

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **211353**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **383826**

(51) Int.Cl.
C01G 25/00 (2006.01)
C01G 27/00 (2006.01)
B01J 39/00 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **20.11.2007**

(54) **Sposób rozdziału cyrkonu i hafnu metodą wymiany jonowej**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
25.05.2009 BUP 11/09

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.05.2012 WUP 05/12

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL
ZAKŁADY POMIAROWO-BADAWCZE
ENERGETYKI ENERGOPOMIAR SPÓŁKA
Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ,
Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

MAREK SMOLIK, Gliwice, PL
AGATA JAKÓBIK-KOLON, Gliwice, PL
ANDRZEJ MATWIEJEW, Gliwice, PL
MACIEJ PORAŃSKI, Gliwice, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Urszula Ziółkowska

PL 211353 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób rozdziału cyrkonu i hafnu metodą wymiany jonowej z roztworów soli cyrkonu zawierających hafn.

Cyrkon (o zawartości <100 ppm Hf) ze względu na niską wartość przekroju czynnego absorpcji neutronów znajduje zastosowanie do produkcji reaktorów jądrowych i zbiorników na paliwo jądrowe. Wartość przekroju czynnego absorpcji neutronów dla hafnu jest bardzo wysoka, dlatego metal ten znajduje zastosowanie w technice jądrowej do produkcji prętów kontrolujących reakcje w reaktorze jądrowym. Hafn występuje we wszystkich rudach cyrkonu zazwyczaj w ilości 2-3%. Ze względu na dużą różnicę wartości przekroju czynnego absorpcji neutronów metale te muszą być rozdzielane, aby spełniały wymogi zastosowania w technice jądrowej. Cyrkon o bardzo niskiej zawartości hafnu (kilka ppm Hf w Zr) może także stanowić matrycę umożliwiającą oznaczanie niskich zawartości hafnu (<100 ppm Hf w Zr) w związkach cyrkonu metodami instrumentalnymi (np. ICP-AES). Rudy cyrkonu są jedynym źródłem hafnu, który oprócz zastosowania w technice jądrowej ma wiele innych ważnych zastosowań (powłoki antyrefleksyjne, włókna żarowe, półprzewodniki, dodatek do stali). Metale te są jedną z par pierwiastków o najbardziej zbliżonych do siebie właściwościach chemicznych w całym układzie okresowym. Podobieństwo to wynika z niemal identycznych promieni jonowych i atomowych i sprawia, że pierwiastki te są bardzo trudne do rozdzielania. Jedną z najczęściej wykorzystywanych metod rozdziału cyrkonu i hafnu jest metoda ekstrakcyjna polegająca na podziale tiocyjanianowych kompleksów tych metali między fazę wodną zawierającą kwas nieorganiczny a fazę organiczną, którą stanowi keton metyloizobutyloowy (MIBK). Użycie MIBK i tiocyjanianów może być poważnym zagrożeniem dla środowiska z punktu widzenia ekologii, a przez to nieekologiczne. Problem ten narasta z uwagi na zachodzącą ubocznie reakcję rozkładu tiocyjanianów do jeszcze bardziej toksycznych związków, a także na lotność i palność używanego rozpuszczalnika organicznego.

W opisie patentowym WO 2006040458 opisany jest rozdział Zr i Hf na żywicach jonowymiennych (anionitach) w środowisku kwasu chlorowodorowego o dużym stężeniu (7-12M). Metoda ta, pomimo dobrych wyników rozdziału jest także obciążona pewnymi niedoskonałościami wynikającymi m. inn. z trudności aparaturowych przy pracy w tak silnie korozyjnym środowisku jak stężony kwas solny i dużą lotnością HCl, co może utrudniać utrzymanie stałych warunków procesu.

Z opisu patentowego US 5281631 znana jest chelatująca żywica jonowymienna o nazwie Diphonix^R.

Sposób wynalazku polega na tym, że do rozdziału Hf i Zr stosuje się chelatującą żywicę jonowymienną zawierającą geminalnie podstawione grupy kwasu dwufosfonowego oraz odpowiednio uporządkowane grupy sulfonowe i karboksylowe. Cyrkon i hafn podaje się na żywicę w roztworze kwasów korzystnie H₂SO₄, korzystnie o stężeniu 0-3 M. Proces prowadzi się w szerokim zakresie temperatur, korzystnie 0 - 40°C. Zaletą wynalazku jest uzyskanie efektywnego rozdziału Zr i Hf przy użyciu wspomnianej żywicy jonowymiennej. Rozdzielane pierwiastki wprowadza się na jonit w rozcieńczonych roztworach kwasów, przez co następuje zminimalizowanie problemów korozyjności aparatury oraz względów ekologicznych, a co za tym idzie, ekonomicznych procesu. Dodatkowo przeprowadzone badania wskazują na możliwość uzyskania tą metodą bardzo czystych matryc cyrkonowych (znaczne obniżenie zawartości Hf w Zr przy preparacie wyjściowym zawierającym ok. 200 ppm Hf w Zr), co umożliwi obniżenie poziomu detekcji hafnu w cyrkonie metodami instrumentalnymi.

Przykład 1

Wodny roztwór zawierający 0,5 mol/l H₂SO₄ i 0,07 mol/l Zr+Hf/(Hf(Zr+Hf)=2,4%) przepuszczono przez 6,5 g żywicy jonowymiennej Diphonix^R umieszczonej w szklanej rurce o średnicy 1,1 cm. Wyciek odbierano z prędkością 0,24 ml/min. Proces przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Użytkano:

- 100 ml roztworu Zr(SO₄)₂ o zawartości Hf/(Zr+Hf)=0,71% z wydajnością 63%
- 80 ml roztworu Zr(SO₄)₂ o zawartości Hf/(Zr+Hf)=0,47% z wydajnością 53%
- 60 ml roztworu Zr(SO₄)₂ o zawartości Hf/(Zr+Hf)=0,32% z wydajnością 38%

Przykład 2

Wodny roztwór zawierający 0,5 mol/l H₂SO₄ i 0,046 mol/l Zr+Hf/(Hf(Zr+Hf)=0,71%) przepuszczono przez 6,5 g żywicy jonowymiennej Diphonix^R umieszczonej w szklanej rurce o średnicy 1,1 cm. Wyciek odbierano z prędkością 0,4 ml/min. Proces przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Użytkano 70 ml roztworu Zr(SO₄)₂ o zawartości Hf/(Zr+Hf)=0,27% z wydajnością 54%.

Przykład 3

Wodny roztwór zawierający 0,5 mol/l H_2SO_4 i 0,07 mol/l Zr+Hf (Hf/(Zr+Hf)=2,4%) przepuszczono przez 32,5 g żywicy jonowymiennej Diphonix^R umieszczonej w szklanej rurce o średnicy 1,9 cm. Wyciek odbierano z prędkością 0,4 ml/min. Proces przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Uzyskano 340 ml roztworu $Zr(SO_4)_2$ o zawartości Hf/(Zr+Hf)=0,24% z wydajnością 45%.

Przykład 4

Wodny roztwór zawierający 1 mol/l H_2SO_4 i 0,07 mol/l Zr+Hf (Hf/(Zr+Hf)=2,4%) przepuszczono przez 6,5 g żywicy jonowymiennej Diphonix^R umieszczonej w szklanej rurce o średnicy 1,1 cm. Wyciek odbierano z prędkością 0,4 ml/min. Proces przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Uzyskano 80 ml roztworu $Zr(SO_4)_2$ o zawartości Hf/(Zr+Hf)=0,89% z wydajnością 64%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób rozdziału cyrkonu i hafnu metodą wymiany jonowej na kationitach z roztworów kwasów **znamienny tym**, że do rozdziału Hf i Zr stosuje się chelatującą żywicę jonowymienną zawierającą geminalnie podstawione grupy kwasu dwufosfonowego oraz odpowiednio uporządkowane grupy sulfonowe i karboksylowe, przy czym cyrkon i hafn podaje się na żywicę w roztworze kwasów, korzystnie H_2SO_4 korzystnie o stężeniu 0 - 3 M w temperaturze korzystnie 0 - 40°C.

