Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 27 (1993) 55-68

Andrzej ŁUSZCZKIEWICZ*

BADANIA WZBOGACALNOŚCI RUD MOLIBDENOWO-WOLFRAMOWO-MIEDZIOWYCH Z REJONU MYSZKOWA

Zbadano wzbogacalność pięciu próbek rud molibdenowo-wolframowo-miedziowych otrzymanych z odwiertów ze złoża sztokwerkowego w rejonie Myszkowa (środkowo-południowa Polska). Stwierdzono możliwość otrzymywania kwalifikowanych flotacyjnych koncentratów miedziowych (chalkopirytowych) zawierających ponad 16% Cu i molibdenitowych zawierających 48% Mo oraz koncentratów scheelitowych zawierających 35% WO_3. Próby wydzielania koncentratów wolframowych z odpadów po flotacji siarczków wykazały, że uziarnienie rudy, odpowiednie dla flotacji siarczków (70% ziarn -0,071 mm), jest zbyt drobne dla oleinianowej flotacji scheelitu oraz jego separacji grawitacyjnej. Do uwolnienia minerałów wolframu wystarczy zmielenie rudy do ziarn o wielkości ok. 0,2 mm.

1. WSTĘP

Hydrotermalne złoża rud miedzi, molibdenu i wolframu należą do najważniejszych źródeł tych metali w świecie (Ekiert i wsp., 1977), (Ekiert, 1985), (Gruszczyk i wsp.,1985). Takiego też pochodzenia jest złoże rud molibdenowo-wolframowo-miedziowych w rejonie Myszkowa -Mrzygłodu. Zostało ono rozpoznane głębokimi wierceniami w latach 1982-1987 (Piekarski, 1988). Złoże to jest zlokalizowane w obrębie zmetamorfizowanych i sfałdowanych utworów staropaleozoicznych, rozciętych licznymi intruzjami skał magmowych typu granitoidów, diabazów i porfirów (Ekiert, 1971), (Piekarski, 1983). W złożu tym stwierdzono okruszcowanie związane z formacją molibdenowo-wolframowo-miedziową typu sztokwerkowego, formacją pirytowo-miedziową pochodzenia osadowo -ekshalacyjnego oraz formacją miedziową typu porfirowego (Piekarski, 1988, 1989), (Banaś i in., 1972). Rudy związane z dwiema pierwszymi formacjami były przedmiotem badań przeróbczych opisanych w tej pracy. Badania miały na celu określenie właściwości technologicznych rud, rozumianych jako opracowanie podstaw technologicznych ich wzbogacania. Nadawę do badań stanowiły rdzenie z odwiertów pozyskane w

*Politechnika Wrocławska, Instytut Górnictwa, Zakład Przeróbki Kopalin i Odpadów, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

trakcie rozpoznania geologicznego złoża. Przedstawione badania są częścią tego rozpoznania, a ich celem było określenie możliwości otrzymywania kwalifikowanych koncentratów poszczególnych głównych składników użytecznych, tzn. miedzi, molibdenu i wolframu. Przygotowanie reprezentatywnych próbek do badań (wybór otworów, uśrednienie rdzeni itp.) wykonali prowadzący rozpoznanie geologiczne. Należy podkreślić, że opisane w pracy wyniki wzbogacania próbek rud przygotowanych przez geologów mają charakter rozpoznawczy i mogą być traktowane jako materiał wstępny w rozważaniach nad przyszłym zagospodarowaniem złoża.

2. MATERIAŁY DO BADAŃ, METODY I URZĄDZENIA

Badaniom poddano pięć próbek rud otrzymanych z czterech otworów wiertniczych. Badane próbki oznaczone były podanymi poniżej symbolami otworów i reprezentowały materiał pobrany z rdzeni pochodzących z następujących głębokości:

PZ-10 od 205,5 do 242 m oraz od 712 do 720 m
PZ-24A od 181,0 do 191,5 m
PZ-24B od 258,0 do 279,0 m
PZ-29 od 644,5 do 702,5 m
PZ-31 od 973,0 do 1233,0 m

Próbki te reprezentowały różne skały, głównie typu diabazów, granitoidów i łupków (Piekarski, 1989).

Otrzymane próbki do badań o masie po kilkadziesiąt kg skruszono do uziarnienia -2mm, następnie uśredniono i oznaczono w nich zawartości głównych składników użytecznych. Dokonano także oceny mineralogicznej. Oznaczenia zawartości głównych składników metalicznych zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zawartości procentowe głównych i towarzyszących składników metalicznych w badanych próbkach rud
Content of main and accompanying metals in ivestigated ores

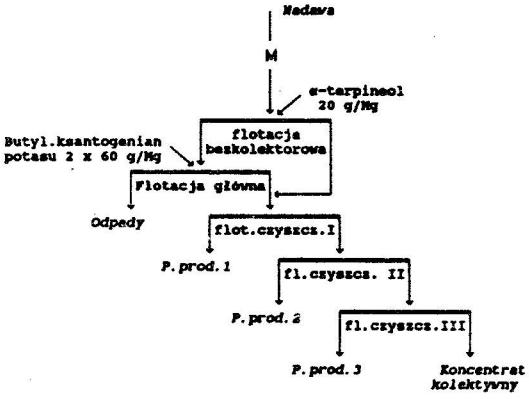
Próbka	Cu	Mo	W	Pb	Zn	Bi	Fe
PZ-10	0,52	0,017	0,003	0,002	0,007	0,0018	n.o
PZ-24A	0,55	0,008	0,02	0,010	0,013	0,0090	2,81
PZ-24B	0,35	0,003	0,02	0,023	0,009	0,0020	2,60
PZ-29	0,37	0,091	0,07	0,012	0,018	n.o.	1,43
PZ-31	0,15	0,110	0,16	0,005	0,010	0,0004	1,65

n.o.- nie oznaczano

W świecie rudy tego typu wzbogaca się wyłącznie metodami flotacyjnymi (Mitrofanov, 1967). Z przeprowadzonych przez Kamińskiego i

wsp. (1989) obserwacji mineralogicznych minerałów kruszcowych badanych rud można było wywnioskować, że flotacja również tu powinna być zastosowana jako podstawowa metoda wzbogacania.

Wstępne badania wzbogacania poszczególnych próbek prowadzono zgodnie ze schematem podanym na rys.1, a dalsze doświadczenia według

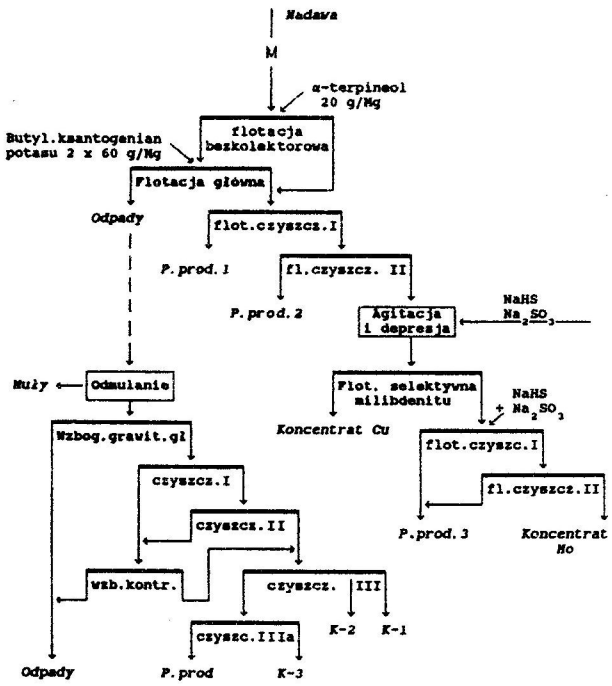


Rys. 1. Schemat doświadczeń kolektywnej flotacji siarczków
Fig. 1. Flowsheet of collective flotation of sulphides

schematów pokazanych na rys. 2 i 3. Rudę rozdrabiano do "uziarnienia flotacyjnego" bezpośrednio przed każdym doświadczeniem flotacyjnym, mieląc porcje nadawy w laboratoryjnym bębnowym młynku kulowym. Do flotacji głównej używano maszynki flotacyjnej typu "WEMCO" z komorą o pojemności 4 dm^3, a flotacje czyszczące prowadzono w maszynce flotacyjnej typu "Mechanobr" z wymiennymi wirnikami i komorami o pojemności od 1 dm^3 do 0,2 dm^3.

Do flotacji siarczków używano zestawu standardowych odczynników flotacyjnych: butylowy ksantogenian potasu (rekrystalizowany) jako kolektor, α-terpineol (czysty, z firmy Merck) jako odczynnik pianotwórczy i wodorosiarczek sodu (techniczny, produkcji bułgarskiej) lub siarczek sodu oraz kwaśny siarczyn sodu (czyste, POCH) jako regulatory. Odczynnikiem zbierającym do flotacji minerałów wolframu był kwas oleinowy (czysty, POCH) w mieszaninie (1:1) z olejem napędowym (letni, CPN) i szkło wodne jako regulator. Dokładniejsze dane o metodach i wykonanych badaniach wstępnych można znaleźć w pracach Łuszczkiewicza i Lekkiego (1989) i Łuszczkiewicza (1990), (1991).

Koncentraty wolframowe próbowano wydzielać z odpadów po flotacji siarczków z próbek PZ-29 i PZ-31. Z próbki PZ-29 koncentrat taki wydzielono metodą grawitacyjną, wzbogacając odmulony materiał na stole koncentracyjnym typu "Wilfley" o powierzchni roboczej 0.6 m^2. Schemat tej operacji pokazano w lewej dolnej części rys. 2. Odpady po flotacji siarczków z próbki PZ-31 poddano natomiast flotacji przy użyciu

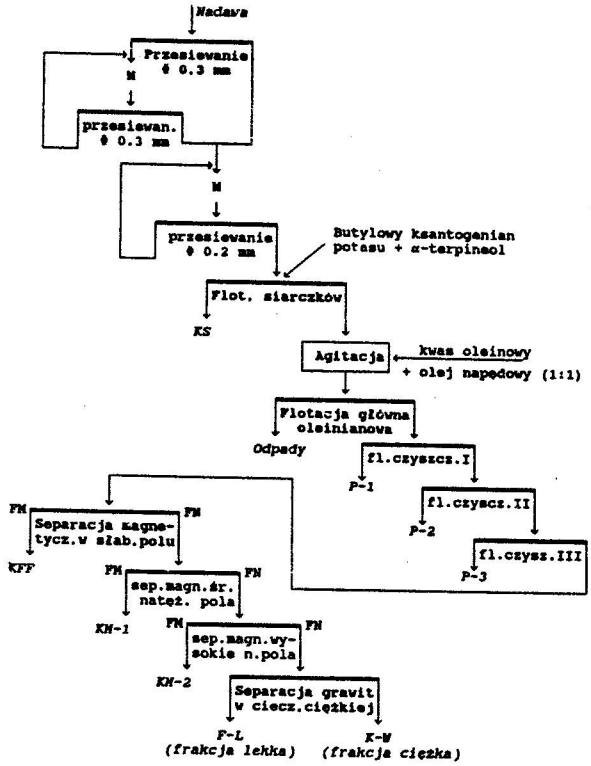


Rys. 2. Schemat doświadczeń flotacji kolektywnej siarczków i flotacji selektywnej molibdenitu oraz schemat wzbogacania grawitacyjnego odpadów flotacyjnych

Fig. 2. Flowsheet of collective and selective sulphide flotation tests and flowsheet of gravity separation of tungsten minerals

zbieracza do minerałów typu trudno rozpuszczalnych soli, wśród których spodziewano się znaleźć minerały wolframowe. Zastosowaną procedurę oparto na metodyce podanej w pracy Auge i wsp. (1975). Flotację i dalsze operacje prowadzono zgodnie ze schematem pokazanym na rys. 3. Otrzymany koncentrat poddano separacji magnetycznej przy użyciu izodynamicznego separatora typu "Frantz Isodynamic". Otrzymaną w tej operacji frakcję niemagnetyczną rozdzielono w cieczy ciężkiej (czterobromoetanie). Frakcja minerałów ciężkich z tegoż rozdziału grawitacyjnego stanowiła koncentrat wolframowy.

Oznaczenia chemiczne wykonywano metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej (ASA). Oznaczena wolframu równolegle wykonywano metodą miareczkową.



Rys. 3. Schemat doświadczeń obejmujący wydzielenie koncentratu wolframowego, FM - frakcja magnetyczna, FN - frakcja niemagnetyczna
Fig. 3. Flowsheet of gravity and magnetic separations, oleate flotation of sulphide flotation tailings. FM - magnetic fraction, FN - non-magnetic fraction

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Rozpoznanie mineralogiczne badanych prób wykazało, że głównymi minerałami użytecznymi są chalkopiryt ($CuFeS_3$), molibdenit (MoS_2) i scheelit ($CaWO_4$). Często towarzyszy im piryt i podrzędne minerały siarczkowe innych metali, jak Zn, Pb, Bi, Ag. Skałę płonną tworzą głównie kwarc (do 40%), plagioklazy (do 30%), skalenie potasowe (do 20%) oraz biotyt (do 7%) (Heflik i wsp., 1989), (Salamon, 1989). Charakter mineralogiczny badanych prób wskazywał, że do uwolnienia minerałów siarczkowych niezbędne jest zmielenie rud do ziarn o wielkości mniejszej niż 0.1 mm. A to wskazuje na flotację jako zasadnicza metodę wzbogacania tych rud. Seria wstępnych doświadczeń flotacyjnych dowiodła, że najkorzystniejsze uwolnienie siarczków miedzi uzyskuje się po

zmieleniu rud do uziarnienia około 60-70% ziarn -0,071 mm i 45-50% ziarn -0,071 mm dla minerałów molibdenu.

Chalkopiryt i molibdenit, jak wiadomo, należą do jednych z najlepiej flotujących siarczków (Chander i Fuerstenau, 1972), (Hayes i wsp., 1987). Dlatego we wszystkich eksperymentach stosowano w pierwszym etapie flotację bezkolektorową siarczków, która okazała się bardzo efektywna. Uzyski Cu i Mo w koncentratch wyflotowanych bez kolektora często przekraczały odpowiednio 50 i 85% przy stopniu wzbogacenia w Cu i Mo odpowiednio 30 i 40.

W tabeli 2 zestawiono przykładowo wyniki kolektywnej flotacji siarczków próbki rudy PZ-10. Doświadczenie to jest jednym z serii eksperymentów flotacyjnych, w których zmieniano czas mielenia i wykonanych dla wszystkich próbek według schematu pokazanego na rysunku 1. W tabeli 3 zestawiono charakterystyki koncentratów kolektywnych otrzymanych w tej serii doświadczeń. Nie bilansowano w niej wolframu.

Tabela 2. Wyniki flotacji rudy PZ-10, uziarnienie 80% ziarn -0,071mm
Results of flotation test for sample PZ-10 ground to 80% of -0.071mm particles (Fig.1)

Produkt	Wychód γ, %	Cu		Mo	
		zawartość λ, %	uzysk ε, %	zawartość λ, %	uzysk ε, %
Konc.Cu-Mo	1,69	17,79	51,94	0,634	62,27
P.prod,3	4,39	3,60	27,30	0,025	6,38
P.prod.2	3,22	0,98	5,45	0,022	4,12
P.prod.1	1,15	0,69	1,37	0,018	1,20
Odpady	89,61	0,09	13,94	0,005	26,03
Nadawa z bilansu	100,00	0,58	100,00	0,017	100,00
Nadawa oznaczona		0,52		0,017	

λ - zawartość metalu w produkcie, ε - uzysk metalu w produkcie

W tabeli 4 przedstawiono wyniki flotacji rudy PZ-29 (zmielonej do uziarnienia około 50% ziarn -0,071 mm), wykonanej według schematu pokazanego na rysunku 2. Doświadczenie to było również jednym z serii flotacji wykonanych dla tej próbki rudy przy różnych stopniach zmielenia, jednakże otrzymany koncentrat kolektywny rozdzielono flotacyjnie na koncentrat siarczków miedzi i koncentrat siarczków molibdenu. We flotacji głównej (kolektywnej) wynoszone jest do koncentratu ponad 85% siarczków miedzi i 94% siarczków molibdenu. Koncentrat molibdenowy po czyszczeniach wydzielono ze stopniem wzbogacania około 530 przy uzysku 62% i zawartości 48% Mo z bardzo niską zawartością miedzi. Koncentrat miedziowy, choć otrzymany również z zadowalającymi parametrami (zawartość Cu - 16%,

Tabela 3. Charakterystyka kolektywnych koncentratów siarczkowych wydzielonych z badanych próbek. Doświadczenia obejmowały flotację główną i dwukrotne czyszczenie (rys.1)

Composition of collective sulphide flotation concentrates separated from tested samples. Experiments consist of a rougher and two cleaning flotations and were carried out according to flowsheet in Fig.1

Koncentrat kolektywny wydzielony z próbki:	Cu		Mo		Zawartość klasy % -0.07mm
	β, %	ε, %	β, %	ε, %	
PZ-10	7,44	78,90	0,190	67,9	80
PZ-24A	10,16	74,92	0,085	43 10	70
PZ-24B	8,15	62,64	0,051	52,15	70
PZ-29	13,06	81,01	3,310	91,50	50
PZ-31	8,70	81,60	5,600	82,02	40

β - zawartość metalu w koncentracie, ε - uzysk metalu w koncentracie

Tabela 4. Wyniki kolektywno-selektywnej flotacji rudy PZ-29 z wydzieleniem koncentratu chalkopirytowego i molibdenitowego; warunki eksperymentu na rys.2, uziarnienie: 50% ziarn -0,071mm

Results of flotation batch test consisting of separation of bulk sulphide concentrate and a subsequent flotation of copper and molybdenum concentrates (Fig.2)

Produkt	Wychód	Cu		Mo	
	γ, %	zawartość λ, %	uzysk ε, %	zawartość λ, %	uzysk ε, %
Konc.Mo	0,12	1,4	0,41	47,900	62,47
P.prod.3	0,13	6,55	2,08	3,71	5,24
Konc.Cu	1,92	16,21	75,96	1,079	22,51
P.prod.2	0,37	2,85	2,57	0,319	1,28
P.prod.1	1,35	1,49	4,91	0,152	2,23
Odpady	96,11	0,06	14,07	0,006	6,27
Nadawa z bilansu	100,00	0,41	100,00	0,092	100,00
Nadawa oznaczona		0,37		0,091	

uzysk Cu - 75%), zawierał jeszcze około 1% molibdenu przy 20% uzysku molibdenu. Analizy mineralogiczne produktów tej flotacji wskazywały na możliwość podniesienia jakości koncentratów, zapewne przez zoptymalizowanie warunków depresji.

Tabela 5. Wyniki flotacji siarczków z rudy PZ-29 z bilansem głównych składników

Results of collective sulphide batch flotation for sample PZ-29

Produkt	Wych. γ,%	Cu		Mo		W		Fe	
		λ, %	ε, %	λ, %	ε, %	λ, %	ε, %	λ, %	ε, %
K,Cu-Mo	2,33	16,33	80,97	3,62	75,55	0,229	5,68	18,40	31,00
P,prod,	13,90	0,25	7,41	0,033	4,16	0,078	11,48	1,57	15,78
Odpady	48,51	0,04	4,12	0,027	11,75	0,096	49,49	0,50	17,54
Muł	35,26	0,10	7,50	0,027	8,54	0,089	33,35	1,40	35,68
Nadawa z bilansu	100,0	0,47	100,0	0,111	100,0	0,094	100,0	1,38	100,0
Nadawa oznacz.		0,37		0,088		0,070		1,43	

λ- zawartość metalu w produkcie, ε- uzysk metalu w produkcie

W tabeli 5 pokazano wyniki innej flotacji kolektywnej siarczków z próbki PZ-29, wykonanej według schematu jak na rysunku 1. Otrzymane odpady po flotacji siarczków odmulano i bilans tej operacji jest częścią bilansu zestawionego w tabeli 5. Odmulone odpady poddano wzbogacaniu grawitacyjnemu na stole koncentracyjnym według schematu pokazanego w dolnej części rysunku 2, a jego bilans zestawiono w tabeli 6. Otrzymany koncentrat grawitacyjny zawierał około 10% wolframu, co w przeliczeniu na tlenek daje 13% WO_3 lub na scheelit: 16% $CaWO_4$. Stopień wzbogacania

Tabela 6. Bilans wzbogacania grawitacyjnego odpadów z flotacji siarczków z rudy PZ-29, której bilans pokazany jest w tablicy 5

Results of shaking table test carried out for deslimed sulphide flotation tailings

Produkt	Wychód γ,%	Wolfram	
		zawartość λ, %	uzysk ε, %
K-1	0,16	10,20	25,68
K-2	0,28	4,70	20,71
K-3	0,03	1,80	0,85
P.prod	4,94	0,20	15,55
Odpady	94,59	0,025	37,21
Nadawa z bilansu	100,0	0,064	100,00
Nadawa oznaczona	48,51	0,096	49,49

λ, ε - zawartość i uzysk metalu w produkcie

Tabela 7. Bilans flotacji wraz z separacją magnetyczną i grawitacyjną koncentratu flotacyjnego z rudy PZ-31 zmielonej do uziarnienia -0,2mm (rys. 3)

Results of gravity and magnetic separations of concentrate obtained in oleate flotation of sulphide flotation tailings. Experiment was carried out according to flowsheet showed in Fig. 3

Produkt	Wychód %	W		Cu		Mo		Fe	
		λ, %	ε, %	λ, %	ε, %	λ, %	ε, %	λ, %	ε, %
K-W	0,26	28,0	40,78	1,10	1,83	2,20	5,73	2,05	0,32
K-L	3,85	1,96	42,28	0,31	7,67	0,14	5,41	6,56	15,31
KM-2	0,92	0,48	2,47	0,24	1,42	0,072	0,66	5,49	3,06
KM-1	0,83	0,89	4,14	0,096	0,51	0,058	0,48	9,65	4,86
KFF	0,71	0,38	1,51	0,15	0,68	0,020	0,14	62,4	26,86
P-3	2,26	0,053	0,67	0,035	0,51	0,015	0,34	3,11	4,26
P-2	7,31	0,035	1,43	0,033	1,55	0,011	0,81	2,13	9,44
P-1	9,18	0,008	0,41	0,016	0,94	0,08	0,74	1,4	7,79
KS	1,46	0,42	3,44	8,70	81,60	5,60	82,02	17,7	15,67
O	73,22	0,007	2,87	0,007	3,29	0,005	3,67	0,28	12,43
Nadawa z bilansu		0,18	100,0	0,16	100,0	0,10	100,0	1,65	100,0
Nadawa oznacz.		0,16		0,15		0,11		1,65	

λ- zawartość metalu w produkcie ε- uzysk metalu w produkcie

wyniósł około 160. Uzysk wolframu od operacji można szacować na około 25% lub 45% w odniesieniu do koncentratów głównych. Dużą część minerałów wolframu traci się w odpadach po wzbogacaniu grawitacyjnym oraz w mułach wydzielonych przed wzbogacaniem. Sugeruje to, że znaczna część minerałów wolframu trafia do bardzo drobnych klas ziarnowych, z których, stosowanym tu sposobem wzbogacania grawitacyjnego, praktycznie nie da się ich wydzielić.

Spodziewać się można było również kłopotów z flotacyjnym wydzielaniem minerałów wolframu z powodu ich drobnego uziarnienia. Specyfika flotacji minerałów typu soli (scheelit) wymaga na ogół zastosowania odczynników zbierających typu kwasów tłuszczowych, a te - jak wiadomo - aby były skuteczne, często wymagają również odmulenia nadawy.

Przypuszczenia powyższe potwierdziły się w trakcie doświadczeń flotacyjnych przeprowadzanych z rudą PZ-31. Wykonano szacunkową analizę uwolnienia minerałów wolframu, badając możliwości ich wydzielenia w różnych klasach ziarnowych w cieczy ciężkiej (Łuszczkiewicz, 1991). Z analizy tej wynikało, że z materiału +0,2 mm około 60% ziarn jest

Tabela 8. Wyniki półilościowej analizy spektralnej wybranych produktów wzbogacania, którego bilans przedstawiono w tab. 7

Results of spectroscopic analysis of selected products of separation described in table 7

Pierwiastek	Koncentrat siarczkowy KS	Koncentrat wolframowy KW	Frakcja magnetyczna KM-1	Frakcja magnetyczna KM-2
Ba	0,01	1,0	0,001-0,01	0,1
As	0,001-0,01	-	-	-
B	-	-	-	-
Si	gł	gł	gł	gł
P	0,1-1,0	1,0-10,0	-	-
Al	1,0	10,0	10,0	gł
Fe	10,0	10,0	10,0	1,0-10,0
Ge	-	-	-	-
Mg	0,1-1,0	1,0	10,0	10,0
Mn	0,1	0,1	0,1	0,1+
Cu	10,0+	10,0	0,1	1,0
Pb	1,0	1,0	-	0,01-0,1
Th	0,1	0,1-1,0	0,001-0,01	0,001-0,01
U	0,01-0,1	0,01-0,001	-	-
W	1,0	1,0 +	1,0	0,1-1,0
Zr	0,001-0,01	0,01	0,001-0,01	0,001
Ga	0,01	-	0,001-0,01	0,01
Cr	0,1	0,01	0,1-1,0	0,1
Ni	0,01	0,001	0,01	0,001-0,01
Bi	0,001-0,01	0,001-0,01	-	-
Be	-	0,0001	-	-
Ca	0,1-1,0	10,0	1,0-10,0	10,0
Mo	0,1-1,0	0,1-1,0	0,1	0,1
Sn	0,0001-0,001	0,001	-	0,001
V	0,01	0,01	0,01-0,1	0,01-0,1
Y	-	0,001	0,001	0,0001-0,001
Ti	0,001-0,01	0,1	0,1-1,0	0,1-1,0
Ag	0,001-0,01	0,001+	-	0,001
Na	1,0	10,0	10,0	10,0
Zn	0,1	0,1	-	-
Co	0,001-0,01	0,001-0,01	0,01	0,001
Sr	-	0,1-1,0	-	-
La	-	0,01	-	-
Ce	-	0,01	-	-

uwolnionych, a w klasie -0,2 mm uwolnionych jest 90% ziarn minerałów wolframu. Flotacja próbki rudy PZ-31 była jedną z operacji, jakim poddano tę rudę. Schemat eksperymentów z tą próbką pokazano narysunku 3, a ich wyniki zestawiono w tabeli 7. Aby zmniejszyć do minimum ilość drobno uziarnionych mułów, rudę bardzo ostrożnie, stopniowo (selektywnie) mielono do uziarnienia 100% ziarn -0,2 mm. Flotacja kwasami tłuszczowymi była poprzedzona standardową flotacją kolektywną siarczków. Odpady z tej flotacji zawierały wiele rożnych minerałów typu soli oraz minerałów tlenkowych. Jak wiadomo, kwasy tłuszczowe są zbieraczami o dość szerokim działaniu zbierającym, spodziewano się więc, że w zastosowanych warunkach flotacji do koncentratu mogły przejść, oprócz scheelitu, inne

minerały towarzyszące. Aby to wyjaśnić, otrzymane z flotacji kwasami tłuszczowymi koncentraty poddano rozdziałowi magnetycznemu i grawitacyjnemu. Jak widać z tabeli 7, otrzymany na koniec koncentrat wolframowy zawierał 28% W, co w przeliczeniu na tlenek daje 35% WO_3 lub na $CaWO_4$ 44% scheelitu. Wydzielone produkty poddano standardowym oznaczeniom chemicznym na Cu, Mo, W, Fe, a koncentrat siarczkowy, wolframowy i oba produkty magnetyczne poddano dodatkowo półilościowym analizom spektralnym. Wyniki tych ostatnich zamieszczono w tabeli 8. Z tabeli tej widać, że do frakcji magnetycznej przeszła znacząca ilość minerałów wolframu, co może świadczyć o obecności wśród nich wolframitu, który ma silne własności magnetyczne. Na uwagę zasługuje także obecność pierwiastków radioaktywnych: toru we wszystkich analizowanych frakcjach oraz uranu w koncentracie wolframowym i siarczkowym. W koncentracie wolframowym skoncentrowały się także minerały baru (prawdopodobnie baryt), jak i fosforu (zapewne apatyt), a także zauważyć można zwiększone zawartości ołowiu, strontu, tytanu i lantanowców.

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

1. Zbadano wzbogacalność pięciu próbek rudy siarczkowej ze złoża polimetalicznego w rejonie Myszkowa. Siarczki z tych rud oznaczają się bardzo dobrą flotowalnością i przy niezbyt daleko posuniętym mieleniu, do około 45-50% ziarn -0,071 mm, można wydzielić 90% molibdenitu. Główny minerał miedzi - chalkopiryt - wymaga nieco głębszego zmielenia do uziarnienia 60-70% ziarn -0,071 mm w celu zagwarantowania uzysków miedzi w koncentracie rzędu 85%.

2. Wydzielone, za pomocą standardowego zestawu odczynników (terpineol, ksantogenian butylowy), koncentraty kolektywne siarczków można rozdzielić na koncentraty molibdenu i miedzi flotacją selektywną molibdenitu z depresją pozostałych siarczków (głównie miedzi) siarczkiem sodu. Z próbki PZ-29 otrzymano koncentrat miedziowy zawierający 16% Cu przy uzysku 75% i koncentrat molibdenowy zawierający 48% Mo z uzyskiem 62%.

3. Możliwa jest flotacja bezkolektorowa siarczków Cu i Mo w pierwszym etapie wzbogacania. Flotacja taka, np. próbki rudy PZ-29, gwarantowała wyniesienie 60% minerałów miedzi i 90% minerałów molibdenu. Fakt ten świadczy o doskonałej flotowalności badanych siarczków, co będzie zapewne miało znaczący wpływ na zużycie zbieraczy.

4. Wyniki analiz uwolnienia minerałów wolframu z rudy surowej wskazują na "sprzeczność interesów". W trakcie rozdrabiania rudy do uziarnienia gwarantującego uwolnienie, a następnie skuteczną flotację siarczków, minerały wolframu bardzo łatwo przemielają się. W odpadach z

flotacji siarczków około połowy minerałów wolframu może trafić do najdrobniejszych klas ziarnowych (mułów), z których zapewne trudno je będzie wydzielić. Dla dobrego uwolnienia minerałów wolframu prawdopodobnie wystarczy zmielić rudę do uziarnienia -0,2 mm.

5. Z odmulonych odpadów po flotacji siarczków wydzielono koncentrat wolframowy metodą wzbogacania grawitacyjnego na stole koncentracyjnym. Zawierał on 13% WO_3 i wydzielono go z uzyskiem od operacji około 25%. Wydzielono także koncentrat wolframowy z odpadów po flotacji siarczków, flotując je kwasami tłuszczowymi z dodatkiem szkła wodnego jako depresora skały płonnej. Otrzymany koncentrat po separacji magnetycznej, następnie grawitacyjnej (w cieczy ciężkiej), zawierał około 35% WO_3, co w przeliczeniu na $CaWO_4$ daje około 44% scheelitu w koncentracie.

Podziękowanie

Autor pragnie podziękować Panu doktorowi Kazimierzowi Piekarskiemu z Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie, Oddział Górnośląski w Sosnowcu, za przygotowanie próbek rudy, życzliwy nadzór merytoryczny nad badaniami i sfinansowanie prac, których wyniki opisano w tym artykule.

LITERATURA

Auge P., Bahr A., Koser H., (1975), *Selective depression of silicates in scheelite flotation with fatty acids.* Proceed. XI-th Int. Min. Process. Congress, Instituto di Arte Mineraria, Calgiari, 691-712.

Banaś M., Paulo A., Piekarski K,. (1972), *O mineralizacji miedziowej i molibdenowej w rejonie Mrzygłodu.* Rudy i Metale Nieżelazne, R.17, Nr 1, 3-7.

Chander S., Fuerstenau D.W,. (1972), *On the natural floatability of molybdenite.* Trans. Soc. Mining Eng. AIME, 252, No 1, 62-69.

Ekiert F., (1971), *Budowa geologiczna podpermskiego podłoża północno-wschodniego obrzeżenia Górnośląskiego Zagłębia Węglowego.* Prace Inst. Geol. T.66.

Ekiert F., (1985), *Molibden. Złoża.* W: Surowce Mineralne Świata. Molibden, wolfram, ren, skand. Praca zbior. pod red. A. Bolewskiego, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 13-24.

Ekiert F., Gruszczyk H., Smakowski T., (1977), *Złoża, zasady klasyfikacji złóż, typy złóż.* W: Surowce Mineralne Świata. Miedź. Praca Zbior. pod red. A. Bolewskiego, Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne, 15-67.

Gruszczyk H., Smakowski T., Strzelecka-Smakowska B., (1985), *Wolfram. Złoża.* W: Surowce Mineralne Świata. Molibden, wolfram, ren, skand. Praca Zbiorowa pod redakcją A. Bolewskiego, Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne, 145-154.

Hayes R.A., Price D.M., Ralston J., Smith R.W.,(1987), *Collectorless flotation of sulphide minerals*. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**. vol.2, No 3-4, 203-234.

Heflik W., Parachoniak W. i in., (1989), *Badania utworów żyłowych i towarzyszących im procesów przeobrażeniowych w obrębie skał staropoleozoicznych podłoża w obszarze Poraj-Mrzygłód*. **Opracowanie Nr V-21/1989**, Stowarzysz. Naukowo-Techn. Inż. i Techn. Pracowników Naftowych i Gazownictwa, Kraków.

Kamiński J., Wojciechowski W., Piekarski K., (1989), *Charakterystyka mineralogiczno-petrograficzna rud polimetalicznych z rejonu Myszkowa oraz badania możliwości ich wzbogacania i odzysku Mo, W, Cu*. **Raport z serii sprawozdania Nr 3/89, Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.**

Łuszczkiewicz A., Lekki J., (1989), *Rozpoznanie możliwości wzbogacania i opracowanie podstaw technologii przeróbki rud polimetalicznych Cu, Mo, W*. **Raport Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej** Nr I-11/S-62/89. Wrocław, marzec 1989.

Łuszczkiewicz A., (1990), *Rozpoznanie możliwości wzbogacania rud łupkowych PZ-24 wolframowo-miedziowych*. **Raport Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej** Nr I-11/S-22/90, Wrocław, lipiec 1990.

Łuszczkiewicz A.,(1991),*Badania wydzielania koncentratów wolframu z rudy PZ-31*. **Opracowanie niepublikowane**, Wrocław, grudzień 1991.

Mitrofanov S.I., (1967), *Selective Flotation*. Nedra Edition, Moscow (in Russian).

Piekarski K., (1983), *Analiza metalogeniczno-prognostyczna utworów paleozoicznych północno-wschodniego obrzeżenia Górnośląskiego Zagłębia Węglowego*. **Rocz. Pol. Tow. Geol.**, vol.53, Nr 1-4.

Piekarski K., (1988), *Nowe dane o mineralizacji kruszcowej w utworach staropaleozoicznych na obszarze Myszków-Mrzygłód, NE obrzeżenia GZW*. **Przegląd Geologiczny**, R.36, Nr 7(423), 381-387.

Piekarski K.,(1989), *Pozycja geologiczna i charakterystyka mineralogiczno-petrograficzna rudy miedziowej i molibdenowo-wolframowo-miedziowej typu sztokwerkowego*. Rozdział w: **Raport z serii sprawozdania Nr 3/89**, Inst. Chemii Nieorg. i Met. Pierw. Rzadk. Politechn. Wrocławsk., 5-16.

Salamon W., (1989), *Badania geochemiczne minerałów kruszcowych rud polimetalicznych z rejonu Poraj-Mrzygłód*. **Polskie Towarzystwo Przyjaciół Nauk o Ziemii, Oddział Kraków, Zakład Innowacyjno-Usługowy "Intergeo"**, październik.

Łuszczkiewicz A., (1993), Preliminary study on beneficition of molybdenum-tungsten-copper ore from the Myszków region, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 27, 55-68 (Polish text)

The feasibility of recovery of copper, molybdenum, and tungsten minerals from a stockwork type deposit from the Myszkow region (Southern Poland) was investigated. Five ore samples in the form of cores from test bore-holes were used as the feed material. Quartz, plagioclases, potassium feldspars, and biotite were found to be the main gangue minerals, which were impregnated with sulphides. Chalcopyrite and molybdenite are the major valuable constituents. The ore also contains scheelite which is of economical importance. Flotation tests pointed to a possibility of obtaining concentrates of copper, molybdenum, and tungsten containing 16% Cu, 48% Mo and 35% WO_3, respectively. The release analysis showed that a fine grinding to 70% of -0.071 mm particles is necessary for an effective sulphide flotation. However, such grinding is too fine for scheelite recovery from tailings of the sulphide flotation. For a successful scheelite flotation particles smaller than 0.2 mm are required and the presence of fines should be avoided.