

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **227656**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **403863**

(51) Int.Cl.  
**C01G 25/06 (2006.01)**  
**C01G 27/06 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **13.05.2013**

---

(54) **Sposób otrzymywania siarczanowych roztworów cyrkonu(IV) i hafnu(IV)  
z ich roztworów szczawianowych**

---

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**24.11.2014 BUP 24/14**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**31.01.2018 WUP 01/18**

(73) Uprawniony z patentu:  
**POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:  
**MAREK SMOLIK, Gliwice, PL**  
**AGATA JAKÓBIK-KOLON, Kleszczów, PL**

(74) Pełnomocnik:  
**rzecz. pat. Katarzyna Borkowy**

---

**PL 227656 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania siarczanowych roztworów cyrkonu(IV) i hafnu(IV) z ich roztworów szczawianowych.

Cyrkon i hafn stanowią parę pierwiastków o bardzo podobnych własnościach chemicznych, stąd bardzo trudną do rozdzielania. Cyrkon, oczyszczony od towarzyszącego mu hafnu do poziomu <100 ppm (naturalna zawartość Hf w minerałach cyrkonowych to ok. 2%), znajduje szerokie zastosowanie w technice jądrowej. Jedną z nowych efektywnych metod rozdzielenia cyrkonu od hafnu jest separacja tych pierwiastków na chelatującej żywicy jonowymiennej Diphonix® z 0,5 M roztworu kwasu siarkowego, będąca przedmiotem patentu PL nr 211 353 i publikacji Smolik, M; et al. *Separation of zirconium and hafnium using Diphonix® chelating ion-exchange resin* Hydrometallurgy 95 (2009) 350–353. Znany jest więc sposób rozdzielania hafnu i cyrkonu na chelatującej żywicy jonowymiennej zawierającej geminalnie podstawione grupy kwasu dwufosfonowego oraz odpowiednio uporządkowane grupy sulfonowe i karboksylowe. W procesie tym z kolumny odbierany jest roztwór siarczanu cyrkonu(IV) o zmniejszonej zawartości hafnu, a na kolumnie z jonitem pozostają zaadsorbowane jony cyrkonu(IV) i hafnu(IV) w stosunku [Hf/Zr] większym niż w roztworze wprowadzanym. Jony te są następnie desorbowane z żywicy w znany ze zgłoszenia patentowego P-385844 sposób przy pomocy wodnych roztworów szczawianu amonu lub soli sodowej kwasu etylenodwuaminotetraoctowego. Wymienione ligandy tworzą trwałe związki kompleksowe z hafnem(IV) i cyrkonem(IV) i skutecznie usuwają je z żywicy. Utworzone w ten sposób np. kompleksy szczawianowe cyrkonu(IV) i hafnu(IV) muszą zostać następnie przeprowadzone w formę nadającą się do dalszego rozdzielania metodą wymiany jonowej (np. roztwory siarczanowe).

Sposób wynalazku polega na tym, że jony szczawianowe rozkłada się za pomocą nadtlenodwusiarczanu amonu w ilości co najmniej stechiometrycznej w stosunku do szczawianu, korzystnie w stosunku (molowo) nadtlenodwusiarczan amonu : szczawian 1:1–1,3:1, przy czym reakcję prowadzi się w podwyższonej temperaturze, korzystnie 100–130°C, przez kilka godzin, korzystnie 2–3 godziny.

Proponowany sposób pozwala przeprowadzić trwałe i trudne do rozłożenia oraz dalszej przeróbki szczawianowe kompleksy cyrkonu(IV) (hafnu(IV)) w ich roztwory siarczanowe, ponieważ zastosowany nadtlenodwusiarczan reaguje z jonami szczawianowymi rozkładając je do dwutlenku węgla opuszczającego środowisko reakcji, a sam przechodzi w siarczan. Zaletą wynalazku jest uzyskanie roztworów siarczanowych cyrkonu(IV) (hafnu(IV)) będących dogodnym substratem do dalszego rozdzielania cyrkonu od hafnu np. wspomnianą metodą wymiany jonowej.

### P r z y k ł a d

Do 300 ml wodnego roztworu szczawianowych kompleksów cyrkonu(IV) i hafnu(IV) uzyskanego jako jedna z frakcji z desorpcji tych pierwiastków 0,25 M roztworem szczawianu amonu (skład: 0,25 M  $C_2O_4^{2-}$ ; 2,5 g/l Zr, 0,345 g/l Hf) dodano 18,1 g stałego nadtlenodwusiarczanu amonu i ogrzewano przez 3 godziny w temperaturze ok. 120°C. Następnie do roztworu dodano 3,3 ml stężonego kwasu siarkowego i odparowano roztwór do objętości 117 ml w celu uzyskania roztworu cyrkonu(IV) o stężeniu 0,07 M w 0,5 M kwasie siarkowym (całkowite stężenie siarczanów – 1,8 M). Otrzymany roztwór przepuszczono przez 6,5 g żywicy jonowymiennej Diphonix® umieszczonej w szklanej kolumnie o wewnętrznej średnicy 1,1 cm w temperaturze pokojowej. Wyciek odbierano z prędkością 0,4 ml/min. Uzyskano roztwór siarczanu cyrkonu(IV) o obniżonej zawartości hafnu:

- a) 1,5 krotnie z wydajnością cyrkonu 70%
- b) 1,7 krotnie z wydajnością cyrkonu 62%
- c) 2,1 krotnie z wydajnością cyrkonu 49%,

co odpowiada separacji przeprowadzonej z roztworu siarczanu cyrkonu(IV) o zbliżonych parametrach (stężenie cyrkonu(IV), hafnu(IV) i siarczanów) przygotowanego wprost z siarczanu cyrkonu(IV).

## Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób otrzymywania siarczanowych roztworów cyrkonu(IV) i hafnu(IV) z ich roztworów szczawianowych, **znamienny tym**, że jony szczawianowe rozkłada się za pomocą nadtlenodwusiarczanu amonu w ilości co najmniej stechiometrycznej w stosunku do szczawianu, korzystnie w stosunku (molowo) nadtlenodwusiarczan amonu : szczawian 1:1–1,3:1, przy czym

reakcję prowadzi się w podwyższonej temperaturze, korzystnie 100–130°C, przez kilka godzin, korzystnie 2–3 godziny.