

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **227655**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **403713**

(22) Data zgłoszenia: **29.04.2013**

(51) Int.Cl.

C01G 25/00 (2006.01)

C01G 27/00 (2006.01)

B01J 39/00 (2006.01)

(54)

Sposób desorpcji cyrkonu i hafnu z żywicy jonowymiennej

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

10.11.2014 BUP 23/14

(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

ZBIGNIEW HUBICKI, Lublin, PL

TEOFIL KOROLEWICZ, Gliwice, PL

ŁUKASZ SIEPIETOWSKI, Knurów, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Borkowy

PL 227655 B1

Opis wynalazku

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

Cyrkon oczyszczony od towarzyszącego mu hafnu do poziomu <100 ppm znajduje szerokie zastosowanie w technice jądrowej. Rozdzielenie obu pierwiastków jest bardzo trudne i stanowi jedno z największych wyzwań w zakresie separacji pierwiastków. Jedną z nowych efektywnych jonitowych metod rozdziału cyrkonu od hafnu jest metoda z zastosowaniem żywicy jonowymiennej Diphonix®, będąca przedmiotem patentu PL nr 211 353 i publikacji Smolik, M; et al. *Separation of zirconium and hafnium using Diphonix® chelating ionexchange resin* Hydrometallurgy 95 (2009) 350–353. Znany jest więc sposób rozdzielania hafnu i cyrkonu na chelatującej żywicy jonowymiennej zawierającej gemicalnie podstawione grupy kwasu dwufosfonowego oraz odpowiednio uporządkowane grupy sulfonowe i karboksylowe. W procesie tym z kolumny odbierany jest 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. Jony te muszą być następnie zdesorbowane z żywicy w celu, z jednej strony odzyskania cyrkonu o zwiększonej zawartości hafnu, mogącego być surowcem do otrzymywania koncentratów hafnowych i dalej czystego hafnu, a z drugiej strony przygotowania kolumny do wielokrotnego użycia. Oba wymienione czynniki mają istotny wpływ na opłacalność procesu. Proces regeneracji wymienionego jonitu jest utrudniony ze względu na bardzo silne 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 problemem może być tworzenie się osadów Hf i Zr z substancją wymywającą i osadzanie się ich w ziarnach żywicy.

Ze zgłoszenia patentowego P-385844 znany jest sposób desorpcji hafnu i cyrkonu z opisanej powyżej żywicy przy pomocy wodnych roztworów szczawianu amonu lub soli sodowej kwasu etylenodwuaminotetraoctowego. Wymienione ligandy tworzą trwałe kompleksy z hafnem i cyrkonem i skutecznie usuwają je z żywicy. Istnieje jednak pewna niedoskonałość tego rozwiązania – utworzone trwałe związki kompleksowe są trudne do przeprowadzenia w formę nadającą się do ponownego rozdzielania metodą wymiany jonowej (roztwory siarczanowe) Dlatego też istotna jest znacząca modyfikacja istniejącego rozwiązania.

Sposób wynalazku polega na tym że do desorpcji cyrkonu i hafnu z chelatującej żywicy jonowymiennej Diphonix® stosuje się 0,5–3 M roztwór kwasu siarkowego a następnie pozostałości Zr i Hf desorbuje się 0,25 M roztworem szczawianu amonu.

Sposób według wynalazku 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, odzyskanie większości (powyżej 50%) cyrkonu zubożonego w hafn w dogodnej formie roztworu siarczanu cyrkonu (hafnu) będącego substratem do dalszego oczyszczania cyrkonu od hafnu wspomnianą metodą wymiany jonowej oraz otrzymanie koncentratów hafnowych będących substratem do otrzymywania czystego hafnu.

Przykład

Wodny roztwór 2 M kwasu siarkowego 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 0,5 M kwasu siarkowego. Wyciek odbierano

z prędkością 0,4 ml/min. Proces przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Zebrano 130 ml wycieku. Następnie przez kolumnę przepuszczono 10 ml wody i podawano 0,25 M roztwór szczawianu amonu w celu wymycia pozostałości Zr i Hf.

Za pomocą roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 2 M zdesorbowano 71% cyrkonu i 28% hafnu, resztę zaadsorbowanych jonów metali (odpowiednio 29 i 71%) zdesorbowano 0,25 M roztworem szczawianu amonu. Uzyskano więc roztwór siarczanu cyrkonu o zmniejszonej zawartości hafnu będący

surowcem do dalszego oczyszczania cyrkonu od hafnu wspomnianą metodą wymiany jonowej i koncentrat hafnu w postaci szczawianu zawierający 8,2% hafnu w stosunku do cyrkonu. Bilans masy dla badanego procesu przedstawia tabela .

	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 (2M H ₂ SO ₄ + 0,25M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄) [mg]	Suma 2 i 3 [mg]	Odzysk [%]
hafn	8,95	0,975	2,15 + 5,53	8,655	96,7
cyrkon	438	257	152 + 62	471	107,5

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób desorpcji cyrkonu i hafnu z żywicy jonowymiennej zawierającej geminalnie podstawione grupy kwasu dwufosfonowego oraz odpowiednio uporządkowane grupy sulfonowe i karboksylowe, **znamienny tym**, że jako desorbent stosuje się 0,5–3 M roztwór kwasu siarkowego a następnie pozostałości Zr i Hf desorbuje się 0,25 M roztworem szczawianu amonu.

