

ROZKLAD MINERÁLU ZIRKONU

MIROSLAV TROJAN, ZDENĚK ŠOLC

Vysoká škola chemicko-technologická, Leninovo nám. 565, 532 10 Pardubice

Došlo 2. 11. 1984

*Rozklad minerálu zirkonu australské proveniencie byl prováděn alkalic-
kými tavivý — NaOH, KOH, LiOH, KHF₂, Na₂CO₃, Li₃BO₃ a směsí.
NaOH—Na₂O₂ a KOH—NaOH — za různých teplot. S více než 94 %
účinností rozkladu působily Na₂CO₃, KHF₂, KOH a odpadní směs KOH—
—NaOH. Taviva KHF₂ však bylo třeba použít vzhledem k zirkonu v neúměr-
ně velkých množstvích. Rozklad pomocí Na₂CO₃ zase vyžadoval použití teplot
tavení okolo 1000 °C. V případě KOH a směsi KOH—NaOH stažilo k roz-
kladu zirkonu teploty 700 resp. 800 °C a jako nejvhodnější se ukázalo jejich
použití v množství odpovídajícím poměru $n(\text{KOH})/n(\text{ZrSiO}_4)$ resp. $n(\text{KOH—}$
—NaOH)/ $n(\text{ZrSiO}_4)$ rovným 2,5/1.*

ÚVOD

Minerál zirkon je tepelně i chemicky velmi stabilní látkou s použitím v keramice. Je však prakticky nebarevný, takže je přímo použitelný jen jako kalivo či plnivo Z produktů rozkladu minerálu zirkonu lze však připravit barevné keramické pigmenty zirkonového typu. Práce je zaměřena na posouzení možností rozkladu zirkonu právě pro toto průmyslové použití. Rozklad minerálu je obtížným procesem. Využít lze některých taviv, což jsou většinou látky alkalického charakteru; působení kyselin však zirkon odolává i za horka [1]. Používána je také chlorace v redukčním prostředí za vysokých teplot. Jsou známy i modernější metody jeho rozkladu, jež jsou však energeticky náročné, neboť pracují např. s vysokou teplotou (přes 2000 °C) nebo s plazmatem. V práci byla zaměřena pozornost na alkalické tavení. Literární údaje [2, 3, 4] o rozkladu zirkonu alkáliemi jsou většinou uváděny pro analytické účely. Přesto zpravidla neudávají nutná množství použitého taviva a stupeň docíleného rozkladu v závislosti na použité teplotě tavení. Pro případné technologické použití je třeba pracovat s co nejnižším množstvím taviv, při docílení dostatečného stupně rozkladu. Důležité je také, aby teplota použitá k rozkladu byla co nejnižší. V tomto směru neposkytuje úplnější údaje ani patentová literatura [5, 6, 7].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V práci byl rozkládán minerál zirkon australské proveniencie tavením s běžnými alkáliemi. Byl dodán v práškovitém stavu, a proto byly u něho stanoveny základní fyzikální vlastnosti charakterizující práškovité materiály; byl také analyzován na obsah křemičitanu zirkoničitého (tab. I).

Vysoký obsah ZrSiO₄ svědčí o dobré čistotě minerálu. Při stanovení a výpočtech stupně rozkladu byl proto obsah nečistot zanedbáván. Rentgenová strukturní analýza potvrdila jeho tetragonální, prostorově centrovanou mřížku. Poměrně malý měrný povrch a malý rozdíl mezi sypanou a setřesnou objemovou hmotností ukazují na relativní pravidelnost zirkonových částic. Potvrzuje to i poměrně malý rozptyl stanovených velikostí částic, podpořený pozorováním elektronovým mikroskopem.

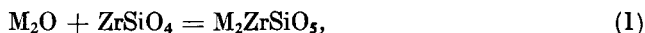
K rozkladu minerálu zirkonu bylo jako taviv nejprve použito sody, hydroxidů — sodného, draselného a lithného, hydrogendifluoridu draselného, boritanu trilitrného

Tabulka I

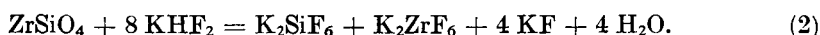
Fyzikálně chemické vlastnosti minerálu zirkonu

% ZrSiO ₄	96,3
Hustota (kg/m ³)	4 684
Sypná objemová hmotnost (kg/m ³)	1 715
Setřesná objemová hmotnost (kg/m ³)	2 580
Měrný povrch (m ² /g)	0,65
Sypný úhel	47 °
Kluzný úhel	46 °
Velikost částic (μm)	1—4 (> 90 hmotn. %)

a směsi hydroxidu a peroxidu sodného (v hmotn. poměru 1 : 1). Byly sledovány podíly rozloženého zirkonu v závislosti na teplotě tavení. Taviva typu alkalického hydroxidu a soda byla použita ve stechiometrických množstvích odpovídajících rovnici rozkladu [2, 4];



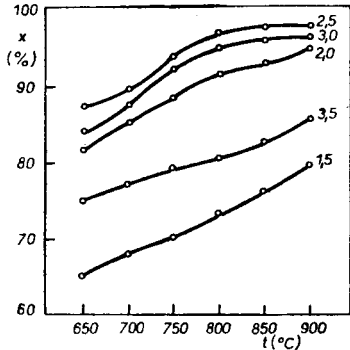
Na tuto stechiometrii byla vztahována i používána množství boritanu trilitního a směsí NaOH—Na₂O₂. Hydrogendifluorid draselný byl použit v množství odpovídajícím stechiometrii rovnice [2];



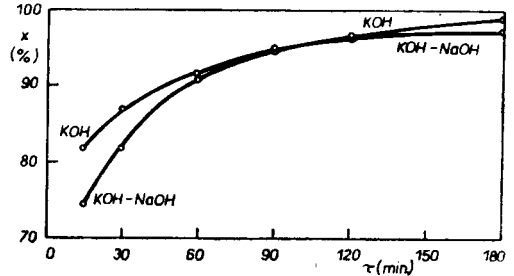
Teploty rozkladu byly nejprve zvoleny podle teplot doporučených v literatuře při analytických rozbořech zirkonových minerálů [2, 4]. Snahou bylo prověřit i další teploty v intervalu zpravidla až o 300 °C nižších hodnot. Příslušná teplota byla udržována vždy 3 h. V dalších experimentech bylo podrobněji sledováno použití hydroxidu draselného jako taviva, který umožňoval vysoký stupeň rozkladu zirkonu při relativně nízkých teplotách tavení. Dále bylo posouzeno využití odpadní směsi KOH—NaOH. Jednalo se o upotřebenou kalicí lázeň ze strojírny obsahující 65 hmot. % hydroxidu draselného a 35 % hydroxidu sodného [9]. U těchto dvou taviv byly měněny jejich molární poměry k rozkládanému zirkonu v rozmezí 2 : 1 až 3 : 1 (KOH), resp. 1,5 : 1 až 3,5 : 1 (směs KOH—NaOH). Byly také měněny teploty rozkladu v širších teplotních rozmezích. U stanoveného optimálního poměru — tavivo/zirkon — a optimální teploty rozkladu byly poté sledovány i časové závislosti stupně rozkladu.

Všechny rozklady s použitím hydroxidů byly prováděny ve stříbrných kelímcích, při použití sody, hydrogenfluoridu a boritanu pak v platinových kelímcích, v elektrické peci L 120 (NDR). Navážky rozkládaného zirkonu činily vždy 10 g. Stupeň rozkladu byl stanovován opakovaným loužením a odkuřováním se směsí kyseliny

V případě KHF_2 však stechiometrie rovnice (2) vyžaduje jeho použití v několika-násobném hmotnostním přebytku. Rozklad s pomocí sody zase vyžaduje poměrně vysoké teploty — okolo 1000°C . Hydroxid draselný umožňoval rozklad zirkonu už při teplotách $600\text{--}700^\circ\text{C}$. Na toto tavivo byla tedy soustředěna pozornost v dalších experimentech. Vzhledem k jeho ceně bylo také přistoupeno k ověření rozkladných účinků odpadní směsi $\text{KOH}\text{--}\text{NaOH}$, pro kterou v současné době není jiné praktické použití a jejíž cena je velmi nízká.



Obr. 5. Tavení směs $\text{KOH}\text{--}\text{NaOH}$; stupně rozkladu zirkonu při různých poměrech $n(\text{KOH}\text{--}\text{NaOH})/n(\text{ZrSiO}_4)$ v závislosti na teplotě.



Obr. 6. Stupně rozkladu zirkonu pomocí KOH resp. směsi $\text{KOH}\text{--}\text{NaOH}$ v závislosti na době rozkladu; poměr $n(\text{KOH})/n(\text{ZrSiO}_4)$, resp. $n(\text{KOH}\text{--}\text{NaOH})/n(\text{ZrSiO}_4)$ rovný 2,5, teploty rozkladu 650°C (KOH) resp. 800°C ($\text{KOH}\text{--}\text{NaOH}$).

Na dalších obrázcích jsou uvedeny stupně rozkladu při různých vzájemných poměrech $n(\text{KOH})/n(\text{ZrSiO}_4)$ (obr. 2), resp. $n(\text{KOH}\text{--}\text{NaOH})/n(\text{ZrSiO}_4)$ (obr. 4) v teplotních rozmezích $550\text{--}700$, $650\text{--}900^\circ\text{C}$. Na obr. 3, resp. obr. 5, jsou pak stupně rozkladu pro jednotlivé molární poměry vyjádřeny v závislosti na teplotách rozkladu. Nejvyšších účinností rozkladu je docíleno při poměru $n(\text{KOH})/n(\text{ZrSiO}_4)$ resp. $n(\text{KOH}\text{--}\text{NaOH})/n(\text{ZrSiO}_4)$ rovnému 2,5/1. Je to o 0,5 molu hydroxidu na 1 mol zirkonu více, než odpovídá stechiometrii rovnice (1). Tavivo je tedy třeba použít v mírném přebytku. Při malém přebytku hydroxidu je zřejmě tavená směs hydroxid-zirkon v optimálně viskózní konzistenci, která ji stále udržuje v původním dobrém promísení a nedovoluje její rozdělení do vrstev na základě různých měrných hmotností hydroxidu a zirkonu. V případě vyšších přebytků taviva se již tvoří větší množství taveniny, ve které těžší zirkonové částice klesají a hromadí se u dna. Tím se jejich styk s taveninou hydroxidu částečně omezuje a účinnost rozkladu klesá. Teplotu 650°C použitou k rozkladu zirkonu pomocí KOH a teplotu 800°C u směsi $\text{KOH}\text{--}\text{NaOH}$, lze považovat za dostatečné pro praktické účely.

Časové závislosti rozkladu zirkonu za stanovených nevhodnějších podmínek znázorňuje obr. 6. Při době tavení 45–55 min bylo s oběma tavivy dosaženo více než 90 % účinnosti rozkladu.

ZÁVĚR

Nejúčinnějšího rozkladu australského zirkonu bylo dosaženo pomocí sody, hydrogendifluoridu draselného a hydroxidu draselného. S ostatními tavivy — s hydroxidy sodným a lithným, boritanem trilitním a směsí NaOH—Na₂O₂ — byla účinnost nižší. Při použití hydroxidu draselného v molárním poměru k zirkonu $n(\text{KOH})/n(\text{ZrSiO}_4)$ rovném 2,5 proběhl za teploty 650 °C rozklad minerálu během 90 min z 95 %. Osvědčila se i posuzovaná odpadní směs hydroxidů (65 % KOH, 35 % NaOH), kdy bylo při stejném poměru $n(\text{KOH—NaOH})/n(\text{ZrSiO}_4)$ dosaženo, za teploty 800 °C, stejných výsledků. Využití tohoto odpadu by tedy bylo výhodné při eventuální realizaci rozkladu zirkonového minerálu tavením, pro potřeby přípravy zirkonových pigmentů. Experimenty s přípravou pigmentů z takto získaných rozkladných produktů ukazují na jejich dobrou kvalitu [9, 10]. Vzhledem k dalšímu nutnému zpracování produktů rozkladu nemá totiž ev. obsah nečistot v odpadní směsi hydroxidů na kvalitu pigmentů vliv [10].

Literatura

- [1] Blumenthal W. B.: *Chimija cirkonija*. Izd. inostr. lit., Moskva 1963.
- [2] Elinson S. V., Petrov K. I.: *Analytičeskaja chimija elementov Zr—Hf*. Izd. Nauka, Moskva 1972.
- [3] Bennett J. E., Oliver G. J.: *Analyst* 101 803 (1976).
- [4] Poležajev J. M., Čuchlancev V. G.: *Ž. neorg. chim.* 13 650 (1968).
- [5] USA pat. 2 871 138 (1958).
- [6] Francouzské patenty 1 214 794 (1959), 1 230 794 (1959), 2 010 771 (1970).
- [7] Britské patenty 1 177 001 (1970), 1 447 276 (1976).
- [8] Trojan M.: AO 233 691 (1984).
- [9] Trojan M., Svobodová I.: 39. sjezd ČSCh při ČSAV — 15. sjezd o anorg. chemii, Olomouc 1983, Sb. str. 62.
- [10] Trojan M.: Sb. Věd. Prací, Vys. Škola Chem. Technol. Pardubice 48 (1985) 227.

РАЗЛОЖЕНИЕ МИНЕРАЛА ЦИРКОНА

Мирослав Троян, Зденек Шольц

Химико-технологический институт, 532 10 Пардубице

Продукты разложения минерала циркона можно использовать для получения керамических пигментов цирконового типа. Одним из способов их получения является разложение данного минерала с помощью расплавов. В случае разложения циркона австралийского происхождения с установленными физико-химическими свойствами (табл. 1) рассматривалось применение NaOH, KOH, LiOH, KHF₂, Na₂CO₃, Li₂BO₃ и смеси NaOH—Na₂O₂. Расплавы применялись в количествах, отвечающих стехиометрии уравнений (1) и (2) и разложение проводилось во время 3 часов. На основании рассмотрения разложения в температурных пределах 400—1100 °C (рис. 1) было доказано, что наиболее эффективными оказываются расплавы Na₂CO₃, KHF₂ и KOH. Но KHF₂ не является обычным химическим веществом и его потребление для разложения чрезвычайно высоко, в то время как при применении Na₂CO₃ для достижения достаточной эффективности необходимы сравнительно высокие температуры. Только в случае применения KOH для разложения связано с соответствующим количеством расплава и температурой. Наиболее пригодным было установлено молярное отношение $n(\text{KOH})/n(\text{ZrSiO}_4)$ 2,5/1 и достаточной температурой разложения оказалась температура 650 °C (рис. 2 и 3). С точки зрения стоимости рассматривалась отходная смесь гидроксидов — 65 % по весу KOH, 35 % по весу NaOH (рис. 4 и 5). Наиболее пригодным молярным отношением $n(\text{KOH—NaOH})/n(\text{ZrSiO}_4)$ является 2,5/1; вполне достаточно температура разложения 800 °C. При таких установленных условиях циркон разлагается с применением обоих расплавов с окончательным результатом 95 % во время 90 мин. (рис. 6).

- Рис. 1. Степень разложения циркона при применении отдельных расплавов в зависимости от температуры (молярное отношение расплав/циркон = 2).
- Рис. 2. Расплав KOH; степень разложения циркона при разных температурах в зависимости от отношения $n(\text{KOH})/n(\text{ZrSiO}_4)$.
- Рис. 3. Расплав KOH; степень разложения циркона при разных отношениях $n(\text{KOH})/n(\text{ZrSiO}_4)$ в зависимости от температуры.
- Рис. 4. Расплав смесь KOH—NaOH; степень разложения циркона при разных температурах в зависимости от отношения $n(\text{KOH—NaOH})/n(\text{ZrSiO}_4)$.
- Рис. 5. Расплав смесь KOH—NaOH; степень разложения циркона при разных отношениях $n(\text{KOH—NaOH})/n(\text{ZrSiO}_4)$ в зависимости от температуры.
- Рис. 6. Степени разложения циркона с помощью KOH или смеси KOH—NaOH в зависимости от времени разложения; отношение $n(\text{KOH})/n(\text{ZrSiO}_4)$ или $n(\text{KOH—NaOH})/n(\text{ZrSiO}_4)$ равно 2,5, температуры разложения 650 °C (KOH) или 800 °C (KOH—NaOH).

DECOMPOSITION OF MINERAL ZIRCON

Miroslav Trojan, Zdeněk Šolc

Institute of Chemical Technology, 532 10 Pardubice

The decomposition products of mineral zircon can be utilized for the preparation of zircon type ceramic pigments. Decomposition of this mineral by means of fluxes provides one way of their manufacture. The decomposition of zircon of Australian provenience, the physico-chemical properties of which are listed in Table I, was carried out experimentally by means of NaOH, KOH, LiOH, KHF₂, Na₂CO₃, Li₃BO₃ and a mixture of NaOH with Na₂O₂. The fluxes were taken in amounts corresponding to stoichiometry of equations (1) and (2), and the decomposition was carried out for 3 hours. Assessment of the efficiency of decomposition in the temperature range of 400 to 1100 °C (Fig. 1) indicated that the best results were provided by Na₂CO₃, KHF₂ and KOH. However, KHF₂ is not a currently available reagent and its consumption was disproportionally high. The use of Na₂CO₃ required relatively high temperatures to achieve a satisfactory efficiency. A reasonable amount of flux and reasonable temperatures were required for the decomposition with KOH. The most suitable molar ratio $n(\text{KOH})/n(\text{ZrSiO}_4)$ was 2.5/1 and the satisfactory decomposition temperature was 650 °C (Figs. 2 and 3). An assessment was also made of an economically more suitable waste mixture of hydroxides, i. e. 65 wt. % KOH and 35 wt. % NaOH (Figs. 4 and 5). The most suitable molar ratio $n(\text{KOH—NaOH})/n(\text{ZrSiO}_4)$ was again 2.5/1; the lowest convenient decomposition temperature was 800 °C. Under the respective conditions, the two fluxes were able to decompose zircon with an efficiency of 95 % in the course of 90 minutes (Fig. 6).

- Fig. 1. Zircon decomposition degree for the individual fluxes in terms of temperature (molar ratio flux/zircon = 2).
- Fig. 2. KOH flux; zircon decomposition degree at various temperatures in terms of $n(\text{KOH})/n(\text{ZrSiO}_4)$ ratio.
- Fig. 3. KOH flux; zircon decomposition degree at various $n(\text{KOH})/n(\text{ZrSiO}_4)$ ratios in terms of temperature.
- Fig. 4. KOH—NaOH mixture flux; zircon decomposition degree at various temperatures in terms of the $n(\text{KOH—NaOH})/n(\text{ZrSiO}_4)$ ratio.
- Fig. 5. KOH—NaOH mixture flux; zircon decomposition degree at various $n(\text{KOH—NaOH})/n(\text{ZrSiO}_4)$ ratios in terms of temperature.
- Fig. 6. Zircon decomposition degrees using KOH or the KOH—NaOH mixture in terms of the time of decomposition; the ratio $n(\text{KOH})/n(\text{ZrSiO}_4)$, resp. $n(\text{KOH—NaOH})/n(\text{ZrSiO}_4)$ was 2.5; the decomposition temperature was 650 °C for KOH and 800 °C for (KOH—NaOH).