[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1110959A

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95101317.3

[51]Int.Cl[6]

[43]公开日 1995 年 11 月 1 日

C01G 25/04

[22]申请日 95.1.27

[30]优先权

[32]94.1.31 [33]ZA[31]94/0649

[71]申请人 南非原子能有限公司

地址 南非共和国布雷斯

[72]发明人 捷内森·奈尔

[74]专利代理机构 北京市中原信达知识产权代理公司

代理人 王达佐

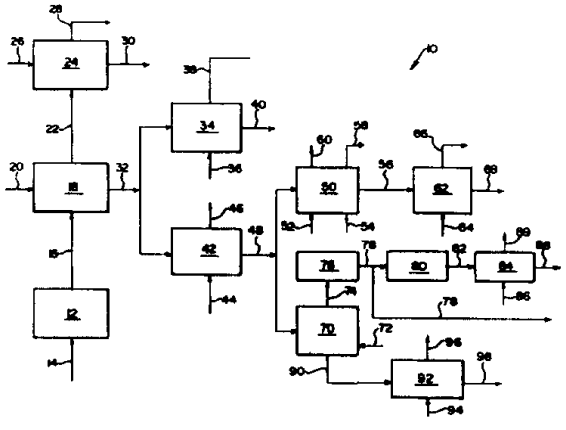
C01B 33/10

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 化学品的处理

[57]摘要

处理可溶锆石的方法，包括将可溶锆石与气态氟化氢在升高的反应温度下进行反应。控制反应温度以得到至少一种目的锆基化合物和至少一种目的硅基化合物。



(BJ)第 1456 号

权利要求书

1. 处理可溶锆石的方法，其特征在于包括将可溶锆石与气态氟化氢在升高的反应温度下反应，且控制反应温度得到至少一种目的锆基化合物和至少一种目的硅基化合物。

2. 根据权利要求1的方法，其特征在于将反应温度控制在50℃到150℃之间以获得作为锆基化合物氧化锆任意地含有未反应的锆石，四氟化锆和/或氧氟化锆和一些吸收的氟化氢，以及由氟化氢和二氧化硅在反应温度下反应生成的作为硅基化合物的气态四氟化锆，它包括将四氟化硅作为气流排出，而留下其它成分为残存固体相；以四氟化硅与气流在升高的温度下反应生成二氧化硅和氟化氢；处理氟化氢使其成为气态形式；在与可溶锆石的反应中循环气态氟化氢再使用。

3. 根据权利要求1的方法，其特征在于将反应温度控制在50℃到150℃间以获得作为锆基化合物氧化锆和一些吸收的氟化氢，以及由氟化氢和二氧化硅在反应温度下反应生成的作为硅基化合物的气态氟化锆，它包括将四氟化硅气流排出，而留下其它成分成为残存固体相；任意地，溶解四氟化硅于水中；在气体或等离子体火焰中反应四氟化硅产生废的或烟雾二氧化硅，释放氟化氢；冷凝或水洗的释放的氟化氢；浓缩氟化氢，在与可溶锆石的反应中再使用。

4. 根据权利要求2或3的方法，其特征在于它包括(i)将

气流在500℃以上通过，处理残存固体相，从氧化锆中放出氟化氢，将任何四氟化锆和/或杂质如铁的氟化物转化为氧化锆和相应的氧化物；或(ii)将残存固体相进行酸或水洗以对其脱氟。

5. 根据权利要求1的方法，其特征在于控制反应温度在400℃到550℃之间以获得作为锆基化合物的四氟化锆和氧氟化锆的混合物，以及作为硅基化合物的气态四氟化硅。

6. 根据权利要求5的方法，其特征在于它包括将四氟化硅作为气流与留下作为残存固体相的其它成分排出；在升高的温度下，将四氟化硅与气流反应生成二氧化硅和氟化氢；处理氟化氢成气态形式；在与可溶锆石的反应中循环气态氟化氢再使用。

7. 根据权利要求5的方法，其特征在于它包括将四氟化硅作为气流与留下作为残存固体相的其它成分排出；任意地，将四氟化硅溶于水中；将四氟化硅在气体或等离子体火焰中反应生成废的或烟雾二氧化硅，释放出氟化氢；冷凝或水洗释放的氟化氢；浓缩氟化氢，在与可溶锆石的反应中再使用。

8. 根据权利要求6或权利要求7的方法，其特征在于它包括加热残存固体相至600℃以上，得到主要包含升华的四氟化锆的升华产物相，以及包括未反应氧化锆，一些氧氟化锆和大部分杂质的残存固体部分；任意地，凝华升华产物相；其后再次加热此相到600℃以上，再次升华得到更纯的四氟化锆；以及，任意地，以气流在升高温度500℃以上处理残存

固体部分得到相对粗的氧化锆。

9. 根据权利要求6或权利要求7的方法，其特征在于它包括加热残存固体相到600℃以上温度，以得到主要含有升华四氟化锆的升华产物相，以及含有未反应氧化锆，一些氧氟化锆和大部分杂质的残存固体相；任意地，凝华升华产物相；其后再次加热此相到600℃以上，再次升华得到更纯的四氟化锆；以及，任意地，将残存固体部分与气态氟化氢反应，然后加热固体部分到600℃以上，升华生成的任意四氟化锆。

10. 根据权利要求6或权利要求7的方法，其特征在于它包括开始将残存固体相在大气压下升高温度不超过600℃，使其中存在的杂质先升华；其后，将升华的杂质排出；然后加热残存固体相到600℃以上，得到主要包含相对高纯升华四氟化锆的升华产物相。

11. 根据权利要求8到10任一权利要求的方法，其特征在于加热残存固体相和/或升华产物相到600℃以上是在真空下，绝对压力在于四氟化锆的气压和任何存在的杂质氟化物的气压之间，升华作用在升华实际所有四氟化锆所需的最小时间范围内进行。

12. 根据权利要求8到10任一权利要求的方法，其特征在于加热残存固体相和/或升华固体相到600℃以上是在固—气接触器中进行的，接触器在实际大气压下运行，使用氮气或空气作为载气以吹走接触器中的升华的四氟化锆，包括仍在气态相中，以升华的四氟化锆与气流在高于500℃的温度

下反应，生成相对纯的氧化锆。

13. 根据权利要求8到11任一权利要求的方法，其特征在于它包括在气或固相中，将四氟化锆与气流在高于500℃下反应，生成相对纯的氧化锆。

说　明　书

化学品的处理

本发明涉及化学品的处理。尤其涉及处理可溶锆石（'DZ'）的方法。

根据本发明，提供了一种处理可溶锆石的方法，包括以可溶的锆石与气态的氟化氢在升高的反应温度下反应，控制反应温度以获得至少一种目的锆基（zirconium—based）化合物和至少一种目的硅基（silicon—based）化合物。

'可溶锆石'或'DZ'意指 $ZrO_2 \cdot SiO_2$，可以是完全可溶的锆石，其中实际上不含不溶的锆石，或者是部分可溶的锆石，其中含有一些不溶的锆石。

可溶锆石可以用任何合适的方法得到。例如，通过将锆石的晶体基块，$ZrSO_4$ 粉碎，将其在等离子体炉或等离子体发生器中加热至较高温度。等离子体可溶锆石（'PDZ'）颗粒由亚微细粒氧化锆相与无定形玻璃状的二氧化硅相胶接成的紧密混合物组成。

目的锆基和硅基化合物主要是锆和硅的氟化物和/或氧化物，以及这些化合物的组合物，其纯度主要由反应温度支配。在相对低的反应温度下，典型地在大气压，约 50℃的范围内，形成氧化锆（ZrO_2）以及吸收氟化氢，因而得到相对不纯的氧化锆和气态四氟化硅（SiF_4）；在较高的温度下，典型

地在约100℃时，得到相对纯的含少量或不含吸收的氟化氢的氧化锆和气态四氟化硅。在更高的反应温度下，典型地在约150℃范围，形成氧氟化锆而不是氧化锆以及气态四氟化硅；在进一步高的温度下，典型地在约400℃到约550℃，则主要形成四氟化锆和氧氟化锆的混合物以及气态四氟化硅。因此，选择反应温度以得到目的产物的组合物和纯度是很重要的。

在本发明的一个实施方案中，反应温度可以适度低些以得到：作为锆基化合物，氧化锆，任意地含有未反应的锆石，四氟化锆和/或氧氟化锆和一些吸收的氟化氢，而作为硅基化合物，则是在反应温度下，由氟化氢和二氧化硅(SiO_2)反应产生的气态四氟化硅。典型地，反应温度可控制在50℃到150℃之间，例如在90℃到130℃之间。

所述方法包括，将四氟化硅作为气流和作为残存固体相的剩余其它成分排出分开。

残存固体相可在超过500℃的温度下通过气流进一步处理，以此从氧化锆中释放出氟化氢，以及转化任何四氟化锆和/或一些杂质的氟化物成氧化锆和相应的氧化物。此外，可以通过酸或水洗的方法将残存固体相完全脱氟化。

各种反应和方法步骤可典型地在一种或多种流化床或其它合适的接触设备如回转炉中进行，所述方法可以是分批或连续方法。特别是当所述设备用于脱硅作用时，典型地配以热交换管以散逸反应热。所用的冷却介质的温度必须使气相的冷凝不发生于可见范围内。

四氟化硅可以与气流在提高的温度下反应以产生二氧化硅和氟化氢。氟化氢可经处理使其成气态，循环重复使用于与可溶锆石的反应中。

然而，四氟化硅可在气体或等离子火焰中反应生成废的或烟雾二氧化硅以及释放氟化氢。当使用气体火焰时，典型地是现有技术中已知的甲烷和氢焰。由于当方法基于分批形成进行时，四氟化硅的流速不是常数，所以可将四氟化硅溶在水中，将水溶液置于喷嘴上以产生火焰。

如此产生或释放的氟化氢将含有水汽，可用水冷或洗涤。然后氟化氢可以浓缩再使用。浓缩氟化氢至多不高于35%以便于其蒸馏，但是循环水的大量使用，增加了此方法的耗能。此外，氟化氢溶液可以用已知工艺进行共沸蒸留，或通过浓硫酸浓缩，或其它合适的方法。

所述方法也包括，在残留的固体相方面，从氧化锆中分出任何未反应的锆石，将氧化锆以酸或碱浸提以改善其品质。分离可通过浮选，螺旋分离，摇床分离，重介质分离或任何其它适当的固/固分离工艺。碱浸提特别有益于任何残存二氧化硅的损失。在浸提时，残存凝结的氧化锆被精碎成亚微细粒微晶成分。此现象非常有益于从任何不溶的锆石中分离氧化锆。在大多数情况下，所产生的精细粉末状的氧化锆是有利的，因为由此可避免了流出粉碎(downstream milling)操作。对于酸浸提，任何合适的工艺如用于二氧化锆矿的工艺都可使用。所用的酸根据所要除去的杂质选定。因此，如要除去铀或钍，可用硝酸；除去其它杂质可用混合酸。粉碎将

增加浸提效率。

然而，所产生的氧化锆产物仍然相对不纯，只是初步除去了其中的二氧化硅。

在本发明的另一实施方案中，可使用相对高的反应温度，即在400℃到500℃，以得到作为锆基化合物四氟化锆和氧氟化锆的混合物，以及作为硅基化合物的气态四氟化硅。

而且，反应可在至少一种固—气接触器如流化床中进行，方法可以是分批或连续的。

如前述，方法包括将四氟化硅作为气流与作为残存固相的其它遗留组分分出。

然后，四氟化硅如前述可作进一步反应。

所述方法包括将残存固相加热至600℃以上，得到主要由升华的四氟化锆所组成的升华相以及由未反应氧化锆，一些氧氟化锆和大部分杂质组成的残存固体部分。为改善随后所述所得到的氧化锆的品质，可凝华升华产物相，然后再加热到600℃以上再升华，得到较纯的四氟化锆。它将从残存非升华杂质中分出四氟化锆。如需要，这些凝华/再升华步骤可以进行多次。

所述方法包括将残存固体部分高到500℃以上的温度下用气流处理以产生相对粗的氧化锆。

在四氟化锆开始或首次升华后，残存固相中的氧化锆和氧氟化物遗留基本上脱离易随四氟化锆升华的杂质。因此，取代其后描述的以气流处理残存固体部分，所述方法可以包括再次以残存固体部分与气态氟化氢反应，然后加热固体部

分到600℃以上，升华形成的任何四氟化锆，所得的四氟化锆具有较高的品质，即较高的纯度。

在本发明的一个实施方案中，所述方法包括初始将残存固体相在大气压下提高到不超过600℃，使其中存在的杂质先升华；然后加热残存固体相的温度到600℃以上，以得到主要含相对高纯升华四氟化锆的升华产物相。代替室温在稍低于升华点的温度下冷凝四氟化锆以进一步改善所得产物的品质。

本发明一方面可在真空下进行残存固体相和/或升华产物相600℃以上的加热。任意地，它可以绝对压力在四氟化锆气压和任何存在的杂质氟化物气压之间进行。此外，如果升华作用仅在所需的最少时间范围内进行，即没有使用多余的升华时间使实际所有的四氟化锆升华，则将提高产物品质。

然而，本发明的另一方面，加热残存固相和/或升华产物相到600℃以上可以在常压和正压下进行，例如大气压下进行。升华的产物然后可用载气带走。然后加热可以在固—气接触气中进行，如在流化床中进行，它可在实际大气压下进行。氮气如空气可用作载气或流化介质，升华的四氟化锆和载气或流化介质向上通过接触器或流化床。

在气相或固相中所得的四氟化锆，可与气流在高于500℃以上的温度下反应得到相对纯的氧化锆。

本发明的一个实施方案中，四氟化锆与气流的反应可在一旋转炉，气体火焰，或等离子火焰中进行。

另外，内配流化床的容器的上部装有喷嘴，气流经其进入容器，使含有向上通过流化床载气的四氟化锆能与气流适度混合，以避免需用凝华器。另一方面，内配流化床容器的上部可在气流分配器床支撑体顶部含流化介质，如特定的氧化锆，与载气，从气流分配器中流出的气流作为特定氧化锆的流化介质。

现在参考随后的附图通过实施例描述本发明。

在附图中

图 1 显示根据本发明的处理可溶锆的设想方法的简易流程图；

图 2 显示可在图 1 方法工序(stage)80 中使用的真空升华器/凝华器的纵向部分的视图；

图 3 显示可在图 1 方法的工序 50 中使用的流化床反应器的纵向部分的视图；

图 4 显示也可在图 1 方法的工序 50 中使用的另一种流化床反应器的纵向部分的视图；

图 5 显示 ZrO_2 与 HF 反应的热解重量由曲线(thermogravimetric curve)；

图 6 显示 SiO_2 与 HF 反应的热解重量曲线；

图 7 显示 DZ 与 HF 反应的热解重量曲线；

图 8 显示 ZrF_4 升华的热解重量曲线；

图 9 显示 ZrF_4 和 H_2O 反应的热解重量曲线；

图 10 显示 $ZrO_{0.33}F_{1.33}$ 与 HF 的反应的热解重量曲线；

图 11 显示 $ZrO_{0.33}F_{1.33}$ 的组合物的热解重量曲线。

参考图 1，标号 10 通常表示本发明处理可溶锆石的方法。

方法 10 包括可溶锆石生产工序 12 以及引入工序 12 的锆石输送管 14。工序 12 典型地为螺旋等离子反应器(flight plasma reactor)，锆石可在其中加热至 1700℃以上。

可溶锆石('DZ')输送管 16 将工序 12 引入固—气接触工序 18。工序 18 典型地为流化床或回转炉。气态氟化氢('HF')输送管 20 引入工序 18。

气态产物输送管 22 将工序 18 引入脱氟工序 24。当二氧化硅排出管 28 和 HF 排出管 30 从工序 24 中引出时，气流输送管 26 进入工序 24。典型地，工序 24 包含等离子体或火焰反应器。

未反应的氧化锆输送管 32 从工序 18 引出进入吸收工序 34。当 HF 排出管 38 从工序 34 中引出时，水，酸或气流输送管 36 进入工序 34。氧化锆排出管 40 也从工序 34 中引出。典型地，工序 34 为固—气接触器如流化床，回转炉，或常规的固体—溶液接触器。

此外，流程管道 32 可引入氟化工序 42，HF 输送管 44 也可进入工序 42。水汽排出管 46 从工序 42 中引出，锆化合物排出管 48 亦是如此。典型地，工序 42 包含固气接触器如流化床或回转炉。

流程管道 48 引入升华反应工序 50。空气输送管 52 进入工序 50，气流流程管也进入其中。氧氟化物排出管 56 从工序 50 中引出；氧化锆排出管 58 和 HF 排出管 60 也从工序

50 中引出。典型地，工序 50 包含固—气接触器如流化床或回转炉。

流程管道 56 通过脱氟工序 62，而气流管 64 进入工序 62。氧化锆排出管 66 从工序 62 中引出，还引出 HF 排出管 68。典型地，工序 62 包含固—气接触器如流化床或回转炉。

另外，流程管道 48 可引入动力升华工序 10。工序 70 典型地由固—气接触器组成，空气流入管 72 引入工序 70。四氟化锆排出管 74 从工序 70 中引出而进入凝华工序 76。四氟化锆排出管 78 从工序 76 中引出。

如需要，流程管道 78 可引入真空升华/凝华工序 80，高纯度四氟化锆的排出管 82 从工序 80 中引出。工序 80 典型地包含安装于炉内的压力容器，同时配之以内或外气体冷凝装置。

流程管道 82 引入脱氟工序 84，气流管道 86 引入工序 84。从工序 84 中引出高纯氧化锆的排出管 88 以及 HF 排出管 89。此工序典型地包含流化床，任意地配以气流喷嘴，回转炉等。

未反应的氧化锆排出管 90 从工序 70 中引出进入脱氟工序 92，气流流程管 94 也进入工序 92。HF 排出管 96 从工序 92 中引出，氧化锆排出管 98 也是如此。

锆石($ZrSO_4$)沿流程管道 14 输入可溶锆石生产工序 12。在工序 12 中，它被加热到 1700℃以上，由此引起了锆石晶体基块的破坏，氧化锆和无定形硅石($ZrO_2 \cdot SiO_2$)的紧密混合物——可溶锆石('DZ')形成了。

DZ 从工序 12，沿输送管 16 进入脱硅工序 18。通过由管道 20 向工序 18 中输送不同品质的气态 HF，且保持工序 18 中的温度约 70°—130℃而完成。在此温度范围内，气态 HF 仅与二氧化硅反应生成气态 SiF_4，后面剩下的实际上是未反应的氧化锆，其中可能含有被吸收的 HF。

在此工序中释放出的 SiF_4 和 H_2O 沿管道 22 输入脱氟工序 24。在脱氟工序 24 中，SiF_4 与沿管道 26 进入的气流在超过 900℃的温度下反应得到不同品质的二氧化硅和 HF。二氧化硅然后沿流程管道 28 引出，此时 HF 沿流程管道 30 引出。代替工序 24 含有的等离子体反应器，它可包含使用氢或烃如甲烷作为燃料的火焰反应器。

从工序 18 引出的未反应的氧化锆沿流程管 32 进入吸收工序 34。在工序 34 中，沿流程管道 36 进入温度为约 500℃的气流被吹入通过氧化锆放出 HF，它沿流程管道 38 排出。粗品氧化锆通过流程管道 40 从工序 34 中排出，则为可售产品。另外，被吸收的 HF 可用水或酸洗的方式放出(未标出)。

另外，工序 18 中未反应的氧化锆可经流程管道 32 进入工序 42，在其中与经流程管道 44 进入的 HF 进行氟化，优选在 550℃以下进行，得到四氟化锆和氧氟化锆的混合物，释放水汽。当四氟化锆和氧氟化锆的混合物经流程管道 48 排出时，水汽沿流程管道 46 排出。

工序 42 排出的混合物沿流程管道 48 进入工序 50。在超过 600℃的温度下，干燥空气沿流程管道进入工序 50。此

空气作为工序50中吹过固体的载气。四氟化锆随空气逸出，留下氧氟化物和后面的大部分杂质。而在气相中，四氟化锆通过喷嘴(未标示)进入以约600℃沿流程管道54吹入的汽流而形成氧化锆，放出HF。随着可售产品纯的氧化锆沿管道58的排出，HF也沿着流程管道60排出。喷嘴可安装于反应器50之内或其外。

氧氟化锆以及未反应的氧化锆沿管道56进入脱氟工序62与沿流程管道64进入的气流反应。汽流的温度约600℃。生成氧化锆且释放出HF。HF沿流程管道68排出，而氧化锆则沿流程管道66排出。由此生成的氧化锆为可售的粗品。

此外，在氟化工序42中生成的氟化锆混合物可沿流程管道48输入升华工序70。干燥空气经流程管道72以超过600℃的温度进入工序70。所述空气作为从其它成分中吹洗四氟化锆的载气，此气相然后沿流程管道74进入凝华工序76。在工序76中，四氟化锆在低于500℃下凝华。它可以或者通过将四氟化锆与冷的或冷却器金属的表面接触；或者通过冷气体(未标示)使其冷却。工序76产生的四氟化锆可作为销售产品沿流程管道78排出，例如它可用作氧化锆金属的制造。

然而，此外，工序76中产生的四氟化锆可引入工序80，在这里它可在真空或被控制的减压下，于大于600℃的温度，在最佳的时段内再升华得到高纯的四氟化锆。此产物可经流程管道82排出而进入工序84，在这里它与经流程管道86进入的汽流反应生成高纯度的氧化锆。此氧化锆通过流

程管道88排出。HF经管道89排出。

工序70中的氧氟化锆，或未反应的氧化锆通过流程管道90进入工序92与经流程管道94进入的气流在高于500℃下反应，生成沿流程管道98排出的粗品氧化锆。工序92释放HF，可沿流程管道96排出。

方法10提供了生产四氟化锆和不同品质氧化锆的方法，它依赖于如上描述的操作的选择。得到的二氧化硅为副产物。方法10使用HF再循环是合适的，它没有标出。因此，例如，经流程管道30,38,60,68,89和96中的一个或多个排出的HF可以在工序18或42，以及其任意的中间过程中再使用。

如需要，工序62和92以及工序34可以合成一个工序（未标出）。

本发明的另一个实施方案中，可以省略工序18，工序12中的DZ然后输入工序42。在此情况下，在工序34中将不产生粗品氧化锆。

本发明的另外一个实施方案中，工序18,70,76,80,84和92可省去。在此情况下，仅生成粗级和纯级的氧化锆。

实施例1

在方法10常规的实验室规模的模拟中，含29%不溶锆石的0.5kgPDZ在100℃下于实验室规模的硫化床中，以含20%(m/m)无水HF的空气氟化5小时，以下Si含量的减少和F含量的增加看作是反应时间的函数。

表 1:HF/空气混合物中 PDZ 的脱硅比率为反应时间的函数

反应时间(分)	%Si	%F
0	15,3	0
60	12,0	0,1
120	8,3	0,17
180	6,7	0,25
250	6,6	0,25
300	6,3	0,24

要注意的是 4.4%残存硅要归结于初始产物中存在的 29%的不反应的不溶锆石的存在。所以最终产物仅含约 2%的 Si。

实施例 2

在方法 10 的另一实验室规模的模拟中,含 23%不溶锆石的 0.5KgPDZ 在实验室规模流化床中,以在气流中含 20%(m/m)HF 的混合物,在 120℃和 130℃间氟化 2.5 小时。最终产物含 7.0%的残存 Si 和 5.8%的残存 F。

表 2:HF/空气混合物中 PDZ 的脱硅
比率作为反应时间的函数

反应时间(分)	%Si	%F
0	16,2	0
90	13,8	2,0
135	7,0	5,8

要注意的是 3.5%残存 Si 要归结于初始产物中 23%不反应的不溶锆石的存在。所以最终产物仅含约 3.5%Si。

实施例 3

在方法 10 的另外一实施室规模模拟中,1Kg 含 23%不溶锆石的 PDZ 在 100℃,于实验室规模的流化床中,用无水 HF/空气混合物氟化 3 小时,产生一未反应的锆石和完全脱硅的 PDZ 的混合物,含有约 15%氟,或作为被吸收的 HF 或作为氟。

在适当的酸洗和物理分离后,得到下列分析结果:

残存 Si: 1.1%(m/m)

残存 F : 0.4%(m/m)

实施例 4

在方法 10 的另一实验室规模模拟中,100g 脱硅的 PDZ 用 HCl/HNO_3 洗以减少痕量元素污染物的含量。得到下列结果:

表 3:酸洗对脱硅的 PDZ 中痕量元素污染物含量的影响

元素	酸洗前	酸洗后
Al	0,10%	0,04%
Ca	0,18%	0,06%
Ti	0,19%	0,09%
Cr		0,04%
Mg	0,035%	0.01%
Fe	0.08%	0,04%

实施例 5:

在方法 10 的实验室规模模拟中以 Richards Bay Minerals 设计的"Prime Garde"而获得的锆石以 1Kg/hr 的进料速率进入 30KW 射频等离子体发生器。所得产物的一部分进行 HF 浸提。83%的产物溶解说明 17%的锆石是不能溶解形成等离子体锆石(PDZ)。

将 5KgPDZ 产物置于流化床上,在 10 小时内 550℃以化学计量的气态 HF 处理两次。X—射线分析所得的产物表明它是氧氟化锆和四氟化锆的混合物。

将流体床出来的产品置于根据图 2 描述的以后要更详细描述的真空升华器中。此升华器在真空状态下 650℃运行 16 小时。在此期间可获得 39%的升华锆。形成的结晶分析为 ZrF_4。

上述 ZrF_4 在隔焰炉内于 600℃与气流反应。X—射线分

析表明其完全是纯的 ZrO_2。此产物的铀含量为 18ppm，钍含量＜3.8ppm，而进料锆石中其浓度分别为 290 和 140。

参考图 2，标号 100 通常表示真空升华器/凝华器，它可以用在参考图 1 描述于后方法 10 的工序 80 中，也可用于描述于前的实施例 5 中。

真空升华器/凝华器 100 中含有园柱形壁(Cylindrical Wall)102，以及加热罩 104，它是电控的且配在壁 102 的底部。水冷蒸汽冷凝矛(lance)106 凸入壁 102 的上底部。同时也在升华器/凝华器上配以真空装置(未示)。

在使用中，ZrF_4 和 $ZrOF_2$ 的混合物 108 引入反应器的底部，且加热罩 104 对此混合物以足够的加热使 ZrF_4 升华。此 ZrF_4 然后经水冷矛(Water—cooled Lance)106 凝华。

参考图 3，标号 150 通常表示带有在图 1 方法 10 工序 50 中使用的气流喷嘴的流化床反应器。

反应器 150 包含园柱壁 152，装在壁 152 底部的气体分配器 154。阻片 156 将反应器 150 分成上区 158 和下区 160。

汽流喷嘴 168 装在阻片 156 中。气流喷嘴 168 包含径向连接于阻片 156 的气流导管 162。沿中央通道 166 形成的气流套管 164 将上区 158 从下区 160 分出。

在使用中，ZrF_4 和 $ZrOF_2$ 的混合物被引入反应器的下区 160，在这里它被加热至 600℃以上。600℃以上从反应器 150 底部 170 进入的干燥空气吹过混合物，带走 ZrF_4。在气流喷嘴 168 中，ZrF_4 被引入与 500℃以上的过热气流接触生成氧化锆释放 HF。上区 158 的直径可以设计为保存氧化锆，或使

其尽量小以使氧化锆被气流吹走。

参考图 4，标号 200 通常表示流化床反应器。

与反应器 150 同样或类似的流化床反应器 200 部分以同样的标号指示。

反应器 200 的下区实际上与图 3 的反应器 150 的下区一样。为增加空气—ZrF_4 混合物与过热气流的混合，在反应器 200 的上区 158 内，气体/气流分布器 204 之上充入流化介质 202。此流化介质可以是具有与气流反应生成的氧化锆完全不同颗粒尺寸的惰性物质以便于其分离，或是氧化锆本身。上层流化床的分配器 204 分配从底区的载气—ZrF_4 混合物，以及从气流管 162 进入的气流。反应器 200 的操作温度完全与反应器 150 相同。

本发明的方法是基于 DZ，特别是 PDZ 与气态 HF 的反应，它包括同时或分离发生的两个分别的反应，取决于反应温度。这些反应可用改性热平衡与控制腐蚀性气体如 HF 的控制能力来说明。

固体与 HF 气体的反应程度以可连续记录作为温度和时间函数的重量变化说明。

ZrO_2＋HF 的反应

ZrO_2 以根据

$$ZrO_2(s)+4HF(g)\rightarrow ZrF(s)+2H_2O(g) \qquad (1)$$

理论质量增加 37％的量与 HF 反应。

ZrO_2 与 HF(气)在引入温度为 50℃和 100℃时的反应热重量分析曲线说明于图 5。加热速率为 10℃/分。

在50℃时，HF吸附于ZrO_2表面(质量增加)。吸附前，加热样品为一恒定质量。由于为100℃下HF才被引入到ZrO_2样品，所以考察不到质量的增加。反应在450℃区域被观察到，反应总的质量增加在乎ZrF_4(35.7%)和$ZrOF_2$(17.8%)的理论值间。600℃得到氧氟化锆和ZrF_4混合物的X—射线衍射形式。

SiO_2+HF的反应

SiO_2和HF(气)根据下式进行反应。

$$SiO_2(s)+4HF(g)\rightarrow SiF(g)+H_2O(g) \qquad (2)$$

不纯SiO_2样品与HF反应的热重量分析曲线说明于图6。加热速率为10℃/分。反应完成时，约10%的杂质仍然未反应。在此例中，在50℃20分钟的等温后，样品以10℃/分的速率加热。SiO_2转化为随载气逸出的SiF_4(气)，导致质量损失。

DZ+HF的反应

常规的DZ样品与HF在等温引入温度为50℃，100℃，150℃和200℃时反应的热重量分析曲线描述于图7。加热速率为10℃/分。

在50℃，由于SiO_2与HF反应生成SiF_4(气体)(反应2)而可以观察到初始的质量损失阶段。这种质量损失马上接着便是当HF吸附于暴露的ZrO_2表面的质量增加(类似于图5中的质量增加)。

在引入温度为100℃时，由于SiO_2失去而导致的质量损失(反应2)可观察到，它接着便是在400℃以上的质量增加(反应1)。在100℃以上仅有限的HF吸收能被观察到。

在100℃以上的引入温度下，反应(2)和(1)同时反应，其质量损失小于100℃时观察到的，但反应总的质量损失约为7%。

依赖于温度，DZ($ZrO_2 \cdot SiO_2$)与HF将进行下列反应：

(1) $(ZrO_2 \cdot SiO_2)_{(s)} + 4HF_{(g)} \rightarrow$

$ZrO_{2(s)} + SiF_{4(g)} + 2H_2O_{(g)}$ (质量损失$_{(理论)}$=32%) (3)

(2) $(ZrO_2 \cdot SiO_2)_{(s)} + 8HF_{(g)} \rightarrow$

$ZrF_{4(s)} + SiF_{4(g)} + 4H_2O_{(g)}$ (质量损失$_{(理论)}$=8.7%) (4)

ZrF_4的升华

本升华反应可表示为：

$ZrF_{4(s)} \rightarrow_{(升华)} ZrF_{4(g)} \rightarrow_{(冷凝)} ZrF_{4(s)}$ (5)

ZrF_4在N_2气中的热重量分析曲线说明于图8中。ZrF_4的升华在大于600℃，1atm下进行。加热速率为10℃/分。

ZrF_4和$H_2O_{(汽)}$的反应

ZrF_4和$H_2O_{(汽)}$的高温水解反应根据下列反应进行，理论质量损失为26%.

$ZrF_{4(s)} + 2H_2O_{(g)} \rightarrow ZrO_{2(s)} + 4HF_{(g)}$ (6)

ZrF_4和$H_2O_{(汽)}$反应的热重量分析曲线说明于图9。ZrF_4样品在以25℃水汽饱和的空气流中以10%/分的速率加热。反应在约500℃时开始，经过约600℃的中间态继续进行。

氧氟化锆的反应

$ZrO_{0.33}F_{1.33}$+HF

氧氟化锆($ZrO_{0.33}F_{1.33}$)与 HF 根据下式进行反应：

$$ZrO_xF_y+(4-y)HF_{(g)}\rightarrow ZrF_{4(s)}+((4-Y)/2)H_2O_{(g)} \quad (7)$$

$ZrO_{0.33}F_{1.33}$ 与 HF 反应的热重量分析曲线在图 10 中说明。加热速率为 10℃/分。

$ZrO_{0.33}F_{1.33}$ 的分解

氧氟化锆($ZrO_{0.33}F_{1.33}$)根据下式分解：

$$ZrO_mF_{(4-2m)(s)}\rightarrow (m/2)ZrO_{2(s)}+((4-2m/4)ZrF_{4(g)} \quad (8)$$

$ZrO_{0.33}F_{1.33}$ 在 N_2 中分解的热重量分析曲线说明于图 11。加热速率为 10℃/分。

本发明的方法，与锆石相比，提高了 DZ，尤其是 PDZ 的化学反应活性，通过与气态氟化氢反应得到有用的产品。可以认为，由于 DZ，特别是 PDZ 都是便宜的前体，其化学反应活性的提高将使很宽范围的化合物易于经济地生产。

说 明 书 附 图

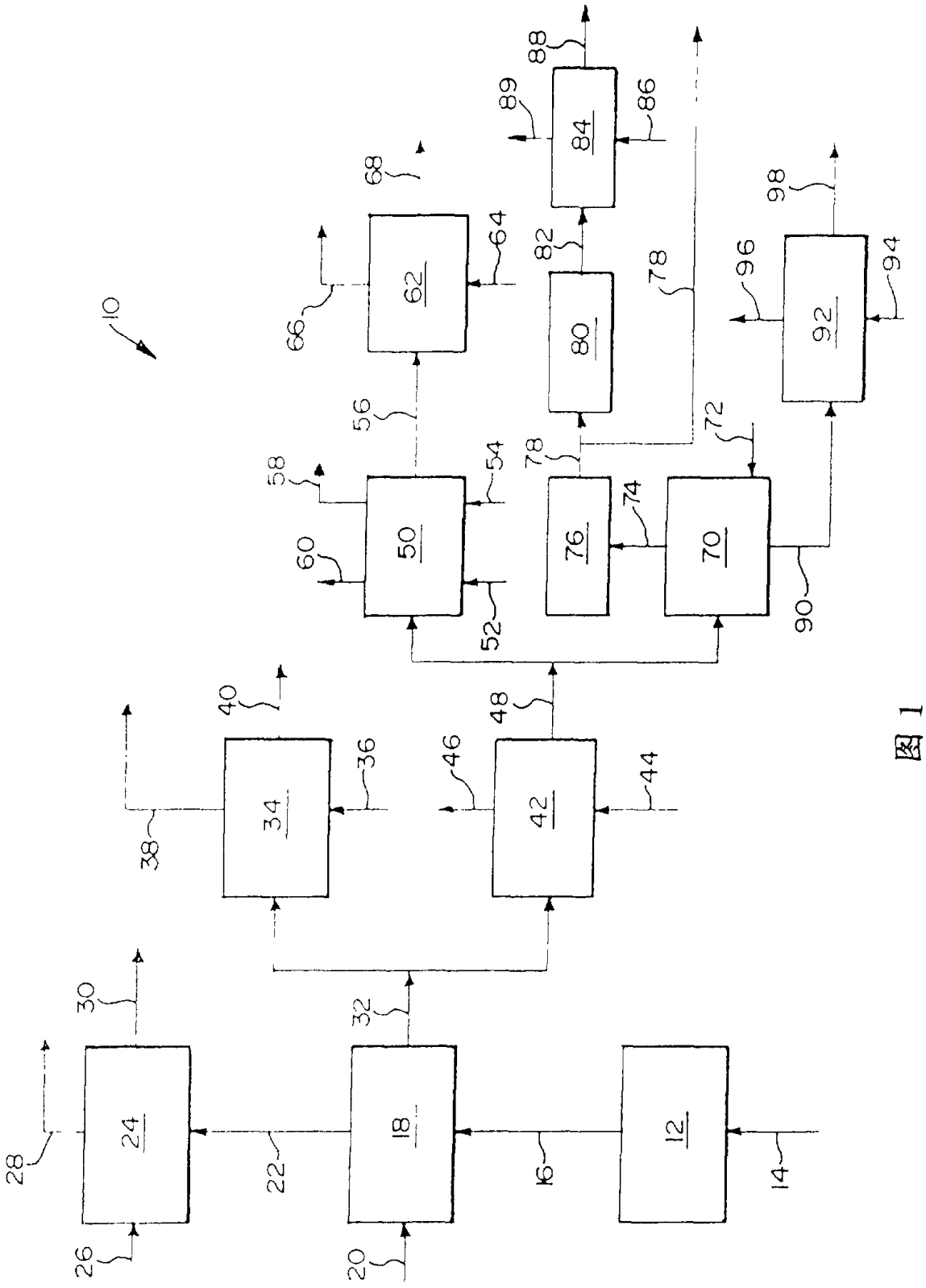

10
12
14
16
18
20
22
24
26
28
30
32
34
36
38
40
42
44
46
48
50
52
54
56
58
60
62
64
66
68
70
72
74
76
78
80
82
84
86
88
89
90
92
94
96
98

图 1

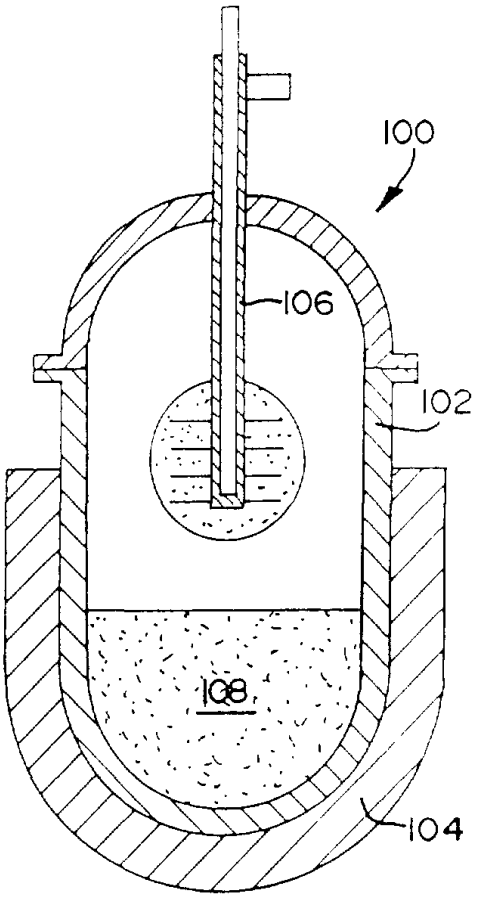

100
106
102
108
104

图 2

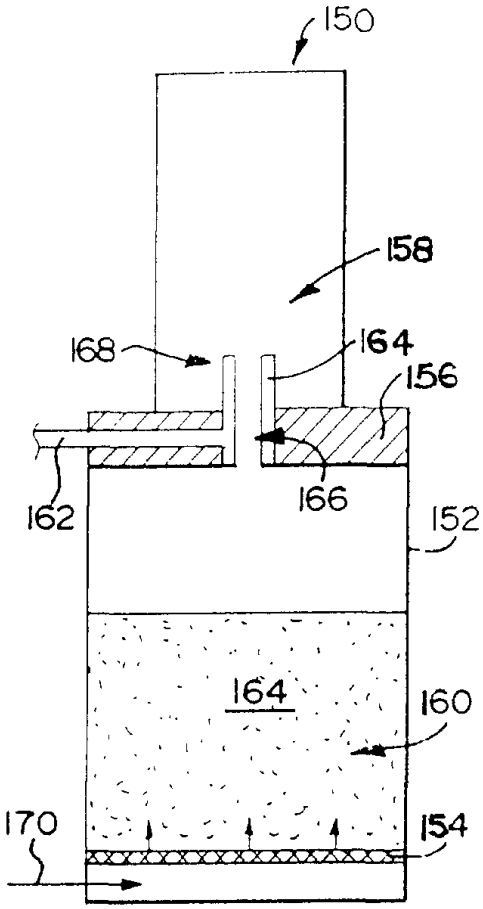

150
158
168
164
156
162
166
152
164
160
170
154

图 3

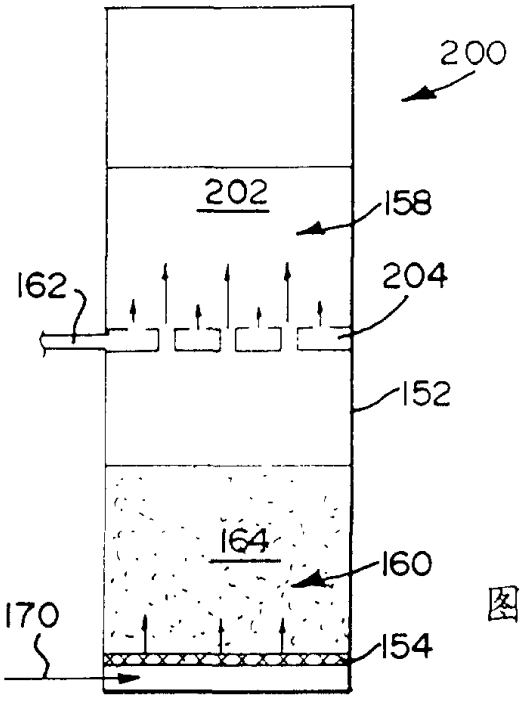

200
202
158
162
204
152
164
160
170
154

图 4

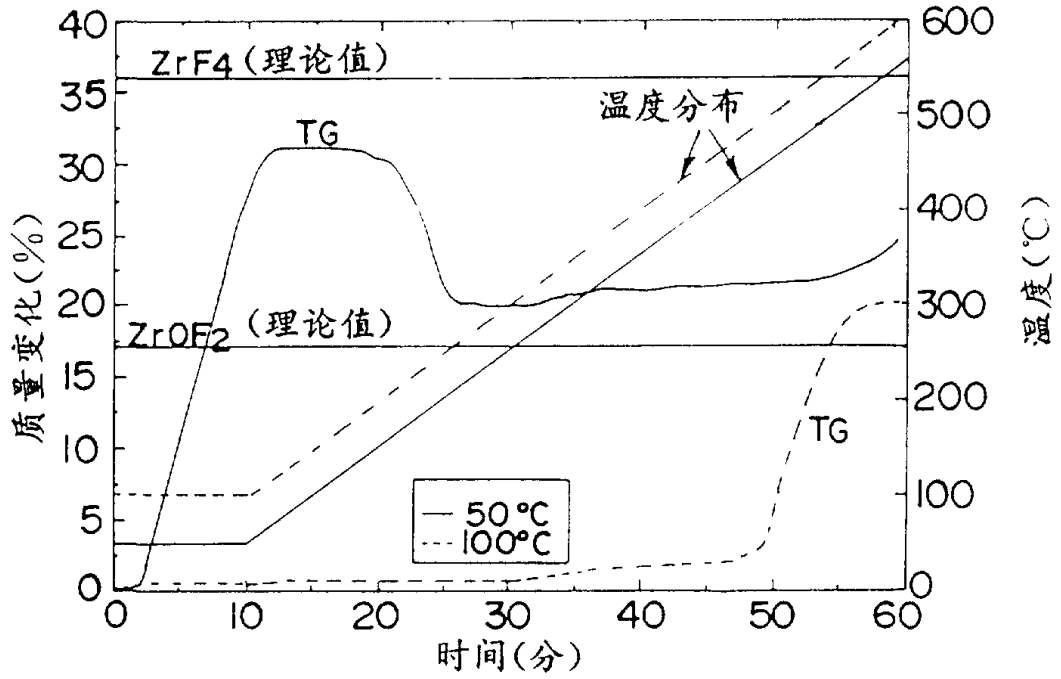

ZrF4（理论值）
TG
温度分布
ZrOF2（理论值）
TG
50℃
100℃
质量变化(%)
温度(℃)
时间(分)

图 5

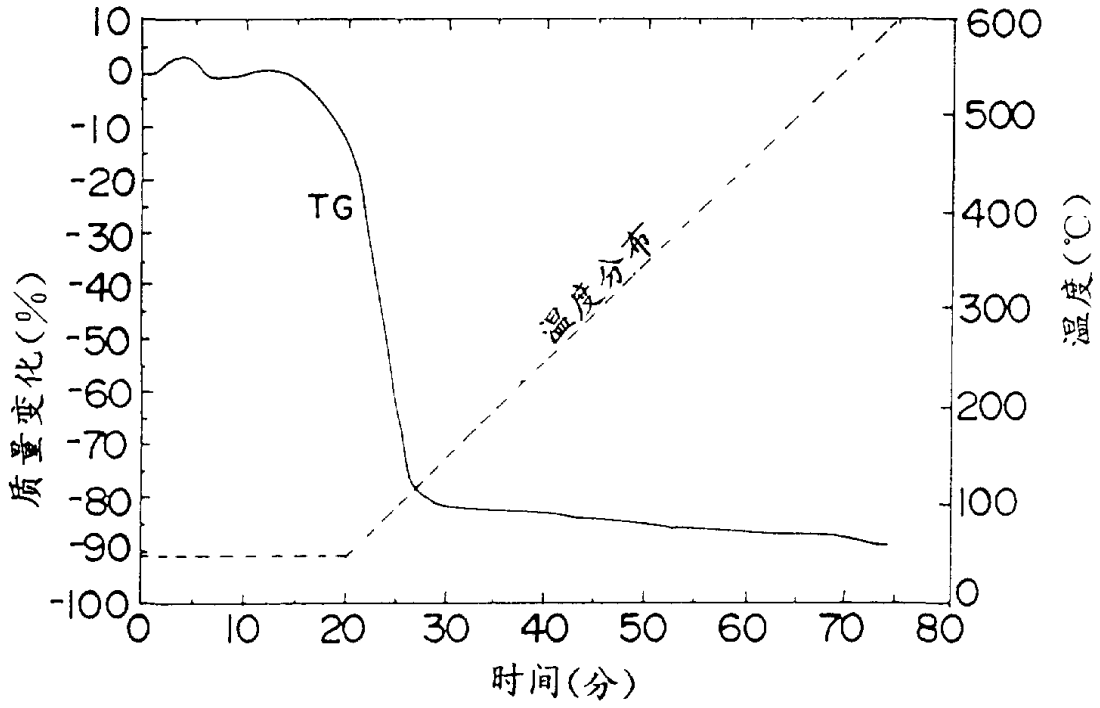

TG
温度分布
质量变化(%)
温度(℃)
时间(分)

图 6

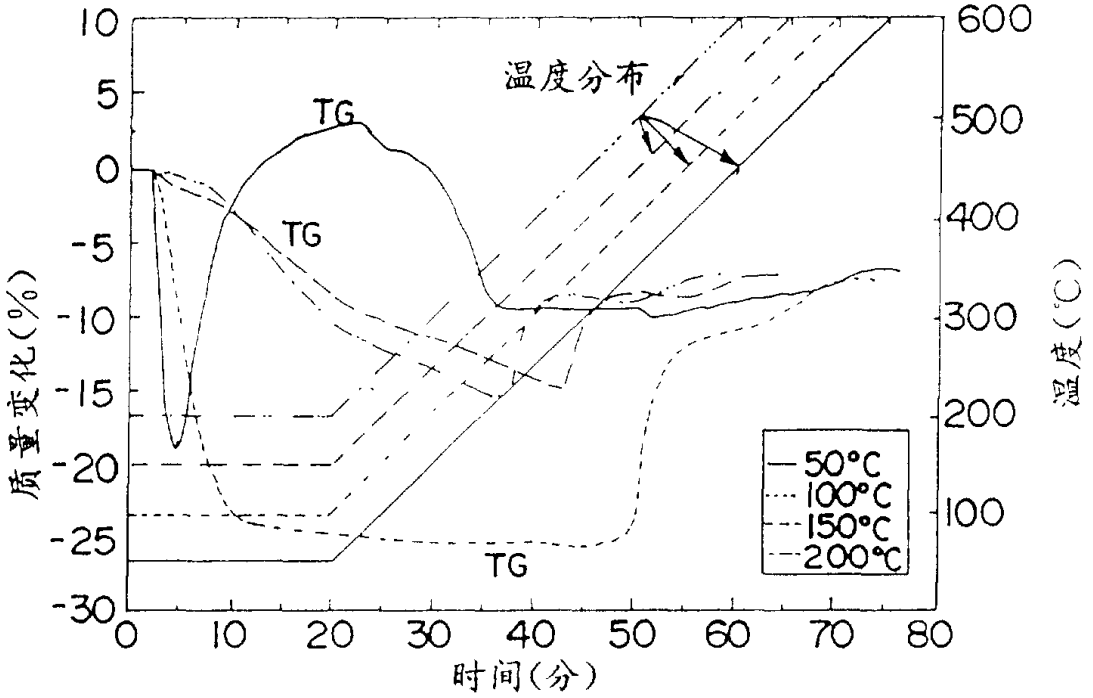


图 7

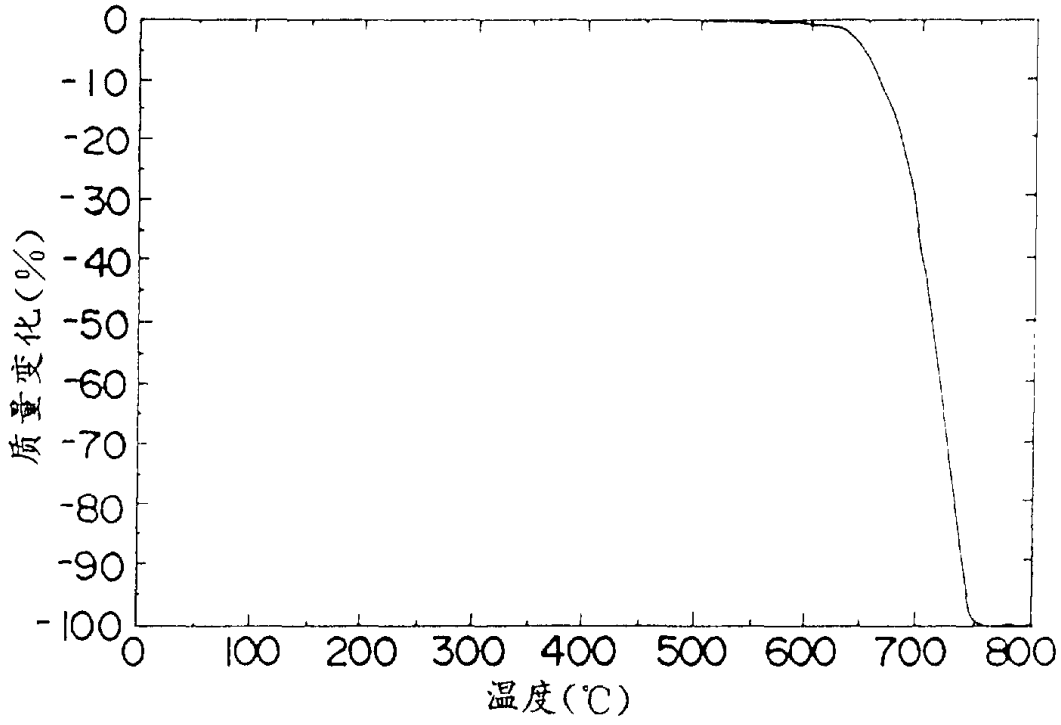
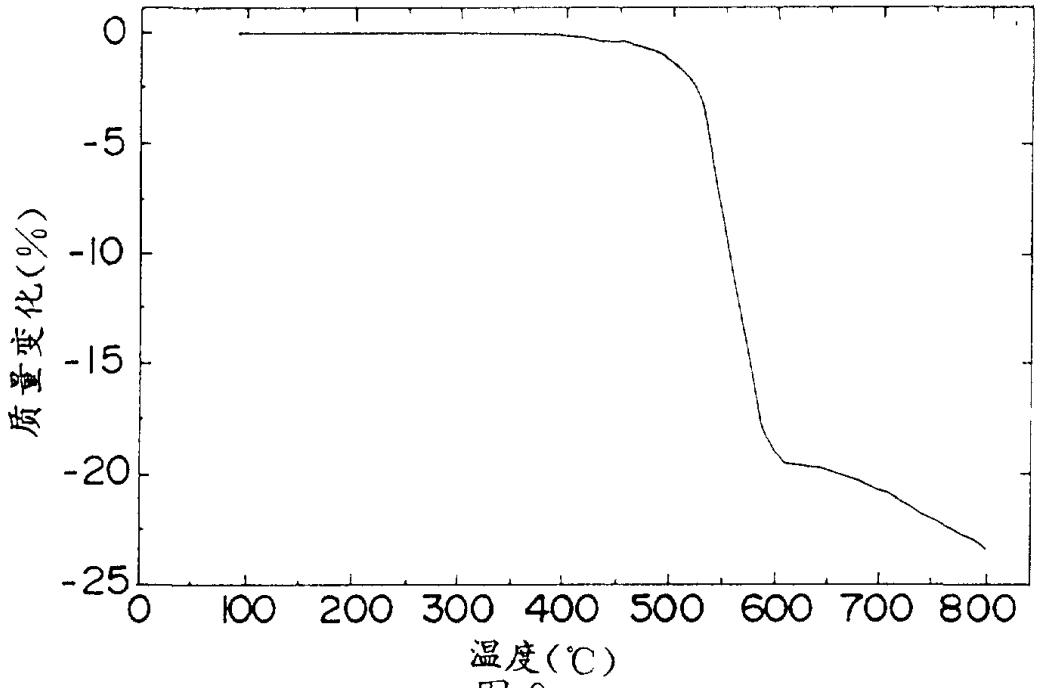
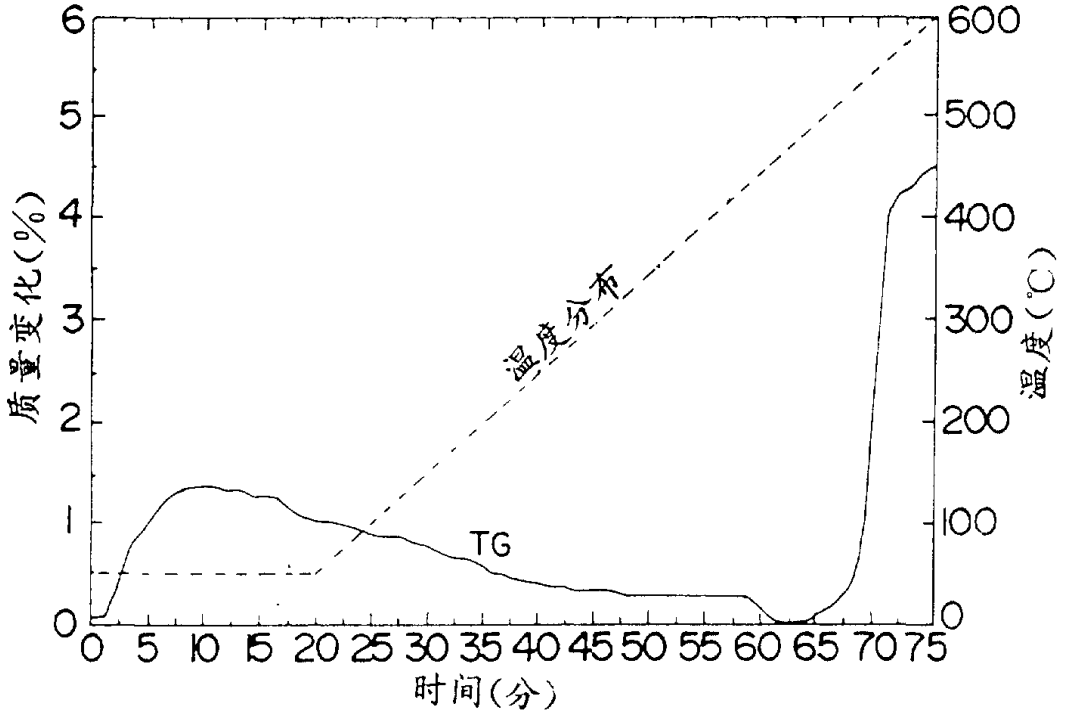


图 8


0
-5
-10
-15
-20
-25
质量变化(%)
0
100
200
300
400
500
600
700
800
温度(℃)
图 9


6
5
4
3
2
1
0
质量变化(%)
600
500
400
300
200
100
0
温度(℃)
温度分布
TG
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75
时间(分)
图 10

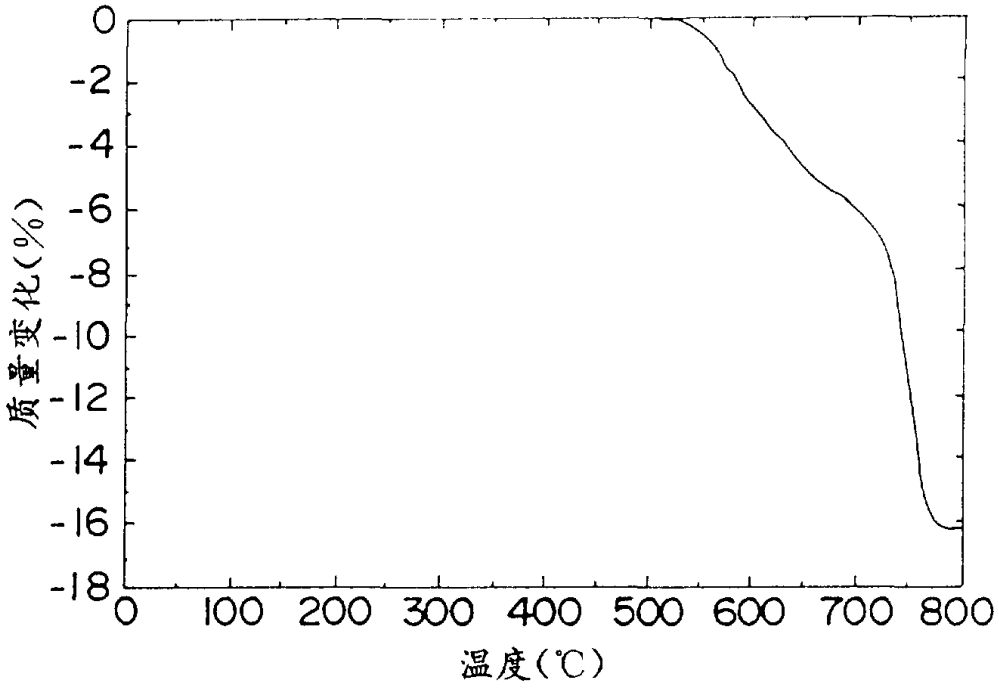


图 11