

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **215268**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **385844**

(22) Data zgłoszenia: **08.08.2008**

(51) Int.Cl.
C01G 25/00 (2006.01)
C01G 27/00 (2006.01)
B01J 39/00 (2006.01)
B01J 49/00 (2006.01)

(54)

Sposób desorpcji cyrkonu i hafnu z żywicy jonowymiennej

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

15.02.2010 BUP 04/10

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

29.11.2013 WUP 11/13

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

MAREK SMOLIK, Gliwice, PL

AGATA JAKÓBIK-KOLON, Gliwice, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Urszula Ziółkowska

PL 215268 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób desorpcji cyrkonu i hafnu z żywicy jonowymiennej po przeprowadzonym na niej procesie rozdzielczym.

Cyrkon i niektóre jego związki ze względu na doskonałe właściwości mechaniczne zwłaszcza w bardzo wysokich temperaturach oraz niską wartość przekroju czynnego absorpcji neutronów znajduje szerokie zastosowanie w technice jądrowej. Musi jednak do tego celu być oczyszczony od towarzyszącego mu hafnu do poziomu <100 ppm. Rozdzielenie obu pierwiastków stanowi jeden z najtrudniejszych problemów w chemii nieorganicznej, które realizowane jest wciąż niedoskonałymi metodami strąceniowymi, krystalizacyjnymi, destylacyjnymi, ekstrakcyjnymi oraz wymiany jonowej. Jedną z nowych efektywnych jonitowych metod rozdziału cyrkonu od hafnu jest metoda z zastosowaniem żywicy jonowymiennej Diphonix®, będąca przedmiotem zgłoszenia patentowego P-383826 i publikacji Smolik, M; et. all *Separation of zirconium and hafnium using Diphonix® chelating ion-exchange resin* Hydrometallurgy (228), doi: 10.1016/j.hydromet. 2008.05.010. Znany jest więc proces rozdziału hafnu i cyrkonu na chelatującej żywicy jonowymiennej zawierającej geminalnie podstawione grupy kwasu dwufosfonowego oraz odpowiednio uporządkowane grupy sulfonowe i karboksylowe. W procesie tym hafn jest silniej adsorbowany niż cyrkon z roztworu rozcieńczonego kwasu siarkowego, z kolumny odbierany jest więc roztwór siarczanu cyrkonu o zmniejszonej zawartości hafnu, a na kolumnie z jonitem pozostają zaadsorbowane jony cyrkonu i hafnu w stosunku [Hf/Zr] większym niż w roztworze wprowadzanym. W opisach tych brak jest danych na temat desorpcji obu pierwiastków z żywicy jonowymiennej i sposobu regeneracji kolumny. Ma to duże znaczenie z jednej strony przy odzyskiwaniu cyrkonu o zwiększonej zawartości hafnu, mogącego być surowcem do otrzymywania koncentratów hafnowych i dalej czystego hafnu, a z drugiej strony przy przygotowaniu kolumny do wielokrotnego użycia. Oba wymienione czynniki mają istotny wpływ na ekonomikę procesu.

Proces regeneracji wymienionego chelatującego jonitu ma swoją specyfikę wynikającą z bardzo silnego powinowactwa jonów cyrkonu i hafnu do niego, a także na skłonność jonów Hf i Zr do polimeryzacji i hydrolizy w niedostatecznie kwaśnym środowisku lub w obecności jonów tworzących z nimi związki kompleksowe o niezbyt wysokiej trwałości. Dodatkowym utrudnieniem może być tworzenie się osadów Hf i Zr z substancją wymywającą i osadzanie się ich w ziarnach żywicy.

Sposób desorpcji cyrkonu i hafnu z żywicy jonowymiennej Diponix, polega na tym, że do desorpcji Hf i Zr stosuje się wodne roztwory soli to jest roztwór szczawianu amonu lub soli sodowej kwasu etylenodwuaminotetraoctowego, korzystnie o maksymalnym stężeniu 0,5M.

Proponowany sposób pozwala ilościowo usunąć zaadsorbowane jony Zr i Hf z chelatującej żywicy Diphonix® po procesie ich separacji. Zaletą wynalazku jest uzyskanie zregenerowanego jonitu Diphonix® mogącego służyć do oczyszczania kolejnych porcji cyrkonu od hafnu a także odzyskanie cyrkonu wzbogaconego w hafn będącego substratem do otrzymywania koncentratów hafnowych lub nawet czystego hafnu.

Przykład

Wodny roztwór szczawianu amonu o stężeniu 0,25M przepuszczono przez 6,5 g żywicy jonowymiennej Diphonix® umieszczonej w szklanej kolumnie o wewnętrznej średnicy 1,1 cm, na której uprzednio przeprowadzony został proces rozdziału Hf i Zr z roztworu 0,5M kwasu siarkowego. Wyciek odbierano z prędkością 0,35 ml/min. Proces przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Zebrano 150 ml wycieku przy czym 95% wymytych jonów metali znajdowało się już w pierwszych 25 ml zebranego wycieku. Bilans masowy dla badanego procesu przedstawia tabela 1.

	1	2	3	4	5
	Suma metalu wprowadzonego na kolumnę [mg]	Suma metalu w wycieku odebrany z kolumny w procesie rozdziału (0,5M H ₂ SO ₄) [mg]	Suma metalu w wycieku odebrany w procesie regeneracji (0,25M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄) [mg]	Suma 2 i 3 [mg]	Odzysk [%]
hafn	14,68	4,08	10,17	14,25	97
cyrkon	593	392	219	611	103

Zastrzeżenie patentowe

Sposób desorpcji cyrkonu i hafnu z żywicy jonowymiennej Diponix, **znamienny tym**, że do desorpcji Hf i Zr stosuje się wodne roztwory soli to jest roztwór szczawianu amonu lub soli sodowej kwasu etylenodwuaminotetraoctowego, korzystnie o maksymalnym stężeniu 0,5M.

