnie wykazują wyraźnie podwyższone koncentracje Au, Pt i Pd w porównaniu z pozostałą częścią złoża (Piestrzyński, 1996). Stwierdzono ponadto, że w rejonie oddziałów, skąd pochodziły badane w tej pracy próbki rudy, złóż miedzi lokalizuje się wyłącznie w łupkach miedzionośnych i w skałach węglanowych (nieco powyżej badanego łupka brunatnego).

Do badań w ramach niniejszej pracy pobrano 5 niezależnych próbek rudy łupkowej ze złoża Polkowice Zachodnie. Wszystkie próbki rudy poddano rozdrabnianiu (kruszenie i mielenie) do uziarnienia poniżej 300 µm. Pobrane do naszych badań próbki rudy o podwyższonej zawartości metali szlachetnych cechowały się wyraźnie obniżoną, pozabilansową koncentracją miedzi i srebra. Jest to dodatkowy argument przemawiający za selektywną eksploatacją i przeróbką łupka z rejonu Polkowice Zachodnie.

Wcześniejsze próby geologiczne z rejonu Polkowice Zachodnie, analizowane przez autorów z AGH (Piestrzyński, 1996), wykazywały obecność łupka o charakterystycznej, czerwono-brunatnej barwie. Najczęściej był to łupek dolomityczno-ilasty zabarwiony hematytem. W wielu profilach, w poziomie łupka autorzy stwierdzali także brak okruszczenia bilansowego siarczkami miedzi z wyraźnie podwyższoną koncentracją metali szlachetnych. Złoto występuje tu bądź w postaci rodzimej, bądź w postaci elektrum (stop Au–Ag). Stwierdzono, że srebro

rodzime obecne jest wyłącznie w asocjacji z siarczkami miedzi, czyli tam, gdzie w złożu zaczyna się bilansowe okruszcowanie Cu.

Z dotychczasowych danych wiadomo, że wśród ziaren metali szlachetnych zawartych w pozabilansowej rudzie łupkowej zdecydowanie dominują ziarna bardzo drobne. Przyjmuje się, że w pozabilansowych rudach z rejonu Polkowice Zachodnie ok. 98% ziaren złota znajduje się we frakcji $<50 \mu\text{m}$ (49% we frakcji $<5 \mu\text{m}$). Tak duże rozdrobnienie ziaren złota w badanej rudzie łupkowej powoduje, że może być ono odzyskiwane wyłącznie na drodze hydrometalurgicznej. Ziarenka złota bardzo często występują w postaci większych skupień z CuS , Cu_5FeS_4 lub Fe_2O_3 . Generalnie, obszar wydobywania Polkowice Zachodnie uznawany jest za najbardziej wzbogacony w metale szlachetne na terenie LGOM. Z dotychczasowych badań geochemicznych wynika, że strefa wzbogacenia w te metale to głównie strop piaskowca i spąg łupka. Nie są dotąd znane systematyczne prace, których celem byłoby określenie możliwości hydrometalurgicznego odzyskiwania złota z tego złoża. Niniejsza praca po raz pierwszy porusza te zagadnienia.

Optyczne badania mikroskopowe

Analiza mikroskopowa zmielonej rudy łupkowej, wykonana za pomocą mikroskopu Zeiss-Jenavert oraz mikroskopu stereoskopowego wykazała, że w porównaniu z innymi frakcjami różni się ona istotnie głównie pokrojem ziaren minerałów kruszczowych obecnych w rudzie. Minerale metalonośne występują w niej bowiem w postaci bardzo drobnych ziaren bądź rozproszonych w skale płonnej (krzemionka, węglany), bądź w postaci większych zrostów z minerałami skały płonnej lub innymi minerałami, co potwierdza w pełni wcześniejsze obserwacje. Obecność tych zrostów dowodzi, że zastosowane w naszych badaniach mechaniczne rozdrabnianie rudy poniżej $300 \mu\text{m}$ nie doprowadziło do całkowitego uwolnienia ziaren składników metalonośnych. Dalsze uwolnienie jest możliwe albo na drodze głębokiego mielenia albo na drodze chemicznej tj. rozkładu zrostów.

Dalsza hydrometalurgiczna obróbka tak zmielonego surowca, prowadząca do chemicznego, rozbicia zrostów i uwolnienia ziaren minerałów kruszczowych wydaje się być najbardziej skutecznym sposobem dodatkowego rozdrobnienia składników rudy. Za zastosowaniem tej metody przemawia m.in. stwierdzone duże rozdrobnienie minerałów kruszczowych i metali szlachetnych w rudzie łupkowej. Heterogeniczne procesy ługowania zachodzą bowiem z większą szybkością na materiale rozdrobnionym.

ZAKRES BADAŃ

Do badań hydrometalurgicznych, obejmujących najpierw tzw. ługowanie wstępne, dla odzysku niektórych metali (Cu, Ni, Co) oraz ługowanie zasadnicze, dla odzysku

złota i platynowców, przewidziano użycie rudy przygotowanej na drodze zobojętniania węglanów kwasem siarkowym. Dobór warunków rozkładu zrostów, ługowania wstępnego i zasadniczego ma na celu skuteczne odzyskiwanie zarówno niektórych metali towarzyszących (głównie Cu, Ni, Co) jak i szlachetnych (Ag, Au, Pt, Pd) z rudy łupkowej. Przewidziano zbadanie możliwości odzyskiwania złota i platynowców na drodze ługowania cyjankowego. Do szczegółowych badań laboratoryjnych wybrano próbkę, którą wielokrotnie poddawano niezależnym analizom zawartości złota i platynowców. Wyniki tych analiz zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zestawienie niezależnych analiz Au i Pt i Pd w próbce rudy łupkowej ze złoża Polkowice Zachodnie

Nr próbki	Au [ppm]	Pt [ppm]	Pd [ppm]	Miejsce wykonania analizy
1	5,52	–	–	Kanada
2	5,65	1,710	0,916	ZD Lubin
3	2,83	–	–	ZD Lubin
4	–	0,57	0,51	Kanada
5	5,07	2,42	1,82	ZD Lubin
6	3,01	1,45	0,86	ZD Lubin
7	5,35	–	–	Kanada
8	5,79	1,07	0,82	ZD Lubin

Analizy chemiczne próbek (tabela 1) wykazały, że badana pozabilansowa ruda łupkowa ze złoża Polkowice Zachodnie jest faktycznie kompleksową rudą złota i platynowców. Stwierdzona obecność metali towarzyszących o zawartościach:

Cu 130–413 ppm
 Ni 17–68 ppm
 Co 3,7–5,5 ppm
 Zn 72 ppm
 Ag 3,5–16 ppm

może oznaczać jedynie, że część metali szlachetnych znajduje się w postaci rozproszonej w siarczkach tych metali. Potwierdziły to późniejsze badania mineralogiczne.

WSTĘPNE ŁUGOWANIE CIŚNIENIOWE RUDY ŁUPKOWEJ

Celem wykonanych doświadczeń było określenie wpływu ługowania rudy łupkowej pod ciśnieniem tlenu na przebieg zasadniczego ługowania cyjankowego i możliwość odzyskiwania metali towarzyszących. Testy bezpośredniego ługowania cyjankowego surowej rudy wykazały, że stopień wyługowania złota utrzymuje się na poziomie poniżej 80%, stąd ruda ta musi być uznana za rudę trudno ługowaną, tzw.

refractory. Dla osiągnięcia wysokiej skuteczności odzysku metali szlachetnych podczas ługowania cyjankowego, należy ją zatem poddawać wstępnej obróbce hydrometalurgicznej, np. na drodze ługowania ciśnieniowego. Założono, że na skutek ługowania rudy łupkowej pod ciśnieniem tlenu w środowisku kwasu siarkowego lub amoniakalnym nastąpi uwolnienie zawartego w minerałach siarczkowych złota i platynowców, co powinno doprowadzić do wzrostu szybkości ługowania złota i podniesienia stopnia wylugowania tego metalu w zasadniczym procesie cyjankowym.

W badaniach użyto próbek rudy łupkowej wstępnie ługowanych w roztworach kwasu siarkowego, pod ciśnieniem parcjalnemu tlenu $P_{O_2} = 0,5$ MPa w temperaturach 110, 160 i 190 °C (Wódka, 1997). Ługowanie wysokotemperaturowe w zakresie 160–190 °C dominuje obecnie w światowych technologiach odzyskiwania złota z rud siarczkowych, zwłaszcza z tzw. rud *refractory*, umożliwiając znaczny wzrost stopnia wydzielenia tego metalu. W procesie ługowania wysokotemperaturowego (powyżej 150 °C) zachodzi ponadto utlenianie siarki siarczkowej do jonu SO_4^{2-} oraz wytrącanie żelaza w postaci hematytu lub jarosytów.

ŁUGOWANIE CYJANKOWE

Istotą cyjankowego ługowania złota jest wykorzystanie bardzo wysokiej trwałości jego cyjankowych kompleksów. Wynika stąd możliwość prowadzenia procesu w bardzo rozcieńczonych (znacznie poniżej 0,1%), alkalicznych roztworach cyjanku i w temperaturze otoczenia. Cyjanki, znajdujące się w tych warunkach w roztworze w formie jonów CN^- , są najsilniejszym ze znanych czynnikiem kompleksującym złoto. Podczas ługowania złoto przechodzi do roztworu w formie bardzo trwałego kompleksu $Au(CN)_2^-$, którego stała trwałości β_2 wynosi $2 \cdot 10^{38}$ i o co najmniej 10 rzędów wielkości przewyższa stałe trwałości innych kompleksów tego metalu (Nicol, Fleming i Paul, 1987). Ługowanie cyjankowe zachodzi zwykle przy znacznym, sięgającym 45–50% zagęszczeniu fazy stałej w prostych, otwartych urządzeniach ługujących, co szczególnie korzystnie wyróżnia metody cyjankowe spośród znanych metod odzyskiwania złota. Utleniaczem, bez którego proces ługowania cyjankowego nie może zachodzić, jest tlen lub powietrze. Istnieje wiele modyfikacji technologii cyjankowych, uwzględniających specyfikę i skład mineralogiczny i chemiczny surowca, zwłaszcza zaś jego podatność na cyjankowanie.

STOSOWANA METODYKA ŁUGOWANIA CYJANKOWEGO

W wykonywanych w ramach tej pracy ługowaniach cyjankowych próbkę zmielonej rudy (80 g) i 200 ml roztworu wprowadzano do 300 ml kolby stożkowej (40% zagęszczenie fazy stałej). Roztwór miał pH w granicach 10,9–11,5, które regulowano dodając roztworu NaOH. Powstałą zawiesinę intensywnie mieszano

mieszadłem magnetycznym i natleniano tlenem, wprowadzanym z butli za pomocą spieku szklanego. Stosowana szybkość przepływu tlenu zapewniała stałe nasycenie roztworu tym gazem. Stopień natlenienia kontrolowano sondą tlenową CTN-920.S ($c_{O_2} > 20$ mg/l). W pomiarach stosowano mikrokomputerowy tlenomierz CX-315 (Elmetron).

Przed wprowadzeniem do roztworu cyjanków, najpierw przez ok. 2 godziny prowadzono wstępny proces utlenienia i wytrącenia tych składników rudy (głównie związków żelaza(II)), których obecność mogłaby powodować nadmierne zużywanie cyjanków lub tlenu w ługowaniu zasadniczym. W tym etapie obserwowano spadek pH zawiesiny, uzupełniano więc NaOH celem utrzymania pH w wymaganym zakresie nieco powyżej 11. Alkaliczny zakres pH, utrzymywany w trakcie zasadniczego ługowania cyjankowego, miał na celu uniemożliwienie hydrolizy cyjanku z wydzielaniem gazowego, silnie toksycznego HCN i zachowanie maksymalnego stężenia wolnych jonów cyjankowych (CN^-) w roztworze.

Proces ługowania cyjankowego prowadzono za pomocą cyjanku sodowego, NaCN, dodawanego do zawiesiny w formie roztworu w ilości odpowiadającej wymaganemu, początkowemu stężeniu cyjanków. Całkowity czas ługowania w pierwszych, wstępnych seriach eksperymentów ustalono w zakresie od 24 do 45 godzin. Doświadczenia prowadzono w temperaturze ok. 20 °C. Stężenie wolnych cyjanków podczas ługowania złota i platynowców kontrolowano na drodze pomiarów stężenia jonów CN^- w pobieranych próbkach roztworu za pomocą cyjankowej elektrody jonoselektywnej i mikrokomputerowego pH/jonometru CPI-551 (Elmetron).

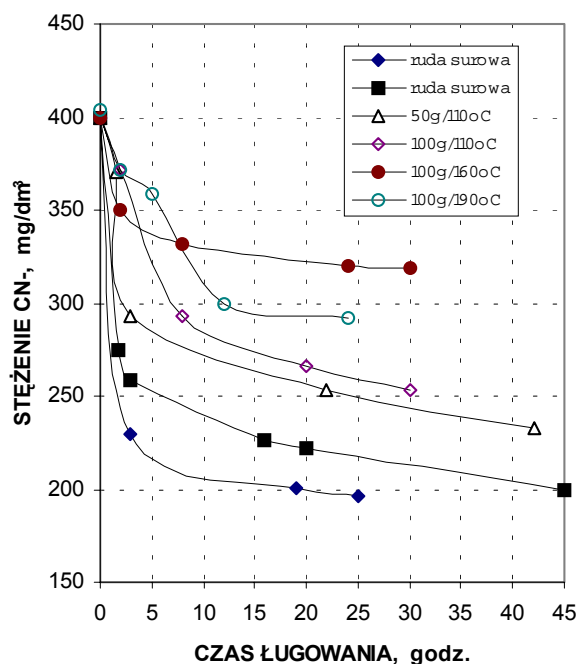
Po określeniu stopnia zużycia cyjanków, dalsze doświadczenia nad szybkością ługowania Au, Pt i Pd prowadzono przy ustalonym, początkowym stężeniu jonów CN^- – 400 mg/l. Taki poziom stężenia początkowego czynnika ługującego zapewniał wyługowanie zawartych w rudzie metali szlachetnych, a stężenie końcowe cyjanków w roztworze uniemożliwiało występowanie niekorzystnych dla ługowania procesów hydrolizy. Wykonano systematyczne eksperymenty dla określenia kinetyki ługowania i stopnia wyługowania Au, Pt i Pd, używając surowej rudy łupkowej zmielonej $< 300 \mu m$, rudy zubożonej kwasem siarkowym, rudy ługowanej wstępnie pod ciśnieniem w roztworze amoniakalnym oraz rudy ługowanej pod ciśnieniem w roztworze H_2SO_4 w temperaturach 110, 160 i 190 °C.

We wszystkich ługowaniach cyjankowych stosowano dodatek jonów Pb^{2+} (40 mg/dm^3) w postaci $Pb(NO_3)_2$. Jony ołowiu(II) stosowano jako czynnik katalityczny, zmniejszający udział reakcji ubocznych i podwyższający w efekcie potencjał redoks zawiesiny. Po wykonaniu zasadniczego ługowania cyjankowego roztwór odsączano od fazy stałej i pobierano próbki do analizy.

Do badań nad możliwością hydrometalurgicznego odzyskiwania metali szlachetnych wybrano próbkę rudy łupkowej pobraną ze złoża Polkowice Zachodnie (oddział G-32). Pełna charakterystyka i analizy chemiczne próbki pokazane zostały w poprzednich rozdziałach.

WYNIKI I ICH DYSKUSJA

Początkowe stężenie cyjanków, zapewniające całkowite wylugowanie metali szlachetnych, musi zostać określone eksperymentalnie dla każdego ługowanego surowca i przyjętego zagęszczenia zawiesiny. Cyjanki podczas ługowania zużywają się będą nie tylko na ługowanie złota, srebra, platyny i palladu, ale także na roztwarzanie metali towarzyszących (Cu, Ni, Co, Zn), niektórych minerałów zawierających żelazo (zwłaszcza pirotytu) oraz w wyniku utleniania jonów CN^- do cyjanianów (CNO^-) i tiocyjanianów (SCN^-). Proces cyjankowy musi być prowadzony tak, aby przy maksymalnym stopniu wylugowania metali szlachetnych, zużycie cyjanków było minimalne, a końcowe stężenie jonów CN^- w roztworze utrzymywało się na poziomie uniemożliwiającym hydrolizę (zwykle ok. 100 mg/dm^3).



Rys. 1. Zmiany stężenia wolnych cyjanków w procesie ługowania rudy łupkowej w roztworze NaCN (ruda surowa i poddawana wstępnemu ługowaniu ciśnieniowemu)

W niniejszej pracy określano zużycie cyjanków dla rudy łupkowej surowej (rozdrobionej lecz nie poddawanej wstępnemu ługowaniu) oraz dla rudy zobojętnianej kwasem siarkowym a następnie poddawanej wstępnemu ługowaniu ciśnieniowemu w roztworze H_2SO_4 .

Z zależności zebranych na rysunku 1 widać, że stężenie wolnych cyjanków obniża się najszybciej w przypadku ługowania rudy surowej, zawierającej oprócz złota i platynowców istotne dla ługowania cyjankowego ilości Cu, Ni, Co i Zn. Zużycie

cyjanków w tym procesie było na poziomie 500–550 g/tonę rudy. W przypadku ługowania cyjankowego rudy poddanej wstępnemu ługowaniu ciśnieniowemu ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$, 110 °C) obserwowano obniżenie zużycia cyjanków do poziomu 367–415 g/t. Wstępne, wysokotemperaturowe ługowanie ciśnieniowe (160–190 °C) doprowadziło natomiast do obniżenia zużycia cyjanków do poziomu 212–280 g/t.

Tabela 2 pokazuje zużycie cyjanków (w przeliczeniu na 1 tonę rudy) podczas ługowania złota i platynowców z surowej rudy łupkowej oraz rudy poddawanej wstępnej obróbce hydrometalurgicznej. Przedstawione wyniki dowodzą, że wstępne ciśnieniowe ługowanie rudy złotonośnej prowadzi do znacznego obniżenia zużycia cyjanów w etapie zasadniczym i wzrostu szybkości ługowania. Dodatkowym efektem pozytywnym jest poprawa parametrów rozdziału faz.

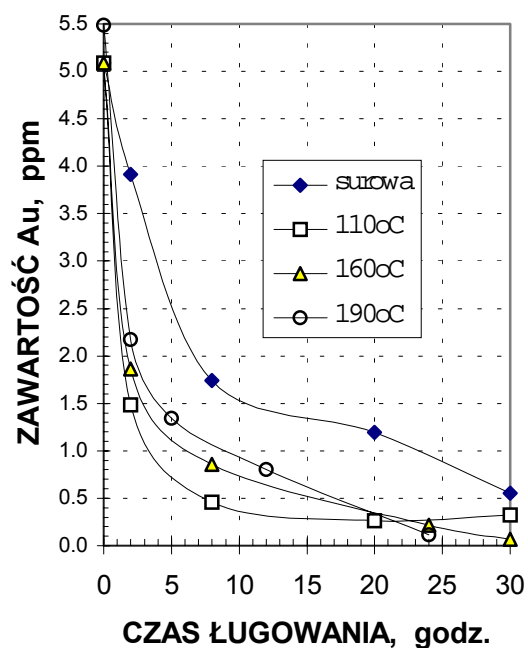
Tabela 2. Zużycie cyjanków podczas ługowania złota i platynowców z surowej rudy łupkowej oraz rudy poddawanej wstępnej obróbce hydrometalurgicznej

Lp	Rodzaj surowca (obróbka wstępna)	Zużycie cyjanków (CN^-), g/tonę rudy	Uwagi
1	ruda surowa	500–545	Znaczne trudności w rozdziale faz, niska szybkość ługowania Au, Pt, Pd.
2	ruda zobojętniana w H_2SO_4	367,5– 540	Poprawa parametrów rozdziału faz, niewielki wzrost szybkości ługowania Au, Pt, Pd.
3	ruda ługowana pod ciśnieniem w roztworze amoniakalnym	732	trudności w rozdziale faz, istotny wzrost szybkości ługowania Au, Pt, Pd
4	ruda ługowana pod ciśnieniem w roztworze H_2SO_4 (50 g/l), 110 °C	415	Bardzo dobry rozdział faz, znaczny wzrost szybkości ługowania Au, Pt, Pd w porównaniu z rudą surową.
5	ruda ługowana pod ciśnieniem w roztworze H_2SO_4 (100 g/l), 110 °C	367	Bardzo dobry rozdział faz, wzrost szybkości ługowania Au, Pt, Pd większy niż dla 4.
6	ruda ługowana pod ciśnieniem w roztworze H_2SO_4 (100 g/l), 160 °C	212	Bardzo dobry rozdział faz, wzrost szybkości ługowania Au, Pt, Pd większy niż dla 5.
7	ruda ługowana pod ciśnieniem w roztworze H_2SO_4 (100 g/l), 190 °C	280	Bardzo dobry (najlepszy) rozdział faz, największy wzrost szybkości ługowania Au, Pt, Pd.

Odzysk złota i platynowców z rudy łupkowej na drodze ługowania cyjankowego

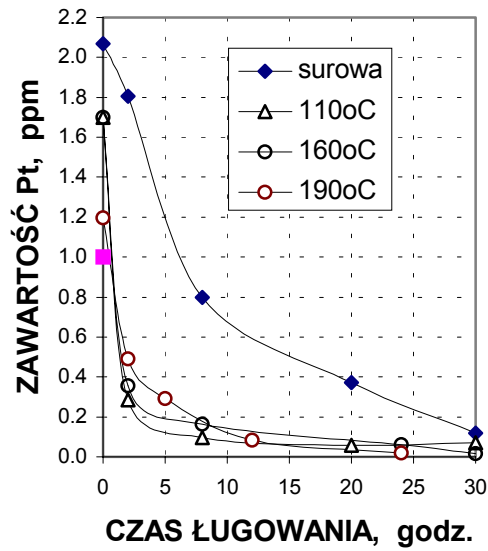
Ługowaniu cyjankowemu poddawano zarówno zmieloną (< 300 μm) próbkę rudy surowej jak i tę samą rudę poddaną wcześniejszemu rozkładowi węglanów kwasem siarkowym i ługowaniu ciśnieniowemu, w roztworze H_2SO_4 pod ciśnieniem tlenu, bądź w roztworze amoniaku w obecności O_2 jako utleniacza. Wstępne ługowanie ciśnieniowe miało na celu określenie podatności badanej rudy na hydrometalurgiczną obróbkę przed zasadniczym procesem ługowania metali szlachetnych. Ługowanie to prowadziło zarówno do skutecznego odzyskania części metali, których obecność w ługowaniu cyjankowym byłaby niepożądana (nadmierne zużywanie cyjanków na rozpuszczanie Cu, Fe, Ni, Co) jak i uwolnienie części metali – złota i platynowców rozproszonych w minerałach. Bez wstępnego ługowania ciśnieniowego odzysk tej części metali szlachetnych byłby w procesie cyjankowym znacznie niższy.

Na podstawie wyników prób ługowania cyjankowego prowadzonych dla surowej rudy (nie poddawanej wstępnej przeróbce hydrometalurgicznej) stwierdzono, że stopień wyługowania Au utrzymywał się w granicach od 54,6% (24 godz. ługowania) do 59,2% (45 godz. ługowania). W literaturze dotyczącej ługowania cyjankowego przyjmuje się jako graniczne kryterium podatności na ługowanie cyjankowe 80% wyługowanie złota w standardowym, 24 godzinnym procesie cyjankowym. Surowce, dla których stopień wyługowania tego metalu jest poniżej 80% określa się w hydrometalurgii mianem *refractory* (trudno ługowalne). Dodatkowe eksperymenty cyjankowego ługowania surowej rudy łupkowej prowadziły wprawdzie do większych stopni wyługowania złota, jednakże w żadnym z testów z użyciem rudy surowej nie stwierdzono ponad 80% wyługowania złota w procesie cyjankowym. Badana ruda jest więc rudą trudno ługowalną o średnim stopniu odporności na ługowanie złota. Wymaga jednak wstępnej obróbki chemicznej przed zasadniczym ługowaniem złota.

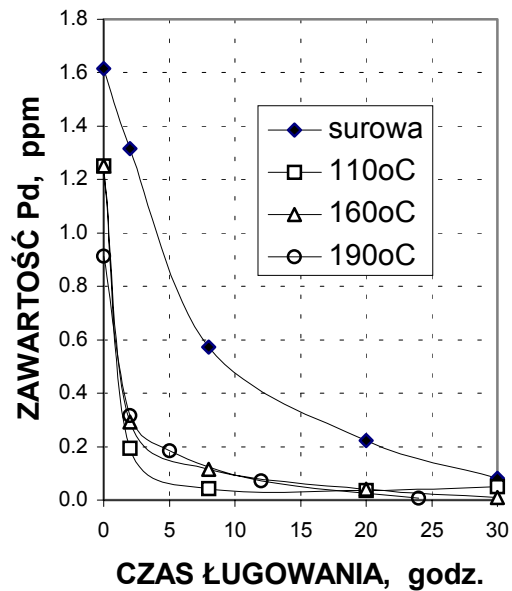


Rys. 2. Zmiany zawartości złota w rudzie łupkowej podczas ługowania cyjankowego (ruda surowa i ługowana pod ciśnieniem)

Zależności pokazane na rys. 2 ilustrują zmiany zawartości złota w rudzie w czasie ługowania. Ługowaniu cyjankowemu poddawano zarówno mieloną $< 300 \mu\text{m}$ rudę surową jak i rudę poddawaną wstępnemu, kwaśnemu ługowaniu ciśnieniowemu w temperaturach 110, 160 i 190 °C. Poprawa skuteczności ługowania złota w wyniku zastosowania wstępnego ługowania ciśnieniowego jest dobrze widoczna.



Rys. 3. Zmiany zawartości platyny w rudzie łupkowej podczas ługowania cyjankowego (ruda surowa i ługowana pod ciśnieniem)



Rys. 4. Zmiany zawartości palladu w rudzie łupkowej podczas ługowania cyjankowego (ruda surowa i ługowana pod ciśnieniem)

Bardzo istotnym faktem obserwowanym podczas badań nad ługowaniem metali szlachetnych z rudy łupkowej jest równoczesne i z podobną szybkością ługowanie się zarówno złota jak i platynowców (Pt i Pd), które przechodzą do roztworu w po-

staci kompleksów cyjankowych. Zmiany zawartości platyny i palladu podczas cyjankowego ługowania badanej rudy ilustrują rysunki 3 i 4. Podobnie jak w przypadku złota, obserwuje się wyraźną poprawę skuteczności ługowania cyjankowego w przypadku zastosowania wstępnej hydrometalurgicznej obróbki rudy.

Tabela 3. Wpływ wstępnego ługowania ciśnieniowego na skuteczność zasadniczego ługowania cyjankowego metali szlachetnych

Rodzaj rudy	% wyługowania		
	Au	Pt	Pd
Surowiec, dolomitu w H ₂ SO ₄	78,1	80,0	85,6
Ług. ciśn., 110 °C	93,6	95,9	96,0
Ług. ciśn., 160 °C	98,6	99,0	99,3
Ług. ciśn., 190 °C	98,0	98,4	99,1

Obserwowane zależności wykazały możliwość skutecznego odzyskiwania z badanej rudy złota, platyny i palladu z uzyskiem sięgającym 98–99% w ciągu 20–24 godzin ługowania w roztworze zawierającym 400 mg CN⁻/dm³. Stwierdzono wyraźny wzrost zarówno szybkości ługowania cyjankowego (rysunki 1–3) jak i stopnia odzysku metali szlachetnych ze wzrostem temperatury wstępnego ługowania ciśnieniowego. Najlepsze wyniki ługowania cyjankowego uzyskiwano w przypadku zastosowania wstępnego ługowania wysokotemperaturowego (160–190 °C). Ługowanie ciśnieniowe jest więc jednocześnie zarówno sposobem odzyskania niektórych metali towarzyszących (Cu, Ni, Co) jak i uzdatnienia rudy kierowanej do zasadniczego do ługowania metali szlachetnych. Uzdatnienie to (jak wykazały wyniki badań) prowadzi do uwolnienia części złota z wrostów i zrostów z minerałami siarczkowymi.

Roztwory po ługowaniu cyjankowym, zawierają ok. 2–2,3 mg/dm³ Au, 0,4–0,6 mg/dm³ Pt i 0,3–0,6 mg/dm³ Pd. Roztwory takie kieruje się do wydzielania metali szlachetnych zazwyczaj metodą selektywnej sorpcji na węglu aktywnym (CIP) lub na żywicy jonowymiennej (RIP). Metale szlachetne po desorpcji mogą być wydzielane z roztworu na drodze cementacji lub elektrolizy i poddawane rafinacji, natomiast wyługowana faza stała przechodzi do operacji unieszkodliwiania cyjanków odpadowych a następnie, pozbawiona obecności cyjanków, jest kierowana na staw osadowy jako bezpieczny dla środowiska odpad końcowy.

WNIOSKI

- Ruda łupkowa ze złoża Polkowice Zachodnie jest pozabilansową rudą miedzi. Ze względu na znaczną zawartość Au, Pt i Pd powinna być traktowana jako ruda złota i platynowców.

- Konceptje hydrometalurgicznej przeróbki rudy łupkowej muszą w pierwszym rzędzie uwzględniać maksymalne odzyskiwanie metali szlachetnych a jednocześnie zapewniać odzyskanie zawartych w rudzie metali towarzyszących, zwłaszcza Cu, Ag, Ni i Co.

- Wykonane w pracy szczegółowe analizy składu chemicznego i mineralogicznego badanej rudy, produktów jej wzbogacania i wstępnej obróbki hydrometalurgicznej dowodzą, że proponowane w pracy metody hydrometalurgiczne są najbardziej racjonalnymi sposobami przeróbki rudy dla odzyskania metali szlachetnych i towarzyszących. Zastosowanie metod hydrometalurgicznych jest wynikiem dużego rozproszenia złota i platynowców w minerałach płonnych i siarczkowych badanej rudy.

- Według kryterium podatności na ługowanie metali szlachetnych badana ruda jest kompleksową rudą trudno ługowalną o średnim stopniu odporności na bezpośrednie ługowanie cyjankowe. Ruda ta musi być więc poddawana wstępnej obróbce hydrometalurgicznej przed zasadniczym ługowaniem cyjankowym metali szlachetnych. Obróbka taka obejmować powinna rozkład minerałów węglanowych za pomocą H_2SO_4 i selektywne, utleniające, ciśnieniowe ługowanie metali towarzyszących.

- Wstępne ługowanie ciśnieniowe pozwala istotnie obniżyć zużycie cyjanków w procesie zasadniczym, odzyskać metale towarzyszące (Cu, Ni, Co) oraz uwolnić metale szlachetne rozproszone w siarczkach tych metali.

- Biorąc pod uwagę stosowane dla skali przemysłowej kryteria techniczne, ekonomiczne oraz ekologiczne, a także obecną skalę zastosowań w metalurgii złota w świecie, koncepcja technologii opartej o hydrometalurgiczne metody cyjankowe rokuje największe szanse na zastosowanie do odzyskiwania metali szlachetnych z badanych rud.

- Istotną zaletą metody cyjankowej jest równoczesne ługowanie z badanej rudy złota, platyny i palladu. Jest to specyficzna i bardzo korzystna cecha pozabilansowej rudy miedzi ze złóż LGOM.

- Proponowana metoda hydrometalurgiczna zapewnia odzysk wszystkich metali szlachetnych (Au, Pt i Pd) zawartych w rudzie pozabilansowej na poziomie przekraczającym 98%.

LITERATURA

KIJEWSKI P., 1987, *Mineralizacja kruszcowa i formy występowania pierwiastków towarzyszących w złożu rudy miedzi*, Materiały Konferencji *Metale towarzyszące w złożu rudy miedzi, stan i perspektywy dalszego wykorzystania*, Rydzyna 1987, Wyd. Cuprum, Wrocław, 21–48.

- ŁUSZCZKIEWICZ A., 1987, *Opracowanie podstaw flotacyjnego wydzielenia łupków bitumicznych z rudy i półproduktów wzbogacania rud miedzi*, Raport Instytut Górnictwa Politechniki Wrocławskiej Nr I-11/S-211/87, Wrocław.
- ŁUSZCZKIEWICZ A., 1988, *Flotacja substancji organicznej z rud miedzi*, Raport Instytut Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, Nr I-11/S-33/88, Wrocław.
- ŁUSZCZKIEWICZ A., 1997, *Ocena wzbogacalności rud złotonosnych z rejonu Polkowic Zachodnich*, Raport Nr. I-11/s-14a/97, Instytut Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, 1–66.
- NICOL M.J., FLEMING C.A., PAUL R.L., 1987, *The chemistry of the extraction of gold*. [in:] G.G.Stanley (Ed.) *The Extractive Metallurgy of Gold in South Africa*, S. Afr. Inst. Min. Metall, Monogr. Ser., M7 831–906.
- PIESTRZYŃSKI A. et al., 1996, *Złoto w złożu rud miedzi w monoklinie przedsudeckiej*, Przegląd Geologiczny, 44, 1098–1102.
- SPECZIK S., 1987, *Metale towarzyszące – kryteria oceny geologiczno-złożowej*, Materiały Konferencji *Metale towarzyszące w złożu rudy miedzi, stan i perspektywy dalszego wykorzystania*, Rydzyna 1987, Wyd. Cuprum, Wrocław, 5–20.
- SZCZEPKOWSKA-MAMCZARCZYK I., 1971, *Substancje organiczne w łupkach miedzionosnych Cechsztynu strefy przedsudeckiej*, Kwartalnik Geologiczny, 15, 1, 41–55.
- TOKARSKA K., 1971, *Geochemiczna charakterystyka substancji bitumicznej cechsztyńskich łupków miedzionosnych*, Kwartalnik Geologiczny, 15, 1, 67–76.
- TOMASZEWSKI J., 1985, *Problemy racjonalnego wykorzystania rud miedziowo-polimetalicznych ze złoża monokliny przedsudeckiej*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 17, 131–141.
- WÓDKA J., 1997, *Opracowanie koncepcji przeróbki rudy łupkowej ze złóż LGOM*, Raport IChNiMPRz Politechniki Wrocławskiej, 30–36.

Chmielewski T., Recovery of gold and PGM from low grade copper ore of LGOM, Poland by cyanide leaching. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 32, 43–56 (in Polish)

Results of investigations are presented on hydrometallurgical recovering of gold and PGM (Pt, Pd) from a low grade copper ore from LGOM (Poland) deposits. The ore samples assaying above 5 ppm of Au and above 2 ppm of PGM were subjected to comprehensive leaching examinations in oxygenated NaCN solutions. It was shown that gold-bearing copper ore from west Polkowice region of LGOM was a refractory gold ore since the notable part of precious metals was finely disseminated in the matrix of metal sulfide minerals. This disabled an efficient digestion of precious metals during a direct cyanide leaching and attaining their recovery higher than 80%. An application of pressure oxidative leaching of the ore at temperatures up to 190 °C resulted in both essential reduction of cyanide consumption from 500–550 to 212–280 g per tone of the ore and in substantial elevation of the Au, Pt and Pd leaching rates in the subsequent cyanide process. Simultaneously, the recovery of gold and PGM increased above 98% as a result of the pretreatment. This makes the hydrometallurgical cyanide process technically viable.