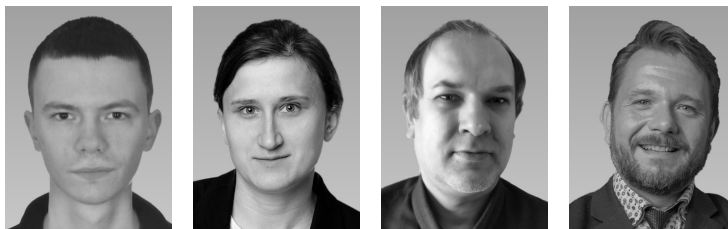


## Identyfikacja faz w pyłach i spiekach z hutnictwa miedzi na przykładzie Huty Miedzi Głogów

Krzysztof Setkiewicz<sup>1,2</sup>, Katarzyna Rogóż<sup>3</sup>, Tomasz Krzykawski<sup>1</sup>, Krzysztof Szopa<sup>1</sup>



K. Setkiewicz

K. Rogóż

T. Krzykawski

K. Szopa

**Phase identification of flue dust and accretions from copper smelting; a case study of the Głogów Copper Smelter, Poland.** Prz. Geol., 73: 431–434; doi: 10.7306/2025.48

*Abstract.* During copper smelting, metallic accretions grow on the waste heat boiler's (WHB) walls. They are created due to the accumulation of flue dust particles suspended in the process off-gas with a rapid temperature drop from about 1400 to 350°C. Flue dust and accretions are made of compounds that resemble very rare minerals or new, undescribed phases. This association might prove vital in recreating conditions characteristic of the WHB, which could provide data necessary to improve the metal extraction process. In order to reach this goal, a number of flue dust and accretion samples were examined. SEM microscopy combined with MLA mapping and XRD analysis were used to identify the phase composition and structure of flue dust and accretion samples. Several copper and iron oxides (e.g. delafossite  $\text{CuFeO}_2$  and spinels) were identified. The samples examined are abundant in sulphates, including anhydrite, langbeinite and various copper-bearing components. Arsenates with copper and/or aluminium cations were identified as well. The analysed phase association shows similarities to minerals present in fumaroles. Some phases like alarsite  $\text{Al}(\text{AsO}_4)$  or kamchatkite  $\text{KCu}_3(\text{SO}_4)_2\text{OCl}$  are characteristic of a volcanic field on Kamchatka. The results of this study allow to observe the relationships between fumarolic phases and to describe the conditions in the WHB.

**Keywords:** copper smelting, WHB accretions, fumaroles, mineralogical analysis

Stabilna produkcja miedzi jest niezbędna do rozwoju przemysłu i technologii oraz utrzymania wysokiego standardu życia. Do wytopienia miedzi w piecu zawieszinowym są wykorzystywane koncentraty bogate w siarczki miedzi. Istotnym elementem hutniczego ciągu technologicznego jest kocioł odzysknicowy, do którego odprowadza się z pieca zawieszinowego gaz procesowy z zawieszonymi w nim cząsteczkami pyłów. W kotle odzysknicowym następuje gwałtowne ochłodzenie gazu z ok. 1400 do 350°C. Zadaniem tego urządzenia jest odzysk ciepła z procesu oraz skierowanie gazu bogatego w tlenki siarki do instalacji odsiarczania (Ranki-Kilpinen, 2004; Miettinen, 2008).

Kocioł odzysknicowy jest instalacją podatną na awarie powodowane przez rekrytalizację faz metalicznych zawartych w gazie procesowym, która następuje, gdy w trakcie transportu przez kocioł stopione cząsteczki pyłów uderzają w jego ściany, w tym także w powierzchnie odzysku ciepła, i tworzą na nich narosty spieków. Twory te negatywnie wpływają na proces wytopu: blokują drogę gazom i redukują odzysk ciepła. Spieki pozostawione na ścianach kotła mogą się od nich oderwać, co stwarza

zagrożenie dla instalacji oraz pracowników. W związku z tym muszą być usuwane, a to generuje dodatkowe koszty (Ranki-Kilpinen, 2004; Miettinen, 2008). Badanie zjawisk zachodzących w kotle odzysknicowym i ich parametrów pomaga lepiej zrozumieć ten złożony proces, dzięki czemu jest możliwe wprowadzenie rozwiązań ograniczających narastanie spieków.

Do większości faz metalicznych wytworzonych w procesach hutniczych można dopasować związki mineralne, które powstały w wyniku procesów naturalnych i mają tak podobną strukturę, że na dyfraktogramach rentgenowskich wskazują taką samą, charakterystyczną serię pików. Należy pamiętać, że ze względu na nienaturalne pochodzenie fazy spieków nie mogą być nazywane minerałami. Jednak wymienione w artykule nazwy minerałów mają taki sam skład, co ich syntetyczne odpowiedniki wytworzone w procesie hutniczym.

Celem niniejszego artykułu jest zaprezentowanie wyników badań próbek faz pyłów i spieków hutniczych oraz porównanie oznaczonej asocjacji tych faz do ich mine-

<sup>1</sup> Instytut Nauk o Ziemi, Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul. Będzińska 60, 41–200 Sosnowiec; [krzysztof.setkiewicz@us.edu.pl](mailto:krzysztof.setkiewicz@us.edu.pl); [tomasz.krzykawski@us.edu.pl](mailto:tomasz.krzykawski@us.edu.pl); [krzysztof.szopa@us.edu.pl](mailto:krzysztof.szopa@us.edu.pl); ORCID ID: K. Setkiewicz – 0000-0002-4008-3459, T. Krzykawski – 0000-0001-5053-5116, K. Szopa – 0000-0002-7588-7836

<sup>2</sup> Centrum Badań Jakości sp. z o.o., ul. M. Skłodowskiej-Curie 187a, 59–301 Lubin

<sup>3</sup> KGHM Polska Miedź S.A., ul. M. Skłodowskiej-Curie 48, 59–301 Lubin; [katarzyna.rogoz@kgbm.com](mailto:katarzyna.rogoz@kgbm.com)

ralnych analogów występujących w środowisku naturalnym, jakim są dla nich wysokotemperaturowe fumarole.

## METODYKA

W pracy zestawiono wyniki badań wybranych próbek pyłów i spieków pobranych w latach 2017–2023 z kotłów odzysknicowych Huty Miedzi Głogów. Opróbowano materiał przy wejściu do kotłów (początkowa część sekcji radiacyjnej) oraz narosty na wymiennikach ciepła. Do jakościowej analizy próbek wykorzystano skaningową mikroskopię elektronową SEM z detektorem BSE (*Back-Scattered Electrons* – elektrony wstecznie rozproszone) oraz oprogramowaniem MLA (*Mineral Liberation Analysis* – analiza uwolnienia minerałów). Metoda ta umożliwia identyfikację faz metalicznych za pomocą punktowego pomiaru detektorem EDS (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy* – spektroskopia dyspersji energii), obserwacje struktury oraz mapowanie próbek względem zadanych faz. Analizę wykonano pod mikroskopem SEM FEI Company Quanta 650 FEG z oprogramowaniem MLA Suite 3.1, będącym na wyposażeniu Centrum Badań Jakości sp. z o.o. w laboratorium w Polkowicach. Do określenia składu fazowego próbek zastosowano również metodę dyfrakcji rentgenowskiej. Analizę XRD przeprowadzono na dyfraktometrze PANalytical X'Pert Pro MPD PW3040/60 w laboratorium Instytutu Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego w Sosnowcu.

## WYNIKI BADAŃ

Cząstki pyłów rekrytalizujące w kotle odzysknicowym najczęściej składają się z amorficznego szkliwa przyjmującego kształt sferul. Szkliwo to jest stopem glinokrzemianów z wapniem i innymi metalami. Na przekrojach sferul zaobserwowano zarodki kryształów tlenków metali. Za pomocą pomiaru EDS zidentyfikowano tenoryt (CuO), delafossyt (CuFeO<sub>2</sub>) oraz kilka rodzajów spineli (ryc. 1A).

Skład chemiczny faz stopu w wewnętrznych częściach sferul, pokrytych z wierzchu warstwą pyłów, jest bardzo zróżnicowany. Wśród faz w spiekach z Huty Głogów najliczniejsze są siarczany (tab. 1). W większości analizowanych próbek wykryto sporo anhydrytu. Tworzy on skupienia masywnych kryształów, których rozmiary mogą sięgać kilku milimetrów i są największe spośród innych obserwowanych w spiekach (ryc. 1B, 2). W asocjacji z anhydrytem często pojawia się langbeinit – K<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. W obrazie BSE wyróżniają się ponadto siarczany ołowiu: anglezyt – PbSO<sub>4</sub> i palmieryt – K<sub>2</sub>Pb(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Dużą grupę faz pyłów i spieków stanowią siarczany miedzi. Gromadzą się one na zewnętrznych powłokach spieków oraz w ich porach, gdzie tworzą automorficzne lub skrytokrystaliczne zrosty (ryc. 1B, C).

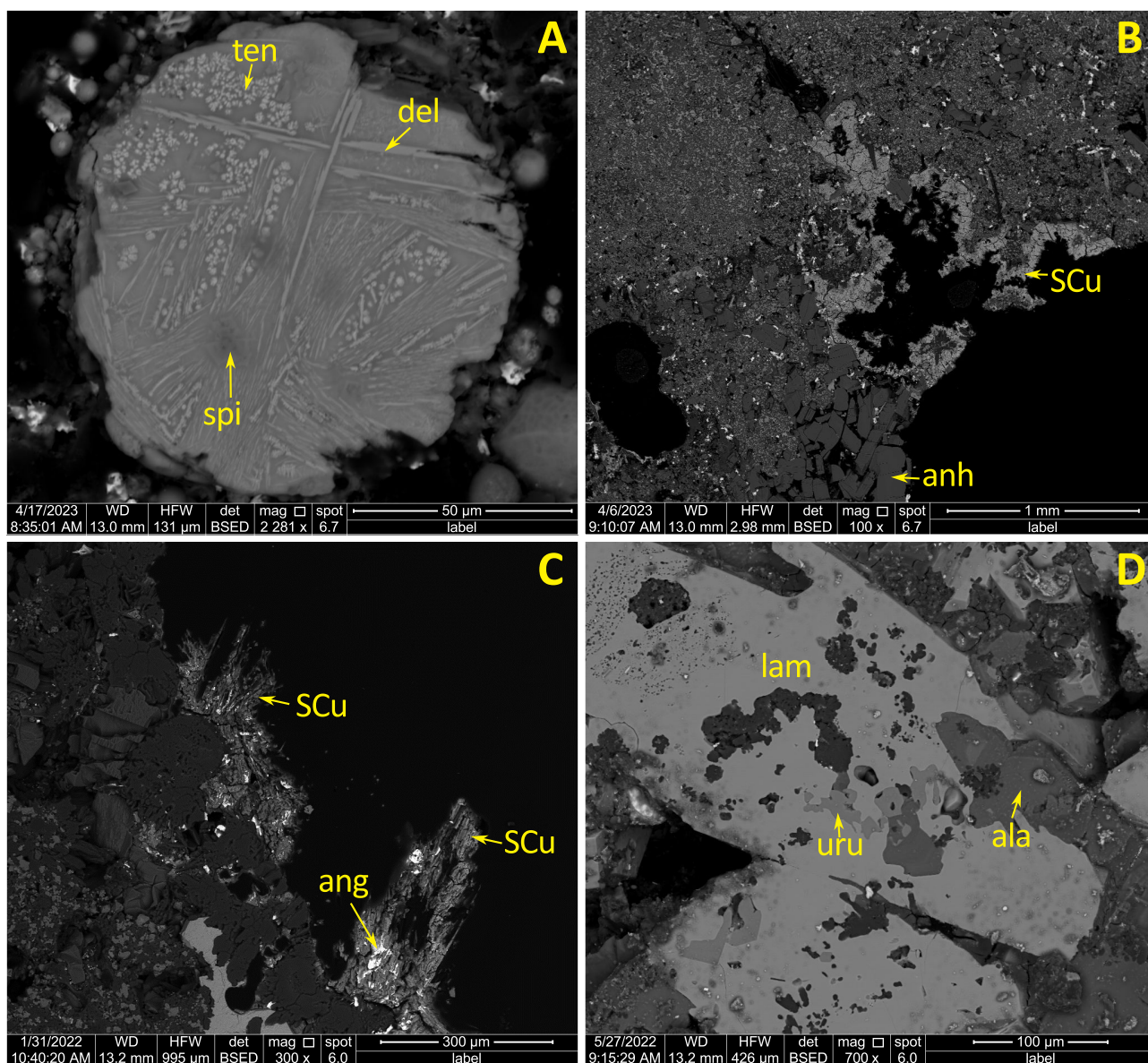
Na obrazach BSE spieków zidentyfikowano także kilka arsenianów, m.in. zrosty alarsytu Al(AsO<sub>4</sub>), który może zawierać domieszkę fosforu, a także urusovitu Al(CuAsO<sub>5</sub>) i lammeritu Cu<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (ryc. 1D).

Wśród pozostałych faz zidentyfikowano pirokseny (szereg diopsyd–hedenbergit) oraz wysokotemperaturową odmianę skalenia – sanidyn.

W próbkach spieków oprócz faz zidentyfikowanych za pomocą metody XRD (tab. 1) mogą się znajdować śladowe

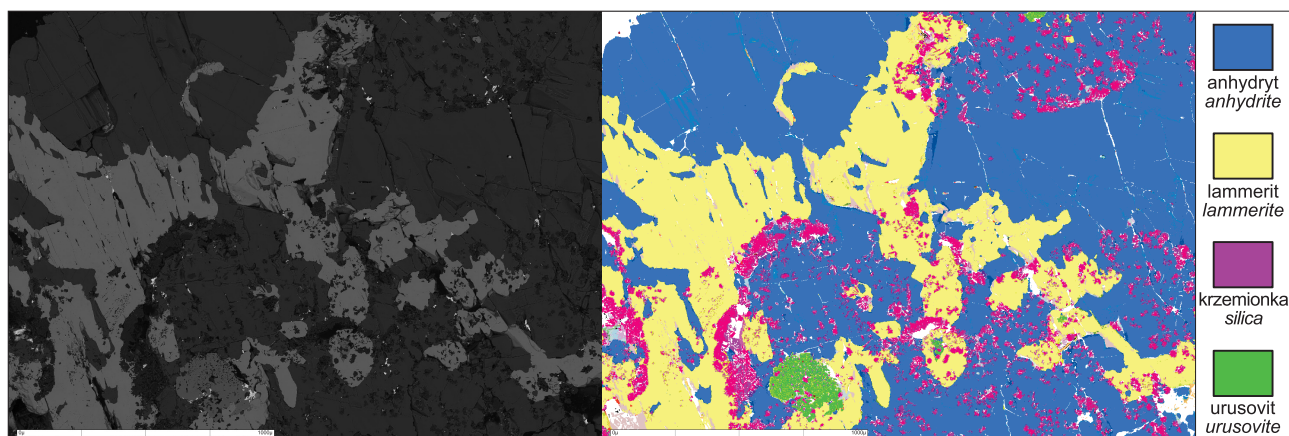
**Tab. 1.** Fazy spieków z kotłów odzysknicowych Huty Miedzi Głogów zidentyfikowane na podstawie dyfrakcji rentgenowskiej  
**Table 1.** Sintered phases from the recovery boilers of the Głogów Copper Smelter identified by X-ray diffraction

Nazwa fazy <i>Phase name</i>	Wzór stechiometryczny <i>Formula</i>
<b>Siarczany / Sulphates</b>	
Anglezyt / <i>Anglesite</i>	PbSO <sub>4</sub>
Anhydryt / <i>Anhydrite</i>	CaSO <sub>4</sub>
Bassanit / <i>Bassanite</i>	Ca(SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>0,5</sub>
Bonattit / <i>Bonattite</i>	CuSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>
Calciolangbeinit / <i>Calciolangbeinite</i>	K <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
Chalkantyt / <i>Chalcanthite</i>	CuSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub>
Chalcoalumit / <i>Chalcoalumite</i>	CuAl <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>12</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>
Chalcoyanit / <i>Chalcoyanite</i>	CuSO <sub>4</sub>
Cyanochroit / <i>Cyanochroite</i>	K <sub>2</sub> Cu(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>
Euchlorin / <i>Euchlorine</i>	KNaCu <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> O
Fedotovit / <i>Fedotovite</i>	K <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> O
Kaliochalcyt / <i>Kaliochalcite</i>	KCu <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH)H <sub>2</sub> O
Kamczatkit / <i>Kamchatkite</i>	KCu <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> OCl
Klyuchevskit–Alumoklyuchevskit / <i>Klyuchevskite–Alumoklyuchevskite</i>	K <sub>3</sub> Cu <sub>3</sub> FeO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> – K <sub>3</sub> Cu <sub>3</sub> AlO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>
Langbeinit / <i>Langbeinite</i>	K <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
Mikasait / <i>Mikasaite</i>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
Palmierit / <i>Palmierite</i>	K <sub>2</sub> Pb(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Poitevinait / <i>Poitevinite</i>	Cu(SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)
Steklit / <i>Steklite</i>	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Szomolnokit / <i>Szomolnokite</i>	FeSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O)
Yavapaiit / <i>Yavapaiite</i>	KFe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Zinkosit / <i>Zinkosite</i>	ZnSO <sub>4</sub>
<b>Tlenki / Oxides</b>	
Delafossyt / <i>Delafossite</i>	CuFeO <sub>2</sub>
Hematyt / <i>Hematite</i>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Hercynit / <i>Hercynite</i>	FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Krystobalit / <i>Cristobalite</i>	SiO <sub>2</sub>
Kuprospinel / <i>Cuprospinel</i>	CuFeO <sub>4</sub>
Kupryt / <i>Cuprite</i>	Cu <sub>2</sub> O
Kwarc / <i>Quartz</i>	SiO <sub>2</sub>
Magnetyt / <i>Magnetite</i>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Plattnerit / <i>Plattnerite</i>	PbO <sub>2</sub>
Tenoryt / <i>Tenorite</i>	CuO
Trydimit / <i>Tridimite</i>	SiO <sub>2</sub>
Wustyt / <i>Wustite</i>	FeO
<b>Arseniany / Arsenates</b>	
Alarsyt / <i>Alarsite</i>	Al(AsO <sub>4</sub> )
Lammerit / <i>Lammerite</i>	Cu <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Trippkeit / <i>Trippkeite</i>	CuAs <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Urusovit / <i>Urusovite</i>	Al(CuAsO <sub>5</sub> )
Yvonit / <i>Yvonite</i>	Cu(HAsO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
<b>Krzemiany / Silicates</b>	
Diopsyd / <i>Diopside</i>	CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Sanidyn / <i>Sanidine</i>	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>



**Ryc. 1.** Zdjęcia BSE próbek spieków: **A** – przekrój amorficznej sferuli, na którym są widoczne zalążki kryształów tenorytu (**ten**), delafossytu (**del**) i spineli (**spi**); **B** – kryształy siarczanów miedzi (**SCu**) i anhydrytu (**anh**) na krawędzi spieku; **C** – igielkowe kryształy siarczanu miedzi (**SCu**) w asocjacji z anglezytem (**ang**); **D** – przerosty kryształów lammerytu (**lam**), urusovitu (**uru**) i alarsytu (**ala**)

**Fig. 1.** BSE images of the accretion samples: **A** – an example of a cross-section of an amorphous spherule with shapes of tenorite (**ten**), delafossite (**del**) and spinel (**spi**) crystals; **B** – copper sulphates (**SCu**) and anhydrite (**anh**) growths on accretion's edge; **C** – acicular copper sulphate (**SCu**) crystals associated with anglesite (**ang**); **D** – intergrowth of lammerite (**lam**), urusovite (**uru**) and alarsite (**ala**)



**Ryc. 2.** Zdjęcie SEM spieku z kotła odzysknicowego – po lewej obraz BSE, po prawej po analizie MLA

**Fig. 2.** SEM image of an accretion from the waste heat boiler – BSE image on the left, and after MLA analysis on the right

ilości innych faz, których piki nakładają się z wzorcami głównych faz. Istnieje również prawdopodobieństwo występowania w tych spiekach faz nierozpoznanych w przyrodzie, których piki nie dopasowują się do stosowanych wzorców.

### DYSKUSJA

Asocjacja faz mineralnych zidentyfikowana w badanych spiekach (tab. 1) zawiera związki, które w warunkach naturalnych powstają w fumarolach. Wśród oznaczonych faz są siarczany miedzi z potasem (kaliochalcyt, fedotovit, klyuchevskit, kamczatkit) oraz arseniany (alarsyt i urusovit). Wymienione związki zostały rozpoznane i po raz pierwszy opisane w fumarolach z kompleksu wulkanów Tołbachik na Kamczatce. Jest to jedyna znana lokalizacja kilku z tych związków (np. Vergasova, Filatov, 2016; Borisov i in., 2024). Według Balić-Żuncic i in. (2016) powstały one podczas erupcji wulkanów lub tymczasowego wzrostu temperatury w ich wnętrzu. Obecność tych faz w spiekach hutniczych świadczy o tym, że warunki termodynamiczne w kotle odzysknicowym (1400 do 350°C) są podobne do panujących w wysokotemperaturowych fumarolach (Balić-Żuncic i in., 2016; Pekov i in., 2018).

Na podstawie wyników badań europejskich fumaroli Balić-Żuncic i in. (2016) wyróżnili cztery minerały typowe dla wysokotemperaturowych fumaroli: halit – NaCl, thenardyt – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, apthitalit – (K,Na)<sub>3</sub>Na(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> i anhydryt – CaSO<sub>4</sub>.

Skład fazowy spieków z kotła odzysknicowego jest zależny od kompozycji mieszaniny koncentratów umieszczanych w piecu zawieszinowym. Koncentraty te zawierają niewielkie ilości sodu, dlatego spośród czterech wymienionych minerałów wulkanicznych na ścianach kotła tworzy się właściwie tylko anhydryt. Porównując skład spieków z minerałami oznaczonymi w fumarolach z Kamczatki (Vergasova, Filatov, 2016), można również zauważyć, że w badanych próbkach spieków z kotła nie ma związków fluoru i seleniu.

W próbach spieków z Huty Miedzi Głogów wykryto również obecność uwodnionych związków mineralnych, np. kaliochalcyt KCu<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)H<sub>2</sub>O czy też cyanochoit K<sub>2</sub>Cu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>, które mogły powstać tylko w niższych temperaturach (<200°C; Pekov i in., 2018). Można wnioskować, że te uwodnione związki nie powstały jako spieki w kotle, ale raczej w wyniku procesów wtórnych, np. na skutek kontaktu z wilgocią w powietrzu podczas poboru próbek oraz ich przechowywania.

### WNIOSKI

Wyniki kompleksowych badań mineralogicznych pyłów i spieków z kotła odzysknicowego dostarczają informacji niezbędnych do zrozumienia zjawisk zachodzących w instalacji hutniczej. Otrzymane dane wskazują na podobieństwo faz badanych spieków do asocjacji minerałów znanych z fumaroli w kompleksie wulkanów Tołbachik na Kamczatce. Minerały powstałe w fumarolach mogą służyć jako wskaźniki warunków, w których wykrystalizowały spieki hutnicze. Istnieje prawdopodobieństwo, że w spiekach z kotłów występują fazy mineralne nie rozpoznane do tej pory w warunkach naturalnych. Odkrycie nowych związków otworzyłoby możliwości poznania i wykorzystania ich właściwości, np. jako potencjalnych półprzewodników. Podczas badania próbek pyłów i spieków hutniczych należy zwracać uwagę na obecność w nich związków silnie higroskopijnych i, aby zapobiec powstawaniu w tych próbkach wtórnych faz, zaleca się zabezpieczanie ich przed kontaktem z wilgocią, np. poprzez przechowywanie w eksykatorze.

Autorzy niniejszego artykułu uprzejmie dziękują Pani Profesor Annie Świerczewskiej za cenne uwagi oraz wskazówki bibliograficzne.

### LITERATURA

- BALIĆ-ŻUNCIC T., GARAVELLI A., JAKOBSSON S.P., JONASSON K., KATERINOPOULOS A., KYRIAKOPOULOS K., ACQUAFREDDA P. 2016 – Fumarolic minerals: An overview of active European volcanoes. [W:] Nemeth K. (red.), Updates in Volcanology – From Volcano Modelling to Volcano Geology; Intechopen: 267–322.
- BORISOV A.S., SIIDRA O.I., VLASENKO N.S., PLATONOVA N.V., SCHULDT T., NEUMAN M., STRAUSS H., HOLZHEID A. 2024 – The Yadovitaya fumarole, Tolbachik volcano: A comprehensive mineralogical and geochemical study and driving factors for mineral diversity. *Geochemistry*, 84 (3): 126179.
- MIETTINEN E. 2008 – Thermal Conductivity and Characteristics of Copper Flash Smelting Flue Dust Accretions. Helsinki University of Technology.
- PEKOV I.V., ZUBKOVA N.V., PUSHCHAROVSKY D.Y. 2018 – Copper minerals from volcanic exhalations – a unique family of natural compounds: crystal-chemical review. *Structural Science*, 74 (6): 502–518.
- RANKI-KILPINEN T. 2004 – Sulphation of cuprous and cupric oxide dusts and heterogeneous copper matte particles in simulated flash smelting heat recovery boiler conditions. Helsinki University of Technology.
- VERGASOVA L.P., FILATOV S.K. 2016 – A study of volcanogenic exhalation mineralization. *Journal of Volcanology and Seismology*, 10 (2): 71–85.

Praca wpłynęła do redakcji 28.03.2025 r.  
Akceptowano do druku 1.04.2025 r.