

Изобретение относится к способу получения двуоксида циркония и гафния повышенной чистоты их отходов оптической промышленности и может найти применение в химической и оптико-механической промышленности.

В связи с развитием оптико-механической промышленности при получении оптических изделий различного назначения образуются отходы, непригодные к дальнейшему применению и составляющие до 40% от использованного сырья.

Отходы пленкообразующих материалов образуются после электронно-лучевого испарения (ЭЛИ) в вакуумных напылительных установках и находятся в компактной форме в виде частично металлизированных таблеток с плотностью 60-70%.

При ЭЛИ в районе кратера таблеток материал частично восстанавливается и загрязняется микропримесями железа, меди, вольфрама и др.

Известен способ регенерации диоксидов циркония и гафния путем термообработки в кислородсодержащей атмосфере, включающий обработку исходных окислов кипящей 10-15%-ной соляной кислотой в течение 30-40 мин с последующей промывкой бидистиллятом при 50-60°C и прокаливанием при 950-1050°C в течение 40-50 ч [1]. Известный способ обладает рядом недостатков,

использование данного метода обеспечивает лишь поверхностную обработку использованных таблеток от механических загрязнений, не затрагивая примесных включений и структурных изменений материала, возникших при электронно-лучевом испарении. При последующем использовании таблеток это приводит к ухудшению оптических и эксплуатационных характеристик напыляемых покрытий.

Повторное применение ранее использованных таблеток для нанесения оптических покрытий методом ЭЛИ вообще практически нецелесообразно, т.к. напыление с неровной поверхности мишени не обеспечивает получение равномерного тонкопленочного покрытия.

Кроме того, повторное использование оплавленных с раковинами мишеней практически неэффективно при нанесении многослойных оптических покрытий.

Потери материалов составляют 30-40%. К недостаткам известного способа следует также отнести недостаточную чистоту конечного продукта (до 0,005 мол.%), что не удовлетворяет требованиям спец. отраслей оптико-механической промышленности.

В основу изобретения поставлена задача создать способ регенерации диоксидов циркония или гафния из отходов оптических материалов, который позволил бы повысить выход конечного продукта и его чистоту,

Поставленная задача решена тем, что в способе, включающем обработку отходов соляной кислотой и высокотемпературный обжиг в атмосфере воздуха, соляную кислоту используют с концентрацией 29%, обжиг ведут при температуре до 900°C в течение 3 часов, полученный после обжига продукт подвергают дроблению и помолу в царской водке, после чего обрабатывают 30% соляной кислотой, промывают дистиллированной водой, сушат и прокаливают при температуре 1100°C в течение 4 часов.

Применение заявляемого изобретения предполагает высокоэффективную очистку от примесей, не только поверхностную путем промывки раствором соляной кислоты, но и полное удаление примесных включений с последующей переработкой отходов вплоть до прессования заготовок пленкообразующих материалов.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения, приводятся на примерах регенерации диоксида гафния и диоксида циркония.

Пример 1. Отходы таблеток пленкообразующих материалов диоксида гафния в количестве 10 кг помещаются в емкость с мешалкой, заливают 20л 29% соляной кислоты и перемешивают в течение 1 часа для удаления поверхностного загрязнения, после чего промывной раствор декантируют.

Очищенные от механических примесей отходы промывают дистиллированной водой, сушат при 150-180°C и проводят высокотемпературный окислительный обжиг путем прокалки в воздухе при 900°C в течение 3 часов.

При этом происходит окисление частично восстановленного продукта и удаление микропримесей железа, меди, вольфрама и др., которыми загрязняется продукт во время напыления.

Проведение высокотемпературного окислительного обжига отходов диоксида гафния при температуре более 900°C нецелесообразно экономически, т.к. приводит к излишнему расходу эл. энергии, снижение же температуры процесса ниже 900°C не обеспечивает достаточную степень окисления продукта.

Очищенные от механических примесей и прошедшие окислительный обжиг отходы таблеток дробят на прессе и помещают в фарфоровую мельницу, загружают шары, заливают раствор царской водки в количестве 4 литров, герметически закрывают и производят помол в течение 24 часов.

После помола раствор сливают и заливают 30% соляной кислотой в количестве 4 л и продолжают помол в течение 4 ч, после чего сливают жидкую фазу.

Операцию проводят 3-4 раза до полного удаления примесей.

Пульпу переносят на нутч-фильтр, промывают дистиллированной водой до полного удаления Cl и NO₃. Отжатую пульпу сушат при 180-200°C в течение 8-10 ч.

Прокалку шихты проводят при 1100°C в течение 4 ч.

Дальнейшую переработку шихты в таблетки пленкообразующих материалов проводят по известной технологии. Выход годного продукта 95%. Содержание примесей приведено в таблице.

Пример 2. Отходы пленкообразующего материала диоксида циркония в виде таблеток в количестве 3 кг помещают в емкость с мешалкой, заливают 2,9% соляной кислотой в количестве 6 л и перемешивают в течение 1 часа для удаления поверхностного загрязнения.

Промывной раствор декантируют. Очищенные от механических примесей отходы промывают дистиллированной водой, сушат при 150-180°C и проводят высокотемпературный окислительный обжиг путем прокалки в воздухе при 900°C в течение 3 ч. Проведение процесса обжига отходов при более высокой температуре в течение более длительного времени экономически нецелесообразно, при более низких температурах в течение менее 4 ч, не обеспечивает достаточную степень окисления продукта. Далее процесс ведут по примеру 1. Выход годного продукта 95%. Потери материала составляют порядка 5%.

Заявляемые соотношения компонентов и параметры проведения процесса определялись экспериментальным путем.

Известно, что при 500-600°C гафний слабо окисляется и покрывается черным слоем окисла. Начиная с 700°C, процесс ускоряется, резко увеличивая скорость при 900-1000°C. При 1100-1200°C скорость процесса резко снижается, т.к. происходит спекание окиси гафния.

Это явление связано как с температурным фактором, так и с изменением дефектов в решетке.

Увеличение времени проведения процесса нецелесообразно в силу большого расхода электроэнергии. Уменьшение времени проведения процесса не обеспечивает полного окисления поверхностной пленки металлизированных Hf и Zr для их превращения в соответствующие двуокиси. Использование более концентрированных растворов приводит к ухудшению качества конечного продукта, более разбавленных к уменьшению производительности процесса и аппаратуры.

Таким образом, осуществление изобретения позволяет повысить по сравнению со способом-прототипом выход конечного продукта с 60-70% до 95% и его чистоту до уровня, соответствующего требованиям, предъявляемым к оптическим материалам.

Элемент	Содержание примесей после помола, мол. %	Содержание примесей после прокаливания, мол. %
Fe	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Cu	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Cr	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Ti	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Al	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Co	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Ni	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
V	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Mn	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Pb	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Ca	$1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Si	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Mg	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-7}$