

ZIRCON 2019

Matières premières

Minerais : la zircon, oxyde de zirconium (ZrO_2), se rencontre naturellement, c'est la baddeleyite, mais il n'existe qu'une seule exploitation industrielle, à Kovdorskiy, dans la péninsule de Kola, en Russie. La mine à ciel ouvert, exploitée par [Eurochem](#), dans la région de Mourmansk, produit 5,8 millions de t/an de minerai de [magnétite](#) (Fe_3O_4), 2,8 millions de t/an d'[apatite](#) (renfermant de 37 à 38 % de P_2O_5) et 8 000 t/an de baddeleyite, renfermant de 98 à 99,3 % de ZrO_2 et HfO_2 . La teneur du minerai est de 0,14 à 0,17 % de ZrO_2 , le concentré de baddeleyite étant récupéré par flottation. En 2019, la production de concentrés de baddeleyite est de 6 300 t, celle de concentré d'apatite de 2,3 millions de t et celle de concentrés de minerai de fer, renfermant 63,5 % de Fe, de 5,6 millions de t.

La société [Alkane Resources](#) développe un projet, en Australie, en Nouvelle Galle du Sud, d'exploitation de la mine de Dubbo, qui renferme du silicate de zirconium hydraté, du [niobium](#), du [tantale](#), des [terres rares](#). La construction des infrastructures a débuté en 2017. La production prévue est de 16 374 t/an de ZrO_2 , 50 t/an de HfO_2 , 1 967 t/an de niobium contenu dans du ferroniobium (à 65 % de Nb), 6 664 t/an d'oxydes de terres rares. Les réserves sont de 18,9 millions de t renfermant 1,85 % de ZrO_2 , 0,04 % de HfO_2 , 0,440 % de Nb_2O_5 , 0,029 % de Ta_2O_5 , 0,136 % de Y_2O_3 , 0,735 % d'oxydes de terres rares. Le gisement présente la particularité de renfermer du zirconium et du hafnium en l'absence de titane comme pour les gisements habituels de [zircon](#). Le traitement du minerai fera appel à des opérations hydrométallurgiques qui permettront de séparer le zirconium du hafnium et d'obtenir directement le zirconium sous forme d'oxyde ou d'oxychlorure.

La production de baddeleyite n'étant pas suffisante pour satisfaire les besoins, la zircon est principalement préparée à partir du zircon.

Préparation industrielle

La zircon est élaborée selon trois voies principales :

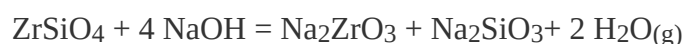
- Une première voie consiste à préparer la zircon sous forme fondue, par réduction du zircon à l'aide de [carbone](#), dans un four électrique à arc, vers 2 800°C. La réaction est la suivante :



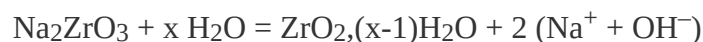
La silice du zircon est réduite en monoxyde de silicium (SiO) volatil qui, à l'air, hors du four, se réoxyde en [fumée de silice](#).

Le carbure de zirconium est ensuite grillé à l'air, vers 700°C, pour donner de la zircon d'une pureté de 98 à 99 % en $ZrO_2 + HfO_2$.

- Une deuxième voie consiste à réaliser une fusion alcaline du zircon, à l'aide d'[hydroxyde](#) ou de [carbonate de sodium](#). Par exemple en présence d'hydroxyde de sodium, à 650°C, la réaction est la suivante :



Après refroidissement, le mélange de zirconate de sodium et de métasilicate de sodium est broyé puis en présence d'eau, le métasilicate passe en solution et le zirconate de sodium s'hydrolyse pour donner un précipité de zircone hydratée selon la réaction :



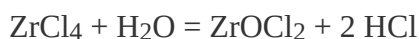
La zircone hydratée est ensuite calcinée pour donner la zircone. La pureté obtenue est de 99,9 % en $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$.

- Une troisième voie, dérive de la fabrication du [zirconium](#), par carbochloration, à 1 100°C, en lit fluidisé selon la réaction :



Par refroidissement en dessous de 200°C, le tétrachlorure de zirconium cristallise et est ainsi séparé du [tétrachlorure de silicium](#) qui reste gazeux.

En présence d'eau, le tétrachlorure de zirconium donne de l'oxychlorure ZrOCl_2 qui par calcination à l'air donne la zircone.



Transformations de phases de la zircone et stabilisation de la forme cubique ou quadratique :

A la température ambiante, la zircone se présente normalement sous une forme monoclinique. Elle se transforme en phase quadratique à 1170°C puis en phase cubique 2370°C avant de fondre à 2715°C. La mise en forme des matériaux céramiques en zircone s'effectuant, en général, par frittage vers 1500°C, dans le domaine de stabilité de la phase quadratique, lors du refroidissement, la transformation quadratique-monoclinique aura lieu, vers 1070°C, avec une augmentation de volume de 3 à 4 %, se traduisant par l'apparition de fissures et d'un possible éclatement du matériau. En conséquence, il est nécessaire de stabiliser, à la température ambiante une forme haute température, cubique ou quadratique. Pour cela, on ajoute à la zircone de l'oxyde d'[yttrium](#) (Y_2O_3), de [magnésium](#) (MgO), de [calcium](#) (CaO) ou de [cérium](#) (CeO_2). Les teneurs ajoutées sont, par exemple, de 3 % en mole pour stabiliser la phase quadratique avec Y_2O_3 et de 14 % en mole pour stabiliser la forme cubique.

Les ajouts stabilisant les formes hautes températures sont introduits lors de l'élaboration de la zircone, par voie fondue avec le zircon, dans le four à arc ou après la fusion alcaline par coprécipitation avec la zircone hydratée.

Production

En 2019, elle est estimée à 75 000 t de zircone fondue non stabilisée, 25 000 t de zircone fondue stabilisée et 40 000 t de qualité chimique.

Producteurs

[Imerys](#) produit de la zircone électrofondue en Allemagne à Lanfenburg, aux États-Unis à Greeneville dans le Tennessee, ainsi qu'en Chine à Gaoxin, dans la province de Shandong et à Zhongguan, dans la province de Zhejiang.

[Saint-Gobain](#) avec sa filiale [ZirPro](#) produit de la zircon en France, au Pontet (84), en Chine, à Handan dans la province du Hebei, en Australie, à Brisbane et aux États-Unis, à Bow, dans le New Hampshire.

[Cumi](#) (Carborundum Universal Limited), filiale du groupe indien [Murugappa](#), possède une capacité de production de zircon fondue de 10 000 t/an en Inde à Kochi dans l'État du Kerala et en Afrique du Sud à Phalaborwa au travers de sa filiale [Foskor Zirconia](#) qui produit 5 000 t/an.

[Doral](#), filiale du groupe japonais [Iwatani](#), produit de la zircon fondue, en Australie occidentale à Rockingham, près de Perth. Par ailleurs exploite une mine près de Bunbury avec une production de 110 000 t/an d'ilménite, 25 000 t/an de leucoxène et concentré de rutilite et 15 000 t/an de zircon et a acquis, en juillet 2019, la mine de Keysbrook en Australie de l'Ouest avec des réserves prouvées et probables de 57,6 millions de t renfermant 2,2 % de minéraux denses composés de 11,7 % de zircon et 81,6 % de leucoxène.

[Tosoh](#) produit de la zircon au Japon dans ses complexes de Nanyo et de Yokkaichi.

Utilisations

Consommation : 175 000 t en 2017.

Secteurs d'utilisation :

Les principales utilisations de la zircon sont comme produits réfractaires, supports de catalyseurs et abrasifs.

Des applications plus spécifiques sont les suivantes :

- Un traitement de surface par dépôt de zircon sur les particules de [dioxyde de titane](#) employées comme pigment permet d'améliorer la durabilité des peintures extérieures.
- La zircon est biocompatible et après frittage est utilisée pour élaborer des prothèses dentaires et des têtes fémorales pour l'articulation de la hanche.
- Du fait de sa dureté, utilisée pour fabriquer des lames de couteaux.
- Employée comme additif dans des plaquettes de freins.
- Conducteur ionique à haute température, la zircon est employée comme sonde à oxygène pour réguler l'apport en [dioxygène](#) dans les pots catalytiques.
- Sous forme cubique, employée comme imitation du [diamant](#). Toutefois, sa dureté est plus faible – 8 à 8,5 au lieu de 10 dans l'échelle de Mohs – sa densité plus élevée, de 70 %, et elle ne présente pas de défauts visibles sous grossissement comme le diamant.

L'élaboration, en présence d'oxyde d'yttrium et éventuellement de divers dopants permettant une coloration, est réalisée par chauffage au dessus du point de fusion, 2715°C, dans un auto-creuset refroidi extérieurement par circulation d'eau et chauffé par induction. Un refroidissement lent permet l'obtention de monocristaux.

La production mondiale de tels monocristaux est d'environ 300 t/an.