

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4490638号
(P4490638)

(45) 発行日 平成22年6月30日 (2010. 6. 30)

(24) 登録日 平成22年4月9日 (2010. 4. 9)

(51) Int. Cl.

F 1

C 2 2 B 34/14 (2006. 01)

C 2 2 B 34/14

B 0 1 D 11/04 (2006. 01)

B 0 1 D 11/04

B

C 2 2 B 3/26 (2006. 01)

C 2 2 B 3/00

J

請求項の数 21 外国語出願 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2003-20032 (P2003-20032)
 (22) 出願日 平成15年1月29日 (2003. 1. 29)
 (65) 公開番号 特開2003-306728 (P2003-306728A)
 (43) 公開日 平成15年10月31日 (2003. 10. 31)
 審査請求日 平成17年9月14日 (2005. 9. 14)
 (31) 優先権主張番号 10/059680
 (32) 優先日 平成14年1月29日 (2002. 1. 29)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 501187033
 エイティイーアイ・プロパティーズ・インコ
 ーポレーテッド
 アメリカ合衆国オレゴン州97321-0
 580, アルバニー, ノース・イースト・
 オールド・セーレム・ロード 1600
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人 100076691
 弁理士 増井 忠次
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100080137
 弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジルコニウムからハフニウムを分離する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ハフニウムとジルコニウムを分離する方法であって、下記の工程を含む方法：

(a) オキシ塩化ジルコニウムとオキシ塩化ハフニウムとチオシアン酸塩を含む水性供給原料混合物をチオシアン酸塩含有有機物溶媒で抽出して、ジルコニウム含有水性ラフィネート流及びハフニウム含有有機物ラフィネート流を生成させ、ここで、前記水性供給原料混合物の TA/MO_2 比が $2.55 \sim 3.5$ (ここで、 TA/MO_2 比は、前記水性供給原料混合物中の金属酸化物 ($Zr + Hf$) O_2 (モル/L) に対する合計の酸性度 (モル/L) の比である) の範囲内に維持され、そして

(b) 前記水性ラフィネート流から前記有機物ラフィネート流を分離する。

10

【請求項 2】

前記水性供給原料混合物の TA/MO_2 比は 2.75 に維持される、請求項 1 記載の方法

。

【請求項 3】

前記チオシアン酸塩はチオシアン酸アンモニウムである、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

前記有機物溶媒はメチルイソブチルケトンである、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

前記水性供給原料混合物は下記の成分を配合することにより調製される、請求項 1 記載の方法：

20

- (a) オキシ塩化ジルコニウム及びオキシ塩化ハフニウムを含む水溶液、
- (b) HCl 及び、任意に、希 H_2SO_4 を用いて前記ハフニウム含有有機物ラフィネート流からストリップされたハフニウムラフィネートを含む水性再循環流、
- (c) NH_4SCN を含む溶液、及び
- (d) 前記水性供給原料混合物の前記 TA/MO_2 比を 2.55 ~ 3.5 に調節するのに十分な量の塩酸。

【請求項 6】

前記塩酸は前記水性供給原料混合物の前記 TA/MO_2 比を 2.55 ~ 3.0 に調節するのに十分な量で添加される、請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

前記塩酸は前記水性供給原料混合物の前記 TA/MO_2 比を 2.75 に調節するのに十分な量で添加される、請求項 5 記載の方法。

【請求項 8】

前記 NH_4SCN は前記有機物ラフィネート流から回収される、請求項 5 記載の方法。

【請求項 9】

前記 NH_4SCN は下記の工程により前記有機物ラフィネート流から回収される、請求項 8 記載の方法：

- (a) HCl 及び、任意に、希 H_2SO_4 を用いて前記有機物ラフィネート流からジルコニウムをストリップし、
- (b) 前記ストリップされた有機物ラフィネート流を H_2SO_4 を用いて洗浄して、前記有機物ラフィネート流から前記ハフニウムの実質的な部分を除去し、これにより洗浄された有機物ラフィネート流を生成させ、
- (c) 前記有機物ラフィネート流を水酸化アンモニウムで中和することにより前記チオシアン酸塩を前記洗浄された有機物ラフィネート流から除去し、これにより NH_4SCN 含有水性流及び再生された有機物流を生成させる。

【請求項 10】

前記洗浄された有機物ラフィネート流は前記抽出工程において前記チオシアン酸塩含有有機物溶媒の実質的な部分として使用される、請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

前記再生された有機物流は前記水性ラフィネート流からチオシアン酸塩を抽出するために使用される、請求項 9 記載の方法。

【請求項 12】

チオシアン酸塩は前記水性ラフィネート流から有機物溶媒を用いて抽出される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 13】

水性供給原料混合物は前記有機物溶媒の向流の流れと接触する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 14】

前記水性供給原料混合物は複数の連続したカラム中で前記有機物溶媒の向流の流れと接触し、この水性供給原料混合物は最初のカラムから最後のカラムまで複数の連続するカラムのそれぞれを貫流し、そして前記有機物流は前記水性供給原料混合物の流れに対して逆の順序で前記最後のカラムから前記最初のカラムまで流れる、請求項 13 記載の方法。

【請求項 15】

チオシアン酸塩の存在下でジルコニウムからハフニウムを有機物抽出する方法に用いられる水性供給原料混合物を製造する方法であって、下記の成分を配合する工程を含む方法：

- (a) $(Zr + Hf)OCl_2 \cdot 8H_2O$ から調製された水溶液、
- (b) NH_4SCN を含む溶液、及び
- (c) 前記水性供給原料混合物の前記 TA/MO_2 比を 2.55 ~ 3.5 (ここで、 TA/MO_2 比は、前記水性供給原料混合物中の金属酸化物 $(Zr + Hf)O_2$ (モル/L) に対する合計の酸性度 (モル/L) の比である) に調節するのに十分な量の塩酸であって、

10

20

30

40

50

ここで前記塩酸は NH_4SCN を含む前記溶液の後で添加される。

【請求項 16】

前記塩酸は前記水性供給原料混合物の前記 TA/MO_2 比を2.55 ~ 3.0に調節するのに十分な量で添加される、請求項 15 記載の方法。

【請求項 17】

前記塩酸は前記水性供給原料混合物の前記 TA/MO_2 比を2.75に調節するのに十分な量で添加される、請求項 15 記載の方法。

【請求項 18】

オキシ塩化ジルコニウムとオキシ塩化ハフニウムを含む水溶液は、チオシアン酸塩含有有機物溶媒で水性供給原料混合物を抽出することにより生じたハフニウム含有有機物ラフィネート流から HCl 及び、任意に、希 H_2SO_4 を用いてストリップされたジルコニウム及びハフニウム含有ラフィネートを含む、請求項 15 記載の方法。

【請求項 19】

オキシ塩化ジルコニウム、オキシ塩化ハフニウム及びチオシアン酸塩イオンを含む水性供給原料混合物からのオキシ塩化ハフニウムの有機物抽出を最適化する方法であって、前記水性供給原料混合物の前記 TA/MO_2 比を2.55 ~ 3.5（ここで、 TA/MO_2 比は、前記水性供給原料混合物中の金属酸化物（ $\text{Zr} + \text{Hf}$ ） O_2 （モル/L）に対する合計の酸性度（モル/L）の比である）に維持する工程を含む、前記方法。

【請求項 20】

前記水性供給原料混合物の前記 TA/MO_2 比を2.55 ~ 3.0に調節するのに十分な量で塩酸が添加される、請求項 19 記載の方法。

【請求項 21】

前記水性供給原料混合物の前記 TA/MO_2 比を2.75に調節するのに十分な量で塩酸が添加される、請求項 19 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

オキシ塩化ジルコニウムから調製された溶液中のジルコニウムからハフニウムを分離する方法が提供される。

【0002】

【従来の技術】

Zr と Hf の工業規模の分離は伝統的に液-液抽出法を含み、この場合、ハフニウムは混合された四塩化物を含有する水性相から有機物相中に抽出される。 ZrCl_4 及び汚染 HfCl_4 はジルコン（ ZrSiO_4 ）のカルボクロリネーション（carbochlorination）から誘導され、ここで Hf は天然由来の不純物である。ハフニウムは典型的にこのような混合物中において Zr の約2重量%の程度まで存在する。 Zr から Hf を分離する方法は、例えば、米国の鉱山局（USBM）の"ジルコニウム-ハフニウム分離"と題名を付けられた調査報告5499（1959）（"USBM5499"）に記述され、また米国特許番号2,938,769；2,952,513；3,006,719；3,069,232；4,202,862；5,160,482、及びこれらで引用された引例に記述され、これらの特許の全ての開示は全体として、ここに参照用として示される。

【0003】

今日、工業的に実施されている典型的な方法はほとんど前記USBM5499に記述されている。しかしながら、この文献は Zr 及び Hf の混合塩化物に由来する問題についてほとんど言及していない。米国特許番号5,160,482には、これらの問題の多くが列挙されている。一つの主要な問題は、市販の四塩化ジルコニウム（ $(\text{Zr} + \text{Hf})\text{Cl}_4$ ）が一般に Fe 、 P 、 Al 、 Ra 、 Th 及び U のような汚染物を含有し、これらが別の補助工程により除去されることである。代表的な市販の $(\text{Zr} + \text{Hf})\text{Cl}_4$ 調製品は鉄分を含み、これは、 Fe がしばしば分離混合物中の有機物成分を重合させるため、 Hf を抽出する前に除去する必要がある。従って、分離生成物、すなわちそれぞれ純粋な酸化物の

ZrO_2 及び HfO_2 を得ることができる改良された方法が必要である。

【0004】

即ち、現在実施されている技術において、 Zr 及び Hf の混合四塩化物は水に溶解されて、強酸性水溶液を生じる。この溶液にチオシアン酸アンモニウムの溶液が添加され、そしてこの混合溶液は、実質的に水不混和性溶媒のメチルイソブチルケトン(MIBK)に溶解したチオシアン酸塩の溶液と抽出カラム中で向流的に接触する。この接触は相間物質移動の多くの段階を含む多数のカラム中で実施され、この間に Hf はMIBK(有機物)相に優先的に移行し、一方、水性相中に残留する Zr は徐々に濃縮され、その結果、水性相は原子炉に使用されるのに必要な100重量ppm未満の $Hf/(Hf+Zr)$ を含有する。同時に、有機物相において、 Hf は約98%まで濃縮される。次いで、 Zr と Hf の"ラフィネート"流は上述の従来技術の方法で処理されて、100重量ppm未満の $Hf/(Hf+Zr)$ を有し、2重量%未満の Zr を有する ZrO_2 が回収される。これらの抽出は、実質的にUSBM5499(図3)及び米国特許番号2,938,769(図2)に示すように、典型的に複数のカラムで実施される。

10

【0005】

米国特許番号2,938,769及び3,006,719はそれぞれ上述と実質的に同じ Zr と Hf の分離を開示するが、供給原料物質として、市販の予備分離された $(Zr+Hf)Cl_4$ と同じレベルの汚染 $HfOCl_2$ を含有する $(Zr+Hf)OCl_2 \cdot 8H_2O$ 結晶として市販される $(Zr+Hf)OCl_2$ を使用する。 $(Zr+Hf)OCl_2$ を使用することは有利である。なぜならば、市販の調製品の $(Zr+Hf)Cl_4$ に比べて、市販の $(Zr+Hf)OCl_2$ には重金属汚染物が少ないからである。米国特許番号2,938,769及び3,006,719は $(Zr+Hf)OCl_2$ をチオシアン酸塩、典型的には NH_4SCN と若干量の HCl に混合することを開示する。この供給原料は Hf が分配されるチオシアン酸含有有機物相と接触する。この抽出方法は良好に機能するが、水性相から Hf を抽出して水性 Zr 含有ラフィネート流を生成することは矛盾を伴う。工業的な実施を可能にするためには、水性 Zr 含有ラフィネート流において100重量ppm未満の $Hf/(Hf+Zr)$ の Hf のレベルが一貫して実現するように、 Hf を水性相から除去する必要がある。

20

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

30

$(Zr+Hf)OCl_2$ 供給原料の酸性度は $Hf+Zr$ の分離に影響するという認識の下に、 $(Zr+Hf)OCl_2 \cdot 8H_2O$ 結晶から調製された供給原料から Zr 種($ZrOCl_2$ 及び $ZrCl_4$)と Hf 種($HfOCl_2$ 及び $HfCl_4$)を分離する改良された方法が提供される。この方法は、 Hf 抽出法に適した装置の安定性を得るために、金属 $Zr+Hf$ 種の総量に対する供給原料中の酸の総量の比が特定のレベルに維持される必要があることを認める。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明では、ハフニウムとジルコニウムを分離し、そしてその分離を最適化する方法を記述する。この方法は、適切なチオシアン酸塩含有有機物溶媒を用いて、オキシ塩化ジルコニウム及びオキシ塩化ハフニウム及びチオシアン酸塩を含む水性供給原料を抽出して、ジルコニウム含有水性ラフィネート流及びハフニウム含有有機物ラフィネート流を製造する工程を含む。この方法において、前記水性供給原料における TA/MO_2 比(焼成供給原料中の金属酸化物 $(Zr+Hf)O_2$ (モル/L)に対する合計酸性度(モル/L)の比)が約2.55~約3.5の範囲内に維持され、約2.75の比は典型的な目標値の比である。抽出工程は、例えば、水性供給原料を有機物溶媒の向流の流れに接触させることによって複数のカラム中で実施できる。上述の供給原料を調製する方法も提供される。

40

【0008】

【発明の実施の形態】

本願で示された種々の範囲の数値は、特に明記しない限り、記載された範囲内の最小値

50

と最大値の両方の前に"約"が付記された場合、近似値として記載される。このようにして、記載された範囲を上下する僅かな変動は、これらの範囲内の値と実質的に同じ結果を達成するために使用できる。また、これらの範囲は最小値と最大値の間の全ての値を含む連続範囲として開示される。

【0009】

可溶性 ($Zr + Hf$) 有価物の代りの原料が市販のオキシ塩化ジルコニウム結晶の $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ の形で徐々に入手可能になっている。この物質は $ZrCl_4$ の源でもあるジルコンから得られるが、その製造過程を通じて、Fe、P、Al、Si、Ti、Th、Ra 及び U のような不純物成分の多くが除去されて、比較的純粋な物質が製造される。前記成分の内の最後の3成分は、放射性物質であるため、重要である。しかしながら、この物質の製造は Hf レベルに影響を与えないため、原子炉銘柄の材料として使用するために、得られた ZrO_2 を分離することが、やはり必要である。($Zr + Hf$) OCl_2 の溶液から Zr 及び Hf を分離する方法は操業が困難である。この方法は工業的な実用性に対して厄介な障害を引き起こす。なぜならば、この方法は水性 Zr 含有ラフィネート流中の Hf レベルを一貫して低くすることができないため、多くの用途に適合する ZrO_2 を製造できないからである。この困難な分離方法は必然的に操業がコスト高になり、分離の矛盾は厳しい経済的影響を与える。($Zr + Hf$) $OCl_2 \cdot 8H_2O$ から調製された供給原料を用いる場合の一つの厄介な問題は、混合四塩化物の ($Zr + Hf$) Cl_4 を溶解して得られる水溶液が ($Zr + Hf$) $OCl_2 \cdot 8H_2O$ を溶解して得られる金属等モル溶液よりも酸性度が高くなるに高いことである。この問題に対処する方法は供給原料に酸を添加することであった。しかしながら、この標準的な方法は、満足できる低レベルの Hf を有する Zr 含有ラフィネート流を再現可能に製造できない。分離供給原料が調製される場合であって、添加される酸が塩酸 (HCl) として補助的に供給され、そしてこの酸のレベルが特定のレベルに維持される場合、分離カラムは、その他の点では、あたかも ($Zr + Hf$) Cl_4 の供給原料を用いて、低 Hf レベルの Zr ラフィネートと許容できる Zr レベルの Hf ラフィネートとの両方を再生可能に製造するかのように実質的に操業できる、ということが見いだされた。

【0010】

図1はハフニウムからジルコニウムを分離する装置10の一つの態様を示す概略図であって、この技術分野で知られている最新のジルコニウム/ハフニウム分離装置に基づく。図1において、全ての導管はこれが取付けられるカラムに流動的に接続する。装置10の操業はこの技術分野で十分に確立している方法で実質的に実施され、種々の供給原料導管中の流速及び種々の試薬の濃度は、USBM5499及び米国特許番号2,938,769; 2,952,513; 3,006,719; 3,069,232; 4,202,862; 及び5,160,482、及びこれらで引用された引例に記載されているような抽出装置に示されている。

【0011】

概要として、装置10には6種類の副装置がある。第1は供給原料混合物ポットであって、ここで ($Zr + Hf$) $OCl_2 \cdot 8H_2O$ (供給原料混合物) の水溶液が調製される。第2の副装置は抽出副装置であって、ここでハフニウムがチオシアン酸塩含有有機物流によって供給原料混合物から抽出されて、水性ジルコニウムラフィネート流及びハフニウムに富んだ有機物ラフィネート流を生じる。第3はチオシアン酸塩回収副装置であり、ここでチオシアン酸塩が、前記抽出副装置で生じた水性ジルコニウムラフィネート流から除去される。

【0012】

第4の副装置はストリッピング副装置であり、ここで前記抽出工程から出たジルコニウムと少量のハフニウムが、前記抽出副装置を出るハフニウムに富んだ有機物ラフィネート流から抽出される。このストリッピング副装置において、ジルコニウムが、希 HCl 及び希 H_2SO_4 の水溶液と接触して前記有機物相から抽出される。このストリッピング副装置により製造された前記水性相は、再抽出のために前記供給原料混合物ポットに供給される

再循環流である。第5の副装置は洗浄副装置であり、ここで前記残留ハフニウムが、希 H_2SO_4 の水性相と接触するストリッピング副装置で生じた有機物流から抽出される。ハフニウムは前記洗浄副装置を出る水性流から標準的方法によって精製される。前記洗浄装置で生じた有機物流の一部は、前記抽出副装置のチオシアン酸塩含有有機物流として使用するために再循環され、これは前記水性ジルコニウム装置からハフニウムを抽出するために使用される。最後に、第6の副装置は溶媒再生装置を含み、ここで前記洗浄装置で生じたチオシアン酸塩含有有機物溶媒の残部が水酸化アンモニウムの水性相で中和され、これはチオシアン酸アンモニウムの水性相とチオシアン酸塩のない有機物相を生成する。この溶媒再生装置で生じたチオシアン酸アンモニウムは前記供給原料混合物に添加される。

【0013】

10

図1に示すように、供給原料混合物ポット20は、供給原料の $(\text{Zr} + \text{Hf})\text{OCl}_2$ を供給原料混合物ポット20に導入するための供給原料入口導管21を含む。酸入口導管22は、酸、典型的には HCl 、を供給原料混合物ポット20に導入するために設けられる。供給原料混合物の出口導管23は、 $(\text{Zr} + \text{Hf})\text{OCl}_2$ を含有する供給原料混合物を装置10の複数のカラムに移送する。

【0014】

供給原料混合物は供給原料混合物ポット20から供給原料混合物導管23を通過して第1の抽出カラム30に流入し、そして順次に導管32及び37でそれぞれ接続された第2及び第3の抽出カラム35及び40に流入する。チオシアン酸塩含有MIBKは導管41及び36のそれぞれを通過して、抽出カラム40から抽出カラム35に流れ、次いで抽出カラム30に流れる。抽出カラム30、35及び40は、USBM5499及び米国特許番号2,938,769、3,006,719及び5,160,482に示されたカラムのように、実質的に非混和性の有機物相("有機物溶媒")を用いて水溶液を向流抽出するのに適したいかなるカラムであってもよい。この有機物溶媒は典型的にメチルイソブチルケトン(MIBK)であるが、その他にも、例えば、米国特許番号2,938,769の、第2欄の67行~第3欄の2行に記述されているような当分野で公知の実質的に水に非混和性の有機物溶媒であってもよい。ジルコニウム含有ラフィネート流はジルコニウムラフィネート導管42を通過して抽出カラム40から排出され、そして実質的に非混和性の有機物相を用いて水性相を向流有機物抽出するのに適したカラムであるチオシアン酸塩回収カラム50に入る。チオシアン酸塩回収カラム50も有機物供給原料導管51によって抽出カラム40に接続する。ジルコニウムラフィネート導管52がチオシアン酸塩回収カラム50に設けられ、ここから、標準的な方法に従って、実質的にチオシアン酸塩のないジルコニウムラフィネートが ZrO_2 を回収するために装置10から出る。

20

30

【0015】

また、装置10はストリッピングカラム60及び65も含む。ハフニウムを運ぶ有機物溶媒は抽出カラム30から導管31を経由して第1ストリッピングカラム60中に移動し、第1ストリッピングカラム60から導管61を経由して第2ストリッピングカラム65に移動し、そして有機物導管66を通過して第2ストリッピングカラム65から出る。希 HCl (2.5N)及び希 H_2SO_4 (4N)の混合物が酸供給原料導管67を通過して第2ストリッピングカラム65中に供給され、第2ストリッピングカラム65から導管68を通過して第1ストリッピングカラム60に移され、そして第1ストリッピングカラム60から導管69によって供給原料混合物ポット20に移される。同時に、導管69を経由して供給原料混合物ポット20に移された前記酸溶液は、オキシ塩化ジルコニウム及びオキシ塩化ハフニウムを、供給原料混合物出口導管23を通過して第1抽出カラム30に入る供給原料混合物とほぼ同じ濃度で含有し、その結果、抽出カラム30から導管31を通過してストリッピングカラム60に進む有機物ハフニウムラフィネートによって運ばれるジルコニウムの更なる回収が可能になる。

40

【0016】

洗浄カラム70及び75が設けられ、これらの中で、希 H_2SO_4 溶液が、導管66を通過して第2スクラバー65を出るハフニウム含有有機物ラフィネート流からハフニウムを抽

50

出するために使用される。ハフニウム含有有機物ラフィネート流は導管 6 6 を通ってカラム 7 0 の中間点で第 1 洗浄カラム 7 0 中に入り、また導管 7 1 を通って第 2 洗浄カラム 7 5 中に入り、そして導管 7 6 から第 2 洗浄カラム 7 5 を出る。カラム 7 0 において、導管 6 6 から流入するハフニウム含有ラフィネート流は、以下に述べるように、導管 9 4 から流入する再生された有機物溶媒流と合流する。硫酸 (4 N) が硫酸供給導管 7 7 を通って第 2 スクラバー 7 5 に入り、第 2 ストリッピングカラム 7 5 から第 1 ストリッピングカラム 7 0 中に硫酸導管 7 8 によって入り、そして標準的方法に従って更に処理するために、ハフニウムラフィネート導管 7 9 を通って装置 1 0 から出る。チオシアン酸塩含有有機物溶媒は導管 7 6 を通って第 2 洗浄カラム 7 5 から導出され、そして 2 種類の流れに分割される。第 1 の流れは有機物イソシアネート再循環導管 8 0 を通って第 3 抽出カラム 4 0 に入り、また第 2 の流れはチオシアン酸塩が有機物相から回収されるミキサーセトラ 9 0 中に入る。

10

【 0 0 1 7 】

チオシアン酸塩は、慣用のミキサーセトラ 9 0 中において、有機物導管 7 6 を通って第 2 洗浄カラム 7 5 から出るチオシアン酸塩含有有機物溶媒の一部から除去される。ミキサーセトラ 9 0 において、チオシアン酸塩含有有機物流は、水酸化アンモニウム供給導管 9 1 を通ってミキサーセトラ 9 0 に入る水酸化アンモニウムの中和流と向流的に接触する。このアンモニウムチオシアン酸塩含有水性相は導管 9 2 を通ってミキサーセトラ 9 0 を出て、そして供給原料混合物ポット 2 0 に供給される。チオシアン酸塩のない有機物流は導管 9 3 を通ってミキサーセトラ 9 0 を出て、チオシアン酸塩回収カラム 5 0 中に供給され、そしてこれは、水性導管 4 2 を通って第 3 抽出カラム 4 0 からチオシアン酸塩回収カラム 5 0 に流入するジルコニウム含有ラフィネート流からチオシアン酸塩を除去するのに使用される。導管 9 3 を通過する前記有機物流の一部は導管 9 4 を通って第 1 洗浄カラム 7 0 の底部に案内される。

20

【 0 0 1 8 】

使用するとき、抽出カラム、チオシアン酸塩回収カラム、ストリッピングカラム、洗浄カラム (scrubbing columns) 及び溶媒再生カラムは、これらが有機物相と水性相との間の所望の抽出を可能にする限り、同一であるか、又は異なってもよい。更に、 1 ~ 3 個のカラムが抽出工程、ストリッピング工程、洗浄工程、再生工程及び回収工程においてそれぞれ示されているが、それぞれのカラムの数、形式及び長さは当分野で周知の方法で変更できる。

30

【 0 0 1 9 】

供給原料速度及び流れ速度は公知の方法により調整できる。例えば、図 1 の装置 1 0 に関して、カラムのパラメーターと濃度範囲と供給原料速度は以下の通りであってもよい。($Zr + Hf$) $OC1_2$ 供給原料の濃度は典型的に 5 0 g / L (リットル当たりのグラム) ~ 3 0 0 g / L の範囲内にあり、更に典型的な範囲は約 2 0 0 g / L ~ 2 6 0 g / L であり、約 2 4 0 g / L が、供給原料入口導管 2 1 を通る供給原料速度の約 2 8 0 G / 時間 (時間当たりのガロン) において以下に述べる実施例で使用される濃度である。補充の濃 HCl が約 6 0 ~ 8 0 G / 時間の速度で酸入口導管 2 2 を通って供給原料混合物ポット 2 0 に供給され、その全体的な目的は、導管 2 3 を経由して供給原料混合物ポット 2 0 から第 1 抽出カラム 3 0 に進行する供給原料混合物において金属酸化物に対する全酸量 (TA) の比を約 2 . 5 5 ~ 約 3 . 5 に調整することであり、約 2 . 7 5 の比が目標の比である。導管 6 9 を通って供給原料混合物ポット 2 0 に入る再循環流は約 1 5 0 G / 時間の流れ速度を有し、これは酸供給原料導管 6 7 を通る HCl 供給原料の約 1 3 0 G / 時間に対応し、そして酸供給原料導管 6 7 を通る希 H_2SO_4 供給原料の約 2 0 G / 時間に対応する。チオシアン酸アンモニウム溶液はミキサーセトラ 9 0 から導管 9 2 を通って供給原料混合物ポット 2 0 に約 2 5 0 G / 時間の速度で供給される。種々の成分の濃度ならびにこれらの供給原料速度及び装置の重要な接合点における流れ速度は公知の方法に従って修正できる。

40

【 0 0 2 0 】

上記態様の方法に関連する構造体及び工程の多くは、溶媒及びチオシアン酸塩を再循環

50

させる場合のように、種々の化学構成成分の再循環に適用される。従って、たとえ典型的な Zr 及び Hf の分離装置が作動するとしても、再循環工程はその一部又は全部が省略されて、新鮮な原料を供給する工程と置換されてもよく、その場合、経済的及び環境的な実行可能性を考慮して、上述の再循環工程の全てをそのまま残してもよい。例えば、洗浄及び溶媒再生の副装置から溶媒を再循環させる必要は全くない。また、溶媒再生の副装置からチオシアン酸アンモニウムを再循環させる必要は全くない。更に、ストリッピング副装置は、たとえこれがジルコニウムの回収を改善するとしても、完全に省略されてもよい。しかしながら、再循環工程が省略される場合、 $(Zr + Hf)OCl_2$ 供給原料混合物をチオシアン酸アンモニウムで希釈した後に、酸を供給原料混合物に添加して、この酸によって $(Zr + Hf)OCl_2$ の沈殿を防止することが、配慮されるべきである。図 1 に示す装置において、溶媒及びチオシアン酸塩は時々、必要に応じて、これらの物質を添加することにより補充される。

【0021】

上述した装置を用いて実質的にハフニウムのないジルコニウムの回収を最適化する場合において、また $(Zr + Hf)OCl_2$ 供給原料混合物を用いた他の Zr Hf 液 液抽出の方法において、焼成された供給原料混合物中の $(Zr + Hf)O_2$ のモル濃度に対する供給原料混合物の合計酸性度の比の値 ("TA/MO₂比") が約 2.55 ~ 約 3.5 の範囲内にあるべきであり、好ましくは適切な目標値の範囲は約 2.55 ~ 約 3.0 の範囲内にあり、約 2.75 は適切な目標値の比であって、これは好ましい範囲の略中間点に位置する、ということが判明した。供給原料混合物の TA/MO₂ 比が約 2.55 未満になると、抽出装置は、TA/MO₂ 比がそのように 2.55 未満になっている期間よりももっと長い間不安定になることが判明した。このような不安定な装置においては、水性 Zr 含有ラフィネート流の HfO₂ レベルは、ラフィネート流 (ppm Hf / (Zr + Hf)) 中の合計 $(Zr + Hf)O_2$ の 100 ppm 重量以上に増大する。同様に、この装置は、TA/MO₂ 比が約 3.5 を越えると、時々不安定になる (水性 Zr 含有ラフィネート流の Hf / (Zr + Hf) > 100 ppm)。

【0022】

用語の "全酸性度" は、モル/L で示され、カラム供給原料混合物 (図 1 において導管 23 を通る) の滴定によりプロモクレゾールグリーン の終点まで中和された酸の量として定義される。 $(Zr + Hf)O_2$ のモル濃度は、カラム供給原料混合物を 1000 で燃焼させて回収した酸化物の重量であって、モル/L で表される。このようにして、供給原料混合物の TA/MO₂ 比を装置の操作を通して定期的に監視できる。

【0023】

"供給原料混合物" は、(1) $(Zr + Hf)OCl_2$ 結晶 (前記 "供給原料") から誘導されて、水に溶解した原料の $(Zr + Hf)OCl_2$ 有価物、(2) 上述したように、ストリッパー副装置から再循環された再循環流、(3) 補充の濃 HCl、及び (4) チオシアン酸アンモニウム溶液 (典型的に溶媒再生工程から回収され、そして好ましくはできるだけ濃縮されたもので、通常、約 8 M の NH₄SCN の合計を含む混合物を意味する。(1) 単独の TA/MO₂ 比は純水に溶解された $(Zr + Hf)OCl_2 \cdot 8H_2O$ 結晶の場合に約 2.2 である。前と同じように、経済的及び環境的な実用性はないけれども、前記チオシアン酸アンモニウム (4) は溶媒再生工程から回収される必要はなく、そして前記再循環流 (2) は省略されるか、又は同等の非再循環流で置換されてもよい。

【0024】

【実施例】

図 1 に基づく上述の方法に従って、ジルコニウムラフィネート流を調製した。カラムパラメーターは以下の通りであり、また流速は上述の通りである。全ての抽出カラム (3 個のカラム)、ストリッパーカラム (2 個)、スクラパーカラム (2 個) 及びチオシアン酸塩回収カラムはフランで裏打ちされたガラス繊維から製造される。それぞれのカラムは直径が 32 インチ (81 cm) であり、そしてカラム底部の有機物相入口とカラム頂部の水性 有機物相界面との間の距離が 58 フィート 2 インチ (17m73 cm) であった。こ

のカラムには、界面の接触を増大させるために標準的方法に従ってセラミックサドルが充填された。溶媒再生副装置は慣用のタイプのミキサーセトラである。

【 0 0 2 5 】

プラントの操業において、カラムの供給原料混合物の $T A / M O_2$ 比を、このパラメータの値がある時点において 2.55 未満で約 11 時間存在するように、過度に小さくドリフトさせた。上述のように、 $T A / M O_2$ 比を定期的に監視した。 $T A / M O_2$ 比を 2.55 以下に 11 時間ドリフトさせた場合、図 2 に示すように、 $Z r$ ラフィネートの $H f$ レベルは上昇を開始し、そして約 50 ppm $H f / (Z r + H f)$ の望ましいレベルを超えて約 20 時間維持された。この結果は、望ましい酸性度からの偏差が小さいことから、 $T A / M O_2$ 比が 2.55 以下に低下すると、不安定度が増すことを示す。補充の $H C l$ 流を増加させることによって酸性度を上げる是正処置が採用されたが、この処置は、装置が正常な操作に復帰するまでに、即ち、 $H f$ レベルが 50 ppm 重量 $H f / (Z r + H f)$ 以下に低下するまでに、更に大幅な時間（9 時間）を必要とした。同じ構成の装置を使用した別の実験において、この装置は、 $T A / M O_2$ 比が約 3.5 を越えた場合、50 ppm 重量 $H f / (Z r + H f)$ の目標値以下の $H f$ レベルを有する水性 $Z r$ 含有ラフィネート流を再現可能に製造できない、ということが判明した。

10

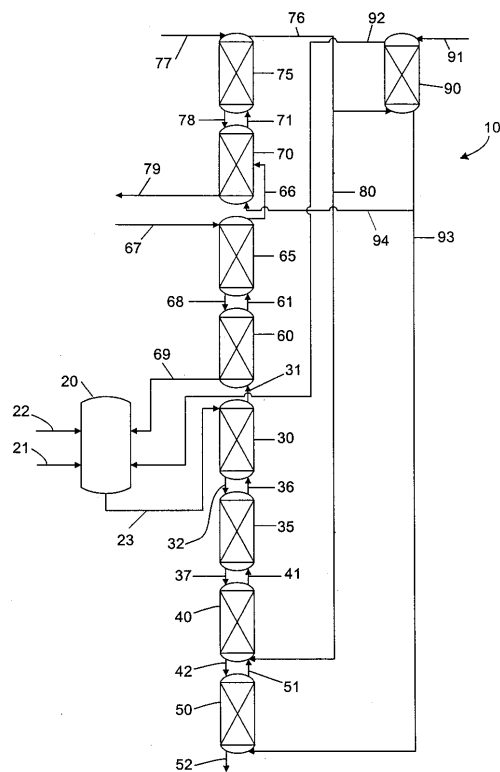
【図面の簡単な説明】

【図 1】 ジルコニウムからハフニウムを分離する装置の一つの態様を示す概略図である。

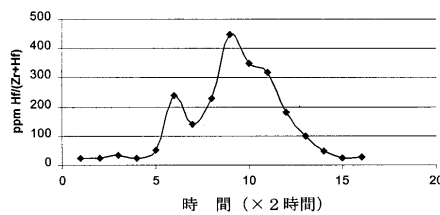
【図 2】 本発明の方法に従って調製されたジルコニウムラフィネート流中のハフニウムのレベルを示すグラフである。

20

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100083747

弁理士 狩野 剛志

(72)発明者 ジェイムス・エイ・ソマーズ

アメリカ合衆国オレゴン州 9 7 3 2 1 , アルバニー , ノースウェスト・アシュレイ・ドライブ 1
4 1 5

(72)発明者 ジェフ・ジー・ペリーネ

アメリカ合衆国オレゴン州 9 7 3 2 1 , アルバニー , ノースウェスト・セブンティーンズ 1 6 3
2

審査官 河野 一夫

(56)参考文献 特開昭 4 8 - 0 8 1 7 1 7 (J P , A)

特公昭 3 8 - 0 0 2 2 5 2 (J P , B 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C22B 1/00 - 61/00

B01D 11/04