



Piotr KIJEWSKI*, Herbert WIRTH**

Ren – występowanie w złożu rud miedzi, produkcja i jej perspektywy

Streszczenie: W artykule przedstawiono na przykładzie renu problematykę związaną z wykorzystaniem pierwiastków towarzyszących w złożu rud miedzi monokliny przedsudeckiej. Ren jest jednym z pierwiastków występujących w złożu, wykazującym najwyższą koncentrację w stosunku do zawartości w skorupie ziemskiej. Odzyskiwany w skali przemysłowej od 2005 roku plasuje KGHM w grupie znaczących producentów tego metalu. Dotychczasowe rozpoznanie wskazuje, że podwyższona zawartość renu w złożu bilansowym, w ilości przekraczającej 1 ppm, a lokalnie 3 ppm, występuje głównie w południowej części złoża, a jego głównym rezerwuarem są łupki miedzionośne. Tymczasem złoża z OG Polkowice i Lubin-Małomice, a także części OG Rudna i OG Sieroszowice wzbogacone w ren, zostały w znacznym stopniu wyeksploatowane. Pozostała, północna część złoża zalegająca na głębokości poniżej 1000 metrów, odznacza się wydatnym zubożeniem w ren, na poziomie poniżej 1 ppm. W efekcie w ostatnich latach zawartość renu w koncentracie systematycznie się obniża, co nie pozostaje bez wpływu na ilość renu wprowadzanego do obiegu technologicznego.

Słowa kluczowe: ren, nadrenian amonu, rudy miedzi, monoklina przedsudecka

Rhenium – occurrence in copper ore deposit, the production and its perspectives

Abstract: The paper presents, on the example of rhenium, the problem of utilization of accompanying elements occurring in the copper ore deposit on the Foresudetic Monocline. Rhenium is the element having the biggest concentration in relation to its content in the lithosphere. Recovered on the industrial scale since 2005 places KGHM among the significant producers of this metal. The hitherto conducted prospecting showed that increased rhenium content in mineable part of orebody, of ca. 1 ppm, and in some places even of 3 ppm, occurs mainly in the south part of deposit and its major reservoir are copper bearing shale. In the meantime the areas of Polkowice and Lubin-Małomice, as well as part of Rudna and south part of Sieroszowice, were considerably exhausted while the northern much deeper part of the orebody contains significantly less amount of rhenium,

* Dr, KGHM Cuprum Sp. z o.o., Wrocław

** Dr inż., KGHM Polska Miedź S.A., Lubin

i.e. below 1 ppm. This resulted in lowering of rhenium content in the concentrate what in turn influenced the amount of rhenium introduced into the technological circuit.

Key words: rhenium, ammonium perrhenate, copper ores, Foresudetic Monocline

Wprowadzenie

Pierwiastki występujące w złożu rud miedzi stanowią zespół o różnorodnych właściwościach. Niektóre z nich podnoszą wartość złoża, inne oddziałują negatywnie na przebieg procesów technologicznych i środowisko. W pierwszej fazie procesu technologicznego – przeróbce rud – przechodzą one do koncentratu miedzi i do odpadów, a wraz z koncentratem uczestniczą w dalszych fazach procesu ogniowego i elektorafinacji. Rozpoznanie form występowania pierwiastków oraz ich zachowania w procesach technologicznych przeróbki i hutnictwa doprowadziły do tego, że są one w coraz większym stopniu odzyskiwane (Ag, Pb, Au, Ni, Se, Re). Równocześnie powszechne wdrażanie nowych technologii dostosowanych do wymogów ochrony środowiska (Piątkowski i in. 2008) doprowadziło do takiego stanu, że ograniczono do minimum emisję związków siarki, arsenu, rtęci i pyłów metalonośnych, które przestały stanowić zagrożenie dla środowiska i warunków pracy.

Pierwsze prace dotyczące występowania metali towarzyszących w złożu rud miedzi związane były z realizacją programu badawczego przez jednostki zaplecza badawczego KGHM (Zakład Doświadczalny w Lubinie i ZBiPM Cuprum we Wrocławiu) oraz AGH w Krakowie, a ich kompleksowe ujęcie zostało zaprezentowane i wszechstronnie przedyskutowane na konferencji zorganizowanej przez Naczelną Organizację Techniczną w Rydzynie w 1987 roku. Uczestniczyło w niej szerokie grono specjalistów z dziedziny górnictwa, geologii, geochemii, przeróbki rud i hutnictwa miedzi. Podstawą do dyskusji były materiały zawarte w opracowaniu „Metale towarzyszące w złożu rud miedzi – stan badań i perspektywy dalszego ich wykorzystania”. Ważnym zagadnieniem rozwiniętym na tej konferencji był także przegląd odzyskiwanych wówczas pierwiastków, stosowane technologie odzysku i zamierzenia na przyszłość (Godycki-Ćwirko, Pluciński 1987). W tym czasie odzyskiwano: srebro – 600 Mg, ołów – około 7000 Mg w postaci ołowiu surowego, nikiel – 1500 Mg w formie siarczanu niklu, selen około 10 Mg, arsen – 125 Mg w postaci arsenianu sodu, złoto – 50 kg, niewielkie ilości platynowców oraz ren – 100 kg w formie nadrenianu amonu. Zamierzenia na przyszłość dotyczyły głównie odzysku kobaltu z żużli konwertorowych, bizmutu i cyny podczas rafinacji ołowiu oraz ewentualnie telluru podczas kompleksowej przeróbki szlamu anodowego.

1. Ren jako pierwiastek towarzyszący

Ren występuje w skorupie ziemskiej w bardzo niskim stężeniu na poziomie 0,001 ppm. Nie tworzy on własnych złóż i jest najrzadszym pierwiastkiem metalicznym na Ziemi. Jako ostatni z naturalnych pierwiastków odkryty został w 1923 r. metodą spektroskopową przez Waltera Noddacka, Idę Tacke-Noddack i Ottona Berga. Pierwsze, minimalne ilości renu uzyskano przez wzbogacanie kolumbitu, a następnie molibdenitu. Tylko na otrzymanie

jednego grama Re w roku 1927 Noddakowie przerobili aż 660 kg molibdenitu z Norwegii. Jak dotychczas za główny nośnik renu uważany jest główny minerał molibdenu – molibdenit (MoS_2). Światowe zasoby renu szacuje się na 17 tys. ton; największe występują w Chile, USA, Kanadzie, Kazachstanie, Rosji, Uzbekistanie, Meksyku i Peru. W ostatnim okresie odkryto renonośne rudy w wielu krajach, w tym w Australii, co może spowodować wzrost zasobów tego metalu. Z minerałów renu znany jest dżekazganit $\text{ReMoCu}_2\text{PbS}_6$ i ren rodzimy (Krzyżak 2004). Sygnalizowany jest także nowy minerał – dwusiarczek renu w fumarolach i siarczkach z wulkanu Kudryavy na wyspach Kurylskich oraz związek Os-Cu-Re ze złoża bornitu w Karelii. Ren jest odzyskiwany głównie jako produkt uboczny przetwarzania porfirowych rud miedzi i molibdenu. Obecność renu związana jest głównie ze złożami molibdenitu szeregu magmowego, przy czym maksymalne zawartości związane są z molibdenitami młodszych generacji.

Występowanie renu w Europie związane jest z miedzionośną formacją cechsztynu i znane jest od dawna z obszaru Niemiec z łupków miedzionośnych (Mansfeld, Sangershausen), gdzie początkowo określono jego zawartość na poziomie 0,04 ppm (Noddack 1936). Obecność renu stwierdzono także w niektórych minerałach kruszcowych, takich jak: sfaleryt – 0,1 ppm, chalkopiryt – 0,08 ppm i piryt – 0,001 ppm. W późniejszych pracach dla wyodrębnionych odmian łupka miedzionośnego (Goedritz 1951; Knitzschke 1961) podaje się znacznie wyższe wartości, sięgające od 4 do 36 ppm Re. W Polsce ren występuje jako domieszka w cechsztyńskich rudach miedzi monokliny przedsudeckiej eksploatowanych przez KGHM Polska Miedź S.A.

W formacji permo-karbońskiej występowanie renu związane jest z obecnością molibdenu w piaskowcach miedzionośnych złoża Dżekazgan, który towarzyszy głównie rudom chalkopirytowym i chalkozynowym.

Obecność renu stwierdzona została także w łupkach bitumicznych, węglach kamiennych i brunatnych oraz w ropie naftowej. Zawartość renu w łupkach, związana z obecnością substancji organicznej, jest bardzo zróżnicowana; waha się zazwyczaj od 0,3 do 1,0 ppm, a nawet sięga 10–20 ppm, zawsze wykazując związek z molibdenem. Ren w węglach nie został dobrze rozpoznany, a stwierdzone ilości kształtowały się na poziomie od 0,1 ppm do 1,3 ppm. W ropie naftowej zawartość renu waha się w granicach od 0,005 do 0,2 ppm i nie wykazuje zależności od jakości ropy.

Ren charakteryzuje się wyjątkową odpornością chemiczną: rozpuszcza się tylko w kwasach utleniających, nie poddając się działaniu kwasu solnego czy fluorowodorowego. Szczególnie wysoka temperatura topnienia (3180°C) i wrzenia (ponad 5600°C) oraz twardość i odporność na ścieranie powodują, że ren jest obecnie bardzo poszukiwany przez specjalistów z różnych dziedzin. Stopy renu z wolframem i molibdenem są niezwykle odporne na wiele czynników. Największym odbiorcą renu jest przemysł lotniczy i kosmiczny, które zużywają 77% jego produkcji. Innym znaczącym odbiorcą renu jest branża petrochemiczna wykorzystująca 15% światowej podaży tego pierwiastka do produkcji katalizatorów używanych przy rafinacji wysokooktanowych benzyn bezołowiowych. Superstopy renu (nadstopy) wykorzystywane są głównie w przemyśle lotniczym (łopatki turbin silników odrzutowych, osłony poddawane wysokim temperaturom). Metal ten jest również stosowany m.in. do produkcji termopar, elementów grzewczych, elektromagnesów, lamp próżniowych i rentgenowskich, żarówek błyskowych, powłok metalicznych itp. Ostatnio wytworzono superstopy na bazie niklu o zwiększonym do 6%

udziale renu, natomiast ren jako metal stopowy w połączeniu z borem daje związek o twardości wyższej od diamentu.

Światowa produkcja renu uzależniona jest głównie od poziomu importu konsumpcyjnego Stanów Zjednoczonych i w latach 2005–2010 zwiększyła się z 46,2 Mg do 54,9 Mg, co nie pozostawało bez wpływu na jego cenę. Ren należy do najdroższych metali, ale także w tym przypadku ma miejsce znaczna zmienność ceny. Przykładowo w 2007 r. kształtowała się ona na poziomie 7500 \$/kg. Ze względu na silny popyt pod koniec 2008 roku cena renu wzrosła gwałtownie do około 10 000 \$/kg. Jednak już w 2009 r. zmniejszyła się ona do około 7500 \$/kg w styczniu, około 6200 \$/kg w kwietniu oraz około 4900 \$/kg w listopadzie. Według informacji U.S. Geological Survey (2011) w 2010 r. ren kosztował średnio 4700 \$/kg. Jednym z czynników wpływających na ceny renu są zmiany podaży, koniunktura na rynku metali, a także poziom zamówień na dostawy samolotów odrzutowych w lotnictwie cywilnym. W roku 2015 prognozowany jest wzrost cen renu do poziomu 6500–7500 \$/kg.

2. Ren w złożu rud miedzi KGHM

Ren należy do tych pierwiastków towarzyszących w złożu rud miedzi monokliny przedsudeckiej, które mimo niewielkiej zawartości wykazują silne wzbogacenie w stosunku do przeciętnej zawartości w skorupie ziemskiej. Średnia zawartość renu w złożu dla całego obszaru udokumentowanego do głębokości 1700 m wynosi 0,6 ppm, w tym 1,1 ppm w łupkach miedzionośnych. Współczynnik koncentracji renu w odmianach rud wynosi: w rudzie piaskowcowej – 400 razy, w rudzie węglanowej – 500 razy, w rudzie łupkowej – 1100 razy, a w złożu miedzi – 600 razy (Kijewski, Jarosz 1987). Koncentracja ta jest zdecydowanie wyższa w południowej, eksploatowanej części złoża, o czym świadczy zawartość renu w urobku górniczym, określona na poziomie 1,3–2,0 ppm. Najwyższe zawartości renu stwierdzono w spągowej części łupków miedzionośnych w warstwie łupku smolistego. Podwyższone zawartości występują także w stropowej części piaskowców białego spągowca, w dolomicie granicznym i organogenicznym. Ren nie tworzy własnych minerałów, stanowi natomiast domieszkę izomorficzną w minerałach molibdeny, miedzi i żelaza; ponadto podrzędne ilości renu występują w związkach organometalicznych oraz w kerogenie (Banaś 1979). Po fazie przeróbki mechanicznej zawartość renu w koncentracie miedzi wzrasta od około 4 do 17,5 ppm i wynosi średnio 9,6 ppm, co oznacza, że koncentrat jest znaczącym nośnikiem tego metalu.

Pierwsze szczegółowe dane o renie z obszaru monokliny przedsudeckiej podaje Gralikowski (1966). Na podstawie oznaczeń wykonanych metodą spektrograficzną zawartość renu w rudzie łupkowej została wówczas określona na 3,6 ppm, a w rudzie węglanowej i piaskowcowej na około 1 ppm. W złożu miedzi w obszarze niecki północnosudeckiej zawartość renu oceniona została na 1,06 ppm (Kanasiewicz 1966).

Badania nad formami występowania renu prowadził zespół prof. Banasia (1979). Potwierdziły one renonośność łupków miedzionośnych znaną z fazy dokumentowania złóż rud miedzi. Zawartość renu w pojedynczych próbkach pobranych z łupków zawierała się w szerokim przedziale od 0 do 200 ppm, przy czym najpospolitszy przedział to 1–30 ppm. W rzeczywistości średnia zawartość renu w warstwie łupków miedzionośnych jest znacznie niższa i tylko lokalnie osiąga 5,6 ppm.

Podstawą do określenia rozmieszczenia renu w złożu rud miedzi są wyniki analiz pełnych przeprowadzonych w fazie dokumentowania złoża. Jednak nie jest to rozpoznanie wystarczająco szczegółowe z tego względu, że oznaczenia nie zostały wykonane we wszystkich rdzeniach z otworów wiertniczych. Ponadto w większości przypadków ograniczono je do warstwy łupków, a w innych odmianach litologicznych rud były wykonywane sporadycznie. Oznacza to, że o rozkładzie zawartości renu w złożu decyduje poziom łupków miedziowych. Na podstawie dostępnych danych można stwierdzić, że wzbogacone w ren łupki,



Rys. 1. Schemat rozmieszczenia renu w złożu rud miedzi w obszarach górniczych KGHM
 1 – granice obszarów górniczych, 2 – rzędna spągu cechsztynu,
 3 – obszar o zawartości > 1,0 ppm Re, 4 – obszar o zawartości > 3,0 ppm Re, 5 – szyby górnicze

Fig. 1. Diagram of rhenium distribution in copper deposit on the mining areas of KGHM
 1 – Boundaries of mining areas, 2 – Ordinate of Zechstein bottom,
 3 – Area of > 1,0 ppm Re content, 4 – Area of > 3,0 ppm Re content, 5 – Mine shafts

będące głównym nośnikiem tego pierwiastka, występują w rozległych strefach lub płatach rozdzielonych strefami zubożonymi. Obszary o najwyższych, średnich zawartościach renu w warstwie łupków przekraczających nawet 5 ppm stwierdzono w części południowej OG Lubin i OG Polkowice w otworach: S-44, S-44, S-239. Podwyższone zawartości, na poziomie powyżej 3,5 ppm Re, zarejestrowano także w otworach S-182, S-284, S-177 i S-66. Strefa ta rozciąga się od południowo-wschodniej części OG Małomice po rejon szybu SW-1 w OG Sieroszowice. Zasięg łupków o podwyższonej zawartości renu przedłuża się na północ w rejon szybów głównych i dalej na obszar Głogów Głęboki Przemysłowy. W głęboko zalegającej części północnej, poza obszarami koncesyjnymi, zlokalizowano pojedyncze strefy podwyższonej zawartości renu w łupkach (0,5–2,0 ppm Re), w tym także w najgłębszej części rozpoznanego złoża (poniżej 1500 m) w rejonie Bytomia Odrzańskiego (0,5–4,3 ppm Re).

W bilansowym złożu miedzi zasięg występowania strefy o podwyższonej zawartości renu, określonej wartością 1 ppm Re, ograniczony jest do południowej części złoża zalegającej na głębokości do 1000 m. Obejmuje on obszary górnicze Lubin-Małomice i Polkowice oraz południowe części obszarów Rudna i Sieroszowice (rys. 1).

Zarówno w obrębie złoża, jak i łupków miedzionośnych monokliny przedsudeckiej, nie zaobserwowano, jak w innych złożach, wyraźnej zależności udziału renu od zawartości molibdenu. Z analizy rozmieszczenia Mo i Re w łupkach miedzionośnych wynika, że molibden występuje na przeważającej części udokumentowanego obszaru, podczas gdy ren głównie w jego południowej części. W tej części złoża rud miedzi stosunek Re do Mo jest najwyższy i zawiera się w przedziale od 1:12 do 1:220. W częściach złoża położonych na północ, gdzie zawartość renu zdecydowanie maleje (0,1–1,8 ppm), zarejestrowano znaczące zawartości molibdenu (44,7–436,3 ppm), a stosunek Re do Mo jest tu zdecydowanie wyższy i wynosi od 1:94 do 1:2540.

Brak bieżących informacji dotyczących występowania renu w rejonach prowadzonej eksploatacji wskazuje na potrzebę wprowadzenia oznaczeń tego pierwiastka do zakresu analiz pełnych wykonywanych przez służbę geologiczną. Informacje te są niezbędne ze względów praktycznych. Metal ten jest w znacznym stopniu odzyskiwany, a znajomość jego rozprzestrzenienia i koncentracji stanowić będzie podstawę prognozowania ilości renu wprowadzanego do obiegu technologicznego. Jest to istotne zarówno dla wydobycia z obecnie eksploatowanych złóż, jak i perspektyw dalszego udostępnienia ich głębokich partii. Zagadnienie to powinno być przedmiotem zainteresowania KGHM i zostać uwzględnione także w pracach prowadzonych w ramach nowych projektów prac wiertniczych dla poszerzenia bazy zasobowej.

3. Produkcja renu w KGHM

Rozpoznanie obiegu renu w procesach hutniczych już w 1983 r. pozwoliło specjalistom z Instytutu Metali Nieżelaznych w Gliwicach na opracowanie technologii odzysku renu w postaci nadrenianu amonu metodą strącaniową z kwasów płuczkowych. Produkcja tego związku była niewielka i kształtowała się na poziomie 100 kg/r. W latach 1985–1995 wyprodukowano łącznie kilkaset kilogramów nadrenianu amonu. Niska efektywność procesu spowodowała zatrzymanie produkcji.

Ponowne zainteresowanie renowaniem miało miejsce w latach 2002–2005, kiedy spółka KGHM Metale oraz Instytut Metali Nieżelaznych rozpoczęły projekt celowy pn. „Wdrożenie technologii odzysku renowu z kwasów płuczających gazy pieca zawieszinowego”, który został zakończony opracowaniem nowej, oryginalnej technologii. W skrócie przedstawia się ona następująco: najpierw kwaśny ściek przemysłowy HM Głogów II jest filtrowany, a następnie przepuszczany przez specjalną instalację – kolumnę jonitową wypełnioną żywicą jonowymienną. Powstały roztwór trafia do drugiej instalacji, po przejściu której powstaje produkt finalny, czyli nadrenian amonu o zawartości 69,4% Re. Proces wdrożeniowy przebiegał w kilku etapach:

- rok 2005 – rozpoczęcie prac nad produkcją przemysłową i uruchamianie poszczególnych linii produkcyjnych do krystalizacji nadrenianu amonu (listopad 2006 r.) i do produkcji eluatu renowego (marzec 2007 r.),
- czerwiec 2007 – uzyskanie pełnej zdolności produkcyjnej linii produkcji eluatu renowego i rozpoczęcie produkcji nadrenianu amonu o jakości katalitycznej,
- 27 września 2007 – otwarcie Oddziału Hydrometalurgii KGHM Ecoren w Hucie Miedzi Głogów II,
- marzec 2009 – rozpoczęcie budowy drugiego zakładu pozyskiwania eluatów renowych z przemysłowego ścieku kwaśnego HM Głogów I (ukończono ją we wrześniu 2009),
- 14 maja 2009 – rozpoczęcie budowy zakładu produkcji renowu metalicznego w HM Legnica; od lutego 2010 – prowadzenie produkcji na skalę półtechniczną,
- kwiecień 2010 – Oddział Hydrometalurgii Huty Miedzi Legnica (Legnicki Park Technologiczny KGHM Letia) rozpoczyna produkcję renowu metalicznego w peletach o zawartości 99,95% czystego renowu. Instalacja pozwala przetwarzać rocznie 5 ton nadrenianu amonu, z którego można uzyskać 3,5 tony renowu metalicznego.

Wdrożenie metody odzysku renowu z kwasu płuczkowego pozwoliło na uzyskanie w roku 2005 1690 kg nadrenianu amonu, a w 2006 – 1669 kg tego związku. Wydatny wzrost produkcji do poziomu 4048 kg nadrenianu amonu nastąpił w 2007 r. W następnych latach wynosiła ona: w 2008 r. – 4823 kg, w 2009 r. – 3780 kg, w tym 13 kg renowu metalicznego oraz w 2010 r. – 6709 kg, w tym nieco ponad 600 kg renowu metalicznego.

Nadrenian amonu NH_4ReO_4 produkowany w Oddziale Hydrometalurgii odznacza się wysoką czystością na poziomie 99,99 %. Zawiera 69,4% Re i śladowe ilości innych pierwiastków: Fe <0,0005%, Ni <0,0005%, Cu <0,0005%, Pb <0,0005%, Mo – 0,0005%, Ca – 0,0020%, Mg – 0,0005%, Na – 0,0005% oraz K – 0,0030%.

Wobec zapotrzebowania na renow, KGHM Ecoren staje przed szansą zaistnienia jako poważny producent tego metalu, co potwierdzają od 2006 r. światowe statystyki dotyczące produkcji (tab. 1). Warto zwrócić uwagę na fakt, że z koncentratem miedzi jako produktem renowośnym wprowadza się w KGHM rocznie do obiegu technologicznego hutnictwa miedzi od 14 do 24 Mg renowu, co stanowi znaczącą bazę do produkcji tego metalu.

W latach 2005–2010 na liście największych producentów renowu zaszły poważne zmiany, m.in. ze względu na fakt, że od 2006 r. w statystykach notowana jest także Polska. Głównymi wytwórcami do 2008 r. były: Chile (18,8–27,6 Mg rocznie), USA (7,4–8,1 Mg) i Kazachstan (7,5–8,0 Mg) oraz Peru (4,0–5,0 Mg). Na podstawie najnowszych danych (wg U.S. Geological Survey) w 2010 r. swoją pozycję utrzymały: Chile (25 Mg/rok), USA (6 Mg/rok) oraz Peru (5 Mg/rok), ale następną zajmuje Polska (4,5 Mg/rok), natomiast dalszą Kazachstan z wyraźnym spadkiem produkcji do 2,5 Mg/rok (tab. 1). Zwraca uwagę fakt, że

TABELA 1. Producenci renu [kg] według U.S. Geological Survey (January 2011)

TABLE 1. Producers of rhenium [kg] acc. to U.S. Geological Survey (January 2011)

Państwo	Lata				
	2006	2007	2008	2009	2010
Chile	19 800	22 900	27 600	25 000	25 000
USA	8 100	7 100	7 900	5 600	6 000
Peru	5 000	5 000	5 000	5 000	5 000
Polska	1 040	2 420	3 390	2 420	4 500
Kazachstan	8 000	5 500	5 500	3 000	2 500
Kanada	1 200	1 200	1 600	1 800	1 800
Rosja	1 400	1 500	1 500	1 500	1 500
Armenia	1 200	400	400	400	400
Pozostali	1 000	1 500	2 000	1 500	1 500

głównym producentem renu metalicznego jest Chile. Jeżeli weźmiemy pod uwagę obecny poziom produkcji renu w spółce KGHM Ecoren S.A. oraz potencjalne możliwości odzysku z eksploatowanych rud miedzi, to Polska może utrzymać wysoką pozycję wśród znaczących producentów. Jednak dla oceny dalszych możliwości pozyskiwania renu w KGHM Polska Miedź S.A. niezbędna jest analiza renonośności obecnie udostępnianych i perspektywicznych obszarów złożowych.

4. Ocena perspektywiczna zawartości renu w udokumentowanych obszarach złożowych

Jak dotychczas podstawowe opracowania dotyczące występowania oraz rozmieszczenia renu w złożu rud miedzi pochodzą z okresu 1979–1985. Dotyczą one prowadzonych w AGH w Krakowie badań form występowania renu oraz jego zawartości w próbkach pobranych z wyrobisk górniczych (Banaś 1979) oraz opracowanych w ZBiPM Cuprum map, obejmujących wyniki badań zawartości renu w złożu i poziomie łupków miedzionośnych z dokumentowanego obszaru miedzionośnego monokliny przedsudeckiej (Romanowska 1984). Analiza rozmieszczenia renu w złożu rud miedzi i łupkach miedzionośnych wskazuje na obecność dwóch, wyraźnie zaznaczonych stref o zróżnicowanej zawartości renu, co nie pozostanie bez wpływu na perspektywy rozwojowe jego produkcji.

Pierwsza strefa, w której wyraźnie zaznacza się wzbogacenie w ren, obejmuje OG Polkowice oraz środkową i południową część OG Lubin i Małomice, OG Rudna i OG Sieroszowice. Zasięg tej strefy wyznacza średnia zawartość renu w złożu na poziomie 1,0 ppm Re (rys. 1). Ponieważ głównym źródłem renu jest poziom łupków miedzionośnych, a jego koncentracja decyduje o ilości renu wprowadzanego do obiegu technologicznego, główną uwagę należy skierować na rozmieszczenie renu w tej warstwie. Najwyższą przeciętną zawartość renu w łupkach (2,67 ppm) stwierdzono w OG Polkowice, znacznie

niższą (1,99 ppm) w OG Lubin, a najniższą – na poziomie 1,20 ppm – w OG Rudna i Sieroszowice.

Druga strefa zdecydowanie uboższa w ren obejmuje obszary głębokiego złoża położone w części północnej: OG Sieroszowice, OG Rudna i OG Głogów Głęboki Przemysłowy, a także udokumentowane obszary złożowe Bytom Odrzański, Głogów i Retków. W tej strefie obecność podwyższonych zawartości renu w łupkach ujawnia się lokalnie w odrębnych płatach. Według dotychczasowego rozpoznania, podjęcie eksploatacji w tych partiach złoża wiązać się będzie z wydatnym ograniczeniem ilości renu w urobku górniczym przekazywanym do wzbogacania.

Niezależnie od stanu rozpoznania złoża, niezwykle cenne dla oceny możliwości odzysku renu oraz zachodzących zmian, są dane o zawartości renu w nadawie i koncentracie miedzi. O ile dane z próbek geologicznych pobieranych z rdzeni otworów wiertniczych podczas dokumentowania złoża rud miedzi reprezentują rozpoznanie punktowe, to wyniki z próbek technologicznych charakteryzują średnie dla urobku wprowadzanego do produkcji w poszczególnych latach oraz w poszczególnych zakładach wzbogacania rud. Podane w oficjalnej publikacji wyniki z roku 1986 (Czajowski 1987) stanowią punkt odniesienia dla oceny zmian zawartości renu w nadawie (1,3–2,0 ppm) i koncentracie (8,0–10 ppm), jakie zachodzą w miarę jak następuje zczytywanie złoża. Jednak informacja z następnych lat, dotycząca nadawy, jest bardzo skromna i dotyczy lat 1992–1996. W tym czasie zawartość renu w nadawie określono na poziomie: 1,0–1,6 ppm w ZWR Lubin, 1,4–2,0 ppm w ZWR Polkowice i 1,2–1,8 ppm w ZWR Rudna. Niestety, po roku 1996 zaprzestano oznaczeń renu w nadawie, co w powiązaniu z brakiem informacji dotyczących występowania tego pierwiastka w złożu utrudnia prognozowanie zawartości renu wprowadzanego do obiegu w korelacji z odmianami rud i rejonami eksploatacji oraz ocenę stopnia jego wzbogacenia.

W procesie przeróbki rud następuje wydatne wzbogacenie (4,5–8-krotnie) koncentratu miedzi w ren w stosunku do nadawy (Sobierajski i in. 2007). Oznaczenia renu prowadzone od 1992 roku wskazują, że jego zawartość w koncentracie kształtuje się na zbliżonym poziomie 8,5–17,5 ppm w ZWR Polkowice i 7,9–15,3 ppm w ZWR Rudna, podczas gdy w ZWR Lubin wynosi od 3,4 do 12,3 ppm z tendencją zniżkową od 2006 roku (rys. 2).

Na podstawie zawartości renu oraz ilości produkowanego koncentratu określono zmiany ilości renu, wprowadzanego do obiegu technologicznego w hutach miedzi KGHM, jako potencjalnego materiału do produkcji nadrenianu amonu i renu metalicznego. Zagadnienie to ilustruje wyraźnie przykład ZWR Lubin, gdzie produkuje się koncentrat pochodzący wyłącznie z urobku pochodzącego z OG Lubin i OG Małomice. Obliczona ilość renu w koncentracie ZWR Lubin była w latach 1992–1996 stabilna, utrzymując się w przedziale 3070–4880 kg/r przy ilości koncentratu od 353,0 do 416,5 tys. Mg/r. W latach 2003–2010, mimo zwiększonej produkcji koncentratu (z 412,3 do 472,9 Mg), ilość renu w koncentracie była znacznie niższa i zawierała się w przedziale od 1470 do 3648 kg. W tym przypadku można zaobserwować związek ilości renu z rejonami prowadzonej eksploatacji. W ostatnich latach nastąpił wzrost wydobywania z północnej części złoża o zdecydowanej przewadze ubogiej, ale dobrze flotowalnej rudy piaskowcowej (także o niskiej zawartości renu), co skutkowało wyraźnym obniżeniem zawartości tego pierwiastka (3,4–4,5 ppm) w nadawie, a w konsekwencji zmniejszeniem jego ilości wprowadzanej z koncentratem do procesu hutniczego (tab. 2, 3).

TABELA 2. Zestawienie zawartości oraz ilości renu w koncentratkach miedzi

TABLE 2. Contents and quantities of rhenium in copper concentrates

Rok	Koncentrat z ZWR Lubin			Koncentrat z ZWR Polkowice			Koncentrat z ZWR Rudna		
	zaw. Re [ppm]	produkcja koncentratu [Mg]	ilość Re w koncentracie [kg]	zaw. Re [ppm]	produkcja koncentratu [Mg]	ilość Re w koncentracie [kg]	zaw. Re [ppm]	produkcja koncentratu [Mg]	ilość Re w koncentracie [kg]
1986	9,0	436 016	3 924	10,0	444 805	4 448	8,0	775 243	6 202
1992	8,7	353 034	3 071	10,8	421 842	4 556	9,0	677 740	6 100
1993	8,8	378 740	3 333	11,2	473 406	5 302	9,2	705 880	6 494
1994	10,7	380 822	4 075	15,8	436 014	6 889	12,8	676 527	8 660
1995	12,3	397 425	4 888	17,5	428 215	7 494	15,3	680 267	10 408
1996	9,3	416 532	3 874	17,0	487 123	8 281	12,5	749 177	9 360
2003	4,4	411 535	1 811	13,0	547 198	7 113	8,0	921 733	7 374
2004	8,0	451 781	3 614	13,0	568 745	7 394	13,0	1 032 481	13 422
2005	8,0	468 544	3 748	10,0	543 741	5 437	12,0	963 253	11 559
2006	6,8	447 781	3 045	8,5	546 057	4 641	11,6	951 563	11 038
2007	4,8	432 487	2 076	11,5	509 354	5 858	9,8	933 101	9 144
2008	3,4	434 169	1 476	10,4	500 944	5 210	9,2	932 051	8 575
2009	4,0	472 946	1 892	12,0	504 499	6 054	11,2	951 526	10 657
2010	4,5	434 499	1 955	9,3	513 050	4 771	7,9	893 663	7 060

TABELA 3. Ilość renu wprowadzana do obiegu technologicznego z koncentratem miedzi [Mg] na podstawie łącznej produkcji koncentratu w KGHM

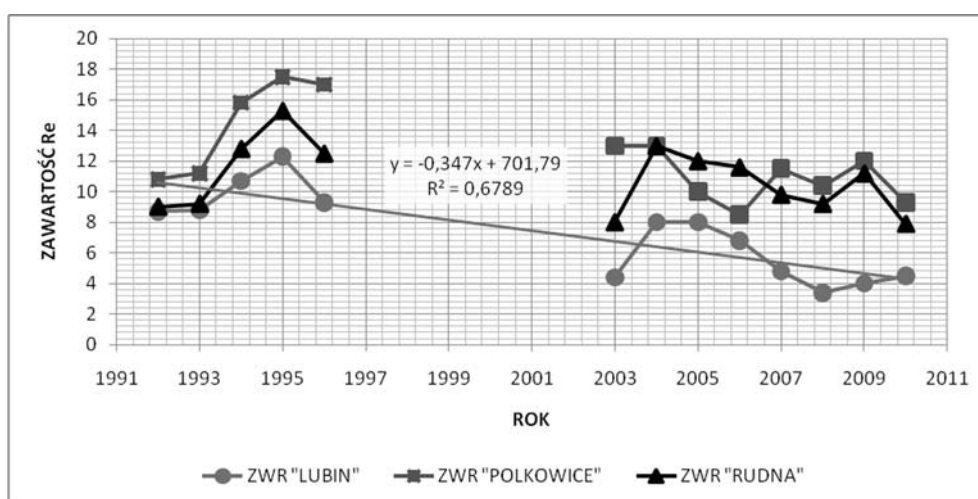
TABLE 3. Amount of rhenium introduced into technological circuit with copper concentrate [mt] on the basis of total concentrate production in KGHM

Lata	1986	1992	1993	1994	1995	1996	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Ilość Re w koncentracie miedzi [Mg]	14,57	13,73	15,13	19,62	22,79	21,52	16,30	24,43	20,74	18,725	17,08	15,26	18,60	13,79

W odniesieniu do ZWR Polkowice tak wyraźnej zmiany nie zaobserwowano. Urobek do ZWR dostarczany jest z OG Polkowice i OG Sieroszowice z tych partii złoża, które zalegają w rejonach o przeciętnej zawartości lub wzbogaconych w ren. W latach 1992–1996 koncentrat produkowany w ilości 421,8–487,1 tys. Mg/r zawierał od 4555 do 8280 kg renu, podczas gdy w okresie 2003–2010, przy produkcji koncentratu zwiększonej do poziomu 500,5–568,7 tys. Mg/r, ilość renu wynosiła od 4641 do 7381 kg z zaznaczającą się tendencją malejącą.

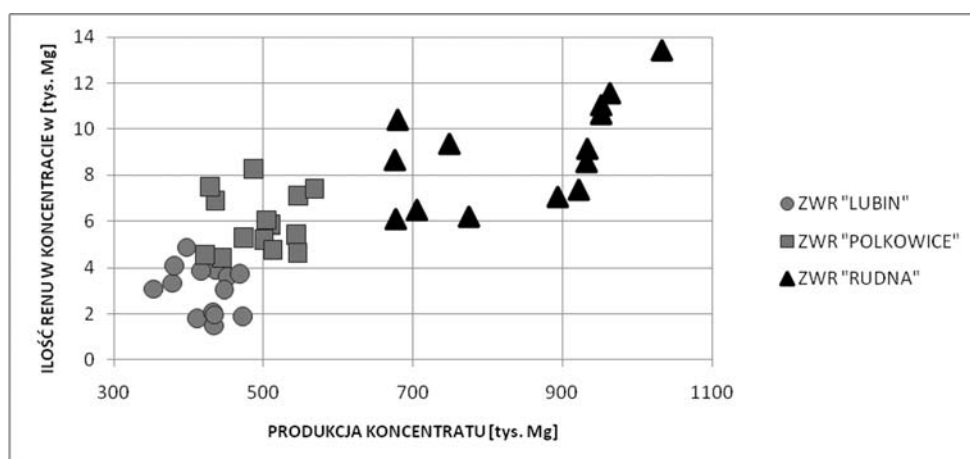
ZWR Rudna przerabia urobek z OG Rudna i OG Sieroszowice i ze względu na swój ogromny potencjał produkcyjny (od 677,7 do 1032,5 tys. Mg/r koncentratu) wprowadza do obiegu największe ilości renu, tj. od 6099 do 13426 kg/r. Także w tym przypadku obserwuje się tendencję malejącą w latach 2007–2010 (rys. 2).

O ile w skali ogólnej zestawienie produkcji koncentratu z ilością zawartego renu wskazuje na tendencję rosnącą (np. między ZWR Lubin i ZWR Rudna), to w poszczególnych zakładach wzbogacania zależność ta nie jest oczywista. Chmura wyników jest rozproszona,



Rys. 2. Zmiany zawartości renu w koncentracie miedzi w zakładach wzbogacania rud KGHM w latach 1991–2010

Fig. 2. Changes of rhenium content in copper concentrate in KGHM ore enrichment plants in the years 1991–2010



Rys. 3. Ilość renu w zależności od produkcji koncentratu w zakładach wzbogacania rud KGHM

Fig. 3. Amount of rhenium vs. concentrate production in KGHM ore enrichment plants

a często nawet wydatnie zwiększona produkcja koncentratu nie niesie ze sobą przyrostu ilości renu (rys. 3).

Łącznie największe ilości renu (od 18,7 do 24,4 Mg/r) wprowadzano do obiegu z koncentratami miedzi w latach 1992–2006. W następnych latach poziom ten był niższy, choć utrzymywał się w granicach 15,0–18,6 Mg/r z wyraźną redukcją do 13,79 Mg w roku 2010 (tab. 3). Jeżeli było to związane ze zwiększonym udziałem w produkcji górniczej urobku z rejonów uboższych w ren, to przeniesienie w przyszłości ciężaru wydobycia do północnej części OG Sieroszowice oraz OG Głogów Głęboki Przemysłowy spowoduje dalsze zmniejszenie ilości renu w koncentracie. Jeżeli zaobserwowane zmiany wiążą się natomiast z innymi przyczynami, np. technologicznymi lub geochemicznymi, to powinno to być przedmiotem dodatkowych badań ze względu na znaczenie tych informacji dla rozwoju produkcji renu. Zmienna zawartość renu w rozpoznanych obszarach może wynikać ze zróżnicowanej ich natury geochemicznej, co sugeruje fakt, że w głębiej zalegających warstwach miedzionośnych stwierdzono zubożenie w ren zarówno strefy złożowej, jak i łupków miedzionośnych. Może to wynikać także z różnej dokładności metod analitycznych, jakie stosowano w kolejnych fazach dokumentowania złoża, a w takim przypadku rodzą się wątpliwości co do poprawności wnioskowania o tendencji rozkładu zawartości renu w złożu i poszczególnych odmianach rud.

Podsumowanie

Odzysk renu to kolejny przykład wykorzystania pierwiastków towarzyszących (Ag, Pb, Ni, Se, Au, Pt-Pd), występujących w złożu rud miedzi. Ilość renu wprowadzanego z koncentratem miedzi do hutniczego procesu technologicznego wskazuje na możliwości zwiększenia jego produkcji w stosunku do obecnego poziomu. Wyjaśnienia wymaga jednak poziom zawartości renu w obszarach złoża położonych w północnej części obszarów górniczych: Rudna i Sieroszowice oraz w obszarze Głogów Głęboki Przemysłowy. W obszarach tych występują braki w oznaczeniach renu w licznych otworach dokumentacyjnych, a w innych stwierdzono minimalne zawartości renu. Według dostępnych danych pochodzących z okresu dokumentowania złoża, zaznacza się tu wyraźna tendencja spadku zawartości renu w złożu, będąca pochodną zmian zachodzących w łupkach miedzionośnych. Jeśli tendencja ta znalazłaby swoje potwierdzenie, to należy się liczyć z obniżoną zawartością renu w koncentracie, a tym samym – ograniczeniem możliwości wzrostu produkcji renu. Taki scenariusz sygnalizują obniżone zawartości renu w ZWR Lubin z ostatnich lat oraz w pozostałych zakładach wzbogacania rud w 2010 r.

Literatura

- Banaś M., (red.), 1979 – Geologiczne warunki występowania selenu, renu, bizmutu i wanadu w zasobach LGOM. Opracowanie Inst. Geologii i Surowców Mineralnych (praca archiwalna). AGH Kraków.
- Czajowski W., 1987 – Występowanie i koncentracja metali towarzyszących w poszczególnych fazach technologicznych produkcji miedzi. [W:] Metale towarzyszące w złożu rud miedzi – stan badań i perspektywy dalszego ich wykorzystania, 81–100.

- Godycki-Ćwirko A., Pluciński S., 1987 – Rozdział niektórych metali towarzyszących w produktach i pół-produktach hutnictwa miedzi w aspekcie możliwości ich wykorzystania. [W:] Metale towarzyszące w złożu rud miedzi – stan badań i perspektywy dalszego ich wykorzystania, 229–257.
- Goedritz A. H. F., 1951 – Der Mansfelder Kupferschiefer und die aus ihm gewonnenen Werk- und Rohstoffe . Metallurgie und Gießereitechnik, nr 1, 71–76.
- Gralikowski M., 1966 – Rhenium In den Kupferuhreden Zechsteingesteinen Niederschlesiens. Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Geol. et Geogr., t. VII, nr 2.
- Kanasiewicz J., 1966 – Profil geochemiczny uranu, selenu i renu w cechszynie niecki leszczyńskiej. Kwart. Geol., t. 10, nr 2.
- Kijewski P., Jarosz J., 1987 – Mineralizacja kruszcowa i formy występowania pierwiastków towarzyszących w złożu rud miedzi. [W:] Metale towarzyszące w złożu rud miedzi – stan badań i perspektywy dalszego ich wykorzystania, 21–48.
- Knitzschke G., 1961 – Vererzung, Hauptmetalle und Spurenelemente des Kupferschiefers in der Sangerhausen und Mansfelder Mulde. Z. Angew. Geol., nr. 7, H 7, 349–356.
- Krzyżak R., 2004 – An account to the mineralogy of Re-bearing phases. Rudy i Metale Nieżel. R. 49, nr 8.
- Noddack J., 1936 – Über die Allgegenwart der Chemischen Elemente. Z. Angew. Chem, nr 49, 835–841.
- Piątkowski J., Mizera A., Grotowski A., Szafran A., 2008 – Ochrona środowiska w KGHM Polska Miedź S.A. Czas. Nauk. Techn., Cuprum. Zeszyt Jubileuszowy nr 2(47), 105–123.
- Rhenium. [In:] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2011.
- Romanowska B. (red.), 1984 – Rozprzestrzenienie pierwiastków towarzyszących w złożu rudy miedzi monokliny przedsudeckiej. Opracowanie ZBiPM Cuprum Wrocław (praca archiwalna).
- Sobierajski St., Kubacz N., Tora B., 2007 – Zachowanie się pierwiastków towarzyszących w procesie wzbogacania rud miedzi. [W:] Monografia KGHM Polska Miedź S.A. (red. A. Piestrzyński), 542–545.

