

稀有金属冶金

与材料工程 *M* 书

Zr
Hf

氧氯化锆
制备工艺与应用

蒋东民
王力军
车小奎

编著



冶金工业出版社

稀有金属冶金与材料工程丛书

氧氯化锆制备工艺与应用

蒋东民 王力军 车小奎 编著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2012

内 容 简 介

本书系统阐述了氧氯化锆的制备工艺与应用,具体论述了用碱熔法和氯化水解法制取工业八水合二氯化锆的工艺及原理,分析了相关技术因素对工艺的影响;阐述了用氧氯化锆制取二氧化锆、碳酸锆、硫酸锆、硝酸锆等锆化学产品的方法;并对氧氯化锆生产中产生的硅渣、含碱废水的处理方法进行了介绍。附录中收录了一些产品的标准和分析方法。

本书适合于锆钎生产和应用企业,包括陶瓷、化工、冶金、轻工等企业和研究单位的技术人员及大专院校冶金专业的师生使用。

图书在版编目(CIP)数据

氧氯化锆制备工艺与应用 / 蒋东民, 王力军, 车小奎
编著. —北京: 冶金工业出版社, 2012. 8

(稀有金属冶金与材料工程丛书)

ISBN 978-7-5024-6001-3

I. ①氧… II. ①蒋… ②王… ③车… III. ①锆化合物—制备 ②锆化合物—应用 IV. ①O614.41

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 172671 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjchs@cnmip.com.cn

责任编辑 李 梅 美术编辑 李 新 版式设计 孙跃红

责任校对 王永欣 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-6001-3

北京百善印刷厂印刷; 冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销

2012 年 8 月第 1 版, 2012 年 8 月第 1 次印刷

850mm × 1168mm 1/32; 10.75 印张; 288 千字; 329 页

39.00 元

冶金工业出版社投稿电话: (010)64027932 投稿邮箱: tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100010) 电话: (010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

出版者的话

稀有金属作为具有优异特性和特殊功能的新型材料，广泛应用于工业、农业和第三产业，特别是在高新技术领域中的应用，如在信息技术、生物技术、新能源技术、新材料技术、空间技术、海洋工程技术和超导技术等领域，稀有金属都显示出不可替代的作用。稀有金属材料工业既是高科技产业形成和发展的基础，同时也是国民经济可持续发展的支撑行业。稀有金属材料的生产、储存和应用已经成为一个国家先进性和综合国力的标志。

当前，高技术正处于迅速发展时期，材料是现代社会三大支柱之一，稀有金属的提取冶金与开发利用，作为现代新材料的研发基础，越来越受到人们的关注。我国稀有稀土金属资源丰富，综合利用价值高。有关专家指出，国家将重点发展有自主知识产权的、有明显资源优势和技术优势的、有良好市场前景的新材料，其中稀有稀土材料的丰富资源和优异性能使它成为我国具有优势的战略物资，是国家今后重点发展的新材料。但是，稀有稀土金属材料的基础研究和应用研究还很薄弱，还需要广大冶金、材料工作者做大量的科研和开发工作，并不断进行总结和推广，以提高我国在稀有金属冶金和材料工程方面的科技水平。为此，我社计划出版《稀有金属冶金与材料工程丛书》，组织我国稀有金属冶金与材料专家、学者，有针对性、系统性地对稀有金属的提

取制备与分离技术、加工技术与材料应用方面的最新科研进展以及国外相关技术成果进行归纳总结和评价，拟分别陆续出版《锆铪冶金》、《锆铪及其化合物应用》、《钨钼冶金》、《钽铌冶金》等图书。《稀有金属冶金与材料工程丛书》力求做到技术先进，有实用性和针对性，实例具有代表性，层次结构科学、合理，语言通俗易懂。

本套丛书组织出版工作，得到了北京有色金属研究总院、中南大学冶金科学与工程学院、中国有色金属学会稀有金属冶金学术委员会等单位的热情帮助，每一位参编人员及他们的同事和领导也给予了大力支持，在此表示衷心感谢。我们期望本丛书的出版发行能为广大读者提供高水平的技术和学术著作，同时也能进一步促进我国稀有金属冶金与材料科研水平的提高及其产业化进程。

前 言

氧氯化锆，学名工业八水合二氯氧化锆 ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)，是锆系制品中的重要产品。氧氯化锆除可直接用作触媒剂、染料添加剂、皮革鞣剂外，重要的用途是可以用于制取生产核反应堆用的金属锆、金属钆。氧氯化锆也是制取现代结构陶瓷、功能陶瓷用的二氧化锆，稳定、半稳定二氧化锆和硫酸锆、碳酸锆、硝酸锆、醋酸锆等含锆制品的原料。

我国早在 20 世纪五六十年代就开始了氧氯化锆的研发工作，对碱法、氯化法生产氧氯化锆的工艺技术条件和设备、检测方法等进行了深入的研究，在此基础上实现了氧氯化锆的产业化生产。在生产实践中，工艺、设备不断得到改进和创新。目前，我国氧氯化锆的年生产能力已接近 30 万吨，中国已经成为全球氧氯化锆的生产大国和供应大国，产品远销亚洲和欧、美等地的几十个国家 and 地区。

关于氧氯化锆的制备工艺及应用，在《二氧化锆制备工艺及应用》和其他几本关于锆钎冶金专著中已有一些叙述。但鉴于氧氯化锆是锆产品中产量最大、用途最广的产品，涉及的应用领域广泛，因此，编写本书的目的，就是拟在此前的基础上进行归纳整理，充实相关内容，增强其系统性和深入性，并附上相关产品标准，使之独立成册，更便于阅读和查询，为今后的研发和生产提供一些借鉴和帮助。

本书是冶金工业出版社约请编写的《稀有金属冶金与材料工程丛书》中的一册，着重叙述碱法（包括钠法和钙法）和氯化水解法制取氧氯化锆的工艺，并以一定篇幅阐述用氧氯化锆制备碳酸锆和硫酸锆的方法。同时，由于碱法生产中产出大量硅渣和含碱废水，也介绍了对它们的一些处理方法。有关二氧化锆的制备方法只做了概括性叙述。由于锆英砂是制备氧氯化锆的主要原料，水解法的研发前景十分重要，核级锆的需求前景很乐观，故仍以一定篇幅加以阐述。

本书的编写过程中，得到了锆行业前辈和专家教授的指导和帮助，林振汉教授对碱熔法制取氧氯化锆的工艺给予了细心指导；熊炳昆教授参与了有关章节的审定。陈卫东博士参与了部分章节的改写，此外，北京有色金属研究总院张建东博士对本书的出版给予协助，冶金工业出版社也给予了热情帮助，在此一并表示感谢。由于编著者水平和视野有限，书中难免漏误，敬请读者指正。

编著者
2012年4月

目 录

1 锆英石	1
1.1 概述	1
1.1.1 锆英石的性质	1
1.1.2 锆英石的矿床	1
1.1.3 锆英石的共生矿物	2
1.1.4 锆英石的特性	2
1.2 锆英石的主要矿物	4
1.3 世界锆资源分布和储量	5
1.3.1 世界锆资源的分布	5
1.3.2 世界锆资源的储量	7
1.3.3 中国锆资源的分布和储量	8
1.3.4 具有开采价值的锆矿物	13
1.4 锆精矿（简称锆英砂、锆砂）的生产	14
1.4.1 概述	14
1.4.2 锆砂的采选	15
1.4.3 主要设备	19
1.4.4 锆砂（锆精矿）的分类规范	20
1.5 锆砂的产量和消费	24
1.5.1 世界锆砂的产量	24
1.5.2 全球最大锆砂生产企业简介	25
1.5.3 中国的锆砂产量	25
1.5.4 全球锆砂的应用领域和结构	26
参考文献	32

2 碱烧结法制取氧氯化锆	34
2.1 概述	34
2.1.1 碱烧结分解锆英砂的方法比较	34
2.1.2 我国氧氯化锆产业的发展	35
2.1.3 我国氧氯化锆产业概况	35
2.2 氧氯化锆的性质和应用领域	36
2.2.1 氧氯化锆的性质	36
2.2.2 氧氯化锆的应用领域	40
2.3 锆英砂碱烧结法的工艺流程	40
2.3.1 二酸二碱法的工艺流程	40
2.3.2 氢氧化钠或碳酸钙、氧化钙烧结分解 锆英砂制取氧氯化锆的工艺流程	40
2.3.3 一酸一碱法分解锆英砂制取氧氯化锆的 工艺流程	41
2.4 氢氧化钠烧结分解锆英砂	41
2.4.1 锆英砂的分解方法	41
2.4.2 烧结的原料	43
2.4.3 锆英砂氢氧化钠烧结分解的基本原理	44
2.4.4 影响锆英砂碱烧结分解过程的因素	54
2.4.5 锆英砂中其他杂质在碱分解过程中的 转化行为	63
2.4.6 锆英砂碱烧的主要设备	63
2.4.7 氢氧化钠高温烧结分解锆英砂的主要操作 条件	67
2.4.8 锆英砂分解过程的主要技术指标	68
2.4.9 锆英砂连续烧结的研究	69
2.5 烧结料的水洗处理	69
2.5.1 烧结料水洗处理的目的	69
2.5.2 烧结料在水洗过程中的转化行为	69

2.5.3	烧结料水洗的条件研究	70
2.5.4	水洗料的组成	74
2.5.5	水洗过程的操作条件	75
2.5.6	水洗工序的主要技术经济指标	75
2.5.7	水洗过程的环保及处理要点	75
2.6	水洗料的处理	76
2.6.1	处理水洗料的目的	76
2.6.2	主要反应	76
2.6.3	盐酸用量的计算	77
2.6.4	工艺操作条件和影响因素	77
2.6.5	主要设备	77
2.6.6	水洗主要技术指标	77
2.7	转型料的盐酸分解和结晶	78
2.7.1	盐酸分解的基本原理	78
2.7.2	锆化合物在盐酸介质中的形态	79
2.7.3	锆化合物中硅的转化行为	81
2.7.4	锆化合物中其他杂质的转化行为	82
2.7.5	盐酸分解的工艺条件和操作	83
2.7.6	转型料盐酸分解、结晶过程的操作要点	85
2.7.7	水溶、重结晶和硅渣洗涤的操作要点	85
2.7.8	酸化、结晶过程的主要技术经济指标	86
2.7.9	盐酸分解设备	86
2.7.10	水洗转型和洗渣工艺改进的研究	86
2.7.11	氧氯化锆生产中钍、铀的走向、分布和回收	88
2.8	氧氯化锆生产中的“三废”处理	94
2.8.1	氧氯化锆生产过程中产生的“三废”及处理概况	94
2.8.2	烧结产生的烟气处理	94
2.8.3	盐酸分解、结晶、水溶的“三废”处理	96
2.9	生产氧氯化锆的物料和能源消耗	98

2.9.1 产品的质量指标和产品实例	98
2.9.2 高纯氧氯化锆的制备	99
2.10 碳酸钠高温分解锆英砂制备氧氯化锆	101
2.10.1 碳酸钠高温分解锆英砂的主要反应	101
2.10.2 主要工艺技术条件	101
2.11 碳酸钙、氧化钙或氢氧化钙高温分解锆英砂 制取氧氯化锆	102
2.11.1 工艺流程	102
2.11.2 碳酸钙烧结的主要反应	103
2.11.3 氧化钙、氢氧化钙烧结的主要反应	103
2.11.4 工艺操作条件	104
2.11.5 钙烧结法的实践	105
2.12 碳氯化锆碱熔法制取氧氯化锆的研究	107
2.12.1 工艺流程	107
2.12.2 工艺技术条件研究	107
2.13 近年来中国氧氯化锆的产量、出口量和应用 结构	111
2.13.1 中国氧氯化锆的应用结构	111
2.13.2 近年来中国氧氯化锆产量、再加工量和 出口量	111
参考文献	112
3 氯化水解法制取氧氯化锆	114
3.1 概述	114
3.2 含锆物料氯化的基本原理	114
3.2.1 氯化制取 $ZrCl_4$ 过程的热力学	114
3.2.2 氯化过程的动力学	126
3.3 碳化氯化法制取 $ZrCl_4$	129
3.3.1 锆英砂 ($ZrSiO_4$) 碳化的理论基础	129
3.3.2 SiO_2 的平衡蒸气压	129

3.3.3	ZrO_2 与 SiO_2 的碳化反应	131
3.3.4	ZrN 的生成	133
3.3.5	锆英砂碳化的工艺流程	133
3.3.6	锆英砂碳化的主要设备	133
3.3.7	锆英砂碳化过程	133
3.3.8	碳化锆氯化制取 ZrCl_4	135
3.4	流态化氯化法制取 ZrCl_4 和氧氯化锆	137
3.4.1	概述	137
3.4.2	锆英砂沸腾氯化制取 ZrCl_4	140
3.4.3	电熔脱硅 ZrO_2 制取 ZrCl_4	142
3.4.4	碳化锆沸腾氯化制取四氯化锆	146
3.4.5	由四氯化锆制取氧氯化锆	149
3.4.6	工艺流程和工艺技术条件	150
3.4.7	产品的质量检测实例	151
3.5	碱熔法和氯化法生产氧氯化锆的有关讨论	151
	参考文献	153
4	由氧氯化锆制取二氧化锆	154
4.1	概述	154
4.2	用氧氯化锆制取工业级和高纯 ZrO_2	155
4.2.1	基本原理	155
4.2.2	工艺流程	156
4.2.3	制取 ZrO_2 的煅烧设备	156
4.2.4	操作和影响煅烧的因素	158
4.2.5	煅烧的主要技术经济指标	158
4.2.6	高纯 ZrO_2 的制取	159
4.2.7	ZrO_2 生产中 HCl 的回收	161
4.2.8	ZrO_2 粉体的粉碎制备	161
4.3	用氧氯化锆制取稳定 ZrO_2	162
4.3.1	概述	162

4.3.2	复合 ZrO_2 的种类和制备方法	164
4.3.3	共沉淀法制备钇稳定 ZrO_2 的工艺	165
4.3.4	制备稳定 ZrO_2 的主要技术条件	166
4.3.5	主要设备	167
4.4	用氧氯化锆制备核级氧化锆和氧化钪	167
4.4.1	概述	167
4.4.2	甲基异丁基酮 (MIBK) 分离萃取锆钪	168
4.4.3	磷酸三丁酯 (TBP) 盐酸 - 硝酸体系分离 制取核级 ZrO_2 和 HfO_2	181
4.5	用氧氯化锆制取纳米 ZrO_2	183
4.5.1	概述	183
4.5.2	液相沉淀法制备纳米 ZrO_2	184
4.5.3	水解法制备纳米 ZrO_2 粉体	185
4.5.4	纳米 ZrO_2 的纯度和粒度分布	188
	参考文献	189
5	用氧氯化锆制备其他锆化学产品	190
5.1	概述	190
5.2	用氧氯化锆制备碳酸锆	190
5.2.1	碳酸锆的性质	190
5.2.2	用氧氯化锆制备碳酸锆的工艺	191
5.2.3	碳酸锆形貌、质量和标准	194
5.2.4	用氧氯化锆制备碳酸锆的主要设备和单位 消耗	196
5.2.5	碳酸锆的应用及应用实例	196
5.3	用氧氯化锆制备硫酸锆	198
5.3.1	硫酸锆的性质	198
5.3.2	生产工艺流程	200
5.3.3	硫酸锆的应用	206
5.4	用氧氯化锆制备硝酸锆	206

5.4.1 硝酸锆的性质	206
5.4.2 制备工艺	207
5.4.3 制备硝酸锆的技术要点	207
5.4.4 硝酸锆的用途	209
5.5 用氧氯化锆制备陶瓷色釉料	209
参考文献	211
6 硅渣和含碱废水的处理	213
6.1 概述	213
6.2 硅渣的处理和利用	213
6.2.1 硅渣的性质	213
6.2.2 用硅渣制取白炭黑	215
6.2.3 硅渣的其他处理方法	224
6.3 含碱废液的处理	225
6.3.1 用废碱液制取五水偏硅酸钠	225
6.3.2 废碱液的性状	227
6.3.3 工艺流程	228
6.4 废碱液的回收利用	233
6.4.1 原理	233
6.4.2 工艺流程	233
6.4.3 技术要点和回收碱液的质量	233
6.4.4 回收碱液返回使用效果	235
参考文献	235
附录	237
附录1 工业八水合二氯化锆 (氯化锆) (HG/T 2772—2004, 概要)	237
附录2 二氧化锆 (HG/T 2773—2004, 概要)	253
附录3 工业碳酸锆 (HG/T 3785—2005, 概要)	275

附录 4	工业硫酸锆 (HG/T 3786—2005, 概要)	291
附录 5	低比表面积高烧结活性氧化锆粉体 (JC/T 995—2006, 概要)	304
附录 6	陶瓷色料用电熔氧化锆 (JC/T 1047—2007, 概要)	309
附录 7	电子陶瓷用二氧化锆材料 (SJ/T 11136—1997, 概要)	319
附录 8	锆英石精矿 (YB 834—1987, 概要)	328

1 锆 英 石

1.1 概述

1.1.1 锆英石的性质

锆的矿物多达 30 余种，有工业开采和应用价值的矿物主要为锆英石和斜锆石，目前斜锆石的矿物开采量已很少，锆英石已成为当今锆铪工业的主要矿物原料。

锆英石（Zircon）或称锆石，是硅酸锆矿物的统称，经选矿富集后的锆石，通常称为锆英砂或锆砂。锆砂是制取氧氯化锆的主要原料，其性状、成分、价格均对氧氯化锆的生产有重要意义。锆英石是锆和铪的主要矿物，锆在地壳中的含量约为 220g/t，按丰度超过镍、铜、锌、锡、铅等而居第 20 位，是锆铪矿物中分布最广、储量最大、类型最多的矿物。

1.1.2 锆英石的矿床

锆英石脉矿产于花岗岩、碱性岩或与此有关的伟晶岩及岩浆期后矿床中；在变质岩、沉积岩及某些喷出岩中也有锆英石存在。有文献把锆（钛）矿床分为原生矿和次生矿两类，并认为原生矿的工业价值不大。目前开采的锆矿（次生矿）主要以海滨砂矿形式存在，也有少量残坡积砂矿。共生矿物主要是钛铁矿、金红石、磷钇矿和独居石等。

也有文献将锆矿物分为四大类，即：

- （1）碱性火成岩矿床；
- （2）花岗伟晶岩矿床；
- （3）碱性伟晶岩矿床；
- （4）次生矿床和坡积矿床。

1.1.3 锆英石的共生矿物

由于锆铅矿物形成过程的异质同相置换特性以及锆铅性质相似，因此，锆英石中一般均含有 2% 左右的铅以及少量 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 P_2O_5 、 CaO 、REE 等杂质，且随杂质的不同有许多亚种，如大山石（含 REE、P）、锆钽矿（含 Ta、Mn）、苗木石（含 Y、Nb、U、Th）等。

1.1.4 锆英石的特性

其特性具体如下：

(1) 锆英石的结晶性状和组成。锆英石有金属光泽，属高分子结构，含有 8 配位 Zr、十二面体，高折光率及双折射性。结晶构造为四方晶系，复四方双锥面体，常见晶形有双锥柱体、柱状、等棱状、锥状。解理沿 (110) 不明显，呈贝状断口和不平坦断口，性脆。纯锆英石为无色，因存在铁的化合物，一般呈棕色、黄褐色或淡黄色。在阴极射线呈天蓝色和黄色光。纯锆英石的分子式为 ZrSiO_4 ，理论组成（质量分数）为 ZrO_2 67.2%， SiO_2 32.8%。 ZrO_2 - SiO_2 系化合物的平衡相图见图 1-1。

(2) 锆英石的物理性质。锆英石熔点高，热导率低，线膨胀系数小，尤其是体膨胀率小，主要性能见表 1-1。

表 1-1 锆英石的物理性质

名 称	数 值
软化点/℃	1600 ~ 1800
分解温度/℃	1540 ~ 2000
熔点/℃	2190 ~ 2420
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	4.7 (α), 3.9 ~ 4.0 (γ)
电阻率/ $\mu\Omega \cdot \text{cm}$	9.9×10^{13} (200℃), 2.2×10^{10} (450℃)
介电常数	12 (17 ~ 22℃), 8.51 (450℃)
Zr—O 键长/nm	0.215229