

Obtención de ZrO_2 por descomposición del silicato de zirconio con carbonato sódico

J. M. AYALA, J. P. SANCHO, M. A. LLAVONA, L. F. VERDEJA

Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Oviedo. Escuela de Ingenieros de Minas

RESUMEN.—Obtención de ZrO_2 por descomposición del silicato de zirconio con carbonato sódico.

Se prepara una zircona monolítica por disgregación básica del zircón con carbonato sódico. El primer paso es un tratamiento térmico a elevada temperatura para romper la molécula de silicato de zirconio, seguido de una digestión alcalina con sosa que elimina la sílice vítrea formada durante el proceso de disgregación alcalina. El silicozirconato sódico generado en la disociación con CO_3Na_2 se elimina finalmente mediante una lixiviación con ácido clorhídrico.

ABSTRACT.— ZrO_2 obtention by zirconia silicate decomposition with sodium carbonate.

Monoclinic Zirconia was prepared by basic desintegration of zircon with soda ash. The first step was to break the zirconium silicate down with a thermal treatment at high temperature. Afterwards, an alkaline leaching with soda to eliminate the silica formed during the previous stage was performed. The sodium silicozirconate produced in the thermal treatment was removed with hydrochloric acid leaching.

1. INTRODUCCION

Existe un gran número de métodos para la obtención del óxido de zirconio por vía química. La mayor parte de ellos proponen la puesta en disolución del zirconio para, posteriormente, precipitarlo en una segunda operación. En el presente estudio, sin embargo, se obtiene una zircona por vía sólida, pasando a la disolución aquellas sustancias contaminantes del producto que no interesan, como es el caso de la sílice.

Inicialmente se disocia la molécula de zircón en sus dos óxidos: zircona (ZrO_2) y sílice (SiO_2). Para ello, se requiere una elevada temperatura (1, 2), pero ésta puede disminuir, considerablemente, si al zircón se le añaden pequeñas proporciones de agentes disgregantes. Los más utilizados en este tipo de reacciones son: el hidróxido sódico (3), los carbonatos alcalinos (4, 5, 6) y alcalinotérreos (7, 8, 9).

El método más generalizado para la producción química del óxido de zirconio es el ataque por encima de los $600^\circ C$ con la NaOH, en el cual la sosa reacciona con el zircón para formar zirconato sódico, silicozirconato sódico y silicato sódico (3, 4, 5, 10). Este proceso requiere una completa solubilización del zirconio y precisa unos elevados consumos de álcali.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Tratamiento térmico

Las materias primas empleadas durante la investigación fueron: carbonato sódico de la marca Merck, reactivo para análisis, y silicato de zirconio comercial con la siguiente composición química: $ZrO_2=62,60$; $HfO_2=1,52$; $SiO_2=32,70$; $Fe_2O_3=0,50$; $MgO=0,11$; $K_2O=0,15$; $Na_2O=0,47$; $TiO_2=0,16$; $CaO=0,50$, y $Al_2O_3=0\%$ (% peso).

Recibido el 5-4-90 y aceptado el 1-9-90.

Se prepararon diferentes mezclas de silicato de zirconio + carbonato sódico: 5, 8, 10 y 20% en peso de CO_3Na_2 .

Se procuró trabajar siempre con cantidades de carbonato sódico inferiores a las encontradas en la literatura por dos razones fundamentales: para poder utilizar los hornos convencionales de sinterización (hornos túnel, de cámara o de solera) de materiales refractarios y por pretender únicamente romper la estructura del silicato de zirconio sin que el óxido resultante pueda reaccionar con el óxido disgregante.

Los ensayos se llevaron a cabo en un horno Lindberg de laboratorio, variando la temperatura entre 1.100 y $1.600^\circ C$, mientras que el tiempo de permanencia en el horno osciló entre 5 minutos y 3 horas.

Después del tratamiento térmico, se analizaron las muestras por medio de un equipo de difracción de rayos X (Phillips 1965/40) cuantificándose el tanto por ciento de silicato de zirconio que permanecía sin descomponer.

Cuando se utiliza carbonato al 20% (tabla I), no se logra una completa descomposición del silicato de zirconio a temperaturas inferiores a los $1.300^\circ C$. Sin embargo, a $1.350^\circ C$ la disgregación es prácticamente total, quedando sólo un 8% del zircón sin disociar después de los primeros 5 minutos del inicio del tratamiento. Con un tiempo más prolongado, o una temperatura superior, se logra la completa descomposición del zircón.

Después del tratamiento térmico, el zirconio se encuentra como óxido de zirconio monoclinico, si bien una pequeña parte está asociado al sodio y al silicio, formando un compuesto del tipo silicozirconato sódico. Las intensidades de difracción más importantes para el silicozirconato sódico aparecen cuando $d=2,93$ y $4,68 \text{ \AA}$ (11).

A medida que aumentamos la temperatura (intervalos de $50^\circ C$) van disminuyendo las señales de difracción correspondientes al silicozirconato, mientras que las del óxido de zirconio monoclinico se van acentuando cada vez más, hasta que a $1.500^\circ C$ tiene lugar la total desaparición del compuesto de zirconio, silicio y sodio (fig. 1). Esta situación es concordante con los datos aportados por el diagrama de equilibrio $Na_2SiO_3-ZrO_2$ (12).

Se realizaron experiencias semejantes con la mezcla silicato de zirconio-carbonato sódico al 10%. En este caso, no se consigue la descomposición total del silicato hasta alcanzar la temperatura de 1.500°C, obteniéndose un producto formado, fundamentalmente, por óxido de zirconio monoclinico.

Cuando se tratan mezclas con menores contenidos de carbonato, 8% y 5%, es necesario superar los 1.600°C para lograr la descomposición total del silicato de zirconio.

2.2. Digestión con hidróxido sódico

Una vez que se ha alcanzado la completa descomposición del silicato de zirconio por el carbonato sódico, el proceso siguiente es la eliminación de la sílice reactiva y obtener así

TABLA I

VARIACION DEL % DE SILICATO DE ZIRCONIO CON LA TEMPERATURA Y EL TIEMPO, UTILIZANDO COMO DISGREGANTE CARBONATO SODICO AL 20 Y 10%

Tiempo (minutos)	1.300°C 20%	1.350°C 20%	1.300°C 10%	1.400°C 10%
5	20	8	64	22
10	18	0	75	17
15	16	0	74	21
20	16	0	71	17
30	14	0	54	15
60	14	0	64	15
120	12	0	63	N.D.
180	12	0	N.D.	N.D.

N.D. = No determinado.

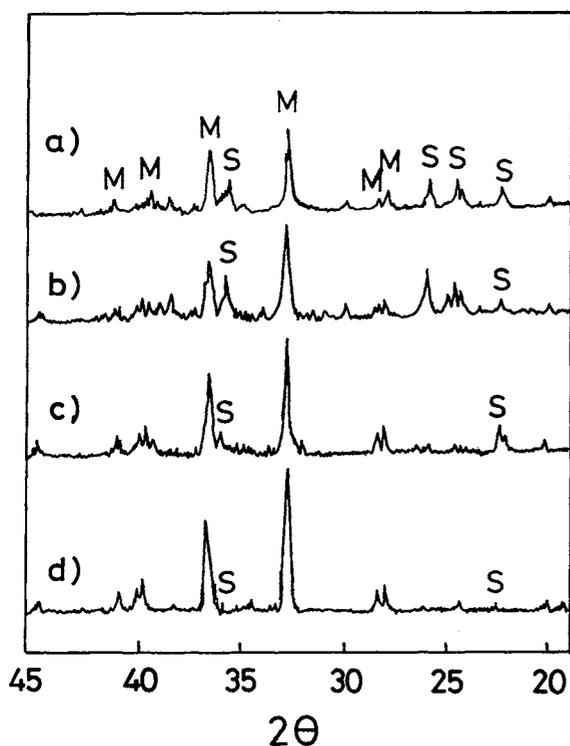


Fig. 1.—Diffractogramas de las muestras con un 20% en CO₃Na₂ tratadas a diferentes temperaturas. a) 1.350°C. b) 1.400°C. c) 1.450°C. d) 1.500°C. M: ZrO₂ monoclinico. S: Silicozirconato sódico.

un producto enriquecido en ZrO₂ monoclinico (baddeleyita sintética).

De acuerdo con la bibliografía (13), una digestión alcalina solubiliza la sílice. En la experimentación utilizamos un hidróxido sódico de la marca Probus con una riqueza del 97%.

Se trabajó con los zircones disgregados, procedentes de los tratamientos térmicos de las mezclas ZrSiO₄/Na₂CO₃ a las temperaturas de: 1.350, 1.400, 1.450 y 1.500°C.

En numerosos ensayos previos, realizados a pequeña escala en bombas de digestión ácida PARR de 25 ml de capacidad y desprovistos de agitación mecánica, se determinó la concentración de sosa óptima (20% en peso) y la temperatura de lixiviación (200°C). Bajo estas condiciones, los mejores resultados (mayor contenido en ZrO₂ en el sólido) se obtuvieron con las mezclas del 10% en carbonato que fueron tratadas a 1.500°C.

Igualmente, se realizaron lixivaciones en un autoclave PARR de dos litros de capacidad que, además de permitir trabajar a temperaturas y presiones elevadas, dispone de la ventaja adicional de poseer un sistema de agitación.

Los ensayos se realizaron tomando 100 g de la muestra procedente de la disgregación térmica, con 1 kg de disolución cáustica con diferentes concentraciones de NaOH (% en peso).

El enriquecimiento en ZrO₂ es mayor en las muestras disgregadas con el 10% en carbonato sódico que en las del 20%, ya que en esta última tratada durante 8 horas, el contenido en óxido de zirconio no supera el 64% mientras que en las mismas condiciones para la muestra del 10% este porcentaje se sitúa alrededor del 75%. Se obtienen aún mejores resultados para la mezcla del 10% Na₂CO₃, si la temperatura de disociación fuese 1.600°C.

A medida que aumenta la concentración de NaOH, se incrementa el poder de lixiviación. El mejor tratamiento de lixiviación de la sílice se verifica con una disolución al 20% NaOH. En cuanto al efecto de la temperatura, no se aprecian cambios sustanciales entre 180 y 220°C.

En el estudio realizado con las bombas de digestión ácida, parece ser que el tiempo de operación era una factor de

TABLA II

PORCENTAJE DE ZIRCONA Y SILICE DE LOS PRODUCTOS PREPARADOS CON CO₃Na₂ AL 10% A 1.500°C, DESPUES DE LA LIXIVIACION CON SOSA

% NaOH	Temperatura	Tiempo	% ZrO ₂	% SiO ₂
10	200°C	6 h	72,8	14,36
10	220°C	6 h	70,1	16,06
15	200°C	10 h	73,7	11,37
15	200°C	24 h	70,6	11,71
15	220°C	10 h	74,5	10,07
20	180°C	8 h	74,3	12,18
20	180°C	10 h	74,6	10,01
20	180°C	24 h	75,1	11,90
20	200°C	5 h	70,5	16,87
20	200°C	6 h	72,8	14,32
20	200°C	8 h	76,0	12,17
20	200°C	10 h	75,8	10,57
20	200°C	24 h	75,7	10,16
20	220°C	6 h	74,1	11,99
20	220°C	10 h	75,0	11,13
20	220°C	24 h	75,8	11,42

terminante, alcanzándose el mayor enriquecimiento en ZrO_2 al cabo de 24 horas. Sin embargo, al trabajar en autoclave, la muestra está en movimiento debido a una agitación mecánica existiendo un mayor contacto entre el sólido y el agente lixivante, por lo que no es necesario prolongar tanto el tiempo de la reacción, tabla II.

Una vez que se han fijado los parámetros de reacción: temperatura, tiempo y concentración de soda, se estudió la optimización de la densidad de pulpa del proceso. Para ello, se dispuso de 3 kg de material al 10% en carbonato sódico tratado a $1.500^\circ C$ durante 2 horas.

Se inició la serie trabajando con 100 g por cada kg de hidróxido sódico al 20% en peso, durante 5 horas. Se incrementó progresivamente el contenido de sólido hasta alcanzar los 300 g/kg de disolución.

El enriquecimiento en ZrO_2 obtenido con las distintas densidades de pulpa no difiere mucho al variar la cantidad de sólido en la muestra, y en algunos casos, está dentro del error inherente al método de análisis utilizado (fluorescencia de rayos X).

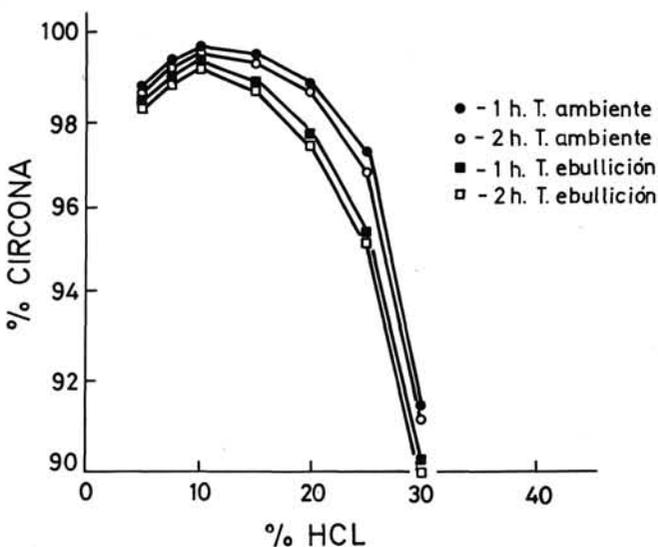


Fig. 2.—Variación de la concentración de Zirconio con el tiempo, la temperatura y la concentración de ácido.

2.3. Lixiviación con CIH

Con la lixiviación alcalina se elimina la sílice libre, permaneciendo insoluble la que se encuentra asociada con el sodio y el zirconio. Para llegar a obtener una baddeleyita sintética, por encima del 90% en ZrO_2 , objetivo prioritario de este trabajo, será necesario eliminar el silicozirconato sódico formado durante el proceso de disgregación a elevada temperatura.

Para solubilizar el compuesto de zirconio, silicio y sodio se ha usado una lixiviación en medio ácido (HCl), ya que, de acuerdo con la bibliografía consultada, parece ser el medio más idóneo para conseguir su puesta en solución.

Como materias primas se tiene el producto resultante de la lixiviación con hidróxido sódico y con ácido clorhídrico de la marca Probus, reactivo analítico con una riqueza del 35% en CIH.

De una forma semejante a la digestión cáustica, se realizaron numerosos ensayos previos en bombas de digestión ácida PARR de 25 ml de capacidad, estudiándose el efecto de la concentración del CIH, la temperatura y el tiempo de reacción.

Se ha observado que existía un enriquecimiento en ZrO_2 , como era de esperar de acuerdo con los datos de la bibliografía, cuando se trabaja en medio ácido. Los valores de la tabla III muestran que a temperatura ambiente la purificación del material es mayor cuanto más bajo es el porcentaje de ácido.

TABLA III

COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS CON CARBONATO SODICO AL 10% A $1.500^\circ C$, TRATADOS CON SOSA AL 20% Y LIXIVIADOS CON CIH

CIH (%)	Tiempo	Temperatura	$ZrO_2 + HfO_2$ (%)	SiO_2 (%)
10	24 h	Ambiente	97,97	0,37
20	24 h	Ambiente	95,51	2,64
30	24 h	Ambiente	91,63	2,64

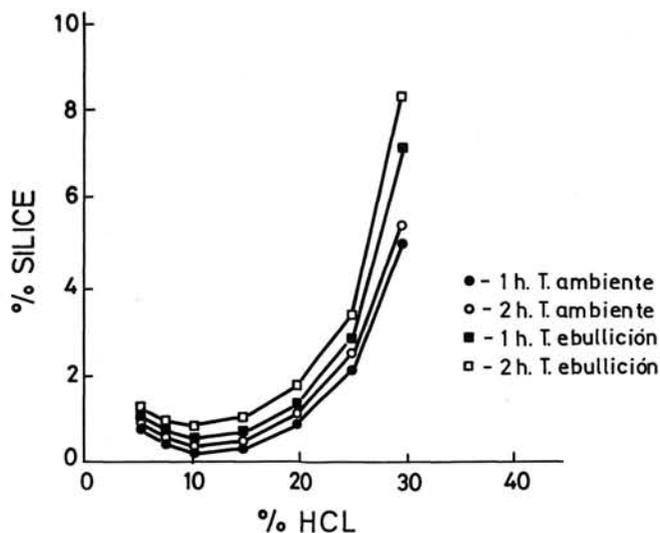


Fig. 3.—Variación de la concentración de sílice con el tiempo, la temperatura y la concentración de ácido.

En las figuras 2 y 3 se representan las variaciones que experimentan las concentraciones de $(ZrO_2 + HfO_2)$ y la sílice de la baddeleyita con la temperatura, el tiempo y la concentración de CIH. Se observa que el enriquecimiento en ZrO_2 del producto es mayor cuanto menor es el tiempo de reacción, presentándose esta circunstancia tanto si se efectúa el proceso de lixiviación ácido a temperatura ambiente, como a ebullición.

Se experimentó, igualmente, con las muestras que presentaban un contenido mayor en Na_2CO_3 . Los datos demuestran que gran parte del silicio permanece aún sin disolver y, por lo tanto, no es recomendable efectuar la disgregación con porcentajes superiores al 10% en CO_3Na_2 al objeto de obtener una baddeleyita sintética de alta pureza.

TABLA IV

COMPOSICION QUIMICA DE LAS DISTINTAS DENSIDADES DE PULPA EN LA LIXIVIACION ACIDA

Densidad de pulpa (g/litro)	ZrO ₂ +HfO ₂ (%)	SiO ₂ (%)
100	99,65	0,285
125	98,64	0,343
150	99,40	0,332
200	99,19	0,452
250	98,73	0,497
300	98,42	0,627

Al igual que en el caso de la lixiviación con sosa, una vez fijadas las condiciones óptimas en las bombas de lixiviación, se tratan con 100 g de materia prima y un litro de solución lixivante, se introducen en un reactor de vidrio agitado mecánicamente y se estudian distintas concentraciones de ClH, con el fin de comprobar lo realizado hasta entonces a pequeña escala con las bombas de digestión ácida.

Los resultados obtenidos, al efectuar la lixiviación a mayor escala son del mismo orden de magnitud que los encontrados cuando se trabajaba con sólo 10 g de la materia prima.

Se puede admitir que el tiempo de reacción necesario para obtener una elevada pureza de ZrO₂ es una hora y, a medida que se prolonga el tiempo de la reacción, y aumenta la concentración de ClH, el porcentaje de zircona es menor, ya que inicialmente el ClH disuelve el silicozirconato sódico y, cuando su acción ha concluido, ataca (aunque ligeramente) a la zircona, con lo cual el contenido de esta última en el sólido va siendo cada vez menor.

En cuanto a la densidad de pulpa, inicialmente se trataba con una relación sólido/líquido baja, para ir incrementándola hasta alcanzar los 300 g/litro. Se obtiene mejor calidad cuanto menor es la densidad de pulpa (tabla IV), aunque en todas las situaciones se logra la síntesis de una baddeleyita de elevada pureza, con contenidos en ZrO₂ superiores al 90%.

3. CONCLUSIONES

Utilizando una mezcla al 20% en carbonato sódico como agente disgregante, el silicato de zirconio se disocia a la temperatura de 1.350°C. Cantidades inferiores de fundente, requieren una temperatura superior para la disociación del silicato. Así, para una mezcla del 10% en Na₂CO₃, es necesario alcanzar los 1.500°C.

El óxido de zirconio obtenido en la ruptura de zircón está cristalizado en el sistema monoclinico, y la sílice se encuentra bajo dos formas bien diferenciadas: una sílice vítrea, fácilmente atacable con sosa, y otra asociada al zirconio y sodio bajo la forma de un silicozirconato sódico, insoluble a la acción de la sosa.

La materia prima idónea para obtener una mejor purificación del producto es la mezcla con el 10% en carbonato sódico tratada a 1.500°C durante 2 horas.

El porcentaje óptimo de la disolución de hidróxido sódico para verificar la disolución de la sílice reactiva es del 20%. Al aumentar la concentración de la sosa por encima de este valor, se produce la formación de un silicozirconato de so-

dio insoluble que afecta negativamente al rendimiento global del proceso.

La temperatura óptima de operación del proceso de desilificación se encuentra alrededor de los 200°C y el factor tiempo es determinante cuando se lixiviza sin agitación, siendo recomendable un período de 24 horas. Si se utiliza algún tipo de agitación tanto magnética como mecánica, se reduce, considerablemente, el tiempo de reacción: alrededor de 5 horas. La densidad de pulpa idónea, desde el punto de vista de un mayor rendimiento económico del proceso, es del 30% en peso.

El ácido clorhídrico es un disolvente adecuado para solubilizar el silicozirconato sódico. La concentración óptima de ClH utilizado como agente lixivante es del 10%, expresada en tanto por ciento en volumen. A medida que aumenta el porcentaje de ácido clorhídrico, disminuye el contenido de ZrO₂ del producto, al disolverse también parte del óxido de zirconio. Se considera suficiente un tiempo de reacción de una hora para alcanzar buenos resultados. Tratamientos más prolongados perjudicarían el rendimiento al eliminar una pequeña porción de zircona.

No se aprecian grandes diferencias de purificación al reutilizar esta tercera etapa de purificación ácida a temperatura ambiente o a temperatura de ebullición de la mezcla. Por lo tanto, desde un punto de vista económico, la temperatura óptima de trabajo es la ambiental.

La densidad de pulpa para este proceso varía dependiendo del producto que deseemos obtener. Densidades inferiores a 200 g/litro producen un óxido de zirconio por encima del 99%, relaciones superiores suponen un ligero descenso del enriquecimiento, 98% en ZrO₂.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren expresar su agradecimiento a la Fundación para la Investigación Científica Aplicada y la Tecnología en Asturias (FICYT) por la financiación del proyecto «Obtención de materiales refractarios especiales por tratamiento (estabilización) de materias primas a elevada temperatura», del que forma parte el presente trabajo.

4. BIBLIOGRAFIA

- GARCÍA VERDUCH, A. y DEL OLMO, L.: Comportamiento del zircón a temperaturas elevadas. *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, 9 (1970) 5, 555-578.
- COCCO, A. y SHROMEK, N.: Sobre la estabilidad del compuesto ZrSiO₄ a temperatura elevada. *Ceramica*, 12 (1957) 8, 45-48.
- TROJAN, M. y SOLC, Z.: Decomposition of mineral zircon. *Silikaty*, 29 (1985) 4, 309-314.
- ZAGHETE, M. A., CASTRO, J. M. y VARELA, J. A.: Obtenção do óxido de zirconio, por fusão alcalina, a partir do silicato do zirconio e sua caracterização. *Ceramica*, 32 (1986) 199, 165-170.
- MENON, P. R., JUNEJA, J. M. y KRISHNAN, T. S.: Decomposition of zircon by Soda Ash Sintering Process. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 59 (1980) 6, 635-636.
- LEE, K. T., LEE, Y. H. y CHOI, D. K.: Recovery of zircon from Korean zircon sand. *Konghak Yonku*, 13 (1983) 243-250.

7. USOV, P. G. y SOLOMATINA, E. P.: Chemical reactions of the decomposition of zircon by calcium carbonate. *Izv. Tomsk. Politekh. Inst.*, 185 (1970) 135-138.
8. POLETAEV, I. F., KRASNENKOVA, L. V. y SMUROVA, T. V.: Decomposition of zircon using dolomite. *Tsvetn. Met.*, 11 (1981) 24-26.
9. FARNWORTH, F., JONES, S. L. y MCALPINE, I.: *The production properties and uses of zirconium chemicals*. Specialty Inorganic chemicals. Ed. Thompson R. Royal Soc. of Chemistry. London (1980).
10. STEVENS, R.: An introduction to Zirconia. *Magnesium Elektron*, publicación n° 113, junio (1983).
11. *Index (Inorganic) to the powder diffraction file*. Ed. Joint Committee on powder diffraction standards (1971).
12. LEVIN, E. M., ROBBINS, C. R. y MCMURDIE, M. F.: Phase diagrams for ceramists. *The American Ceramic Society Inc.* (1964), 189.
13. PASCAL, P.: *Nouveau traité de la chimie minérale*, tomo VIII, 2° (1963) 430-454, Masson et cie editeurs.

XXXI

CONGRESO NACIONAL DE CERAMICA Y VIDRIO

Palma de Mallorca
Junio, 1991

ORGANIZADO POR

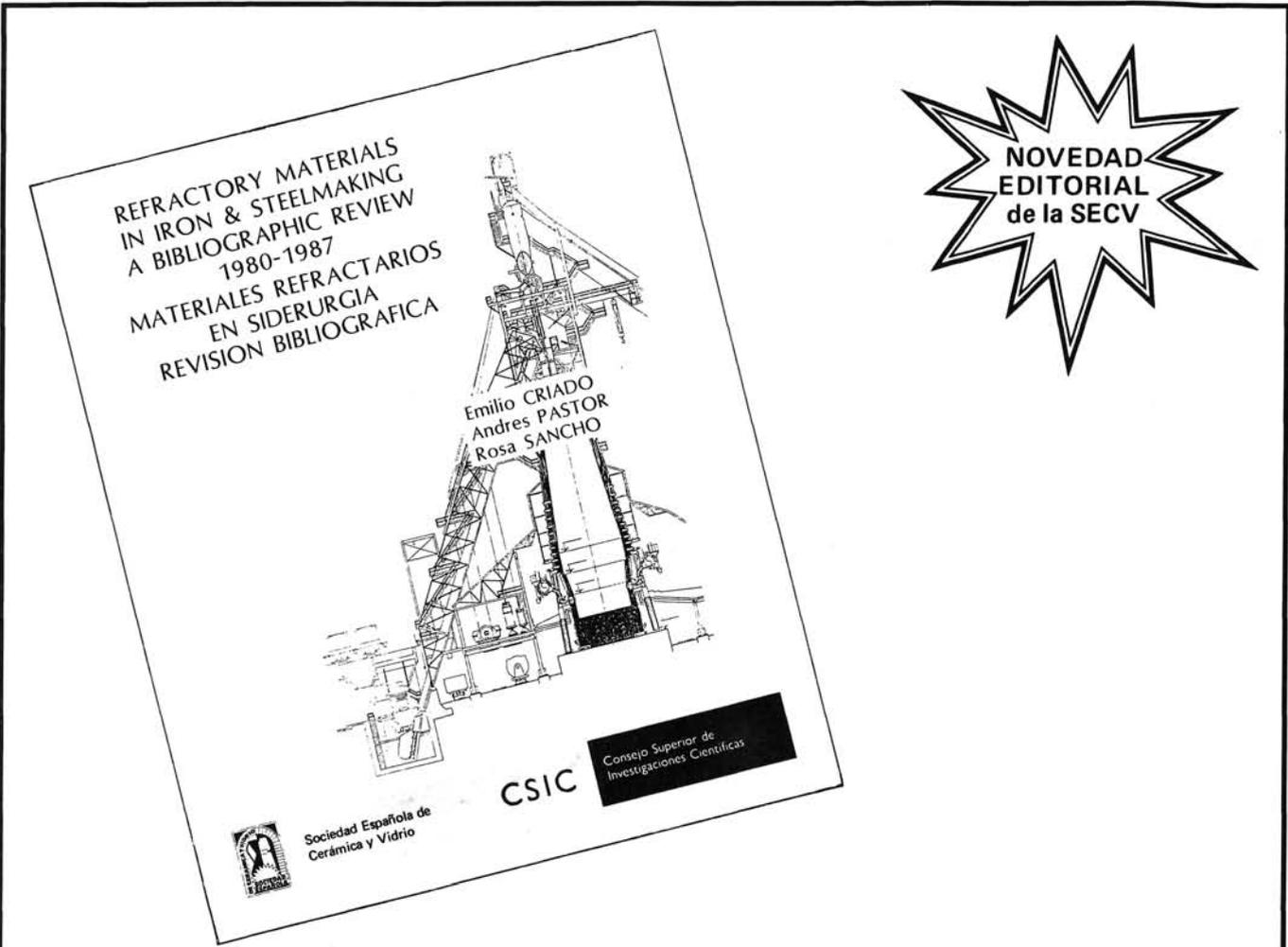


SOCIEDAD ESPAÑOLA
DE CERAMICA Y VIDRIO

CORRESPONDENCIA E INFORMACION

SECRETARIA GENERAL DE LA S.E.C.V.
Ctra. de Valencia, Km. 24,300
28500 ARGANDA DEL REY (Madrid)
Tel.s.: (91) 871 18 00/04

CENTRO CULTURAL DE LA S.E.C.V.
Ferraz, 11 - 3° dcha.
28008 MADRID
Tels. (91) 542 17 70



Revisión de la Documentación Científica y Técnica publicada entre 1980 y 1987 en relación con las características y rendimiento de los Materiales Refractarios empleados en la Industria Siderúrgica.

La Información ha sido recuperada de las Bases de Datos Internacionales siguientes:

- CERAB (Ceramics Abstracts). AMERICAN CERAMIC SOCIETY, 1980.
- CHEMABS (Chemical Abstracts). AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1967.
- COMPENDEX (Engineering Index). ENGINEERING INFORMATION INC., 1969.
- METADEX (Metal Abstracts). AMERICAN SOCIETY FOR METALS/METALS SOCIETY OF U.K. 1969.
- NTIS (NATIONAL TECHNICAL INFORMATION SERVICE), 1962.
- PASCAL (Bulletin Signallétique). CENTRE DE DOCUMENTATION CIENTIFIQUE ET TECHNIQUE DU C.N.R.S., 1973.

INFORMACION RECUPERADA

		%
• ARTICULOS DE REVISTA	1.471	59
• CONGRESOS, COLOQUIOS	161	6,5
• PATENTES	821	33
• INFORMES TECNICOS, LIBROS, TESIS	36	1,5
Total	2.489	

SOLICITUD DE EJEMPLARES:

- Adjunto cheque por valor de 6.000 pesetas o 60 dólares a favor de:
Sociedad Española de Cerámica y Vidrio
Ctra. N-III, Km 24,300. ARGANDA DEL REY. 28500 MADRID (ESPAÑA).
- Orden de Transferencia Bancaria a la cuenta corriente 3.364, Banco de Bilbao, Agencia E-5.
C/ Serrano, 32. 28001 MADRID (ESPAÑA).

NOMBRE

EMPRESA

DIRECCION PAIS