

Автоклавний розклад цирконового концентрату в присутності фториду кальцію

Павленко Т.В., Рудковська Л.М., Омельчук А.О., Оніщук С.Ф.

Інститут загальної та неорганічної хімії НАН України, Київ

С целью получения диоксида циркония исследован процесс автоклавного разложения цирконового концентрата растворами гидроксида натрия в присутствии фторида кальция. Определены оптимальные условия разложения, изучены свойства образующихся продуктов. Показано, что предлагаемый метод позволяет достичь степени разложения циркониевого концентрата 96–99 %, а также снизить энерго- и ресурсозатраты по сравнению с известными способами обработки.

Ключевые слова: цирконовый концентрат, автоклавное разложение, фтороцирконаты натрия, гидроксид натрия, фторид кальция, диоксид циркония.

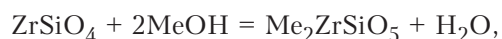
З метою одержання гідроксиду цирконію досліджено процес автоклавного розкладу цирконового концентрату розчинами гідроксиду натрію в присутності фториду кальцію. Визначено оптимальні умови процесу розкладу та вивчено хімічні властивості продуктів взаємодії. Показано, що запропонований метод дозволяє досягнути ступеня розкладу цирконового концентрату 96–99 %, а також знизити енерго- та ресурсозатрати у порівнянні з відомими способами переробки.

Ключові слова: цирконовий концентрат, автоклавний розклад, фтороцирконати натрію, гідроксид натрію, фторид кальцію, діоксид цирконію.

Україна за покладами цирконієвої сировини займає одне з провідних місць у світі та перше серед країн СНД [1]. Отриманий з неї цирконієвий концентрат є основним джерелом для виробництва діоксиду цирконію, цирконію та сполук на його основі. Вибір технічно можливих та економічно обґрунтованих способів переробки цирконієвої сировини обмежений високою хімічною стійкістю вихідних мінералів цирконію (наприклад, циркону $ZrSiO_4$).

Серед відомих способів розкладу цирконового концентрату розрізняють спікання з фторосилікатами, хлорування та лужні методи [2]. Для багатьох з них характерні багатостадійні процеси, пов'язані з застосуванням в них високоактивних (агресивних) реагентів, що робить ці технології досить трудомісткими та екологічно небезпечними. За вимогами сьогодення одним з найважливіших критеріїв досконалості технології переробки циркону є її екологічна безпека [3].

Велика кількість досліджень присвячена вивченню поведінки циркону в лужному середовищі в гідротермальних умовах. В [4] показано, що циркон взаємодіє з лугами в автоклавних умовах з утворенням цирконосилікатів металів згідно рівняння:



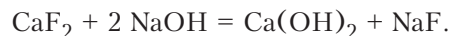
де Me – Na, K.

При температурах 300–380 °С циркон реагує з розчинами інших лужних та лужноземель-

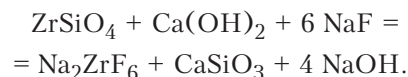
них металів. Наприклад, він розкладається гідроксидом кальцію з утворенням діоксиду цирконію (ZrO_2) та двокальцієвого силікату ($2CaO \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$) [5].

Дане дослідження присвячене розробці та вивченню процесу автоклавного розкладу цирконового концентрату розчином гідроксиду натрію в присутності фториду кальцію.

Суть цього методу полягає в тому, що в гідротермальних умовах циркон взаємодіє з лугом та фторидом кальцію з утворенням фтороцирконатів натрію та силікатів кальцію [6]. Процес взаємодії можна представити таким чином. Спочатку відбувається взаємодія фториду кальцію з лугом з утворенням активних аніонів фтору:



В присутності гідроксиду кальцію, що утворився, відбувається розклад циркону і утворення фтороцирконатів натрію.



Перетворення, що відбуваються в процесі взаємодії циркону з фторидом кальцію в лужному середовищі пояснюються хімічними властивостями цирконію та фторид-іону. Висока хімічна активність фторид-іону та здатність цирконію віднімати його у багатьох хімічних сполук пояснює достатньо легке утворення фто-

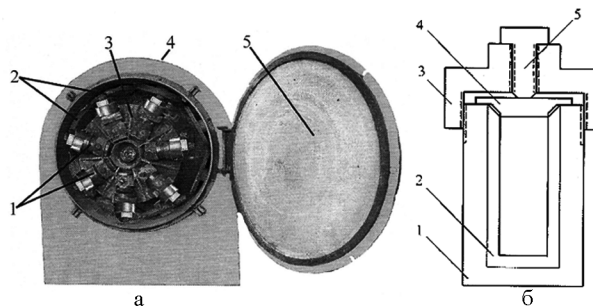
роцирконату натрію. Цьому також сприяє утворення під час взаємодії нерозчинних сполук кальцію з кремнеземом — силікатів кальцію.

Отримані в результаті розкладу циркону фтороцирконати натрію легко розчиняються у розбавлених мінеральних кислотах. Наслідком цього є можливість відносно простого отримання кінцевого продукту розкладу цирконового концентрату — діоксиду цирконію. Для розкладу циркону може бути використаний фторид кальцію природного чи синтетичного походження (флюорит), а також той, що потрапляє у відходи при виробництві цирконію методом кальцієтермії [2].

Для дослідження процесу автоклавного лужного розкладу цирконової сировини в присутності фториду кальцію було вибрано концентрат такого хімічного складу, % (мас.): ZrO_2 — 67,0; SiO_2 — 31,4; HfO_2 — 1,5. У невеликій кількості в ньому присутні також Ti , Cu , Y , Yb . Вивчення розкладу сировини проводили такими методами аналізу: хімічним, спектральним та рентгенофазовим.

Процес розкладу цирконового концентрату виконували на автоклавному устаткуванні, що складалося з 6-ти автоклавів об'ємом 100 мл, футерованих із середини нікелевими вставками (рисунок).

В автоклави завантажували розраховані наважки цирконового концентрату, фториду кальцію та розчин гідроксиду натрію і витримували при заданій температурі протягом певного часу. Після закінчення термостатування автоклави охолоджували проточною водою і розділяли тверду та рідку фази. Тверду фазу промивали гарячою водою від надлишку лугу, а потім висушували при температурі 100–105 °С, визначали хімічний та фазовий склад. Рентгенофазовий аналіз виконували на дифрактометрі ДРОН-3М з CuK_{α} -випромінюванням. Тверду фазу аналізували з метою визначення ступеню розкладу циркону та складу продуктів взаємодії циркону з фторидом кальцію в луж-



Загальний вигляд експериментальної автоклавної установки (а) (1 — автоклави; 2 — нагрівальні елементи; 3 — карусельна мішалка; 4 — корпус термостату; 5 — кришка термостату) та будова її комірки (б) (1 — корпус автоклаву; 2 — нікелева гільза; 3 — герметизуючий затвор; 4 — кришка автоклаву; 5 — ущільнюючий гвинт).

ному середовищі. Рідку фазу аналізували на вміст у ній цирконію, а також SiO_4^- та F^- .

Вивчено залежність ступеня розкладу концентрату від тривалості автоклавування при різних концентраціях вихідного лугу. Дослідження проводили при температурах 300 °С та 320 °С, змінюючи концентрацію лужного розчину від 200 г/дм³ до 700 г/дм³ Na_2O . Тривалість автоклавування складала 1–6 год. Співвідношення рідке : тверде (Р : Т) задавали в межах 4 : 1 та 5 : 1.

Аналіз рідкої фази показав, що у фільтратах повністю відсутній цирконій, а концентрація SiO_4^- та F^- відповідає розчинності Na_4SiO_4 та NaF у концентрованих лужних розчинах. Хімічний склад продуктів розкладу цирконового концентрату визначали наступним чином. Наважку розчиняли у розведєній соляній кислоті (2–5 %) та аналізували на вміст у ній ZrO_2 , SiO_2 , CaO , Na_2O , втрати маси при прожарюванні при 1000 °С (ВПП), F^- визначали також нерозчинний залишок циркону для розрахунку ступеню його розкладу. За ступінь розкладу циркону приймали частку цирконію, яка перейшла у розчин при обробці проб осадів сумішшю сірчаної та плавикової кислот при нагріванні до загального вмісту його в досліджуваних зразках.

Таблиця 1

№ досліду	Концентрація, г/дм ³ NaOH	Вміст у фільтраті, г/дм ³			Вміст у твердій фазі, % (мас.)						Нерозкладений залишок, %	Ступінь розкладу, %
		N ₂ O	SiO ₂	F ⁻	ZrO ₂	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	ВПП	F ⁻		
1	515	239	0,2	0,9	13,6	9,2	27,4	7,1	11,1	16,5	16,0	40,4
2	750	412	2,1	0,8	18,9	7,7	20,6	14,8	7,7	27,7	5,7	71,7
3	880	523	1,8	0,7	19,2	7,7	23,0	16,0	10,4	23,6	4,6	79,8
4	515	н/а	н/а	н/а	25,0	14,9	20,0	14,0	8,0	18,5	1,2	96,0
5	750	465	1,3	1,9	24,0	14,5	20,4	16,2	10,0	18,0	0,9	97,8
6	880	502	1,8	1,2	23,6	16,2	19,3	16,2	9,5	18,0	0,5	99,0

Примітка. Температура зразків №№1–3 — 300 °С, №№ 4–6 — 320 °С. н/а — зразки не аналізувались за відсутністю рідкої фази.

Таблиця 2

№ до-сліду	Концентрація вихідного лу́гу, г/дм ³ Na ₂ O	Фазовий склад продуктів розкладу	Концентрація соляної кислоти, (%)
1	680	Na ₇ Zr ₆ F ₃₁ + CaSiO ₃	2
2	600	Na ₇ Zr ₆ F ₃₁ + CaSiO ₃	2
3	400	Na ₇ Zr ₆ F ₃₁ + CaSiO ₃ + Na ₂ ZrF ₆	2-5
4	350	Na ₂ ZrF ₆ + сл. ZrO ₂ + CaSiO ₃	5
5	300	Na ₂ ZrF ₆ + сл. ZrO ₂ + CaSiO ₃	5
6	250	Na ₂ ZrF ₆ + ZrO ₂ + CaSiO ₃	10
7	200	Na ₂ ZrF ₆ + ZrO ₂ + CaSiO ₃	10

Таблиця 3

Фаза Na ₇ Zr ₆ F ₃₁		Фаза Na ₂ ZrF ₆	
2 θ	I, %	2 θ	I, %
18,0	78	19,5	19
21,9	20	20,8	18
25,5	26	22	12
28,3	100	27,1	100
31,6	25	29,7	38
32,7	23	31,1	46
33,9	34	32,7	14
44,4	12	34,7	24
47,0	76	44,4	14
48,8	11	47,0	29
52,7	18	-	-
59,3	20	-	-

Хімічний склад продуктів взаємодії цирконового концентрату з фторидом кальцію в лужному середовищі та ступінь його розкладу наведено в табл.1. Тривалість автоклавування 6 год.

З приведеної даних видно, що підвищення температури з 300 °С до 320 °С дозволяє практично повністю розкласти концентрат та досягти ступеню розкладу 99 % (досліди №№4-6). Підвищення концентрації лу́гу з 400 г/дм³ до 680 г/дм³ Na₂O сприяє збільшенню ступеню розкладу концентрату з 40,4 до 79,8 % при температурі 300 °С. При температурі 320 °С значного впливу концентрації лу́гу на ступінь розкладу циркону не спостерігається. Таким чином, можна зробити висновок, що проведення розк-

Таблиця 4. Порівняння методів переробки цирконового концентрату

Реагенти для розкладу	Концентрація лу́гу, .% (ваг.)	T, °C	Тривалість автоклавування, год	P : T	Фазовий склад продуктів взаємодії	Розчинність осадів
NaOH [8]	70	320	288	11 : 1	Na ₂ ZrSiO ₅	Конц. H ₂ SO ₄
	80	320	530	68 : 1	Na ₂ ZrO ₃	5 % HCl
NaOH + CaF ₂ *	33	320	6	5 : 1	Na ₂ ZrF ₆ + CaSiO ₃	2-5 % HCl
	50	320	6	5 : 1	Na ₇ Zr ₆ F ₃₁ + CaSiO ₃	2 % HCl

* – за запропонованим методом.

ладу цирконового концентрату при 320 °С дозволяє досягти високого ступеню розкладу при порівняно невисоких концентраціях вихідного лужного розчину (400 г/дм³ Na₂O).

Рентгенофазовий аналіз продуктів розкладу цирконового концентрату показав, що основні фази відповідають комплексним сполукам цирконію з фтором – Na₇Zr₆F₃₁, Na₂ZrF₆ та силікатам кальцію складу – CaSiO₃·nH₂O. Залежність фазового складу продуктів від концентрації вихідного лу́гу наведена в табл.2.

Виявлено, що в залежності від концентрації вихідного лужного розчину утворюються фторцирконати натрію змінного складу. Зокрема, при C_{NaOH} = 400-700 г/дм³ Na₂O спостерігаємо утворення фази Na₇Zr₆F₃₁, а при C_{NaOH} = 200-350 г/дм³ Na₂O-Na₂ZrF₆. Це можна пояснити тим, що гексафтороцирконат цирконію Na₂ZrF₆ є найбільш стійкою сполукою в порівнянні з іншими складними сполуками, і значно легше кристалізується в досліджуваних розчинах [7].

Сполука Na₇Zr₆F₃₁ з відношенням F : Zr = 5,167 має ромбоєдричну елементарну комірку з параметрами a = 0,8569 мкм, та α = 107°21'. Головною структурною одиницею у кристалі Na₇Zr₆F₃₁ є квадратна антипризма, в якій вісім атомів фтору розташовані навколо атому цирконію [7].

Гексафтороцирконат цирконію Na₂ZrF₆ є найбільш стійкою сполукою, яка легко кристалізується у розчині, де присутні іони фтору, цирконію та натрію в кількості, достатній для утворення солей цирконію [7].

Дані рентгенофазового аналізу продуктів взаємодії цирконового концентрату з фторидом кальцію в лужному середовищі наведено в табл.3.

Встановлено, що важливою особливістю твердих фаз, які утворюються в результаті взаємодії цирконового концентрату в лужних розчинах з фторидом кальцію є їхня властивість легко розчинятися в розведених мінеральних кислотах (2-5 %) при нагріванні. Дана особливість може сприяти більш легкій переробці цирконієвих концентратів, шляхом осадження з отриманих кислих розчинів

гідроксиду цирконію та подальшим прожарюванням його для отримання діоксиду цирконію.

При порівнянні отриманих та літературних даних (табл.4) можна зробити висновок, що запропонований метод розкладу цирконового концентрату фторидом кальцію за рахунок суттєвого скорочення тривалості процесу та зменшення матеріальних потоків в кілька разів, а також можливості застосування відходів виробництва цирконію є більш енерго- та ресурсозберігаючим методом переробки в порівнянні з іншими способами переробки.

Головною ознакою запропонованого технологічного процесу є відсутність агресивних фторидних сполук, таких як, HF, SiF₄, або F₂, а вихідний реагент – фторид кальцію – тверда кристалічна речовина.

Висновки

Показано, що завдяки високій спорідненості цирконію до фтору розклад цирконового концентрату гідротермальним методом доцільно виконувати в присутності фториду кальцію. Як фторуєчий агент для розкладу концентрату може бути використаний синтетичний фторид кальцію або його сполуки, що утворюються при кальційтермічному відновленні цирконію.

Визначено оптимальні умови та ступені розкладу цирконового концентрату автоклавним методом в присутності фториду кальцію: температура процесу – 320 °С, тривалість автоклавування 6 год, концентрація вихідного луку – 400–500 г/дм³ по Na₂O. Ступінь розкладу концентрату при даних умовах складає 96–99 %.

Виявлено, що кінцевим продуктом розкладу ZrSiO₄ є діоксид цирконію, що може бути придатним для використання в хімічній промисловості або при виробництві оптичних матеріалів, функціональної кераміки, тощо.

Список літератури

1. Ажажа В.М., Вьюгов П.Н., Лавриненко С.Д. и др. Цирконий и его сплавы : Технологии производства, области применения (Обзор). – Харьков : ННЦ ХФТИ, 1998. – 89 с.
2. Металлургия циркония и гафния / Под ред. Нехамкина Л.Г. – М. : Металлургия, 1979. – 208 с.
3. Нехамкин Л.Г., Цылов Ю.А. Об экологической оценке технологических схем переработки циркона // Цв. металлы. – 1989. – № 9. – С. 81–84.
4. Чухланцев В.Г., Машков Ю.С. О взаимодействии циркона с едкими щелочами в гидротермальных условиях // Журн. неорг. химии. – 1964. – Т. 9, № 6. – С. 1492–1493.
5. Чухланцев В.Г., Галкин Ю.М. Гидротермальное взаимодействие циркона с Ca(OH)₂ и Mg(OH)₂ // Журн. неорг. химии. – 1967. – Т. 12, № 12. – С. 3269–3272.
6. Пат. 40810 Укр., МПК С 22 В 3/00, С 01G 25/00. Спосіб розкладання цирконового концентрату / Т.В.Павленко, Л.М.Рудковська, Р.Г.Панченко та ін. – Опубл. 27.04.09, Бюл. № 8.
7. Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия фтористых соединений циркония и гафния. – Л. : Наука, 1971. – 115 с.
8. Чухланцев В.Г., Алямовская К.В. Поведение цирконосиликатов натрия в растворах NaOH при 320 °С // Журн. неорг. химии. – 1971. – Т. 16, № 4. – С. 991–996.

Поступила в редакцию 18.06.09

Zirconium Concentrate Autoclave Decomposition at the Presence of Calcium Fluoride

Pavlenko T.V., Rudkovska L.M., Omelchuk A.O, Onishchuk S.F.

Institute of General and Inorganic Chemistry of NASU, Kiev

The process of zirconium concentrate autoclave decomposition by sodium hydroxide solution at the presence of calcium fluoride for zirconium dioxide production is investigated. The process optimal conditions are determined and the resulting products properties are explored. It is displayed that the proposed method allows to achieve 96–99 % degree of zirconium concentrate decomposition with energy and resources consumption decrease in comparison with known methods.

Key words: zirconium concentrate, autoclave decomposition, sodium fluorozirconates, sodium hydroxide, calcium fluoride, zirconium dioxide.

Received June 18, 2009