

# استخراج زیر کونیا از زیر کون به روش ذوبی

سعید سهرابی، حمیدرضا رضایی، حسین سرپولکی، فرامرز کاظمی

دانشگاه علم و صنعت ایران  
Saeid\_hakha@yahoo.com

**چکیده:** یکی از مواد اولیه عمده مورد استفاده در صنایع سرامیک زیر کونیا یا اکسید زیر کونیوم می‌باشد. این ماده و دیگر ترکیبات زیر کونیوم در ساخت سرامیک‌های مهندسی، رنگدانه‌ها و صنایع هسته‌ای و نظامی کاربردهای وسیعی دارد. هم‌اکنون در جهان زیر کونیا و دیگر ترکیبات آن در مقیاس صنعتی از کانی زیر کون تهیه و استخراج می‌گردد. در تحقیق حاضر نخست به بررسی روش ذوب آهنی پرداخته شده است. بررسی‌های فازی و ریز ساختاری از زیر کون ذوبی آهنی کلسینه شده در دماهای مختلف نشان داد که تقریباً تمام واکنشها در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  تشکیل فازهای  $\text{CZS}_2$  و  $\text{C}_3\text{ZS}_2$  می‌دهد. که حلالیت این فازها در اسید کم بود و در نتیجه بازه روش پایین بود. در روش تهیه زیر کون ذوب قلیایی با کمک گرفتن از کرنات سدیم نشان داد که در این روش زیر کون به فازهای سیلیکات سدیم و زیر کونات سدیم قابل حل در اسید کلریدریک تبدیل می‌شود. با جداسازی این دو فاز و استخراج زیر کونیا مشخص شد که زیر کونیا با خلوص بالاتر حاصل می‌شود.

**کلمات کلیدی:** زیر کونیا، استخراج، ذوب قلیائی.

## ۱- مقدمه

به طور کلی زیر کونیا در طبیعت در دو کانی زیر کون و بادلیت یافت می‌شود که در این میان برای استخراج زیر کونیا از کانی فراوان تر و ارزان تر یعنی زیر کون استفاده می‌شود. زیر کون یا سیلیکات زیر کونیوم به علت دانسیته بالای این کانی، می‌توان آن را در سنگ‌های معدنی سنگین از جمله روتابل، ایلمنیت و انواع گارنت‌ها یافت. ناخالصی‌های زیادی در کانی زیر کون وجود ندارد بنابراین برای استخراج زیر کونیا فقط جداسازی سیلیس از زیر کونیا کافی است [۱].

همان طور که گفته شد بادلیت نیز جزء کانی‌های حاوی اکسید زیر کونیوم می‌باشد و شامل ساختار مونوکلینیک زیر کونیا به همراه اکسید هافنیوم و ناخالصی‌های جزئی دیگر می‌باشد. این کانی از نظر تجاری در رده‌ی دوم برای تولید زیر کونیا محسوب می‌شود و دارای معادن محدودتری می‌باشد [۲].

در این میان اهم روش‌های استخراج زیر کونیا، بر مبنای استخراج این ماده از زیر کون و جدا سازی سیلیس از زیر کون می‌باشد، چرا که زیر کون بسیار کانی ارزان تر و در عین حال فراوان تر می‌باشد، زیر کون ماده‌ای دیرگداز است و در مقابل اسید و باز در دمای محیط از خود مقاومت نشان می‌دهد ولی در مقابل هیدروکسید سدیم در دمای بالاتر از  $600^{\circ}\text{C}$  به سهولت مورد حمله قرار می‌گیرد. پایداری زیر کون باعث می‌شود که برای استخراج زیر کونیا از این کانی واکنش‌هایی به منظور جدا ساختن زیر کونیا از سیلیس در شبکه زیر کونیا طراحی و اجرا گردد. به طور کلی می‌توان این واکنش‌ها را به ۴ مرحله تقسیم کرد. مرحله اول شامل تجزیه و یا تفکیک زیر کون، چه به وسیله روش‌های حرارتی، چه به وسیله روش‌های شیمیایی می‌شود. در مرحله دوم، محصولات واکنش‌های مرحله اول مورد استفاده قرار می‌گیرند و بعد از انجام عملیات بر روی آن‌ها تبدیل به ترکیبات محلول و نامحلول در آب می‌شوند. مرحله سوم شامل جدا سازی ترکیبات زیر کونیوم از سایر ترکیبات که به صورت عمده شامل ترکیبات سیلیکاتی و سایر ناخالصی‌ها هستند می‌باشد.

مرحله چهارم برای فرآوری زیر کونیا می‌باشد، در این مرحله ترکیبات زیر کونیوم کلسینه و مورد عملیات حرارتی قرار می‌گیرند [۳-۵].

در روش جدایش حرارتی زیر کون در دمای بالاتر از  $1750^{\circ}\text{C}$  به  $\text{ZrO}_2$  و  $\text{SiO}_2$  تجزیه می‌گردد. و زیر کون در



مجاورت کربن در کوره‌ی قوس الکتریکی به دمای بالاتر از  $2400^{\circ}\text{C}$  می‌رسد. در این دما  $\text{SiO}_2$  به  $\text{SiO}$  که گاز می‌باشد تبدیل شده و از کوره خارج می‌گردد که بعد از خروج، سرد شده و اکسیژن جذب می‌کند و به سیلیس فومی تبدیل می‌شود. محصول نهایی حاصل شده زیرکونیا می‌باشد [۴].

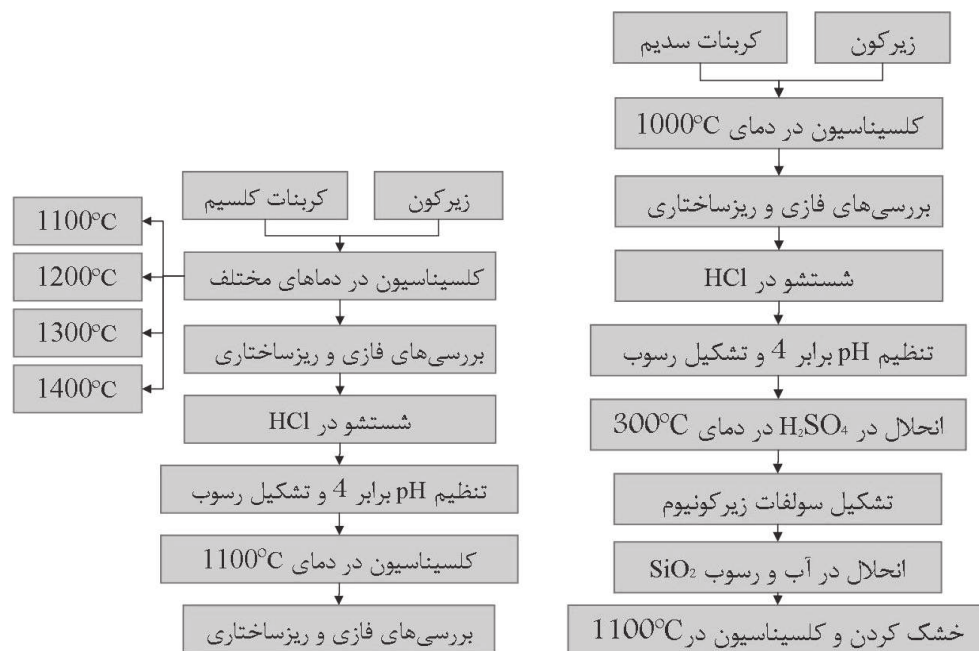
در روش کلریزاسیون Clorisation ماسه زیرکونی پودر شده توسط آسیاب با کک مخلوط شده و به صورت بریکت تهیه می‌شود و به طور مستقیم توسط گاز کلر، کلریده می‌گردد. بریکت‌های تهیه شده در کوره عمودی در دمای  $800-1200^{\circ}\text{C}$  تحت جریان مستقیم گاز کلر قرار می‌گیرند تا کلریدهای زیرکونیوم و سیلیسیوم تهیه گردد. گاز کلرید زیرکونیوم جمع آوری شده بعد از سرد شدن، در دمای  $150-180^{\circ}\text{C}$  و یا  $200^{\circ}\text{C}$  رسوب می‌کند. محصول جانبی واکنش یعنی کلرید سیلیسیوم در دمای  $10^{\circ}\text{C}$  تا  $20^{\circ}\text{C}$  در کندانسور ثانویه رسوب می‌کند. [۵].

در روش کاربرده کردن زیرکونیا در کوره درب باز قوس الکتریکی در دمای  $2500^{\circ}\text{C}$  زیرکن به کاربرد زیرکونیوم تبدیل می‌شود. مواد اولیه در این روش شامل کک و پودر زیرکون می‌باشد که در اثر دمای بسیار بالای فرآیند سیلیس موجود به گاز  $\text{SiO}$  تبدیل شده و خارج می‌گردد و زیرکونیا حاصل با کک تبدیل به کاربرد زیرکونیوم می‌گردد.

بعد از سرد شدن کوره مواد موجود در آن خرد شده و بعد از آسیاب شدن به اندازه کوچکتر از  $75\text{mm}$  در می‌آید و برای بالاتر بردن خلوص می‌توان در کوره ترکیب را کلریده کرد. در غیر این صورت حدود  $5\%$  ناخالصی سیلیسیوم در مواد باقی خواهد ماند [۵]. هر چند که خلوص محصولات بدست آمده از روشهای فوق بالاست ولی بدلیل نیاز به تجهیزات خاص و دماهای بالا کمی گران هستند. لذا در تحقیق حاضر از روشهای ذوب آهکی و ذوب قلیایی استفاده شده است که ارزانتر بوده و تجهیزات ساده تری نیاز دارند.

## ۲- روش آزمایش

شکل های (۱) و (۲) به طور خلاصه روند فعالیتهای انجام شده را نشان می دهند.



شکل ۲- فرآیند ذوب قلیایی

شکل ۱- فرآیند ذوب آهکی

## ۲-۱- روش ذوب آهکی

طی این روش (شکل ۱) زیرکون (Johnson Mathey با اندازه ذره  $\leq 5\mu\text{m}$ ) و کربنات کلسیم که آنالیز شیمیایی آنها در جدول (۱) آورده شده به نسبت مولی ۱:۱ مخلوط شده و در کوره الکتریکی در دماهای ۱۱۰۰، ۱۲۰۰، ۱۳۰۰ و  $1400^\circ\text{C}$  به مدت ۲ ساعت با سرعت گرم کردن  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  کلسینه و مورد بررسی‌های ریزساختاری (SEM Cambridge S360) و فازی (XRD-Jeol 8030) قرار گرفتند.

از هر کدام از مواد اولیه به نسبت مول مساوی مقدار ۴ گرم پودر تهیه و از الک مش ۲۰۰ عبور داده شد سپس با استفاده از همزن مغناطیسی پودر تهیه شده در ۲۵۰ سی سی از اسید کلریدریک تجاری با غلظت ۳۳ درصد و آب (نسبت وزنی ۱:۳ آب به اسید) به مدت ۳۰ دقیقه و دمای  $90^\circ\text{C}$  شستشو داده شد و برای جدا کردن مواد حل نشده که شامل فازهای زیرکون و مواد واکنش نکرده می‌باشد بعد از شستشو محلول از کاغذ صافی عبور داده شد. بعد از صاف کردن محلول توسط کاغذ صافی، با محلول سود ۱ مولار pH برابر ۴ تنظیم گردید که ژل سفید رنگی حاصل شد. علت این که pH برابر ۴ تنظیم شده است این است که در pH ۴ به بالا سیلیس به شدت رسوب می‌کند هر چند که در pH پایین تر از ۴ هم مقداری از ذرات کلوئیدی سیلیس رسوب می‌کند. سپس به منظور خارج کردن یون سدیم و کلسیم ژل به دست آمده را توسط کاغذ صافی از محلول جدا کرده و با آب فراوان شستشو داده شد تا pH آب عبور کرده از کاغذ صافی نزدیک به ۷ باشد. این ژل بعد از کلسیناسیون در  $1100^\circ\text{C}$  مورد بررسی‌های فازی و ریز ساختاری قرار گرفت. نتایج کلی نشان داد که بازده انحلال فاز میانی تشکیل شده در  $1400^\circ\text{C}$  در HCl بسیار پایین بوده و تقریباً ۵-۱۵٪ می‌باشد. لذا از آنجا که طی مراحل بعدی جدا سازی زیرکونیا از سیلیس بسیار هزینه بر و دشوار می‌باشد از روش ذوب قلیایی زیرکون با کربنات سدیم استفاده شده که دارای بازده بالاتری در مقایسه با روش حاضر می‌باشد.

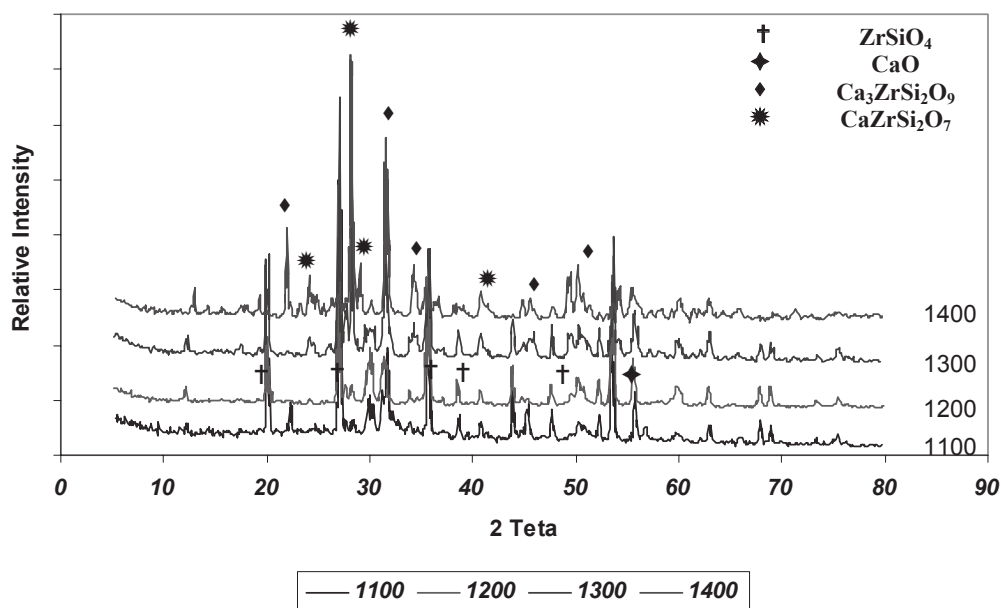
جدول ۱- آنالیز شیمیایی زیرکن و کربنات کلسیم مصرف شده [XRF]

اکسید	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LOI
زیرکن	۶۶	۳۳	-	۰٫۶	۰٫۱	۰٫۳
کربنات کلسیم	-	۰٫۷	۵۵	-	۰٫۰۹	۴۴

## ۲-۲- روش ذوب قلیایی

طی این روش یک مول زیرکون به همراه ۲ مول کربنات سدیم پس از توزین و مخلوط شدن به مدت ۲ ساعت در دمای  $1000^\circ\text{C}$  کلسینه شد و مورد بررسی‌های فازی و ریزساختاری قرار گرفت. سپس همانند روش قبل در اسید کلریدریک رقیق در دمای  $90^\circ\text{C}$  حل گردید. تقریباً تمام فاز تشکیل شده طی فرآیند کلسیناسیون در اسید حل شد که نشان دهنده بازده بالای این روش در مقایسه با روش قبل می‌باشد. درعین حال دمای کلسیناسیون نیز بسیار پایین تر می‌باشد. هر چند از نظر هزینه مواد اولیه به نظر می‌رسد قیمت مواد اولیه مورد استفاده در این روش بیشتر است ولی از آنجا که عمده ماده اولیه در هر دو روش زیرکون می‌باشد که دارای قیمت قابل توجهی نسبت به کربنات سدیم و کلسیم دارد، بازده واکنش بسیار تاثیرگذار بر روی هزینه نهایی دارد. همانند روش قبل در این روش نیز pH بر روی ۴ تنظیم شد و ژل تشکیل شده بعد از عبور از کاغذ صافی با آب شستشو داده شد. این ژل بعد از کلسیناسیون در  $1100^\circ\text{C}$  مورد بررسی‌های فازی و ریز ساختاری قرار گرفت.

حضور سیلیس در ژل بدست آمده قبل از انحلال در اسید سولفوریک نشان دهنده این است که در pH کمتر از ۴ ذرات کلوئیدی سیلیس رسوب می‌کنند و برای استخراج زیرکونیا با خلوص بالا باید از یکی از روشهای خالص سازی استفاده کرد در غیر اینصورت سیلیس حتما در محصول نهائی حضور خواهد داشت.



شکل ۳- نتایج XRD روش ذوب آهکی پس از کلسیناسیون و قبل از اسید شوئی.

### ۳- نتایج و تحلیل

#### ۳-۱- روش ذوب آهکی

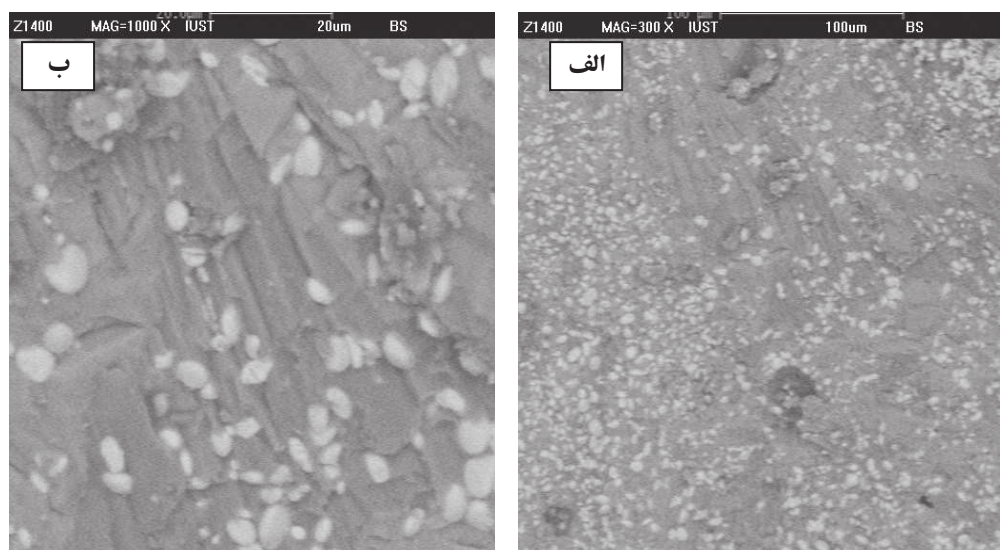
در شکل (۳) دیاگرام های XRD و در جدول (۲) نتایج استخراج شده از این نمودارها نشان داده شده است که نشان می دهد حضور فازهای زیرکون و آهک با افزایش دمای کلسیناسیون کاهش یافته و حضور فاز  $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$  افزایش یافته است. این فاز دارای بازده انحلال در اسید کلریدریک بسیار پایین بوده و همان طور که ذکر شد برای نمونه کلسینه شده در  $1400^\circ\text{C}$  کمتر از ۱۵٪ می باشد. این امر باعث می شود غلظت یون  $\text{Zr}^{4+}$  در محلول کم باشد و در مراحل جدا سازی سیلیس از زیرکونیا که بسیار دشوار و پرهزینه می باشد مقدار ماده به دست آمده بسیار ناچیز باشد.

جدول ۲- نتایج بررسی های فازی روش ذوب آهکی پس از کلسیناسیون و قبل از اسید شوئی در دماهای مختلف.

دمای کلسیناسیون	فاز	حضور
۱۱۰۰°C	ZrSiO <sub>4</sub>	*****
	CaO	*****
	Ca <sub>3</sub> ZrSi <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	*
۱۲۰۰°C	ZrSiO <sub>4</sub>	****
	CaO	***
	Ca <sub>3</sub> ZrSi <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	**
۱۳۰۰°C	ZrSiO <sub>4</sub>	***
	CaO	***
	Ca <sub>3</sub> ZrSi <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	***
۱۴۰۰°C	ZrSiO <sub>4</sub>	*
	CaO	*
	Ca <sub>3</sub> ZrSi <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	*****

این نتایج نشان می‌دهد در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  دو فاز عمدۀ شامل  $\text{CZS}_2$  و  $\text{C}_3\text{ZS}_2$  تشکیل شده و حضور هر دو فاز در دماهای پایین‌تر نامحسوس می‌باشد.

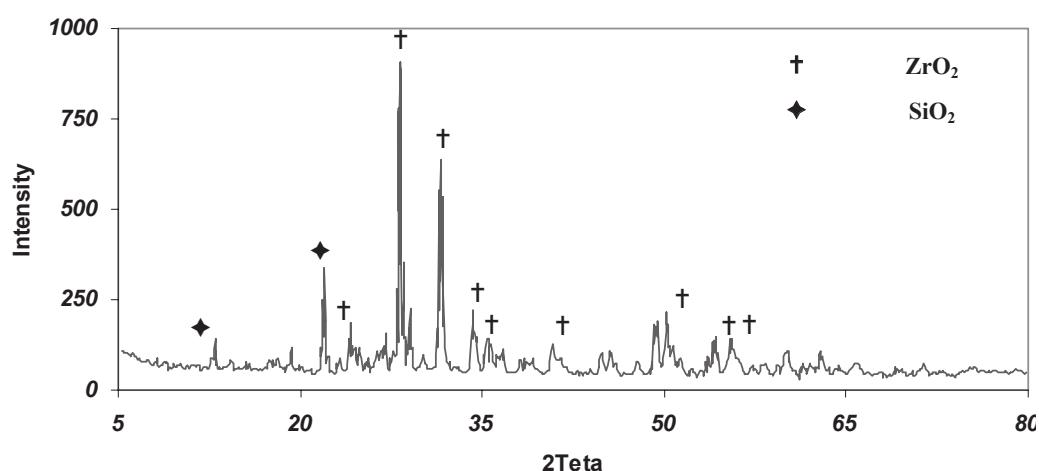
بررسی‌های ریزساختاری با استفاده از الکترون بازگشتی و آنالیز نقطه‌ای از نمونه کلسینه شده نشان می‌دهد که نقاط روشن غنی از زیرکونیوم و کلسیم در زمینه خاکستری غنی از سیلیس حضور دارند. نتایج حاصل از بررسی‌های فازی حضور فازهای  $\text{C}_3\text{ZS}_2$  و  $\text{CZS}_2$  را تایید کرده است که یکی از این فازها غنی از کلسیم و دیگری غنی از سیلیس می‌باشد. بنابراین همان‌طور که در شکل (۴) نشان داده شده است فاز زمینه خاکستری شامل فاز  $\text{CZS}_2$  و نقاط روشن شامل فاز  $\text{C}_3\text{ZS}_2$  می‌باشد.



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی الکترون بازگشتی، از نمونه کلسینه شده در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$   
الف: بزرگنمایی ۳۰۰ برابر، ب: بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر.

بعد از مرحله اسید شویی و تشکیل ژل اولیه، این ژل در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  کلسینه شد که نتایج بررسی‌های فازی ارائه شده در شکل (۵) نشان می‌دهد که فازهای موجود شامل سیلیس آزاد (کریستوبالیت) و زیرکونیا می‌باشند.

فعالیت‌های Farnoworth [۷] نشان می‌دهد که سیلیس آزاد همراه با هیدرات زیرکونیا به صورت کلوییدی در pH ۴- تشکیل ژل می‌دهد و بر روی کاغذ صافی باقی می‌ماند.

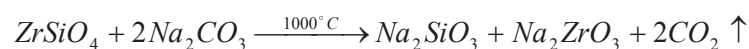


شکل ۵- آنالیز فازی از نمونه ژل کلسینه شده در  $1100^{\circ}\text{C}$  حاصل از نمونه کلسینه شده در  $1400^{\circ}\text{C}$  و شسته شده در HCl در روش ذوب آهکی

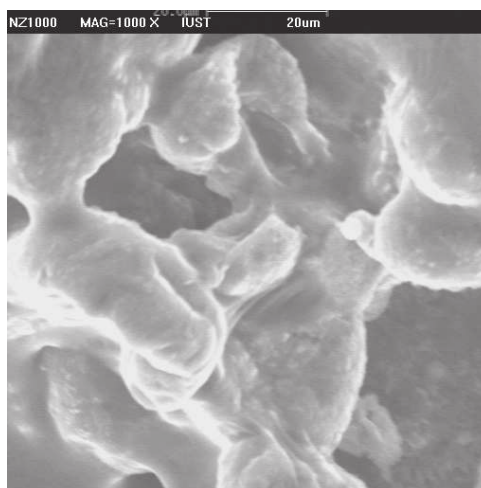


### ۳-۲- روش ذوب قلیایی

همان طور که توضیح داده شد، در این روش یک مول زیرکون و ۲ مول کربنات سدیم در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت کلسینه شد. بر اساس منابع مختلف واکنش صورت گرفته در این دما به قرار زیر است [۷و۴]

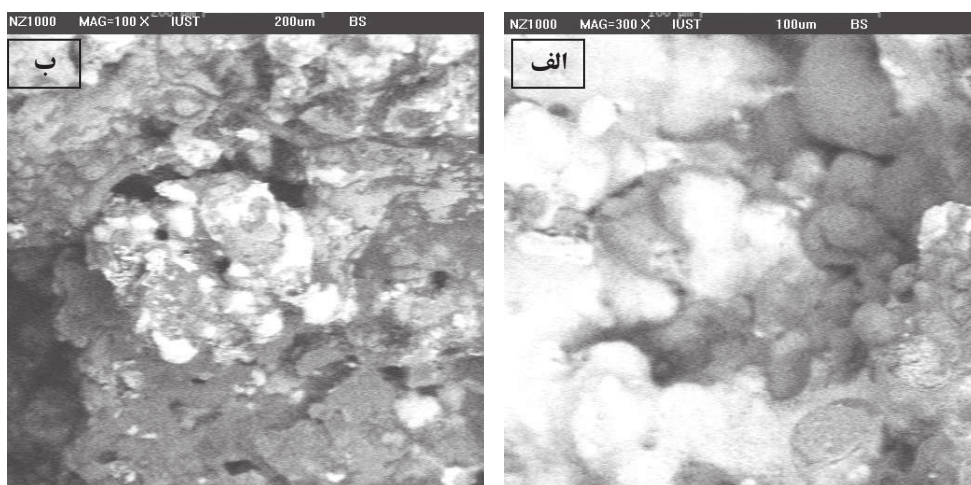


نمونه کلسینه شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  به منظور بررسی ترکیبات تشکیل شده مورد بررسی ریزساختاری قرار گرفت. شکل (۶) نشان دهنده تصویر الکترون ثانویه از این نمونه می باشد. همان طور که ملاحظه می گردد بین ذرات به خوبی اتصال بر قرار شده که نشان دهنده واکنش بین اجزاء سازنده این نمونه، شامل کربنات سدیم و زیرکون، می باشد.



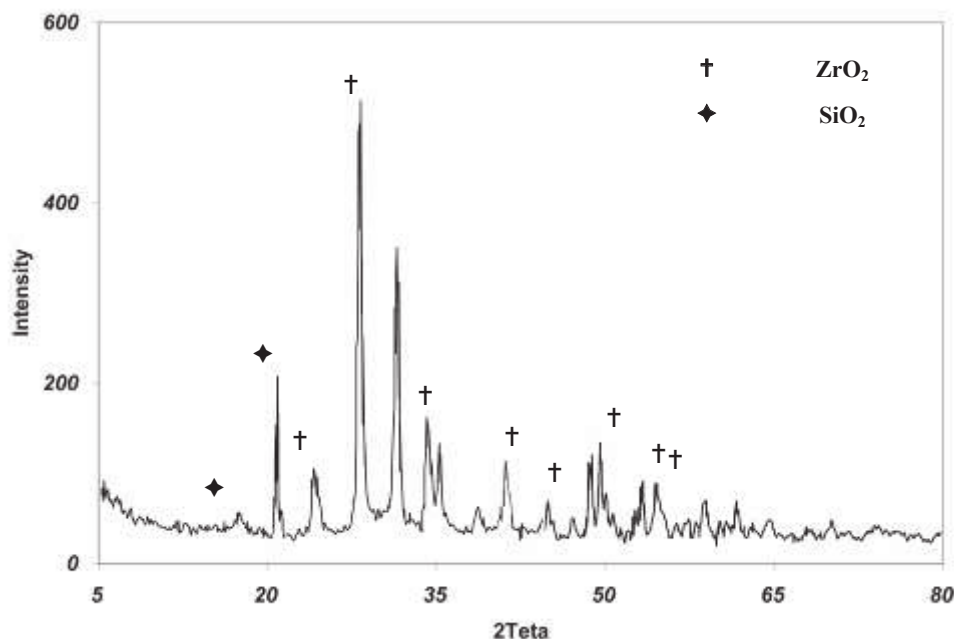
شکل ۶- تصویر الکترون ثانویه از نمونه کلسینه شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  در روش ذوب قلیائی، بزرگنمایی  $1000 \times$

همچنین تصویر الکترون بازگشتی (شکل ۷) این نمونه نشان داد دو فاز مختلف با آنالیز شیمیایی متفاوت تشکیل شده است. آنالیز نقطه‌ای فازها نشان داد که نواحی روشن تر شامل اکسید زیرکونیوم، سیلیس و اکسید سدیم می باشد که مقدار اکسید زیرکونیوم بیشتر از اکسید سیلیسیم می باشد. نواحی تیره تر دارای ترکیب مشابه سیلیکات سدیم است. این تصاویر نشان می دهند در این دما ساختار زیرکون توسط کربنات سدیم شکسته شده و دو فاز سیلیکات سدیم و زیرکونات سدیم (همراه با مقادیری سیلیس) تشکیل شده است.



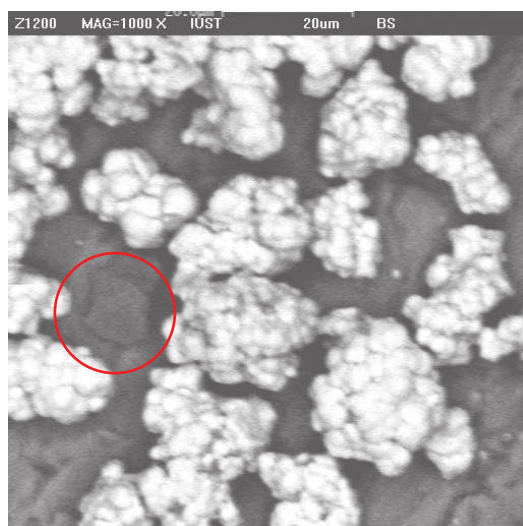
شکل ۷- تصویر الکترون بازگشتی از نمونه کلسینه شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  در روش ذوب قلیائی، (الف) بزرگنمایی  $300 \times$ ، (ب) بزرگنمایی  $100 \times$

همانند روش قبل ژل اولیه تهیه و پس از کلسینه کردن آن در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$ ، نمونه مورد بررسی فازی قرار گرفت شکل ۸ فازهای زیرکونیا و سیلیس (فاز کریستوبالیت) را نشان می دهد.



شکل ۸- آنالیز فازی از ژل کلسینه شده در  $1100^{\circ}\text{C}$  حاصل از کلسیناسیون نمونه ذوب قلیایی و شسته شده در HCl

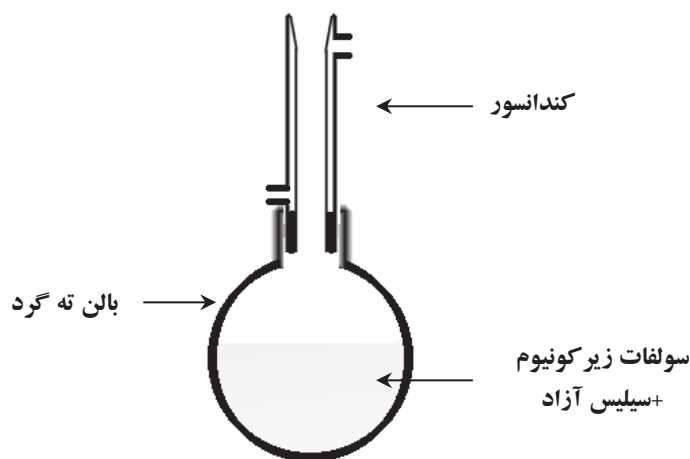
تصویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه ژل رسوب گرفته شده در pH برابر ۴ و کلسینه شده در  $1100^{\circ}\text{C}$  به خوبی نشان دهنده حضور زیرکونیا در کنار سیلیس آزاد می باشد. شکل ۹ تصویر الکترون بازگشتی از این نمونه می باشد که با توجه به نتایج بدست آمده از پراش اشعه ایکس حضور فاز کریستوبالیت در کنار زیرکونیا را تأیید می کند.



شکل ۹- تصویر الکترون بازگشتی از نمونه ژل کلسینه شده در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  به روش ذوب قلیایی.

پس از بررسی های فازی بر روی نمونه ژل، مشخص شد که سیلیس آزاد به طور کامل از ساختار زیرکون خارج شده و ماده کلسینه شده شامل زیرکونیا و سیلیس آزاد می باشد (شکل ۸). هم اکنون در جهان در مقیاس صنعتی به منظور تجزیه زیرکن به زیرکونیا و سیلیس آزاد، زیرکون را ابتدا در کوره قوس الکتریکی تا دمای بالاتر از  $1800^{\circ}\text{C}$  حرارت داده و سپس تا دمای محیط کوئنچ می شود. پس از سرد کردن فازهای

موجود شامل سیلیس آمورف و زیرکونیا می‌باشد. در تحقیق حاضر با استفاده از روش‌های ذوب آهکی با استفاده از کربنات کلسیم و ذوب قلیایی به کمک کربنات سدیم، ساختار زیرکون درهم شکسته می‌شود. برای جداسازی سیلیس آزاد از مخلوط سیلیس و زیرکونیا همچنین حذف ناخالصیها ژل حاصل از انحلال در اسید کلریدریک کلسینه شده سپس تا دانه‌بندی زیر  $20\ \mu\text{m}$  خرد شده و با اسید سولفوریک غلیظ همانند (شکل ۱۰) در شرایط رفلاکس در دمای  $200-320^\circ\text{C}$  قرار داده می‌شود. در این دما زیرکونیا با اسید سولفوریک واکنش داده و سولفات زیرکونیوم آبدار می‌شود. برای حفظ غلظت اسید یک کندانسور بر روی محفظه واکنش قرار می‌گیرد. برای انجام واکنش باید ۲ تا ۶ برابر نیاز استوکیومتری اسید سولفوریک در محیط حضور داشته باشد. مقدار اسید و دمای واکنش و نیز زمان نگهداری با کاهش اندازه ذرات زیرکون کاهش می‌یابد. در این تحقیق پس از تشکیل ماده خمیری شکل سولفات زیرکونیوم، کندانسور از سیستم جدا شد تا اسید سولفوریک اضافی تبخیر گردد. با افزودن آب سولفات زیرکونیوم بصورت محلول در آمد در حالی که سیلیس آزاد غیر محلول در آب است. با گذراندن از کاغذ صافی سیلیس آزاد از محلول سولفات زیرکونیوم جدا می‌شود [۶]. آنالیز شیمیایی (XRF) زیرکون تجزیه شده قبل از جدا سازی و بعد از جدا سازی در جدول (۳) با یکدیگر مقایسه شده اند. همانطور که مشاهده می‌شود پس از انحلال در اسید سولفوریک ناخالصی اصلی که سیلیس است از  $31.8\%$  به  $0.3\%$  کاهش یافته و سایر ناخالصی‌ها نیز کاهش یافته اند. بعد از فیلتر کردن محلول سولفات زیرکونیوم و خارج کردن آب، رسوب به دست آمده در دمای  $1100^\circ\text{C}$  کلسینه شد. شکل (۱۱) نشان دهنده نمودار پراش اشعه ایکس از نمونه سنتز شده است همانطور که مشاهده می‌شود تنها فاز موجود زیرکونیا می‌باشد و هیچ ناخالصی حتی سیلیس مشاهده نمی‌شود.

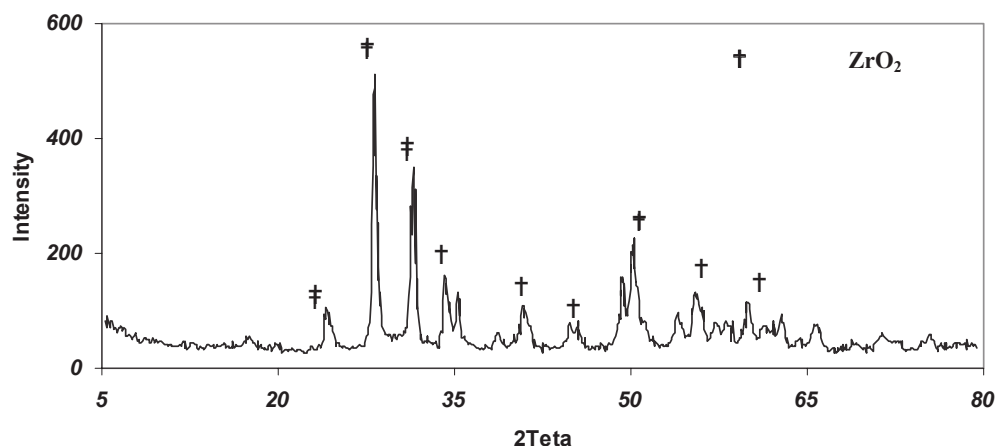


شکل ۱۰- دستگاه جهت انحلال زیرکونیا در اسید سولفوریک غلیظ بصورت شماتیک [۶]

جدول ۳- آنالیز شیمیایی زیرکون تجزیه شده قبل و بعد از انحلال در اسید سولفوریک

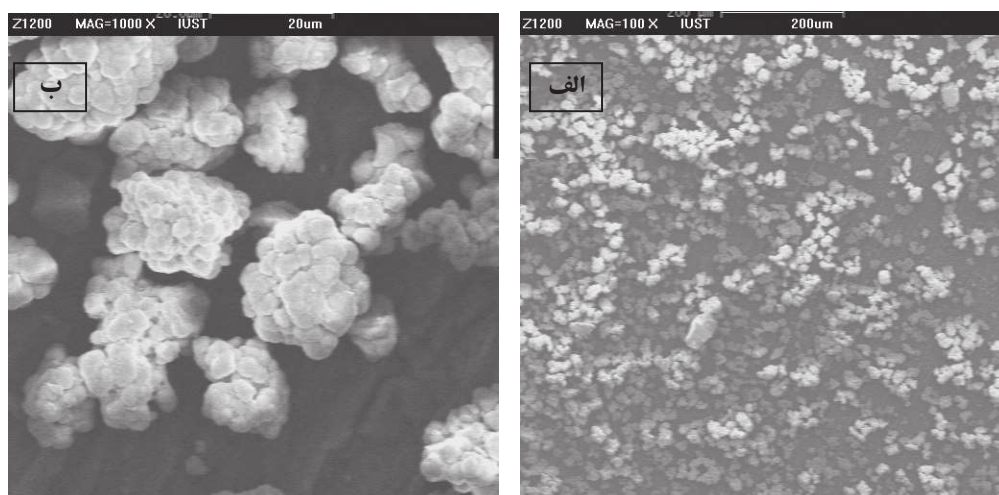
اکسیدها	بعد از انحلال در اسید	قبل از انحلال در اسید
ZrO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub>	81.5	68.3
SiO <sub>2</sub>	0.03	31.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	0.33
CaO	0.05	0.02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.05
TiO <sub>2</sub>	0.00	0.26
LOI	18.36	0





شکل ۱۱- نمودار پراش اشعه ایکس از نمونه سولفات زیرکونیوم کلسینه شده در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$ .

همچنین نمونه سولفات زیرکونیوم کلسینه شده در  $1100^{\circ}\text{C}$  نیز مورد بررسی ریزساختاری قرار گرفت که نتایج حاصل از آنالیز نقطه‌ای نشان داد که این ماده دارای درصد قابل توجهی اکسید زیرکونیوم می‌باشد و ناخالصی دیگری مشاهده نشد و با نتایج بدست آمده از پراش اشعه ایکس مطابقت دارد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت استفاده از روش انحلال در اسید سولفوریک جهت استخراج زیرکونیا موفقیت‌آمیز بوده است و ناخالصی عمده همراه با آن که سیلیس آزاد بوده در پروسه فیلتراسیون جدا شده است.



شکل ۱۲- تصویر الکترون ثانویه از نمونه سولفات زیرکونیوم کلسینه شده در  $1100^{\circ}\text{C}$

(الف) بزرگنمایی  $100\times$ ، (ب) بزرگنمایی  $1000\times$

#### ۴- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

- ۱- به منظور جدا کردن زیرکونیا از سیلیس آزاد از روشهای ذوب آهکی و ذوب قلیایی استفاده شد که بازده روش ذوب قلیایی با کربنات سدیم به مراتب بیشتر از روش ذوب آهکی می‌باشد چرا که مقدار ماده کلسینه حل شده در اسید برای روش ذوب قلیایی بسیار بیشتر بود (تقریباً  $100\%$  در مقابل  $15\%$ ).
- ۲- دمای بهینه کلسیناسیون روش ذوب آهکی  $1400^{\circ}\text{C}$  تشخیص داده شد که همراه با تشکیل فازهای  $\text{C}_3\text{ZS}_2$  و  $\text{CZS}_2$  می‌باشد.
- ۳- در روش ذوب قلیایی، کربنات سدیم باعث تجزیه زیرکون و تشکیل فازهای سیلیکات سدیم و زیرکونات سدیم قابل حل در اسید کلریدریک می‌گردد.
- ۴- در هر دو روش پس از انحلال زیرکن ذوبی کلسینه شده در اسید کلریدریک و تنظیم pH روی ۴

هیدرات زیرکونیا و سیلیس آزاد رسوب داده شد.

۵- روش انحلال زیرکن ذوبی در اسید سولفوریک و جدا سازی سیلیس آزاد غیر محلول از آن جهت تهیه زیرکونیای عاری از ناخالصی می‌تواند با تداوم تحقیق به روشی با کاربرد صنعتی تبدیل گردد.

۶- با توجه به بازده بالاتر روش ذوب قلیائی و دمای کمتر در مقایسه با روش ذوب آهکی جهت استخراج زیرکونیا از زیرکون مقرون به صرفه تر است.

## مراجع

1. Hedrik, J. B. Zirconium, "U.S. Geological Survey-Minerals Information", 1997.
2. Skidmore, C. "Zr oxides and chemicals, sources, markets and Outlook", Industrial Minerals, 1998.
3. Hancock, J.D, "A review of conventional and novel processes for the extraction of zirconia from zircon", Mineral Science and Engineering, [9] 25-31, 1997.
4. Jenkins, D. H, "Process for the Production of High Purity Zirconia powder", 1986.
5. Schoenlaub, R. A, "Production of calcium zirconium", 1955, U. S. Patent 2,721,117.
6. Murty, B. N. Yadav, R. B. and Syamsundra, S, "Preparation of high-purity zirconia from zircon: an anion-exchange purification process", Adsorption and adsorptive separations, 1994, (29) 249.
7. Farnworth, F. Jones, S.L. and McAlpaine, I, "The Production, properties and uses of zirconium chemicals", Magnesium Electron Ltd, Twickenham, U.K, 1980.