

Cyrkon (łac. *zirconium* – **Zr**) – pierwiastek przejściowy należący do dodatkowej rodziny – tytanowce (Ti, Zr, Hf). Średnia zawartość w skorupie ziemskiej 0,03% wag. Najważniejszym minerałem Zr jest cyrkon $ZrSiO_4$, który często występuje w postaci prawidłowo wykształconych kryształów i wówczas jest wykorzystywany jako kamień jubilerski. Najważniejsze kopaliny Zr zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Cyrkon – kopaliny użyteczne

Nazwa	Wzór chemiczny	Teot. zaw. ZrO_2 %	Ukł kryst.	Twardość	Gęstość
Baddeleyit	ZrO_2	100	jedn.	6,5	5,7–6,0
Cyrkon	$Zr[SiO_4]$ – izomorficzny z haflonem-Hf $[SiO_4]$	67,23: dom. Hf, Y, Th, Nb, Fe, U i In.	tetr.	7,5	4,67
Caldasyt	mieszanina włóknistej odm. baddeleyitu, cyrkonu i in.				
Lavenit	$(Na, Ca, Fe)_6Zr[(OH, Cl) Si_2O_7]$	28,79	jedn.	6	3,5
Katapleit	$Na_2Zr[Si_3O_9] \cdot 2H_2O$	30,52	heks.	5,0–6,0	2,8
Eudialit	$(Na, Ca, Fe)_6Zr[(OH, Cl) (Si_3O_9)_2]$	12,0–14,5	tryg.	5,0–5,5	2,8–3,0

Przeróbka mechaniczna

Spośród około 40 minerałów Zr lub zawierających Zr procesom przerobczym, mającym na celu uzyskanie koncentratów cyrkonu, poddawane są kopaliny zawierające minerały: cyrkon, baddeleyit i eudialit.

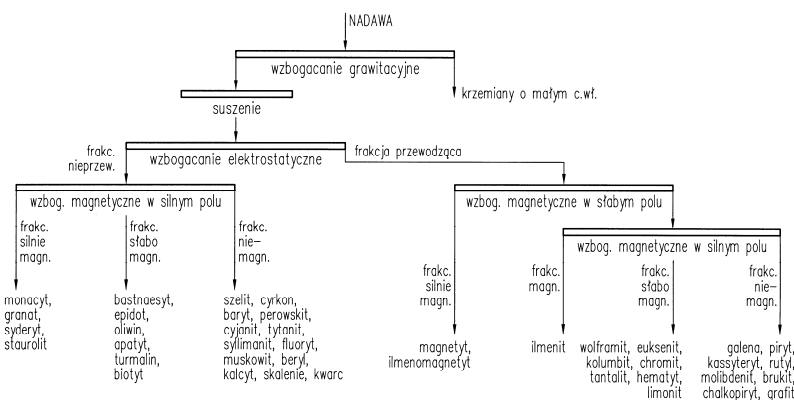
Cyrkon występuje w złożach pierwotnych i okrucowych. Kopaliny złóż pierwotnych charakteryzują się niedużą jego zawartością, stąd też jego wzbogacanie jest kosztowne. W praktyce cyrkon ze złóż pierwotnych odzyskuje się ubocznie przy wzbogacaniu innych ich składników. Prawie cała światowa produkcja cyrkonu osiągnięta jest w wyniku wzbogacania kopalni ze złóż okrucowych, a zwłaszcza przybrzeżnych morskich piasków. Urobek ten nie wymaga rozdrabniania i mielenia, gdyż minerały cyrkonu oraz płonne występują samodzielnie. W niektórych przypadkach w operacjach przygotowawczych niezbędne jest ocieranie ziaren w celu oczyszczenia ich powierzchni. Ułatwia to wzbogacanie elektrostatyczne. W złożach okrucowych minerałom cyrkonu towarzyszą: ilmenit, rutil, monacyt i inne minerały ciężkie odzyskiwane kompleksowo.

Kopaliny cyrkonu wzbogaca się w dwóch etapach. W pierwszym wydziela się minerały ciężkie, jako koncentrat kolektywny. Odbywa się to z reguły w wyniku wzbogacania grawi-

tacyjnego z zastosowaniem wzbogacalników strumieniowych, jak: wzbogacalniki zwojowe, wachlarzowe szeregowe i stożkowe, stoły koncentracyjne. W drugim etapie koncentrat kolektywny rozdzielany jest na frakcje oddzielnych minerałów metodami wzbogacania magnetycznego, elektrostatycznego, grawitacyjnego, a dla drobnych ziaren – flotacyjnego. Schemat wzbogacania kopalni złóż okrucowych bez operacji pomocniczych pokazano na rys. 1.

Baddeleyit wzbogaca się grawitacyjnie w połączeniu ze wzbogacaniem magnetycznym i elektrostatycznym.

Eudialit, dotychczas niewzbogacany, jest możliwy do odzyskania przy zastosowaniu flotacji.



Rys. 1. Ogólny schemat wzbogacania okrucowych złóż rud tytanowo-cyrkonowych

Grawitacyjne wzbogacanie kopalin cyrkonu.

Metody grawitacyjne stosowane są przy wzbogacaniu kopalin pierwotnych oraz okrucowych. W zależności od ziarnistości nadawy można stosować osadzarki z pościelą, uzyskując koncentraty nadsitowe o ziarnistości +1 mm oraz podsitowe –1 mm. Do wzbogacania kieruje się materiał poniżej 16(20) mm. Materiał o ziarnistości poniżej 1(2) mm wzbogaca się w osadzarkach, otrzymując tylko koncentrat podsitowy. Ten ostatni odbiera się w sposób ciągły, oddzielanie koncentratów nadsitowych wymaga w większości konstrukcji zatrzymania pracy wzbogalnika. Zastosowanie osadzarek pozwala w operacji wzbogacania głównego na usunięcie 90–95% skały płonnej. Koncentraty podsitowe zawierają 60–90% minerałów ciężkich. Jest to zależne od składu gęstościowego nadawy. Osadzarki stosuje się do wzbogacania piasków morskich w zakładach przerobczych, umieszczonych na brzegu. Na pływających pogłębiarkach w celu wstępnego wzbogacania stosowane są rzadziej z powodu silnej wibracji, dużego zużycia energii i znacznej zajmowanej powierzchni. Dla tych celów opracowano specjalne konstrukcje osadzarek membranowych.

Dla wstępnego wzbogacania nadawy, a także dla oczyszczania koncentratów stosuje się również stoły koncentracyjne. Mają one płytę roboczą o kształcie rombów, wykonaną łącznie z olistwowaniem z aluminium, rzadziej linoleum czy gumy. W niektórych zakładach stosowane jest olistwowanie fałowe. Stoły koncentracyjne stosuje się dla materiału o ziarnistości 2–0,5 mm; są rozwiązania konstrukcyjne dla ziaren 4–0,05 mm. Ziarna o wielkości powyżej 0,15 mm wzbogaca się na stołach piaskowych, ziarna 0,15–0,05 mm na stołach szlamowych.

Najszerze zastosowanie przy wzbogacaniu piasków cyrkononośnych znalazły wzbogalniki zwojowe. Okazały się one najwygodniejsze do wstępnego wzbogacania nadawy. Stosuje się urządzenia o średnicy 500–750 mm, wykonane jako urządzenia pięcio- i trójzwojowe. Materiał zawierający nie więcej niż 25% i nie mniej niż 8% części stałych (objętościowo) rozdziela się w operacji głównej (wzbogalniki pięciozwojowe) na frakcje ciężkie i lekkie, kierując następnie produkty do operacji czyszczących we wzbogalnikach trójzwojowych. Przykładowo w operacji głównej pracuje 200 wzbogalników, operacji czyszczenia I stopnia – 45, a w operacji II stopnia – 27 wzbogalników. Liczba wzbogalników instalowanych na pływających pogłębiarkach dochodzi do 1000. Ziarnistość nadawy kierowanej do procesu wstępnego wzbogacania dochodzi do 12(16) mm (ziarna skały płonnej) i do 2(3) mm – ziarna minerałów ciężkich. Dobrze wzbogacane są kopaliny o ziarnistości 2–0,25 mm, nieco gorzej 0,25–0,074 mm, źle ziarna poniżej 0,074 mm.

W wielu zakładach wzbogacania piasków cyrko-

nonośnych stosuje się wzbogalniki strumieniowo-wachlarzowe do wydzielania wstępnych koncentratów kolektywnych. Pracują one na gęstszych zawiesinach, dochodzących do 65% części stałych. Uziarnienie nadawy dochodzi do 2(2,5) mm. Stosowanie tych urządzeń pozwala na uzyskiwanie koncentratów zawierających do 80% minerałów ciężkich przy uzysku około 30%. Wzbogalniki strumieniowo-wachlarzowe pracują na pływających pogłębiarkach z powodu lekkiej konstrukcji, braku części ruchomych, minimalnego zużycia energii oraz małej powierzchni, pozwalają na stosowanie operacji głównych i wielokrotnych operacji czyszczących przy wykorzystaniu grawitacyjnego spływu materiału.

Wzbogacanie powietrzne. Do wzbogacania piasków tytanowo-cyrkonowych stosuje się także stoły koncentracyjne powietrzne. Służą one do wzbogacania rud o ziarnistości 2,0–0,74 mm. Przy dużej różnicy gęstości minerałów stosuje się skalę klasyfikacji materiału równą 2, przy mniejszej różnicy zawęża się ją. Można je stosować w przypadkach, gdy ziarnistość minerałów użytecznych nie jest mniejsza niż 0,3 mm. Wzbogalniki powietrzne znalazły zastosowanie do wzbogacania piasków w Indiach (stan Keral).

Wzbogacanie flotacyjne. Do wzbogacania drobnoziarnistych piasków oraz drobnoprzyśniętych minerałów złóż pierwotnych stosuje się flotacyjne wydzielanie minerałów cyrkonu i tytanu. Prowadzi się flotację nadawy, a także flotacyjne rozdzielanie koncentratów kolektywnych. Flotację cyrkonu stosuje się przy uziarnieniu minerałów ciężkich poniżej 0,1 mm w celu:

- oddzielenia cyrkonu od innych niemagnetycznych minerałów, np. rutylu, kwarcu, sillimanitu, leukoksenu, pirochloru,
- oddzielenia cyrkonu od innych nieprzewodzących minerałów, jak granatu, monacytu, sillimanitu, turmalinu, staurolitu,
- oddzielenia cyrkonu zanieczyszczonego tlenkami żelaza od innych słabo magnetycznych minerałów, np. monacytu, granatu, turmalinu, staurolitu.

Cyrkon flotuje się przy pomocy kwasów tłuszczowych, ich mieszaninami z fosfotem oraz mydłami nasyconych kwasów tłuszczowych. Flotuje się go także ze zbieraczami kationowymi. Proces flotacji zależy od pH pulpy. Cyrkon flotuje się alkilosiarczanem sodu w środowisku kwaśnym przy pH = 1,5–2,5, kwasem oleinowym i fosfotem przy pH = 4,5–9, oleinianem sodowym najkorzystniej przy pH = 7–9. Po wstępnej obróbce cyrkonu kwasem siarkowym poprawia się flotacja przy użyciu oleinianu sodowego, alkilosiarczanu sodu i izooktylofosforanu sodu. Aktywatorami są FeCl₂ (dawka do 1,5 kg/t) i CuSO₄ (dawka do 250 g/t). Depresorami cyrkonu są: szkło wodne (1–2 kg/t), siarczek sodu i siarczan miedziowy

oraz tanina i żelatyna przy małych dawkach. Siarczan miedziowy i chlorek ołowiu przy dawkach do 200–300 g/t aktywują cyrkon; przy dawkach powyżej 400–500 g/t całkowicie go depresują. Podobnie zachowują się sole wielowartościowych metali – przy małych dawkach aktywują cyrkon, przy dużych depresują go poprzez oddziaływanie na zbieracze anionowe, uniemożliwiając ich adsorpcję na powierzchni cyrkonu.

Eudialit można flotować z ubogich i bogatych kopalni zawierających egiryn, nefelin, skalenie. Po ich odszlamowaniu flotuje się egiryn w środowisku zasadowym przy pH = 8,4–9 przy pomocy sopsotoku (mieszaniny oleju i mydła wydzielanej przy odkwaszaniu tłuszczów). Z odpadów flotacji egirynu flotuje się eudialit sopsotkiem po dodaniu H₂SO₄ (zmniejszenie pH do 6). Po czterokrotnej flotacji oczyszczającej przy pH = 5–6 można uzyskać koncentrat o zawartości 10–11% ZrO₂ z nadawy około 2% ZrO₂.

Problemem jest rozdzielenie cyrkonu od innych minerałów użytecznych.

Mieszanie cyrkonu, rutylu i monacytu poddaje się wstępnej obróbce HCl, następnie rozcieńczonym roztworem mydeł lub emulsji kwasów tłuszczowych, w końcu dodaje się wodę. Jeżeli we wstępnej obróbce stężenie HCl wynosi 1–10%, podczas flotacji wydzielą się cyrkon i monacyt, a rutyl pozostaje w odpadach. Jeżeli natomiast mieszaninę tę poddaje się ponownej obróbce stężonym HCl, a następnie flotuje się cyrkon, monacyt pozostaje w odpadach.

Najbardziej złożone jest rozdzielenie **cyrkonu od rutylu i ilmenitu**. Osiągnąć to można przez:

- flotację cyrkonu przy depresji rutylu i ilmenitu,
- flotację minerału tytanu.

Pierwszy proces przebiega następująco:

- depresuje się rutyl i ilmenit w środowisku zasadowym przy pomocy sody (1,25 kg/t), szkła wodnego (0,5 kg/t) lub krochmalu, a następnie flotuje się cyrkon mydłem naftenowym (duże dawki). Po zmianie pH odpadów cyrkonowych przez dodanie H₂SO₄ do osiągnięcia środowiska neutralnego można flotować mydłem naftenowym rutyl i ilmenit,
- kolektywny koncentrat grawitacyjny poddaje się działaniu gazowego azotu, który depresuje minerały tytanu, a następnie flotuje się cyrkon mydłem naftenowym przy pH = 8–9,
- kolektywny koncentrat flotacyjny poddaje się działaniu szkła wodnego i siarczanu miedziowego w temperaturze 20°C lub tylko szkła wodnego przy dawkach 12 kg/t w temperaturze 60°C w celu desorpcji odczynników flotacyjnych, a następnie flotuje się cyrkon,
- kolektywny koncentrat poddaje się działaniu 0,5% roztworu mydła nasyconych kwasów tłuszczo-

wych przy pH = 9, przemywa się wodą i flotuje cyrkon w środowisku kwaśnym przy pH = 1,5–2.

Przy flotacji minerałów tytanu cyrkon depresuje się fluorokrzemianem sodu (2–3 kg/t), a następnie flotuje się rutyl i ilmenit w słabo kwaśnym środowisku przy pH = 5,5–6 przy pomocy oleju talowego lub kwasu oleinowego (0,5–1 kg/t) lub przy pH = 2 przy pomocy zbieraczy kationowych.

W warunkach przemysłowych najczęściej stosuje się następujące warunki flotacji:

- koncentrat grawitacyjny zawierający cyrkon, rutyl i ilmenit poddaje się działaniu roztworów mydła (0,2–1 kg/t), następnie przemywa się kwasami (10–15 kg/t) i flotuje się cyrkon przy pH = 2,
- ten grawitacyjny koncentrat przemywa się kwasami, a następnie prowadzi się flotację cyrkonu w roztworze mydła przy pH = 11,5.

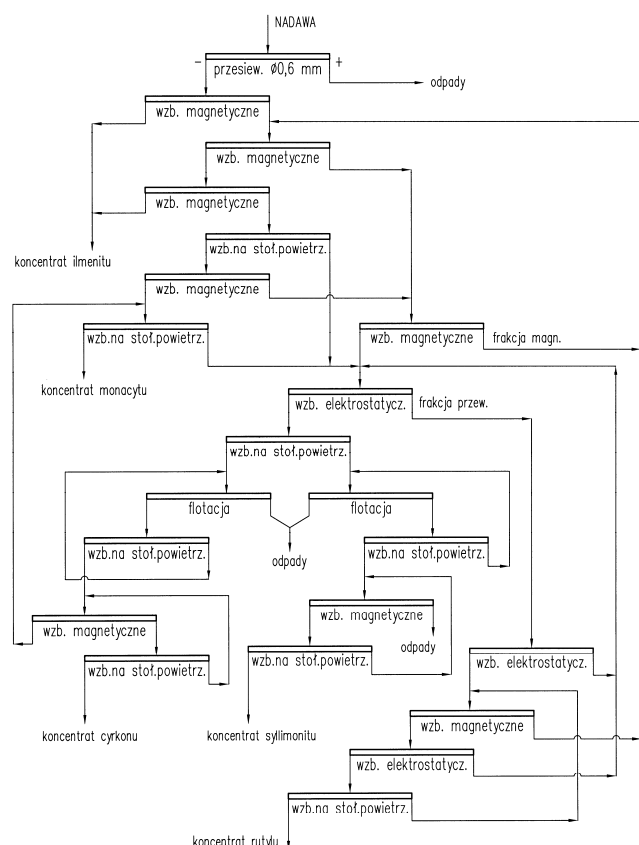
Wzbogacanie magnetyczne stosowane jest w procesach przeróbki kopalni cyrkonowo-tytanowych jako operacja główna oraz jako operacje czyszczące koncentraty. Proces wzbogacania można prowadzić na sucho przy gruboziarnistym materiale lub na mokro przy materiale drobnoziarnistym. Korzystne warunki osiąga się przy rozdzieleniu materiału na węższe klasy ziarnowe oraz po usunięciu ziaren najdrobniejszych przez odpylenie lub odszlamowanie. Wpływ na proces wywiera również wilgoć materiału – nie powinna ona przekraczać 1%. Wzbogacanie magnetyczne ma na celu usunięcie z kopalni cyrkonu minerałów magnetycznych: ilmenitu, monacytu, magnetytu, chromitu, granatów, turmalinu, itp. Rutyl i cyrkon nie są magnetyczne, słabe własności magnetyczne mają one w przypadku obecności domieszek tlenków żelaza. Do rozdziału stosuje się wzbogacalniki bębnowe i taśmowe.

Wzbogacanie elektrostatyczne stosuje się do rozdziału koncentratów kolektywnych, w których składniki mają zbliżone właściwości magnetyczne i niewielkie różnice gęstości, wykorzystując różnice w przewodności minerałów. Właściwość ta zależy od wielu czynników: domieszek mineralnych, struktury, charakteru powierzchni, higroskopijności, temperatury, itp. Te same minerały mogą mieć więc różną przewodność elektryczną. Składniki koncentratów kolektywnych ujawniają coraz mniejszą przewodność w kolejności: magnetyt, ilmenit, rutyl, chromit, leukoksen, granat, monacyt, turmalin, cyrkon, kwarc. W trakcie wzbogacania rozdziela się minerały przewodzące: ilmenit, rutyl, kasyteryt, tantalit, columbit i wolframit od minerałów nieprzewodzących, takich jak cyrkon, monacyt, granat, szelit i kwarc. Przy przeróbce kopalni cyrkonu wzbogacanie elektrostatyczne stosuje się głównie do rozdziału rutylu od cyrkonu. Wzbogaca

się materiał o uziarnieniu 0,8–0,1 mm, czasami do 0,074 mm, suchy; czasami zachodzi konieczność podgrzewania w temperaturze 150–250°C.

Praktyka wzbogacania kopalin cyrkonu

Kopaliny cyrkonu wzbogacane są kombinowanymi metodami przerobczymi. Rozwiązanie układu technologicznego zależy głównie od ich składu mineralnego. Na rys. 2 pokazano schemat zakładu przetwarzającego piaski nadmorskie zawierające ilmenit, cyrkon, sillimanit, rutyl, monacyt, granat.

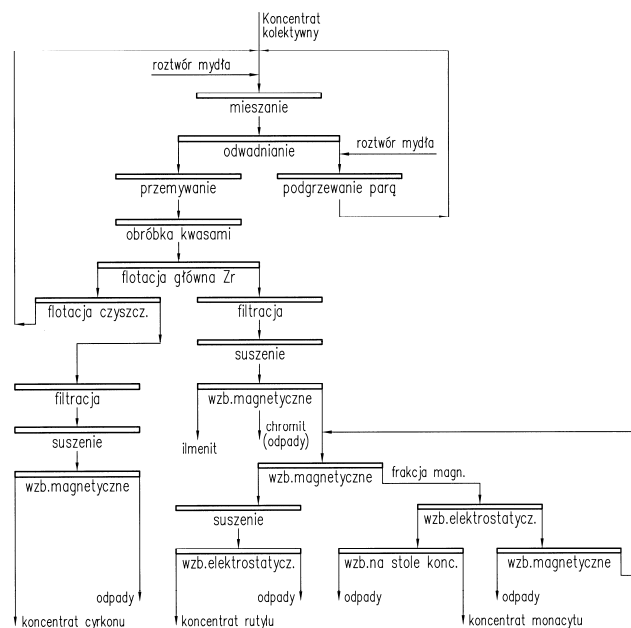


Rys. 2. Schemat technologiczny wzbogacania piasków nadmorskich I

Ich skład mineralny zmienia się sezonowo. W czasie monsunów pod wpływem falowania minerały rozdzielają się w swego rodzaju auto-suspensji (analogia do cieczy ciężkich). Z ciężkich minerałów oddziela się kwarc i sillimanit. Tak naturalnie wzbogacona substancja mineralna zawiera 75–95% minerałów ciężkich. Bardziej ubogi materiał wzbogaca się we wzbogacalnikach zwojowych. Po odsianiu ziaren większych od 0,6 mm nadawę wzbogaca się magnetycznie w słabym polu, aby uzyskać koncentrat ilmenitu o jak najmniejszej ilości domieszek (98% ilmenitu przy uzysku 55–60%). Odpady I stopnia wzbogacania magnetycznego kieruje się do wzbogacalników z polem o wysokim natężeniu w celu dalszego odzysku ilmenitu. Odpady wzbogacania ilmenitu rozdziela się na powietrznych stołach koncentracyjnych w celu wydzielenia gruboziarnistego monacytu. Jego koncentrat

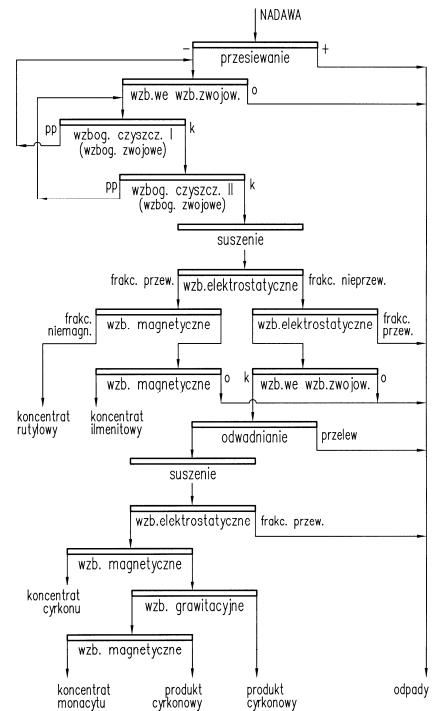
czyści się we wzbogacalnikach magnetycznych, a następnie na stołach powietrznych, uzyskując w ten sposób 98% koncentrat monacytu. Frakcje lekkie ze stołów wraz z produktem niemagnetycznym kieruje się do wzbogacania elektromagnetycznego, wydzielając we frakcji przewodzącej rutyl – poddawany kolejnym operacjom czyszczącym. Uzyskuje się w ten sposób dwa koncentraty o zawartości 96 i 94% rutylu. Odpady wzbogacania elektrostatische, zawierające cyrkon i sillimanit, wzbogaca się na stołach powietrznych lub w cieczach ciężkich, otrzymując cyrkon – frakcję ciężką i sillimanit – frakcję lekką. Produkty te wzbogaca się flotacyjnie w celu usunięcia domieszek, głównie kwarcu. Koncentraty flotacyjne po wysuszeniu czyści się na stołach powietrznych i we wzbogacalnikach magnetycznych w celu usunięcia resztek domieszek. Końcowy koncentrat cyrkonu zawiera 99% $ZrSiO_4$, do 0,2% żelaza i do 0,1% minerałów pierwiastków ziem rzadkich. Odpady czyszczenia koncentratów cyrkonu zawracane są do odzysku rutylu.

Innym rozwiązaniem technologicznym wzbogacania piasków jest zakład, którego schemat pokazano na rys. 3. Koncentrat grawitacyjny poddawany jest działaniu gorącego roztworu mydła. Po odwodnieniu i przemyciu materiał poddawany jest działaniu H_2SO_4 , a następnie kierowany do flotacji cyrkonu. Odpady flotacji głównej po wysuszeniu wzbogaca się magnetycznie i elektrostatische w celu uzyskania koncentratów ilmenitu, monacytu i rutylu. Koncentrat flotacji głównej kierowany jest do flotacji czyszczącej, z której odpady zawracają na początek procesu, natomiast koncentrat po wysuszeniu czyści się we wzbogacalnikach magnetycznych uzyskując koncentrat cyrkonu, zawierający powyżej 99,4% $ZrSiO_4$.



Rys. 3. Schemat technologiczny wzbogacania piasków nadmorskich II

Przykład zakładu przerobczego, wzbogacającego kopaliny złóż okruchowych, pokazano na rys. 4. Zawartość minerałów ciężkich wynosi 3% w tym cyrkonu 0,45%. Minerale ciężkie to ilmenit 40%, rutyl 7%, leukoksen 4%, cyrkon 15%, monacyt 0,5%. Urobek kierowany jest na przesiewacz bębnowy w celu usunięcia domieszek organicznych i większych ziaren. Produkt wzbogacany jest następnie w trójstopniowym układzie wzbogacalników zwojowych. Uzyskany w ten sposób koncentrat kolektywny po wysuszeniu wzbogacany jest elektrostatycznie we wzbogacalnikach o wysokim natężeniu. Minerale tytanu przechodzą do frakcji przewodzących i są rozdzielane magnetycznie. Koncentrat ilmenitowy zawiera 50% TiO_2 , a rutyłowy 92% TiO_2 . Frakcje nieprzewodzące kieruje się do wzbogacalników zwojowych w celu usunięcia krzemianów. Po odwodnieniu i wysuszeniu koncentrat czyszczony jest kolejno we wzbogacalnikach elektrostatycznych i magnetycznych. Frakcja niemagnetyczna jest koncentratem cyrkonu, zawierającym 98% $ZrSiO_4$, do 0,25% TiO_2 i do 1% $SiO_2 + Al_2O_3$. Frakcje magnetyczne, będące mieszaniną monacytu 15% i cyrkonu 40%, wzbogacane są grawitacyjnie, a następnie magnetycznie w celu uzyskania 95% koncentratu monacytu.



Rys. 4. Schemat technologiczny wzbogacania okruchowych złóż zawierających cyrkon

Wzbogacanie rud baddeleyitowych

Baddeleyit można odzyskiwać z odpadów wzbogacania magnetycznego niektórych rud żelaza. Odpady te miele się do ziarnistości $-0,3$ mm i wzbogaca grawitacyjnie we wzbogacalnikach zwojowych. Produkt ciężki oczyszcza się na stołach koncentracyjnych, a następnie resztki minerałów magnetycznych usuwa się magnetycznie. Aby uzyskać koncentrat baddeleyitowy, produkty niemagnetyczne ponownie kilkakrotnie czyści się na stołach koncentracyjnych. Produkt końcowy zawiera 68–72% ZrO_2 przy uzysku 50–65%.

Wzbogacanie rud magnetytowo-baddeleyitowo-apatytowych omówiono pod hasłem „Przeróbka kopaliny fosforowych”.

Wydzielanie cyrkonu z rud polimetalicznych

Prowadzone są badania nad odzyskiem cyrkonu występującego w niektórych kopalinach polimetalicznych. Przykładem są próby wzbogacania kopaliny pirochlorocytrkonowych. Są one trudno wzbogacalne, ich przeróbkę prowadzi się przez flotację głównie w celu uzyskania koncentratów niobu. W wyniku wzbogacania urobku o zawartości 0,128% Nb_2O_5 i 0,18% ZrO_2 uzyskać można koncentraty zawierające 6% Nb_2O_5 i 9% ZrO_2 przy uzysku odpowiednio 78,4% i 80%.