

Andrzej ŁUSZCZKIEWICZ

Instytut Górnictwa
Politechnika Wrocławska

FLOTACJA CYRKONU Z PÓŁPRODUKTÓW WZBOGACANIA PIASKÓW

Zbadano flotację cyrkonu z półproduktów przeróbki piasków, w których skoncentrował się cyrkon. Jedna z próbek pochodziła z przeróbki piasku lądowego, druga z piasku morskiego. Stwierdzono, że najkorzystniejsze rezultaty otrzymuje się stosując kolektor typu kwasu tłuszczowego nasyczonego, krótki czas agitacji w środowisku alkalicznym i temperaturze ok. 90°C i flotację w pH = 2. Otrzymano kwalifikowane koncentraty cyrkonowe z wysokim uzyskiem rzędu 85-90 %. Na podstawie wyników badań laboratoryjnych zaproponowano schemat technologiczny flotacji.

1. Wstęp

Surowce cyrkonowe są wykorzystywane w odlewnictwie, przemyśle materiałów ogniotrwałych i ceramicznym oraz w przemyśle chemicznym i metalurgii. Polska w całości pokrywa potrzeby na te surowce importem, głównie z Australii.

Podstawowym surowcem cyrkonononośnym jest krzemian cyrkonu czyli minerał cyrkonu, dostępny na rynkach w postaci koncentratu zawierającego 90-99 % tego minerału.

Cyrkon jest minerałem dość pospolitym w skorupie ziemskiej, głównie jako składnik akcesoryczny w skałach magmowych, metamorficznych i osadowych [1]. Chemiczna odporność cyrkonu powoduje, że minerał ten przechodzi do zwietrzeliny a z niej do osadów mechanicznych, głównie do piasków, gdzie często się koncentruje.

Na terenie naszego kraju obserwuje się koncentracje cyrkonu o charakterze złożowym. Interesujące w tym względzie są niektóre złoża okrucowe a szczególnie złoża piasków morskich zalegające na dnie Bałtyku w rejonach płycizn (ławic) znajdujących się na obszarze tzw. Polskiej Strefy Ekonomicznej.

Od kilku lat w Politechnice Wrocławskiej prowadzimy badania nad wykorzystaniem niektórych złóż okrucowych jako potencjalnych źródeł surowców ilmenitowych, cyrkonowych i rutylowych [2, 3, 4]. W opracowy-

wanej przez nas technologii wydzielania i rozdzielania koncentratów minerałów ciężkich z piasków, otrzymuje się półprodukty posiadające podwyższoną zawartość cyrkonu [5].

Celem tej pracy jest zaproponowanie technologii otrzymywania metodą flotacji kwalifikowanych koncentratów cyrkonowych z materiału stanowiącego jeden z półproduktów w opracowywanej technologii przeróbki piasków.

Nadawą do badań flotacyjnych były frakcje niemagnetyczne wydzielone z koncentratów minerałów ciężkich. Koncentraty te otrzymano metodami grawitacyjnymi z dwóch różnych próbek piasków. Próbką pierwszą wydzielona została z piasku lądowego pochodzącego z jednego ze złóż okruszowych na Dolnym Śląsku, próbkę drugą wydzielono z piasku morskiego z Ławicy Odrzanej. Charakterystykę obu nadaw flotacyjnych podano w tabeli 1.

Tabela 1

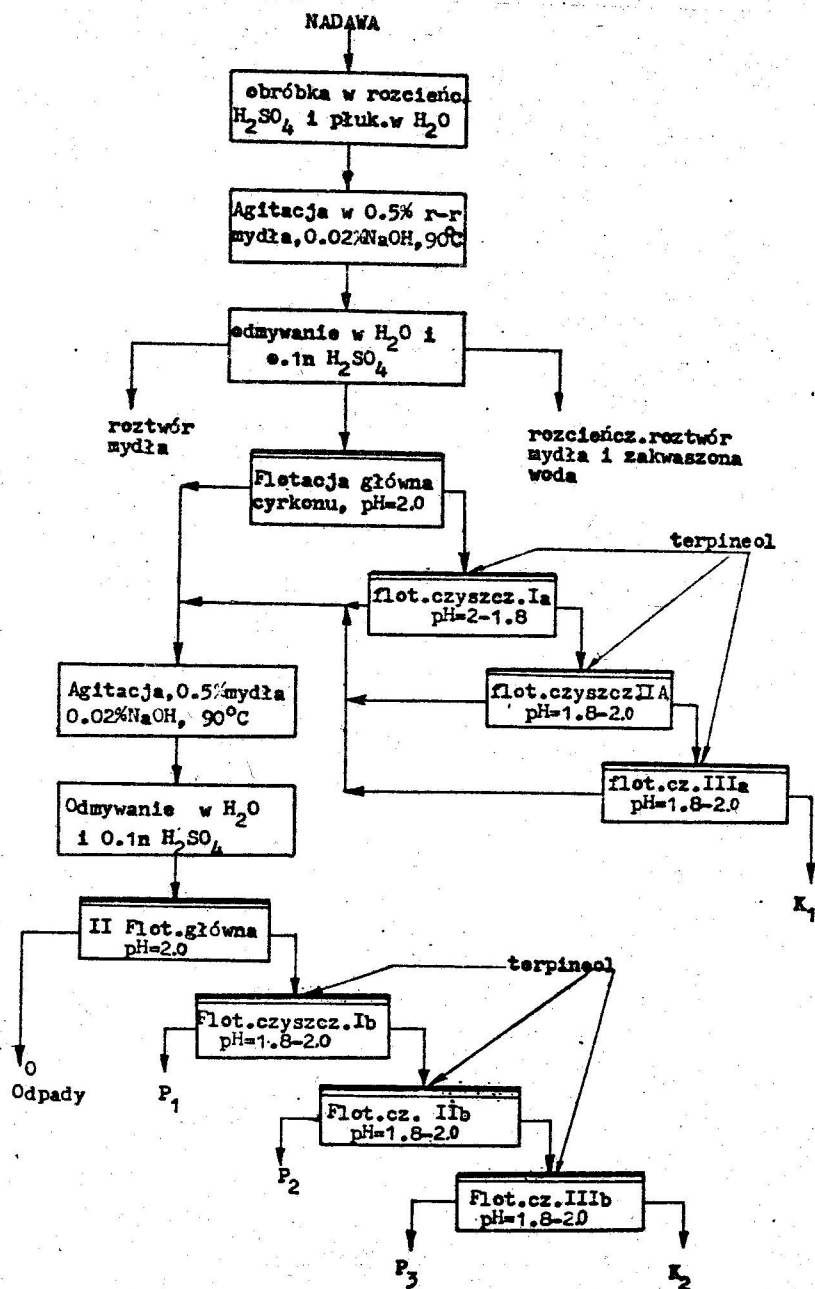
Charakterystyka nadawy do badań flotacyjnych

	Próbka Nr 1 (z piasku lądowego)	Próbka Nr 2 (z piasku morskiego)
Zawartość, %		
- ZrO_2	30,4	36,3
po przeliczeniu, $ZrSiO_4$	45,3	54,0
- TiO_2 (rutyl)	41,0	28,0
- Fe	0,5	0,4
Skład ziarnowy, %		
+ 0,15 mm	1,8	2,2
- 0,15 + 0,10 mm	29,6	49,9
- 0,10 + 0,075 mm	51,0	42,7
- 0,075 mm	17,6	5,2

Testy flotacyjne wykonano według własnej procedury opracowanej na podstawie metody znanej z literatury i opisanej w monografiach Mitrofanova [6] i Polkina [7]. Schemat wykonanych doświadczeń laboratoryjnych pokazano na rys. 1.

2. Omówienie wyników badań wstępnych

Celem pierwszej serii doświadczeń flotacyjnych był dobór typu zbieracza. Z danych literaturowych wynika, że dobrymi kolektorami są kwasy tłuszczowe nasycone i nienasycone. W związku z tym wybrano dwa



Rys. 1. Szczegółowy schemat doświadczeń laboratoryjnych

typy zbieraczy; oleinian sodu i stearynian sodu. Pierwszy z nich jest solą kwasu tłuszczowego nienasyconego, drugi - nasyconego. W doświadczeniach stwierdzono, że przy użyciu obu odczynników można otrzymać wysokojakościowe (kwalifikowane) koncentraty. Stearynian jednakże oznacza się lepszą selektywnością, pozwalając otrzymać wyższe o 10 % zawartości $ZrSiO_4$ w koncentracie w porównaniu z koncentratem otrzymanym przy użyciu oleinianu. Oba koncentraty otrzymano z 90 % uzyskiem cyrkonu w koncentracie.

Tabela 2

Wyniki flotacji cyrkonu wg schematu jak na rys. 1
próbka 1, 5 min. agitacji ze stearynianem sodu

Lp.	Prod.	γ %	$\Sigma \gamma$ %	$ZrSiO_4$ %	$\Sigma ZrSiO_4$ %	$\Sigma \epsilon ZrSiO_4$ %
1.	K1	21,25	21,25	96,48	96,48	47,47
2.	K2	17,21	38,46	87,94	92,66	82,51
3.	P2	6,38	44,84	38,69	84,98	88,23
4.	P1	19,73	64,57	17,83	64,46	96,37
5.	O	35,43	100,0	4,42	43,19	100,0
6.	N	100,0		43,19		

Tabela 3

Wyniki doświadczenia wg schematu rys. 1, próbka 2,
5 min agitacji ze stearynianem sodu

Lp.	Prod.	γ %	$\Sigma \gamma$ %	$ZrSiO_4$ %	$\Sigma ZrSiO_4$ %	$\Sigma \epsilon ZrSiO_4$ %
1.	K1	29,32	29,32	97,68	97,68	53,92
2.	K2	15,39	44,71	91,17	95,44	80,34
3.	P3	6,66	51,37	69,86	92,12	89,10
4.	P2	6,52	57,89	28,59	84,97	92,61
5.	P1	15,23	73,12	15,90	70,58	97,17
6.	O	26,88	100,00	5,59	53,11	100,00
7.	N	100,00		53,11		

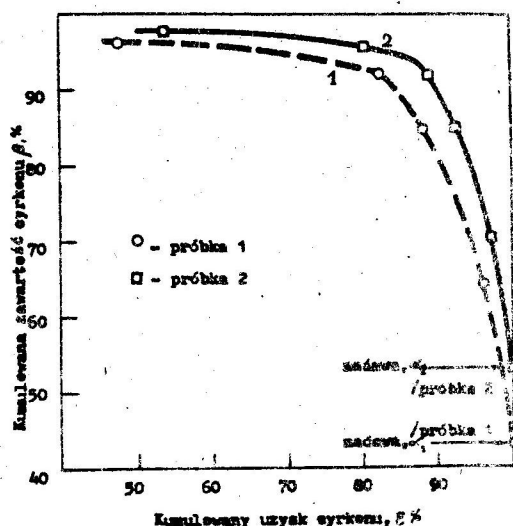
Dalsze eksperymenty prowadzono przy użyciu stearynanu sodu. Zauważono w nich, że czas agitacji nadawy w roztworze zbieracza jest czynnikiem silnie wpływającym na skuteczność procesu. W serii tej zastosowano czasy agitacji 5, 10, 15, 20 i 30 min. Straty cyrkonu w odpadach przy flotacji obu próbek nadawy były najniższe dla najkrótszego z za-

stosowanych czasów agitacji. Równocześnie we wszystkich operacjach flotacji, z których składał się schemat doświadczeń przy zastosowaniu czasu agitacji 5 min. otrzymano najwyższe wskaźniki wzbogacania. Na rys. 2 pokazano te wskaźniki w postaci krzywych wzbogacania w układzie uzysk sumaryczny - zawartość sumaryczna. Bilanse tych flotacji zestawiono w tabeli 2 i 3.

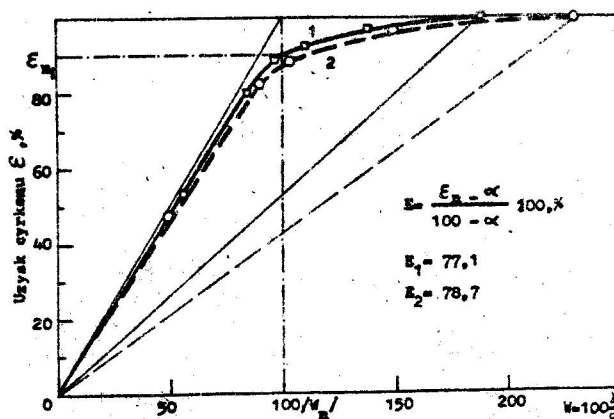
Z przedstawionych na rys. 2 wyników jest widoczne, że przy zawartości cynkonu w koncentracie wynoszącej 90 %, uzysk cynkonu w koncentracie wynosi 85 % (dla próbki 1) i 90 % (dla próbki 2), lub dla zawartości 95 % cynkonu uzysk wynosi odpowiednio 75 % i 85 %.

Porównanie wzbogacalności obu próbek metodą podaną przez Reckeltona i Della [8] wskazuje na ich niemal identyczną flotowalność ocenianą wskaźnikiem skuteczności, E.

Porównania tego dokonano za pomocą krzywych Della na rys. 3.



Rys. 2. Krzywe wzbogacania flotacji obu próbek nadawy



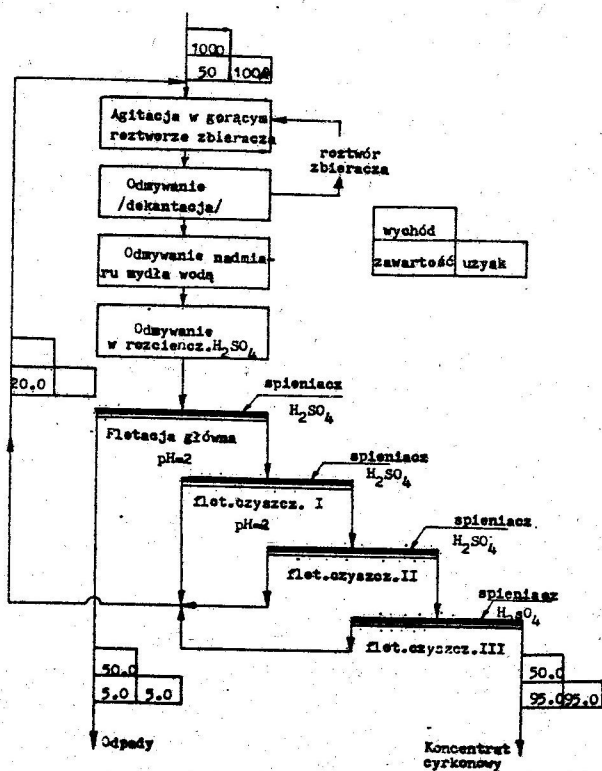
Rys. 3. Krzywe wzbogacania Della według danych jak na rys. 2

W tabeli 4 podano skład chemiczny otrzymanych koncentratów cyrkonowych. Z tabeli tej widać, że otrzymane koncentraty mają podobną charakterystykę jak sprowadzane do kraju surowce cyrkonowe [1].

Tabela 4

Skład chemiczny otrzymanych koncentratów cyrkonowych

Zawartość, %	Koncentrat z próbki 1 (piasek lądowy)	Koncentrat z próbki 2 (piasek morski)
Zr	46,1	47,5
ZrSiO ₄ (wyliczona)	92,7	95,4
ZrO ₂	62,3	64,11
TiO ₂	0,8	0,20
Fe	0,1	0,12
SiO ₂	31,5	32,2
Al ₂ O ₃	1,9	1,4



Rys. 4. Schemat jakościowo-ilościowy proponowanej technologii flotacji cyrkonu

3. Podsumowanie

Wyniki badań wstępnych flotacji cyrkonu wskazują, że najkorzystniejsze rezultaty otrzymuje się przy zastosowaniu kolektora typu kwasu tłuszczowego nasyconego, krótkich czasów agitacji (5 minut), flotacji w silnie kwaśnym środowisku ($\text{pH} = 2$) z dwu lub trzykrotnym czyszczeniem koncentratu. Przy zawartości cyrkonu w koncentracie ok. 95 % osiągnięto uzysk równy ok. 75 % dla próbki 1 i 85 % dla próbki 2. Przy zawartości 90 % cyrkonu uzysk wynosi odpowiednio 85 i 90 % (rys. 2). Zbilansowanie tych wyników w obiegu zamkniętym pozwala na zaproponowanie schematu technologicznego flotacji, co pokazano na rys. 4. Zastosowanie takiej technologii pozwoli otrzymać z wysokim uzyskiem kwalifikowane koncentraty cyrkonowe.

Proponowana technologia jest skuteczna bez względu na rodzaj naddawy. Świadczą o tym próby flotacji wykonane dla dwóch naddaw różniących się pochodzeniem i zawartością cyrkonu, które dały zbliżone rezultaty wzbogacania.

LITERATURA

- [1] Surowce mineralne świata, Wanał, tytan, cyrkon, hafn., Pr. Zbier. pod red. A. Bolewskiego. Wyd. Geol., Warszawa 1982, 277-378.
- [2] Łuszczkiewicz A., Raport Nr I-11/S-148/82 cz. II, Instytut Górnicztwa, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1982.
- [3] Łuszczkiewicz A., Raport Nr I-11/S-174/83, Instytut Górnicztwa, Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1983.
- [4] Łuszczkiewicz A., Raport Nr I-11/S-195/83, Instytut Górnicztwa, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1983.
- [5] Łuszczkiewicz A., Próby wydzielania koncentratów ilmenitu i cyrkonu z piasków morskich Południowego Bałtyku, Fizykochem. Probl. Mineralurgii, Z. Nr 15, 1983, 55-63.
- [6] Mitrofanov S.I., Selektivnaja flotacija., Izd. Nedra, Moskwa, 1967.
- [7] Polkin S.I., Obogascenie rud i rossypej redkich metallov., Izd. Nedra, Moskwa 1967, 267-274.
- [8] Rickelton W.A., Dell C.C., Grinding requirements of an ore for flotation., Trans. Inst. Min. Metall. (Sec. C; Mineral Process. Extr. Metall.), Vol. 86, 1977, C 207-C 213.

FLOTATION OF ZIRCON FROM BY-PRODUCTS OF SANDS PROCESSING

Flotation of zircon from zircon-bearing semiproducts of aluvial and marine sands processing was investigated. It was found that the best flotation results were obtained applying; saturated fatty acids as the collector, short time of agitation of the studied samples with the collector at high pH at 90°C, and finally flotation at pH = 2. Basing on the results of the laboratory investigation a technological flow-sheet was presented in the paper.