



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК
C22B 34/14 (2006.01)
C22B 1/16 (2006.01)
C22B 3/10 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009139579/02, 26.10.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.10.2009

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 26.10.2009

(43) Дата публикации заявки: 10.05.2011 Бюл. № 13

(45) Опубликовано: 27.11.2011 Бюл. № 33

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **БАРЫШНИКОВ Н.В. и др. Металлургия циркония и гафния**, под ред. **НЕХАМКИНА А.Г.** - М.: Металлургия, 1979, с.32-33. RU 2244035 C1, 10.01.2005. RU 2008143840 A, 05.11.2008. WO 9610653 A1, 11.04.1996. AU 4505885 A, 30.01.1986. WO 8707915 A1, 30.12.1987. US 5688477 A, 18.11.1997. GB 2037267 A, 09.07.1980.

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, К-2, ул. Мира, 19,
УГТУ-УПИ, Центр интеллектуальной
собственности

(72) Автор(ы):

**Симонов Юрий Александрович (RU),
Крицкий Александр Александрович (RU),
Рычков Владимир Николаевич (RU),
Томашов Владимир Андреевич (RU),
Челпанов Виктор Вячеславович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина"
(RU)**

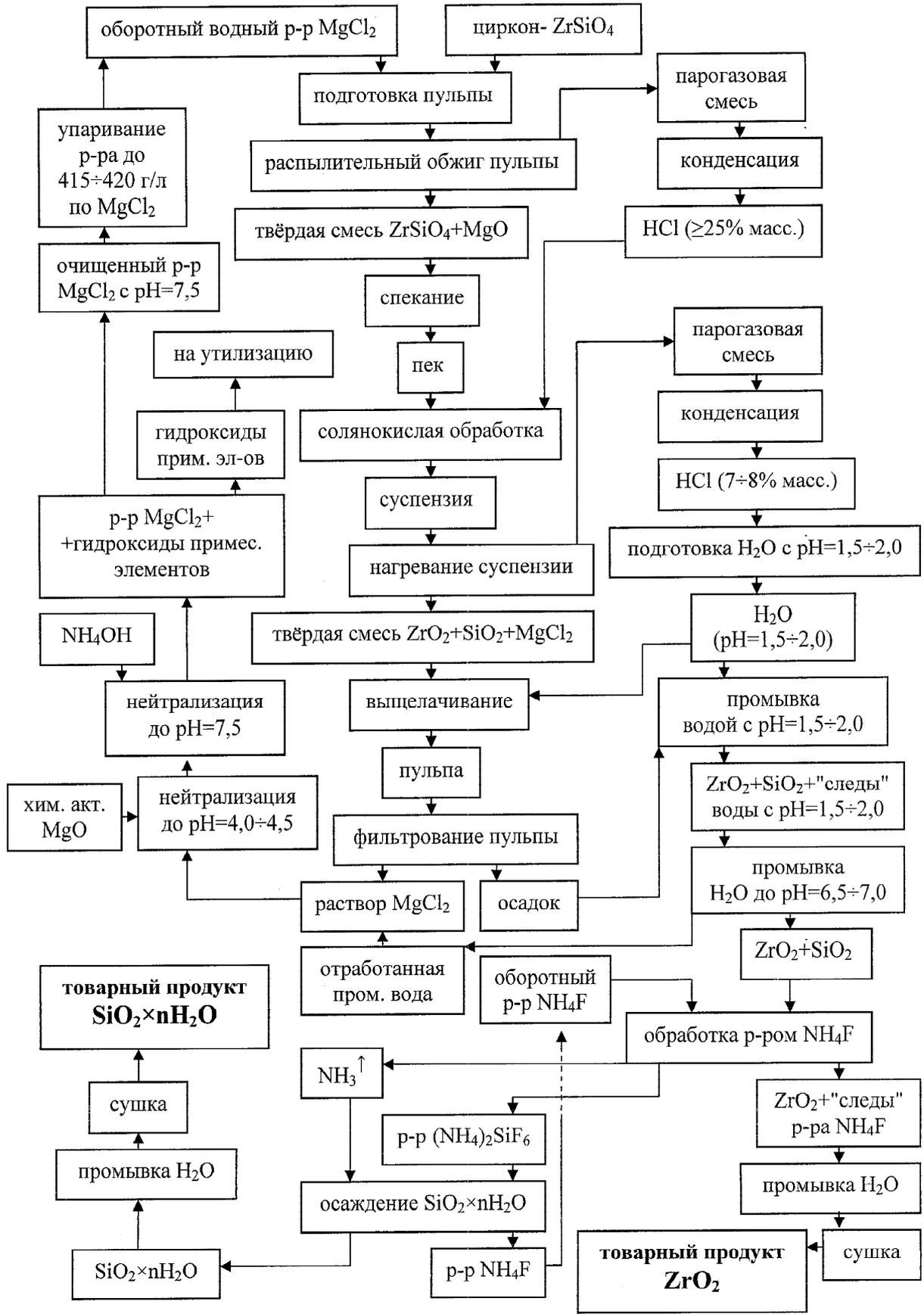
(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ЦИРКОНА С ПОЛУЧЕНИЕМ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения диоксидов циркония и кремния из циркона. Циркон смешивают с раствором хлорида магния с образованием пульпы, которую подвергают распылительному обжигу с образованием газообразной смеси паров воды и хлористого водорода и твердой смеси циркона и оксида магния. Смесь спекают при 125÷1300°C с получением пека. Пек обрабатывают соляной кислотой с получением суспензии, которую нагревают при 107±5°C до величины рН, равной 6,5÷7,0 с образованием твердого продукта, состоящего из диоксидов циркония, кремния и хлорида магния, который выщелачивают подкисленной водой с получением раствора хлорида магния и

диссоциированного циркона - смеси ассоциированных диоксидов циркония и кремния. Смесь промывают водой, а затем обрабатывают водным раствором фторида аммония с образованием водного раствора гексафторсиликата аммония, паров аммиака и нерастворимого в водном растворе фторида аммония диоксида циркония, который промывают и сушат с получением товарного продукта в виде технического диоксида циркония. Фильтрат насыщают парами аммиака с получением пульпы, состоящей из водного раствора фторида аммония и гидратированного диоксида кремния, который промывают и сушат с получением товарного продукта в виде гидратированного диоксида кремния. Техническим результатом является

комплексная переработка циркона с гидратированного диоксида кремния, получением товарных продуктов циркония и осуществляемая по замкнутой технологической схеме. 1 ил., 3 табл.



RU 2434956 C2

RU 2434956 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C22B 34/14 (2006.01)
C22B 1/16 (2006.01)
C22B 3/10 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2009139579/02, 26.10.2009

(24) Effective date for property rights:
26.10.2009

Priority:

(22) Date of filing: 26.10.2009

(43) Application published: 10.05.2011 Bull. 13

(45) Date of publication: 27.11.2011 Bull. 33

Mail address:

620002, g.Ekaterinburg, K-2, ul. Mira, 19, UGTU-
UPI, Tsentr intellektual'noj sobstvennosti

(72) Inventor(s):

Simonov Jurij Aleksandrovich (RU),
Kritskij Aleksandr Aleksandrovich (RU),
Rychkov Vladimir Nikolaevich (RU),
Tomashov Vladimir Andreevich (RU),
Chelpanov Viktor Vjacheslavovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovaniya "Ural'skij
federal'nyj universitet imeni pervogo Prezidenta
Rossii B.N. El'tsina" (RU)

(54) **PROCEDURE FOR ZIRCON PROCESSING WITH PRODUCTION OF ZIRCON DIOXIDE**

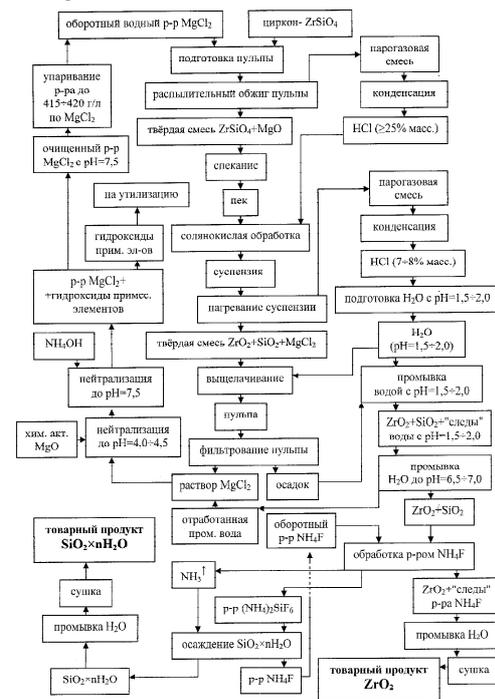
(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: zircon is mixed with solution of magnesium chloride producing pulp subjected to spraying burning. There is formed gaseous mixture of steam and hydrogen chloride and solid mixture of zircon and magnesium oxide. Mixture is smelted at 1250÷1300°C producing pitch. Pitch is treated with hydrochloric acid with production of suspension heated at 107±5°C to value of pH equal to 6.5÷7.0. There is produced solid product consisting of zircon dioxide, silicon and magnesium chloride which is leached with acidulous water producing solution of magnesium chloride and dissociated zircon - mixture of associated zircon and silicon dioxides. Mixture is washed with water, and further is treated with water solution of ammonia fluoride forming water solution of hexa-fluorine-silicate of ammonium, ammonia fumes and zircon dioxide non-soluble in solution of ammonia fluoride, which is washed and dried producing commodity product in form of commercial zircon dioxide. Filtrate is saturated with fumes of ammonia producing pulp consisting of water solution of ammonia fluoride and hydrated silicon dioxide washed and dried, producing commodity product in form of hydrated silicon dioxide.

EFFECT: complex zircon processing with production of commodity products - commercial zircon dioxide and hydrated silicon dioxide performed by closed process circuit.

1 dwg, 3 tbl



RU 2 434 956 C2

RU 2 434 956 C2

Изобретение относится к областям пиро- и гидрометаллургии, в частности к разложению циркона высокотемпературным спеканием его с оксидами щелочноземельных металлов и к гидрохимической переработке образующегося при спекании пека и может быть использовано для получения и технического диоксида циркония, и синтетического гидратированного диоксида кремния.

Существующие технологии получения диоксида циркония из циркона, включающие спекание циркона, с оксидами щелочноземельных металлов с образованием пека, содержащего диоксид циркония, и солянокислое выщелачивание пека не обеспечивают возможность получения из циркона диоксида кремния, а также регенерации оксидов щелочноземельных металлов и соляной кислоты.

Известен способ получения диоксида циркония (ZrO_2), включающий спекания циркона ($ZrSiO_4$) с мелом ($CaCO_3$) в мольном отношении $ZrSiO_4:CaCO_3=1:1$ в интервале температур $1375\pm 25^\circ C$ с образованием пека, содержащего помимо ZrO_2 , цирконат ($CaZrO_3$), цирконосиликат ($Ca_3ZrSi_2O_9$) и силикаты ($CaSiO_3$, Ca_2SiO_4 , $Ca_3Si_2O_7$, Ca_3SiO_5) кальция [1]. Пек выщелачивают в две стадии, сначала разбавленной 3÷8%-ной соляной кислотой разлагают силикат кальция, а затем, после отделения разбавленного раствора, содержащего хлорид кальция и кремниевую кислоту, твердый остаток обрабатывают 27%-ной соляной кислотой для отделения кислоторастворимых $CaZrO_3$ и $Ca_3ZrSi_2O_9$ от диоксида циркония. В результате 2-стадийного выщелачивания образуются большие объемы разбавленного раствора хлоридов кальция, циркония и кремниевой кислоты.

Недостатками данного способа являются:

- относительно высокое содержание диоксида кремния (не менее 5 мас.%) в конечном продукте - диоксиде циркония, что обуславливает его использование только при производстве плавящихся огнеупоров-баковок;

- невозможность: получения из циркона, кроме диоксида циркония, второго конечного продукта - диоксида кремния, поскольку при спекании образуется пек, который необходимо выщелачивать разбавленной 3÷8%-ной соляной кислотой (из-за качественного состава пека); регенерации соединений кальция и соляной кислоты; исключения потерь циркония вследствие образования при спекании кислоторастворимых соединений - цирконата и цирконосиликата кальция. Извлекать же кремний в качестве целевого продукта, соединения кальция, хлористоводородную кислоту и цирконий из разбавленных сбросных солянокислых растворов экономически не целесообразно;

- образование больших объемов экологически опасных солянокислых разбавленных растворов, для нейтрализации и утилизации которых необходимы дополнительные затраты.

Наиболее близкими по совокупности существенных признаков к заявляемому изобретению является способ получения диоксида циркония из циркона [1].

Способ получения диоксида циркония из циркона включает спекание циркона с доломитом (природная смесь карбонатов кальция и магния) [1]. Образующийся пек содержит, в основном, диоксид циркония, а также следующие соединения, наличие которых и их массовые доли в пеке зависят от соотношения компонентов шихты, температуры и продолжительности спекания: цирконат кальция ($CaZrO_3$); цирконосиликат кальция ($Ca_3ZrSi_2O_9$); силикаты кальция ($CaSiO_3$, Ca_2SiO_4 , $Ca_3Si_2O_7$, Ca_3SiO_5); твердые растворы силикатов кальция и магния ($CaMgSiO_4$, $Ca_3Mg(SiO_4)_2$, $CaMgSi_2O_6$, $Ca_2MgSi_2O_7$) [1, с.32, 33].

Для выделения диоксида циркония из пека последний выщелачивают соляной

кислотой, причем многокомпонентность пека обуславливает многоступенчатый режим его выщелачивания. Сначала пек обрабатывают 3-8%-ной соляной кислотой для разрушения: силикатов кальция; твердых растворов силикатов кальция, магния и перевода в солянокислый раствор кальция, магния в виде хлоридов, а кремния в виде кремниевой кислоты. Затем твердый остаток после первой стадии выщелачивания обрабатывают 27%-ной соляной кислотой для разрушения цирконата, цирконосиликата кальция и перевода в солянокислый раствор кальция, циркония. Кремний, особенно в начальный период выщелачивания, когда концентрация соляной кислоты достаточно высокая (от 18 до 27%), частично остается вместе с диоксидом циркония в твердом продукте в виде геля кремниевой кислоты.

Солянокислые растворы после операций выщелачивания с низким содержанием циркония, кальция, магния, кремния и несвязанного хлор-иона являются экологически опасным отходом производства.

Недостатками способа являются:

- относительно высокое содержание диоксида кремния (не менее 5% масс.) в конечном продукте - диоксиде циркония, что обуславливает его использование только при производстве плавящихся огнеупоров-бакаров;

- необходимость третьей стадии обработки пека водным раствором гидроксида натрия для очистки диоксида циркония от кремнегеля;

- невозможность получения из циркона, кроме диоксида циркония, второго конечного (товарного) продукта - диоксида кремния, поскольку состав пека не позволяет провести его выщелачивание в одну стадию концентрированной соляной кислотой для получения в твердом остатке только двух соединений: диоксида циркония и осадка геля кремниевой кислоты. При одностадийном режиме выщелачивания образуется пульпа с желеобразным, объемным осадком, отделить который от жидкой фазы и отмыть от сопутствующих примесей практически нельзя;

- невозможность регенерации соединений кальция, магния и соляной кислоты, поскольку извлечение их из разбавленных солянокислых растворов экономически не целесообразно;

- безвозвратные потери циркония за счет образования при спекании кислоторастворимых соединений - цирконата и цирконосиликата кальция;

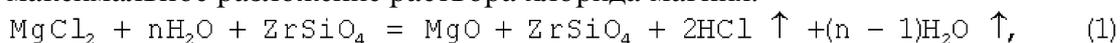
- образование больших объемов экологически опасных растворов, для нейтрализации и утилизации которых необходимы дополнительные затраты.

Техническим результатом заявляемого изобретения является возможность: получения из циркона и технического диоксида циркония, с содержанием диоксида кремния менее 0,6 мас.%, и гидратированного диоксида кремния; регенерации оксида магния из пека с последующим использованием обратного оксида магния при разложении циркона спеканием; регенерации соляной кислоты из солянокислого раствора хлорида магния, образующегося при выщелачивании пека, с последующим использованием обратной соляной кислоты для выщелачивания пека; практического исключения образования экологически опасных сбросных растворов.

Заявляемый технический результат достигается тем, что в способе получения диоксида циркония из циркона, включающем спекание циркона с оксидами щелочноземельных металлов с образованием пека, содержащего диоксид циркония, и солянокислое выщелачивание пека, согласно изобретению, перед спеканием циркон смешивают с обратным раствором хлорида магния в мольном отношении циркона к оксиду магния 1:2,2÷2,5 с получением пульпы, которую подвергают распылительному обжигу при температуре 850÷950°C с образованием парогазовой смеси, состоящей из

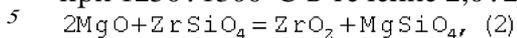
воды и хлористого водорода, и твердой смеси, состоящей из циркона и оксида магния, спеканию подвергают образованную твердую смесь и ведут его при 1250÷1300°С в течение 2,0÷2,5 часов, солянокислое выщелачивание пека ведут оборотной соляной кислотой, взятой с избытком 20÷25% по хлористому водороду, при 80÷90°С в течение 0,50÷0,67 часа с получением суспензии, которую нагревают при температуре 107±5°С до величины рН, равной 6,5÷7,0 с образованием твердого продукта, состоящего из диоксидов циркония, кремния и хлорида магния, который выщелачивают водой, подкисленной оборотной соляной кислотой до величины рН, равной 1,5÷2,0, с образованием пульпы, содержащей раствор хлорида магния и диссоциированный циркон, состоящий из смеси ассоциированных диоксидов циркония и кремния, пульпу фильтруют с получением раствора хлорида магния и диссоциированного циркона, который после промывки водой, подкисленной оборотной соляной кислотой до величины рН, равной 1,5÷2,0, а затем водой до величины рН, равной 6,5÷7,0, обрабатывают обратным водным раствором фторида аммония с образованием паров аммиака и пульпы, состоящей из водного раствора гексафторсиликата аммония и диоксида циркония, который отделяют от раствора, промывают водой до величины рН, равной 6,5÷7,0, и высушивают с получением товарного продукта в виде технического диоксида циркония, а парогазовую смесь воды и хлористого водорода, образующуюся при распылительном обжиге обратного раствора хлорида магния с цирконом, конденсируют с получением оборотной соляной кислоты и используют ее для выщелачивания пека, а раствор хлорида магния, отделенный от диссоциированного циркона, очищают от примесных элементов, понижают его кислотность, сначала химически активным оксидом магния, до величины рН, равной 4÷5, затем аммиачной водой, до величины рН, равной 7,5, с образованием осадка гидроксидов примесных элементов, который отделяют от раствора хлорида магния и направляют на утилизацию, а очищенный раствор хлорида магния упаривают до концентрации 415÷420 г/л по оксиду магния и направляют на подготовку смеси с цирконом для получения пульпы для распылительного обжига, отделенный от диоксида циркония водный раствор гексафторсиликата аммония насыщают обратными парами аммиака до величины рН, равной 9,5÷10,0, с получением пульпы, состоящей из водного раствора фторида аммония и гидратированного диоксида кремния, который отделяют от водного раствора фторида аммония, промывают водой до величины рН, равной 6,5÷7,0, и высушивают с получением товарного продукта в виде гидратированного диоксида кремния, отделенный от гидратированного диоксида кремния водный раствор фторида аммония корректируют до величины рН, равной 6,5±0,5, и направляют на обработку диссоциированного циркона.

Смешение циркона с обратным раствором хлорида магния обеспечивает после распылительного обжига пульпы одинаковый химический состав шихты в любой ее точке. Смешение циркона с обратным раствором хлорида магния в мольном отношении циркона к оксиду магния в растворе 1:2,2÷2,5 обеспечивает при последующей операции спекания максимальную степень преобразования циркона в диоксид циркония и ортосиликат магния. Распылительный обжиг пульпы, состоящей из циркона с обратным раствором хлорида магния в мольном отношении циркона к оксиду магния в растворе 1:2,2÷2,5, при температуре 850÷950°С обеспечивает максимальное разложение раствора хлорида магния:

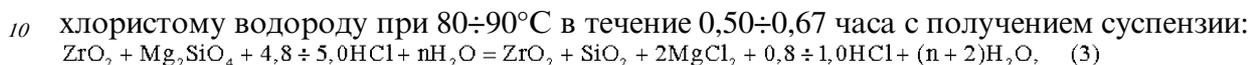


с образованием парогазовой смеси, состоящей из воды и хлористого водорода, из

которой при последующей операции конденсации образуется обратная соляная кислота, и твердой смеси, состоящей из циркония и оксида магния. Спекание твердой смеси, состоящей только из циркония и оксида магния в мольном отношении 1:2,2÷2,5, при 1250÷1300°C в течение 2,0÷2,5 часов:

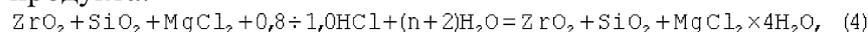


позволяет получить пек с максимально преобразованным цирконом только в диоксид циркония и ортосиликат магния и, в последующем, выщелачивать пек в одну стадию. Обработка пека обратной соляной кислотой с избытком 20÷25% по



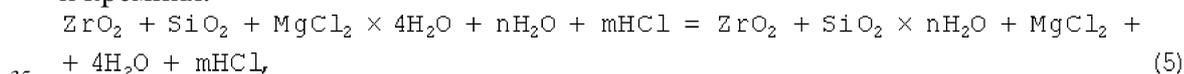
позволяет максимально преобразовать ортосиликат магния в кремнегель и солянокислый раствор хлорида магния. Нагревание суспензии, состоящей из диоксида циркония, кремнегеля и солянокислого водного раствора хлорида магния, при

температуре 105÷110°C до величины рН, равной 6,5÷7,0, образующегося твердого продукта:

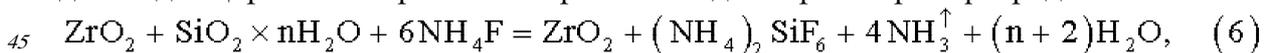


позволяет преобразовать кремнегель в диоксид кремния, нерастворимый в воде, подкисленной соляной кислотой до величины рН, равной 1,5÷2,0, и исключает при нагревании образование хлоргидроксида магния, Mg(OH)Cl, нерастворимого в воде, подкисленной соляной кислотой до величины рН, равной 1,5÷2,0, что позволяет, в последующей операции выщелачивания твердого продукта, состоящего из диоксида циркония, диоксида кремния и гидратированного хлорида магния, водой,

подкисленной обратной соляной кислотой до величины рН, равной 1,5÷2,0, исключить потери диоксида кремния и обеспечить максимальное извлечение магния в солянокислый водный раствор хлорида магния. Выщелачивание твердого продукта, состоящего из диоксида циркония, диоксида кремния и гидратированного хлорида магния водой, подкисленной обратной соляной кислотой до величины рН, равной 1,5÷2,0, с образованием пульпы, содержащей раствор хлорида магния и диссоциированный циркон, состоящий из смеси ассоциированных диоксидов циркония и кремния:

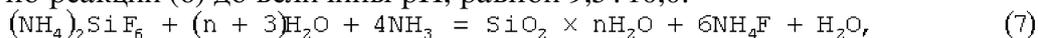


позволяет отделить от смеси ассоциированных диоксидов циркония и кремния магний и примесные элементы (железо, алюминий и др.) в виде солянокислого водного раствора хлоридов. Фильтрация пульпы с получением раствора хлорида магния и диссоциированного циркония, промывка последнего водой, подкисленной обратной соляной кислотой до величины рН, равной 1,5÷2,0, а затем водой до величины рН, равной 6,5÷7,0, обеспечивают необходимую очистку диссоциированного циркония от магния, хлор-иона и примесных элементов. Обработка смеси ассоциированных диоксидов циркония и кремния обратным водным раствором фторида аммония:



с образованием паров аммиака и пульпы, состоящей из водного раствора гексафторсиликата аммония и диоксида циркония, который отделяют от раствора, промывают водой до величины рН, равной 6,5÷7,0, и высушивают, позволяет получить товарный продукт в виде технического диоксида циркония, с содержанием кремния менее 0,02÷0,60 мас.%. Конденсация парогазовой смеси воды и хлористого водорода, образующейся при распылительном обжиге обратного раствора хлорида магния с цирконом, позволяет получить обратную соляную кислоту с

содержанием HCl не менее 25 мас.%, пригодную для обработки пека. Понижение кислотности раствора хлорида магния, отделенного от диссоциированного циркона, сначала химически активным оксидом магния, до величины рН, равной 4÷5, затем аммиачной водой, до величины рН, равной 7,5, с образованием осадка гидроксидов примесных элементов, который отделяют от раствора хлорида магния и направляют на утилизацию, обеспечивает очистку раствора хлорида магния от примесных элементов и компенсацию потерь магния. Упаривание очищенного раствора хлорида магния до концентрации 415÷420 г/л по оксиду магния позволяет использовать его в качестве оборотного раствора для подготовки смеси с цирконом в виде пульпы для распылительного обжига и обеспечивает в последующем, при распылительном обжиге пульпы, образование парогазовой смеси воды и хлористого водорода с содержанием последнего не менее 25 мас.%. Насыщение отделенного от диоксида циркония водного раствора гексафторсиликата аммония обратными парами аммиака, образующимися по реакции (6) до величины рН, равной 9,5÷10,0:



позволяет получить пульпу, состоящую из водного раствора фторида аммония и гидратированного диоксида кремния, отделение от водного раствора фторида аммония, промывка водой до величины рН, равной 6,5÷7,0, и высушивание которого позволяет получить товарный продукт в виде гидратированного диоксида кремния. Отделение водного раствора фторида аммония от гидратированного диоксида кремния и доведение рН раствора до величины, равной 6,0÷7,0, позволяют регенерировать его и использовать, как оборотный раствор, для обработки диссоциированного циркона.

Таким образом, использование заявляемого способа позволяет обеспечить: комплексную переработку циркона с получением товарных продуктов в виде технического диоксида циркония и гидратированного диоксида кремния; регенерацию оксида магния из пека в виде оборотного водного раствора хлорида магния с последующим использованием его при разложении циркона; регенерацию соляной кислоты из солянокислого водного раствора хлорида магния, образующегося при выщелачивании пека, с последующим использованием оборотной соляной кислоты для выщелачивания пека; практическое исключение образования экологически опасных сбросных растворов.

Технических решений, совпадающих с совокупностью существенных признаков заявляемого изобретения, не выявлено, что позволяет сделать вывод о соответствии заявляемого изобретения такому условию как "новизна".

Заявляемые существенные признаки, предопределяющие получение указанного технического результата, явным образом не следует из уровня техники, что позволяет сделать вывод о соответствии заявляемого изобретения такому условию патентоспособности как "изобретательский уровень".

Условие патентоспособности "промышленная применимость" подтверждается примером конкретного выполнения, изложенного в разделе "Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения".

На чертеже представлена принципиальная технологическая схема заявляемого способа получения диоксидов циркония и кремния из циркона.

Для реализации способа получения диоксидов циркония и кремния из циркона был использован цирконовый концентрат (циркон) месторождения "Шокаш", Республика Казахстан, в состоянии поставки и предварительно измельченный. Результаты анализа циркона в состоянии поставки (зернового) и измельченного представлены в табл. 1

Таблица. 1								
Циркон	Гранулометрический состав	Содержание, мас.%						
		ZrO ₂	SiO ₂	HfO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅
1	2	3	4	5	6	7	8	9
зерновой	≤ 50 мкм $\approx 23\%$; $> 5 \leq 100$ мкм $\approx 60\%$ $> 100 \leq 130$ мкм $\approx 17\%$	61,88	32,14	1,18	0,11	1,51	0,99	0,20
измельченный	≤ 50 мкм $= 85 \pm 2\%$; < 70 мкм $= 100\%$;	66,7	-	-	0,02	1,13	0,70	-

Зерновой или измельченный циркон массой $100,0 \pm 0,1$ г засыпают в интенсивно перемешиваемый оборотный раствор хлорида магния с содержанием $415 \div 420$ г/л, преимущественно - 420 г/л, в мольном отношении циркона к оксиду магния в растворе $1:2,2 \div 2,5$, преимущественно, для зернового - $1:2,5$, для измельченного - $1:2,2$. Полученную пульпу при перемешивании подают в лабораторную установку распылительного обжига, где пульпу при температуре $850 \div 950^\circ\text{C}$, преимущественно 900°C , преобразуют в твердую смесь, состоящую из циркона и оксида магния, и парогазовую смесь, состоящую из воды и хлористого водорода, которую конденсируют в нисходящем холодильнике с образованием оборотной соляной кислоты с содержанием 26 ± 1 мас.% хлористого водорода.

Смесь циркона и оксида магния помещают в алундовый тигель и спекают в лабораторной печи при температуре $1250 \div 1300^\circ\text{C}$, преимущественно, для смеси с зерновым цирконом - 1300°C , - с измельченным - 1250°C , в течение $2,0 \div 2,5$ часов, преимущественно - $2,3$ часа.

Образующийся после спекания пек, состоящий из диоксида циркония, ортосиликата магния и непрореагировавшего циркона (≤ 1 мас.%), обрабатывают во фторопластовом реакторе объемом 1 л с крышкой, с электромеханической мешалкой и обратным холодильником, установленном в песчаной бане на электроплите, оборотной соляной кислотой с избытком $20 \div 25\%$ по хлористому водороду относительно содержания магния в пек, преимущественно - 24% , при $80 \div 90^\circ\text{C}$, преимущественно при 85°C , в течение $0,50 \div 0,67$ часа, преимущественно - $0,60$ часа.

Полученную суспензию переливают на противень из фторопласта и нагревают при температуре $105 \div 110^\circ\text{C}$, преимущественно - при 110°C , до величины рН, равной $6,5 \div 7,0$, преимущественно - $6,5$, образующегося твердого продукта.

Твердый продукт, состоящий из диоксидов циркония, кремния и хлорида магния, помещают во фторопластовый реактор (см. выше) и выщелачивают водой, подкисленной оборотной соляной кислотой до величины рН, равной $1,5 \div 2,0$, преимущественно - $1,5$, с образованием пульпы, содержащей раствор хлорида магния и диссоциированный циркон, состоящий из смеси ассоциированных диоксидов циркония и кремния.

Пульпу фильтруют на лабораторном нутч-филт্রে с получением раствора хлорида магния и диссоциированного циркона.

Диссоциированный циркон промывают водой, подкисленной оборотной соляной кислотой до величины рН, равной $1,5 \div 2,0$, преимущественно - $2,0$, а затем - водой до величины рН, равной $6,5 \div 7,0$, преимущественно - $6,5$, и обрабатывают во фторопластовом реакторе (см. выше) оборотным водным раствором фторида аммония с образованием: пульпы, состоящей из водного раствора гексафторсилката аммония и диоксида циркония; а также паров аммиака. Пары аммиака используют как оборотный реагент на последующей операции выделения гидратированного

диоксида кремния из водного раствора гексафторсиликата аммония.

Диоксид циркония отделяют от раствора гексафторсиликата аммония на лабораторном нутч-филт্রে, промывают водой до величины рН, равной 6,5÷7,0, преимущественно - 7,0, и высушивают с получением товарного продукта в виде технического диоксида циркония. Результаты анализа полученных образцов диоксида циркония представлены в табл.2.

Таблица 2		
Примеси	ZrO ₂ из зернового ZrSiO ₄	ZrO ₂ из измелч. ZrSiO ₄
	содержание *, мас. %	
SiO ₂	0,27÷0,36	0,02÷0,11
Fe ₂ O ₃	0,015÷0,10	0,007÷0,03
Al ₂ O ₃	0,39÷0,47	0,21÷0,32
TiO ₂	0,53÷0,64	0,58÷0,67
P ₂ O ₅	<0,05	<0,05
MgO	0,41÷0,50	0,33÷0,45
ср. размер частиц	1,0÷1,3 мкм; ≤6 мкм= =100%	1,4÷4,1 мкм; ≤2 мкм= =70%

*) - минимальные и максимальные значения в серии из 4-х опытов.

Раствор хлорида магния переливают во фторопластовый реактор (см. выше) и при перемешивании загружают в него химически активный оксид магния, понижая кислотность раствора до величины рН, равной 4÷5, преимущественно до 5, затем аммиачной водой, до величины рН, равной 7,5, с образованием осадка гидроксидов примесных элементов.

Осадок гидроксидов примесных элементов отделяют посредством лабораторного нутч-филтра от раствора хлорида магния и направляют на утилизацию.

Очищенный от примесей раствор хлорида магния упаривают во фторопластовом реакторе (см. выше) до концентрации 415÷420 г/л MgCl₂, преимущественно до - 420 г/л, и направляют на подготовку смеси с цирконом в виде пульпы для распылительного обжига.

Раствор гексафторсиликата аммония при перемешивании во фторопластовом реакторе (см. выше) насыщают обратными парами аммиака до величины рН, равной 9,5÷10,0, преимущественно до 10,0, с получением пульпы, состоящей из водного раствора фторида аммония и гидратированного диоксида кремния.

Гидратированный диоксид кремния отделяют посредством лабораторного нутч-филтра от водного раствора фторида аммония и промывают водой до величины рН, равной 6,5÷7,0, преимущественно до 7,0, и высушивают с получением товарного продукта в виде гидратированного диоксида кремния. Результаты анализа полученных образцов гидратированного диоксида кремния представлены в табл.3.

Таблица 3			
Содержание * примесей в SiO ₂ , мас. %			
Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	F
0,014÷0,057	0,15÷0,32	0,03÷0,07	0,24÷0,55

*) - минимальные и максимальные значения в серии из 4-х опытов.

Водный раствор фторида аммония корректируют до величины рН, равной 6,0÷7,0, преимущественно до 6,5, и направляют на обработку диссоциированного циркона.

Источники информации

1. Металлургия циркония и гафния. Барышников Н.В., Гегер В.Э., Денисова И.Д. и др. - Под ред. Нехамкина А.Г. - М.: Metallurgy, 1979.-208 с.

Формула изобретения

5 Способ переработки циркона с получением диоксида циркония, включающий спекание с оксидами щелочноземельных металлов с образованием пека, содержащего диоксид циркония, и соляно-кислоте выщелачивание пека, отличающийся тем, что перед спеканием циркон смешивают с обратным раствором хлорида магния в
10 мольном отношении циркона к оксиду магния 1:2,2÷2,5 с получением пульпы, которую подвергают распылительному обжигу при температуре 850÷950°С с образованием парогазовой смеси, состоящей из воды и хлористого водорода, и твердой смеси, состоящей из циркона и оксида магния, спеканию подвергают
15 образованную твердую смесь и ведут его при 1250÷1300°С в течение 2,0÷2,5 ч, соляно-кислотное выщелачивание пека ведут обратной соляной кислотой, взятой с избытком 20÷25% по хлористому водороду, при 80÷90°С в течение 0,50÷0,67 ч с получением суспензии, которую нагревают при температуре 107±5°С до величины рН, равной 6,5÷7,0, с образованием твердого продукта, состоящего из диоксидов
20 циркония, кремния и хлорида магния, который выщелачивают водой, подкисленной обратной соляной кислотой до величины рН, равной 1,5÷2,0, с образованием пульпы, содержащей раствор хлорида магния и диссоциированный циркон, состоящий из смеси ассоциированных диоксидов циркония и кремния, пульпу фильтруют с получением
25 раствора хлорида магния и диссоциированного циркона, который после промывки водой, подкисленной обратной соляной кислотой до величины рН, равной 1,5÷2,0, а затем водой до величины рН, равной 6,5÷7,0, обрабатывают обратным водным раствором фторида аммония с образованием паров аммиака и пульпы, состоящей из
30 водного раствора гексафторсиликата аммония и диоксида циркония, который отделяют от раствора, промывают водой до величины рН, равной 6,5÷7,0, и высушивают с получением товарного продукта в виде технического диоксида циркония, а парогазовую смесь воды и хлористого водорода, образующуюся при распылительном обжиге обратного раствора хлорида магния с цирконом, конденсируют с получением обратной соляной кислоты и используют ее для
35 выщелачивания пека, а раствор хлорида магния, отделенный от диссоциированного циркона, очищают от примесных элементов, понижают его кислотность сначала химически активным оксидом магния до величины рН, равной 4÷5, затем аммиачной водой до величины рН, равной 7,5, с образованием осадка гидроксидов примесных
40 элементов, который отделяют от раствора хлорида магния и направляют на утилизацию, а очищенный раствор хлорида магния упаривают до концентрации 415÷420 г/л по оксиду магния и направляют на подготовку смеси с цирконом для получения пульпы для распылительного обжига, отделенный от диоксида циркония водный раствор гексафторсиликата аммония насыщают обратными парами аммиака
45 до величины рН, равной 9,5÷10,0, с получением пульпы, состоящей из водного раствора фторида аммония и гидратированного диоксида кремния, который отделяют от водного раствора фторида аммония, промывают водой до величины рН, равной 6,5÷7,0, и высушивают с получением товарного продукта в виде гидратированного
50 диоксида кремния, отделенный от гидратированного диоксида кремния водный раствор фторида аммония корректируют до величины рН, равной 6,5±0,5, и направляют на обработку диссоциированного циркона.