

# 氧氯化锆应用研究进展

陈丹云<sup>1</sup>, 李继红<sup>2</sup>

(1.河南大学化学化工学院,河南 开封 475001; 2.河南省医药学校,河南 开封 475001)

[摘要]氧氯化锆是合成锆化学品的重要原料。就其近年来在诸多方面的应用进展进行了归纳,指出了今后的发展趋势。

[关键词]氧氯化锆;应用;进展

[中图分类号] TQ 134.12

[文献标识码] A

[文章编号] 1003-5095(2004)01-0013-03

氧氯化锆( $ZrOCl_2$ )是制取锆化学品的重要原材料,广泛应用于陶瓷、纺织、电子、通讯、珠宝、冶金、光纤电缆、工业催化剂、医疗、汽车尾气净化、军工、核电站及核工业等行业,大量出口美国、日本、欧洲等地。由氧氯化锆为原料生产的锆系列产品被列为21世纪最有前途的高新材料之一,研究应用领域日益拓宽。

## 1 复合陶瓷

$ZrO_2$ 陶瓷具有较高的强度和韧性,添加一定量高弹性模量和高硬度的 $Al_2O_3$ 可抑制微裂纹的生长及串接,对基体强度的提高有益<sup>[1]</sup>。余明清等<sup>[2]</sup>采用化学共沉淀法制备 $ZrO_2$ 超细粉,热分解法制备 $\alpha-Al_2O_3$ 微粉,研究表明 $Al_2O_3$ 对 $ZrO_2$ 晶体的生长具有抑制作用,在1 600 °C烧成的 $ZrO_2$ /(质量百分数为30%) $Al_2O_3$ 复合陶瓷力学性能最好。

## 2 合成分子筛

董晋湘等<sup>[3]</sup>用 $ZrOCl_2$ 等为原料合成了类沸石矿物Umbite,原料配比为 $K_2O/SiO_2/ZrO_2/KF/TMABr/H_2O = (1.0-3.0) : 1 : (0.01-0.2) : (0.3-3.0) : (0.3-1.2) : 36.8$ 。这种微孔结构的沸石热稳定性好、吸水不吸氮的特性有一定的应用价值。采用超分子表面活性剂等为模板剂及不同方法合成的M41S、HMS、MSU、SBA-n等系列中孔分子筛在多相催化、吸附分离和材料科学等领域具有潜在应用前景。将 $ZrOCl_2$ 溶于十六胺-乙醇-水混合体系,滴加正硅酸四乙酯,可得具有中孔结构特征分子筛Zr-HMS<sup>[4]</sup>。另见报道的有以硅溶胶为硅源, $ZrOCl_2$ 为锆源,四丁基溴化铵为模板剂,采用水热晶化法合成了ZSM-11型锆分子筛<sup>[5]</sup>,它是重要的吸附剂及催化剂,具有二维孔道结构,把杂原子引入该类分子筛的骨架得到的这种

改性沸石分子筛是国内外该领域普遍关注的课题。层柱蒙脱石是一种新型大孔分子筛型催化材料,贾定先等<sup>[6]</sup>用硅溶胶和 $ZrOCl_2$ 共聚的方法合成了 $SiO_2/ZrO_2$ 混合交联柱的层柱蒙脱石。

## 3 油田助剂锆冻胶

许多水溶性聚合物在低浓度的水溶液中被多价金属离子交联而形成的凝胶,在油气田各种作业中有广泛的应用。尤其是钛、锆化合物有稳定的正四价氧化态,对羟基有较强的亲和力,且毒性低,因而使用更为普遍。将 $ZrOCl_2$ 、 $ZrCl_4$ 与有机配位体胺基醇、 $\beta$ -二酮、乳酸等在高度控制的条件下可合成有机锆交联剂,用于压裂液、堵剂等<sup>[7]</sup>。戴彩丽等<sup>[8]</sup>将 $ZrOCl_2$ 在水中经过络合、水解、羟桥和进一步水解及羟桥作用形成的多核羟桥络离子与聚丙烯酰胺交联而成锆冻胶,它在调剖堵水、酸化、压裂、防砂胶结等方面有重要作用。

## 4 制备锆钒蓝色料

以正硅酸乙酯、 $ZrOCl_2$ 和氧氯化钒为基本原料,以水合乙醇为介质水相介制得复合溶胶,对其进行干燥、焦化、水洗、干燥、粉碎,最后制得V-Zr $SiO_4$ 蓝色料超细粉。此液相法制得的锆钒蓝色料与传统的固相法相比具有以下优点:色料颗粒多为球形,分布趋于正态分布;提高了钒的固溶量,所以蓝色更深; $ZrSiO_4$ 合成完全<sup>[9]</sup>。

## 5 制备 $ZrAl_3+Al_2O_3/Al$ 复合材料

通过熔体反应生成的颗粒增强铝基复合材料是复合材料研究的重要发展方向。将 $ZrOCl_2$ 粉剂与纯铝熔体反应制备了 $ZrAl_3+Al_2O_3/Al$ 复合材料,铝熔体不需精炼和机械搅拌,可直接浇铸形状复杂的铸件,工艺简单,成本低,周期短,易于工业化。该复合材料具有较高的抗拉强度和良好的塑性等优点<sup>[10]</sup>。

## 6 处理含氟废水用水合氧化锆负载树脂

含氟工业废水主要是用钙盐沉淀法进行处理

[收稿日期]2003-11-24

[作者简介]陈丹云(1962-),女,副教授,主要从事精细化学品催化合成及工艺研究。

的,处理后的废水需用吸附剂进一步深化处理。采用火力发电厂废树脂为基体,经 $ZrOCl_2$ 溶液浸渍,水解后得水合氧化锆负载树脂,对含氟工业废水有较好的除氟效果。该树脂可再生,有良好的经济性和实用性<sup>[11]</sup>。

#### 7 锆盐涂覆—无火焰原子吸收法测定水中微量铝

石墨炉原子吸收法是测定铝的较好方法。采用 $ZrOCl_2$ 对普通石墨管进行表面涂覆,以重铬酸钾和EDTA铵作为基体改进剂,便建立了无火焰原子吸收法测定水中微量铝的方法。该法操作简便,石墨管涂锆处理简单,灵敏度高,测定值稳定<sup>[12]</sup>。

#### 8 二氧化锆基质高效液相色谱柱填料

目前药理学、生物医学、生物化学和环境科学分析中约80%的分离是通过高效液相色谱实现的,色谱柱填料的性能直接影响分析精度及准确率。采用 $ZrOCl_2$ 为原料的 $ZrO_2$ 基质柱填料具有优良的化学稳定性和机械强度,近年来倍受关注<sup>[13]</sup>。万剑砥等<sup>[14]</sup>采用 $ZrOCl_2$ 、硝酸铝、石油醚等为原料,利用溶胶—凝胶法制备了 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合氧化物微球用于色谱填料,其表面存在酸碱两性,孔结构较理想,在正相色谱条件下,碱性化合物能够得到较为满意的分离。

#### 9 无机抗菌剂

将 $ZrOCl_2$ 、草酸、磷酸制成层状磷酸锆离子交换体,再通过控制离子交换顺序和交换条件便可得到 $Ag^+$ 、 $Cu^{2+}$ 双组分杀菌活性成分的无机抗菌剂。它具有成本低、加工稳定性和光稳定性好、防霉能力强、应用于塑料和化纤中可减少其他助剂用量等优点,市场前景看好<sup>[15]</sup>。

#### 10 新能源材料

$ZrOCl_2$ 在镍氢动力电池负极材料和燃料电池中有广阔应用前景,以 $ZrMn_2$ 为代表的 $AB_2$ 型储氢合金具有储氢容量高、循环寿命长等优点,是目前大容量新型储氢电极合金的研究开发热点。绝大多数固体氧化物燃料电池均以6%—10%三氧化二钇掺杂的氧化锆为固体电解质,两者的粉料或混合粉料可由 $ZrOCl_2$ 和硝酸钇单独或混合物水解法制备<sup>[16]</sup>。

#### 11 无机膜材料的制备

无机分离膜具有耐高温、耐微生物、化学稳定性好、机械强度高、易清洗再生和孔径分布集中等优点,在食品、药物等液体分离领域已有应用,在高温气体分离、膜催化反应等领域也有巨大应用潜力,含 $ZrO_2$ 的复合膜性能更佳。无机膜材料制备方法众多,溶胶—凝胶技术由于制备简单,无污染而受青睐<sup>[17]</sup>。使用有机醇锆盐作前驱物制备 $ZrO_2$ 溶胶成本高、稳定性差、工艺条件苛刻。周彩华等<sup>[18]</sup>采用 $ZrOCl_2$ 为前

驱物,双氧水和乙酰丙酮为水解催化剂和络合稳定剂,得到了稳定的 $ZrO_2$ 溶胶,为溶胶—凝胶法制备 $ZrO_2$ 薄膜提供了新的科学依据。黄永前等<sup>[19]</sup>以正硅酸乙酯和 $ZrOCl_2$ 为原料,无水乙醇为溶剂,用溶胶—凝胶法制备了无支撑 $ZrO_2-SiO_2$ 膜。于云等<sup>[20]</sup>采用 $ZrOCl_2$ 为前驱体,用溶胶—凝胶法在 $ZrO_2$ 体系中引入了 $SiO_2$ 作为稳定剂,在不锈钢表面上制备出缓冲膜,结果表明该膜作为高温低发射热屏蔽材料具有广阔应用前景。张华山等<sup>[21]</sup>同样以正硅酸乙酯和 $ZrOCl_2$ 为原料,采用溶胶—凝胶法,以有机改性硅酸盐技术和水置换法相结合,在80℃条件下制备得 $ZrO_2-SiO_2$ 无开裂干凝胶,它的重要应用是在彩色显象管方面。

#### 12 口腔修复材料

以 $ZrOCl_2$ 、 $\alpha-Al_2O_3$ (或 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ )和氧化钇为原料,采用沉淀包裹法制备复合粉体,烧结后的制品四方相 $ZrO_2$ 的含量高,致密度高,气孔率较低,强度较高,是一种能够满足口腔修复要求的高性能复合粉体<sup>[22]</sup>。将 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 基础玻璃系统与 $ZnO$ 、 $Na_2O$ 、 $CaF_2$ 按一定配方配制,用聚丙烯酸造粒加工得基础玻璃,再将 $ZrOCl_2$ 、氧化钇、浓盐酸、氨水共沉淀,经煅烧、筛分等工序得氧化钇四方 $ZrO_2$ 多晶(YTZP),取一定量YTZP加入基础玻璃中,制成 $ZrO_2$ 玻璃陶瓷复合材料,由于 $ZrO_2$ 具有增韧增强作用,有望应用于临床<sup>[23]</sup>。

总之,氧氯化锆应用领域极其广泛,由它为原料制备的锆化学品性能优越独特。氧氯化锆是将锆英砂经两酸两碱法、一酸一碱法、石灰法或氯化法制备的。我国锆英砂的主要产地集中在海南、广东的沿海地带,储量约530万t。江西晶安科技股份有限公司年产氧氯化锆可达1.8万t,是我国锆行业的龙头企业。扩大生产规模,优化生产工艺,合理利用资源,将为扩展氧氯化锆的应用领域,增强其在国民经济中的作用奠定坚实的基础。

#### [参 考 文 献]

- [1]Huang Xuening, Patrick S Nicholson. Mechanical Properties and Fracture Toughness of  $\alpha-Al_2O_3$ -Platelet-Reinforced Y-PSZ Composites at Room and High Temperatures[J]. J Am Soc, 1993, 76(5): 294.
- [2]余明清, 范仕刚, 孙淑珍, 等.  $Al_2O_3$ 增强 $ZrO_2$ 陶瓷的制备及性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2001, (2): 7-10.
- [3]董晋湘, 薛春峰, 马英民, 等. 具有八面体结构的类沸石锆硅矿物 Umbite的合成研究[J]. 燃料化学学报, 2001, 29, 增刊: 56.
- [4]郭建维, 王乐夫, 黄仲涛, 等. 中孔杂原子分子筛Me-HMS的合成研究[J]. 精细石油化工, 2001, (4): 45-48.
- [5]季山, 李欢玲, 廖世军, 等. ZSM-11型Zr-Si分子筛的合成研究[J]. 分子催化, 2001, 15(4): 273.
- [6]贾定先, 李栋藩, 张盈珍. 硅锆层柱蒙脱石的合成及热稳定性[J]. 催

(下转第62页)

## 4 讨 论

4.1 本仪器采用X射线荧光法,X射线管被装在一个金属蔽和连锁的辐射罩内,辐射符合安全规定。

4.2 样品制备简单,不破坏样品。

4.3 与国标方法(燃灯法)相比,具有操作简便,分析速度快,结果准确等优点。燃灯法定硫有许多影响因素:如试油在测定器内能否燃烧完全,对结果影响很大,如果燃烧不完全,将使结果偏低;其次,在每个测定器内加入的碳酸钠量是否完全一致,对滴定终点判断是否正确,称取试油量是否准确,以及周围环境是否存在含硫气体干扰物等,都对测定结果产生一定影响。燃灯法的主要缺点是分析时间长,一个样品约需2—3 h。

3.4 此方法与国标法(燃灯法)的误差不大于国标方法所允许的误差范围,国标方法的误差范围为,表1—表3的数据表明所有误差均在误差范围内。可见,

此方法可完全代替燃灯法。

4.5 另外,本仪器应用范围广,X射线荧光法还可测定固体样品中的硫含量。

## 5 结束语

仪器所有操作都是通过内部微机中的软件控制,通过内置键盘输入命令。能自动锁定能量,自动分析,自动标定,自动输出光谱扫描图和数据,并有RS 232接口与计算机连接。同比另外几种分析方法,X射线荧光法能测定固体、液体样品,分析快速准确。因此,能应用于在线全自动过程分析,为工业生产提供及时、准确的数据。

### [参 考 文 献]

- [1]潘翠菽,杜桐林.石油分析[M],抚顺:抚顺石油学院,1991.
- [2]谢忠信.等.X射线光谱分析[M].北京:科学出版社,1982.
- [3]南开大学化学系.仪器分析[M].北京:人民教育出版社,1978.
- [4]刘立行.仪器分析[M].抚顺:烃加工出版社,1989.

## Determining Sulfur in the Petroleum Prouduction by X-Ray Fluorescence Spectrometry

LI Ji-kai

(Quality Analysis Center,SRCC,Shijiazhuang 050032,China)

**Abstract:**The measurement principles and analytiocal flow path and characterisitics of Lab-X<sup>3500</sup> are described. The instrument determines sulfur in the petroleum production by X-Ray fulorescence spectrometry. Photon of the special X-ray change into pulsed electric signal to determine sulfur by detector and microcomputer.The measured sulfur values are in good agreement with value obtained by standard method after calibration by liner regression.The method is fast,so it can be applied to online automatic instrument.

**Key words:**measure sulfur;X-ray fluorescence;petroleum products;proportional counter

(上接第14页)

- 化学报,1997,18(1):79.
- [7]任占春,张文胜,秦利平.有机锆交联剂OZ-1应用研究[J].油田化学,1997,14(3):274—276.
  - [8]戴彩丽,葛际江,张贵才,等.影响锆冻胶成冻因素的研究[J].油田化学,2001,18(3):228—231.
  - [9]俞康泰,朱志斌.液相法制备锆钒蓝色料的研究[J].陶瓷学报,2000,21(3):131—132.
  - [10]赵玉涛,孙国雄.Al-ZrOCl<sub>2</sub>反应体系制备ZrAl<sub>3(p)</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3(p)</sub>/Al复合材料[J].中国有色金属学报,2001,11(1):41,45.
  - [11]王桂燕,张 昱,杨 敏,等.氧化锆负载树脂处理含氟废水的研究[J].环境科学学报,2001,21(增刊):88—89,91.
  - [12]谈桂权,刘美英.锆盐涂覆—无火焰原子吸收法测定水中微量铝[J].中国公共卫生,2000,16(5):431.
  - [13]王 晖,郭云峰,左育民.二氧化锆基质高效液相色谱柱填料研究进展及应用前景[J].农业环境保护,2001,20(5):380—381.
  - [14]万剑砥,冯钰琦,胡玉玲,等.锆—铝复合氧化物固定相的制备、表征及其色谱性能考察[J].分析化学,2001,29(7):802.
  - [15]朱伟员.[J].化工新型材料,2001,29(10):37,45
  - [16]罗方承,吕文广,陈忠锡,等.氧化锆(二氧化锆)的生产及在电池中的应用前景[J].矿产与地质,2001,15(增刊):559—562.
  - [17]Hwang K, Lim Y. Chemical and Structural Changes of Hydroxyapatite Films by Using a Sol-gel Method. Surface and Coating Technology. 1999, 111: 172.
  - [18]周彩华,何 超,胡行方,等.氧化锆前驱体氧化锆溶液的制备与研究[J].玻璃与陶瓷,2001,29(4):41—44.
  - [19]黄永前,郑昌琼,胡 英,等.ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>膜的制备和结构研究[J].功能材料,2000,31(2):204.
  - [20]于 云,王晓萍,胡行方.溶胶—凝胶法制备ZrO<sub>2</sub>缓冲膜的研究[J].无机材料学报,2000,15(3):569—572.
  - [21]张华山,韩 辉,巨国贤,等.溶胶—凝胶法制备ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>功能材料的研究[J].稀有金属,2001,25(4):269.
  - [22]何 帅,陈吉华,苗鸿雁,等.氧化锆陶瓷口腔修复材料复合体的研制[J].中国美容医学,2001,10(2):92—94.
  - [23]何 帅,陈吉华,苗鸿雁,等.新型牙科氧化锆玻璃陶瓷复合材料初探[J].陶瓷工程,2001,(2):3—5,31.

## Research Progress in ZrOCl<sub>2</sub> Application

CHEN Dan-yun<sup>1</sup>, LI Ji-hong<sup>2</sup>

(1.Chemistry and Chemical Engineering College of Henan University, Kaifeng 475001, 2. Henan School of Medicine and Pharmacy, Kaifeng 475001, China)

**Abstract:**Zirconium oxychloride is the important raw material to produce Zirconium chemicals.In this paper its latest development in many ways was summerized.And its developmental prospects was introduced too.

**Key words:**zirconium oxychloride;application; progress