

文章编号:1000-582X(2003)06-0112-04

以氧化钙为主要原料从铌钽矿富锆尾矿中制备氧氯化锆^{*}

童吉灶,张一兵

(上饶师范学院化学系,江西上饶 334001)

摘要:对铌钽矿的富锆尾矿与碱石灰在一定温度下熔融,经过一系列化学处理来制备 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 的方法进行了研究。结果表明:在用氧化钙熔融法分解富锆尾矿过程中加入少量 NaOH 可以大大提高锆的浸出率。进而提出了用廉价的生石灰作原料,以少量固体氢氧化钠作为反应助剂来分解富锆尾矿,生产氧氯化锆的新方法。确定了相应的反应条件为:NaOH:CaO:尾矿的质量比 = 0.2:1.5:1;熔融温度为 1250 °C,时间 2 h。

关键词:富锆尾矿;氧氯化锆;锆英石;氧化钙

中图分类号:TQ134.11

文献标识码:A

我国铌钽矿储量十分丰富,原矿中常伴有丰富的锆和钽。江西横峰铌钽矿经重选和磁精选后的尾矿中锆钽含量较高^[1](见表1)。由于工业生产二氧化锆和锆酸钠等锆产品,要求原料锆英石中 $ZrSiO_4$ 含量 > 90%,而生产氧氯化锆产品则要求原料锆英石中 $ZrSiO_4$ 含量更高。而一般富锆尾矿中 $ZrSiO_4$ 含量远远低于现有的工业生产标准。因此,这些富锆尾矿一直废弃而未加以综合利用。锆是重要的稀有金属,其应用相当广泛,从锆英石中提取锆产品的研究较多。在工业生产上一般采用碱熔法,即用固体烧碱在高温下熔融分解锆英石矿,经过滤、酸化、结晶等多段工序,可生产出不同规格的氧氯化锆产品^[2-8]。若用该法从低

品位富锆尾矿中提取锆产品,则原料成本较高。文献[9-12]报道了用生石灰等廉价原料高温熔融分解锆英石制备二氧化锆的方法。笔者提出了生石灰为主要原料,高温熔融分解富锆尾矿,对从该低品位富锆尾矿中提取氧氯化锆的方法进行了研究,取得了较好的结果。这对于充分利用自然资源,提高矿山的经济效益,具有较大的现实意义。

1 实验部分

1.1 主要原料和试剂

富锆矿样由江西横峰铌钽矿提供,其组成分析结果见从表1,可以看出富锆矿中含锆英石 68.57%。

表1 富锆尾矿中化学分析数据^[1]

富锆产品	铁铌矿	锆英石	钽石	铁锂云母	黄玉	萤石	硫化物	长石	合计
含量/%	4.48*	68.57	11.51	0.26	8.76	5.54	0.01	0.87	100

* 富锆产品中的铌铁矿中包含有少量的钽铁金红石

其它试剂包括固体过氧化钠、固体氢氧化钠、固体氧化钙、EDTA 等均为分析纯。

1.2 主要仪器

热分析仪为美国 Dupont-1090B 型,X-射线衍射仪为日本理学 D/MAX-rA 型,分光光度计为澳大

利亚 GBC 公司 GBC-916 型紫外可见分光光度计。

1.3 实验与分析测试方法

1.3.1 实验方法

将富锆矿样粉末、固体氢氧化钠与氧化钙粉末,以一定质量比称量,拌匀后盛入刚玉坩埚,在马福炉中按

• 收稿日期:2003-12-02

基金项目:江西省自然科学基金(1994)

作者简介:童吉灶(1958-),男,江西玉山人,上饶师范学院副教授,理学硕士。主要从事无机化学研究和教学。

设定的温度和时间熔融煅烧;冷却后将熔融物粉碎,水洗除去部分钙离子,抽滤;用稀盐酸($<2\text{ mol/l}$)选择溶解硅酸钙,压滤,用大于 4 mol/l 的盐酸溶液溶出滤饼中的硅酸锆,滤除不溶物。滤液定容后以EDTA标准溶液滴定,求算锆浸出率。滤液中加入一定量 6 mol/l 盐酸后,以小火加热蒸发至一定浓度自行冷却,析出结晶,过滤得产品,将产品于 105°C 温度下烘干几小时后,冷却,称重后蜡封于密闭容器内待分析。

1.3.2 矿样中 ZrO_2 含量分析^[13]

称取一定量的富锆产品矿样于一铁坩锅中,加一定量固体过氧化钠后拌匀,并在上面均匀地覆盖少量过氧化钠,将坩锅置入马福炉后升温至 700°C 左右熔融,反应一定时间后冷却,以一定体积的热水将熔融物溶入一定体积的1:4的三乙醇胺中,抽滤,滤渣用氢氧化钠稀溶液洗涤数次后,沉淀用盐酸溶解得一黄色浑浊液,煮沸,澄清后加水定容,以标准EDTA溶液滴定,求出矿样中 ZrO_2 含量。

1.3.3 产品分析

晶体产品的纯度分析用容量分析及分光光度法测定,结晶产品的物相和组成分析用热重分析及X-射线衍射法。

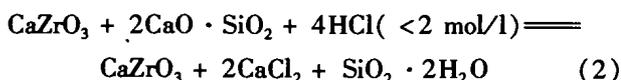
2 结果与讨论

2.1 熔融及后续处理过程中的化学反应

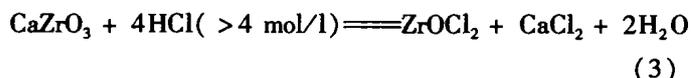
在熔融温度下, ZrSiO_4 与 CaO 反应生成 CaZrO_3 和 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$,反应方程式为:



用稀盐酸溶去产物中的硅酸钙及过量的氧化钙,过滤。滤饼中的主要成分为 CaZrO_3 和 SiO_2 ,



然后用较浓的盐酸溶解 CaZrO_3 ,使锆与硅分离:



滤液补加适量的酸,经浓缩后冷却结晶即可得到结晶的水合氧氯化锆。

2.2 反应物的质量比对锆浸出率的影响

将氧化钙粉末与富锆矿样按不同质量比配料,在 1250°C 下熔融反应2h,测定锆浸出率。将锆浸出率与氧化钙与尾矿质量比作于图1。结果表明:在固定的反应温度与时间下,氧化钙与富锆矿样的质量比越

高,浸出率也越高,但在高于1.5后的增大幅度不大,表明其合适的加料比为1.5,但总的来说其产率均较低。

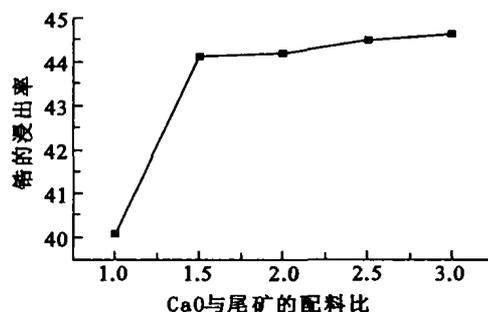


图1 氧化钙与尾矿的配料比对锆浸出率的影响

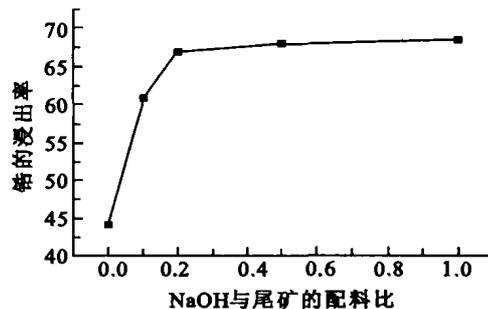


图2 NaOH与尾矿的配料比对锆浸出率的影响

当固定氧化钙与尾矿质量比为1.5,并加入不同量的烧碱,在 1250°C 下熔融反应2h,测定锆浸出率。得到锆浸出率与氢氧化钠和尾矿质量比之间的关系见图2。与图1相比,锆浸出率有较大幅度的提高,而且所需加入的量不必很大。证明烧碱的加入对于锆的浸出有促进作用,这对于锆的低成本浸出是相当有利的。这一促进作用可认为是由于 NaOH 与 ZrSiO_3 反应生成 Na_2ZrO_3 和 NaSiO_3 等中间产物。而 CaO 更易与 Na_2ZrO_3 反应生成 CaZrO_3 ,从而促进了反应(1)的进行。从图2结果可以看出, NaOH 与尾矿的最佳加料比为0.2:1。

2.3 反应温度对锆浸出率的影响

将富锆矿样、氧化钙粉末与固体烧碱1:1.5:0.2混合后,在不同温度下(每个温度下做两次)进行熔融反应2h,按1.3.1的方法处理,测定锆的浸出率。结果见表2。从表2中结果可知,在固定质量比和反应时间下,反应在 1250°C 已较完全,低于 1200°C 时,浸出率较低。表明在 1200°C 以下反应进行不完全;温度高于 1300°C 后,锆的浸出率基本保持不变,继续升高温度对浸出率的提高影响不大。

表 2 反应温度与锆浸出率的关系

$t/^\circ\text{C}$	1 100	1 150	1 200	1 250	1 300	1 350
A	48.16	58.01	66.50	67.77	67.81	67.80
B	48.97	60.26	66.94	67.87	67.89	67.85

2.4 反应时间对锆浸出率的影响

控制反应温度为 1 250 $^\circ\text{C}$, 固定富锆矿样、氧化钙粉末与固体烧碱的质量比为 1: 1.2: 0.2 时, 在马福炉中进行不同时间的熔融反应, 浸出率与反应时间的关系如表 3 所示。从表 3 可知, 反应时间不足 2 h 时, 随着反应时间的增长, 浸出率增大, 当反应时间超过 2 h 后, 反应时间的延长对浸出率的提高影响不大, 这说明经 2 h 熔融后, 反应已进行较完全。

表 4 样品的 X-射线粉末衍射 d 值与 I 值 (Cu 靶 $\text{K}\alpha_1$, $\lambda = 1.54056$)

结晶产品	d	12.1	8.53	7.03	4.03	3.68	3.42	3.18	3.12	2.04
实验值	I/I_1	100	19	65	45	18	29	20	25	16
JCPDS 数据	d	12.1	8.53	7.03	4.028	3.679	3.423	3.173	3.126	2.047
	I/I_1	100	15	65	50	18	25	20	45	16

表 5 结晶产品在不同温度区域的热重分析数据

温度范围/ $^\circ\text{C}$	20 ~ 150	210 ~ 250	250 ~ 800	20 ~ 800
失重率/%	33.53	28.23	0.00	61.76
理论失重率/%	33.54	28.22	0.00	61.76

表 6 结晶产品的组成分析结果

组分	ZrO_2	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	Cl	水不溶物
含量/%	38.08	<0.001	<0.015	<0.001	21.91	0.02

3 结 论

在用氧化钙熔融分解富锆尾矿过程中加入少量 NaOH 可以大大提高锆的浸出率。提出了用廉价的生石灰作原料, 以少量固体氢氧化钠作为反应助剂来分解富锆尾矿并生产氯氧化锆的新方法。通过实验确定了相应的条件为: NaOH: CaO: 尾矿的质量比 = 0.2: 1.5: 1; 反应温度为 1 250 $^\circ\text{C}$, 时间 2 h。并对产物的组成和物相进行了鉴定, 表明为质量好的氯氧化锆, 但锆浸出率最高只有 68.51%。高温熔融增加了能耗及设备损耗, 工业生产的成本核算有待小试及放大进一步研究。

参考文献:

[1] 广州有色金属研究所. 横峰铌钽矿原矿工艺矿物学简报[J]. 1987, (5): 16.

表 3 反应时间与锆浸出率的关系

t/h	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0
A	58.96	62.09	66.50	66.72	67.60	68.21
B	59.15	63.01	66.94	67.22	67.70	68.11

2.5 结晶产品的物相、组成及质量分析

结晶产品的 X-射线粉末衍射数据见表 4。由表 4 可知, 结晶样品的 d 值与 JCPDS 卡片上 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的文献值相一致。证明结晶产物为 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。结晶产品的热重分析数据见表 5。由表 5 可知, 在 150 $^\circ\text{C}$ 失 6 个结晶水, 失重率为 33.53% (理论失重率为 33.54%), 在 210 ~ 250 $^\circ\text{C}$ 之间分解成无水 ZrO_2 , 失重率为 28.23% (理论失重率为 28.22%) 结晶产物的化学分析结果见表 6。结果表明: 产品中 Zr: Cl 原子个数比为 1: 2, 其化学组成应为 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 产品中的铁含量也较低。

- [2] 缪延武. 碱熔法分解台湾黑色独居石及台湾锆砂[J]. 矿冶, 1987, 31(1): 44-52.
- [3] 夏国定. 铀钽铌锆钍的分离和提纯[J]. 铀矿冶, 1986, 5(2): 45-48.
- [4] HIROYUKI SAITO. Manufacture of High-purity, Crystalline Zirconium Oxychloride [P]. JP 06, 191, 849, 1994-07-12.
- [5] HIROSHI IWASAKI. Manufacture of Zirconium Oxychloride [P]. JP 06, 293, 520, 1994-08-21.
- [6] KIYOHARA HIDEKI. Manufacture of High-purity Zirconium Oxychloride [P]. JP 04, 92, 819, 1992-03-25.
- [7] 童吉灶, 张一兵. 从铌钽矿富锆尾矿中回收锆钽的研究综述(一)[J]. 上饶师范学院学报, 1996, 16(6): 50-55.
- [8] 童吉灶, 张一兵. 从铌钽矿富锆尾矿中回收锆钽的研究综述(二)[J]. 上饶师范学院学报, 1997, 17(3): 35-40.
- [9] SATO GENNACHI. Preparation of Zirconium Oxychloride [P]. JP 02, 279, 504, 1990-11-15.
- [10] TANG GUO-CAI. Preparation of Zirconia from Zircon by Slack Lime Sintering Process [P]. CN 1, 063, 268 1992-08-05.
- [11] LI SU-CHANG. Manufacture of High-purity Zirconia from Zircon Ore Concentrated by Direct Precipitation [P]. CN 1, 096, 497 1994-12-21.
- [12] AYALA J M. Production of Zirconia Powders from Basic Disintegration of Zircon and Their Characterization [J]. J. of Materials Science, 1992, 27: 458-463.
- [13] 刘绍璞. 金属化学分析概论与应用 [M]. 重庆: 四川科学技术出版社, 1987, 702.

Preparation Zirconium Oxychloride from Concentrated Zr Tails of Nb – Ta Ore by Lime

TONG Ji-zao, ZHANG Yi-bing

(Chemistry Department, Shangrao Normal College, Shangrao 334001, China)

Abstract: The preparation of $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ by fusing concentrated Zr tails of Nb – Ta ore with solid CaO powder and following a series of chemical process were investigated. It was found that the leaching percentage of Zr can be great increased by adding a little NaOH in the fusing process of concentrated Zr tails reacting with CaO. And then, a new method for production of $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ by adding a little NaOH as reaction promoter in the process of concentrated Zr tails reacting with inexpensive lime is proposed. The suitable conditions for the fusing process were determined as follow: the mass ratio of reactants (NaOH; CaO; tails) is 0.2:1.5:1; fusion reaction temperature is 1 250 °C; reaction time is 2 h.

Key words: concentrated zirconium tails; zirconium oxychloride; zircon; CaO

(编辑 吕赛英)

(上接第 111 页)

Electrochemical Characterization on the Interaction between Chlorpheniramine and β – Cyclodextrin

CHEN Guo-hua, XIA Zhi-ning, GUO Bao-yuan, LIAO Feng-xia, LIU Fen-ni

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: Electrochemical characterization of chlorpheniramine and its interaction with β – Cyclodextrins in Na_2HPO_4 buffer solutions with different pH values were studied with linear sweep voltammetry. The electrochemical results indicate that absorptive peak current (i_p) is changed in buffer solution with different pH values, which illuminates that the reduction of Chlorpheniramine on the electrode is related to H^+ . Chlorpheniramine gives a sensitive adsorptive peak at -1.337 V (vs. SCE), when pH is 4.47. The interaction of β – cyclodextrin and chlorpheniramine was also studied. The inclusion constant is determined as $2.83 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$.

Key words: chlorpheniramine; β – cyclodextrin; binding constant; linear sweep voltammetry

(编辑 张 苹)