UDC 669.054.13: 669.296/.297
ヘキソン法によるジルコニウムとハフニウムの
溶媒抽出分離*
大塚毅矣1
1.まえがき
近年Zra)は原子炉の構造材として大量使用されてい
る。これは核エネルギーの動力化効率を高める重要条件
の1つである熱中性子吸収断面積が0.18バーンと小さ
く,また水型原子炉(B.W.R.,P.W.R.)における耐
食性,耐熱性が良いためである。このもつとも重要な熱
中性子吸収断面積に関して,原料のZrSiO4精鉱中には
金属比で2.5%程度のHfを共存しており,このHfの
熱中性子吸収断面積は105±5バーンと高いゆえ,Zrの
特性を生かすため,原子炉用Zrの規格においてはHf/
Zr+Hfで0.01%以下にするよう要求されている。すな
わち共存するHfを約99.7%分離する必要がある。この
熱中性子吸収断面積についてはZrとHfはまつたく相
反した性質であるが,両者の化学的性質は非常に似てい
るためこの分離技術はきわめてむずかしい。このZrと
Hfの分離については多くの研究報文1)があるが,現在工
業製法の中心となつているものはZrとHfのチオシア
ン酸と有機溶媒としてヘキソン(メチールイソブチール
ケトン)を使用するヘキソン法がおこなわれており,米
国の2つの製造会社AMAX Speciality Metals社と
Wah.Chang社がこの方法であり,仏国のUgiue-Kuli-mann社もこの方法でおこなつている。
当社においてはこのヘキソン法に優ると考えられる新
技術の研究開発中であるが,かつてこの方法によつて規
格に合格するZrO2を約600t製造した。本報はこの方
法の要点をのべた。
2.分離工程
この分離はつぎの7工程からなつている。
(1)Zr(Hf)OCl2にNH4SCNを加えて抽出に適
した溶液を作ること。
(2)ヘキソンを溶媒とする液一液連続向流抽出によ
つてHfを優先的にヘキソンに移すこと(抽出工程と言
う)。
(3)ヘキソンに移動したZrを逆抽出すること(スト
リップ工程と言う)。
(4)ヘキソンよりHfを分離すること(スクラビン
グ工程と言う)。
(5)ヘキソン中のチオシアン酸を中和して分離する
こと。
(6)Hf分離後のZr液中よりチオシアン酸を回収
すること。
(7)水溶液側へ溶解したヘキソンを他の溶媒で抽出
しふたたび分離すること。
この工程を図示すれば第1図のようである。
またこの工程で使用する溶媒の性質は第1表のようで
ある。
(1)の工程はHfの抽出に適した抽出液を調整するも
ので,ZrO2濃度は約1mol(ZrO2約12%)が良く,
第1表 有機溶媒の性質
M.I.B.K Methyl isobuthyl ketone(通称ヘキソン)
D.S.B Deordirized Spray Base
H.A.W.S High Aromatic White Sprits
第1図
* 昭和44年7月19日受理抽出工程図
1.正会員日本鉱業株式会社中央研究所主席研究員
a)本報においてはジルコニウムをZr,ハフニウムをHfのように化学記号を
使用した。
日本鉱業会誌/85 980('69-12) 993 <27>

□大塚毅矣
NH4SCNは1.2～1.3molが良い。このためZrO2約
18%の原液に逆抽出からもどつたZrO2約7.5%の液と
NH4SCNを5:4:1の割合で調合すると良い。
(2)の工程はZrとHfを含む液をHSCN約2mol
を含むヘキソンと液-液連続向流抽出をおこない,Hf
を優先的に抽出させる。この場合ヘキソンと水溶液の向
流容積比は通常2:1が良い。この場合Hfの99.75%
くらいがヘキソンに移動し,Zrは約30%が移動する。こ
れによつて抽出をおわつたHf freeのZr液中のZrO2
は約8.4%くらいとなる。
この工程の抽出設備段数は15～17段が必要である。
(3)の工程はヘキソン中に抽出されたHfとZrから
Zrを優先的に抽出してZrを回収しHfの濃度を高める
工程で,この逆抽出液としては4N HClを使用しヘキ
ソンの1/5くらいを向流させる。これによつてZrの約98
%が逆抽出される。この工程の抽出設備段数は約15段が
必要である。この場合にもHfの一部が逆抽出されるが,
この逆抽出液の中のHf/Zr+Hfは2.5%程度になるよ
うにしなければならない((2)の工程のHf/Zr+Hfが
多くならないため)。
(4)の工程はヘキソン中のHf,Zrを洗浄して分離す
る工程で,洗浄液としては6N H2SO4を使用し,ヘキ
ソンの1/4くらいを向流させる。この工程での設備段数は
6～7段が必要である。ここでH2SO4が有効であるのは
Hf,ZrもSCN-よりSO42-のほうが錯化合物を作りや
すく,この錯化合物はヘキソンにとけにくいためである。
またヘキソン中のHSCNをH2SO4側へ移動させない
条件も必要であり,この条件には6N程度のH2SO4を
必要とする。この工程において完全な洗浄分離はできな
いが,あとにのべるようにヘキソン中の残留不純物を
3mg/100ml(0.003%)にしなければならない。
(5)の工程は約2molのHSCNを含むヘキソンに
25%のNH3を含むNH4OH液を加えてHSCNをNH4
SCNとしてヘキソンより分離する。ヘキソンはHSCN
と長時間共存すると変質するので,この中和頻度はヘキ
ソン法において重要な要素となる。
(6)の工程は抽出工程を出たHf freeのZr液中の
0.8～1molのSCNを(5)の工程においてHSCNを分
離したヘキソンによつて回収する工程で,ヘキソンは水
溶液の1/3くらいを向流させる。この工程によつて水溶液
中のSCNは0.05mol以下にすることができる。
(7)の工程は水溶液に約2%溶解したヘキソンを水溶
液にとけないで,ヘキソンと沸点差をもつD.S.Bとが
H.A.W.S(第1表参照)で抽出し,後に加熱蒸溜して
ヘキソンと分離する。
3.抽出における平衝関係
この抽出系においては水相中でつぎのような平衡関係
があると考えられる。
ZrO(SCN)2⇒ ZrO2++2SCN- (1)b)
HfO(SCN)2⇒ HfO2++2SCN- (2)
HSCN⇒ H++SCN- (3)
この平衡関係からZr,Hf,HSCNの解離定数kzr,kHf,
kHSCNはつぎのようになる。
kZr= [ZrO2+][SCN-2]
/[ZrO(SCN)2] (4)
kHf= [HfO2+][SCN-]2/
[HfO(SCN)2] (5)
kHSCN= [H+][SCH-]/
[HSCN] (6)
またZr,Hf,HSCNの見かけの分配係数(実測可能の
分配係数)をKDZr,KDHf,KDHSCNとしてつぎのように
定義する。
KDZr= [ZrO(SCN)2]org/
[ZrO2+]aq+ [ZrO(SCN)2]aq (7)
KDHf= [HfO(SCN)2]org/
[HfO2+]aq+ [HfO(SCN)2]aq (8)
KDHSCN= [HSCN]org/
[HSCN]aq (9)
またZr,Hfの真の分配係数をKDZr,KDHfとしてつ
ぎのように定義する。
KDzr= [ZrO(SCN)2]org/
[ZrO(SCN)2]aq (10)
KDHf= [HfO(SCN)2]org/
[HfO(SCN)2]aq (11)
(4),(5),(7),(8)式より
KDZr=
KDZr・[SCN-]2aq/
kzr+[SCN-]aq (12)
KDHf=
KDHf・[SCN-]2aq/
kHf+[SCN-]2aq (13)
となり,この(12)(13)式より水相中の[SCN-]が増加
すればKDZr,KDHfが増加することがわかる。また水相
中の[SCN-]が増加するほど見かけの分配係数は真の
分配係数に近づくこともわかる。また(6)(9)式から
[SCN-]aq= [HSCN]org・kHSCN/
[H+]aq・KDHSCN
(14)
となり,この(14)式からkHSCN,KDHSCNは常数ゆえ,有
機相中の[HSN]が増加すれば水相中の[SCN-]も増加
し,まえにのべたことによりKDZr,KDHfは増加する。
また水相中の[H+]が増加すれば水相中の[SCN-]は減
少し,まえにのべたことによりKDZr,KDHfは減少す
る。(ヘキソン中よりHClによつてZrを逆抽出するの
は,このKDZrの減少をもとにしている。)
つぎにZrとHfの分離係数 βについては β= KDHf/
KDZr
b)ZrO(SCN)2のほかにZrOSCN,ZrO(SCN)3,ZrOCl(SCN),ZrO(OH)
(SCN)… などがあるが(Hfについても同様),ここで,はZrO(SCN)2に
ついて検討した。
994 <28>

ヘキソン法によるジルコニウムとハフニウムの溶媒抽出分離 □
とすれば
(15)
となる。測定よりみてKDHf>KDZrであるため当然
KDHf>KDZrであり,またkZr>kHfと考えられる。
この関係より β と水相中の[SCN-]と[H+]の関係
をみると,水相中の[SCN-]が小さいと β は大となり,
その極限値においては β=
KDHf・kZr/
KDZr・kHf
となり最大とな
る。また水相中の[SCN-]が大きいと β は小となり,
極限値においては β=
KDHf/
KDZr となり最小値となる。また
水相中の[SCN-]と[H+]はさきにのべたようである
ので水相中の[H+]が大きくなると水相中の[SCN-]は
小となり β が大きくなることがわかる。これらの関係を
考慮して抽出系の条件を定める必要がある。第2図は水
相中のZrO2 1mol,H+2mol,有機相中のHSCN 1mol,第
3図は水相中のZrO2 1mol,H+2mol,有機相中のHSCN
なし。第4図は水相中のZrO2 1mol,SCN2mol,有機
相中のHSCN 1molの条件でKDZr,KDHf,β を測定し
たもので平衡関係の検討と一致していることがわかる。
4. 抽出段数の計算
(左より)
第2図
水相中のSCN-
(mol)と分配係
数の関係
第3図
ヘキソン中の
HSCN(mol)と
分配係数の関係
第4図
水相中のH+
(mol)と分配係
数の関係
第2表 抽出系各段におけるHf/Zr比の変化
抽出段数の計算は多く発表されているが3),つぎの計
算式が良いようである。水相中のはじめの溶質量をf0と
し,n段目の溶質量をfnとし,分配係数KDと流量比
(有機相の体積/水相の体積)をRとしKD×R=Eと
すると
fn
/f0
=1/
1+E+E2+…En
=1-E/
1-En+1
の関係式が得られる。すなわち fn/
f0
はn段目の向流抽出
をおこなつたとき水相中に残る溶質の量は,はじめの何
分の1になるかを示すものである。Eの値の変化と fn/f0
の関係は第5図に示すようである。実操業における代表
例は第2表のようである。このように計算値にほぼ一致
日本鉱業会誌/85 980('69-12) 995 <29>

□大塚毅矣
第5図 抽出効果と段数
した結果が得られるが,変調時を考慮して段数は計算段
数の30～40%増にする必要がある。
5. 抽出工程中のリサイクルヘキソン
中の残留不純物
抽出工程においてヘキソンははじめ抽出する水溶液中
よりHfを優先抽出し,つぎにHfとともに移動したZr
をHCl中に逆抽出によつてもどし,H2SO4で洗浄され
てHfを失ない,はじめの工程にもどる。
この場合,水溶液のHfのもつとも少ないところにも
どるので,このリサイクルヘキソン中の不純物が水溶液
のHf/Zr+Hf比にきわめて重要な要素となる。抽出操
業を通じてこの条件を検討すると規格内にHfを低下さ
せるためリサイクルヘキソン中の不純物としては3mg/
100ml以下が必要であり,この不純物中大部はFeであ
り,HfはHfO2として約0.3mg/100mlくらいが必要と
なる。第6図はHfO2として0.304mg/100mlの場合を
示したもので,この場合Hf/Zrとして80ppmとなる
(Hf/Zr+Hfとしては約79.99ppm)。
6.チオシアン酸の分解
この抽出系ではNH4SCNを錯化剤として使用するが
第6図 リサイクルヘキソン中の不純物と抽出最終段のHf/Zr
(注)26～27℃
第7図 ヘキソン中のHSCNの経時変化
第8図 温度とチオシアン酸アンモニウムの消費量の関係
HCl中であるためHSCNとして存在する。このHSCN
の分解機構の詳細は明らかでないが,一般にはHSCNは
-10℃ 以上では不安定でH 2S,ポリチオシアン酸等を生
成する。第7図は26～27℃ におけるヘキソン中のHSCN
濃度の経時変化を示すもので,初濃度が4molの場合に
は約15日で12の濃度に減少する。分解の要因の1つは温
度であり,第8図は年間を通じての傾向を示すもので夏
期が多い。つぎの要因としては不純物の影響であり,第
9図に示すようにFeによる影響が大きい。また抽出雰
囲気も大きい要因といえる。これらの要因を検討し,
996 <30>

ヘキソン法によるジルコニウムとハフニウムの溶媒抽出分離 □
第9図 原料中に含まれるFe量とチオシアン酸アンモニウ
ムの消費(分解量)との関係
15℃ 以下を条件とする抽出法(日本特許249810),抽出雰
囲気を非酸化性にすること(日本特許252795と252796),
H2Sを使用する方法(日本特許249852)等により分解
防止をおこなつた。
7.抽出装置について
液-液向流抽出においてはその装置の形式は微分型と
ミクサ ・セトラ型に分けられるが,米国のものは前者の
スプレー塔方式である。第10図に示すように塔の長さ約
15mのものと約10mのものを使用している。塔中には抽
出水溶液をおき,ヘキソンは下部よりスプレイして塔の
中に分散させる。当社においては当初はこの方式でおこ
なつたが鉄分の少ないZrCl4を使用すればある程度良
い成績でおこないうるが,この方式は一部酸化を受ける
こととなり(密閉状態でおこなうことは困難のため)ま
えにのべたようにHSCNの分解をおこして操業上の障
害も多く物品費も多く要する。第11図は新たに開発した
1.ヘキソン送液ポンプ 2.セパレータ 3.ヘキソン入口 4.スプレー 5.塔
6.セパレータ 7.ヘキソン出口 8.フィード送液ポンプ 9.フィード入口
10.ブイード出口
第10図 塔方式
1.ヘキソン送液ポンプ 3.ヘキソン入口 4.ジェットポンプ
5.分離層 7.ヘキソン入口 9.フイード入口 10.フイード出口
第11図 ジェット方式
第3表 ジェット式と塔式の比較
ジエットポンプにより両液を混合し,これをタンクに吐
出させて両液の分離をおこなう方式(日本特許298157)
である。この方式の特徴としては,まず全体が密閉され
て非酸化性が保たれること(密閉でないとできない),
また両液のレベルが自動的に調整されることである。こ
の自動調整とはタンク内の2液相の界面が下がれば,内
圧の低下によつてジエットポンプの水相側のサクション
が大となり,界面を上げることとなる。逆の場合は内圧
が大となり,水相側のサクションが小となり界面を下げ
ることができる。これらの理由によつてHSCNの消耗
も少なく,抽出操作も容易におこなえる。これらの装置
材料としてはHCl,HSCNと.HClの混酸,H2SO4等
の種々の腐食性液を使用するため,ゴムライニング,グ
ラスライニング,不浸透性カーボン等を使用する必要が
ある。
実用金属材料としてこのような腐食性にたえられるも
のはZrだけであり,米国においては一部に使用されて
いる。第3表は塔方式の装置とジエット方式の装置を比
較したものである。
日本鉱業会誌/85 980('69-12) 997 <31>

□大塚毅矣
第4表 抽出装置,能力,実績
注1) Exは抽出工程,Stはストジヅプ工程,Scはスグラビング工程,他にはヘキソン回収系
2) ZrO2単位kg/日
8.実e操業の概要
2～7でのべた各条件によつて,Hfを規格まで分離し
たZrO2を得ることができる。約600tのZrO2製造の実
操業概要はつぎのようであつた。
この実操業における抽出装置,抽出能力,操業実績の
概要は第4表に示すようであつた。装置の14"φ ×7.5m
塔は高津工場で使用した。この装置の耐酸用ライニング
はポリエチレンを使用した。この装置によつてZrO2と
して1日平均約1,000kgが製造できたが,総合操業成績
は不良であつた。
2"ジエット2,000lタンクの装置は第11図で示したよ
うなもので,タンクの耐酸用ライニングはゴムを使用し
た。これは田無工場で行ないZrO2は1日平均で約2,200
kgが製造でき,総合操業成績は非常に良好であつた。
20"φ×15m塔は戸田本工場で行なつたもので,大型
装置のためZrO2を1日平均2,600kgを製造したが,
この装置にはガラスライニングのものを使用し,このガ
ラスライニングは平面のところは他の材料より耐食性は
良かつたが,塔のつなぎ個所などの平面でないところの
耐食性は不良で,この障害があつた。このためと米国向
輸出が困難になりヨーロッパ向の小製造になつたためふ
たたび2"ジエットと2,000l,800lタンクの組合せによ
る装置として,ZrO21日平均780kg程度の製造を行な
つた。
なおこれらの装置に使用したポンプ類はカーボン製の
ポンプであつた。またジエットはガラス製で硬質ガラス
を使用した。
製造コストの大きい部分を占める抽出用主要物品の実
績は第5表のようであつた。この表に示すように,これ
らの物品も逐次減少した。
9.総括
原子炉用規格のZrの製造に適したZrO2約600tの製
造をおこない,ヘキソン法によるHfの分離条件として
つぎの結果を得た。
(1)Zr(Hf)OCl、にNH4SCNを加えて抽出に適
第5表 抽出終了ZrO21t当りの主要物品
注1) ヘキソン,D.S.B.,HAWS.の単位Lその他はkg
2) No.1,2,3,4は第4表の順序のもの
した溶液を作る条件としてはZrO2約1mo1,NH4SCN
1.2～1.3mo1が良い。
(2)ヘキソンを溶媒とする液一液向流抽出によつて
Hfを優先的にヘキソンに移す抽出工程のヘキソン中の
HSCNは約2mol,ヘキソンと水溶液の向流比約2:1,
抽出装置の段数は15～17段が良い。
(3)ヘキソンに移動したZrを逆抽出するストリッ
プ工程においてのストリップ液は4N HClが良く,ヘキ
ソンと水溶液の向流比は約5:1であり,ストリップ装置
段数をま約15段カミ良い。
(4)ヘキソンよりHfを分離するスクラビング工程
におけるスクラビング液は6NH2SO4が良く,ヘキソン
と水溶液の向流比は約4:1であり,スクラビング装置
段数は6～7段が良い。またリサイクルするヘキソン中
の不純物としては3mg/100ml以下にする必要がある。
(5)抽出における平衡関係を検討し,水相中のSCN
濃度,ヘキソン中のHSCN濃度,水相中のH濃度と分
配係数,分離係数の関係を明らかにした。瀞
(6)HSCNの分解について検討し,温度を低くす
ること,非酸化雰囲気でおこなうことの必要性を明らか
にした。
(7)ヘキソン法に適した抽出装置を検討し,ジエッ
トにより混合し,タンクで2液の分離をする新しいミキ
サ ・セトラ方式の抽出装置を開発した。
参考文献
1) 伊藤卓爾 ・星野芳夫: 原子力工業, Vol.7 No.2,(1961)
2) 大塚毅夷 ・宮崎英男: 別冊化学工業, Vol.12 No.10 (1969)
3) John F. Flagg: Chemical Processing of Reactor Fuels, p.125,
Acadimic Press (1961)
998 <32>

ヘ キ ソン法によ る ジル コ ニ ウ ム とハ フ ニ ウムの溶媒抽出分離 □

Zirconium and Hafnium Separation by Liquid-liquid Extraction

with Hexone (Methyl isobutyl ketone)

by Takeshi OTSUKA

Reactor grade zirconium is required to keep hafnium content below 0.01% (as metal ratio).

However, zircon (ZrSiO4), a major source of zirconium, contains about 2.5% hafnium (as metal ratio), and
it is extremely difficult to remove 99.7% of hafnium for the material, because of similar chemical properties of
zirconium and hafnium.

From the authors experience on the industrial production of about 600 tons hafnium-free zirconium oxide

(ZrO2) by the hexone extraction process, the following results were obtained.
(1) In the step of feed preparation, the zirconium concentration of about lmol/l and ammoniumthio-
cyanate (NH4SCN) of 1.2•`1.3mol/l revealed a good result for the extraction steps which follow.

(2) In the step of hafnium extraction, the thiocyanic acid concentration in hexone is preferred at about
2mol/l. Flow ratio (solvent/feed) should be about 2, and 15 to 17 stages of extraction are required.

(3) In the step of zirconium stripping, a desirable stripping solution is 4N hydrochloric acid. Flow ratio
should be about 1/5 and 15 stages of stripping are required.

(4) In the step of hafnium scrubbing, a scrubbing solution of 6N sulfuric acid, is preferred. Flow
ratio should be about 1/4 and 6 stages of scrubbing are required.
Control of impurities in the hexone after the scrubbing step is particularly important in order to limit
the hafnium content to 0.01/0 or less. The content of impurities must, therefore, be reduced below 3mg/
100m/.(at metal oxide).

(5) The theoretical explanation for their separation was made by the equilibrium studies on the solvent
extraction system and it was in good agreement with the results of practical operation.

(6) For the separation of zirconium and hafnium, the prevention of decomposing thiocyanic acid is a
factor of particular importance. Concerning this, the effects of extraction atmasphere, temperature, iron
content were investigated which led to the prevention of the decomposition.

(7) Special equipment is required for satisfying the extracting conditions, and it is to be adapted for
the continuous counter-current extraction in thenon-oxidizing atomospher. The equipment should resist against
the highly corrosive mixture of acid such as hydrochloric acid and thiocyanic acid. A new extraction
equipm-ent of jet system which meets all these requirements was developed.

日本鉱業会誌/85 980 ('69-12) 999 <33>