

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5118970号
(P5118970)

(45) 発行日 平成25年1月16日(2013.1.16)

(24) 登録日 平成24年10月26日(2012.10.26)

(51) Int. Cl.		F I	
C 2 2 B	34/10	(2006.01)	C 2 2 B 34/10
C O 1 G	25/00	(2006.01)	C O 1 G 25/00
B O 1 J	41/12	(2006.01)	B O 1 J 41/12
B O 1 J	49/00	(2006.01)	B O 1 J 49/00
C O 2 F	1/42	(2006.01)	C O 2 F 1/42
			Z
			G
			B
請求項の数 14 (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2007-536210 (P2007-536210)
 (86) (22) 出願日 平成17年10月7日(2005.10.7)
 (65) 公表番号 特表2008-516086 (P2008-516086A)
 (43) 公表日 平成20年5月15日(2008.5.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2005/002481
 (87) 国際公開番号 W02006/040458
 (87) 国際公開日 平成18年4月20日(2006.4.20)
 審査請求日 平成20年10月7日(2008.10.7)
 (31) 優先権主張番号 0410714
 (32) 優先日 平成16年10月11日(2004.10.11)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 506121113
 コンパニー ウーロペアンヌ デュ ジル
 コニアン セズ
 フランス エフ-92400 クールベヴ
 オワ プラース ド ラ クーポール 1
 トゥール アレヴァ
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 禎男
 (74) 代理人 100084009
 弁理士 小川 信夫
 (74) 代理人 100084663
 弁理士 箱田 篤
 (74) 代理人 100093300
 弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジルコニウム及びハフニウムの分離方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Zr+Hf に対して3質量%以下のHfを含有するZrCl₄及びHfCl₄の混合物においてハフニウムからジルコニウムを分離するための方法であって、以下の工程:

- (1) 強無機酸水溶液にZrCl₄及びHfCl₄の混合物を溶解してZrCl₄及びHfCl₄を加水分解し、1リットル当たり7~12モルの酸を有する酸性水溶液とジルコニウムイオンを形成する工程;
 - (2) 工程(1)で得られた溶液をアニオン交換樹脂に通し、ジルコニウムを該樹脂に結合させる工程;
 - (3) 1リットル当たり7~12モルの酸を有し、且つ工程(1)で形成された供給溶液よりも多い又は実質的に同一な1リットル当たりの酸モル数を有する第二の強無機酸水溶液により該樹脂を洗浄し、該樹脂に結合されなかったジルコニウムを溶出する工程;
 - (4) 水溶液を該樹脂に通し、該樹脂に固定されているジルコニウム化合物を遊離させ、及びジルコニウム濃縮フラクションを回収する工程、
- を含む、方法。

【請求項 2】

工程(2)において、樹脂が、1リットル当たり7~12モルの酸を有する強無機酸溶液で予め調整されている、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

強無機酸が、HCl及びH₂SO₄から選択される、請求項1又は2記載の方法。

【請求項 4】

強無機酸がHClである、請求項3記載の方法。

【請求項5】

酸性水溶液が、1リットル当たり7.5~9.5モルの酸を含有する、請求項1~4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

アニオン交換樹脂が、アミン基、アンモニウム基又はアジン基を有する、請求項1~5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

工程(5)において、樹脂が、1リットル当たり0~7モルの酸を含有する水溶液で洗浄され、この濃度が以前に用いられた工程(1)の無機酸溶液の濃度よりも低い、請求項1~6のいずれか1項に記載の方法。

10

【請求項8】

水溶液が水である、請求項7記載の方法。

【請求項9】

酸濃度を減少させた少なくとも2種の水溶液を連続して用いる、請求項7記載の方法。

【請求項10】

水が最終段階で用いられる、請求項9記載の方法。

【請求項11】

工程(4)において、樹脂を、1リットル当たり7~12モルの酸を有し、且つ工程(1)で形成された溶液と実質的に同一か又はそれより多くの1リットル当たりの酸モル数を有する強無機酸溶液ですすぐ、請求項1~10のいずれか1項に記載の方法。

20

【請求項12】

工程(4)において、樹脂の液体内容物を除去し、及び、場合によって、該樹脂を1リットル当たり7~12モルの酸を有し、且つ工程(1)で形成された溶液と実質的に同一か又はそれより多くの1リットル当たりの酸モル数を有する強無機酸溶液ですすぐ、請求項1~10のいずれか1項に記載の方法。

【請求項13】

ハフニウム濃縮フラクションを工程(3)で回収する、請求項1~12のいずれか1項に記載の方法。

【請求項14】

ハフニウム濃縮フラクションを工程(2)と(3)の間で溶出する工程を更に含む、請求項1~12のいずれか1項に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、ハフニウム及びジルコニウムを含有する混合物に含まれるジルコニウムを分離及び精製するための方法に関する。さらに、これらの混合物に含まれるハフニウムを分離及び精製するための方法にも関する。

【0002】

鉱物のジルコンは、主成分としてジルコニウム、及びハフニウム(一般的には1~3質量%)を含有する。原子力産業に使用するためには、該鉱物のカルボクロリネーション(carbochlorination)の後に、ジルコニウムを処理してできる限りのハフニウムを除去しなければならず、従ってこれはジルコニウム精製プロセスの残留フラクションに現れる。種々の技術が開発されている。これらは、フッ化カリウム及びフッ化ジルコニウムの複数回の結晶化、液相-液相抽出方法、及び融解塩における抽出蒸留を含んでいる。時折、ハフニウムはジルコニウム精製の副生成物からも回収される。現在のところ、ハフニウムの回収及び精製のための真に効率的な方法は存在しない。

40

【0003】

現在用いられているジルコニウム及びハフニウムを分離するための方法に、欠点を含まないものはない。例えば、従来の液相-液相抽出方法は、MIBK及びNH₄SCNタイプの有機溶

50

媒を用いる。最初のカルボクロリネーション工程から生じるハフニウム化(hafniated)された四塩化ジルコニウムを加水分解する;これはZr及びHfのオキシ塩化物を生じ、続いてMIBK(メチルイソブチルケトン)及びNH₄SCN(チオシアン酸アンモニウム)を加えた後に多数のカラムで分離する。続いて、該オキシ塩化物を、例えばアンモニアによって水酸化物形態で沈殿させ、続いて焼成してジルコニウム、ZrO₂(及びHfO₂)を製造する。これらの酸化物を再びカルボクロリネーションして、四塩化ジルコニウム、ZrCl₄(及びHfCl₄)を製造する。これらの液相-液相方法は、高温炉での処理を必要とするガス状の流出物を含む流出物、及び人間や環境に危険な物質を含有する液体流出物を大量に生成する。特に、MIBK溶媒は、揮発性であり且つ高度に爆発性である。

【0004】

現在のところジルコニウムの精製に用いられている最も効率的な方法の一つとして、融解塩分離方法、又は融解塩における抽出蒸留方法が公知である(仏国特許第2250707号明細書及び仏国特許第2629360号明細書)。この方法は多数のプレートを用意する蒸留カラムを用い、各プレートは融解塩層を保持する。鉱物ジルコンのカルボクロリネーションによって製造されるZrCl₄及びHfCl₄の混合物は、ガス状態でカラムに導入される。ZrCl₄フラクションはカラムの下部における溶媒相で回収され、残留HfCl₄濃縮フラクションは気相でカラムの頂部に運ばれる。このように、この残留フラクションは、例えば、約70%のZrCl₄及び約30%のHfCl₄を含有し得る。この原理に従って運転する工業用プラントは、整備されてこの残留フラクションを再処理し且つハフニウムを回収することができるようになるが、該プラントの非連続的な運転を必要とする。

最終的に、大量の非常に純粋なハフニウムの精製方法に関する要求が、ハフニウムの純度を増加させるある種の産業の需要によって強調されている。

【0005】

従って、本発明の一つの目的は、ジルコニウム及びハフニウムの混合物からジルコニウムを連続的且つ効率的に分離及び精製するための新規な工業的方法を提案することである。

本発明の別の目的は、ハフニウム及びジルコニウムの両方を連続的且つ効率的に分離及び精製するための工業的方法を提案することである。

本発明の別の目的は、鉱物ジルコンのカルボクロリネーション及び金属Hf及びZrの製造の本技術と適合性のあるこの種の方法であって、鉱物ジルコンから出発する分離及び精製システムに統合することのできる方法を提案することである。

本発明の別の目的は、従来の液相-液相抽出方法より、さらに環境に優しく且つ使用者にとって危険性の少ない方法を提案することである。

【0006】

これらの目的は、その他のものと共に、本発明に従い、Hf+Zr(% Hf/Hf+Zr)に対して3質量%以下のHfを含有するZrCl₄及びHfCl₄の混合物において、ハフニウムからジルコニウムを分離するための方法を用いて達成される。該方法は、以下の工程を含む:

(1) 強無機酸水溶液においてZrCl₄及びHfCl₄の混合物を加水分解し、1リットル当たり7~12モルの酸を有する酸性水溶液を形成する工程;

(2) 工程(1)で得られた溶液をアニオン交換樹脂に通す工程;

(3) 場合によって、しかし好ましくは、該酸性水溶液のハフニウム濃縮フラクションを溶出する工程;

(4) Zr及びHfを含有する該酸性溶液を該樹脂から除去する工程;及び続いて

(5) 水溶液を該樹脂に通し、該樹脂に固定されているジルコニウム化合物を遊離させ、及びジルコニウム濃縮フラクションを回収する工程。

【0007】

本記載及び請求項において、動詞の“含む”から派生される“含み”、“含んでいる”などの用語は、米国の法律下で通常帰する意味を有すること;これらの用語は、他の特徴が加えられ得ることを意味すること;これらは、“含有する”、“含有している”などと同一意味を有することに注意すべきである。

【0008】

該方法は、鉱物ジルコンのカルボクロリネーションによって形成される $ZrCl_4$ 及び $HfCl_4$ の混合物に適用される。そのような混合物は、一般的に1~3質量%のHf/Hf+Zrを含む。

好ましくは、工程(1)で用いられる $ZrCl_4$ 及び $HfCl_4$ の混合物が、固形物形状であり、特に粉末形状である。

好ましい特徴では、工程(2)で用いられる樹脂が、1リットル当たり7~12モルの酸を有する強無機酸水溶液で浸漬(調整又は前調整)されている。好ましい手順は、工程(1)と同じ酸を含み且つこの工程で得られた溶液と類似又は同一の酸濃度を有する溶液で該樹脂を調整することからなる。

【0009】

理論的に確定されている訳ではないが、工程(1)で得られる供給溶液として公知の溶液は、アニオン形態のジルコニウム化合物、及び一般的には非イオン形態のハフニウム化合物を含有すること、及び、該樹脂の通過中に、主にジルコニウムに基づくアニオンが、該樹脂の基の一定の割合がジルコニウムに基づくイオンによって飽和されるまで該樹脂を出る溶出液が主にハフニウム化合物を含有している限りにおいて、イオン交換プロセスにより樹脂によって保持されることが考えられる。

【0010】

特に有利な特徴では、工程(3)において、供給溶液が、ハフニウムリッチな溶出液を製造するような方法で通過し、回収される。

ハフニウムの純度又は濃度は、カラムの高さ及び供給溶液の流速に依存する。これは、収集の瞬間によって変化し得る。例えば、金属ハフニウムに対して100モルppm以下、50モルppm以下、又は30モルppm以下の金属ジルコニウム含有量を得ることができ、例えば金属Hfに対して約20モルppmの金属Zr含有量を得ることができる。

【0011】

このハフニウムリッチなフラクションの溶出相を、精製プロセス中にモニターすることができ、この場合の溶出液サンプルは、ジルコニウム及び/又はハフニウム化合物のそれらの含有量を制御しながら採取される。該溶出液は、例えば、ICP-AES(誘導結合プラズマ-原子発光分析)によって分析し、該フラクションにおけるハフニウム又はジルコニウムの純度を測定することができ、これは特に必要に応じてフラクションを選択することを可能にする。さらなる情報は詳細な記載で与えられる。標準化された操作手順を提供することもできる。

【0012】

ある程度の樹脂基の飽和が達成されると、該樹脂を離れる溶出液は供給溶液と全体として一致する傾向にある。

工程(4)では、樹脂を洗浄して、樹脂に結合することなくその隙間に存在しているジルコニウム及びハフニウムを除去する。

この工程(4)のための第一の実施態様では、樹脂の液体内容物が、例えば重力によって、又は空気又はガス(例えば窒素)でフラッシングすることによって除去される。

【0013】

この工程(4)のための第二の実施態様では、すすぎに使った溶液を樹脂に循環させる;これは、イオン相互作用によって樹脂に結合されているジルコニウム化合物を遊離させないという特徴を有する。好ましくは、1リットル当たり7~12モルを有し、且つ工程(1)で形成された供給溶液よりも多い又は実質的に同一な1リットル当たりの酸モル数を有する強無機酸溶液を用いる。“実質的に同一”という用語は、酸濃度を工程(1)に対して、場合によってはより低い値まで変化させることができ、一方でイオン相互作用によって樹脂に結合されているジルコニウム化合物の実質的な遊離を起こさないような限度の範囲内のままであることを意味する。好ましくは、工程(1)と同じ酸(例えばHCl)を用いる。同一の酸濃度を用いるのも好ましい。

【0014】

工程(4)のための第三の実施態様では、樹脂を上記のようにすすいだ後に、例えば重力

10

20

30

40

50

によって又はフラッシングすることによって最初に空にしておく。

好ましい特徴では、工程(4)が、ハフニウムリッチなフラクション又は最終的なハフニウムリッチなフラクションの回収の直後に行われる。上記のような溶出液の分析によって溶出相をモニターすることにより、ジルコニウム及びハフニウムの混合物の供給を続ける必要がなくなる瞬間を決定することができる。

工程(4)から生じる溶液は、供給溶液を加えながら工程(1)にリサイクルすることができるが、必要な調整をして工程(1)で述べた酸性度を保持する。

【0015】

ハフニウムの回収が必要でないときは、工程(3)を省略し、工程(4)をZrによる樹脂の十分な飽和濃度が達成されたらすぐに開始することができる。

工程(4)の後、工程(5)では、樹脂を水又は同等の水溶液で洗浄し、イオン相互作用によって樹脂に結合されているジルコニウム化合物を遊離させ、及びジルコニウムリッチであるか又は精製ジルコニウムを含有する水溶液を回収する。

“同等の水溶液”という用語は、ジルコニウム化合物を遊離させることのできる水溶液を意味し、例えば、前工程で用いられた溶液以下の強度、例えば1リットル当たり0~7モル、さらに特に0~6モルの酸を有し、以前に用いられた溶液の濃度以下に選択される酸性溶液である。

【0016】

この工程(5)のための特別な実施態様では、減少する酸濃度を有する水溶液によって、徐々に遊離される。水が、好ましくは該プロセスの終わりに用いられる。例えば、少なくとも最初の遊離を、好適な酸性水溶液(例えば1リットル当たり0.1~7モル、又は特に0.1~6モルのHCl)を用いて行い、続いて水で最終的な遊離を行う。

遊離溶液は、樹脂に固定されている金属化合物の遊離を引き起こし、それによってこの工程はジルコニウムリッチであるか又は精製ジルコニウムを含有する1種以上のフラクションを回収することができる。従って、例えば、Zr+Hfに対して500、100、80、50又は20質量ppm以下の金属Hf含有量を有する1種以上のフラクションを回収することができる。

【0017】

別の特徴では、ジルコニウムリッチなフラクションを、少なくとももう一度、そのままか、又は上記の供給溶液を加えて工程(1)~(5)の手順に付す。好ましくは、前記フラクションが、1リットル当たり7~12モルの酸を有する酸性溶液を製造するような方法で処理される。

異なる工程で用いられる強無機酸は、水に対して-12~4の範囲のpKaを有するものとして定義される。好ましくは、HCl及びH₂SO₄から選択される。好ましい実施態様では、工程(1)で形成される酸性溶液及び他の工程で用いられる酸性溶液が、1リットル当たり7.5~9.5モルの酸を含有する。好ましくは、異なる工程で用いられる酸性溶液が、類似又は同一である。本発明の好ましい実施態様では、HCl水溶液が全ての工程で用いられ、特に1リットル当たり7.5~9.5モルの酸を含有する溶液が用いられる。

【0018】

用いられる樹脂は、該方法が適用されるときに用いられる酸性溶液に耐性のある固相を有する。カチオン性官能基を有する任意の通常の有機樹脂を用いるのが都合がよく、その対イオン(アニオン)を、本発明の酸性供給溶液に存在するジルコニウムのアニオン性化合物と交換することができる。これらの基は、有利にはアミン基、アンモニウム基及び/又はアジン基である。

【0019】

有機樹脂は、強アニオン性又は弱アニオン性の樹脂にすることができる。それらの官能基は、好ましくは以下のもので表されるか、又は以下のものを含む：

-第一級、第二級又は第三級アミン、H以外の置換基は、好ましくは、直鎖又は分枝のC₁~C₆アルキル、フェニル又は上記のアルキルを有するアルキルフェニル、直鎖又は分枝のC₁~C₆ヒドロキシアルキル、及び組み合わせから選択される；好ましい実施態様では、H以外の置換基がアルキルである；

10

20

30

40

50

-置換基が直鎖、分枝又は環状の $C_1 \sim C_6$ アルキル、フェニル、上記のアルキルを有するアルキルフェニル、直鎖又は分枝の $C_1 \sim C_6$ ヒドロキシアルキル、及び組み合わせから選択され得る第四級アンモニウム;好ましい実施態様では、該置換基がアルキルである;

-アジン:窒素性ヘテロ環式化合物、例えばピリジン、1,2-ジアザベンゼン(又はピリダジン)、1,3-ジアザベンゼン(又はピリミジン)及び1,4-ジアザベンゼン(又はピラジン)、1,2,3-トリアザベンゼン(又は1,2,3-トリアジン)、1,2,4-トリアザベンゼン(又は1,2,4-トリアジン)、1,3,5-トリアザベンゼン(又は1,3,5-トリアジン)、及び直鎖又は分枝の $C_1 \sim C_6$ アルキル基による窒素の置換によって得られる対応する第四級アンモニウム類似物。

【0020】

好ましくは、その対イオンが酸性溶液に用いられる酸と同じ性質である樹脂を用いる。HClでは、好ましくはこれらの樹脂を塩化物形態で用いる(対イオン Cl^-)。硫酸では、好ましくはこれらの樹脂を硫酸塩形態で用いる(対イオン SO_4^{2-})。

10

【0021】

第一の実施態様では、固相が、特別な形態の樹脂、例えば一般的には $30 \sim 800 \mu m$ の範囲の適切な平均粒子サイズ又は平均直径を有するおおよそ球状のビーズ形態の樹脂からなる。当業者は、固相を形成するためのポリマー又はコポリマー、その架橋度及び粒子サイズを選択するのに困難を有さない。実施例で用いた樹脂は、 $100 \sim 700 \mu m$ 、好ましくは $200 \sim 600 \mu m$ の範囲の平均粒子サイズが非常に好適であることが示された。

用いることのできるポリマー及びコポリマーは、スチレン、アクリレート及びメタクリレートに基づくものを含む。従って、本発明では、ポリスチレン、ポリアクリレート、及びポリメタクリレートタイプの樹脂、及びポリアクリレート/ポリメタクリレートコポリマーを用いることができる。ポリスチレン系樹脂が好ましい選択肢である。

20

【0022】

第二の実施態様では、樹脂が、有機樹脂について記載されたものと類似の官能基、特にアミン、第四級アンモニウム及びアジン(上記参照)によって官能性化されている鉱物粒子を有する。そのような樹脂を構成する鉱物粒子は、例えばシリカ、ゼオライト、アルミノシリケートの粒子、及びこれらの混合物である。

第三の実施態様では、樹脂が、上記の官能性化有機ポリマー又はコポリマーによってコーティングされている鉱物粒子(例えば、シリカ、ゼオライト、アルミノシリケート、及びこれらの混合物)か、又は表面上に該ポリマー又はコポリマーを有する鉱物粒子(例えば、シリカ、ゼオライト、アルミノシリケート、及びこれらの混合物)を有する。

30

湿った樹脂の1mL当たりのミリ当量で表される金属イオンを固定するための樹脂の容量は、好ましくは0.5よりも多く、さらに好ましくは1以上である。

【0023】

本発明の方法は、複雑なプラントを必要としない。従って、用いられる樹脂の容積に好適な容積を有するカラム又は任意の容器(以下では“カラム又は類似物”と称する)で本方法を行うことができ、この容積は、処理される溶液にそれ自体で好適であり、ジルコニウム及び必要に応じてハフニウムを、同じカラム又は類似物を使用して精製することができる。

一つの運転パラメーターは、カラム又は類似物における酸性溶液の流速である。流速は、必要とされるイオン交換を起こさせるのに速すぎてはいけない。しかし、該方法は、該方法を好適な速度で適用できることを保証するのに十分でなければならず、必要に応じて樹脂がハフニウム化合物で飽和されるとすぐに、工程(3)の溶出液におけるハフニウムの急速濃縮を促進させなければならない。従って、このパラメーターは、例えばICP-AESによる溶出液の単純な慣例の試験及び分析によって容易に決定することができる。標準化方法を提供することもできる。

40

【0024】

本記載では、容積の概念は、用いられる樹脂の容積に関する。従って、“2倍の容積の溶液”という表現が用いられる場合、これは、用いる樹脂の2倍の容積を示す容積の溶液を用いることを意味する。

50

工程(5)において水及び/又は弱酸溶液ですすいだ後に、樹脂を再利用することができる。好ましい実施態様では、樹脂を酸性溶液で回復させ、水又は同等の水溶液を除去し、及び樹脂をさらなる分離及び精製サイクルのための最適な条件に至らすことができる。

この回復の前に、水又は同等の水溶液を、重力(排水)によって又は空気又はガスでフラッシングすることによって、予め除去することができる。

【0025】

工程(2)において樹脂の調整を省くことができるが、これは好ましくはない。この場合、樹脂を再利用する前に、工程(5)から生じる水又は同等の水溶液を、場合により重力(排水)によって、又は空気又はガスでフラッシングすることによって除去することができる。

10

本発明の方法は、イオン交換及び遊離及び/又は洗浄が、アルカリ性媒体を用いることなく行われることを特徴とする。該方法は、樹脂が酸性からアルカリ性へのpH変化に曝されないため、樹脂の保全及び保存に有利であることが証明された。

【0026】

本発明の方法の運転条件では、温度は重要なパラメーターではなく、従って、有利には0~40、好ましくは15~25の範囲の温度で運転することができる。

本発明の別の利点は、該方法が、水中で自然に見出されるイオン(アルカリ及びアルカリ土類イオン)の存在に鋭敏でないことである。

【0027】

工業用のジルコニウム精製プラントにおいて、好ましい実施態様では、多数のカラム又は類似物が設置され、及び平行に配置され、且つ常に使用の準備ができていて、調整されている又は回復されているカラム又は類似物があり、工程(1)から生じる処理されるべき溶液を受け入れる準備ができていて、順々に供給される。従って、鉱物ジルコンの最初のカルボクロリネーションから生じる溶液の連続精製を行うことができる。ジルコニウム及び/又はハフニウムの精製、洗浄、例えば酸性溶液によるすすぎ、水溶液による遊離、及び樹脂の回復操作は、上記のように行われる。

20

【0028】

プラントは重力によって運転することができるが、溶液をカラム又は類似物に強制的に押し通すのが好ましく、さらに好ましくはカラム又は類似物の下から供給して、該溶液を底部から頂部に循環させる。

30

該方法は、より小規模の設備、すなわち1つ以上のカラム又は類似物及び注入及び/又は抽出ポンプを必要とする。

樹脂の容積、カラム又は類似物の寸法、樹脂粒子のサイズ、それらの性質及び溶液の流速は、当業者が処理されるべき金属の量に応じてプラントを最適化することのできる運転パラメーターである。

【0029】

得られる純粋なジルコニウム又はハフニウム化合物は、オキシ塩化物、 $ZrOCl_2$ 及び $HfOCl_2$ の形態である。これらのオキシ塩化物から金属ジルコニウム又は金属ハフニウムを製造するための方法が存在し、当業者に公知である。それによって、該オキシ塩化物は、水酸化物($Zr(OH)_4$ 又は $Hf(OH)_4$)に転化され、 ZrO_2 及び HfO_2 に脱水され、続いてカルボクロリネート(carbochlorinate)され、及びクローラ方法によって還元されて、金属Zr及びHfを回収することができる(Nouveau Traite de Chimie Minerale, Paul Pascal, Vol. IX, pp. 254-269)。別の方法では、オキシ塩化物溶液をエバポレートし、続いてカルボクロリネートし、及び該金属に還元する。

40

【0030】

ここで、本発明を、例証する目的によって提供され且つ制限する意図のない以下に記載される実施例及び実施態様を用いて、より十分に記載する。

【0031】

1.1. 用いられる製品

1.1.1. ジルコニウム及びハフニウムの原料

50

ジルコニウム/ハフニウムの分離研究は、97.5/2.5の質量比を有する四塩化ジルコニウム及び四塩化ハフニウム(鉱物ジルコンのカルボクロリネーションの後に得られる)を用いて行った。

【 0 0 3 2 】

1.1.2. 樹脂

ジルコニウム及びハフニウムの固相-液相抽出に用いられる樹脂は、第四級アンモニウムタイプの樹脂及びアジンである：

*Dowex(登録商標)1×8樹脂は、スチレン-DVBマトリックス上にトリメチル化アンモニウムクロライドがグラフトされており、乾燥樹脂は3.5meq/gの官能性率を有する。Dowex(登録商標)1×8樹脂は、Aldrichから得られる。粒子サイズ:150~300 μm。

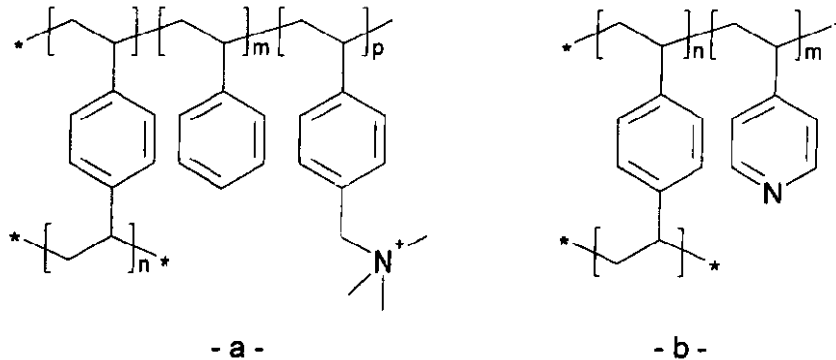
*Reillex™ HPQ樹脂は、N-メチルポリ(4-ビニルピリジン)である。その最大容量は、乾燥樹脂で4meq/gである。その水分含有量は、67~75%である。粒子サイズ:250~595 μm。

用いられる樹脂の構造：

a-Dowex(登録商標)1×8樹脂、

b-Reillex™ HPQ、

【化1】



【 0 0 3 3 】

1.1.3. 溶媒

塩酸水溶液、37質量%

1.2 ICP-AES分析

水相をICP-AES(誘導結合プラズマ-原子発光分析)によって分析した。測定は、Spectroによって製造されているSpectro D分光光度計で行った。ジルコニウムは339.198nmの波長で測定し、ハフニウムは282.022nmで測定した。これらの測定値の不確定度は±0.2mg/Lであった。

【 0 0 3 4 】

1.3. 固相-液相抽出に用いられる定数の定義

Ci:最初の金属濃度(mg/L)

Cf:最後の金属濃度(mg/L)

Vol_{aq}:樹脂と接触している水相の容積

m:樹脂の質量

E:抽出率(%)

D:分配係数(mL/g)

D(Zr):ジルコニウムの分配係数(mL/g)

D(Hf):ハフニウムの分配係数(mL/g)

抽出率は以下の式によって定義される：

$$E = [(C_i - C_f) / C_i] \times 100$$

【 0 0 3 5 】

用いた錯化剤のジルコニウム及びハフニウムに対する抽出率は、分配係数を比較することによって評価される。この定数は、抽出前後の水相の測定によって実験的に決定される。

10

20

30

40

50

$$D = [(C_i - C_f) / C_f] \times [Vol_{aq} / m]$$

ハフニウムに対するジルコニウムの選択率 $S(Zr/Hf)$ は、分配係数 $D(Zr)$ 及び $D(Hf)$ の比で定義される。

$$S(Zr/Hf) = D(Zr) / D(Hf)$$

【 0 0 3 6 】

1.4. 実験

1.4.1. 水相の調製

3500 ~ 4000mg/Lのジルコニウム水溶液を、電磁攪拌によって調製し、四塩化ジルコニウム及び四塩化ハフニウムの粉末(97.5/2.5質量%の比)を、濃度が0 ~ 12モル/Lで変化する塩酸溶液に溶解させた。

10

1.4.2. 手順

ジルコニウム及びハフニウムを、樹脂による固相-液相抽出によって分離させる。フラスコをVibramax 100水平力学的攪拌機(Bioblock Scientific製)で10分間攪拌する。実験は周囲温度で行う。続いて、水相をICP-AESによって測定する。ジルコニウム及びハフニウムの抽出率及び分配係数を決定することができる。再抽出は蒸留水で行う。ICP-AESによるこの水相の測定値を用い、Zr及びHfの再抽出率を計算する。続いて、水相を抽出剤(樹脂)と共に攪拌して抽出を行う。HCl濃度は、フェノールフタレインの存在下における0.5モル/Lのソーダによる水相の酸性-塩基性測定によって、全ての溶液でモニターする。

【 0 0 3 7 】

1.4.3. 結果

HCl濃度の関数としての(97.5/2.5)混合物からのZr/Hfの抽出実験は、Reillex HPQ及びDowex 1×8樹脂を用いて行った。

20

【 0 0 3 8 】

表1: Dowex(登録商標)1×8樹脂によるZr/Hf分離におけるHCl濃度の効果:[Zr]=3500 ~ 4000mg/L;Dowex(登録商標)1×8樹脂:m=1g;vol_{aq}=10mL;攪拌=10分;周囲温度。

[HCl] モル/L	抽出 Zr (%)	抽出 Hf (%)	D(Zr) (mL/g)	D(Hf) (mL/g)	S(Zr/Hf)
H ₂ O	0	0	0	0	ND
5	1.6	2.1	0.2	0.2	ND
8.5	6.2	2.1	0.6	0.2	3
9.5	25.8	5.3	3.5	0.6	5.8
12	35.6	21.7	5.5	2.8	2

30

40

ND: 抽出率が低すぎたために測定されなかった値。

【 0 0 3 9 】

表2: ReillexTM HPQ樹脂によるZr/Hf分離におけるHCl濃度の効果:[Zr]=3500 ~ 4000mg/L;樹脂:ReillexTM HPQ:m=1g;vol_{aq}=10mL;攪拌=10分;周囲温度。

[HCl] モル/L	抽出 Zr (%)	抽出 Hf (%)	D (Zr) (mL/g)	D (Hf) (mL/g)	S (Zr/Hf)
H ₂ O	2.9	1.9	0.3	0.2	ND
7	8.9	1.1	0.9	0.1	9
8.5	57.2	11.6	13.2	1.3	10.1
9.5	91.5	66.3	107.6	19.7	5.5

ND: 抽出率が低すぎたために測定されなかった値。

【 0 0 4 0 】

10

1.5. 本発明の原理に従って運転するプラントの記載

鉱物ジルコンの最初のカルボクロリネーションから生じる97.5/2.5の比の四塩化ジルコニウム及び四塩化ハフニウムの混合物を、9.5Nの塩酸に溶解させた(この濃度は、分配係数Dを用いて決定される選択率S及び抽出容量の間の良好な中間的な値である)。この溶液を、HClで前調整されている本発明の樹脂を含有するカラムに導入する。ハフニウムは樹脂に保持されず、従ってカラム出口で回収される(工程1)。樹脂がジルコニウムで飽和されたら、HClで洗浄し(工程2)、該洗浄生成物を工程1のようなその後の再処理のために回収する。次の工程3は、水による洗浄からなり、ジルコニウムを遊離し及びそれを回収する。続いて、カラムを再生させ(工程4)、HClによるさらなる調整の後に再利用することができる。

20

【 0 0 4 1 】

請求項で定義される本発明は、上記の記載で示された特別な実施態様に限定されないが、本発明の範囲又は原理から逸脱しない本発明の全ての変形を組み込んでいることが理解されるべきである。

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
C 0 1 G 27/00 (2006.01) C 0 2 F 1/42 G
C 2 2 B 3/42 (2006.01) C 0 1 G 27/00
C 2 2 B 3/00 M
- (74)代理人 100114007
弁理士 平山 孝二
- (72)発明者 ドゥロン ローランス
フランス エフ - 6 9 2 3 0 サン ジュニ ラヴァル ルート ド ヴルル 7 9
- (72)発明者 ラガルドゥ ステファン
フランス エフ - 3 8 2 2 0 サン ピエール ド メザージュ ラ シュヌヴァリエ
- (72)発明者 ポリエル ルードヴィック
フランス エフ - 6 9 0 0 7 リヨン アベニュー ジ エフ ラクル 1 5
- (72)発明者 ルメール マルク
フランス エフ - 6 9 1 0 0 ヴィリュールバンヌ リュー エム デュ ピューブル 3 2
- (72)発明者 ファヴル ラギヨン アレン
フランス エフ - 6 9 1 0 0 ヴィリュールバンヌ アベニュー サラングロ 6 7
- (72)発明者 ペル ロステン ステファン
フランス エフ - 6 9 1 0 0 ヴィリュールバンヌ アレー マルセル アシャール 4

審査官 河口 展明

- (56)参考文献 特表2001-507323(JP,A)
特表平11-509632(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C22B 1/00-61/00
B01J 39/00-49/02
C01G 25/00
C01G 27/00
C02F 1/42
C22B 3/42