

Jerzy KOWALCZYK*

Lucyna MADEJSKA*

Czesław MAZANEK*

WYKORZYSTANIE KRAJOWEJ BAZY SUROWCOWEJ DLA OTRZYMYWANIA ZWIĄZKÓW CYRKONU

Przedstawiono zastosowania związków cyrkonu we współczesnej technice. Podano charakterystykę koncentratu cyrkonowego otrzymanego z krajowych surowców wtórnych oraz opracowaną technologię jego przeróbki na węglan cyrkonu.

1. Związki cyrkonu, ich zastosowanie i znaczenie w nowoczesnej technice i technologii

Związki cyrkonu znajdują obecnie znaczące miejsce w wielu technologiach. Jednym z powodów tej pozycji jest ich bardzo niska toksyczność lub wręcz nietoksyczność w porównaniu ze związkami, które zostały przez nie zastąpione. Z powodu niewielkiego oddziaływania na środowisko, większość związków cyrkonu została sklasyfikowana jako "bezpieczna dla ekosfery". Na rysunku 1 pokazano niektóre możliwości zastosowań związków cyrkonu w różnych gałęziach przemysłu.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad wykorzystaniem krajowego koncentratu cyrkonowego do produkcji węglanu cyrkonu.

2. Surowce i produkcja związków cyrkonu

Głównymi surowcami do produkcji związków cyrkonu na świecie są koncentraty cyrkonowe uzyskiwane z piasków (główny składnik to krzemian cyrkonu) oraz baddeleit (dwutlenek cyrkonu) [Farnworth, 1981]. Proces przeróbki koncentratów cyrkonowych polega na stapianiu koncentratu z fluorkami, alkaliami lub sodą i rozpuszczaniu produktu stapiania w silnych kwasach. Po oczyszczaniu roztworów otrzymuje się wodorotlenki przerabiane później na tlenki lub węglan cyrkonu, z którego otrzymuje się sole i związki organiczne [Nechamkin, 1979].

* Inst. I-S, Politechnika Wrocławska. WROCŁAW, Wybórze Wyspiańskiego 27

** Instytut Chemii, Politechnika Krakowska. KRAKÓW,

	Tlenki cyrkonu										Związki chemiczne cyrkonu									
	do ogniotrwałych	do wyrobów jubilerskich	do elektroniki	do ceramiki spec.	trącojonyt	węglowod. i olejny	elektroizolacyjny	ICM/COD	złoty	złoty	WPO ₂ /HfO ₂	WPO ₂ /SiO ₂	WPO ₂ /Al ₂ O ₃	WPO ₂ /SiO ₂	WPO ₂ /SiO ₂	WPO ₂ /SiO ₂	WPO ₂ /SiO ₂	WPO ₂ /SiO ₂	WPO ₂ /SiO ₂	WPO ₂ /SiO ₂
Ceramika kolorowa																				
Wyroby jubilerskie																				
Elektroceramika																				
Ceramika specjalna																				
Kataliza																				
Społwa inert.																				
Ostony termiczne																				
Farby, lakiery																				
Wyroby papiernicze																				
Farby drukarskie																				
Wymiana jonowa																				
Ostony pigmentowe																				
Wyroby skórzane																				
Cement i wiert.																				
Masy plastyczne																				
Obrobka metali																				
Społwa odlewnicze																				
Kleje, lepiszcza																				
Wyroby włókiennicze																				
Fotografia																				
Kosmetyki																				
Materiały ogniotrwałe																				
Światłowodowy																				

Rys.1. Zastosowania związków cyrkonu.

Fig.1. Zirconium compounds applications

3. Krajowa baza surowcowa związków cyrkonu

Zapotrzebowanie Polski na cyrkon (krzemian cyrkonu) szacowane jest na 5 - 8 tys. Mg rocznie [Kowalczyk, 1990]. Zapotrzebowanie to pokrywane jest tylko częściowo poprzez import z Australii (bardzo czysty koncentrat cyrkonu) i niekiedy z ZSRR (niskiej jakości). Główne kierunki wykorzystania to materiały ogniotrwałe, zasypki formierskie, materiały formierskie, zmetniacz do emalii i w niewielkim stopniu ceramika. Ostatnio wzrosło zapotrzebowanie na powłoki z tlenku cyrkonu stabilizowane ziemiami rzadkimi i na węglan cyrkonu. Źródła surowcowe (w Polsce) możemy umownie podzielić na: zidentyfikowane i niezidentyfikowane. Zidentyfikowane, to:

Złóża okruchowe w strefie Półd. Bałtyku w rejonie ławic Odrzańskiej i Słupskiej, a także Wiślanej. Dane z rozpoznania geologicznego wykazują, że w rejonie ławic Odrzańskiej i Słupskiej w 6-ciu zbadanych obszarach można spodziewać się 80 tys. Mg cyrkonu, rutylu i monacytu. Badania laboratoryjne i technologiczne w Politechnice Śląskiej i Wrocławskiej [Łuszczkiewicz, 1990] stwierdziły możliwość otrzymywania wysokojakościowych koncentratów, a POLTEGOR wykonał ostatnio projekt

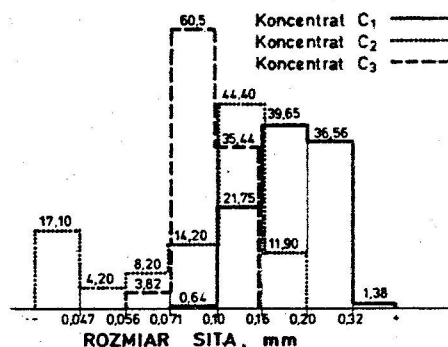
instalacji pozyskującej minerały ciężkie [Łuszczkiewicz, 1988; Łuszczkiewicz, 1987; Łuszczkiewicz, 1990].

Złóża okruchowe w rejonie Dolnego Śląska są związane głównie z eksploatacją kruszyw naturalnych - żwirów. Wykazano, że spośród około 80 złóż okruchowych na Dolnym Śląsku eksploatowanych jest około 40, z tego 11 może być źródłem minerałów ciężkich o znaczeniu gospodarczym. Minerały ciężkie koncentrują się w najdrobniejszym materiale ze złóża i przechodzą do odpadów po przeróbce mechanicznej. Oszacowano, że w składowiskach odpadów (stawach) zdeponowane jest około 10 tys. Mg cyrkonu, a w wytypowanych 11 zakładach można pozyskać z rocznej produkcji kruszyw około 700 Mg minerałów ciężkich [Łuszczkiewicz, 1990; Kowalczyk, 1990].

Należy w tym miejscu zaznaczyć, że zarówno w piaskach morskich, jak i w złóżach rozsypanych Dolnego Śląska głównym składnikiem minerałów ciężkich są granaty (głównie almandyn), i obok cyrkonu zawierają istotne ilości rutylu, monacytu i ilmenitu.

4. Charakterystyka krajowych koncentratów cyrkonowych

Badaniom poddano materiał pochodzący z rozdziału koncentratu minerałów ciężkich, uzyskanego w wyniku półtechnicznej próby w Proszkowicach [Łuszczkiewicz, 1987; Łuszczkiewicz, 1990; Kowalczyk, 1990]. Produkty oznaczone: cyrkon I, cyrkon II i cyrkon III poddano analizie chemicznej i wyniki zestawiono w tabeli 1. Wykonano badania granulometryczne koncentratów cyrkonowych i wyniki pomiarów przedstawiono na rysunku 2. Skład fazowy koncentratów charakteryzowano wykonując analizę rentgenograficzną aparatem TUR M 62 z lampą Cu. Wszystkie koncentraty, oprócz cyrkonu, zawierają domieszki ilmenitu, rutylu, SiO_2 , Al_2O_3 oraz monacyt.



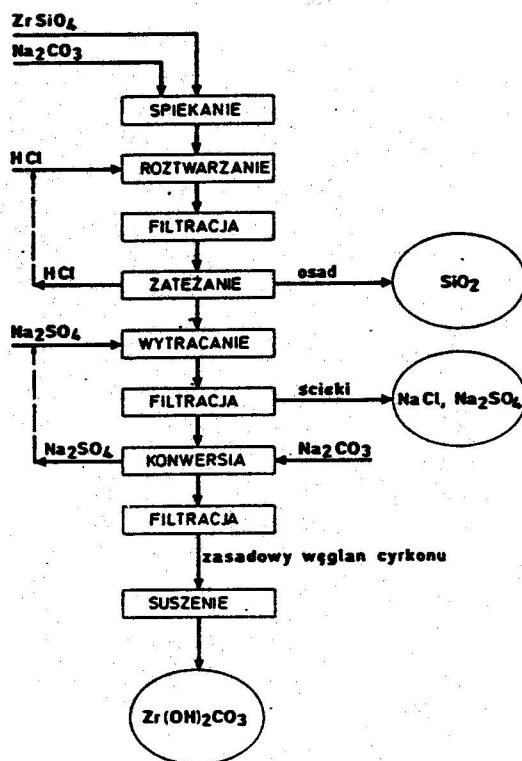
Rys. 2
Skład ziarnowy koncentratów cyrkonowych: C1-Ławica Odrzańska, C2-Proszkowice (próbka III), C3-australijski.

Fig. 2
Sieve analysis results of zirconium concentrates: C1-Odra bank, C2-Proszkowice (sample III), C3-Australian.

Tabela 1

Skład (%) chemiczny koncentratów cyrkonowych.

Składnik %	Koncentrat		
	I	II	III
ZrO ₂	52,8	58,3	62,4
TiO ₂	0,8	0,6	0,5
FeO	1,4	0,9	0,7
Ln ₂ O ₃	0,3	0,4	0,4
ThO ₂	0,02	0,03	0,03



Rys. 3. Schemat procesu otrzymywania zasadowego węglanu cyrkonu.

Fig. 3. Block diagram of basic zirconium carbonate production.

5. Związki cyrkonu wytwarzane na bazie surowców krajowych

Do roli krajowego producenta związków cyrkonu przygotowywały się Zakłady Odczynników Chemicznych w Lublinie, bazując na rezultatach

krajowych prac badawczych, dotyczących przetwarzania mączki cyrkonowej [Hubicki, 1988; Hubicki, 1987; Kozera, 1978; Hubicki, 1988a]. Metoda ta opiera się na stapianiu koncentratu cyrkonowego w wannach szklarskich z alkaliami, następnie przetworzenia stopu w ZrO_2 lub inne związki cyrkonu. W szczególności opracowane zostały różne warianty oczyszczania siarczanu cyrkonu, m.in. na kationitach [Hubicki, 1987]. Do uruchomienia ciągłej produkcji jednak nie doszło. Rozpoczęto w 1990r, bazując pierwotnie na surowcu australijskim, przetwarzanie koncentratu cyrkonowego w Zakładzie Doświadczalnym Politechniki Wrocławskiej "Hydromet" w Kowarach stosując inny sposób operacji wstępnej: granulowanie koncentratu z sodą połączone z termicznym rozkładem krzemianu cyrkonu w piecu obrotowym i następnie trawienie otrzymanego spieku w HCl i dalszą obróbkę chemiczną. Sprawdzona w skali laboratoryjnej przez autorów metoda została następnie wdrożona. Technologię tą zastosowano do przetworzenia koncentratu cyrkonowego III otrzymanego w półtechnicznej próbie rozdziału koncentratu grawitacyjnego z Proszkowic. Schemat przeprowadzonych operacji technologicznych został przedstawiony na rysunku 3. Produktem jest zasadowy węglan cyrkonu o czystości powyżej 99,5%.

Węglan cyrkonu jest podstawowym surowcem dla otrzymywania większości stosowanych związków cyrkonu. Kontynuowanie produkcji związków cyrkonu miałoby znaczenie dla unowocześnienia szeregu stosowanych w Polsce technologii.

6. Literatura

- Farnworth F., Jones S.L., McAlpine I., (1981), *Speciality Inorganic Chemicals*, pod red. R.Thompsona, London, The Royal Society of Chemistry.
- Hubicki Z., (1987), *Przemysł Chemiczny*, 66/6, 290.
- Hubicki Z., (1988), *Przemysł Chemiczny*, 67/11, 515.
- Hubicki Z., (1988), *Chemia Stosowana*, 32, 3-4, 493.
- Kowalczyk J., Mazanek Cz., (1990), *Fizykchem.Probl.Min.*, 23, 59-70.
- Kozera F., (1987), *Praca doktorska*, Gdańsk, Politechnika Gdańska.
- Łuszczkiewicz A., (1987), *Fizykchem.Probl.Min.*, 19, 309-319.
- Łuszczkiewicz A., Kurzyca M., Steihoff J., Świerkot-Kopała J., (1988), *Przegląd Górniczy*, nr 10, s. 12-18.
- Łuszczkiewicz A., Mazanek Cz., (1990), *Fizykchem.Probl.Min.*, 23, 41-58.
- Nechamkin L.G., (1979), *Metallurgija cirkonijska i gafnija*, Moskwa, Izd. Metallurgija.

Abstract

Kowalczyk J., Madejska L., Mazanek Cz., 1991. Application of the polish zirconium resources for zirconium compounds production, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 24, 211-216 (polish text).

The role of zirconium compounds in todays life is shown. Characteristics of Polish zirconium concentrates as well as technology applied for the production of zirconium carbonate are given.