

ジルコニウム・ハフニウム

Refining and Application of Zirconium

高橋 光 男*・宮崎 英 男**

Mitsuo Takahashi Hideo Miyazaki

1. はじめに

ジルコニウム(以下Zr)^{1,2)}は熱中性子吸収断面積が0.18Barnと小さく、高温の水蒸気に対する耐食性に優れており、また機械的性質、加工性の良いことから少量の錫、鉄、ニッケル、クロームなどを添加したジルカロイ合金としてBWR、PWRやCANDU型の原子炉に燃料被覆管や構造材として使用されている。

一方天然に産出するジルコニウム鉱石中には必ずZrに化学的性質の極めて類似したハフニウム(以下Hf)がZrの約2%の割合で存在するが、このHfは核的性質はZrとは逆に熱中性子吸収断面積が115と大きく、また耐熱性の高いことから、原子炉(特に潜水艦などの船舶)の制御棒やジェットエンジン用の耐熱合金に限られて使用されている。

2. ジルコニウムの歴史^{2,3,4,5)}

Zrの発見は1987年にKlaprothがJargon石(ジルコン)の中に新しい金属の酸化物を発見したことに始まる。ductileな金属としては、1925年までは得られなかったが、この年Van Arkelらによってヨード法と呼ばれるZrI₄の熱分解によってガス成分の低い“ductile”なZrが得られた。この方法はやがて1940年にFoote Mineral Co.,(U.S.A)によって工業化されたが、この間は単に実験室的な興味に留まったに過ぎなかった。

しかし1940年の後半は一連の技術的進歩があり、核工業にZr、Hfを結びつける様な技術的展開がなされた。即ちOak Ridge Nat. Lab.の科学者はZrの中性子捕獲断面積の測定が間違っていたことを発見した。これは測定されたものが、98%のZrと2%のHfの天然の合金の断面積であったのである。

これを契機にOak Ridge Nat. Labの科学者は、FisherやChalybaeusの研究を基にして、Hfを数百ppm程度まで減少させ得る錯体の溶媒抽出法を開発し、Hfの除去を行った。これによりZrの中性子捕獲断面積は非常に減少し、分離されたHfは一転してZrの1,000倍もの中性子を捕獲することが明らかになった。このProcessは詳しくは後述するがヘキソン法とも呼ばれ、コストや環境問題などあるものの未だに一、二の工場では用いられている。

一方西海岸にあっては、Dr. William Krollはマグネシウム(Mg)によるZrの還元法を完成させ、これによりductileなZr金属を生産し、さらにAlbanyの米国鉱山局の協同研究者は、plateやbarやwireのために必要とされたZrの溶解や加工の技術を開発した。

続いてPittsburgh. PaのBettis Fieldの米国原子力エネルギー委員会のLab.はこれらの新しく発見された材料や開発された合金、また潜水艦Nautilus号の炉心のウラン燃料の被覆用のZrに対する残された技術的問題、また制御材料としてのHfの用途など研究を開始した。研究は海軍のHyman Rickover提督の下にNautilus号問題を中心に進み、このプログラムによりジルカロイ合金が開発され以降世界中に拡がり現在のZrビジネスの大黒柱となっている。

日本に於ては東大 三島教授による1953年のMetal Progress中の原子炉用Zrの詳しい紹介に始まり、米国からのZrの輸入、これを使つての溶解、1956年には既に日本版ジルカロイ合金が出来、翌年発表された米国のジルカロイ-4とはほぼ一致した組成のものであった。

またZrスポンジの生産は1956年ヘキソン法-クロール法の組合せで開始され、品質的には外国製品に比較して特に窒素の低いことが特色であった。

3. Zr, Hfの製錬法の概要

3.1 原料

* 日本鉱業(株)総合研究所取締役総合研究所長
〒335 埼玉県戸田市新曾南3-17-35

** 日本鉱業(株)総合研究所第一研究部長

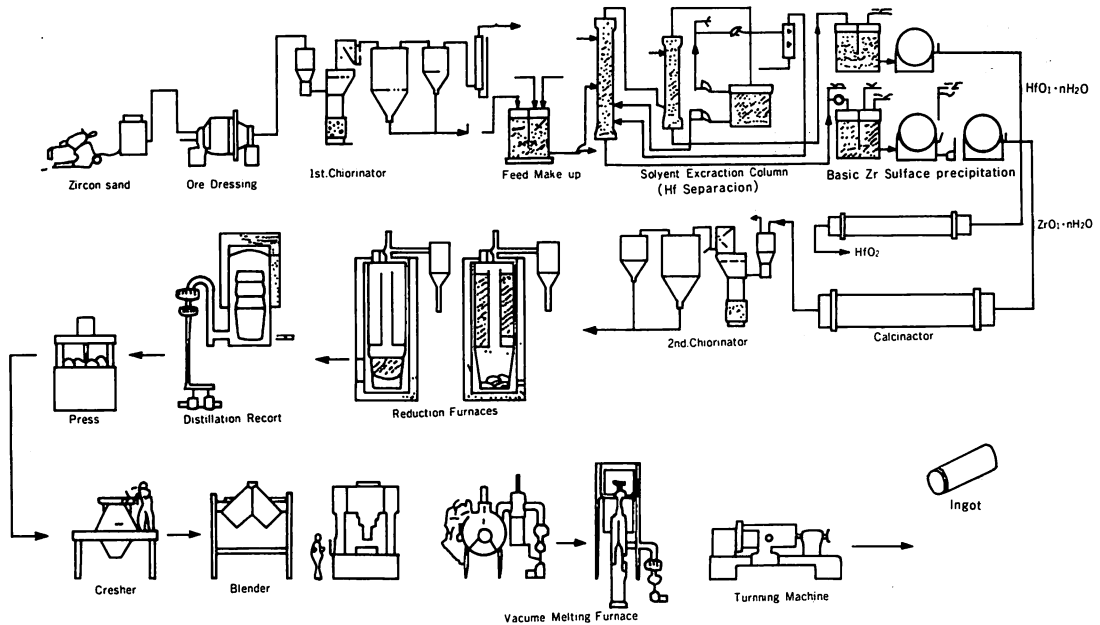


図-1 Standard Zirconium Pcess Flowsheet⁶⁾

表1 ジルコンサンドとバデライトの化学組成

Element	Zircon sand (ZrSiO ₄)	Baddeleyte (ZrO ₂)
ZrO ₂ + HfO ₂	65~66%	98~99%
Hf/Zr+Hf	2~2.5	2~2.5
SiO ₂	32~33	0.2~0.3
Al ₂ O ₃	0.2~0.8	<0.1
Fe ₂ O ₃	0.03~0.08	0.2
TiO ₃	0.1~0.3	0.2
U ₃ O ₈	0.05	0.05~0.10
P ₂ O ₅	0.1	<0.1
Rarc earth	0.5~0.6	0.2
CuO	<0.1	<0.1
CaO	<0.1	<0.1
Ig. loss	0.1~0.2	0.1

Zrを含有する鉱石は比較的多くあるが、原子炉用Zrの製錬用としては主としてジルコンサンド(ZrSiO₄)が用いられてきた。ジルコンサンドは世界各地に漂砂鉱床として存在し、米国、インド、オーストラリア等が主産国である。この他バデライト(ZrO₂)があり、Siのない点から製錬法は簡単になる。表1にジルコンサンドとバデライトの代表的な化学組成を示す。一般的にはウランやリンなどの含有量の低いものが好まれる。

3.2 鉱石の分解

ZrSiO₄の塩化、現在の工業的製錬法での製造フローを図-1および図-2に示す。

微粉碎したZrSiO₄とCを十分に混合し、1,200℃以上で直接流動塩化を行い、Zr(Hf)Cl₄(g)、SiCl₄(g)

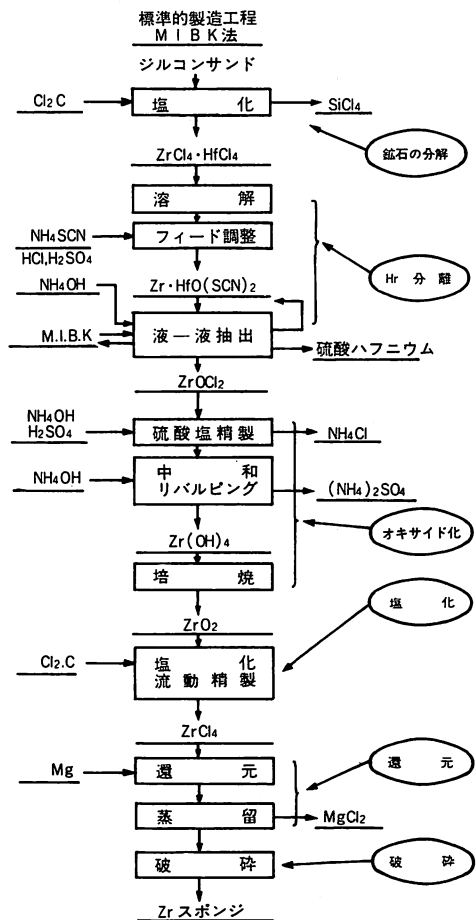


図-2 原子炉用Zrの標準的製造工程⁷⁾

を生成させ、塩化炉に直結するコンデンサーでZr(Hf)Cl₄(S)を捕集する。このコンデンサーの温度を調節することによって、ZrCl₄より低沸点のTiCl₄、SiCl₄、AlCl₃などの不純物は除かれるが必ずしも満足できる純度ではない。

初期のZrSiO₄の塩化は粉碎したZrSiO₄とCとバインダーを混合・焼結して焼団鉍とし、堅型炉で塩化する団鉍塩化法、またZrSiO₄をアーク炉中でSiOを揮発除去してCarbide(ZrC)やCyanide(ZrCN)とし、これを塩化する方法などあったが、前者では作業環境、後者ではSiOの揮発による大気汚染などから最近では専らZrSiO₄の流動塩化が用いられている。

しかしこの反応は吸熱反応であり、かなりの高温を必要とするため、ZrSiO₄粒子の微粉化(2~300μm以下)や設備の面での熱の供給方法に工夫が必要である。熱の供給方法としては、誘導加熱による外熱方式、過剰のC粉を炉中で燃焼させる内熱方法がある。

3.3 Zr-Hfの分離

ヘキソン法と呼ばれる溶媒抽出法によってHfの分離が行われる。

ZrSiO₄の塩化で得られたZrCl₄はHfを含んでいる。これを水に溶解しチオシアン酸アンモニウム(NH₄CNS)を添加してZr, Hfをチオシアネート(Zr(Hf)O(CNS)₂)として溶媒抽出のためのフィードとする。これをヘキソン即ちメチルイソブチルケトン (M. I. B. K CH₃COCH₂H₉)と向流接触させるとフィード中のHfチオシアネートはMIBK中に選択的に抽出され、フィード中にはZrチオシアネートが残りZr-Hfの分離が行われるもので、原理的には両チオシアネートのMIBKへの分配の差を利用するものである。

この方法は基本的にはOak Ridge Nat. Lab.や米

国鉱山局Albanyで開発された方法と変りないが、分離系全体は大いに改善され、図-3⁷⁾の様な細かい工夫が加わっている。

最初にフィードとチオシアン酸(HCNS)を含むMIBKを抽出工程(図中Ext.)で向流接触させてHfをMIBK中に抽出する。Ext.を出た水溶液中のHfはHf/Zrとして<100ppmになるが、水溶液中にZrと共存するHCNSを回収するためにCNS回収工程(Rec.)で何も含まないMIBKと向流接触させてHCNSとして抽出され、Ext.に入る。そしてZrの水溶液は精製工程に進む。

一方MIBK中にHfと共に不可避免的に抽出されたZrはストリップ工程(st.)で希硫酸と向流接触して希硫酸中に回収され、Ext.にフィードの一部として循環される。続いてMIBK中に残ったHfはスクラビング工程(Sc)で希硫酸と向流接触し、希硫酸中に回収され、MIBKはExt., CNS回収(Re=溶媒の再生)と循環する。

この様にヘキソン法は使用する薬品(NH₄CNS),溶媒MIBKは完全に回収、循環され理想的な系を作っている。しかし実操業面では工程が長く複雑であるため、全体のバランスを取ることが難しく、更に錯化剤であるHCNSが酸性溶液中では不安定であり特にFe³⁺の存在下では分解、重合などを起し、薬品の消耗や異臭の発生、操業への妨害(エマルジョン化による抽出系での二液の相分離不良)、コスト高へとつながる。このためフィード中のFe³⁺を事前にMIBKで抽出除去することや、混合溶媒(MIBK中への醋酸ブチルや一優のアルコールの添加など)の使用が提案されている。また系外に排出する水溶液中に溶存するNH₄⁺やMIBKは、消石灰添加、加熱、蒸留によりアンモニア水やMIBKとして回収し、水質汚濁を少しでも減ら

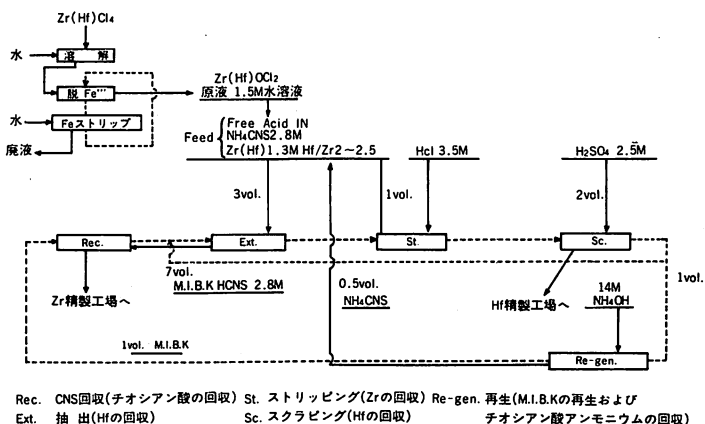


図-3 MIBK-HCNS系溶媒抽出によるZrとHfの分離

す努力もされている。

3.4 Zrの精製とオキサイド化

抽出系においてはHfは溶媒中に抽出されるが、大半の不純物例えばAl, Ti, Si, CdなどはZrと共に水溶液中に残る。これらの元素がZr中に入ると原子炉中で高温水蒸気による腐食や熱中性子の吸収などを起すため除去が必要である。

この場合、Hf-freeのZr溶液からZrを選択的⁸⁾に沈澱させる方法がとられる。即ちZr溶液にZr/SO₄のモル比で5/2になる様にSO₄²⁻を添加し加熱後pHを1~1.5に調整して塩基性硫酸ジルコニウム(Zr₅O₈(SO₄)₂・14H₂O)の結晶を沈澱させ不純物を溶液中に残す。滷過後ケーキを直接NH₄OHで中和して水酸化ジルコニウム(ZrO₂・NH₂O)とし、これを800℃以上で焙焼することにより表2のヘキソン法の所に示す様な純度の高いZrO₂を得ることができる。更にこの方法によって得られる粉は20~30 μm以下の粒子径の微粉である。

表2 酸化ジルコニウムの分析例

Element	ヘキソン法 ppm	アミン法 ppm
Al	50	<30
B	<0.5	0.2
Ca	<100	500
Cd	<0.2	<0.1
Co	<5	<5
Cr	80	<10
Fe	520	300
Hf	55	<50
Mg	<100	500
Na	60	500
Ni	50	<10
P	500	100
Si	800	150
Ti	40	<10
U	10	<5
V	<5	5
W	<5	<5

3.5 酸化ジルコニウムの塩化

ZrSiO₄の場合と同じ様にCと混合して流動塩化を行いZrCl₄とする。反応温度は850℃以上である。コンデンサーで捕集されたZrCl₄の純度は高く、精製の必要はないのでそのまま気化して還元できる。

3.6 還元・蒸留

ZrCl₄のZrへの還元は通常バッチ反応で行われている。還元容器上部にZrCl₄を置き、上部を加熱してガ

スとしてこれを容器底部で溶融したマグネシウムと反応させる。

反応はZrCl₄+2Mg→Zr+2MgCl₂に従って行われるが、通常ZrCl₄の還元に必要なとされるMgの量は量論のおよそ1.3~1.5倍である。

反応終了後副生したMgCl₂と過剰のMgを10⁻⁴ mm Hg以上の高真空で900~950℃に保ちながら蒸留する。

還元バッチの大きさは通常1 t程度であるが、3 tぐらいまでは可能である。またMgCl₂の蒸留は最近では3バッチ程を一度に行う方法がなされている。

3.7 破 碎

MgCl₂, Mgを除去したスポンジ状Zrは最初プレスで大塊に切断し、さらに必要な大きさまでクラッシャーで破碎し、不活性雰囲気中で保管する。

以上が従来から行われてきたヘキソン法(Zr-Hf分離)とクロール法(ZrCl₄のMg還元)からなる原子炉用Zrの標準的製造方法であり、現在なお50~60%の原子炉用Zrはこの方法で製造されている。

4. 新しいZr-Hf分離技術

前述の様に原子炉用Zrの製造工程中Zr-Hfの分離についてはチオシアネートの分解によるコスト高や環境汚染、更に設備の腐食など問題は多く、またZrCl₄の還元についてもエネルギーコストの問題があり、このため新しいZr-Hfの分離法の開発や還元法の改善に研究が行われ、Zr-Hfの分離法についてはこの5年間に湿式法(アミン抽出法)と乾式法(塩化物蒸留法)が完

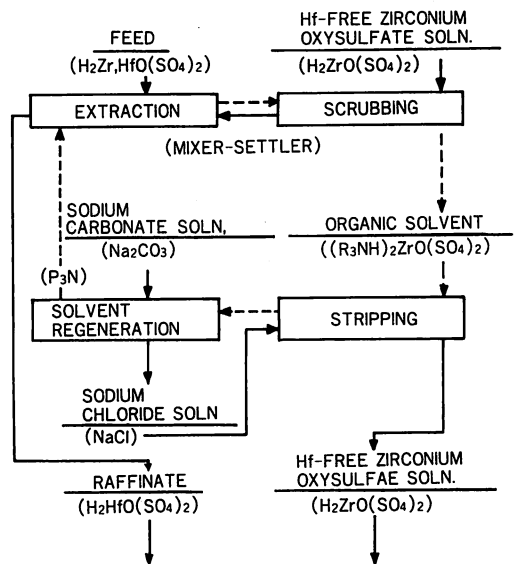


図-4 TNOA-Sulfuric Acid Process

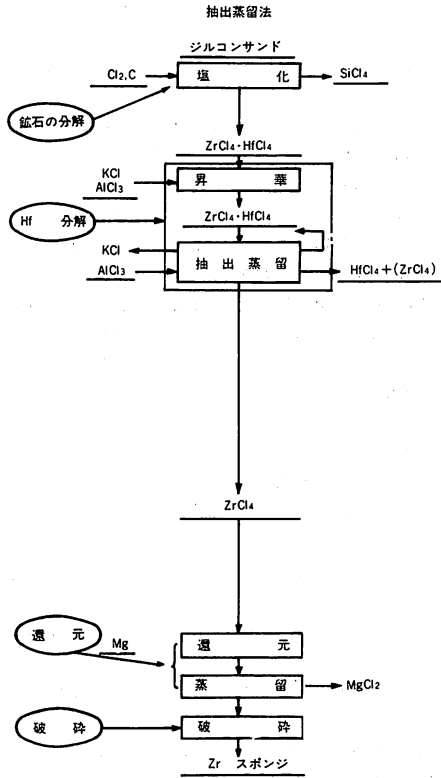


図-5 抽出蒸留法による原子炉用Zrの製造工程⁷⁾

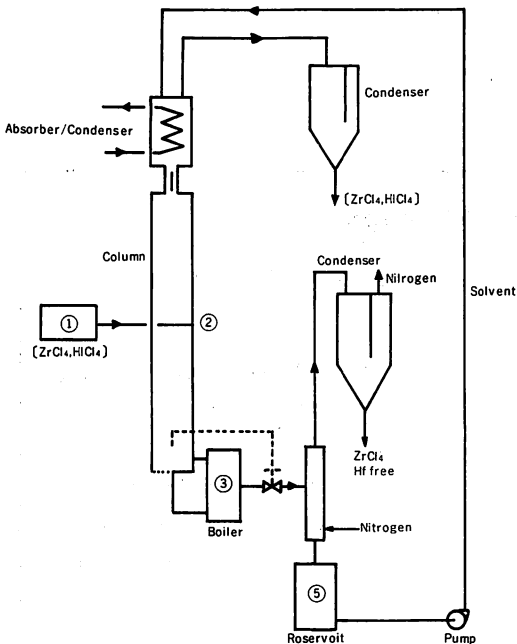


図-6 Dehafniation-extractive distillation¹⁰⁾ "S" process

成し商業的規模での生産に成功した。

アミン抽出法については図-4⁹⁾に示す様な工程図であり、ヘキソン法に比較して、アミン(tri-n-Octyl Amine)が化学的に安定であること、Zrを優先的に抽出しHfとの分離係数が20と大きく、且つほとんどの不純物元素と同時に分離できること、アミンは水にほとんど溶けず水質汚染の心配のないことなどで特にHfの分離は式(3)の様に飽和効果を利用してアミン中のHfと水溶液中のZrを完全に交換させるため、Zr中のHfは常に<50ppmと安定していることも特色の一つである。

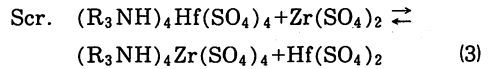
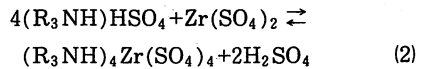
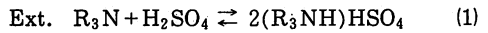
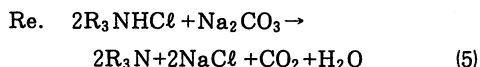
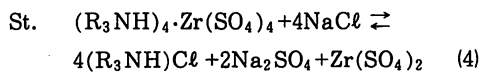


表3 CHEMICAL COMPOSITION FOR NUCLEAR APPLICATIONS - PURE ZIRCONIUM -

Elemeni	Guaranteed Contents In ppm	
	Sponge	Ingot & mill-products
Al	75	75
B	0.5	0.5
Cd	0.5	0.5
C	250	270
Cl	1,300	20
Cr	200	200
Co	20	20
Cu	30	50
Hf	100	100
Fe	1,500	1,500
H	—	25
Mg	600	20
Mn	50	50
N	50	65
Ni	70	70
O	1,400	1,500
Pb	100	130
Si	100	120
Tl	50	50
V	50	50
W	50	100
Ultioiall	3.0	3.5
Zr	99.6% min	99.6% min
Brinell Hardness	150	150
Particle Size	20Meshes~1/2"	—



この工程によって生産された ZrO_2 の品質は表 2 のアミン法の項に示す。

蒸留法については図-5¹⁰⁾の製造工程図に示す様に工程が短く単純になっている。分離工程の詳細は図-6に示す通りである。原理的には $\text{KCl} \cdot \text{AlCl}_3$ の様な混合溶融塩溶媒中には HfCl_4 より ZrCl_4 が選択的に溶け込み、これを繰返すことによって両者の分離がなされるもので、工程の短いほか消耗薬品代が非常に少ないことが予想され自動化等により従来より可成りのコストダウンが期待できる。

5. Zrの品質と用途

前述の工程で製造された原子炉級 Zr スポンジの品質は表 3¹¹⁾に示す通りである。

わが国の Zr の 1982 年の消費量¹²⁾は原子力用約 400 t、一般工業用と合金添加用が約 150 t であり、原子力以外の耐食材、合金添加材などが増加している。Hf については原潜用原子炉の制御棒やジェットエンジン用の耐熱合金などに限られているが最近商用発電炉で Hf の制御棒を使う研究が進んでいるといわれ、期待されている。

引用および参考文献

- 1) 三島良績; 金属材料概論 Zr とその合金 昭51 日刊工業新聞.
- 2) B. Lustman, F. Kerze, Jr; The Metallurgy of Zirconium, Mc Graw-Hill, NY(1955).
- 3) John H. Schemel; Zirconium and Hafnium, ASTM Standardization News, Jan. p.28. 1985
- 4) 小川稔; 日本ジルコニウム25年史 日本金属学会会報 Vol.18 No.2 p.90 (1979).
- 5) William W Stephens; Extractive Metallurgy of Zirconium-1945 to the Present. ASTM 5th Internat. Conf. on Zirconium in the nuclear industry, 1980.
- 6) D.R. Spink; Extractive Metallurgy of Zirconium. Can. Mining and Met. Bull. p.1~Nov. (1977).
- 7) 宮崎英男; 新金属の製錬の最近の進歩-ジルコニウム, 新金属工業 1985年春季号.
- 8) R. H. Nielsen and R. L. Gavro; Zirconium Purification Using a Sulfate Precipitation, RI 5214. U.S. Bureau of Mines.
- 9) M. Takahashi, H. Miyazaki, Y. Katoh; New Solvent Extraction Process for Zirconium and Hafnium, Zirconium in the Nuclear Industry, Sixth Internat. Symposium.
- 10) Luc Moulin, Pierre Thouvenin and Pievve Brun; New Process for Zirconium and Hafnium Separation, 9) と同じ.
- 11) 日本鉱業(株)製品案内 Zirconium Hafnium. より
- 12) 中原隆夫; Zirconium Hafnium. 工業レアメタル No. 81 p.53 (1983).

海外行事案内

循環流動床に関する第1回国際会議

(The First International Conference on Circulating Fluidized Bed)

- <会 期> 1985年11月18日(月)~20日(水)
 <会 場> Nova Scotia工科大学 (カナダ)
 <主 催> カナダ化学工学学会 (Canadian Society for Chemical Engineering)
 <後 援> 各種研究機関・業界団体
 <概 要> 流体力学, 熱と物体の移動, 燃焼, 工程への応用例, 操業事例, 環境問題などについて, 14か国から40件以上の論文発表が予定されております。なおポスターセッションについては, 10月15日まで申込の受付が行なわれ

ています。
 なお, 詳細は下記の国際会議事務局へ直接ご照会下さい。
 Dr. Prabir Basu
 Center for Energy Studies
 Technical University of Nova Scotia
 1360, Barrington Street
 Halifax, NS, B3J 2X4
 CANADA
 Telex (TUNS) 019-21566