

ПОЛУЧЕНИЕ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

В работе исследована технология получения из эвдиалитового концентрата оксида циркония, галогенидных соединений циркония (хлоридов, фторидов) с последующим получением порошков циркония, лигатур титан – цирконий и алюминий – цирконий металлургическим способом. Показано, что различные циркониевые материалы можно получать путем применения различных восстановителей: натрия, магния или алюминий-магниевого сплава.

The technology of zirconium oxide, zirconium halogenides (chlorides, fluorides) obtaining with follow production by method of metallurgy of zirconium powder and alloys Ti-Zr and Al-Zr is study in this work. It is show that different zirconium matters are possible to obtain by using of some reducing agents like as sodium, magnesium ore aluminium-magnesium composition.

Изделия из металлического циркония и его соединений находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Большой интерес представляет использование циркония и его сплавов в ядерной энергетике и подводном судостроении, для легирования алюминий-магниевого сплава; порошки циркония применяют в качестве геттера в электровакуумных приборах для достижения высокого вакуума, для изготовления пиротехнических смесей и др.

Основной проблемой кислотного выщелачивания силикатных руд и концентратов, зачастую содержащих такие ценные элементы, как цирконий или редкоземельные металлы (РЗМ), является образование трудно фильтруемого осадка силикагеля, с которым соосаждаются и целевые компоненты. Проблема эта легко решается при введении в пульпу на момент вскрытия небольшого количества фторидов, например в виде фторида натрия [1]. Выход циркония в раствор достигает своего максимального значения при мольном отношении $F:Zr = 2,5$ и составляет 98 %. При дальнейшем увеличении мольного отношения $F:Zr$ выход циркония в раствор остается постоянным. После выщелачивания образуется кислый раствор

и кремнеземистый остаток. Состав продуктов выщелачивания приведен в табл.1.

Как следует из данных табл.1, при проведении серно-кислотного разложения эвдиалитового концентрата в присутствии фторидных добавок происходит обескремнивание кислого раствора. В раствор практически полностью переходит цирконий, щелочные металлы, частично – железо, марганец, алюминий, щелочно-земельные элементы. В ходе выщелачивания эвдиалитового концентрата происходит разделение РЗМ на иттриевую и цериевую подгруппы: иттрий переходит в серно-кислый раствор, а церий и цериевые РЗМ остаются в кремнеземистом остатке. Из кремнеземистого остатка они могут быть удалены при обработке его раствором нитрата кальция при $pH = 2$.

Дальнейшая переработка растворов выщелачивания возможна экстракционными методами [2]. Проведенные на модельных системах исследования показали, что для извлечения циркония из фторсодержащих серно-кислых растворов целесообразно использование солей четвертичных аммониевых оснований, например сульфата триалкилбензиламмония (ТАБАС) с длиной углеводородного радикала C_4-C_{10} [3, 4]. Распре-

деление элементов при экстракционном извлечении циркония из раствора серно-кислотного выщелачивания представлено в табл.2.

Таблица 1

Распределение элементов при кислотном вскрытии эвдиалитового концентрата

Элемент	Содержание		D
	C ₁	C ₂	
Na	4,28	0,85	35,21
Mg	0,03	0,055	3,15
Ca	0,03	1,84	0,14
Al	0,27	0,08	22,27
Sc	7,63·10 ⁻⁴	5,32·10 ⁻⁴	10,08
Ti	0,025	0,306	0,56
Mn	0,15	0,014	74,91
Fe	0,19	0,212	7,0
Si	Не обнаружено	28,3	Не обнаружено
Y	1,33·10 ⁻³	7,7·10 ⁻³	1,19
La	3,04·10 ⁻⁶	0,22·10 ⁻⁴	0,07
Ce	2,07·10 ⁻⁴	0,046	2·10 ⁻³
Yb	1,57·10 ⁻⁴	Не обнаружено	Не обнаружено
PЗМ	1,76·10 ⁻³	0,068	0,18
Zr	0,051	8,45·10 ⁻³	42,21
Hf	6,4·10 ⁻⁴	0,78·10 ⁻⁴	56,98
Nb	3,77·10 ⁻⁴	3,76·10 ⁻³	7
F	0,204	0,17	8,4

Примечание. C₁ – содержание элементов в серно-кислом растворе, моль/кг H₂O; C₂ – содержание элементов в кремнеземистом остатке, моль/кг сухого вещества; D – коэффициент распределения, $D = C_1 m_1 / C_2 m_2$; m₁/m₂ – соотношение масс раствора и кремнеземистого остатка соответственно, в опыте m₁/m₂ = 7.

Из данных табл.2 следует, что вместе с цирконием в органическую фазу переходят железо, марганец, титан, алюминий и гафний. В данных условиях есть принципиальная возможность экстракционного разделения циркония и гафния с коэффициентом разделения 7. Коэффициент разделения циркония с иттрием равен 6,55.

Реэкстракцию циркония предложено проводить в два этапа: на первом этапе при обработке экстракта дистиллированной водой удаляются железо, марганец и другие сопутствующие элементы. При последующей обработке экстракта соляной кислотой из него удаляется цирконий в виде фторидного комплекса.

Таблица 2

Распределение элементов при экстракционном отделении циркония (IV)

Элемент	Содержание растворителя, моль/кг		
	Исходный раствор	Рафинад	Экстракт
Na	4,28	4,23	Не обнаружено
K	0,097	0,088	– " –
Mg	0,025	0,025	– " –
Ca	0,033	0,033	– " –
Al	0,27	0,132	0,511
Sc	7,63·10 ⁻⁴	7,63·10 ⁻⁴	Не обнаружено
Ti	0,025	6,05·10 ⁻³	0,07
Mn	0,15	0,078	0,27
Fe	0,19	0,098	0,34
Y	1,33·10 ⁻³	1,2·10 ⁻³	3,7·10 ⁻⁴
Zr	0,051	0,003	0,067
Hf	6,4·10 ⁻⁴	1,32·10 ⁻⁴	1,88·10 ⁻³
Nb	3,77·10 ⁻³	8,86·10 ⁻⁴	1,48·10 ⁻⁵
F	0,204	0,018	0,402

Принципиальная технологическая схема извлечения циркония из эвдиалитового концентрата представлена на рис.1.

Исследования проводили на лабораторной установке, которая состояла из аппаратов очистки натрия, получения расплавов хлорцирконатов щелочных металлов и восстановления с герметичным реактором. Исходный четыреххлористый цирконий нагревали до 350 °С, его пары поступали в реакционный стакан с хлоридами натрия и калия, предварительно разогретый до 750 °С. После окончания процесса испарения на поверхность расплавленной солевой смеси при перемешивании подавали металлический натрий: $\text{Na(K)}_2\text{ZrCl}_6 + \text{Na} \rightarrow \text{Zr} + \text{Na(K)Cl}$. Полученную в результате восстановления смесь металлического циркония и хлоридов щелочных металлов выщелачивали в слабых растворах соляной кислоты [4].

Подача первых порций натрия сопровождалась образованием мелких кристаллов металла, характеризующихся высокой удельной площадью поверхности. При этом, как показывают анализы, полученная реакционная масса содержит значительное количество низших хлоридов циркония. По мере увеличения подаваемого натрия содержание циркония низших валентностей уменьшается, возрастает выход более крупных фракций

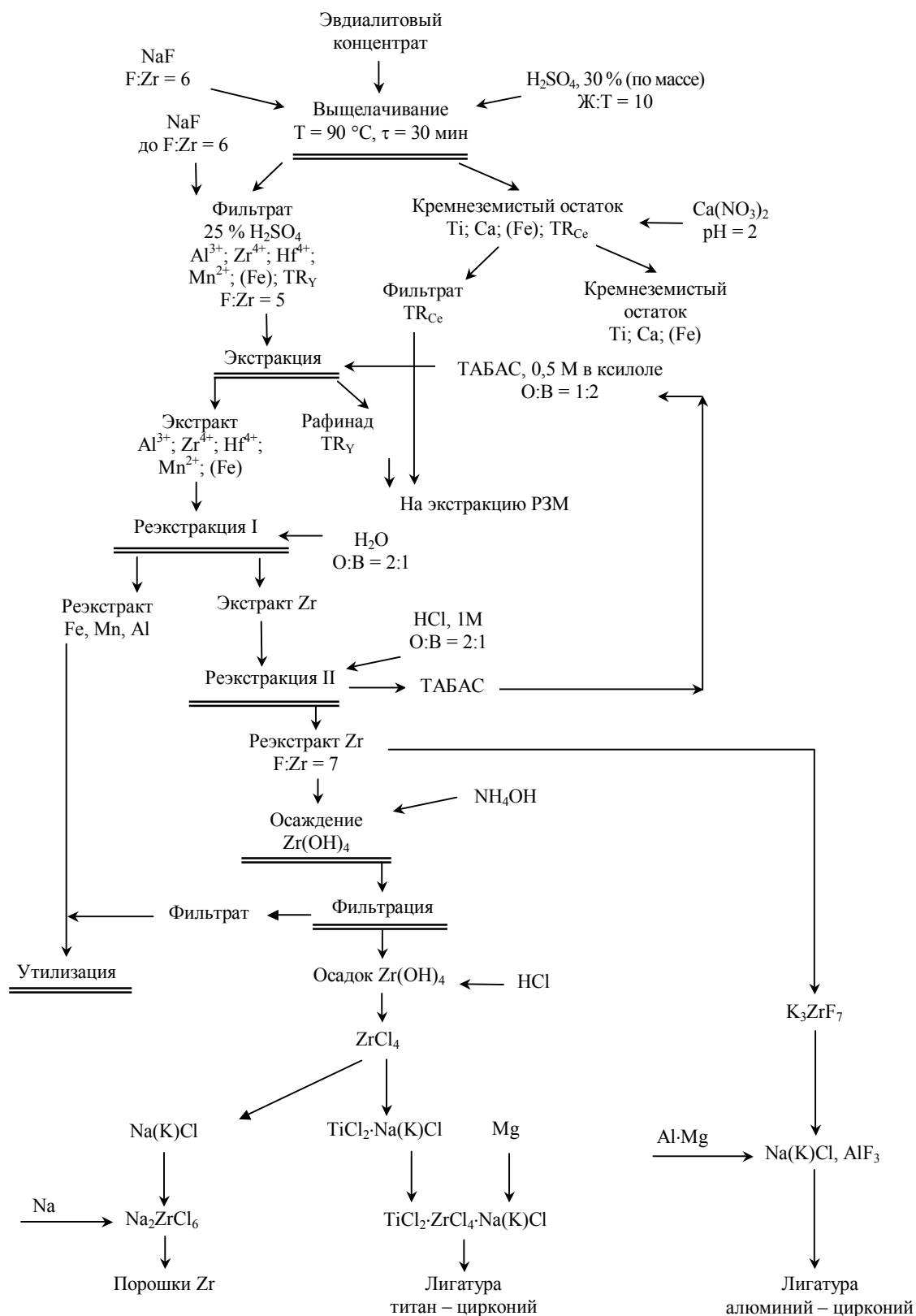


Рис.1. Технологическая схема переработки эвдиалитового концентрата с получением K₃ZrF₇ и ZrCl₄

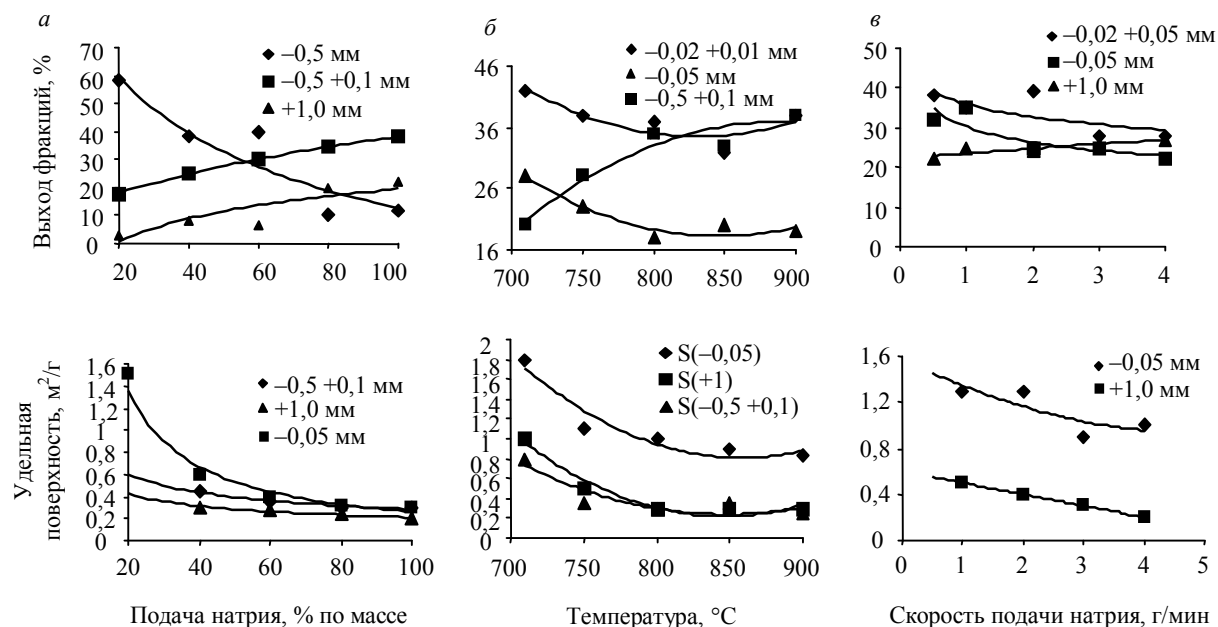


Рис.2. Влияние технологических факторов на физические характеристики циркониевых порошков

($+1,0$ и $-0,5 + 0,1$ мм) металлического циркония, снижается удельная площадь поверхности образующегося металла (рис.2, а).

Кристаллооптическое изучение структуры металлического циркония (фракция $-0,05$ мм) свидетельствует о том, что зерна металла имеют неправильную форму, слабо изрезаны. На зернах виден дисперсный налет. При подаче 80 % натрия от теоретически необходимого для восстановления тетрахлорида циркония начинают появляться агрегаты губчатого строения. В момент завершения восстановительного процесса такими агрегатами представлена основная масса зерен.

Повышение температуры восстановительного процесса от 700 до 850 °C приводит к некоторому снижению выхода мелкой фракции крупности $-0,05$ мм и повышению выхода промежуточного класса ($-0,5 + 0,1$ мм). При этом выход дисперсных порошков крупностью $-0,02 + 0,01$ мм значительно снижается. При увеличении температуры процесса незначительно уменьшается удельная площадь поверхности получаемых порошков (рис.2, б). Кристаллооптическое исследование полученных порошков показало, что повышение температуры восстановительного процесса от 800 до 900 °C приво-

дит к уменьшению числа агрегатов губчатого строения.

В случае повышения скорости подачи натрия (рис.2, в) выход крупной фракции ($+1$ мм) незначительно увеличивается. При высокой скорости подачи натрия наблюдается некоторое снижение выхода дисперсных порошков крупностью менее $0,02$ мм. Удельная площадь поверхности получаемого металла имеет тенденцию к снижению. С увеличением скорости подачи натрия размер зерен металла фракции $-0,05$ мм возрастает. Следует отметить, что в опытах, проведенных при медленной подаче натрия ($0,5$ - $1,0$ г/мин), пробы представлены агрегатами дендритного строения.

Положительное влияние на увеличение выхода дисперсных порошков оказывает разбавление исходного расплава хлоридом магния. Осуществление процесса восстановления такого расплава приводит к увеличению выхода фракций $-0,01$ мм, при этом также растет выход фракций $-0,02$ мм. Микроскопический анализ порошков свидетельствует о том, что с увеличением концентрации хлорида магния возрастает количество мелких зерен.

Таким образом, натриетермическое восстановление из расплавов тетрахлорида

циркония протекает ступенчато с образованием низших хлоридов циркония в качестве промежуточных продуктов. Образованию правильных кристаллов способствует медленная подача восстановителя на поверхность неподвижного или слабо агитируемого расплава. При этом возможно осуществление процесса восстановления хлоридов циркония металлическим натрием, растворенным в хлориде натрия, с превалирующим протеканием процесса в диффузионном режиме, что предопределяет возможность кристаллизации металлического циркония в виде отдельных относительно крупных кристаллов (дендритов). При интенсивном перемешивании расплава создаются условия для образования многочисленных центров кристаллизации, что в конечном итоге приводит к получению мелкозернистых порошков или образующихся в результате спекания частиц, губчатых агрегатов. Одновременно с восстановительными процессами интенсивно могут протекать вторичные процессы, приводящие к измельчению образующихся частиц металлического циркония (в результате взаимодействия их с тетрахлоридом циркония) или образованию дисперсных металлических частиц (в результате диспропорционирования низших хлоридов циркония). Таким образом, изменением технологических факторов натриетермического восстановительного процесса – температуры, скорости подачи натрия, солевой среды, интенсивности перемешивания и др., можно в значительной степени регулировать структуру и физические характеристики получаемого металлического циркония.

Лигатуру титан – цирконий синтезировали путем совместного восстановления хлоридов титана и циркония металлическим магнием: $\text{TiCl}_2 \cdot 2\text{Na}(\text{K})\text{Cl} + \text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{Na}(\text{KCl}) + \text{Mg} \rightarrow \text{Ti-Zr} + \text{Na}(\text{K}, \text{Mg})\text{Cl}$. Исходный расплав получали при взаимодействии дихлорида титана с тетрахлоридом циркония при перемешивании. После очистки на его поверхность подавали металлический магний, полученную реакционную массу подвергали вакуумной сепарации для отделения хлористых солей. В качестве аппаратуры использовали реакторы промышленного типа для

производства магниетермического губчатого титана.

Установлено, что при использовании расплава с повышенным содержанием растворенного циркония, извлечение последнего в губку снижается, по-видимому, вследствие уменьшения термической стабильности исходного расплава и более интенсивной возгонки тетрахлорида циркония. Увеличение расхода титанциркониевого расплава и степени использования магния также приводит к повышению потерь циркония. Это можно объяснить тем, что при интенсивном режиме осуществления процесса восстановления температура в очаге взаимодействия повышается, что также приводит к более интенсивной возгонке тетрахлорида циркония. Возгонка тетрахлорида циркония из расплава возрастает при недостатке восстановителя в очаге взаимодействия, что может иметь место в случае общей высокой степени использования магния.

Рентгенометрический анализ показал, что в исследованном диапазоне циркония губка представлена твердым раствором на основе α -титана. Увеличение содержания циркония приводит к возрастанию параметров кристаллической решетки, которые в основном соответствуют параметрам литых сплавов для системы титан – цирконий.

Общая пористость титанциркониевой губки определяется крупными порами с радиусом более 10^3 нм. Наряду с ними в ряде образцов обнаруживаются и мелкие поры, размеры которых меняются в широком диапазоне радиусов $3\text{--}10^3$ нм. При содержании циркония примерно до 10 % по массе характеристики пористости титанциркониевой губки сходны с соответствующими характеристиками нелегированной титановой губки, для которой мелкие поры представлены, в основном, размерами $3\text{--}10$ нм.

Разработана промышленная технология и аппаратура совместного магниетермического получения регламентированного по составу губчатого титана, легированного цирконием; переработка титанциркониевой губки в товарную продукцию осуществлялась стандартными методами. Содержание в титанциркониевой лигатуре примесей, сис-

тематически контролируемых в магнетермической титановой губке (Fe, Si, C, N, Cl), соответствовало требованиям, предъявляемым к высшим сортам продукции.

Лигатуру алюминий – цирконий синтезировали путем взаимодействия фторцирконата циркония с алюминиево-магниевым сплавом [3]: $\text{Na(K)}_3\text{ZrF}_7 + \text{Al-Mg} \rightarrow \text{Al}_3\text{Zr} + \text{MgF}_2$.

Процесс осуществляли в расплаве галогенидов путем нагрева исходных реагентов до 1000 °С. Полученная лигатура представляет собой алюминиевую матрицу, в которой присутствуют интерметаллиды в виде вытянутых прямоугольников. Сканирование интерметаллидов на растровом электронном микроскопе JSM-6400LV показало, что они содержат алюминий и цирконий на постоянном уровне. Методом рентгеновского микроанализа определено следующее содержание элементов в интерметаллидах в матрице:

Al	Mg	Zr	Al _x Zr
44,71	0,12	55,17	Al _{2,73} Zr
44,59	0,04	55,37	Al _{2,72} Zr
44,61	0,03	55,43	Al _{2,71} Zr
98,74	1,14	0,22	-

Матрица закономерно содержит алюминий (основа), немного магния и 0,22 % циркония в виде твердого раствора. Концентрация алюминия и циркония в зернах интерметаллидов позволяет предположить, что в процессе восстановления синтезируются

интерметаллиды Al₂Zr и Al₃Zr с преобладанием последнего.

В заключение следует отметить, что при переработке эвдиалитового концентрата по разрабатываемой технологии могут быть получены различные цирконийсодержащие материалы. В частности, полученные дисперсные порошки циркония успешно использованы при создании спецпродуктов для активного зондирования магнитосферы Земли. На основании синтезированных титанциркониевых лигатур изготовлены сплавы, пригодные для применения в судостроительной промышленности. Использование лигатур алюминий – цирконий позволяет получать алюминиевые сплавы, имеющие высокие эксплуатационные характеристики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дибров И.А. Распределение элементов при сернокислотной переработке эвдиалитового концентрата / И.А.Дибров, Д.Э.Чиркст, Т.Е.Литвинова // Цветные металлы. 2002. № 12. С.38-41.
2. Дибров И.А. Экспериментальное исследование экстракции циркония из фторсодержащих кислых растворов / И.А.Дибров, Д.Э.Чиркст, Т.Е.Литвинова // ЖПХ. 2002. № 2. С.202-207.
3. Оценка эффективности технологических режимов получения алюминиевых лигатур с цирконием на основе термодинамических расчетов. Сборник докладов семинара «Промышленные печи и высокотемпературные реакторы» / А.Р.Эрданов, И.М.Понурова, Е.А.Брылевская и др. СПб: Руда и металлы, 2006. С.116-119.
4. Получение порошков титана, циркония и скандия и синтез их тугоплавких наносоединений металлотермическим восстановлением хлоридов / С.В.Александровский, В.М.Сизяков, В.Г.Гопиенко и др. М.: Руда и металлы, 2006. 232 с.