

[51] Int. Cl.

C22B 3/26 (2006.01)

C22B 34/14 (2006.01)



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 03120660.3

[45] 授权公告日 2007 年 12 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 100355916C

[22] 申请日 2003.1.29 [21] 申请号 03120660.3

[30] 优先权

[32] 2002. 1.29 [33] US [31] 10/059,680

[73] 专利权人 ATI 资产公司

地址 美国俄勒冈州

[72] 发明人 詹姆斯·A·索默斯

杰夫·G·珀赖因

[56] 参考文献

CN 1020674A 1989.11.1

US 5312016A 1992.7.21

CN 1061439A 1992.5.27

审查员 周文娟

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 范明娥 张平元

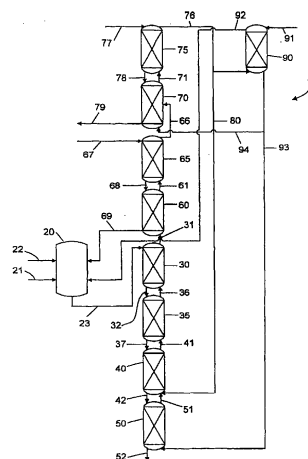
权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图 2 页

[54] 发明名称

由锆中分离铪的方法

[57] 摘要

提供一种优化的由锆中分离铪的方法，其通过用含硫氰酸盐的有机相萃取含 $(Zr + Hf) OCl_2$ 的进料混合物来实现。该方法包括保持 TA/MO₂ 比为大于约 2.55 到约 3.5。



1. 一种从煅烧的进料混合物中分离锆和铪的方法，包括以下步骤：

(a) 用含硫氰酸盐的有机溶剂萃取含氯化氧锆、氯化氧铪和硫氰酸盐的进料混合物水溶液，以产生含锆的残余水溶液流和含铪的有机残液流，其中通过添加酸类，使该进料混合物水溶液的 TA/MO_2 比维持在大于 2.55 到小于 3.5 的范围内，该 TA/MO_2 比定义为以摩尔/L 表示的该进料混合物水溶液的总酸度即 TA 与以摩尔/L 表示的该煅烧的进料混合物中 $(Zr+Hf)O_2$ 的摩尔浓度即 MO_2 的比；和

(b) 由该残余水溶液流分离该有机残液流。

2. 权利要求 1 的方法，其中，通过添加酸类，使进料混合物水溶液的 TA/MO_2 比维持在 2.75。

3. 权利要求 1 的方法，其中，该硫氰酸盐是硫氰酸铵。

4. 权利要求 1 的方法，其中，该有机溶剂是甲基·异丁基酮。

5. 权利要求 1 的方法，其中，通过混合以下组分制备进料混合物水溶液：

(a) 含氯化氧锆和氯化氧铪的水溶液；

(b) 循环水溶液流，该液流含使用 HCl 和任选的稀 H_2SO_4 从含铪有机残液流中反萃的含铪残液；

(c) 含 NH_4SCN 的溶液；和

(d) 足以将进料混合物水溶液的 TA/MO_2 比调整为大于 2.55 到 3.5 的盐酸。

6. 权利要求 5 的方法，其中，加入的盐酸量，足以将进料混合物水溶液的 TA/MO_2 比调整为大于 2.55 到 3.0。

7. 权利要求 5 的方法，其中，加入的盐酸量，足以将进料混合物水溶液的 TA/MO_2 比调整为 2.75。

8. 权利要求 5 的方法，其中，从有机残液流中回收 NH_4SCN 。

9. 权利要求 8 的方法，其中，通过以下步骤从有机残液流中回收 NH_4SCN ：

(a) 用 HCl 和任选的稀 H_2SO_4 从有机残液流中反萃锆；

(b) 用 H_2SO_4 洗涤该反萃的有机残液流，以从该有机残液流中除去绝大

部分的铪，从而形成洗涤过的有机残液流；

(c) 通过用氢氧化铵水溶液中和该有机残液流以从洗涤过的有机残液流中除去硫氰酸盐，以形成含 NH_4SCN 的水溶液流和再生的有机液流。

10. 权利要求 9 的方法，其中使用洗涤过的有机残液流作为萃取步骤中的绝大部分的含硫氰酸盐有机溶剂。

11. 权利要求 9 的方法，其中，使用再生的有机液流从残余水溶液流中萃取硫氰酸盐。

12. 权利要求 1 的方法，其中，用有机溶剂从残余水溶液流中萃取硫氰酸盐。

13. 权利要求 1 的方法，其中，进料混合物水溶液与逆流的有机溶剂液流相接触。

14. 权利要求 13 的方法，其中，进料混合物水溶液在多个连续的塔中与逆流的有机溶剂逆流接触，进料混合物水溶液从第 1 个塔流经多个连续塔的每一个塔而到达最后 1 个塔，有机液流以与进料混合物水溶液的相反顺序，从最后 1 个塔流到第一个塔。

15. 一种制造在有硫氰酸盐参与的情况下从锆中有有机萃取铪的方法中所使用的进料混合物水溶液的方法，包括混合以下组分的步骤：

(a) 由 $(\text{Zr}+\text{Hf})\text{OCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 制备的水溶液；

(b) 含 NH_4SCN 的溶液；和

(c) 数量足以将进料混合物水溶液的 TA/MO_2 比调整为大于 2.55 到 3.5 的盐酸，其中盐酸是在加入含 NH_4SCN 的溶液后加入，且其中该 TA/MO_2 比定义为以摩尔/L 表示的该进料混合物水溶液的总酸度即 TA 与以摩尔/L 表示的该煅烧的进料混合物中 $(\text{Zr}+\text{Hf})\text{O}_2$ 的摩尔浓度即 MO_2 的比。

16. 权利要求 15 的方法，其中，所述盐酸的加入量足以将进料混合物水溶液的 TA/MO_2 比调整为大于 2.55 到 3.0。

17. 权利要求 15 的方法，其中，所述盐酸的加入量足以将进料混合物水溶液的 TA/MO_2 比调整为 2.75。

18. 权利要求 15 的方法，其中，含氯化氧锆和氯化氧铪的水溶液包括用 HCl 和任选的稀 H_2SO_4 从含铪的有机残液流中反萃的含锆和含铪的残液，所述有机残液流是通过用含硫氰酸盐的有机溶剂萃取进料混合物水溶液而产生的。

19. 一种使从含氯化氧锆、氯化氧铪和硫氰酸根的进料混合物水溶液中有有机萃取氯化氧铪最佳化的方法，包括通过添加酸类，保持进料混合物水溶液的 TA/MO_2 比为 2.55 到 3.5 的步骤，其中该 TA/MO_2 比定义为以摩尔/L 表示的该进料混合物水溶液的总酸度即 TA 与以摩尔/L 表示的该煅烧的进料混合物中 $(Zr+Hf)O_2$ 的摩尔浓度即 MO_2 的比。

20. 权利要求 19 的方法，其中，以足以将进料混合物水溶液的 TA/MO_2 比调整为大于 2.55 到 3.0 的量加入盐酸。

21. 权利要求 19 的方法，其中，以足以将进料混合物水溶液的 TA/MO_2 比调整为 2.75 的量加入盐酸。

由锆中分离铪的方法

1.发明领域

本发明提供一种由氯化氧锆制备的溶液中由锆中分离铪的方法。

2.相关技术描述

传统上,工业化分离锆和铪的方法包括液-液萃取法,其中将铪从含混合的四氯化物的水相中萃取到有机相中。 ZrCl_4 并污染有 HfCl_4 是由锆石(ZrSiO_4)的碳氯化反应(carbochlorination)中产生的,其中铪是自然伴生的杂质。通常,铪在这种混合物中占到锆重量的约 2%。例如在美国矿业局(USBM)的题为“锆-铪分离”(“Zirconium-Hafnium Separation”)的研究报告 5499(1959)和美国专利 US 2,938,769 ; US 2,952,513 ; US 3,006,719 ; US 3,069,232 ; US 4,202,862 和 US 5,160,482 以及其中引用的参考文献中描述了由锆中分离铪的方法,在此完全引入所有这些专利所公开的内容作为参考。

现在工业上实用的通用方法与 USBM5499 中描述的几乎一样。然而,该文件对解决从锆和铪的混合氯化物中分离的困难只研究了一少部分。在美国专利 US 5,160,482 中更多地叙述了这样的困难。一个主要的困难是:工业上可得到的四氯化锆($(\text{Zr}+\text{Hf})\text{Cl}_4$)一般含有诸如铁、磷、铝、镭、钍和铀这样的可通过另外辅助工艺除去的杂质。通常工业上可以得到的 $(\text{Zr}+\text{Hf})\text{Cl}_4$ 制剂中含有必须在萃取铪之前除去的铁,因为铁往往会引起分离混合物的有机组分聚合。因此,需要一种能够获得分别为纯的 ZrO_2 和 HfO_2 的分离产物的改进方法。

简要地说,在目前实施的工艺中,将锆和铪的混合四氯化物溶于水中,以形成强酸性水溶液。向此溶液中加入硫氰酸铵溶液,使该混合溶液在萃取塔中与硫氰酸盐溶解在基本与水不溶混的溶剂甲基·异丁基酮(MIBK)中形成的溶液进行逆流接触。该接触发生在包括多级相间传质的大萃取塔中,其中,铪优先富集到 MIBK(有机)相中,而留在水相中的锆逐渐富集,使得水相中含有不足 100 ppm(重量)的在核反应堆中使用所需的 $\text{Hf}/(\text{Hf}+\text{Zr})$ 。同时,

在有机相中，铪富集至约 98%。然后，用现有技术中描述的方法处理锆和铪“残”液流而回收具有<2 重量%Zr 且具有<100 ppm(重量)Hf/(Hf+Zr)的 ZrO_2 。通常，这些萃取是在基本上如 USBM5499(图 3)和美国专利 US2,938,769(图 2)所示的多级萃取塔中进行。

美国专利 US 2,938,769 和 US 3,006,719 每个都公开了与上面所述基本类似的分离锆和铪的方法，但是使用的是氯化氧锆 $(\text{Zr}+\text{Hf})\text{OCl}_2$ ，市场上可以 $(\text{Zr}+\text{Hf})\text{OCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 晶体方式得到作为原料，其所含杂质 HfOCl_2 的含量与在市场上可以买到的预分离 $(\text{Zr}+\text{Hf})\text{Cl}_4$ 中发现的杂质含量相似。使用 $(\text{Zr}+\text{Hf})\text{OCl}_2$ 是有利的，因为与商购 $(\text{Zr}+\text{Hf})\text{Cl}_4$ 制剂相比，在市场上可以买到的 $(\text{Zr}+\text{Hf})\text{OCl}_2$ 中含有更少的重金属污染物。US 2,938,769 和 US 3,006,719 描述了用硫氰酸盐，通常是 NH_4SCN ，和一定量 HCl 混合 $(\text{Zr}+\text{Hf})\text{OCl}_2$ 原料贮液。该原料贮液与含硫氰酸的有机相接触，铪部分进入有机相中。尽管此萃取法通常是适用的，但是从水相中萃取铪而产生含锆的残余水溶液流是相当不一致。从商业寿命的角度来说，必须从水相中除去铪，以实现在含锆的残余水溶液流中铪的含量小于 100 ppm(重量)Hf/(Hf+Zr)。

概述

由于认识到 $(\text{Zr}+\text{Hf})\text{OCl}_2$ 原料贮液的酸度会影响铪+锆的分离，提供了一种从用 $(\text{Zr}+\text{Hf})\text{OCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 晶体制备的原料贮液中分离锆类物质 $(\text{ZrOCl}_2$ 和 $\text{ZrCl}_4)$ 和铪类物质 $(\text{HfCl}_2$ 和 $\text{HfCl}_4)$ 的改进方法。该方法考虑到：原料贮液中酸的总量与金属 $\text{Zr}+\text{Hf}$ 类物质总量的比必须维持在一定的水平上，以实现铪萃取工艺的系统稳定性。

本文描述了一种分离铪和锆的方法，或者是铪和锆的优化分离方法。该方法包括以下步骤：用合适的含硫氰酸盐的有机溶剂萃取含氯化氧锆和氯化氧铪以及硫氰酸盐的水溶液原料贮液，以产生含锆的水相残流和含铪的有机残液流。在该方法中，水溶液原料的 TA/MO_2 比(总酸度(摩尔/升)与锻烧的原料中金属氧化物 $(\text{Zr}+\text{Hf})\text{O}_2$ (摩尔/升)的比)维持在大于约 2.55 到小于约 3.5 范围内，约 2.75 的比值是典型的目标比。可以在例如多级萃取塔中，通过水溶液原料与有机溶剂的逆流接触而进行萃取步骤。还提供一种制备上述原料贮液的方法。

附图简述

图 1 是一个将铪与锆分离系统的实施方案示意图。

图 2 是说明根据本文描述方法的一个实施方案制备的含锆残液流中铪含量的示图。

发明详述

除非另行说明，本申请中列举的许多范围中所使用的数值为近似值，犹如在所述范围内的最小值和最大值前都加上“约”字。这样，可以使用稍微高于和低于所述范围的值，以获得与该范围内的值所得到的基本相同的结果。而且，公开的这些范围指的是包括在最小值和最大值之间的每个值的连续范围。

以商品氯化氧锆晶体形式的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 替代可溶(Zr+Hf)值的源，越来越易于得到。该物质由锆石产生，锆石也是 ZrCl_4 源，但在其制造过程中，除去许多杂质如铁、磷、铝、硅、钛、钽、镭和铀，使其成为相对较纯的物质。提到的最后 3 种元素很重要，因为它们是具有放射性的。然而，制造该材料并不影响铪含量，因此仍然需要从其中分离以用作反应堆级材料的 ZrO_2 。文献中从(Zr+Hf) OCl_2 溶液中分离锆和铪的方法难以最优实施。这给工业实用造成了难以克服的障碍，因为不能始终如一地提供含锆残余水溶液流中低含量铪的方法因而不能制造适于许多用途的 ZrO_2 产品。因为这样复杂的分离方法操作起来成本高，与对经济上快速见效的分离方法的需求相违背。使用由 (Zr+Hf) $\text{OCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 制备的原料液中的一个复杂性在于：由溶解的混合四氯化物(Zr+Hf) Cl_4 产生的水溶液比通过溶解(Zr+Hf) $\text{OCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 制备的等摩尔金属溶液的酸度大得多。解决此问题的方法可向该原料液中加入酸。然而，此标准方法不能再现地制造具有可接受的低的铪含量的含锆残液流。现在已经发现：如果在制备分离原料液的过程中添加酸类如盐酸(HCl)，并且酸含量维持在一定的水平，分离塔在其它方面可以与使用(Zr+Hf) Cl_4 原料液那样工作，以再现地制造含铪量低的锆残液和具有可接受的锆含量的铪残液。

图 1 是用于锆与铪分离的系统 10 的一个实施方案的示意图，其基于目前现有技术中已知的锆/铪分离系统。在图 1 中，所有的管道都是以液体状接到它们所连接的分离塔上。基本以现有技术中可靠的方式操作系统 10，各种试剂通过各进料管的流量和浓度都是采取那种萃取系统型式的通用值，这

些描述于 USBM 5499 和美国专利 US 2,938,769 、 US 2,952,513 、 US 3,006,719 、 US 3,069,232 、 US 4,202,862 和 US 5,160,482 , 以及其所引用的参考文献中。

系统 10 总的来说有 6 个子系统。第一个是进料混合釜, 其中, 由 $(Zr+Hf)OCl_2 \cdot 8H_2O$ (进料混合物) 制备水溶液。第二个子系统是萃取子系统, 其中用含硫氰酸盐的有机液流从进料混合物中萃取铪, 以形成含铪的残余水溶液流和富集铪的有机残液流。第三个是硫氰酸盐回收子系统, 用这个子系统从萃取子系统产生的含铪的残余水溶液流中去除硫氰酸盐。

第四个子系统是反萃取子系统, 通过该子系统铪从萃取步骤排出和铪由萃取子系统排出的富集铪的有机残液流中萃取。在反萃取子系统中, 通过与稀 HCl 和稀 H_2SO_4 的水溶液相接触而从有机相中萃取铪。由此反萃取子系统产生的水相是送入用于再萃取的进料混合釜的再循环液流。第五个子系统是洗涤子系统, 利用该子系统, 通过与稀 H_2SO_4 水相接触的反萃取子系统产生的有机液流中萃取剩余的铪。用标准方法从洗涤子系统排出的水溶液流中提纯铪。由洗涤系统产生的部分有机液流再循环以用作萃取子系统的含硫氰酸盐的有机液流, 该有机液流用于从铪的水溶液系统中萃取铪。最后, 第六个子系统包括溶剂再生系统, 通过该系统, 用氢氧化铵水相中和由洗涤系统产生的残留的含硫氰酸盐的有机溶剂, 并产生硫氰酸铵水相和无硫氰酸的有机相。由溶剂再生系统产生的硫氰酸铵可加入到料液混合物中。

具体参考图 1, 进料混合釜 20 包括料源进口管 21, 其用于向进料混合釜 20 中加入 $(Zr+Hf)OCl_2$ 料源。酸进口管 22 用以向进料混合釜 20 中注入酸, 一般是 HCl。料液混合物的出口管 23 使含 $(Zr+Hf)OCl_2$ 的进料混合物转送到系统 10 的塔中。

进料混合物通过进料混合出口管 23 从进料混合釜 20 流入第一萃取塔 30 中, 并相继流经由管 32 和 37 连接的第二和第三萃取塔 35 和 40。含硫氰酸盐的 MIBK 从萃取塔 40 流到萃取塔 35 中, 然后分别经过管道 41 和 36 到达萃取塔 30 中。萃取塔 30、35 和 40 可以是适用于基本上以不溶混的有机相 (“有机溶剂”) 对水溶液进行逆流萃取的任何萃取塔, 例如 USBM 5499 和美国专利 US 2,938,769、US 3,006,719 和 US 5,160,482 中所展示并描述的萃取塔。该有机溶剂通常是甲基·异丁基酮(MIBK), 但也可以是现有技术中已知的其它基本与水不溶混的有机溶剂, 如 US 2,938,769 中第 2 栏第 67 行到第 3

栏第2行中描述的有机溶剂。含锆残液流通过锆残液管42排出萃取塔40并进入硫氰酸盐回收塔50，该回收塔也可以是适用于基本上不溶混的有机相对水相进行逆流有机萃取的任何萃取塔。硫氰酸盐回收塔50通过有机进料管51也与萃取塔40相连。锆残液管52连接到硫氰酸盐回收塔50中，基本上无硫氰酸盐的锆残液由回收塔50的排放系统10，以根据标准方法来回收 ZrO_2 。

系统10还包括反萃塔60和65。载有铪的有机溶剂通过管31从萃取塔30进入第一反萃塔60中，通过管61从第一反萃塔60到第二反萃塔65，并通过有机相管66从第二反萃塔65排出。通过酸进料管67将稀 $HCl(2.5N)$ 和稀 $H_2SO_4(4N)$ 的混合物供入第二反萃塔65中，该混合物通过管68从第二反萃塔65到达第一反萃塔60，并通过管69从第一反萃塔60转输到进料混合物釜20中。同时，通过管69使传输到进料混合釜20的酸溶液含有和通过进料混合物出口管23进入第一萃取塔30的进料混合物浓度大致相同的氯化氧锆和氯化氧铪，由此可以额外回收通过管31从萃取塔30进入反萃塔60的有机铪残液中所载带的锆。

设置洗涤塔70和75，其中使用稀 H_2SO_4 溶液从通过管66由第二洗涤器65排放的有机铪残液流中萃取铪。含铪有机残液流通过管66在洗涤塔70的中间点处进入第一洗涤塔70，通过管71进入第二洗涤塔75并通过管76由第二洗涤塔75排出。在塔70中，通过管66使含铪残液流汇入如下所述的通过管94的再生有机溶剂液流。硫酸(4N)通过硫酸进料管77进入第二洗涤塔75，通过硫酸管78从第二洗涤塔75进入第一洗涤塔70中，并通过铪残液管79由系统10排出以根据标准方法进行进一步处理。含硫氰酸盐的有机溶剂通过管76由第二洗涤塔75排出，并分成两股液流，第一股液流通过有机异氰酸酯回收管80进入第三萃取塔40，而第二股液流进入混合澄清器90，在混合澄清器中从有机相中回收硫氰酸盐。

在常规的混合澄清器90中，由通过有机相管76由第二洗涤塔75排出的部分含硫氰酸盐的有机溶剂中除去硫氰酸盐。在混合澄清器90中，含硫氰酸盐的有机液流与氢氧化铵中和液流逆向接触，该中和液流通过氢氧化铵进料管91进入混合澄清器90。含硫氰酸铵的水相通过管92由混合澄清器90排出，并进入进料混合釜20。无硫氰酸盐的有机液流通过管93由混合澄清器90排出，并进入硫氰酸盐回收塔50中以用于从通过水相管42从第三

萃取塔 40 进入硫氰酸盐回收塔 50 的含锆残液流中除去硫氰酸盐。通过管 93 的部分有机液流通过管 94 直接进入第一洗涤塔 70 的底部。

在使用中，萃取塔、硫氰酸盐回收塔、反萃塔、洗涤塔和溶剂再生塔可以相同也可以不同，只要它们能在有机相和水相之间实现所要求的萃取即可。另外，虽然分别对于萃取、反萃、洗涤、再生和回收每个步骤都图示了 1 个到 3 个塔，但各个塔的数量、类型和长度可以根据现有技术中所熟知的方式而改变。

可以通过任何已知的方法调整进料和流量。例如，对于图 1 的系统 10(在下面的实施例 1 中提供了塔参数)，浓度范围和进料速度如下。通常， $(Zr+Hf)OCl_2$ 进料源的浓度为 50g/L(克/升) - 300g/L，更常用的范围落在约 200g/L - 260g/L 内，在如下所述的实施例中使用的浓度约为 240g/L，该实施例中进料以约 280G/hr(加仑/小时)的速度通过进料源的进口管 21。补充的浓 HCl 以约 60-80G/hr 的速度通过酸进料管 22 进入进料混合釜 20，调整的总目标是使通过管 23 从进料混合釜 20 进入第一萃取塔 30 的进料混合物的总酸值(TA)与金属氧化物的比值调至在约 2.55 到约 3.5，约 2.75 的比值是目标比值。通过管 69 进入进料混合釜 20 的循环液流的流速为约 150G/hr，相当于通过酸进料管 67 供应的约 130G/hr 的 HCl，并且通过酸进料管 67 供应约 20G/hr 的稀 H_2SO_4 。硫氰酸铵溶液以约 250G/hr 的速度，通过管 92 从混合澄清器 90 进入料液混合釜 20 中。可以根据已知的实践调整系统中各组分的浓度以及它们在关键点的进料速度和流量。

上述大部分结构和其中包括的方法的步骤是要回收该方法的各种化学组分，例如回收溶剂和硫氰酸盐。同样地，任何回收步骤都可以部分或全部省略，而以供应新鲜材料来替代，尽管通常锆和铪分离系统的操作，出于经济和环境可行性的考虑，包括了所有描述的回收步骤。例如，完全没有必要从洗涤和溶剂再生子系统中回收溶剂，也不必从溶剂再生子系统中回收硫氰酸铵。而且，整个反萃子系统都可以省略，即便它改善了锆的回收。然而，如果省略任何回收步骤，必须小心操作，以保证：在用硫氰酸铵溶液稀释了 $(Zr+Hf)OCl_2$ 进料混合物后再将酸加入到进料混合釜中，从而防止酸使 $(Zr+Hf)OCl_2$ 析出。在如图 1 所示的系统中，根据需要，可通过添加溶剂和硫氰酸盐来进行补充。

已经确定：在本文描述的系统中最优优化回收基本上无铪的锆的过程中，

以及在使用 $(\text{Zr}+\text{Hf})\text{OCl}_2$ 进料混合物的其它锆-铪液-液萃取工艺中, 进料混合物的总酸度与锻烧进料混合物中的 $(\text{Zr}+\text{Hf})\text{O}_2$ 摩尔浓度的比(“TA/ MO_2 比”)应该大于约 2.55 至小于约 3.5, 合适的目标比范围优选为约 2.6 到约 3.0, 2.75 是合适的目标比值, 其大约位于优选范围的中点。已经发现: 当进料混合物的 TA/ MO_2 比低于约 2.55 时, 萃取系统变得不稳定, 所需要的时间远比 TA/ MO_2 比低于 2.55 时所需要的时间长。在这样一个不稳定的系统中, 含锆的残余水溶液流中 HfCl_2 含量高于残液流中总 $(\text{Zr}+\text{Hf})\text{O}_2$ 的重量比(ppm $\text{Hf}/(\text{Zr}+\text{Hf})$)的约 100 ppm。同样, 当 TA/ MO_2 比大于 3.5 时, 该系统偶尔变得不稳定(在含锆残余水溶液流中, $\text{Hf}/(\text{Zr}+\text{Hf}) > 100$ ppm)。

术语“总酸度”定义为通过滴定使塔中的进料混合物中和(通过管 23, 参考图 1)以使溴甲酚绿至终点所需的酸量, 以 mol/L 表示。 $(\text{Zr}+\text{Hf})\text{O}_2$ 的摩尔浓度是通过在 1,000 °C 下灼烧塔中的进料混合物而回收的氧化物的重量, 以 mol/L 表示。这样, 在系统运转过程中, 可以定期监测进料混合物的 TA/ MO_2 比。

“进料混合物”是指包括以下组分总和的混合物: (1)由 $(\text{Zr}+\text{Hf})\text{OCl}_2$ 晶体(“进料源”)溶于水中的源 $(\text{Zr}+\text{Hf})\text{OCl}_2$ 值; (2)从如上所述的反萃子系统中回收的循环液流; (3)补充的浓 HCl; 和(4)硫氰酸铵溶液(通常是从溶剂再生步骤中回收, 并优选的是尽可能的浓缩, 通常 NH_4SCN 约为 8M)。由于 $(\text{Zr}+\text{Hf})\text{OCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 晶体溶解在纯水中, (1)的 TA/ MO_2 为约 2.2。又, 尽管在经济或环境上不可行, 硫氰酸铵(4)不必从溶剂再生步骤中回收, 并且循环液流(2)可以被省略或被等同的非循环液流替代。

实施例

采用如下的塔参数和上述流速, 根据以上结合图 1 所描述的方法制备锆残液流。所有的萃取塔(3 个塔)、反萃塔(2)、洗涤塔(2)和硫氰酸盐回收塔都由呋喃衬玻璃纤维(Furan-lined fiberglass)制造。每个塔的直径为 32 英寸, 塔底部处的有机相进口与塔顶部的水相-有机相界面的间距为 58 英尺 2 英寸。根据促进界面接触的标准方法, 用陶瓷鞍形填料(ceramic saddles)充填该塔。溶剂再生子系统是普通类型的混合澄清器。

在工厂操作中, 塔中的进料混合物的 TA/ MO_2 比允许偏移过低, 该参数在一个点处的值小于 2.55 达约 11 小时。如上所述定期监测 TA/ MO_2 比。当 TA/ MO_2 偏移低于 2.55 达约 11 小时时, 锆残液中铪含量开始增加, 并且保持

比所需含量高约 50 ppm Hf/(Zr+Hf)达约 20 小时, 如图 2 中所示。因为与所需酸度的偏差小, 所以这个情况说明低于 2.55 的 TA/MO₂ 比的结果是如何不稳定。通过增加补充的 HCl 的流量来施加校正作用以提高酸度, 但是在系统恢复至正常运转即钪含量落到低于 50ppm (重量)Hf/(Zr+Hf)之前, 此干扰还需要持续非常长的时间(9 小时)。在其它实验中, 使用相同的系统配置, 也注意到: 当 TA/MO₂ 比超过约 3.5 时, 该系统不能再现地产生钪含量低于 50 ppm(重量)Hf/(Zr+Hf)目标的含锆残余水溶液流。

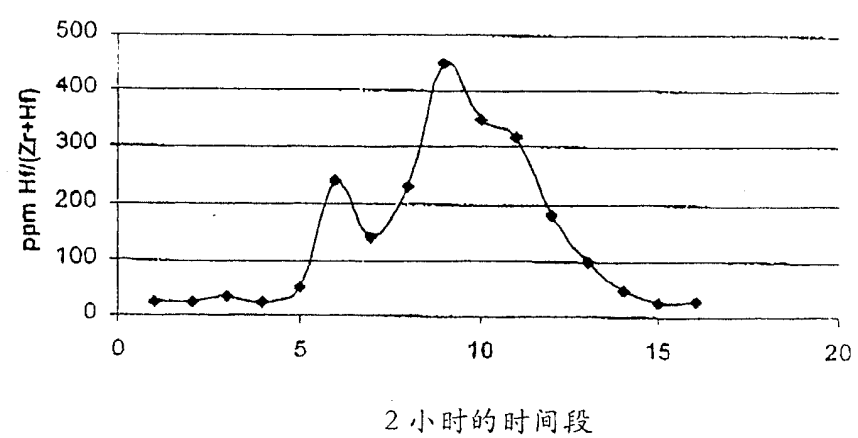


图 2