



УДК 542.65:546.831

А.В. Жуков, А.В. Давыдов, О.М. Клименко, С.В. Чижевская, А.М. Чекмарев

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОКТАГИДРАТА ОКСИХЛОРИДА ЦИРКОНИЯ – ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ПРЕКУРСОРОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ОТ ПРИМЕСЕЙ

On the example of two commercial zirconium intermediate products (oxynitrate and basic carbonate) with different level of impurities content, including hafnium, alternate versions of its purification by crystallization of high-purity zirconium oxychloride have been compared.

На примере коммерческих полупродуктов циркония (оксинитрата и основного карбоната) с разным содержанием примесей, в том числе гафния, сопоставлены (с учётом выхода) различные варианты их очистки путём кристаллизации $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (ОХЦ).

Материалы на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидами иттрия, магния, церия (ЧСДЦ), относятся к числу наиболее перспективных с точки зрения функциональных возможностей (высокопрочная керамика, оптические стёкла, композиты специального назначения). Среди целого ряда требований, предъявляемых к порошкам ЧСДЦ, в числе первых стоит химическая чистота прекурсоров. Так, например, диоксид циркония марки «хч» производства ВГГМК (Украина), применяемый в производстве кристаллов фианитов и оптических стёкол, в соответствии с ТУ–У 14–10–021–99 должен содержать (%): Fe – $7 \cdot 10^{-4}$; Si – $4 \cdot 10^{-3}$; V; Mn; Cu; Ni; Cr – $1 \cdot 10^{-4}$; Co – $8 \cdot 10^{-5}$ [1].

С учётом того, что основными примесями в технологических цирконий(гафний)содержащих растворах, как правило, являются кремний, титан, алюминий, кальций, железо и другие элементы, способные образовывать окрашенные оксиды (Co, Mn, Cu, Ni, Cr) [2–4], необходимо проводить глубокую очистку соединений циркония (гафния), использующихся для получения диоксида циркония (гафния). Одним из эффективных и широко применяемых в практике методов получения высокочистых соединений циркония является кристаллизация (перекристаллизация) его в виде основного хлорида (оксихлорида) циркония, состав которого выражают эмпирической формулой $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (ОХЦ). В действительности ОХЦ является гидроксихлоридом циркония и ни в твёрдом состоянии, ни в растворах указанный состав не имеет, поскольку не содержит цирконильную группировку ($Zr=O^{2+}$). Истинный состав ОХЦ отвечает формуле $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}] \cdot Cl_8 \cdot 12H_2O$ (или сокращённо $Zr(OH)_2Cl_2 \cdot 7H_2O$). Структура ОХЦ и в растворе, и в кристаллах, – циклический тетрамер, в котором атомы Zr соединены двойными оловыми мостиками [5. С. 337].

В основе очистки ОХЦ от примесей кристаллизацией лежит зависимость растворимости ОХЦ в солянокислых растворах от температуры и содержания несвязанной хлороводородной кислоты. В широкой области концентраций компонентов системы $ZrO_2-HCl-H_2O$ при 0–100°C наряду с ОХЦ могут кристаллизоваться и другие кристаллогидраты, в частности,



$ZrOCl_2 \cdot 3H_2O$ [2, с. 46]. Все известные способы кристаллизации ОХЦ можно свести к двум: 1. охлаждение насыщенного солянокислого раствора или 2. высаливание хлороводородной кислотой, смесями её с органическими реагентами, а также растворами щелочных, щелочноземельных элементов [2-4]. Очищенный ОХЦ может быть использован в качестве прекурсора диоксида циркония непосредственно или после перевода в другой прекурсор – гидроксид (после отмывки от хлорида аммония и последующей термобработки) [6].

Любой полупродукт циркония может быть переведён в солянокислый раствор обработкой кислотой, либо после предварительного осаждения в виде гидроксида. Несмотря на сложившееся в литературе мнение, что при кристаллизации ОХЦ происходит отделение практически от всех примесей (первоначально метод был предложен Херцфельдом исключительно для очистки технологических растворов от кремния [7]), вышеупомянутые способы кристаллизации описаны лишь для «технической хлорокиси» [4] и смеси ОХЦ с $ZrCl_4$ [3]. Публикации по очистке других соединений циркония (полупродуктов переработки основных промышленных источников – циркона и бадделеита) кристаллизацией ОХЦ ограничиваются лишь патентами, примеры в которых приводятся без каких-либо деталей. Так, например в [8] очистка различных полупродуктов циркония описывается в терминах «нагревание–охлаждение» с указанием выхода ОХЦ.

В настоящей работе на примере солянокислых растворов, приготовленных из коммерческих полупродуктов переработки циркона – оксинитрата циркония (ОНЦ), очищенного от гафния, и основного карбоната циркония (ОКЦ) с повышенным содержанием гафния сопоставлены по эффективности очистки и величине выхода целевого продукта разные варианты обоих способов кристаллизации ОХЦ.

Анализ на содержание примесных элементов в образцах оксидов, полученных термолизом ОХЦ (при очистке коммерческого оксинитрата циркония), проводили методом ICP-AES. Содержание красящих примесей (Fe, Co, Mn, Cr, Ni, V, Cu) определяли в интервале концентраций 10^{-4} - 10^{-6} % мас., примесей Si, Ca, Mg, Al, Ti – в интервале концентраций 10^{-2} - 10^{-4} % мас.

Для определения первой группы примесей их предварительно отделяли от матрицы экстракционным методом (в виде диэтилдитиокарбаматных комплексов в хлороформ, цирконий при этом остаётся в водной фазе). Хлороформенный экстракт упаривали во фторопластовых чашках, и выполняли мокрую минерализацию концентрата: сухой остаток растворяли в смеси кислот. Содержание железа контролировали также экстракционно-спектрофотометрическим методом с использованием окрашенного офенантролинового комплекса. Сопоставление результатов показало достаточно хорошую сходимость методов (расхождения не превышали 20% при содержании железа на уровне 10^{-4} %). Все применяемые в пробоподготовке реактивы дополнительно очищали.

Примеси второй группы определяли атомно-эмиссионным методом с возбуждением спектра в дуге постоянного тока. Для снижения влияния ос-



новы (Zr) и пределов обнаружения примесей использовали буфер – графитовый порошок, который смешивали с пробой (1:1).

Поскольку эффективность очистки в значительной степени определяется чистотой применяемых реактивов, материалом посуды и тиглей для прокаливания, в работе использовали тефлоновую посуду, прокаливание солей до диоксида циркония проводили в платиновых тиглях с крышками. Применяемые реагенты ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HCl и др.) соответствовали маркам «хч» и «осч».

Коммерческий оксинитрат циркония (ОНЦ), содержащий (% мас.): $\text{Hf} - 5 \cdot 10^{-3}$; $\text{Si} - 2 \cdot 10^{-2}$; $\text{Fe} - 2 \cdot 10^{-2}$; $\text{Ca} - 5 \cdot 10^{-2}$; $\text{Mg} - 9 \cdot 10^{-2}$; $\text{Ti} - 5 \cdot 10^{-3}$; $\text{Al} - 3 \cdot 10^{-3}$; $\text{Ni} - 6 \cdot 10^{-3}$; $\text{Cu} - 1 \cdot 10^{-3}$; $\text{Mn} - 5 \cdot 10^{-3}$; $\text{Cr} - 7 \cdot 10^{-3}$; $\text{Co} - 4 \cdot 10^{-4}$; $\text{V} - 2 \cdot 10^{-5}$, растворяли в бидистиллированной воде при нагревании. Из отфильтрованного раствора с помощью концентрированного $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ осаждали гидроксид циркония. Осадок промывали горячей водой и растворяли в хлороводородной кислоте. Полученный раствор (1-1,5 М Zr, избыток HCl 15-20%) служил в качестве исходного для проведения кристаллизации ОХЦ по различным вариантам, прототипы которых описаны в [3,4]. В предварительных опытах было установлено, что перемешивание отрицательно сказывается на эффективности очистки. В связи с этим все эксперименты проводили путём «спокойной» кристаллизации без перемешивания.

Выход продукта (G) определяли после сушки кристаллов, а химический состав образцов – после термолиза ОХЦ до ZrO_2 (1000°C).

Медленная кристаллизация. Исходный раствор выпаривали примерно наполовину и медленно охлаждали до 25°C. Кристаллы после промывки ацетоном (Т:Ж = 1:1) высушивали (G = 86 %) и подвергали термолизу. Результаты анализа полученного продукта приведены в табл. 1 (образец 1).

Для повышения степени очистки ОХЦ, полученный медленной кристаллизацией, подвергали перекристаллизации в том же режиме. Для этого кристаллы ОХЦ растворяли в воде с последующим добавлением к раствору хлороводородной кислоты при нагревании в таком количестве, чтобы концентрация циркония составляла ~2,5М, а избыточная кислотность – 15-20 %. Выделившиеся при охлаждении кристаллы ОХЦ промывали ацетоном (Т:Ж = 1:1), высушивали (G = 82 %) и подвергали термолизу (табл. 1, образец 2).

Длительная температурная выдержка. Выпаренный примерно наполовину исходный раствор выдерживали продолжительное время при температуре выше температуры кристаллизации (80-85°C), а затем его медленно охлаждали до 25°C. Полученные кристаллы после промывки ацетоном (Т:Ж = 1:1) и сушки (G = 85 %) подвергали термолизу (табл. 1, образец 3)

Высаливание. В соответствии со способом, предложенным авторами [2], к исходному раствору добавляли смесь ацетона и хлороводородной кислоты (1:1) из расчёта 5 объёмов ацетона и 1 объём HCl на единицу объёма раствора. Кристаллы после сушки (G = 88 %) подвергали термолизу (табл. 1, образец 4).

Как видно из результатов, представленных в табл. 1, все опробованные варианты кристаллизации обеспечивают дополнительную очистку ОНЦ от примесей, но наиболее эффективными оказались: вариант перекристалли-



зации ОХЦ, полученного медленной кристаллизацией раствора (образец 2) и вариант с использованием длительной температурной выдержки (образец 3), которые позволили получить ОХЦ в виде крупных кристаллов с выходом 82 и 85% соответственно.

Табл. 1. Содержание примесей в диоксиде циркония (% мас.), полученном термоллизом ОХЦ, выделенного по разным вариантам кристаллизации

Элемент	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
Fe	$4 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Co	$8 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Mn	$8 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Cr	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Zn	$1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Ni	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
V	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Cu	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Si	$7 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$
Al	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Ti	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Ca	$6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
Mg	$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$

Коммерческий основной карбонат циркония (ОКЦ), содержащий (% мас.): Hf – 1,7; K – $2 \cdot 10^{-1}$; Si, Ti, Fe – $2 \cdot 10^{-2}$; Al, Ca – $5 \cdot 10^{-2}$; Mg – $2 \cdot 10^{-3}$; Ni – $1 \cdot 10^{-2}$; Cu – $3 \cdot 10^{-3}$; Cr, Co – $1 \cdot 10^{-3}$), растворяли при нагревании в концентрированной хлороводородной кислоте. Раствор (~2,5M Zr, избыток HCl 15-20% мас.) подвергали медленной кристаллизации. В конце процесса добавляли небольшое количество этанола. Кристаллы промывали смесью (1:1) этанола и хлороводородной кислоты и высушили (G = 80%).

Табл. 2. Содержание примесей в ОХЦ (% мас.), полученном при очистке ОКЦ и цирконата натрия [8]

Образец ОХЦ	Содержание примесей, % мас.					Выход, %
	Si	Ti	Fe	Al	Ca	
1	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	80
2	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	67

Сопоставительный анализ (табл. 2.) содержания ряда примесей в образце ОХЦ (ICP-AES), полученном при очистке ОКЦ (1), и образце (2) из патента [8] (ICP), который был выделен медленной кристаллизацией из насыщенного солянокислого раствора после растворения цирконата натрия и его последующей перекристаллизации, свидетельствует о том, что опробованный нами вариант одностадийной очистки сопоставим по эффективности



с двухстадийной очисткой, предложенной в [8], и обеспечивает к тому же больший выход ОХЦ.

Все образцы ОХЦ были изучены методом РФА (ДРОН-3М, $\text{CuK}\alpha$). Анализ дифрактограмм подтверждает выводы авторов работы [6] о том, что стехиометрии $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS № 32-1498) отвечают только свежеприготовленные образцы. При контакте октагидрата оксихлорида с воздухом или при хранении в условиях обычной герметизации происходит изменение его состава, сопровождающееся уменьшением количества кристаллогидратной воды. Эта картина характерна для всех полученных образцов ОХЦ.

На основании проведённых исследований можно заключить, что все опробованные варианты очистки коммерческого ОНЦ кристаллизацией ОХЦ обеспечивают получение прекурсоров диоксида циркония, пригодных как для производства керамики, так и для изготовления кристаллов фианитов, оптических стёкол, тогда как вариант кристаллизации ОХЦ, использованный для очистки ОКЦ – только для производства керамики [1]. Кристаллизация октагидрата оксихлорида гафния, $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (ОХГ) очевидно также может быть использована как метод дополнительной очистки гафниевых полупродуктов, например, полученных при экстракционном разделении циркония и гафния. В случае промышленного использования метода очистки различных полупродуктов циркония (гафния) кристаллизацией ОХЦ (ОХГ) оптимальное решение может быть найдено достижением компромисса между эффективностью очистки и величиной выхода и затратами на его реализацию и защиту окружающей среды.

Библиографические ссылки

1. [Электронный ресурс]; URL: <http://www.zircon.net.ua/ru/catalog.php> (дата обращения: 21.05.2010).
2. Металлургия циркония и гафния. / Н.В. Барышников, В.Э. Гергер, Н.Д. Денисова [и др.]; /под ред. Л.Г. Нехамкина. М.: Metallurgia, 1979. 208с.
3. Henderson A.W., Higbie K.V. // J. Am. Chem. Soc., 1954. 76. № 22. P. 5878-5879. Пер в сб. Гафний. М.: Изд-во ИЛ, 1962. 364 с.: Улучшенный способ получения двуокисей циркония и гафния высокой чистоты. С. 92-94.
4. Горштейн Г.И. Фракционирование микропримесей при кристаллизации некоторых солей циркония/ Г.И. Горштейн, Н.Н. Тютюева, И.А. Кафарова // Труды ИРЕА. № 32. Химические реактивы и препараты. М.: Изд. ИРЕА, 1970. С. 90-99.
5. Рейнтен Х.Т. Образование, приготовление и свойства гидратированной двуокиси циркония/ Рейнтен Х.Т.//Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М.: Мир, 1973. С. 332-384.
6. Нирша Б.М. Термолиз $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. / Б.М. Нирша, Б.В. Жаданов, В.Б. Малиновский [и др.]; // Неорганические материалы, 1986. Т. 22. № 2. С. 299-302.
7. Verfahren zur Gewinnung von reinem Zirkondioxyd oder reinen Zirkonpräparaten aus natürlicher Zirkonende. Pat. № 290878, 29 Mai 1914 / Herzfeld H.
8. Process for preparing high-purity zirconium oxychloride crystals: Pat. AU-B-444413/96. Appl. Data 08.02.96. Publ. data 09.01.97.