

Obtención del óxido de zirconio por disgregación del silicato de zirconio con óxido de calcio

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 del óxido de zirconio por disgregación del silicato de zirconio con óxido de calcio.

Se preparó óxido de zirconio monoclinico por descomposición, a elevada temperatura, del silicato de zirconio con un 20% de óxido de calcio. Los compuestos que se forman durante la disgregación: CaSiO_3 y SiO_2 , se eliminan mediante procesos de lixiviación ácida —HCl— y básica —NaOH— .

ABSTRACT.—Obtention of zirconium oxide by zirconium silicate disgregation with calcium oxide.

Monoclinic zirconia was prepared by breaking the zircon down with 20% of lime at high temperature. The products that were developed during the thermal treatment —CaSiO_3 y SiO_2 —, were dissolved with acid leaching —HCl— and basic leaching —NaOH— , respectively.

1. INTRODUCCION

En los últimos tiempos, y debido a la alta demanda en el mercado, se ha venido realizando una intensa investigación sobre la zircona y sus métodos de obtención.

Tradicionalmente, la producción de ZrO_2 a partir de ZrSiO_4 se realiza por medio de una fusión caústica (1, 2). Un método alternativo a la descomposición del silicato de zirconio con el carbonato sódico, es aquel que utiliza como agente disgregante el óxido de calcio (3, 4, 5, 6).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Tratamiento térmico

Iniciamos el estudio de la disociación del zircon en óxido de zirconio y sílice utilizando distintas proporciones de óxido de calcio, con el fin de evaluar la cantidad óptima necesaria para su total descomposición.

Las materias primas empleadas en la investigación fueron: un silicato de zirconio comercial de 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; Al_2O_3 , 10,00%; y un óxido de calcio de la marca Probus.

Se prepararon mezclas de silicato de zirconio y óxido de calcio al 5, 10, 15, 20 y 30% en peso del agente disgregante. Las muestras estuvieron durante dos horas en un horno Lindberg a temperaturas de: 1.450, 1.500 y 1.550°C (fig. 1).

Se estudió el efecto de la temperatura y concentración de óxido de calcio óptimas para lograr la total disgregación del silicato de zirconio, analizando por difracción de rayos X las muestras tratadas térmicamente, y comparando las intensidades relativas de las líneas de ZrSiO_4 y del ZrO_2 .

La mezcla con un 5% en óxido de calcio, tiene la mayor parte del silicato de zirconio sin atacar; las señales de máxi-



Fig. 1.—Pastillas de silicato de zirconio con un 20 % de óxido de calcio tratadas a 1.500°C durante dos horas.

ma intensidad del zircon son muy nítidas y parecidas en los difractogramas correspondientes a las tres temperaturas del trabajo estudiadas: 1.450, 1.500 y 1.550°C. Sin embargo, una pequeña parte parece que ha reaccionado, ya que aparecen los picos característicos del óxido de zirconio monoclinico (7). La sílice, por el contrario, se encuentra asociada al óxido de calcio formando beta wollastonita. Las señales características de $\beta\text{-CaSiO}_3$ son muy débiles, debido a que sólo está en muy pequeña proporción.

En las muestras del 10% en CaO , se observa que el grado de extensión de la reacción ha aumentado, ya que disminuyen las señales correspondientes al silicato de zirconio y aumentan las del óxido monoclinico, si bien no se alcanza la total disgregación del zircon.

En el caso de la mezcla del 15%, aún no es suficiente la cantidad de disgregante, ya que permanece parte del silicato sin atacar incluso cuando se eleva al temperatura a 1.550°C. Si se compara con las muestras anteriores con menor contenido de óxido de calcio, se observa un ataque más efectivo, ya que se incrementa la señal correspondiente al zirconio monoclinico.

En las mezclas con el 20% de CaO , a 1.450°C existe aún un pequeño pico de difracción correspondiente al silicato,

mientras que a 1.500 y 1.550°C desaparece totalmente (fig. 2).

En las muestras que tienen una proporción mayor de calcio (30%), también se obtienen una completa disociación del zircón. No obstante, las fases presentes son diferentes; no se forma la beta-wollastonita, sino un silicato doble de zirconio y calcio de fórmula $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ y el óxido de zirconio está presente en las variedades monoclinica y tetragonal cuando las temperaturas de disociación son de 1.450 y 1.500°C. Si se alcanzan los 1.550°C tiene lugar la transformación de la fase monoclinica a tetragonal, permaneciendo la señal correspondiente al silicato doble de calcio y zirconio (7).

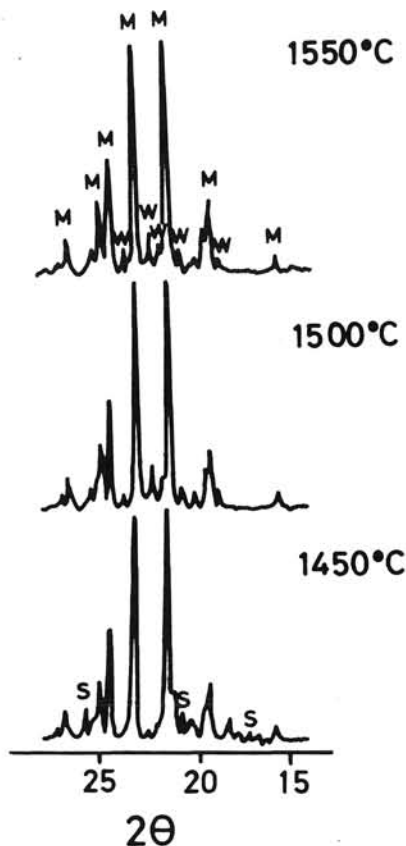


Fig. 2.—Difractogramas de las muestras disgregadas con un 20% de CaO a diferentes temperaturas. S: Silicato de zirconio; M: Óxido de zirconio monoclinico; W: Wollastonita.

2.2. Lixiviación ácida con HCl

Una vez disociado el silicato de zirconio, el paso siguiente es la eliminación de los compuestos de silicio y calcio que acompañan al óxido de zirconio monoclinico formado.

La wollastonita, al ser el último compuesto en solidificar durante el tratamiento térmico, queda recubriendo a la sílice, e impide la acción disolvente de la sosa. Por este motivo, es necesario eliminar en primer lugar el CaSiO_3 , que es soluble en medio clorhídrico (8).

Se realizaron numerosas experiencias a pequeña escala en bombas de digestión ácido PARR, encaminadas a determinar los parámetros óptimos de lixiviación.

Los ensayos se efectuaron con mezclas que presentaban diferentes concentraciones de óxido de calcio con el fin de determinar cuál era la más reactiva. Cuando se trabaja a elevada temperatura y bajo presión aparecen dos clases de precipitados, uno de aspecto pulverulento y el otro gelatinoso. Sin embargo, a presión atmosférica y en caliente el precipitado gelatinoso, que está compuesto mayoritariamente por mezclas de SiO_2 y ZrO_2 , no se tiende a formar.

La riqueza de los productos sintetizados a la temperatura de ebullición de las mezclas es muy semejante, aunque inferior a los preparados con las bombas de digestión ácida, si bien la proporción en calcio, en todas las situaciones, es similar. A la vista de los resultados obtenidos, no se consideró adecuado trabajar con contenidos superiores al 20% en CaO.

Una vez que se ha determinado que el ácido clorhídrico es un buen agente lixivante de la wollastonita, el paso siguiente fue trabajar a mayor escala en un reactor de vidrio provisto de agitación mecánica y de un sistema de calentamiento eléctrico. Se tomaron para tal fin 50 g de la materia prima procedente de la disgregación de mezclas con el 20% en CaO, y un litro de disolución ácida.

La presencia de zirconio en los líquidos de lixiviación clorhídrica demuestra que parte de este elemento se disuelve. El mismo comportamiento se presenta durante la etapa de purificación ácida de las mezclas disgregadas con el carbonato sódico (9). No obstante, la cantidad de zirconio reactivo en el «Proceso de la cal» es más importante debido a que al trabajar a temperaturas elevadas, la solubilidad de los compuestos de zirconio es mayor.

En la tabla I, se recogen los análisis del ZrO_2 , SiO_2 y CaO realizados por fluorescencia de rayos X (Outokumpu

TABLA I

COMPOSICION DEL RESIDUO DE LAS MUESTRAS DE ZIRCON TRATADAS CON CaO AL 20% A 1.500°C Y LIXIVIADAS CON CLORHIDRICO EN REACTOR

% HCl	Tiempo	Temperatura	Tipo prec.	% ZrO_2	% SiO_2	% CaO
10	60 minutos	84°C	Pulver.	73,45	20,62	1,15
10	120 minutos	97°C	Pulver.	74,01	17,15	1,14
10	180 minutos	97°C	Pulver.	69,79	23,98	0,83
20	60 minutos	87°C	Pulver.	73,49	18,34	1,03
20	120 minutos	88°C	Pulver.	76,25	14,52	0,87
20	180 minutos	106°C	Pulver.	68,82	24,98	0,84
30	90 minutos	92°C	Pulver.	70,28	23,72	0,81
30	120 minutos	99°C	Pulver.	68,38	24,69	0,93
30	150 minutos	105°C	Pulver.	69,41	24,21	1,24
30	240 minutos	107°C	Pulver.	64,40	31,54	0,77
30	240 minutos	Ambiente	Pulver.	69,39	25,64	1,11
30	240 minutos	Ambiente	Gelatin.	32,45	67,65	4,34

X-MET 840) de los residuos resultantes de la purificación ácida (10).

Concentraciones del 10% y del 20% de HCl tienen una misma secuencia de variación en cuanto a la evolución de la composición de la sílice y la zircona. Al cabo de dos horas de tratamiento, se puede obtener un producto con el máximo valor de ZrO_2 y el mínimo de SiO_2 . Al prolongar el tiempo de reacción, disminuye considerablemente el porcentaje de zirconio en el sólido, aumentando el del silicio. La causa de este comportamiento se debe a una disolución parcial del óxido de zirconio, con lo que la proporción de sílice libre se verá incrementada en el residuo insoluble.

En cuanto al contenido en calcio, expresado en % de CaO, los resultados más bajos se encuentran cuanto mayor es el tiempo de lixiviación ácida.

Se experimentó igualmente con HCl diluido durante cuatro horas a temperatura ambiente. En este caso aparecía un precipitado gelatinoso que estaba disperso en el líquido de lixiviación, mientras que el que se encontraba en el fondo del reactor tenía un aspecto pulverulento.

Los resultados expuestos anteriormente ponen de manifiesto que el mejor tratamiento para la lixiviación selectiva de la wollastonita es con HCl al 20% en volumen.

Utilizando una concentración de HCl al 20% (en volumen), se estudió la influencia de la temperatura de reacción. De acuerdo con la tabla II, se podrá eliminar la mayor parte de wollastonita cuando se alcanza el punto de ebullición de la mezcla ($106^\circ C$), ya que el contenido de calcio presente en el residuo es el menor de todos ellos (0,8% CaO).

TABLA II

COMPOSICION QUIMICA DE MUESTRAS TRATADAS CON CaO AL 20% A $1.500^\circ C$ Y LIXIVIADAS DURANTE TRES HORAS A DISTINTAS TEMPERATURAS

Temperatura ($^\circ C$)	% ZrO_2	% SiO_2	% CaO
68	69,93	23,56	1,43
76	71,37	21,48	1,15
92	70,46	22,48	1,05
106	72,17	21,38	0,79

De igual forma, se estudió el tiempo óptimo de la reacción a la temperatura de ebullición de la mezcla. Los mejores resultados se obtienen para tiempos de reacción comprendidos entre 30 y 60 minutos, fluctuando los resultados de ZrO_2 , SiO_2 y CaO en el residuo dentro de los márgenes de error inherente al método de análisis utilizado (10), tabla III. Prolongar más tiempo la reacción supone una disolución de parte apreciable del óxido de zirconio monoclinico.

TABLA III

COMPOSICION QUIMICA DE LAS MUESTRAS TRATADAS CON CaO AL 20% A $1.500^\circ C$ Y LIXIVIADAS CON HCl AL 20%

Tiempo de reacción	% ZrO_2	% SiO_2	% CaO
15 minutos	70,05	23,72	0,88
30 minutos	72,64	21,15	0,89
60 minutos	73,12	21,16	1,03

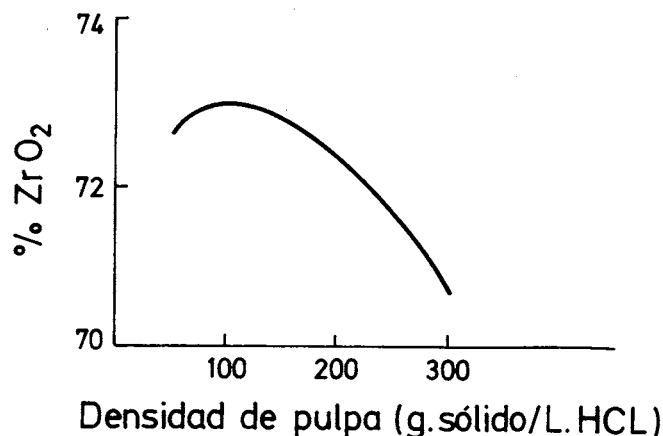


Fig. 3.—Variación del contenido de óxido de zirconio con la densidad de pulpa.

Una vez que ya han sido determinados los parámetros de temperatura, tiempo de reacción y concentración de ácido clorhídrico más adecuados, se procedió a optimizar la densidad de pulpa del proceso de digestión ácida. Se dispuso de 2.500 g de material al 20% en CaO tratados durante dos horas a $1.500^\circ C$, y se lixivió con disoluciones de HCl al 20% durante 30 minutos a temperatura de ebullición de la mezcla.

Se inició el estudio trabajando con cantidades pequeñas de material disgregado para ir incrementándolo progresivamente hasta alcanzar los 300 g de sólido por litro de disolución lixivante.

Los valores extremos obtenidos para el óxido de zirconio en el residuo distan tan sólo en un 2% (fig. 3). Sin embargo, el contenido en óxido de calcio y sílice aumenta al hacerle la densidad de pulpa.

Es preciso llegar a una relación de compromiso entre el grado de pureza y el rendimiento económico del proceso, por lo cual se eligió trabajar con una densidad de pulpa de 200 g/l para proseguir el estudio de la obtención del óxido de zirconio, sabiendo de antemano que se mejoraría la riqueza del producto final si se trabajara con densidades de pulpa inferiores. En todos los casos, existe una correlación entre la cantidad de zirconio presente y la de los dos contaminantes mayoritarios del producto: SiO_2 y CaO.

2.3. Lixiviación con hidróxido sódico

Después del proceso de lixiviación ácida queda aún un porcentaje elevado de sílice no cristalizada en la muestra, ya que al analizar por difracción de rayos X, la única señal de difracción que aparece corresponde al $CaSiO_3$. Por otra parte, el calcio presente en la mezcla inicial no es el suficiente como para poder combinarse con la totalidad de la sílice presente en el zircón disociado.

Se realizó una lixiviación con hidróxido sódico al 20% en peso, de forma semejante a la realizada en el proceso de obtención del óxido de zirconio por disgregación con carbonato de sodio (9), al objeto de obtener una baddeleyita con una riqueza superior al 90% en ZrO_2 .

Se trabajó en un autoclave de dos litros de capacidad PARR. El tiempo de reacción en la mayoría de los casos fue de cinco horas contabilizado a partir de que la mezcla alcanza la temperatura de $200^\circ C$. La composición química de estos productos varía entre el 91,2% si se utiliza un 10%

de HCl en la primera etapa de purificación ácida, hasta el 95,5% cuando se trabaja con el 20% de HCl.

A la vista de estos datos, se confirma que la lixiviación con ácido clorhídrico al 20% y en caliente (106°C) es el proceso más adecuado para enriquecer en ZrO_2 los productos de la disociación del zircón con cal.

Determinadas las condiciones óptimas de temperatura, tiempo de reacción y de concentración del agente lixivante, se estudió la densidad de pulpa.

Se inició la experimentación procesando cantidades de pulpa de 30 g de sólido por cada kg de disolución de hidróxido sódico al 20% en peso, para ir incrementando progresivamente el contenido de sólido en suspensión hasta alcanzar los 300 g/kg.

Cuando se trabaja con pequeñas densidades de pulpa se pueden llegar a obtener baddeleyitas sintéticas con un contenido de $ZrO_2 + HfO_2$ alrededor de 98% y, a medida que se va incrementando la relación entre el sólido y el líquido, la purificación es cada vez menor, llegando a una relativa estabilidad a partir de los 200 g por cada kg de solución lixivante, tabla IV.

TABLA IV

COMPOSICION QUIMICA DE LOS PRODUCTOS LIXIVIADOS CON NaOH AL 20% A 200°C DURANTE CINCO HORAS CON DISTINTAS DENSIDADES DE PULPA

Densidad de pulpa (g/kg)	($ZrO_2 + HfO_2$) (%)	SiO_2 (%)	CaO (%)
30	97,79	0,94	0,50
100	96,46	2,42	0,93
150	96,05	3,82	0,96
200	94,08	4,12	1,45
250	92,49	5,33	2,05
300	91,26	6,52	2,20

3. CONCLUSIONES

Con mezclas del 20% de CaO se logra la disociación total de la estructura del silicato de zirconio a partir de 1.500°C. Si se utilizan cantidades de disgregante inferiores, serán necesarias temperaturas más elevadas para conseguir la disgregación del zircón.

Las fases resultantes después del tratamiento térmico son: óxido de zirconio monoclinico, beta wollastonita y sílice vítrea. Sin embargo, si se utiliza un 30% de CaO, la sílice forma con el calcio un silicato doble de zirconio y calcio en lugar de la wollastonita.

El ácido clorhídrico es un buen agente lixivante de la beta wollastonita. La lixiviación con HCl a elevada temperatura y bajo presión, genera la formación de un precipitado gelatinoso en el cual va incluido una parte de zirconio, pero si se realiza a presión atmosférica, se logra atacar la wollastonita sin que se solubilicen cantidades importantes de ZrO_2 .

A medida que se aumenta la temperatura de la lixiviación ácida se favorece la solubilización del calcio, llegando a su punto óptimo cuando se alcanza la temperatura de ebullición de la mezcla 106°C.

El tiempo necesario para efectuar la reacción de purifica-

ción ácida es de media hora contabilizada a partir de que la mezcla alcanza su punto de ebullición. Prolongar durante más tiempo la reacción provocaría una pérdida importante del zirconio que pasaría a la disolución.

La concentración de ZrO_2 del material será tanto más elevada cuanto menor sea la relación sólido/líquido del medio ácido lixivante.

Soluciones acuosas de hidróxido sódico al 20% en peso son las adecuadas para realizar la lixiviación de la sílice vítrea.

La reacción de purificación básica tiene lugar en un autoclave durante cinco horas a la temperatura de 200°C con una presión de 14 atmósferas.

La densidad de pulpa en el proceso dependerá de las características del producto que se desee obtener. Cuanto menor sea la relación entre el sólido y el líquido mayor será la pureza de la zircona sintetizada.

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

- ZAGHETE, M. A., CASTRO, E. 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.
- 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.
- POLETAEV, I. F., KRASNENKOVA, L. V. y SMUROVA, T. V.: Decomposition of zircon using dolomite. *Tsvetn. Met.*, 11 (1981) 24-26.
- POLETAEV, I. F., KRASNENKOVA, L. V. y BERESTYUK, A. S.: Decomposition of zircon by dolomite in the present of fluxes. *Tsvetn. Met.*, 12 (1983) 47-49.
- REDDY, S. R. y MANDAL, G.: Studies on the production of zirconia from Indian zircon. Part II: $MgO-ZrSiO_4$, $CaCO_3-ZrSiO_4$ systems. *Trans. Indian Ceram. Soc.*, XXXIV (1975) 1, 1-7.
- Index (Inorganic) to the powder diffraction file*. Ed. Joint Committee on powder diffraction standards, 1971.
- Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press. Inc., Florida, 1978-1979.
- AYALA, J.: *Obtención y caracterización del óxido de zirconio por disgregación básica del silicato de zirconio*. Tesis doctoral, Oviedo, 1989.
- SANCHO, J. P., VERDEJA, L. F. y AYALA, J.: *Aplicación de la fluorescencia de R-X al control de calidad de materias primas a base zirconio*. VIII Congreso Internacional de Minería y Metalurgia, Nuevos Materiales (1988), 73-88. Oviedo.