

PRISPEVEK K SEPARIRANJU VULFENITA

Franc Gregorač

S 3 slikami

V svinčeno cinkovih rudiščih metasomatskega tipa često najdemo poleg ostalih sekundarnih svinčenih mineralov tudi mineral vulfenit (PbMoO_4). Na svetu je poznanih nekaj nahajališč, kjer nastopa vulfenit v takih količinah, da ga lahko več ali manj ekonomsko izkoriščajo kot molibdenovo rudo. Vendar so vsa ta nahajališča vulfenita majhna in v svetovni produkciji molibdenove rude prav nič ne pomenijo. Običajno ga pridobivajo kot stranski produkt pri pridobivanju svičeno cinkove rude. Pomembnejšo vlogo so imela ta rudišča v času druge svetovne vojne. Po koncu vojne pa se je njihova pomembnost zmanjšala in so večinoma prenehala z delom. Večino molibdena namreč pridobivajo iz rude molibdenita, z največjim rudnikom Climax (USA) na čelu. Skoraj vso ostalo količino pa kot stranski produkt pri pridobivanju bakrene rude.

V Jugoslaviji poznamo dve nahajališči molibdenove rude, ki prihajata v poštev za izkoriščanje. Prvo nahajališče je v Mačkatici pri Surdulici, v jugovzhodni Srbiji, kjer je molibden v obliki molibdenita (MoS_2); drugo nahajališče je v Mežici, kjer je v obliki vulfenita. Molibdenove rude v Mačkatici zaenkrat ne izkoriščajo zaradi prenizkega odstotka molibdena. Trenutno izkoriščamo molibdenovo rudo samo v Mežici in še tu samo od časa do časa, kot stranski produkt pri odkopavanju Pb-Zn rude.

Nastanek vulfenita v alpskih rudiščih, kot sta Mežica in Bleiberg, ni razjasnjen. Mnenja vodilnih geologov so si diametralno nasprotna. V mežiškem rudniku najdemo vulfenit skoraj v vseh delih rudišča, vendar je v ekonomskih količinah samo v višjih obzorjih (Helena, Igerčevo). V splošnem količina vulfenita z globino rudišča pada. Najdemo ga na mestih, kjer se je lahko izvršila oksidacija, torej v razpokah in na mestih, kjer je hribina močno porušena. Tam ga najdemo v obliki večjih ali manjših kristalov, ali v obliki tankih prilepkov, oziroma kot oprh na apnencu. Njegova barva je značilna. Nekoliko se spreminja z globino rudišča. V višjih obzorjih je lepe rumene barve, ki prehaja preko rdeč-kastorjave barve v zelenkasto v nižjih obzorjih.

S pridobivanjem vulfenitne rude v Mežici so pričeli že v letu 1878, vendar imamo statistične podatke šele od leta 1902. Toda tudi po tem času imamo samo podatke o proizvodnji koncentrata; popolne podatke o proizvodnji rude in koncentrata imamo šele od l. 1941.

Načini separiranja

Najenostavnejši način separiranja je ročno odbiranje vulfenita, kar se lahko vrši že v jami pri odkopavanju in ročno separiranje po načinu delovanja ločilnih strojev. Takšen način pa je možen samo v bogatih nahajališčih. Tako so pridobivali vulfenitni koncentrat tudi v Mežici. Pridobljeni koncentradi so bili izredno kvalitetni, saj so vsebovali v letih 1933—1940 povprečno 22,18 % Mo. Nekaj let pred vojno so postopek predelave mehanizirali. Zgradili so majhno gravitacijsko separacijo.

Zaradi velikih potreb po molibdenu so Nemci po zasedbi Mežice začeli z večjo proizvodnjo vulfenitne rude. Predelovali so tudi stare halde, ki so vsebovale vulfenit. V l. 1941 in 1942 je ruda vsebovala še preko 1 % Mo, z vedno večjo predelavo pa je odstotek Mo v rudi padel pod 1 % (0,67 % Mo). Vzporedno s tem se je znižal tudi odstotek Mo v koncentratu. Povprečno je koncentrat vseboval v l. 1941—1945 15,95 % Mo.

Kjer ročno odbiranje vulfenita ne pride v poštev, je najenostavnejši način gravitacijsko separiranje z ločilnimi stroji in tresalnimi mizami. Ta način je možen samo do nekega najnižjega odstotka Mo v rudi (meja je približno 0,40 % Mo). Odvisen je tudi od načina nastopanja oziroma velikosti vulfenitnih zrn v rudi. Pod tem odstotkom je gravitacijsko separiranje skoraj izključeno, zlasti če vulfenit nastopa v obliki prilepkov na apnencu. Ker je vulfenit izredno krhek, moramo rudo drobiti zelo previdno, da se izognemo tvorjenju mulja in s tem zmanjšamo izgube pri separiranju.

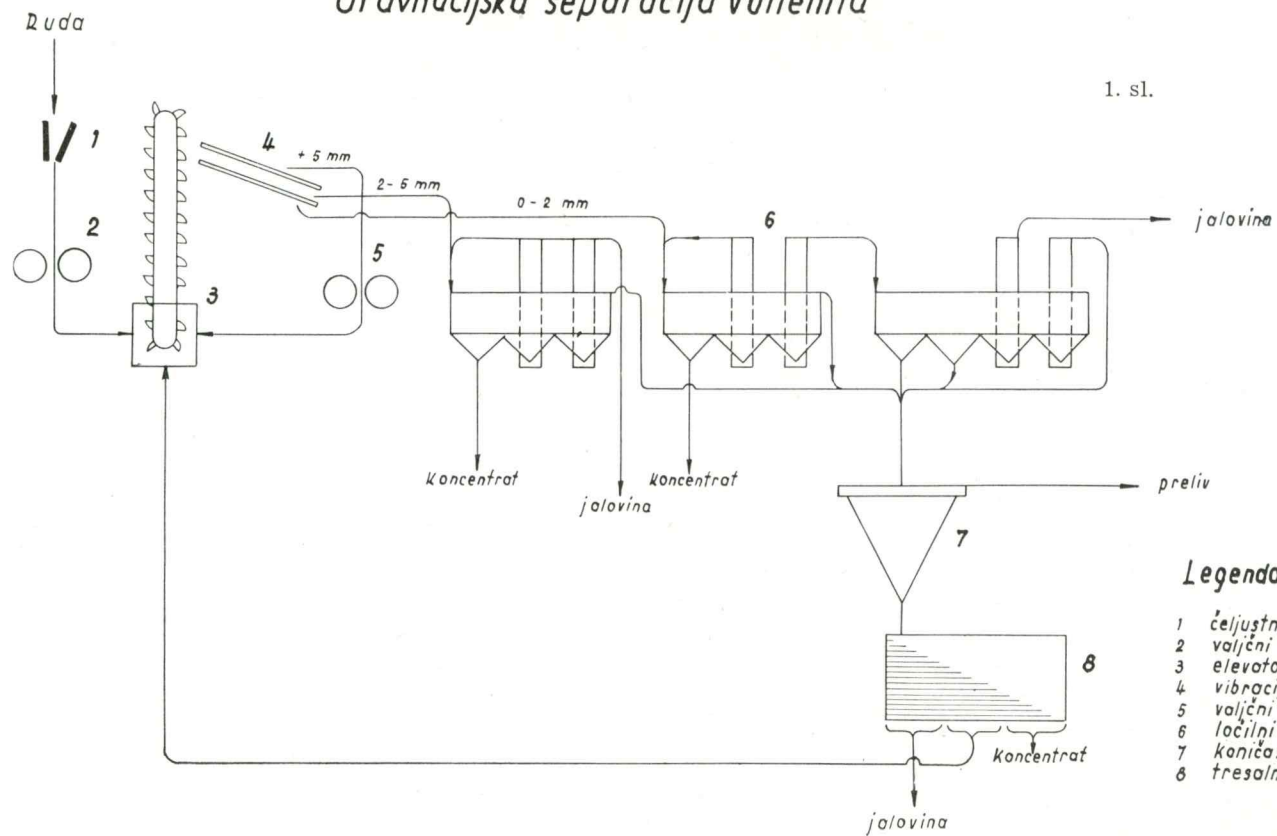
Prvotna gravitacijska separacija v Mežici je prestala nekaj sprememb. Po shemi, ki je tu podana in ki je prav primerna za separiranje vulfenita, se je vršilo separiranje v letih do 1953. leta. Ruda, katero so tedaj predelovali, je vsebovala še preko 0,40 % Mo, pridobljeni koncentri pa so vsebovali 12—15 % Mo. Separacija je delala z 62—82 % izkoristkom.

S povečanjem predelave rude in siromašenjem nahajališč vulfenita je odstotek Mo v rudi stalno padal. V l. 1953 je padel na 0,25 % Mo, v naslednjih 2 letih na 0,185 % Mo in v l. 1956 celo na 0,148 % Mo. Istovčasno s padanjem količine Mo v rudi pa se je relativno večala količina Pb. Poleg vulfenita nastopa v rudi tudi večja ali manjša količina galenita in cerusita. Zato sem v letih 1952 in 1953 preštudiral možnost flotiranja vulfenita.

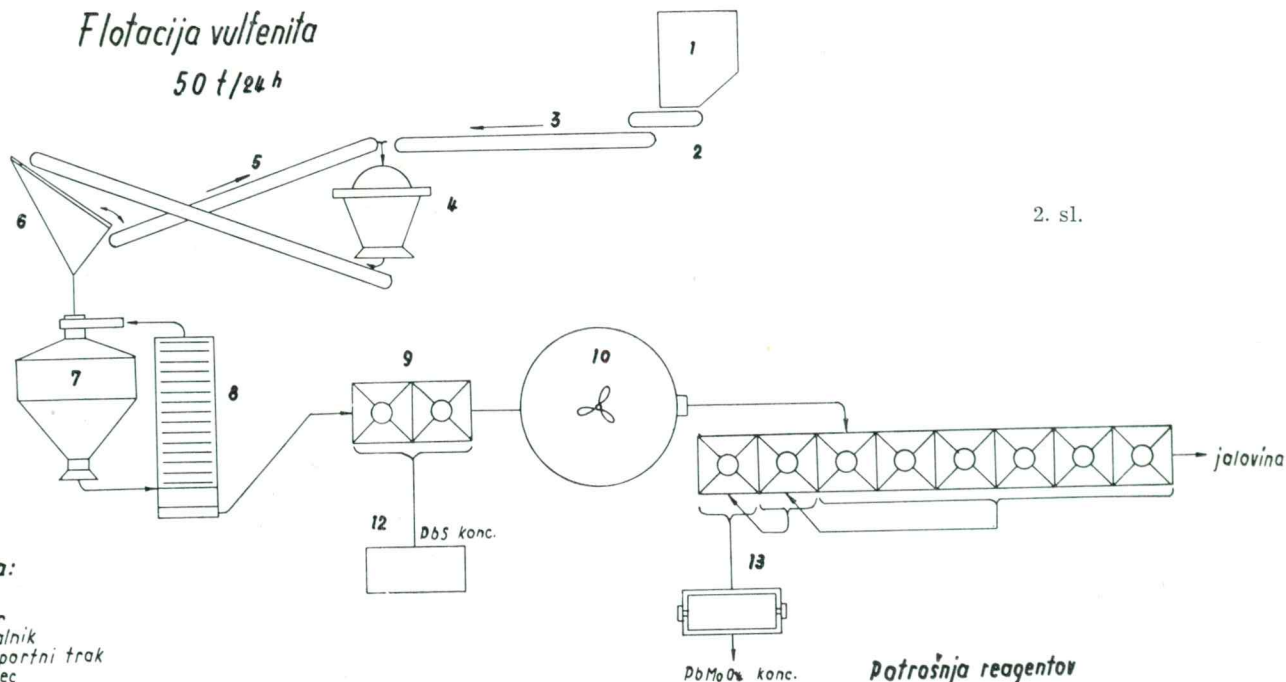
O flotaciji vulfenita ni bilo tedaj v literaturi še nobenih podatkov. Taggart omenja, da se da vulfenit flotirati enako kot vanadinit s sulfidiranjem. Za vanadinit pa je kasneje Fleming ugotovil, da ga vsak dodatek sulfida potlači. V splošnem navaja literatura, da se vulfenit težko sulfidira. Naši laboratorijski poizkusi in nadaljnja praksa so pokazali, da se vulfenit enkrat bolj, drugič pa manj lahko sulfidira. Vendar je mogoče dobiti s flotiranjem prav lepe rezultate. Z ozirom na nastopanje rude je včasih edino možen način separiranja — flotiranje. Ravno tako kot pri gravitacijskem separiranju je tudi tu potrebno zelo previdno mletje. Mrtvo mletje samo povečuje izgube v jalovini.

Gravitacijska separacija vulfenita

1. sl.



Flotacija vulfenita 50 t/24 h



2. sl.

Legenda:

- 1 bunker
- 2 podajalnik
- 3 transportni trak
- 4 drobilec
- 5 transportni trakovi
- 6 vibracijsko sito
- 7 kroglični mlin
- 8 klasifikator
- 9 flot. celice 0,6 m³
- 10 agitator, 6 m³
- 11 flot. celice
- 12 used. bazen
- 13 sušilni stroj

Potrošnja reagentov

D6S flot.
1000 gr/t vodno steklo
54 gr/t aeroflot V 25
50 gr/t ksantol

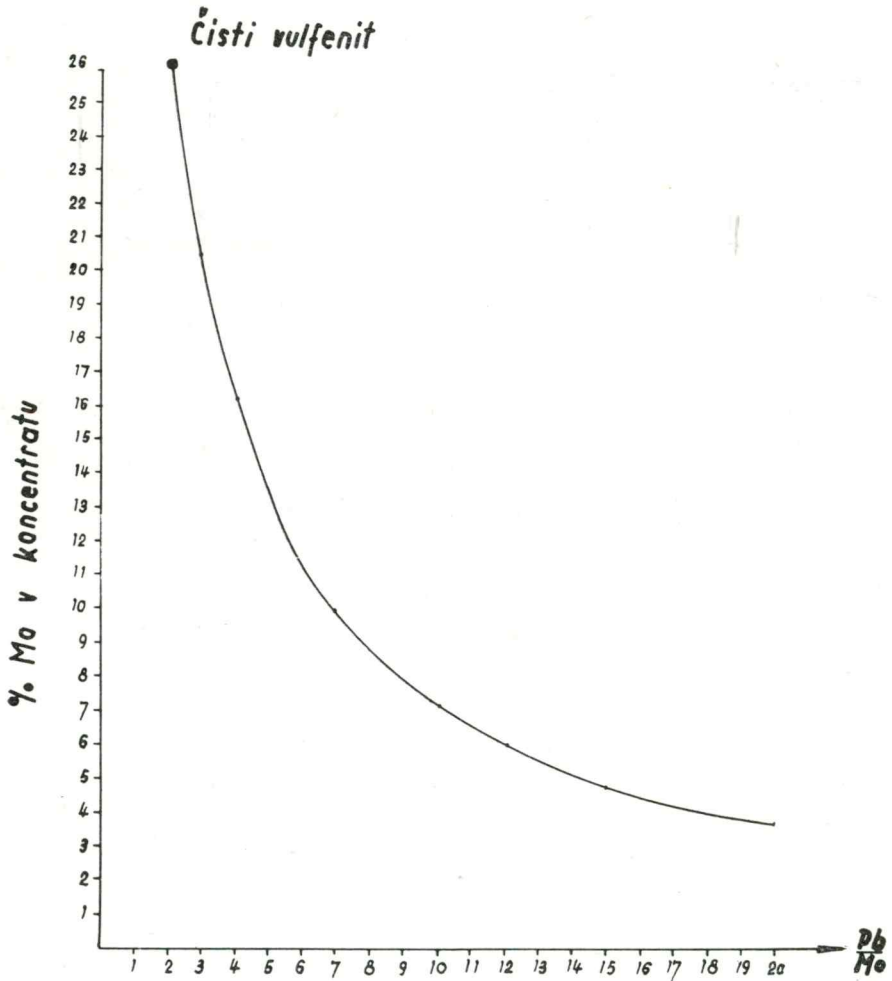
Pb MoO₄ flot.
260 gr/t vodno steklo
320 gr/t Na - sulfid
60 gr/t ksantol
110 gr/t aeroflot U 25

Kvaliteta koncentrata

Kot sem omenil, nastopa v rudi poleg vulfenita tudi večja ali manjša količina galenita in cerusita. Količina teh dveh mineralov v rudi pa vpliva na kvaliteto vulfenitnega koncentrata. Pri tem vlada popolnoma določena zakonitost.

Krivulja na 3. sliki predstavlja odstotek Mo v koncentratu pri različnih količinah galenita in cerusita v rudi, ki jo separiramo.

Na ordinati imamo označene odstotke Mo v koncentratu, na abscisi pa kvocient odstotkov $\frac{\text{Pb}}{\text{Mo}}$ v rudi. Ta kvocient nam pove kolikokrat več je v rudi Pb kot Mo.



3. sl.

Čist vulfenit vsebuje 26,10 % Mo in 56,40 % Pb, torej je razmerje Mo : Pb = 1 : 2,16. Z naraščanjem količine Pb v rudi pa koncentracija Mo v koncentratu pada. Padanje je v začetku zelo hitro, nato pa vedno počasnejše. Tako bi vulfenitni koncentrat pri razmerju Mo : Pb = 1 : 5 vseboval že samo 13,40 % Mo in pri razmerju Mo : Pb = 1 : 10 samo še 7,20 % Mo. Pri še večjem razmerju pa doseže koncentrat že tako nizke vrednosti, da ne pride več v poštev za nadaljnjo predelavo v kalcijev molibdat.

Krivulja predstavlja idealni primer, t. j. da je koncentrat popolnoma čist, da vsebuje samo cerusit in vulfenit, brez kakršnihkoli primesi morebitnih drugih mineralov in jalovine. V primeru prisotnosti galenita ni nobene bistvene spremembe krivulje, tako da velja tudi v tem primeru. Velja tudi za oba načina separiranja — gravitacijskega in flotacijskega.

Dejansko pa nastopajo v praksi odstopanja od krivulje in to iz naslednjih vzrokov:

1. Noben način separiranja ni popoln in je v koncentratu vedno nekaj jalovine ali drugih kovinskih mineralov, kar znižuje odstotek Mo v koncentratih, kot bi ga sicer dobili po krivulji pri določenem razmerju Mo : Pb.

2. Za ugotovitev krivulje sem predvidel, da je ves Pb vezan v cerusit in vulfenit in da oba minerala pridobimo v koncentrat z istim izkoristkom. Pri flotiranju vulfenitne rude pa ugotavljamo, da prisotna minerala galenit in cerusit hitreje flotirata kot vulfenit, torej z večjim izkoristkom. Posledica je nižja koncentracija Mo v koncentratu. Isto so ugotovili tudi v rudniku Bleiberg.

3. V primeru, da ruda vsebuje galenit, lahko tega pri separiranju na tresalnih mizah vsaj delno odstranimo ali pa v primeru flotiranja odflotiramo pred flotacijo vulfenita. Tako izpremenimo razmerje Mo : Pb in dobimo vulfenitni koncentrat z višjim odstotkom Mo, kot bi ga dobili s separiranjem na ločilnih strojih, oziroma s kolektivnim flotiranjem galenita, cerusita in vulfenita.

Zaključek

Pridobljeni vulfenitni koncentrat predelajo nadalje v kalcijev molibdat, ki služi za izdelovanje legiranih jekel z nizkim odstotkom Mo. Kalcijev molibdat mora normalno vsebovati 40-45 % Mo. Tako kvaliteto pa dosežemo lahko samo s kvalitetnim koncentratom, in sicer s koncentratom, ki ima preko 10 % Mo. Ta zahteva nam že tudi določa, kakšno sme biti razmerje Mo : Pb v rudi. Rentabilnost predelave pa postavlja še drugo zahtevo in določa najnižji odstotek Mo v rudi. Pri študiju strukture stroškov in sedanjih pogojev dela v rudniku Mežica smo ugotovili, da bi za rentabilnost predelave ruda morala vsebovati najmanj 0,50 %. Razen tega bi pa bilo potrebno modernizirati tudi predelavo koncentrata v kalcijev molibdat.

LITERATURA

- Taggart, 1950, Handbook of mineral dressing, New York.
Fleming, 1953, Effects of soluble sulphide in the flotation of secondary lead minerals. Recent developments in mineral dressing, Symposium, London.
Enzfelder, 1955, Die Aufbereitung Bleibergener Erze, Zeitschrift für Erzbergbau und Metallhüttenwesen. (Internationaler Kongres für Erzverarbeitung.)

Errata

stran Page	vrsta Line	namesto Instead of	pravilno Correctly
2	2	Survey	Survey
9	33	tektonika	tektonika.
9	40	numulitic	nummulitic
10	1	numu-	nummu-

Zamenjaj pojasnili k 2. in 3. sl. na III. tab. v članku M. Drovenika.
On Plate III in M. Drovenik's paper the text to Fig. 2 belongs to Fig. 3
and vice versa.

20	3	doritov	dioritov
29	16	Cu	CuO
30	9	as	is
32	1	S, S, S	S ₁ , S ₂ , S ₃
36	10	Harpe, C.	Harpe, Ph.
36	11	Borda a Dax.	Borda, IV, Dax.
40	7	odpornemu materialu	odpornega materiala
54	21	analysis	analyses
54	35	(1913, 235)	(1914, 235)
55	14	minerat	mineral
57	6	elementarni,	elementarni
61	17	erschert	erschwert
76	37	sings	signs
78	7	reinfall	rainfall
78	36	arebut	area but
78	47	vearing	bearing
87	19	zur Vergleichen	zum Vergleichen
91	49	Mimikriri	Mimikiri
110	12	dolomite	dolomitne
121	12	4.345.—	14.345.—
131	30	keratorif	keratofir
145	Suma % a) 7	99,73	99,82
145	Suma % b) 2	100,2	100,02
156	% SiO ₂ a) 1	47,3	47,34
156	% CO ₂ a) 1	015	0,15
156	% CO ₂ brez H ₂ O a) 3	0,10	0,15
156	Suma % a) 6	100,72	100,73
158	Suma b) 2	100,03	100,02
158	Suma b) 4	99,88	99,98
158	Pojasnilo k analizi 5	veliki vrh	Veliki vrh
158	Pojasnilo k analizi 5	OL-8	CL—8
161	10	Al ₂ O	Al ₂ O ₃
162	29	zoizite	zoisite
168	24	stiliolitski	stilolitski
169	10	na vsebuje	ne vsebuje
176	13	more or less	higher or lower
185	25	vsebuje	vsebujejo
217	8	njeni razkrojeni	njihovi razkrojeni
228	24	različ.ke	različke
256	10	thichness	thickness
256	13	caused of	caused by
256	38	frequent	frequently
257	16	öoids	oöids
259	1	those	that