

Stanisław DŁUGOSZ
Elżbieta CZERWIŃSKA

Instytut Przeróbki i Wykorzystania
Surowców Mineralnych AGH Kraków

WZBOGACANIE KWARCU ŻYŁOWEGO Z ROZDROŻA IZERSKIEGO

Dokonano oceny geochemicznej białych odmian kwarcu. Przedstawiono schemat technologiczny, jakościowy i ilościowy przeróbki kwarcu. Po każdym z etapów wzbogacania t.j. sortowaniu po prażeniu, klasyfikacji, flotacji minerałów towarzyszących kwasami tłuszczowymi i aminami, flotacji kwarcu w obecności skrobi oraz wzbogacaniu magnetycznym koncentratów z flotacji, podano wyniki analiz chemicznych. Produkt końcowy zawierał 0,0017 % Fe_2O_3 , 0,0005 % TiO_2 , 0,025 % Al_2O_3 . Podano wyniki badań selektywnej flotacji różnych odmian kwarcu w obecności skrobi.

1. Ogólne dane

Z kilkudziesięciu występowień kwarcu żyłowego na Dolnym Śląsku największe zainteresowanie budzi żyła kwarcowa udokumentowana na odcinku Piaskowa Góra - Rozdroże Izerskie - Czerwony Fotok. A. Morawiecki [1, 2] podaje bardzo szeroką charakterystykę mineralogiczną i jakościową kwarcu. Zasoby bilansowe oceniane są na 2,5 mil. t., w tym 197 tys. t. w kategorii A+B.

W złożu występuje kwarc biały ceramiczny w ilości około 30 %, kwarc biało-szary około 30 % i szary hutniczy około 60 %.

Średnia zawartość składników z 200 analiz podana jest w tabeli 1.

Skała pochodzenia hydrotermalnego jest praktycznie monomineralna, składa się w zasadzie z kwarcu wykształconego w postaci ziarn o różnej wielkości, z przewagą 1 - 4 mm. Ziarna ściśle przylegają do siebie lub zasypują się wzajemnie. Podstawową masę skały stanowi kwarc należący do kilku generacji. Domieszki występują w postaci minerałów ilastych, tworzących drobne kawerny wypełnione białą sypką substancją. Większość domieszek w postaci minerałów ilastych, miki oraz tlenków żelaza gromadzi się między ziarnami kwarcu. We wnętrzu ziarn występują wrostki stałe, gazowo-ciekłe i gazowe. Wrostki stałe to drobne blaszki mik świeżych

Tabela 1.

Odmiany kwarcu żyłowego z Rozdroża Izerskiego

Kwarc	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	TiO ₃ %	Inne %
Mleczno-biały i biały	99,06	0,57	0,06	0,005	0,3
Biało-szary	98,88	0,55	0,09	0,004	0,4
Szary	99,00	0,52	0,084	0,008	0,4
Czerwony, różowy i szaroróżowy	98,79	0,82	0,076	0,005	0,3

lub zwietrzałych, zielony chloryt, sporadycznie występujące pojedyncze ziarna rutylu, cyrkonu, tlenków i siarczków żelaza. Liczne drobne wrostki gazowo-ciekłe układają się w długie wstęgi i są nieregularnie rozmieszczone. Termometryczne dekrepitacyjne badania wskazują na istnienie w skale około 95 % odmiany kwarcu z którego w temperaturze 220-280°C uwalniane jest maksimum gazów.

Analiza spektralna kwarców surowych wykonana przez dr A. Stenzel-Kolasę wykazała zawartość litu w przedziale 0,01-0,03 a miedzi 0,01-0,003 % oraz śladowe zawartości Sn, Ni, Zr, Au, Pb, Ga, Be.

2. Próby wzbogacania kwarcu w latach 1960-70

Po udokumentowaniu złoża kwarcu przez Przedsiębiorstwo Geologiczne w Krakowie w 1960 r. wykonano szereg prób wzbogacania kwarcu w Zakładzie Badań i Doświadczeń Przemysłu Kruszyw i Surowców Mineralnych w Warszawie, w Instytucie Przemysłu Szkła i Ceramiki i w AGH. W roku 1970 wykonano próby wzbogacania w dwóch firmach angielskich i niemieckiej (RPN) w celu dobrania odpowiednich maszyn przerobczych do produkcji mączek kwarcowych [3].

Wstępne doświadczenia wykazały, że uwolnienie ziarn kwarcu od minerałów akcesorycznych występuje prawie w 100 % po rozdrobnieniu surowca do ziarnistości poniżej 2 mm.

Większość prób wykonano według jednego schematu technologicznego, przygotowując tylko odpowiednie frakcje w innych urządzeniach przerobczych. Każda próbka kwarcu surowego o ziarnistości do 150 mm była przemylwana a następnie wybierano ręcznie kawałki kwarcu zanieczyszczonego tlenkami żelaza o zabarwieniu różowym.

Wychód tego "odpadowego" produktu był od 10 do 30 %. Surowiec po płukaniu zawierał od 0,031 do 0,15 % Fe₂O₃. Dalsze operacje wykonywano na sucho. Po rozdrobnieniu i zmieleniu, separowano magnetycznie przeważ-

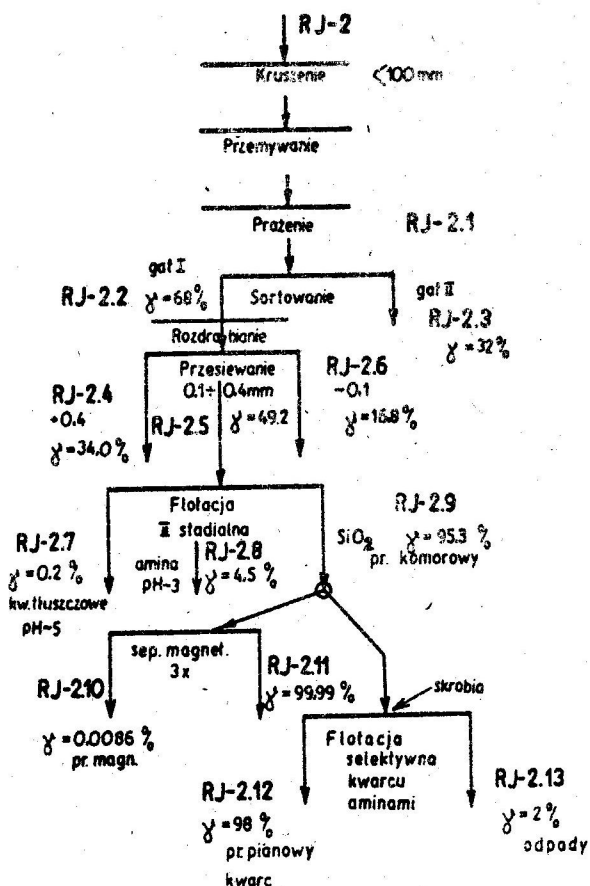
nie frakcje od 2 do 0,074 lub do 0,04 mm, otrzymując produkt końcowy o zawartości od 0,013 do 0,018 % Fe_2O_3 . W przypadku nie usuwania ze zmiełonego materiału frakcji najdrobniejszej poniżej 0,1 mm produkt po separacji zawierał 0,025 % Fe_2O_3 , zaś usunięcie frakcji 0,06 mm w ilości 18 % wywołuje obniżenie zawartości tlenków żelaza w produkcie niemagnetycznym do 0,018 %. Frakcja poniżej 0,1 mm o wychodzie od 14 do 18 % zawierała od 0,35 do 0,85 Fe_2O_3 . Badania wzbogacalności kwarcu potwierdziły wcześniejsze uogólnienia mówiące o granicznych wielkościach frakcji ziarnowych zapewniających uwolnienie minerałów akcesorycznych, częściowe uwolnienie nacieków tlenków żelaza z powierzchni ziarn kwarcu w czasie mielenia i gromadzenie się ich we frakcji poniżej 0,1 mm. Potwierdzono również trudności separacji tlenków żelaza i minerałów femicznych z materiału nie odpylonego. Przedstawiona technologia zapewnia uzyskanie wysokiej jakości maczek kwarcowych dla ceramiki i szkła.

3. Wzbogacanie kwarcu odmiany białej

Celem pracy było określenie granicznych możliwości wzbogacania białych odmian kwarcu dostępnymi metodami przeróbczymi, zmierzając do uzyskania obok mniej szlachetnych produktów, wysokiej jakości koncentratu o ziarnistości 0,1-0,5 mm, zapewniający otrzymanie z niego szkła kwarcowego. Próby takie podejmowane są w wielu krajach z kwarcami żyłowymi wysokiej jakości z zamiarem zastąpienia, chociaż częściowo, drogiego kwarcu brazylijskiego. Taki zamiar przyświecał w próbach wzbogacania kwarcu z Olesznej Podgórskiej [4] metodami chemicznymi.

Nasze prace [5, 6] zmierzały do określenia przydatności i możliwości wzbogacania różnych odmian kwarcu z uwzględnieniem ich genetycznego pochodzenia, ustalenia kryterium selekcjonowania, sposobu uwydatniania wizualnego zanieczyszczeń (prażenie, napromieniowanie), zwiększenia skuteczności flotacji minerałów akcesorycznych i flotacji kwarcu. Około 30 kg próbkę kwarcu rozdrobniono do 100 mm, przemyto wodą i poddano prażeniu w temperaturze około 900°C przez 1 godzinę w atmosferze redukcyjno-utleniającej. Prażenie i szybkie studzenie kwarcu wywołuje dekrepitację skały oraz uwidocznienie nacieków żelazistych i wrostków minerałów femicznych. Mało widoczne jasne wrostki serycytu przyjmują pod wpływem procesu redukcji żelaza barwę jasnobrazową, taką też przyjmują powierzchnie przed prażeniem białe a pokryte uwodnionymi związkami żelaza. Łatwo jest taki zróżnicowany kwarc rozsortować na dwa gatunki (rys. 1 i tab. 2). Kruszenie czy mielenie rozkruszonego termicznie kwarcu jest łatwe a wychód klasy poniżej 0,1 mm nie przekraczał 20 % (tab. 2). Z wcześniejszych prac [5, 6] wynikało, że wzbogacanie flotacyjne

klasy 0,4-0,1 mm jest skuteczniejsze, w przypadku przeróbki tak czystych kwarców, niż separacja magnetyczna. Stosowano szczegółowo opracowaną dwustadialną flotację minerałów akcesorycznych [5]. W pierwszym stadium usuwano do produktu pianowego część krysztalów, tlenków żelaza



Rys. 1. Schemat wzbogacania kwarcu żyłowego Rozdroże Izerskie

i ciemnych minerałów, używając kwasy tłuszczowe z niewielkim dodatkiem aminy przy pH około 5. W drugim stadium w środowisku kwaśnym o pH 3 regulowanym kwasem fluorowodorowym z dodatkiem aminy C_{12} flotowano glino-krzemiany (krysztaliki, skałenie). Te ostatnie nie są separowane w polu magnetycznym, pozostawione w materiale są źródłem zanieczyszczeń kwarcu glinem, potasem, sodem i żelazem. Wychody produktów (tab. 2) są niewielkie, również procentowe zawartości głównych zanieczyszczeń małe, małe są bowiem ilości minerałów akcesorycznych. Każda z wymienionych operacji przerobczych wywołuje obniżenie zawartości żelaza, tytanu i glinu. Największe zmiany występują po sortowaniu, i we frakcjach ziarnowych po klasyfikacji na sucho na sitach z siat-

ką nylonową (tab. 2. RJ-2.4-2.6). Wszystkie operacje wykonywane są w warunkach eliminujących dopływ żelaza. Nie zmieniające się zawartości tlenku tytanu w końcowych stadiach wzbogacania są wynikiem przyjęcia mało dokładnej metodyki oznaczania. Dla kwarców z tego rejonu, z utworów hydrotermalnych, można przyjąć opracowaną statystycznie zależność $\lg(Fe_2O_3) = 0,55 \lg TiO_2 + 0,97$ a więc zmniejszanie się zawartości tlenku tytanu w najczystszych produktach do wartości około 4 ppm.

Tabela 2.

Bilans wzbogacania kwarcu z Rozdroża Izerskiego
(odmiana biała)

Nr próby	Operacja Produkt	Wychód, %		Zawartość, ppm		
		opera- cyjny	w sto- sunku do naławy	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃
RJ-2	Kwarc surowy	100	100	110	50	910
RJ-2.1 RJ-2.2 RJ-2.3	Sortowanie kwarcu po prażeniu (RJ-2.1)	68	68	44	15	468
	gat. I	68	68	44	15	468
	gat. II	32	32	156	40	1800
RJ-2.4	Rozdrabianie i prze- siewanie gat. I					
	klasa + 0,4 mm	34	23,2	27	10	380
RJ-2.5	0,4 - 0,1	49,2	33,3	24	10	580
RJ-2.6	- 0,1	16,8	11,5	138	40	1010
RJ-2.7	Flotacja II stad. klasy 0,4-0,1 mm					
	prod. pianowy I stad.	0,2	0,07	61	10	820
RJ-2.8	prod. pian. II stad.	4,5	1,5			
RJ-2.9	kwarc, prod. komor.	95,3	31,73	22	10	330
RJ-2.12	Flotacja selektywna kwarcu (RJ-2.9)					
	aminą C ₁₂					
	prod. pianowy, kwarc	98,0	31,1	17	10	250
RJ-2.13	odpady	2,0	0,63	-	-	-
RJ-2.10	Wzbogacanie magnet. kwarcu (RJ-2.9)					
	prod. magnetyczny	0,0086	0,0027	-	-	-
RJ-2.11	prod. niemagnet.	99,9914		-	-	-

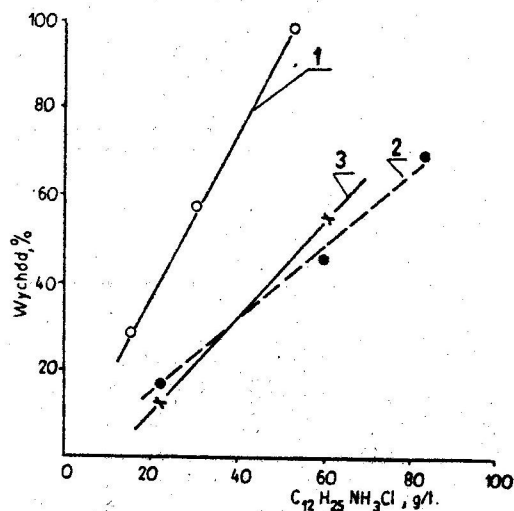
Doświadczenia selektywnej flotacji kwarcu aminami w obecności skrobi w ilości od 50 do 500 g/t nie wykazały istotnego wpływu koloidu na czyste powierzchnie kwarcu, działa wyraźnie tylko na ziarna kwarcu pokryte tlenkami żelaza i też w sposób wybiórczy. Skrobia adsorbując się na powierzchni kwarcu pokrytego tlenkami żelaza utrudnia dostęp do niej jonom aminy. Efektem tego jest trudniejsza flotacja bardzo zanieczyszczonego kwarcu z Kamienicy w porównaniu z bardzo czystym kwarcem z Rozdroża Izerskiego (rys. 2). Flotując kwarc z Kamienicy gat. I (tab.3) składający się w przeważającej ilości z ziarn zanieczyszczonych tlenka-

Tabela 3.

Flotacja aminą kwarcu z Kamienicy gat. I po prażeniu
Temp. 30°C, pH = 4,8; skrobia 250 g/t, amina -C₁₂

Nr próby	Czas flotacji min.	Ilość aminy g/t	Wychód %	Zawartość, ppm		
				Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃
K-1	2.5	19	7,5	71	10	1660
K-2	2.5	19	13,75	76	10	1500
K-3	3.0	15	17,5	115	20	1820
K-4	4.0	22,5	22,5	154	90	2060
K-5	-	-	38,75	298	100	3050
K-13	nadawa do flotacji			210	65	2295

mi żelaza i w niewielkiej ilości z ziarn czystych, uzyskano bardzo zróżnicowane frakcje produktu pianowego pod względem zawartości żelaza i innych pierwiastków, przy dodawaniu małych ilości aminy (19 g/t), tj. ilości nie wywołującej flokulacji wszystkich ziarn kwarcu. Selektywny rozdział kwarcu można łatwo regulować, obserwując zabarwienie; pierwsze frakcje (K1-2) są białe a następne od jasnoróżowych do czerwonej frakcji (K-5) odpadowej (tab. 3). Kwarc z Kamienicy gat. II o zdecydowanej przewadze ziarn różowych i czerwonych trudniej poddaje się selektywnej flotacji (tab. 3).



Rys. 2. Flotacja kwarcu w obecności skrobi (50 g/t), pH = 9,8.
1 - Rozdroże Izerskie, 2 - Kamienica gat. I, 3 - Kamienica gat. II.

Ponieważ w koncentracie (RJ-2.9), po dwóch stadiach flotacji, występują sporadycznie czarne ziarna minerałów akcesorycznych i różowe ziarna kwarcu zanieczyszczone tlenkami żelaza, wykonano próby flotacji kwarcu w obecności skrobi jako depresora minerałów ferrytynowych. W optymalnych warunkach tj. przy pH = 9,8, w obecności skrobi (50 g/t) i porcjowanym dozowaniu aminy C₁₂ (razem 40 g/t), po 4 min. flotacji otrzymano koncentrat (RJ-2.12) o nieco mniejszej zawartości zanieczyszczeń w porównaniu z produktem RJ-2.9 (tab. 2). W odpadach tej flotacji widoczne

Tabela 4.

Flotacja aminą kwarcu z Kamienicy gat. II, po prażeniu
Temp. 30°C, pH = 4,8; skrobia 250 g/t, amina - C₁₂

Nr próby	Czas flotacji min.	Ilość aminy g/t	Wychód %	Zawartość, ppm		
				Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃
K2-1	2,5	19	17,5	225	75	2715
K2-2	2,5	19	15,0	235	90	2810
K2-3	3,0	15	15,0	246	88	2230
K2-4	4,0	22,5	20,0	278	120	2870
K2-5	-		32,5	632	139	2410
K2-7	nadawa do flotacji			373	109	2596

było skoncentrowanie ciemnych i różowych ziarn.

Separacja magnetyczna koncentratu RJ-2.9 w polu o indukcji magnetycznej około 1,5 T nie może dać poprawy jakości. Produktu magnetycznego jest zbyt mało, przeważają w nim ziarna kwarcu mechanicznie strącone z taśmy.

Przedstawiona technologia przeróbki jest praktycznie bezodpadowa. Produkt z sortowania (RJ-2.3) może być wykorzystany do produkcji materiałów ogniotrwałych lub do produkcji mączki kwarcowej. Klasa poniżej 0,1 mm (RJ-2.6) jest gotową wysokiej jakości mączką kwarcową. Klasa +0,4 mm może być domielana lub część jej o ziarnistości 0,5 - 2 mm wykorzystana do podsypki przy wytopie szkła kwarcowego. Stwierdzono to w skali przemysłowej. Pozostają tylko nieużyteczne produkty pianowe z flotacji o wychodzie około 3 %.

Podsumowanie

Z białej odmiany kwarcu po kilku stadiach wzbogacania otrzymać można produkty o zróżnicowanej jakości, przydatne w przemyśle hutniczym, ceramicznym i szklarskim. Stosowanie flotacji selektywnej minerałów akcesorycznych i kwarcu, prowadzi do uzyskania koncentratów kwarcu jakością bliskich mielu kwarcowemu, które używane jest do produkcji szkła kwarcowego. Technologia mechanicznej przeróbki może być konkurencyjną wobec metod chemicznego uszlachetniania kwarcu.

LITERATURA

- [1] Morawiecki A., Uwagi o żyłach kwarcowych w Białej Górze na Rozdrożu Izerskim. Przegl. Geol. 9. 1954.
- [2] Morawiecki A., Stępniewski M., Opracowanie mineralogiczno-petrograficzne kwarcu z Rozdroża Izerskiego. Biul. Inst. Geol. 1962.
- [3] Dymel J., Badania nad możliwością produkcji z kwarcu izerskiego mączek dla przemysłu ceramicznego. Szkło i Cer. 6. 1971.
- [4] Jasiński A., Wiśniewski M. i inni, Uszlachetnianie surowca kwarcowego z Olszanej Podgórskiej dla celów hutnictwa szkła kwarcowego. Fiz., chem. Probl. Przer. Kopalin. Mat. Symp. Z. 10. Wrocław 1976.
- [5] Długosz W., Ociepa Z., Uszlachetnianie mielniwa kwarcowego z kwarcu żyłowego metodą flotacji. Szkło i Cer. 12. 1978.
- [6] Długosz W., Stenzel-Kolasa A., Metody wzbogacania wybranych surowców krzemionkowych celem uzyskania mielniwa kwarcowego dla potrzeb przemysłu lampowego XL Sesja Nauk. AGH Mater. 1982.

PROCESSING OF QUARTZ FROM ROZDROŻE IZERSKIE VEIN DEPOSIT

Geochemical characteristic of reef quartz from Rozdroże Izerskie and its processing has been presented in the paper. The processing comprises the presented stages; sorting after roasting, classification, flotation of gangue minerals with fatty acids and amines, quartz flotation with amines in the presence of starch and finally magnetic purification of flotation concentrates. The final product contains; 0,0017 % Fe_2O_3 , 0,0005 % TiO_2 , and 0,025 Al_2O_3 .