

WYNIKI BADAŃ NAD WZBOGACANIEM SUROWCA FLUORYTOWEGO Z REJONU KROBICA—ŚWIERADÓW

UKD 553.624.1.003.1:552.45+549.454.2:622.765.2:622.765.4

Przedmiotem badań na wzbogacalność były kwarcyty fluorytowe rejonu Krobica-Świeradów, opracowane przez J. Pawłowską. Złoże kwarcytów występuje na północno-zachodnim zboczu Sępiej Góry oraz na południowo-wschodnim stoku góry Zajęcznik koło Świeradowa. Kwarcyt barwy białej lub białordzawej tkwi zgodnie w serii łupkowo-gnejsowej.

Głównymi składnikami kwarcytu z Krobicy są: kwarc, fluoryt i muskowił. W kwarcytach Świeradowa zamiast muskowiłu częściej występuje biotyt. Fluoryt tworzy ziarna o średnicy około 0,08 mm, maksymalnie 0,4 mm. Występuje on w przestrzeniach międzyziarnowych stopniowo wypierając kwarc. Ilość kwarcu i fluorytu w różnych próbkach jest różna, w niektórych obserwuje się zupełny brak fluorytu. Podobne wahania ilości fluorytu występują zarówno w kwarcytach Świeradowa, jak i w kwarcytach Krobicy.

Rejonem perspektywicznym, jeśli chodzi o występowania fluorytu na skalę przemysłową, jest rejon Śnieżnika Kłodzkiego oraz Łącka. Obszar ten położony jest w bezpośrednim sąsiedztwie jedynej w chwili obecnej nieczynnej kopalni fluorytu w Kopalinach.

Fluoryt jest surowcem o szerokim zastosowaniu w wielu gałęziach gospodarki narodowej. Dzięki takim właściwościom, jak: zdolność obniżania punktu topnienia metali i rozrzedzania szlaki stosowany jest jako wysokowartościowy topnik w przemyśle hutniczym — głównie w metalurgii czarnej i kolorowej. Te właściwości warunkują także duże jego zapotrzebowanie w przemyśle cementowym, jako dodatku przy wypalaniu cementu. W przemyśle chemicznym stosowany jest do wyrobu kriolitu oraz fluorowodoru, który stanowi półprodukt dla otrzymywania związków fluorowych. NaF służy do impregnowania podkładów kolejowych — inne związki fluorowe (NaSiF) stosowane są w walce ze szkodnikami rolnictwa. Przemysł szklarski poza dodawaniem fluorytu do szkła, by je uczynić łatwiej płynnym, stosuje go do wyrobu szkła specjalnych, szkła opalowego i mlecznobiałego; dodaje się go także do emalii; fluoryty są stosowane w zdobnictwie jako kamienie półszlachetne.

Dzięki bardzo małej dyspersji, braku dwójłomności i wysokiej przepuszczalności promieni ultrafioletowych — fluoryt znalazł zastosowanie w optyce do produkcji obiektów teleskopowych, pryzmatów do spektrografów i niektórych części w aparatach wysyłających promieniowanie o bardzo małej długości

fali. Fluoryt optyczny jest surowcem bardzo cennym i w chwili obecnej deficytowym. Zapotrzebowanie krajowe na fluoryt w pewnej mierze zostaje zaspokojone przez fluoryt otrzymywany szubecznie przy produkcji superfosfatu. Niedobory pokrywane są przez surowiec importowany. Polska importuje kilkanaście gatunków fluorytu z NRD, ChRL, Korei i Bułgarii — o zawartości głównego składnika CaF_2 od 65% do 98% i różnej zawartości zanieczyszczeń.

Ponieważ fluoryt jest bardzo nieznacznie rozpuszczalny w wodzie (w 1 l wody rozpuszcza się 0,017 g) jego zachowanie ma zatem charakter zbliżony do nierozpuszczalnych soli, jak np. barytu. Dla barytu jonami decydującymi o potencjale są Ba^{++} i SO_4 , podobnie dla fluorytu Ca^{++} i F^- . Rola jaką odgrywa pH w odniesieniu do tych minerałów jest inna od roli pH w odniesieniu do kwaśnych lub zasadowych tlnków i wodorotlenków, gdzie jest ona bezpośrednio uzależniona od jednego z jonów określających potencjał.

Jeśli chodzi o charakterystykę krystalochemiczną, to fluoryt występuje zwykle w postaci dobrze wykształconych sześciątów o wyraźnej łupliwości ośmiościennej. Każdy centralnie usytuowany jon wapnia jest otoczony ośmioma jonami fluoru, zajmującymi naroża ośmiościanu. W płaszczyźnie łupliwości jony wapnia tworzą sieć heksagonalną, gdzie na każdy jon Ca^{++} przypada powierzchnia 12,8 Å. Powierzchnia przypadająca na jon fluoru jest dwukrotnie mniejsza i wynosi 6,4 Å².

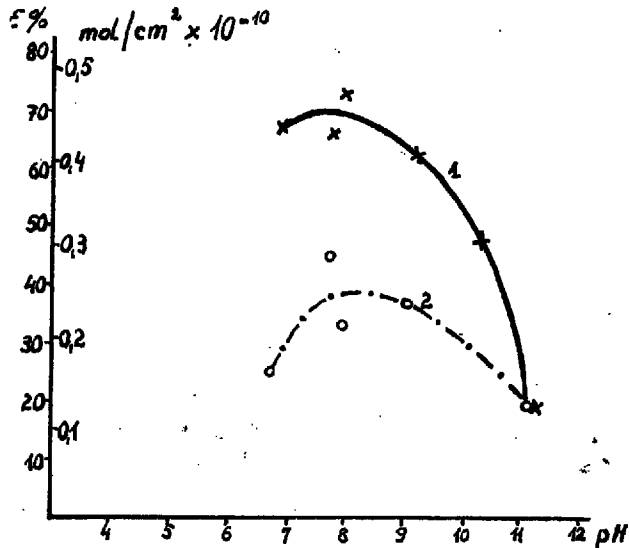
Większość minerałów wapnia, do których również należy fluoryt, flotuje się z dużym uzyskiem z roztworów kolektorów anionowych, wśród których najlepsze własności kolekcyjne wykazuje oleinian sodu. Te stosunkowo dobre właściwości flotacyjne minerałów wapnia z roztworów soli kwasów tłuszczowych można wytłumaczyć tym, że kationy wapnia tworzą z anionami soli kwasów tłuszczowych nierozpuszczalne sole np. $(\text{R COO})_2\text{Ca}$. Fluoryt jako minerał wapnia flotuje dobrze z roztworu oleinianu sodu $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$. Podstawowym regulatorem flotacji fluorytu jest stężenie jonów wodorowych. Przeprowadzone badania adsorpcji jonów $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^-$ na fluorycie z roztworu oleinianu sodu w zależności od pH — wykazały, że maksymalna powierzchniowa gęstość adsorpcji osiągnięta jest z roztworów o stężeniu jonów wodorowych, wynoszącym około 8,3. Przy tym pH osiąga się maksymalny uzysk. Ryc. 1 przedstawia zależność adsorpcji i flotacji fluorytu od pH.

Tabela I

Nr próbki	τ%	Στ%↓	Στ%↑	CaF ₂ %			
				λ	β	φ	ε
FBK 8-1	26,4	26,4	100,0	71,3	71,3	20,6	91,37
FBK 8-2	10,9	37,3	73,6	13,9	54,5	2,46	98,68
FBK 8-3	15,7	53,00	62,7	1,9	38,9	0,47	99,99
FBK 8-4	47,0	100,00	47,0	0,0	20,6	0,0	100,00

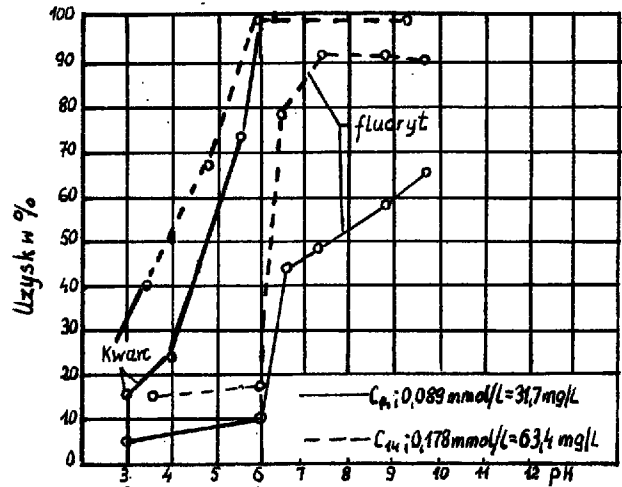
Tabela II

Nr próbki	τ%	Στ%↓	Στ%↑	CaF ₂ %			
				λ	β	φ	ε
FBK _m 1-1	55,7	55,7	100,0	92,2	92,2	63,81	80,48
FBK _m 1-2	14,9	70,6	44,3	64,7	86,39	28,11	95,58
FBK _m 1-3	8,8	79,4	29,4	19,7	79,00	9,57	98,30
FBK _m 1-4	9,3	88,7	20,6	6,4	71,39	5,24	99,23
FBK _m 1-5	11,3	100,0	11,3	4,3	63,81	4,3	100,0



Ryc. 1. Adsorpcja i flotacja fluorytu w zależności od pH
1 — uzysk CaF₂ od pH, 2 — adsorpcja w mol. 10⁻¹⁰ /cm² CaF₂.

Fig. 1. Adsorption and flotation of fluorite depending upon pH.
1 — yield of CaF₂ depending upon pH, 2 — adsorption in mol. 10⁻¹⁰ /cm² CaF₂.

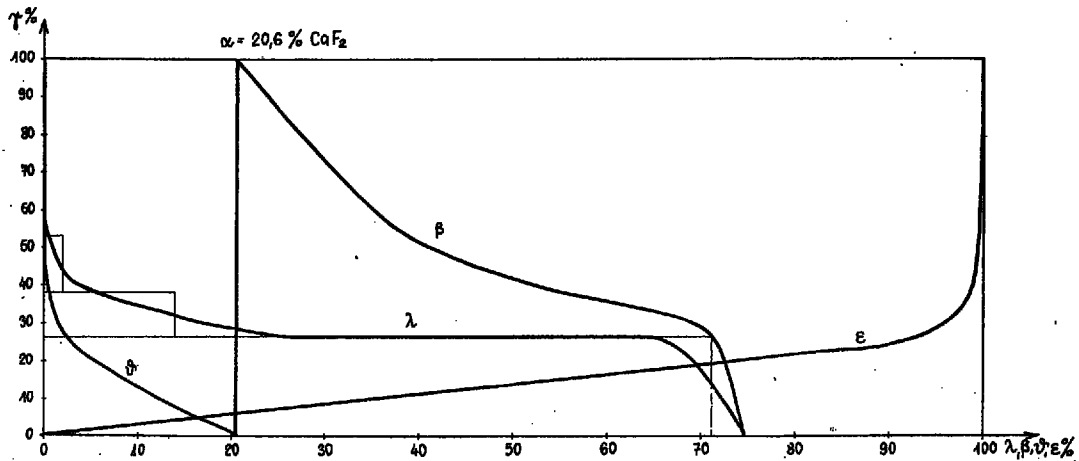


Ryc. 2.

Fig. 2

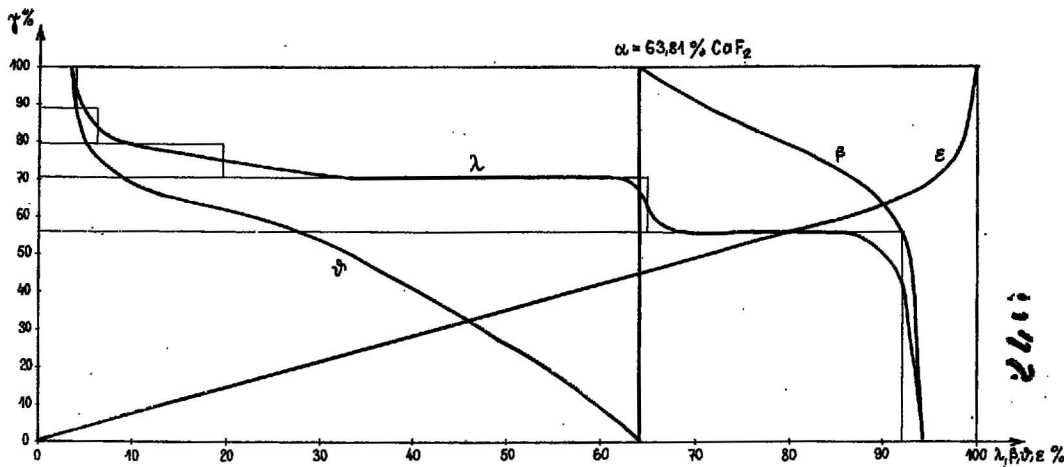
Ryc. 3. Zespół krzywych wzbogacalności dla CaF₂

▼ Fig. 3. Set of curves of concentration for CaF₂



Surowiec fluorytowy zanieczyszczony kwasem można również wzbogacić flotując kwarc w środowisku słabo kwaśnym, przy pH równym 6, z roztworów kolektorów kationowych. Wylew maszyny flotacyjnej stanowi koncentrat fluorytu. Wykresy zależności uzysku wyflotowanego kwarcu i fluorytu od stężenia jonów wodorowych z roztworu bromku tetradecylopyrydyniowego o stężeniu 0,000178 moli/l i 0,00089 moli/l przedstawia ryc. 2.

Fluoryt występuje w postaci bardzo drobnych wprysnięć o średniej wielkości około 0,1 mm. Minerale współwystępujący stanowi kwarc, którego ciężar właściwy jest nieco zbliżony do ciężaru właściwego fluorytu. Z tego powodu zastosowanie wzbogacania grawitacyjnego nie dałoby pozytywnych wyników. Biorąc pod uwagę własności fizyczne kwarcu i fluorytu zastosowano w celu wzbogacania metodę flotacji.



Ryc. 4. Zespół krzywych wzobogacalności dla CaF₂

Fig. 4. Set of curves of concentration for CaF₂

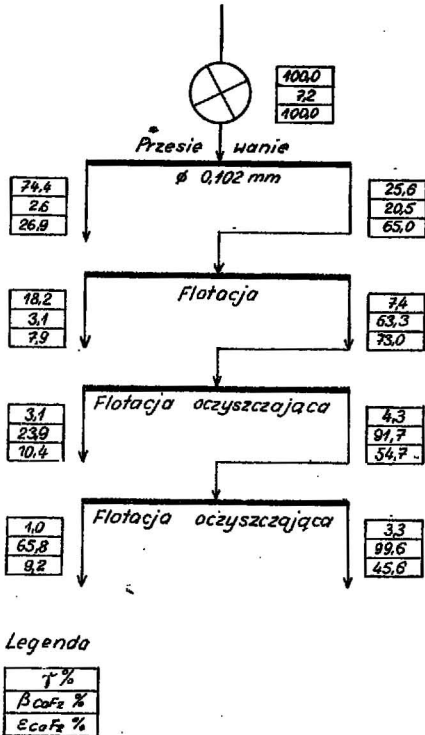
W następnym etapie przeprowadzono badania nad wzobogacaniem surowca fluorytowego metodą flotacji. Nadawę do flotacji stanowiła klasa ziarnowa poniżej 0,1 mm. Jako kolektor zastosowano oleinian sodu. Stężenie jonów wodorowych w czasie flotacji wynosiło 8,3; zużycie odczynnika około 350 g/t surowca.

Przeprowadzono trzy próby flotacji w jednakowych warunkach z surowca zawierającego około 20% CaF₂. Otrzymano koncentraty fluorytu zawierające 51,3%, 71,3% oraz 75,3% CaF₂. W tabeli I zamieszczono przykładowo wyniki jednej z flotacji.

Należy zaznaczyć, że w wylewie maszyny flotacyjnej nie stwierdzono obecności CaF₂, tak więc cały fluoryt został wyflotowany. Połączone koncentraty fluorytowe poddano flotacji w analogicznych warunkach, zmniejszając jedynie ilości dodawanego kolektora do 250 g/t surowca. Otrzymano koncentrat zawierający 92,2% CaF₂. Wyniki flotacji przedstawiono w tabeli II.

Koncentrat fluorytu o zawartości 92,2% CaF₂ poddano flotacji oczyszczającej bez dodawania odczynnika zbierającego. Zawartość fluorytu wzrosła do 99,6%.

Podsumowując można stwierdzić, że istnieje realna możliwość otrzymania wysokogatunkowego koncentratu fluorytowego z kwarcytów fluorytowych przy zastosowaniu metody flotacji. Przed przystąpieniem do flotacji należy wykonać analizę sitową oraz analizy chemiczne poszczególnych klas ziarnowych. Fluoryt z rejonu Krobica — Świeradów występuje w bardzo drobnych wprysnięciach, dlatego też większość ziarn przechodzi do klasy najdrobniejszej poniżej 0,1 mm. Koniecznym warunkiem otrzymania pozytywnych wyników flotacji, w przypadku zastosowania kolektora anionowego, jest utrzymanie stężenia jonów wodorowych w granicach pH od 8 do 8,5. Aby otrzymać koncentrat fluorytu zawierający 99% CaF₂ wystarczy zastosować flotację główną oraz dwie flotacje oczyszczające. Ilościowy schemat wzobogacania fluorytu przedstawia ryc. 5.



Ryc. 5. Ilościowy schemat wzobogacania fluorytu
Fig. 5. Quantitative scheme of fluorite concentration

Próbkę surowca fluorytowego skruszono w młynie stożkowym, a następnie wykonano analizę sitową. Poszczególne klasy ziarnowe poddano analizie chemicznej na zawartość CaF₂. Zawartości CaF₂ w poszczególnych klasach ziarnowych są następujące:

> 0,2 mm	— 1,6%	CaF ₂
0,2 — 0,15 mm	— 1,4%	"
0,15 — 0,102 mm	— 2,6%	"
0,102 — 0,088 mm	— 5,3%	"
0,088 — 0,075 mm	— 9,2%	"
< 0,075	— 23,7%	"

Tak więc okazało się, że ilości fluorytu wzrastają w klasach drobniejszych, a najwyższa procentowa zawartość fluorytu występuje w klasie ziarnowej poniżej 0,1 mm około 20% CaF₂. Z tego względu flotacji poddano tę właśnie klasę ziarnową traktując klasy powyżej 0,1 mm jako odpady. W związku z tym operacja przesiewania może być wykorzystana jako wzobogacanie wstępne.

SUMMARY

Fluorite quartzites from the area of Krobica-Świeradów were examined. To the main components of the quartzites belong: quartz, fluorite and muscovite. Sieve analysis demonstrates that the highest amount of fluorite is found in the class below 0.1 mm, thus the classes above 0.1 mm are thought to be waste material. To enrich the class below 0.1 mm, flotation method was applied and sodium oleate was used as collector. During the examinations were made one main flotation and two cleaning flotations. The fluorite concentrate obtained contains approximately 99% CaF₂.

РЕЗЮМЕ

Испытаниям на обогащаемость подвергались флюоритовые кварциты района Кробица — Серадув. Основные компоненты этой породы — кварц, флюорит и мусковит. Ситовый анализ выявил наибольшее содержание флюорита в классе ниже 0,1 мм,

в связи с чем классы выше 0,1 мм зачислены к хвостам. Для обогащения класса ниже 0,1 мм применялся флотационный метод с употреблением в качестве коллектора олеата натрия. Производилась главная флотация и две очистных флотации. В результате исследований был получен флюоритовый концентрат, содержащий около 99% Ca_2 .