

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3674732号
(P3674732)

(45) 発行日 平成17年7月20日(2005.7.20)

(24) 登録日 平成17年5月13日(2005.5.13)

(51) Int.Cl.⁷C 2 2 B 34/14
C 2 2 B 3/42

F I

C 2 2 B 34/14
C 2 2 B 3/00

M

請求項の数 4 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平9-23238	(73) 特許権者	000224798
(22) 出願日	平成9年1月22日(1997.1.22)		同和鉱業株式会社
(65) 公開番号	特開平10-204554		東京都千代田区丸の内1丁目8番2号
(43) 公開日	平成10年8月4日(1998.8.4)	(74) 代理人	100076130
審査請求日	平成14年1月8日(2002.1.8)		弁理士 和田 憲治
		(74) 代理人	100129470
			弁理士 小松 高
		(74) 代理人	100101557
			弁理士 萩原 康司
		(72) 発明者	塚口 信芳
			東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同
			和鉱業株式会社内
		(72) 発明者	永田 長寿
			東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同
			和鉱業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジルコニウムおよび／またはハフニウム化合物の精製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ジルコニウムおよび／またはハフニウム化合物の精製方法において、塩素イオン濃度が150～350 g/lであるジルコニウムおよび／またはハフニウムの塩化物あるいは酸塩化物水溶液を強塩基性陰イオン交換樹脂と接触させ、前記水溶液中のFe分を前記強塩基性陰イオン交換樹脂に吸着させた後、Fe分を除去した水溶液をFe分を吸着した強塩基性陰イオン交換樹脂と分離する工程を含むことを特徴とするジルコニウムおよび／またはハフニウム化合物の精製方法。

【請求項2】

ジルコニウムおよび／またはハフニウム化合物の精製方法において、塩素イオン濃度が150～350 g/lであるジルコニウムおよび／またはハフニウムの塩化物あるいは酸塩化物水溶液を該水溶液中のFe²⁺をFe³⁺に酸化した後に強塩基性陰イオン交換樹脂と接触させ、前記水溶液中のFe分を前記強塩基性陰イオン交換樹脂に吸着させた後、Fe分を除去した水溶液をFe分を吸着した強塩基性陰イオン交換樹脂と分離する工程を含むことを特徴とするジルコニウムおよび／またはハフニウム化合物の精製方法。

【請求項3】

前記ジルコニウムおよび／またはハフニウムの塩化物あるいは酸塩化物水溶液中のジルコニウムおよび／またはハフニウムの濃度がZrO₂またはHfO₂換算で1～600 g/lであることを特徴とする請求項1または2に記載のジルコニウムおよび／またはハフニウム化合物の精製方法。

【請求項 4】

前記強塩基性陰イオン交換樹脂の架橋度が 6 ～ 14であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のジルコニウムおよび／またはハフニウム化合物の精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ジルコニウムおよび／またはハフニウムの化合物、より詳しくは塩化物あるいは酸塩化物の陰イオン交換樹脂による精製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ハフニウムはジルコニウム鉱物にとりこまれて産出し、例えばジルコニウムの主要鉱石鉱物であるジルコンには微量のハフニウムが含まれており、用途においても、原子力の分野を除くと、ジルコニウムとハフニウムとは一般に分離せずに使用されている。

【0003】

ジルコニウムとハフニウムは耐熱性、耐食性に優れ酸素、窒素などと親和力が大きいなどの特性をもっているため、ジルコンサンドの形で鉄鋼、鋳物などに使用され、近年、原子力用、セラミックスなどの分野で主として酸化ジルコニウム（ジルコニア）などの化合物として使用され、湿式法で製造されたジルコニアからはジルコニウムの種々の化合物が電子、光材料あるいはセラミックスの分野で用いられるようになった。

【0004】

さらには光学ガラスの添加剤として用いられるようになったが、光学ガラス中の不純物、特に Fe イオンに代表される遷移金属元素の量を少なくするように例えば下記のような方法が用いられている。すなわち、(1) Zr および／または Hf の塩化物あるいは酸塩化物を水溶液とし、酸性度等を調整した後、MIBK-HCNS 系で溶媒抽出する方法、(2) Zr および／または Hf の塩化物あるいは酸塩化物を水溶液とし、酸性度等を調整した後、強酸性陽イオン交換樹脂を用い陽イオン不純物を吸着、除去し精製する方法および(3) Zr および／または Hf の塩化物あるいは酸塩化物を温水または温 HCl に溶解し、再結晶法にて不純物を除去して精製する方法である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記(1)の方法は、MIBKのような有害で危険性の高い薬剤を使用するため大規模の除外設備が必要であり、Fe³⁺イオンの妨害、混入が大きいため Fe 分の分離効率が悪い等の欠点がある。

【0006】

また一般に、Zr および Hf 水溶液は pH 2 を越えると加水分解して沈殿を生じやすく、また水溶液が高濃度になるほど加水分解の傾向が強くなり pH の調整が困難になり、さらに強酸性陽イオン交換樹脂では低 pH、特に pH 1 未満では Fe 分の除去率が著しく低下し Fe 分を除去しにくくなる。このため、(2)の方法では、高濃度溶液で Fe 分の除去率を上げようとして 2 を越える pH にすると加水分解して沈殿を生じやすく工程管理が難しく、そのため精製処理時の ZrO₂ または HfO₂ 換算濃度を低くせざるを得ないので生産性が低くなる等の問題点がある。

【0007】

さらに(3)の方法については、溶質の溶解度差を大きくするために高温にまで加熱する必要があるため冷却時間が長い他、酸塩化物の固体を不純物を含む液から分離するため、大規模な除外設備や固液分離工程が必要であり、このために Zr または Hf の製造における生産性が低かった。

【0008】

したがって本発明の目的は、Zr および／または Hf 化合物の精製にあたり、有機溶剤のような有害で危険度の高い薬剤を使用することなく、大規模な設備導入を必要とせず、従来よりも簡単な装置で水溶液から Fe 分等の不純物を効率よく吸着、除去できる精製方法

10

20

30

40

50

を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者は上記目的を達成すべく鋭意研究した結果、Zrおよび／またはHfの塩化物あるいは酸塩化物の水溶液の酸性度、溶質濃度（ZrO₂ またはHfO₂ 換算濃度）および液温を調整した上、強塩基性陰イオン交換樹脂を用いることによって、溶液中のFe分を従来よりも簡易な方法で能率よく精製できることを見だし本発明に到達した。

【0010】

すなわち本発明は、第1に、ジルコニウムおよび／またはハフニウム化合物の精製方法において、塩素イオン濃度が150～350 g/lであるジルコニウムおよび／またはハフニウムの塩化物あるいは酸塩化物水溶液を強塩基性陰イオン交換樹脂と接触させ、前記水溶液中のFe分を前記強塩基性陰イオン交換樹脂に吸着させた後、Fe分を除去した水溶液をFe分を吸着した強塩基性陰イオン交換樹脂と分離する工程を含むことを特徴とするジルコニウムおよび／またはハフニウム化合物の精製方法；第2に、ジルコニウムおよび／またはハフニウム化合物の精製方法において、塩素イオン濃度が150～350 g/lであるジルコニウムおよび／またはハフニウムの塩化物あるいは酸塩化物水溶液を該水溶液中のFe²⁺をFe³⁺に酸化した後に強塩基性陰イオン交換樹脂と接触させ、前記水溶液中のFe分を前記強塩基性陰イオン交換樹脂に吸着させた後、Fe分を除去した水溶液をFe分を吸着した強塩基性陰イオン交換樹脂と分離する工程を含むことを特徴とするジルコニウムおよび／またはハフニウム化合物の精製方法；第3に、前記ジルコニウムおよび／またはハフニウムの塩化物あるいは酸塩化物水溶液中のジルコニウムおよび／またはハフニウムの濃度がZrO₂またはHfO₂換算で1～600 g/lであることを特徴とする上記第1または第2に記載のジルコニウムおよび／またはハフニウム化合物の精製方法；第4に、前記強塩基性陰イオン交換樹脂の架橋度が6～14であることを特徴とする上記第1～第3のいずれか1項に記載のジルコニウムおよび／またはハフニウム化合物の精製方法を提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明は次のような知見に基づいてなされたものである。ZrおよびHfの塩化物あるいは酸塩化物の比較的濃厚な水溶液はそれらの加水分解により強酸性となり、またCl⁻濃度がかかなり高いので水溶液中のFe³⁺をはじめとする不純物のいくつかはクロロ陰イオン錯体を形成する傾向が強い。このクロロ陰イオン錯体はCl形に調製した強塩基性陰イオン交換樹脂に極めて吸着されやすい一方で、ZrおよびHfはこの液性ではクロロ陰イオン錯体の形成が抑えられ、陰イオン交換樹脂に吸着し難い。本発明者はこのことに注目して、Zrおよび／またはHfの新しい精製方法を開発したのである。

【0012】

イオン交換樹脂の使用に際しては、イオン交換樹脂をカラムに充填し、通液処理することによってバッチ処理よりも吸着効率が上がることからカラム法による精製法を試みたがバッチ処理法でも適用できる。強塩基性陰イオン交換樹脂としてはいくつかのタイプのものが使用できるが、ゲル型のスチレン形イオン交換樹脂が好適に使用できる。

【0013】

精製に関しては、Zrおよび／またはHfの塩化物あるいは酸塩化物の水溶液のCl⁻濃度、pH、ZrO₂ またはHfO₂ 換算濃度、液温、SVの効果について検討した。イオン交換樹脂はCl形に調製したものを使用したが、Cl形でないイオン交換樹脂は既知の方法でCl形に調整することができる。不純物としてはFe以外にもCd、Zn、Ga、Sn、Sb、Hg、白金族元素などのような上記液性でクロロ陰イオン錯体を形成しやすい希土類元素以外の元素の除去についても適用できることが判明している。

【0014】

Cl⁻濃度に関しては、濃度が高くなるにつれてFe除去率が向上するが塩の溶解度付近では溶解操作が困難になるためCl⁻濃度は好ましくは50～400 g/l、より好まし

10

20

30

40

50

くは150～350 g/lである。Cl⁻濃度の調整にはZrまたはHf塩化物あるいは酸塩化物によりもちこみ塩化物イオンの他に、用途に応じて塩酸や塩化アンモニウムのような塩を用いることができる。

【0015】

酸性度に関しては、pHの上昇と共にFe除去率は低下し、pH2を越えると沈殿を生じやすくなるため好ましくはpH2以下、より好ましくはpH1以下がよい。

【0016】

ZrO₂ またはHfO₂ 換算濃度に関しては、Fe除去率にはそれ程影響を与えないが、濃度が高くなるにつれて塩の溶解度付近では溶解操作が困難になるため、生産性を考慮して工程、操作に負荷がかからない濃度、好ましくは1～600 g/l、より好ましくは100～450 g/lがよい。

10

【0017】

液温に関しては、特に制限はなく通常水溶液が液体である範囲であればよいが、液温の上昇と共にFe除去率は著しく向上するため高いほうがよい。しかし温度の上昇が揮発性のHClの発生を促進するため、また装置素材がごく僅かに制限されるため、またイオン交換樹脂が損傷を受けやすくなるため0℃～95℃、より好ましくは20℃～50℃がよい。

【0018】

SVに関しては、SVが低い程Fe除去率は高くなるが、流速が遅いと生産性が低下するので好ましくは1～60である。

20

【0019】

イオン交換樹脂の架橋度は、2～20で使用できるが、低架橋度では液処理時の樹脂の体積変化が大きいため破損しやすく、高架橋度では不純物の吸着速度が低下するため、架橋度は6～14が好ましい。

【0020】

Feなどを吸着したイオン交換樹脂は既知の方法に従い適当な濃度の希塩酸で洗浄することによって容易に再生でき、Fe²⁺が多い液についてはイオン交換樹脂で処理する前に既知の方法でFe³⁺に酸化することによって本法を適用できる。

【0021】

【実施例1】

30

多孔板付のガラス製カラム（内径10 mm、長さ400 mm）に三菱化学製DIAION SA10A（ゲル型スチレン系強塩基性陰イオン交換樹脂、架橋度8、Cl形）を15 ml 充填し、上部に脱脂綿をつめた。

【0022】

このカラムの上部から、Cl⁻濃度194 g/l、pH0以下、ZrO₂ 換算濃度301 g/l、HfO₂ 換算濃度5 g/l、Fe分濃度5.2 mg/l、液温25℃に調整したZrおよびHfの酸塩化物の水溶液120 mlをSV2.5で通液することによってFe分の94%を除去できた。

【0023】

【実施例2】

40

実施例1と同様なカラムにDIAION SA10Aを10 ml 充填し、上部に脱脂綿をつめた。このカラムの上部からCl⁻濃度191 g/l、pH0以下、ZrO₂ 換算濃度289 g/l、HfO₂ 換算濃度5 g/l、Fe分濃度5.2 mg/l、液温80℃に調整したZrおよびHfの酸塩化物の水溶液500 mlをSV60で通液することによってFe分の81%を除去できた。

【0024】

【比較例】

ガラス製ビーカー（1000 ml）中でZrの酸塩化物200 gとHfの酸塩化物1 gを濃塩酸600 mlに加え、ホットプレート上で90℃まで加熱し溶解させFe分濃度4.6 mg/lの溶液を得た。溶解後加熱をやめ20分間静置し、不溶性物質を沈降させ、上

50

澄み液をとりわけた。その後室温まで放冷し再結晶させた。析出した結晶を濾過し、母液分離した。得られた結晶を水300mlに溶解した。この水溶液中のFe分を分析したところFe分の72.0%が除去されていることがわかった。

【0025】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の方法によればZrおよび／またはHfの塩化物あるいは酸塩化物の水溶液を、Zrおよび／またはHfを高濃度にかつ、特定の酸性度、塩素イオン濃度および液温にそれぞれ調整した上、強塩基性イオン交換樹脂を用いて処理するので、有機溶剤のような有害で危険性の高い薬剤を使用することなく、大規模な設備導入を必要とせず、しかも一連の工程が水溶液の状態で単独化されておりFe分の吸着、除去が容易かつ高効率で行えるため、ZrまたはHf化合物の精製における生産性が高い。

フロントページの続き

審査官 近野 光知

- (56)参考文献 特開平02-014821 (JP, A)
特公昭56-045983 (JP, B1)
特開平03-028102 (JP, A)
特公昭28-001564 (JP, B1)
特開平03-060431 (JP, A)
特開平04-108588 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C22B 1/00~61/00
C01G 25/00~27/06