

ПОЛУЧЕНИЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФТОРИДОВ АММОНИЯ

А.А. Смороков, Р.И. Крайденко

Диоксид циркония, имеющий широкие области применения, является самым востребованным соединением циркония на мировом рынке. Промышленным сырьем для данного продукта служат минералы бадделеит и циркон. Первый представляет собой природный диоксид циркония, но ввиду ограниченности его запасов и постепенного истощения, становится актуальным создание экономически рентабельной технологии получения диоксида циркония из другого, более распространенного минерала - циркона, представляющего собой природный силикат циркония. В данной работе представлены результаты исследований по переработке цирконового концентрата с использованием фторидов аммония. Исходное сырье, представляющее собой концентрат силиката циркония, реагирует со фторидом или гидродифторидом аммония в ходе спекания. Получаемую смесь комплексных соединений направляют на сублимационное выделение кремния. Дальнейшая его переработка позволяет получать диоксид кремния в качестве товарного продукта. Вместе с этим происходит регенерация фторидов аммония, которые направляют на стадию вскрытия нового цирконового концентрата. Процесс дальнейшей переработки соединений циркония сопровождается очисткой от фторидов примесей (железо, алюминий и др.). Конечным продуктом предлагаемой технологии является диоксид циркония, при получении которого проводят регенерацию фторидов аммония, которые, аналогично схеме получения диоксида кремния, направляют на вскрытие исходного концентрата циркона.

Актуальность проведения исследований обусловлена интересом к разработке новых методов переработки цирконовых концентратов с возможностью регенерации вскрывающего реагента, снижением энергетических затрат и, таким образом, снижением себестоимости конечной продукции.

Ключевые слова: циркон, фторид аммония, гидродифторид аммония, гексафторосиликат аммония, тетрафторид циркония, диоксид циркония.

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид циркония, имеющий широкие области применения, является самым востребованным соединением циркония на мировом рынке. Сферы его использования охватывают, в частности производство огнеупоров-бакоров (бакор - бадделеит-корундовая керамика). Применяется в качестве заменителя шамота в печах для варки стекла. Огнеупоры на основе стабилизированной диоксида циркония применяются в металлургической промышленности для желобов, стаканов при непрерывной разливке сталей, тиглей для плавки редкоземельных элементов. Также используются в керметах – это керамометаллические покрытия, которые обладают высокой твердостью и устойчивостью ко многим химическим реагентам; выдерживают кратковременные нагревания до 2750 °С. Диоксид циркония - глушитель эмалей, придает им белый и непрозрачный цвет. На основе кубической модификации ZrO_2 , стабилизированной скандием, иттрием, редкими землями, получают материал – фиа-

нит, который применяют в качестве оптического материала с большим коэффициентом преломления (линзы плоские), в медицине (хирургический инструмент), в качестве синтетического ювелирного камня (дисперсия и игра цвета больше, чем у бриллианта, но показатель преломления меньше), при получении синтетических волокон и в производстве некоторых видов проволоки (волочение). При нагревании диоксид циркония проводит ток, что иногда используется для получения нагревательных элементов, устойчивых на воздухе при очень высокой температуре. Нагретый цирконий способен проводить ионы кислорода как твердый электролит. Это свойство используется в промышленных анализаторах кислорода.

Промышленным сырьем для диоксида циркония служат минералы циркон и бадделеит, представляющий собой природный диоксид циркония и основное производство которого сосредоточено на Кольском полуострове (Ковдорское месторождение). Ввиду ограниченности запасов и постепенного их истоще-

ния, становится актуальным создание экономически рентабельной технологии получения диоксида циркония из другого, более распространенного минерала - циркона, представляющего собой природный силикат циркония, сложность переработки которого заключается в химической стойкости.

Наряду с ZrO_2 при переработке циркона возможно попутное извлечение кремния с получением диоксида кремния в качестве товарного продукта, имеющего широкое потребление в хозяйственной деятельности. Аморфный непористый диоксид кремния применяется в пищевой промышленности в качестве вспомогательного вещества E551, препятствующего слеживанию и комкованию, в фармацевтической промышленности в качестве вспомогательного вещества, а также пищевой добавки или лекарственного препарата. Диоксид кремния применяют в производстве стекла, керамики, абразивов, бетонных изделий, для получения кремния, как наполнитель в производстве резин, при производстве кремнезёмистых огнеупоров, в хроматографии и др. Кристаллы кварца обладают пьезоэлектрическими свойствами и поэтому используются в радиотехнике, ультразвуковых установках, в зажигалках. Искусственно полученные плёнки диоксида кремния используются в качестве изолятора при производстве микросхем и других электронных компонентов. Также используется для производства волоконно-оптических кабелей. Кремнезёмная нить находит применение в нагревательных элементах электронных сигарет, так как хорошо впитывает жидкость и не разрушается под нагревом спирали. В микроэлектронике диоксид кремния является одним из основных материалов. Его применяют в качестве изолирующего слоя, а также в качестве защитного покрытия.

В промышленности существуют два метода переработки цирконового концентрата. Первый заключается в хлорировании предварительно спеченного циркона с углем или нефтекоксом, дальнейшим переводом хлорида циркония в раствор и осаждением циркония. Второй метод заключается в спекании циркона с гексафторосиликатами с последующим переводом фторидного комплекса циркония в раствор и дальнейшей переработкой. Оба процесса на стадии вскрытия требуют использования высоких температур (более $500^\circ C$), что влечет за собой высокие расходы на энергию и материалы [1].

Перспективным вариантом решения данной ситуации является использование пред-

варительной активации цирконового концентрата, в результате чего он становится более химически активным и делает возможным применение фторидов аммония на этапе вскрытия.

Реакция со фторидом и/или гидрофторидом аммония при сопоставлении с другими методами во многих случаях обладает неоспоримыми преимуществами. Данные реагенты являются безопасными и не требуют специальных средств для транспортировки. Процесс разложения сырья протекает при относительно невысоких температурах ($150-210^\circ C$) [2]. А дальнейшая гидрометаллургическая переработка позволяет получить диоксид циркония [3].

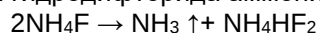
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходное сырье представляет собой активированный цирконовый концентрат. Состав представлен в таблице 1.

Таблица 1 - Состав цирконового концентрата

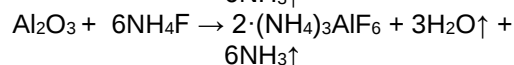
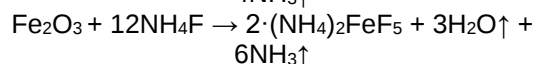
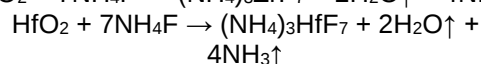
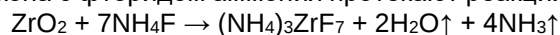
Элемент	Содержание, %
ZrO_2	65,97
HfO_2	1,33
Fe_2O_3	0,8
SiO_2	30,2
Al_2O_3	1,4
TiO_2	0,3

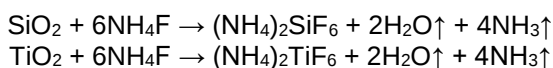
На первой стадии получения диоксида циркония проводилось спекание с фторидом и гидрофторидом аммония. Для определения оптимальных условий вскрытия, процесс проводили в интервале температур от $130^\circ C$ до $170^\circ C$. Данный интервал температур был выбран ввиду особенности свойств вскрывающих реагентов. Фторид аммония с увеличением температуры разлагается с выделением аммиака и гидрофторида аммония:



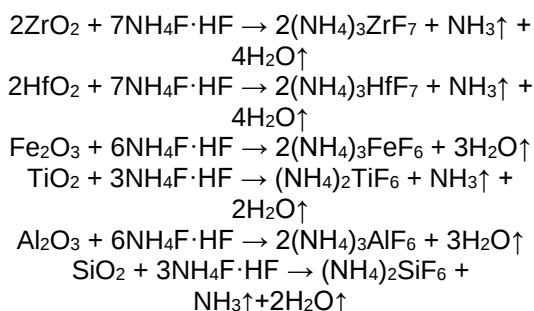
Гидрофторид аммония при температуре $127^\circ C$ переходит в жидкое состояние, что благоприятно сказывается на кинетике процесса.

При взаимодействии концентрата циркона с фторидом аммония протекают реакции:





Максимальная степень вскрытия с использованием фторида аммония (99 %) достигнута при температуре 150 °С. В интервале температур 130-150 °С степень фторирования увеличивается с 50 % до 99 %, что свидетельствует о инициации и интенсификации реакции фторирования в указанном интервале за счет процесса расплавления фторирующего агента и увеличении поверхности реагирования между исходными реагентами. С повышением температуры от 150 °С до 170 °С степень фторирования снижается до 93 %, что связано с инициацией процесса разложения фторирующего агента, в результате чего происходит разложение фторирующего реагента с переходом в газовую фазу и выводу его из системы. Спекание циркона с гидрофторидом аммония при аналогичных условиях показало максимальную степень реагирования в интервале температур 150-170 °С. В ходе процесса протекают реакции:



В интервале температур 130-150 °С степень фторирования увеличивается с 80 % до 97 %, что свидетельствует об интенсификации за счет преодоления порога энергии активации процесса вскрытия, соответствующей кинетической области химического реагирования. Снижение условий процентного количества фторирующего агента от стехиометрически необходимого для проведения процесса с 20 % до 10 % при 150 °С позволяет получить фторированный продукт с 96,5 %, что свидетельствует о низкой зависимости скорости химической реакции от количества фторирующего агента.

Обескремнивание фторированного продукта является следующей стадией переработки, за счет которой осуществляется вывод из системы получаемого на предыдущем этапе гексафторосиликата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и остаточного гидрофторида аммония.

Ввиду различных температур перехода в газовую фазу данных соединений, в первую

очередь происходит отделение гидрофторида аммония, затем – сублимация гексафторосиликата аммония, в последнюю очередь идет разложение цирконового концентрата.

Эксперименты по разработке регламента и определению оптимальных условий проведения процесса обескремнивания фторированного продукта проводились в статических и динамических условиях.

Для оценки эффективности процесса сублимационного разделения продуктов фторирования установлен усредненный элементный состав фторированного продукта, используемого в дальнейших экспериментах.

Таблица 2 – Результаты элементного анализа пробы фторированного циркона

Элемент	Содержание, % (фторирование бифторидом аммония)
Zr	20,67
Hf	0,41
Fe	0,49
Si	12,69
Al	0,29
Ti	0,11

Согласно полученным результатам установлено, что процесс сублимации кремниевой составляющей при 320 °С протекает интенсивно в интервале 0,5 – 3 часа с переходом 95 % целевого продукта в газовую фазу. Максимальная степень сублимации (99 %) кремниевой составляющей достигается при проведении процесса в течение 6 часов. Снижение скорости сублимации связано с интенсификацией процесса разложения фтораммонийного комплекса циркония, низкой площади поверхности сублимации и образованием твердых агломератов, препятствующих испарению гексафторосиликата аммония из объема фторированного продукта.

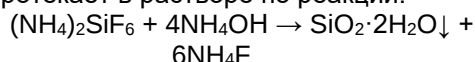
Для полноты извлечения кремния из фторированного продукта необходимо уменьшение количества агломератов (измельчение фторированного продукта), увеличение площади испарения (периодическое перемешивание сублимируемого продукта) и интенсификация процесса разложения фтораммонийного комплекса циркония (увеличение температуры проведения процесса).

Для интенсификации процесса обескремнивания проведен эксперимент с температурой сублимации 400 °С. Согласно полученным результатам установлено, что процесс сублимации кремниевой составляющей протекает интенсивно в интервале 0,5 – 2 часа с переходом 97 % целевого продукта в газовую фазу.

Максимальная степень сублимации (99 %) достигается при проведении процесса в течение 4 часов. Скорость сублимации после 2 часов снижается в связи уменьшением площади поверхности сублимации из-за образования твердых агломератов, которые необходимо измельчать.

При проведении сублимации в динамическом режиме степень обескремнивания достигла 99,9 % уже в течение 1 часа.

При выделении кремниевой составляющей происходит разложение фтораммонийного комплекса циркония с образованием тетрафторида циркония. При этом в газовую фазу переходят фтороводород и аммиак, которые при охлаждении конденсируются с образованием фторида аммония. Таким образом, возможно организовать регенерацию вскрывающего реагента. Десублимированный гексафторосиликат аммония возможно перерабатывать в чистый диоксид кремния. Процесс протекает в растворе по реакции:



После фильтрации и упаривании маточного раствора возможна регенерация фторида аммония с использованием его на стадии вскрытия циркона. Аналогично проходит регенерация фторида аммония на стадии осаждения циркония из раствора аммиачной водой.

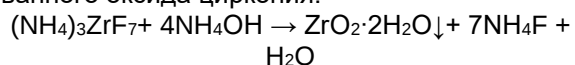
Фторированный остаток после сублимации кремния растворяли с переводом циркония в раствор.

Далее было проведен подбор оптимальных параметров кристаллизации фтораммонийного комплекса циркония из раствора. Одновременно проведено определение поведения примесей.

В основе метода очистки лежит принцип осаждения кристаллов целевого компонента путем охлаждения горячего раствора. Находящиеся в растворе примеси при охлаждении в осадок не выпадают.

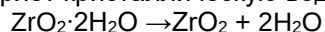
Согласно полученным результатам установлено, что в зависимости от объема выпариваемого растворителя изменяется элементный состав образующихся кристаллов.

Получаемый в ходе перекристаллизации фтораммонийный комплекс циркония направляют на осаждение с получением гидратированного оксида циркония.



Наиболее полно осаждаются при pH=10.

При последующей прокалке диоксид циркония теряет кристаллическую воду.



Согласно проведенным исследованиям оптимальная температура процесса составляет 700 °С. В ходе переработки цирконового концентрата получен продукт с содержанием целевого компонента ($\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$) не менее 98,5%. При этом осаждения циркония из раствора проходило без применения перекристаллизации. Для получения диоксида циркония с чистотой не менее 99,9 % требуется проведение дополнительных стадий перекристаллизации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что с использованием фторидов аммония, сублимационных методов очистки веществ с последующим осаждением возможна реализация технологии получения диоксида циркония из цирконового концентрата. Данный метод позволяет использовать более низкие температуры на стадии вскрытия в сравнении с существующими методами. Сублимационное выделение кремния позволяет получать гексафторосиликат аммония в качестве как товарного, так и промежуточного продукта. При получении чистого диоксида кремния возможна регенерация фторида аммония, что снижает затраты на реагенты. Перевод тетрафторида циркония в раствор позволяет очиститься от большей части примесей, а осаждение циркония из раствора сопровождается образованием раствора фторида аммония, также используемого в регенерации вскрывающего реагента.

Таким образом имеется метод переработки цирконового концентрата с получением диоксида циркония в качестве основного и диоксида кремния в качестве побочного продуктов. При реализации метода происходит регенерация вскрывающего реагента. Чистота получаемого диоксида циркония составляет не менее 98,5 %.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям, договор № 8172ГУ/2015.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н.В. Барышников, В.Э. Гегер, Н.Д. Денисова, А.А. Казайн, В.А. Кожемякин, Л.Г. Нехамкин и др. Металлургия циркония и гафния - М: «Металлургия», 1979. – 208 с.
2. А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко, С.Н. Чегринцев, А.Д. Киселёв. / О возможности разложения вольфрамового концентрата с помощью гидрофторида аммония. // Журнал «Ползуновский вестник» - 2016 - № 4, Т. 2. – с. 161-164.

3. М.М. Годнева, Д.Л. Мотов. Химия фтористых соединений циркония и гафния. - Ленинград: «Наука», 1971. – 115 с.

Смороков Андрей Аркадьевич, аспирант, кафедра химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов, НИ ТПУ, 634028, г. Томск, ул. Ленина, 2,

е-mail: wolfraum@yandex.ru,
тел: 89234158764.

Крайденко Роман Иванович, д.х.н., Заведующий кафедрой Химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов, НИ ТПУ, 634028, г. Томск, ул. Ленина, 2,
е-mail: kraydenko@tpu.ru,
тел: 8 (3822) 70-16-03.