

文章编号: 1003-7837(2001)02-0115-05

锆与铪分离技术的研究现状及应用前景

刘敏婷, 丁燕, 张泽光, 蔡挺

(广州有色金属研究院信息中心, 广东 广州 510651)

摘要: 锆铪分离技术大体分为火法分离和湿法分离, 着重介绍了湿法分离的溶剂萃取法中甲基异丁酮-硫酸法、三辛胺法、磷酸三丁酯法和改进的 N235-H₂SO₄ 法。锆铪主要在核能工业上应用, 锆铪工业的发展与核能工业紧密关联, 加强锆与铪分离工艺的研究, 对发展锆铪材料的生产和促进我国核电和国防工业的发展具有重要的战略意义。

关键词: 锆; 铪; 原子能级金属; 火法冶金; 湿法冶金; 应用

中图分类号: TF803.23

文献标识码: A

锆具有独特的核性能, 其中子吸收截面小, 在高温高压水中有优良的耐蚀性, 在核反应堆内又有良好的抗辐照性能, 因而被用作核反应堆的燃料包壳材料和堆芯结构材料。生产原子能级海绵锆的关键是锆和铪的分离, 许多国家对锆铪分离技术进行了深入研究, 本文对锆铪分离技术的现状、应用及发展趋势进行综述。

1 锆铪分离技术

锆和铪的化学性质极为相似, 分离十分困难。原子能级海绵锆通常是以锆矿砂为原料, 通过氯化、锆铪分离、二次氯化、还原、蒸馏等工序制得。原子能级锆要求 $w(\text{Hf}) < 0.01\%$, 对分离要求很严。自上世纪 50 年代开始, 许多国家就对锆铪分离方法进行了研究, 分离的方法很多, 大体可分为湿法分离和火法分离两种。

1.1 火法分离

据报道火法分离锆铪有十六种, 在工业生产上成功应用的是锆铪熔盐精馏法。法国锆公司 (CEZUS) 于 1981 年采用该方法生产锆铪。该方法的基本原理是利用 HfCl_4 与 ZrCl_4 在熔融盐—铝氯酸钾中的饱和蒸气压的差异在精馏塔中进行分离, 用此法分离锆铪最终得到 $w(\text{Hf-Cl}_4)$ 为 30%~50% 的富集物和原子能级的 ZrCl_4 。该方法是在常压下, 塔温为 350℃ 的条件下进行锆铪分离。作为熔盐精馏的原料 ZrCl_4 从塔中部进入, 塔中有塔板, KAlCl_4 熔盐从塔顶流

收稿日期: 2000-11-30

作者简介: 刘敏婷 (1965-), 女, 黑龙江肇东人, 工程师, 学士。

下,与溶解在熔盐中的 $ZrCl_4$ 不断交换,使 $HfCl_4$ 不断富集,在塔顶冷凝下来作为提铪原料,而塔下部的 $ZrCl_4$ 经冷凝后作镁还原的原料.熔盐精馏法最大特点是消耗化工试剂少、三废污染少、分离流程短,可以直接与金属还原工序衔接.其缺点是设备及运送系统都在 $350\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 操作,对设备的材质要求高,净化除杂差,投资大.该方法适合大型锆铪冶炼厂采用^[1].

1.2 湿法分离

湿法分离锆铪的方法归纳起来大致有:溶剂萃取法、分步结晶法、分步沉淀法、离子交换法等,其中溶剂萃取法占有重要地位.在工业生产中被应用的溶剂萃取法有:甲基异丁基酮-硫氰酸(MIBK-HCNS)法、三辛胺(TOA)法、磷酸三丁酯(TBP-HCl-HNO₃)法和改进的 N235-H₂SO₄法等.

1.2.1 MIBK-HCNS 法^[2~4]

MIBK-HCNS 法是美国研究出来的. MIBK-HCNS 分离锆铪工艺流程是由进料的调整、萃取、硫氰酸的回收、反萃、洗涤及 MIBK 的中和再生等 6 个工序组成.该法是先把 $ZrCl_4$ 溶解于水,再添加硫氰化铵,使其转化成硫氰酸盐,最后与 MIBK 对流接触.由于 MIBK 对 $HfO(CNS)_2$ 的萃取分配比大于对 $ZrO(CNS)_2$ 的萃取分配比,所以 $HfO(CNS)_2$ 首先被萃取而全部进入有机相中, $ZrO(CNS)_2$ 则留在萃余液中,从而达到锆铪分离的目的. MIBK 对锆铪的萃取分离因数可达 80. $m(Hf)/(m(Hf)+m(Zr))$ 为 2% 的料液经 MIBK 萃取、酸洗和反萃取后可得到 $m(Hf)/(m(Hf)+m(Zr))$ 为 98% 的原子能级铪和 $m(Hf)/(m(Hf)+m(Zr))$ 为 0.006% 的原子能级锆. MIBK-HCNS 萃取法的优点是铪中含铪低、传质少、萃取容量大、流程基本封闭、工艺成熟.其缺点是药剂耗量高、易分解产生毒气,而且 MIBK 在水中溶解度高达 0.2%,损失严重,同时还存在污水排放问题.

1.2.2 TBP-HCl-HNO₃ 法^[3]

TBP-HCl-HNO₃ 法是利用 TBP 在 HCl-HNO₃ 系统对 ZrO^{2+} 的萃取分配比大于对 HfO^{2+} 的萃取分配比, ZrO^{2+} 以硝酸盐形式转入有机相中,而 HfO^{2+} 则留在萃余液中,从而达到锆铪分离. TBP 在 HCl-HNO₃ 混合酸溶液中对锆铪分离因数为 3~30. $m(Hf)/(m(Hf)+m(Zr))$ 为 2.0% 的料液经 TBP 萃取、酸洗和反萃取后,可得到 $m(Hf)/(m(Hf)+m(Zr))$ 为 90% 的原子能级铪和 $m(Hf)/(m(Hf)+m(Zr))$ 为 0.006% 的原子能级锆.该方法分离因数高,试剂投入少,萃取容量大,用一道工序可以得到原子能级的铪,但是该方法污染严重、金属回收率低、成本高、劳动条件差,对设备和厂房腐蚀严重.因此,该方法在国外已趋于被淘汰的状况.

1.2.3 TOA 法^[4]

日本矿业公司采用 TOA 萃取法.该方法是在硫酸溶液中进行锆铪分离.在 H₂SO₄ 体系中 TOA 优先萃取铪,分离因数为 8~10.分离因数的大小与体系中游离酸浓度有关,随硫酸浓度增加分离因数急剧增加.当硫酸浓度接近 0.5 mol/L 时,分离因数达到最高值,再增加硫酸浓度,分离因数反而变小.当 90~92 g/L ZrO_2 经 TOA 萃取、铪洗、酸洗和反萃取后可得到 $m(Hf)/(m(Hf)+m(Zr))$ 为 20%~70% 的富铪液和 $m(Hf)/(m(Hf)+m(Zr)) < 0.01\%$ 的铪液. TOA 萃取法的优点是污染小、放射性物质较集中易于处理、萃取剂 TOA 在水中溶解度小、设备简单、投资费用省.此法表现出明显的优越性,已为各国所关注.该方法的缺点是萃取容量小、分离因数不高.

1.2.4 改进的 N235-H₂SO₄ 法

20 世纪 60 年代末期我国科技人员在 TOA 法基础上开展了 N235-H₂SO₄ 法流程的研究,即改进的 N235-H₂SO₄ 流程.该流程萃取分离锆铪的整个过程包括酸化、萃取、铪洗、反萃取及

有机相再生等六部分。首先用 N235($\varphi=20\%$), Al416($\varphi=7\%$)和磺化煤油($\varphi=73\%$)的混合物作有机相,经硫酸酸化后与萃取料液接触,有机相用低钎硫酸锆溶液洗涤,然后再用 3 mol/L 硫酸洗涤,酸化后的有机相在萃取段将料液中的钎及少量钎萃入其中,经萃取饱和的有机相中钎质量浓度达 11.4 g/L,而 $m(\text{HfO}_2)/(m(\text{HfO}_2)+m(\text{ZrO}_2))\approx 0.4\%$ 。水相出口萃余液中钎质量浓度低于 1 g/L,而钎可富集至 $w(\text{Hf})$ 约 30%。萃取有机相进入钎洗段后,经低钎硫酸锆多级逆流洗涤,有机相中的大部分钎被转移至水相,同时萃余水相中的钎等当量地被萃入有机相。萃余水相中的钎待回收。经钎洗段后的有机相中钎的质量浓度由原来的 11.4 g/L 变为 11.07 g/L,仅降低 3%,下降幅度不大,而钎则大大下降, $w(\text{Hf})$ 由 0.42% 降至 0.012%。这表明,采用钎洗段的方法既可改善钎和钎的分离效果,又可保证有机相中钎浓度基本不变。经钎洗涤后的洗涤液含有一定量的钎,这部分溶液进入萃取段后与料液混合。钎洗涤后的有机相再用 3 mol/L 硫酸洗涤,出口有机相 ZrO_2 中 $w(\text{Hf})$ 降至 0.004%。低钎硫酸锆经中和沉淀后进一步加工制成 ZrO_2 产品。被洗涤下来的部分钎和很少量的钎经过调配后,直接作为钎洗段回流用的硫酸锆溶液。该法与 TOA 法不同之处是在钎洗段后又增加用 3 mol/L H_2SO_4 酸洗的过程。在 TOA 法流程中钎洗段回流用的钎洗液是通过结晶、过滤、溶解配制成的,而在改进的 N235- H_2SO_4 法流程中通过增加酸洗段,不仅能使产品质量得到充分保证,而且酸洗下来的低钎硫酸锆可直接用来配制钎洗液,大大简化了操作过程,使工艺更为合理。该方法投资省,成本低,对环境污染小,废液中的放射性物质可集中处理,现场无刺激气味,劳动条件好^[5]。

2 钎钎的应用

由于钎钎具有很高的耐腐蚀性、耐高温和各自突出的核性能,及加热时能激烈吸收气体等,所以在原子能工业、电子材料工业及化学工业等领域中得到广泛应用。

2.1 原子能工业

由于钎具有强度大、加工性能好、热稳定性高、耐辐射、耐腐蚀等特点,因而它们在原子能工业中占有重要地位。

钎主要以合金形式被用作反应堆中堆芯的结构材料、核燃料包套管和端塞材料。随着核反应堆向长寿命堆芯和高燃耗发展,对燃料元件包壳用钎合金提出了更高的要求。当燃耗在 30 GWd/MTU 以下时,常规 Zr-4 合金包壳管即可满足要求;当燃耗提高到 40~50 GWd/MTU 时需要改进型 Zr-4 合金来满足要求。然而,当燃耗达 70 GWd/MTU 时,Zr-4 系合金已不能满足要求,必须研究开发新的钎合金^[6]。

原子能发电站使用钎制品的比例,大体上包复管占 65%,槽箱占 25%,其它为 10%。据有关专家分析,到 2010 年我国核电用的钎合金管年需要量 60 t 以上。随着我国核工业的迅猛发展,钎在这一领域的用量将急剧增长^[7]。

钎具有优良的耐腐蚀性、延性和可加工性以及高的热中子吸收截面,它主要用来制作核反应堆的控制棒。

2.2 电子材料

钎具有良好的吸气性,因此钎粉在电子管工业中广泛用作除气剂。钎丝、钎片可作为栅板支架、阳极支架及栅板材料。在家用电器中 ZrO_2 广泛用于压电元件、陶瓷电容器及定位器材料,用于压电蜂鸣器的增长率特别显著。今后,作为钎的新用途是 TiZr 系储氢合金,它可望用作镍氢电池的电极材料^[8]。

2.3 化学产品

锆粉在空气中易燃,因而可作为引爆雷管、照相闪光的引火物及无烟火药。另外,目前已生产出一系列高附加值的锆化学制品,如氢氧化锆、氧化锆、碳酸锆和硫酸锆等。用这些化学制品可生产出实用的粘合剂、防汗剂、催化剂、添加剂、陶瓷着色剂、鞣革剂、干燥剂、涂层材料等^[6]。

3 锆铪工业的发展趋势

美国、欧洲及日本是世界上最主要的锆消费国家和地区。据统计,欧洲锆的消费量占世界总产量的25%。目前西方国家的锆生产厂家主要有3家,其中美国有2家——华昌公司(TWCA)和西方锆公司(WZ),法国有1家即欧洲锆公司(CEZUS)。具有锆合金工业化生产能力的国家还有前苏联、日本、德国、加拿大、瑞典、英国和中国。美、苏、法堪称核电与锆材料的大国。美国的锆铪冶金工业起源于核动力潜艇研制的需要,以后随着核电站的发展而兴盛起来。目前世界上锆合金主要应用于非军事方面,用于建造发电站或供热用的反应堆。据统计,截至1994年,全球运行的核电站有422座,当时在建设中的有61座,核发电量占世界总发电量的14%左右。有些国家核发电量所占比例很高,如法国核发电站占全国总发电量的75%,韩国为50%,日本为40%,这种比例仍在不断增长。改革开放以来,我国也在大力发展核电站,并积极推行核电站装备与核电材料的国产化。据悉,在2015年以前,我国的核电站将走压水型反应堆为基本机型的道路,核材料国产化率争取达到70%^[7]。

核电站的“心脏”部位是原子能反应堆,而反应堆堆芯的结构材料和核燃料棒的套管材料都是由锆合金制成。据估计,一个 $1 \times 10^4 \text{ kW} \cdot \text{h}$ 发电量的反应堆需1 t锆,且4年全部要更换一次,由此可见,核电站对锆材的需求量是非常大的。现在核能开发已列为我国重点发展项目之一。为了适应核工业发展的需要,有必要组织科技力量跟踪国内外锆材料科学的新进展,制订我国锆工业的发展战略,加快发展锆合金材料的科研与生产。

4 结 语

综上所述,锆铪火法分离与湿法分离相比,火法分离流程短,可以直接与金属还原工序衔接,不需要象湿法分离那样要经过复杂的转化,消耗的酸、碱和氯气也少。不过火法分离对设备的要求高,净化除杂差。随着环境保护越来越被世界各国所重视,MIBK-HCNS法和TBD-HCl-HNO₃法流程中的污染问题较为突出,而与之相比,TOA法及改进的N235-H₂SO₄法则表现出了明显的优越性。锆铪分离一直是世界各国研究的重要课题,虽然研究人员已做了大量工作,但仍未找到十分满意的工业分离方法,有待进一步研究。需要研究开发新的萃取剂和新的萃取体系,因为铪在料液中含量低,若能优先将铪萃入有机相,则可减少生产工序,快速获得高质量的锆和铪。由此可见,为满足核电技术的要求,需要不断革新原子能级锆的生产工艺,继续研究开发新的锆铪分离方法。同时,我国核电用的锆管等锆合金材料在产品种类开发方面与国外相比还有一定距离。开发原子能级用锆合金,促进我国核电事业的发展,我们仍需做大量的工作。

参考文献:

- [1] 邬安华. 法国原子能级锆冶炼新方法[J]. 稀有金属, 1991, 15(5): 385—387.

- [2] 大家毅矣. 锆铪分离[J]. 国外稀有金属, 1983, (7): 13—19.
- [3] 蒋竹筠. 混合酸系统磷酸三丁酯萃取分离锆铪[J]. 稀有金属与硬质合金, 1996, 20(6): 55—61.
- [4] 张平伟. 溶剂萃取分离锆铪[J]. 稀有金属, 1992, 16(4): 286—292.
- [5] 侯嵩寿, 尤曙彤, 张平伟, *et al.* 改进的 $N235-H_2SO_4$ 流程萃取分离锆铪制取原子能级氧化锆[J]. 稀有金属, 1991, 15(6): 405—410.
- [6] 李佩志. 核反应堆用新锆合金研究概况[J]. 稀有金属材料与工程, 1999, 28(3): 185.
- [7] 杨永建, 陈德生, 谢国强. 关于我国电站用钛锆管工业迈向 21 世纪的探讨[J]. 稀有金属材料与工程, 1995, 24(5): 1—6.
- [8] 古伟良. 锆和铪[J]. 世界有色及稀有金属动态, 1995, (2): 11.
- [9] 龚榆. 锆和铪[J]. 国外稀有金属动态, 1991, (23/24): 4.

Present research status of separation technologies and application prospects of Zr and Hf

LIU Min-pin, DING Yan, ZHANG Ze-guang, CAI Ting

(Information center, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: The technology for the separation of Zr and Hf is generally classified into pyrometallurgical technology and hydrometallurgical technology. In this paper, MIBK-HCNS process, TOA process, TBP-HCl- HNO_3 process and improved $N235-H_2SO_4$ process were underlined, which are included in solvent extraction, a hydrometallurgical technology. Zr and Hf are mainly used in the nuclear industry, thus the development of Zr and Hf industry is closely linked to the nuclear industry. Strengthening the research on the technology for the separation of Zr and Hf is of important strategic significance for the development of the production of Zr and Hf materials and enhancement of the nuclear power and national defence industries in China.

Key words: Zr; Hf; reactor-grade metals; pyrometallurgy; hydrometallurgy; applications