

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C01G 25/00 (2006.01)

C22B 3/00 (2006.01)

C01G 27/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580026599.5

[43] 公开日 2007 年 7 月 4 日

[11] 公开号 CN 1993295A

[22] 申请日 2005.7.7

[21] 申请号 200580026599.5

[30] 优先权

[32] 2004. 7. 9 [33] FR [31] 0407721

[86] 国际申请 PCT/FR2005/001757 2005.7.7

[87] 国际公布 WO2006/016045 法 2006.2.16

[85] 进入国家阶段日期 2007.2.5

[71] 申请人 欧洲塞扎斯“锆”公司

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 L·德隆斯 S·拉加德

A·法夫尔-勒吉永

S·佩莱-罗斯坦 M·勒迈尔

L·波瑞尔

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 张力更

权利要求书 3 页 说明书 23 页 附图 5 页

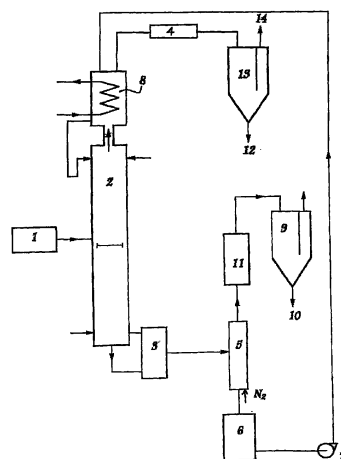
[54] 发明名称

分离和纯化锆和铪的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种用于从含有 $ZrCl_4$ 和 $HfCl_4$ 的混合物中分离锆和铪的方法，该方法包括以下步骤：

(1) 将蒸气形式的 $ZrCl_4$ 和 $HfCl_4$ 混合物引入到连续提取蒸馏塔中；(2) 由在该蒸馏塔中以与所述蒸气逆流方式循环的提取溶剂来选择性地吸收 $ZrCl_4$ 和 $HfCl_4$ 蒸气；(3) 抽取富含 $ZrCl_4$ 的液态或气态 $ZrCl_4$ 和 $HfCl_4$ 混合物；(4) 抽取富含 $HfCl_4$ 的液态或气态 $ZrCl_4$ 和 $HfCl_4$ 混合物；(5) 在强无机酸水溶液中水解在步骤(4)中所得的混合物，以形成每升具有 7 - 12mol 酸的水溶液；(6) 使在步骤(5)中得到的溶液在阴离子交换树脂中经过；并且(7) 洗脱和回收富含铪的级分。



1. 一种用于从含有 ZrCl_4 和 HfCl_4 的混合物中分离铪和锆的方法，该方法包括以下步骤：

- (1) 将蒸气形式的 ZrCl_4 和 HfCl_4 混合物引入到连续提取蒸馏塔中；
- (2) 由在该蒸馏塔中以与所述蒸气逆流方式循环的提取溶剂来选择性地吸收 ZrCl_4 和 HfCl_4 蒸气；
- (3) 抽取富含 ZrCl_4 的液态或气态 ZrCl_4 和 HfCl_4 混合物；
- (4) 抽取富含 HfCl_4 的液态或气态 ZrCl_4 和 HfCl_4 混合物；
- (5) 在强无机酸水溶液中水解在步骤 (4) 中所得的混合物，以形成每升具有 7-12 mol 酸的水溶液；
- (6) 使在步骤 (5) 中得到的溶液在阴离子交换树脂中经过；并且
- (7) 洗脱和回收富含铪的级分。

2. 权利要求 1 的方法，其中使用 ZrCl_4 和 HfCl_4 固体混合物作为起始原料，使该混合物升华，并将 ZrCl_4 和 HfCl_4 蒸气引入蒸馏塔中。

3. 权利要求 1 的方法，其中使用 ZrCl_4 和 HfCl_4 溶液作为起始原料，使该溶液蒸发，并将 ZrCl_4 和 HfCl_4 蒸气引入蒸馏塔中。

4. 前述任一项权利要求的方法，其中所述溶剂包括 KAlCl_4 或 (AlCl_3 , KCl)。

5. 权利要求 1-4 中任一项的方法，其中在步骤 (3) 中，在塔的底部抽取富含 ZrCl_4 的 ZrCl_4 与 HfCl_4 的液态混合物，并且在步骤 (4) 中，在塔的顶部抽取富含 HfCl_4 的 ZrCl_4 与 HfCl_4 的气态混合物。

6. 权利要求 1-4 中任一项的方法，其中在步骤 (3) 中，在塔的顶部抽取富含 ZrCl_4 的 ZrCl_4 与 HfCl_4 的气态混合物，并且在步骤 (4) 中，在塔的底部抽取富含 HfCl_4 的 ZrCl_4 与 HfCl_4 的液态混合物。

7. 前述任一项权利要求的方法，其中富含 ZrCl_4 和/或 HfCl_4 的 ZrCl_4 与 HfCl_4 的液态或气态混合物进行了包括在冷凝器中经过以产生

粉末状混合物的处理。

8. 前一个权利要求的方法,其中富含 HfCl_4 的 ZrCl_4 与 HfCl_4 的粉末状混合物在步骤(5)中被溶解于强无机酸的水溶液中。

9. 权利要求 5 的方法,其中使富含 HfCl_4 的 ZrCl_4 与 HfCl_4 的气态混合物在步骤(5)中在强无机酸的水溶液中鼓泡。

10. 前述任一项权利要求的方法,其中在步骤(6)中,使用每升具有 7 到 12mol 酸的强无机酸水溶液来调理所述树脂。

11. 前述任一项权利要求的方法,其中所述强无机酸选自 HCl 和 H_2SO_4 。

12. 权利要求 11 的方法,其中所述强无机酸是 HCl 。

13. 前述任一项权利要求的方法,其中所述酸水溶液包含 7.5-9.5mol 酸/升。

14. 前述任一项权利要求的方法,其中所述阴离子交换树脂带有氨基、铵或吡嗪基团。

15. 前述任一项权利要求的方法,其中所述阴离子交换树脂是氯化物的形式。

16. 前述任一项权利要求的方法,其中在步骤(7)中回收一个或多个富含铪的级分。

17. 权利要求 16 的方法,其中回收富含铪的级分,其包括相对 Hf 表示为小于或等于 100 摩尔 ppm 的铪含量。

18. 权利要求 17 的方法,其中回收富含铪的级分,其包括相对 Hf 表示为小于或等于 50 摩尔 ppm 的铪含量。

19. 权利要求 18 的方法,其中回收富含铪的级分,其包括相对 Hf 表示为小于或等于 30 摩尔 ppm 的铪含量。

20. 权利要求 19 的方法,其中回收富含铪的级分,其包括相对 Hf 表示为小于或等于 20 摩尔 ppm 的铪含量。

21. 前述任一项权利要求的方法,其中在步骤(7)之后去除在树脂间隙中所含的未通过离子相互作用与树脂结合的铪和铈(步骤(8))。

22. 权利要求 21 的方法,其中在步骤(8)中,使用每升具有 7 -

12 摩尔酸且每升具有的酸摩尔数基本上等于或大于步骤(5)中形成的进料溶液的强无机酸溶液来冲洗树脂。

23. 权利要求 21 的方法, 其中在步骤(8)中清除树脂中的液体内含物。

24. 权利要求 23 的方法, 其中随后使用每升具有 7-12 摩尔酸且每升具有的酸摩尔数基本上等于或大于步骤(5)中形成的进料溶液的强无机酸溶液来冲洗树脂。

25. 前述任一项权利要求的方法, 其中在步骤(8)之后用水溶液洗涤树脂, 并回收富含锆的级分, 其中所述水溶液所具有的酸浓度为 0-7 mol 酸/升, 且低于前面步骤中所用的酸浓度。

26. 权利要求 25 的方法, 其中使用水。

27. 权利要求 25 的方法, 其中连续使用至少两种具有递减的酸浓度的水溶液。

28. 权利要求 27 的方法, 其中最后使用水。

29. 权利要求 22、24 或 27 的方法, 其中所述酸是 HCl。

分离和纯化铪和锆的方法

技术领域

本发明涉及可以分离和纯化铪和锆的方法。

背景技术

锆石矿含有占主要部分的锆并含有铪（一般为1-3重量%）。为了在核反应堆芯中使用，在对矿石进行加碳氯化（carbochloration）之后，需要从锆中尽可能地除去铪，铪因此存在于锆纯化过程的残余级分中。铪因而可以被利用，这就需要单独纯化它。

例如，当前使用的最有效的锆纯化方法之一是被称为熔融盐分离或熔融盐提取蒸馏的方法（FR-A-250 707 和 FR-A-2 629 360）。这种方法使用具有多个塔板的蒸馏塔，每个塔板均支撑熔融盐层。由锆石矿的加碳氯化所得到的 ZrCl_4 和 HfCl_4 混合物在气态下被引入塔中。 ZrCl_4 级分在塔底的溶剂相中被回收，而富含 HfCl_4 的残余级分在塔顶的蒸气相中生成。因此，该残余级分可能例如包括约70%的 ZrCl_4 和30%的 HfCl_4 （质量%）。按上述原理运行的工业设备可能要进行重新调整以处理该残余级分并回收铪，由此造成工厂的运行不连续。

另外，某些行业对更高纯度铪的需求也造成了对能够纯化大量非常高纯度铪的方法的需要。

发明内容

本发明旨在提供对通过熔融盐提取蒸馏分离锆/铪的工业方法进行改进，并且还能够回收和纯化铪。

本发明还旨在提出一种能够高效地纯化大量铪和锆的工业方法。因而，本发明旨在提出一种这样类型的方法，该方法能够生产富含铪的级分，该级分具有以相对于金属铪表示为小于或等于100摩尔 ppm，甚至小于或等于50摩尔 ppm 的金属锆含量。

本发明还旨在提出能够连续操作的这样类型的方法。

申请人发现,从提取蒸馏所得的 $ZrCl_4$ 和 $HfCl_4$ 粉末混合物中分离铪的最佳结果是通过执行下列步骤来实现的:在强无机酸水溶液中水解该混合物,以生成每升具有 7-12 mol 酸的水溶液;使前一步得到的溶液在阴离子交换树脂中经过,该树脂优选是带有氨基、铵或吡嗪基团的树脂,所用的树脂优选地用每升具有 7-12 mol 酸的强无机酸水溶液预调理 (*pré-conditionnée*),然后洗脱并回收所述每升具有 7-12 mol 酸的水溶液的级分,该级分富含铪。

本发明因此涉及从含有 $ZrCl_4$ 和 $HfCl_4$ 的混合物中分离和纯化铪和锆的方法,包括:

- (1) 将蒸气形式的 $ZrCl_4$ 和 $HfCl_4$ 混合物引入到连续提取蒸馏塔中;
- (2) 由在该蒸馏塔中以与所述蒸气逆流方式循环的提取溶剂来选择性地吸收 $ZrCl_4$ 和 $HfCl_4$ 蒸气;
- (3) 抽取富含 $ZrCl_4$ 的液态或气态 $ZrCl_4$ 和 $HfCl_4$ 混合物。
- (4) 抽取富含 $HfCl_4$ 的液态或气态 $ZrCl_4$ 和 $HfCl_4$ 混合物。
- (5) 在强无机酸水溶液中水解在步骤 (4) 中所得的混合物,以形成每升具有 7-12 mol 酸的水溶液;
- (6) 使在步骤 (5) 中得到的溶液在阴离子交换树脂中经过;并且
- (7) 洗脱和回收富含铪的级分。

应当指出,在整个说明书和权利要求书中,术语“包括(由动词“comprendre”所衍生的“comprend”,“comprenant”等)”具有根据美国法律通常所赋予它们的意义。这些术语表示可以添加其它特征;它们和“包括(“inclure”,“incluant”等)”具有相同的含义。

根据本发明的一个方面,所述锆/铪分离方法以由锆石矿的加碳氯化所得到的 $ZrCl_4$ 和 $HfCl_4$ 混合物作为其起点。这种矿石常规上含有以重量百分比的比例计为 1:99 到 3:97 的铪/锆。根据本发明的实施方式,由加碳氯化所得到的氯化物混合物已经进行了一种或多种意在去除特

定金属或杂质的处理。

步骤(1)到(4)对应于通过提取蒸馏来纯化锆的方法。在FR-A-2 250 707, FR-A-2 629 360和FR-A-2 823 740中公开了这种方法的例子,本领域技术人员可以参考这些文献来进行这些步骤。在步骤(1)中, ZrCl_4 和 HfCl_4 混合物是以气态被引入的。根据第一个实施方式,使用 ZrCl_4 和 HfCl_4 固体混合物作为起始原料,使该混合物升华,并将 ZrCl_4 和 HfCl_4 蒸气引入蒸馏塔中。典型地,升华温度在1atm的压力下为大约330℃。根据第二个实施方式,使用 ZrCl_4 和 HfCl_4 溶液,使该溶液蒸发,并将 ZrCl_4 和 HfCl_4 蒸气引入蒸馏塔中。蒸发温度取决于溶解这些四氯化物所用的溶剂,一般为200-550℃。

根据一个有利的实施方式,这种以蒸气形式引入到蒸馏塔中的操作以及在步骤(2)中在塔内的蒸馏是在相对于大气压的过压下进行的,并且该过压典型地为0.0005到0.5MPa,优选0.0005到0.15MPa。

根据一个有利的实施方式,步骤(1)包括(根据FR-A-2 629 360的教导):

a)在大气压和温度 Θ_1 下将所述氯化物溶解于液体溶剂中以得到具有给定浓度即可计算和可调节浓度的溶液;使用可溶解这些四氯化物的溶剂,例如下面作为提取溶剂被描述的那些中的一种;

b)将该溶液转移到贮存槽中,任选地具有中间贮存;

c)使用已知手段加压并调节该溶液的流速至恒定值,例如使用容积式泵或附带有流量计或流量控制器的离心泵;

d)将该被加压的溶液以恒定的流速引入到连接于蒸馏塔的蒸发器中,所述蒸发器在进料点处于塔压力下;并且

e)将该装置中的溶液加热到选定的温度 Θ_2 ,其高于 Θ_1 并足以使溶液中所含的大部分所述氯化物蒸发,然后使这些蒸气以稳定的已知流速进入所述塔中。

溶解温度 Θ_1 可以为200-400℃,通常为250-350℃。从步骤c)开始的压力通常可高达0.5MPa,优选高达0.15MPa,优选为0.0005到0.15MPa。蒸发温度 Θ_2 可以为200-550℃,特别是430-550℃,典

型地为 450 - 500℃。

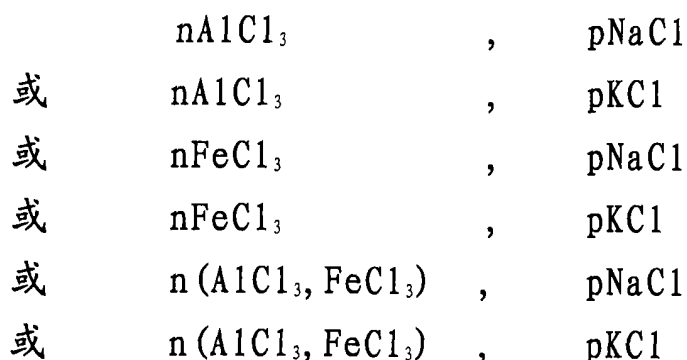
FR-A-2 629 360 参照其附图 1 详细地公开了一种以刚才所述实施方式为基础的引入蒸气形式的四氯化物的方法和设备。该方法和设备可用于实施本发明。

根据本发明的一个方面，所使用的液体提取溶剂经过了选择，使得 Zr 四氯化物和 Hf 四氯化物之间具有尽可能大的挥发性差异。

该提取溶剂优选地包括熔融盐。该盐的熔融温度决定了四氯化物在该盐中溶解的温度和蒸馏塔中的温度。该温度的选择要使得所述盐至少基本上熔融。该温度通常为 200 到 400℃，典型地为 250-350℃。

根据第一种类型，该提取溶剂包括碱金属氯化物和酸性金属氯化物（类金属或过渡金属氯化物）。碱金属氯化物可包括 Li、Na、K 或 Cs 作为金属。优选 K 和 Na 用于形成 KCl 和 NaCl。酸性金属氯化物优选为 $AlCl_3$ 和 $FeCl_3$ ，或这两类的混合物。氯化铝和/或氯化铁与碱金属氯化物的摩尔比典型地大于 0.95 而小于 1.30。

根据来自 FR-A-2 250 707 的第一个有利的实施方式，使用具有下式的基本上化学计量的溶剂：



n/p 比优选保持高于 0.95，优选为 1.04 到 1.10。

根据来自 FR-A-2 250 707 的一种优选的方法，使用包括钾盐的上述溶剂。

根据来自 FR-A-2 629 360 的一个更优选的实施方式，使用氯铝酸钾 KA_2Cl_6 或 $(AlCl_3, KCl)$ 。对于 0.0005 - 0.5MPa，优选 0.0005 - 0.15 MPa 的压力来说，通过在 430 - 550℃，优选 450 - 500℃ 加热该溶液所产生的蒸发效率大于 70%，典型地为 80 - 95%，这是在进行这种预热的

蒸发器中进行的。如果浓度、溶液流速和加热温度是稳定的，则在稳定压力下在塔中可以容易地获得含铪的 ZrCl_4 蒸气的流速，该流速可以已知在 1% 精度内。

根据另一个方面，根据 FR-A-2 823 740 的教导使用不同种类的溶剂。这种提取溶剂包括至少一种在锆提取蒸馏中常规使用的那种类型的碱金属溶剂，即优选碱金属氯化物和酸性金属氯化物 A 如 AlCl_3 或 FeCl_3 中的至少一种盐（这提供碱金属氯铝酸盐或氯铁酸盐）。在这种“基础溶剂”中加入一种或多种酸性金属或类金属氯化物 B，其弱于在该“基础溶剂”的组成中所含的该一种或多种盐，于是产生至少三元熔融盐。从定义上说，如果一种氯化物能够结合 Cl^- 离子，则称它是酸性的。涉及金属氯化物 B 的酸性的术语“弱于”是指：在这种酸性金属（或类金属）氯化物 B 中与氯结合的元素对 Cl^- 离子的亲和性小于在酸性金属氯化物 A 中与氯结合的元素对 Cl^- 离子的亲和性。氯化物或氯化物混合物的酸性，即其 pCl ，定义为 $\text{pCl} = -\log[\text{Cl}^-]$ ，可通过测量该氯化物或该混合物的自由电位而容易地确定。所有需要做的就是测量在铝丝上相对于参考电极的所述电位，该参考电极由浸没在 KCl 饱和的 AlCl_3 - KCl 混合物中的铝丝构成。 pCl 由下式得到： $E = E_0 - (4RT/3F) \ln[\text{Cl}^-]$ ，其中 E_0 = 氯化物或氯化物混合物的自由电位， R = 常数 = 8.314， T = 开氏温度， F = 法拉第常数， $\ln[\text{Cl}^-] = \text{Cl}^-$ 离子浓度的自然对数。

所述酸性金属或类金属氯化物 B 具体地选自碱土金属氯化物（例如 Mg ），过渡金属氯化物（例如 Zn 、 Cu 、 Ni 、 Co 和任选地 Fe ；过渡金属中优选 Zn 和 Cu ）或特定的类金属例如 Pb 和 Sn 。优选地，酸性金属氯化物 B 为氧化程度 II。有利地，它们还在混合物中具有配位数 4。它们优选地为氯化镁 MgCl_2 和/或氯化锌 ZnCl_2 。

在“基础溶剂”中，碱金属氯化物可包括 Li 、 Na 、 K 或 Cs 作为金属。 KCl 和 NaCl 是优选的。酸性金属氯化物 A 和酸性金属或类金属氯化物 B 的选择要遵照上述 B/A 较弱酸性的规则。优选地，酸性金属氯化物 A 是 AlCl_3 和/或 FeCl_3 。优选 $\text{AlCl}_3 + \text{KCl}$ 和/或 $\text{FeCl}_3 + \text{NaCl}$ 的组

合作为基础溶剂。可在基础溶剂中使用 AlCl_3 和铁的氯化物作为酸性金属或类金属氯化物 B。在这种情况下，铁的氯化物优选为 FeCl_2 。

根据关于此类提取溶剂的优选的实施方式，提供：

- 基础溶剂：

AlCl_3 和/或 FeCl_3 作为酸性金属氯化物 A，优选以 KCl 和/或 NaCl 作为碱金属氯化物；

更优选 $\text{AlCl}_3 + \text{KCl}$ 和/或 $\text{FeCl}_3 + \text{NaCl}$ ；

- 酸性金属氯化物 B：

MgCl_2 和/或 ZnCl_2 和/或 CuCl_2 ；优选 MgCl_2 和/或 ZnCl_2 。

有利地，酸性金属氯化物 A（例如氯化铝和/或铁的氯化物）与碱金属氯化物的摩尔比是 0.7-1.3。优选为 0.8-1。酸性金属或类金属氯化物 B 与酸性金属氯化物 A（例如氯化铝和/或铁的氯化物）的摩尔比有利地为 0.01-1.5，优选 0.1-0.3。

当使用这种提取溶剂时，蒸馏尤其可以在 250-550 °C，优选 250-350 °C 的温度下进行。

取决于所使用的提取溶剂，所述富含锆的混合物可以在塔顶以蒸气形式获得，或者在塔底以液体形式获得。富含铪的混合物与之相反在塔底以液体形式获得，或者在塔顶以蒸气形式获得。然后优选地处理该混合物并送到冷凝器中以回收粉末状混合物。

当使用例如 FR-A-2 250 707 和 FR-A-2 629 360 中公开的第一类溶剂时，富含锆的混合物在第（3）步中在塔底获得，而富含铪的蒸气在塔顶被回收（步骤（4））。富含 HfCl_4 的气态 ZrCl_4 和 HfCl_4 混合物被引入冷凝器中，从该冷凝器回收粉末状混合物。

当使用在 FR-A-2 823 740 中公开的第二类溶剂时，富含铪的混合物在第（3）步中在塔底获得，而富含锆的蒸气在塔顶被回收（步骤（4））。富含 ZrCl_4 的气态 ZrCl_4 和 HfCl_4 混合物被引入冷凝器中，从该冷凝器回收粉末状混合物。

富集于塔底的四氯化物（铪或锆，这取决于使用何种溶剂）可以如下回收。将从塔底得到的富集的溶液引入到塔中，例如汽提塔中，

在该塔中，该溶液与气流例如氦气相对流动。该气体将富集的四氯化物的蒸气驱向该塔的塔顶。根据一个优选的实施方式，这个物流然后被导向冷凝器以回收固体形式的富集的四氯化物。因此，当使用碱金属氯铝酸盐或碱金属氯铁酸盐型的提取溶剂如 KAlCl_4 或 $(\text{AlCl}_3, \text{KCl})$ 时，气体将富含四氯化锆的蒸气驱向冷凝器。在一种变化形式中，例如在冷凝器中通过所施加的压力的略微降低（例如通过使用真空泵）来代替气体驱动。根据一个特征，汽提塔底部的溶液可以向着蒸馏塔顶部再循环，例如经过下面将要描述的吸收器。根据另一个特征，可以在蒸馏塔的底部和汽提塔之间设置锅炉，使得溶剂能够在蒸馏塔底部部分地循环。

在塔顶富集的四氯化物可以如下回收。富含铪或锆的蒸气（取决于所用的溶剂）从蒸馏塔进入具有冷却设备的吸收器中。该吸收器使得一部分四氯化物蒸气溶解到溶剂中，而剩余的蒸气被回收。根据一个优选的实施方式，这些蒸气随后被引到冷凝器中，以便以固体形式回收富含四氯化铪或四氯化锆（取决于所用的提取溶剂）的相。因此，当使用碱金属氯铝酸盐或碱金属氯铁酸盐型的提取溶剂如 KAlCl_4 或 $(\text{AlCl}_3, \text{KCl})$ 时，富含四氯化铪的蒸气被导向冷凝器。

根据一个特征，任何可能存在的铝都被除去，优选从富含铪的级分和富含锆的级分中除去。根据第一个方面，在冷凝器（如果有的话）的上游从来自塔顶的蒸气中去除铝。根据第二个方面，在汽提塔的下stream和冷凝器（如果有的话）的上stream去除铝。优选进行这两个步骤。FR-A-2 543 162 中公开了用于去除铝的设备的例子。

根据本发明的一个特征，提取蒸馏被实施，以便产生具有下列组成的 $\text{Hf}+\text{Zr}$ 混合物：

- $\text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Hf})$ 70-85 摩尔% (55-75 质量%)
- $\text{Hf}/(\text{Zr}+\text{Hf})$ 15-30 摩尔% (25-45 质量%)。

根据用于实施步骤(5)的第一个实施方式，使用在冷凝器中以粉末形式获得的富含铪的级分。根据一个特征，在冷凝器中获得的固体富集级分在冷凝器底部被抽取，以提供给步骤(5)，在步骤(5)中，

该粉末状级分使用酸溶液进行水解，然后被导向步骤（6）中的树脂。在一个有利的实施方式中，抽取、水解和向树脂的循环是连续进行的。

根据第二个实施方式，步骤（5）所用的是在步骤（4）中得到的富集的蒸气。根据一个特征，将这些蒸气在酸溶液中鼓泡以水解该级分，然后将水解产物输送给步骤（6）中的树脂。在一个有利的实施方案中，将蒸气连续地输送到水解溶液中，且将所得溶液连续地输送到树脂。

根据一个优选的方面，用每升具有 7-12 摩尔酸的强无机酸水溶液湿润（调理或预调理）步骤（6）中所用的树脂。在一个优选的实施方式中，使用包含与步骤（5）相同的酸且具有与该步骤所得溶液相似或相同酸浓度的溶液来调理树脂。

不希望受到理论的限制，据信在步骤（5）中获得的所谓进料溶液包括阴离子形式的锆化合物和通常为非离子形式的铪化合物，并且当在树脂中经过的过程中，主要基于锆的阴离子通过离子交换过程而被树脂保留，从而使得在该树脂的特定比例的基团被基于锆的离子饱和之前，从树脂出来的洗出液主要包含铪化合物。

因此该进料溶液流过树脂以产生洗出液，且富含铪的级分被回收在每升具有 7-12 摩尔酸的强无机酸溶液中。纯度或铪富集程度可随取样时刻而变化，因此可能回收一个或多个不同纯度的级分。因此可以例如回收金属锆含量相对于金属铪为小于或等于 100 摩尔 ppm 的级分，含量小于或等于 50ppm 的级分，含量小于或等于 30ppm 的级分，和任选的多个这些级分。根据一个更有利的实施方式，获得了具有相对于金属 Hf 为大约 20 摩尔 ppm 的金属 Zr 的纯度的级分。

可以在纯化过程中监测该富含铪的级分的洗脱阶段，在此情况下，取洗出液样品并监测其锆和/或铪化合物含量。洗出液可以通过例如 ICP-AES（感应耦合等离子体-原子发射光谱法）来分析，以确定级分的铪或锆的纯度，并且这尤其使得能够选择级分，如果需要的话。更多的细节将在详述部分中提供。还可以具有标准化的操作模式。

一旦树脂的基团达到了特定的饱和度，则从树脂流出的洗出液在

总体上倾向于与该进料溶液一致。然后可处理该树脂使其被再调理并且/或者回收仍然存在的铈和铈金属。

根据本发明的一个方面，在步骤(7)后，清洗树脂[步骤(8)]，以去除存在于树脂间隙中而没有结合于树脂的铈和铈。

根据该步骤(8)的第一个实施方式，清除树脂的液体内含物，例如通过重力或用空气或气体(如氮气)喷出。

根据该步骤(8)的第二个实施方式，使冲洗溶液在树脂中循环，其中该冲洗溶液具有独特的特征，即其不引起通过离子相互作用结合到树脂上的铈化合物的去结合。优选使用每升具有7-12摩尔酸且每升具有的酸摩尔数基本上等于或大于步骤(5)中形成的进料溶液的强无机酸溶液。术语“基本上等于”指酸浓度可以相对步骤(5)变化，包括向较低的值变化，但同时保持在特定的限度内，该限度不引起通过离子相互作用结合到树脂上的铈化合物的显著去结合。优选使用与步骤(5)相同的酸(例如HCl)。还优选使用相同的酸浓度。可以将冲洗产物重新引入到该过程的步骤(5)中。

根据步骤(8)的第三个实施方式，首先清洗树脂，例如通过重力或者通过喷出，然后是如刚才所述的冲洗。

根据一个优选的实施方式，在回收富含铈的级分或最后的富含铈的级分后立即进行步骤(8)。如上所述，洗脱阶段之后的洗出液分析使得能够确定不再需要继续供应铈和铈混合物的时刻。

根据本发明的一个方面，在步骤(8)后，利用水或者利用使得通过离子相互作用结合到树脂上的铈化合物能够被去结合的等效水溶液进行洗涤，并回收富含铈或铈纯化的溶液：步骤(9)。

术语“等效水溶液”是指能够使铈化合物去结合的水溶液，例如强度低于前面步骤中使用的溶液的酸性溶液，例如每升包括0-7 mol，更具体地为0-6 mol酸的水溶液，对其进行选择以使其强度弱于前面使用的溶液。

根据该步骤(9)的一个具体的实施方式，利用具有递减的酸浓度的水溶液进行逐步去结合。优选在最后使用水。例如，使用合适的酸

性水溶液（例如每升为 0.1-7，具体为 0.1-6 摩尔的 HCl）进行至少一次第一去结合，然后用水进行最终去结合。

该一种或多种去结合溶液使得通过离子相互作用结合到树脂上的金属化合物去结合，因此这个步骤可以回收一种或多种富含锆或锆纯化的级分，该级分具有相对于 Zr+Hf 的金属 Hf 含量为例如小于或等于 250, 50, 40, 25 或 10 摩尔 ppm。

如果不保留富含锆的级分的回收操作，则可以省略步骤（8）并可立即执行步骤（7）到（9）。

在各个不同步骤中使用的强无机酸被定义为具有相对于水为-12到4的 pKa。其优选选自 HCl 和 H₂SO₄。根据一个优选的实施方式，步骤（5）中形成的酸溶液和在其他步骤中使用的酸溶液每升含有 7.5-9.5 摩尔的酸。在各个不同步骤的过程中使用的酸溶液优选是类似的或相同的。根据本发明的优选实施方式，在所有这些步骤中使用 HCl 的水溶液，特别是每升含有 7.5-9.5mol 的酸的溶液。

所用的树脂包括固相，其耐受在该方法的过程中所用的酸溶液。所有包含阳离子官能团且其抗衡离子（阴离子）能够与存在于本发明的酸进料溶液中的阴离子锆化合物发生交换的常规有机树脂都是适用的。所述官能团有利地为氨基、铵和/或吡啶基团。

该有机树脂可以是强或弱阴离子树脂。它们的官能团优选被表示为或者包括：

- 伯、仲或叔胺，其中 H 以外的取代基优选选自线性或支化的 C₁到 C₆烷基，苯基或烷基苯基，其中烷基如上定义，线性或支化的 C₁到 C₆羟基烷基，以及它们的组合；在优选的实施方式中，H 以外的取代基是烷基；
- 季铵，其中取代基可选自线性、支化或环状的 C₁到 C₆烷基，苯基或烷基苯基，其中烷基如上定义，线性或支化的 C₁到 C₆羟基烷基，以及它们的组合；在优选的实施方式中，取代基是烷基；
- 吡啶：含氮杂环例如吡啶，1,2-二氮杂苯（或哒嗪），1,3-二氮杂苯（或嘧啶），和 1,4-二氮杂苯（或吡嗪），1,2,3-三氮

杂苯（或 1, 2, 3-三嗪），1, 2, 4-三氮杂苯（或 1, 2, 4-三嗪），1, 3, 5-三氮杂苯（或 1, 3, 5-三嗪），以及由线性或支化 C_1 到 C_6 烷基取代氮而得到的相应季铵类似物。

优选使用这样的树脂，其抗衡离子与酸溶液中所用的酸为相同类型。使用 HCl 时，这些树脂优选以氯化物形式使用（抗衡离子 Cl^- ）。使用硫酸时，这些树脂优选以硫酸盐形式使用（抗衡离子 SO_4^{2-} ）。

根据第一个实施方式，固相是由特定形式的树脂形成的，所述树脂例如是大致球状的珠粒的形式，其具有合适的平均颗粒尺寸或平均直径，一般为 30 - 800 微米。本领域技术人员熟知如何选择用于形成固相的聚合物或共聚物、其交联度和颗粒大小。实施例中所用的树脂已经表明，100 - 700 微米，优选 200 - 600 微米的平均颗粒尺寸是合适的。

可以使用的聚合物和共聚物包括基于苯乙烯、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单元的那些。因此根据本发明可以使用聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯和聚丙烯酸酯/聚甲基丙烯酸酯共聚物类型的树脂。基于聚苯乙烯的树脂是优选的实施方式。

根据第二个实施方式，该树脂包括被官能团所官能化的无机颗粒，该官能团类似于针对有机树脂所述的那些官能团，特别是胺、季铵和吡嗪（参见上文）。形成这种树脂的无机颗粒是例如二氧化硅、沸石、硅铝酸盐及其混合物的颗粒。

根据第三个实施方式，该树脂包括无机颗粒（例如二氧化硅、沸石、硅铝酸盐及其混合物），其被涂覆或在表面上包含如上所述的官能化有机聚合物或共聚物。

树脂结合金属离子的能力，以每 ml 湿树脂的毫当量表示，优选为大于 0.5，更好地为大于或等于 1。

本发明方法的步骤（4）和后面的步骤不需要复杂的装置。因此步骤（5）和后面的步骤可以在柱中或在任何容器中（以下称为“柱或类似装置”）进行，所述柱或类似装置的体积适合于所用树脂的体积，这个体积本身要适合于待处理的溶液，以从同样的柱或类似装置中纯

化铅。

一个操作参数是在所述柱或类似装置中的酸溶液的流速。该流速不能太快，以使离子交换可以合适地发生。但是，一旦树脂被铅化合物饱和，在步骤（7）中就必须有足够的流速以促进洗出液中的高铅浓度。因此，通过简单的常规试验和洗出液分析（例如 ICP-AES）可以容易地调节这个参数。还可以提供标准化的方法。但是可以指出的是，每小时为 0.25-10，优选 2-5 体积酸溶液的流速是合适的。

在本说明书中，“体积”的概念是指所用树脂的体积。因此，如果谈到 2 体积的溶液，则是指使用的溶液体积是使用的树脂体积的 2 倍。

在步骤（9）中用水和/或低强度酸溶液冲洗之后，树脂可以重新用于新的铅纯化阶段。根据一个优选的实施方式，树脂用该酸溶液进行再调理，从而可以除去水或等效水溶液，并使树脂处于最适于新的分离/纯化循环的条件下。

在这种再调理之前，可以预先通过重力（清除）或通过空气或气体喷出而去除水或等效水溶液。

尽管不是优选的选项，但可以省去步骤（5）中树脂的调理。在这种情况下，在树脂被再利用之前，任选地可以通过重力（清除）或通过空气或气体喷出而去除来自步骤（9）的水或等效水溶液。

该方法中对应于步骤（5）和其中使用了树脂的后面步骤的部分是值得注意的，因为离子交换和去结合/洗涤是在没有使用碱性介质的条件下进行的。本发明的方法已被证明对树脂的完整性和保存是有利的，只要该树脂不被暴露于从酸性 pH 到碱性 pH 的变化。

在步骤（5）和其后面步骤的操作条件下，温度不是关键的参数，因此工作温度有利地可以为 0 到 40℃，优选 15-25℃。

本发明的另一个优点在于该方法对水中自然存在的离子（碱金属、碱土金属）不敏感。

根据一个优选的实施方式，在纯化铅的工业设备中安装了并联设置并被逐个地供料的多个柱或类似装置，以使得始终可以获得现成可

用的柱或类似装置，该柱或类似装置优选地进行调理或再调理并且准备接收来自步骤(5)的待处理溶液。因此就可能从来自纯化锆的工业设备(步骤(1)到(4))的溶液中纯化铪。用于纯化铪，清洗，例如用所述酸溶液冲洗，用水溶液去结合和树脂的再调理的步骤如上所述来提供。

步骤(5)和其后的步骤中所用的设备可以通过重力运行；但是，优选推动溶液来经过柱或类似装置，更优选通过底部对柱或类似装置供料，并使溶液向上循环。

步骤(5)和其后的步骤需要很少的设备，即一个或多个柱或类似设备和喷射泵和/或抽出泵。

树脂的体积、柱或类似设备的尺寸、树脂颗粒的粒径分布、其类型和溶液的流速均是操作参数，这些操作参数使得本领域技术人员能够根据要处理的金属的量来优化设备。

所得锆或铪的纯化合物是氯氧化物溶液 $ZrOCl_2$ 或 $HfOCl_2$ 的形式。从这些氯氧化物中得到金属锆或金属铪的方法是存在的并且为本领域技术人员所知晓。因此可以将这些氯氧化物转化为氢氧化物($Zr(OH)_4$ 或 $Hf(OH)_4$)，脱水并煅烧成为 ZrO_2 和 HfO_2 ，然后通过 Kroll 方法加碳氯化并还原，从而得以回收金属 Zr 和 Hf (*Nouveau Traité de Chimie minérale*, Paul Pascal, Vol. IX, 第 254-269 页)。根据另一种方法，首先蒸发氯氧化物溶液，然后进行加碳氯化并还原成金属。

本发明还涉及这种方法的用途，用于生产金属铪，其中该金属铪的纯度对应于 Zr 含量小于或等于 100 摩尔 ppm，优选小于或等于 50，30 和 20 摩尔 ppm，相对于 Hf 计。

本发明还涉及这种方法的用途，用于生产金属锆，其中该金属锆的纯度对应于金属 Hf 含量小于或等于 250，50，40，25 或 10 摩尔 ppm，相对于 Zr+Hf 来表示。

本发明还涉及这种方法的用途，用于生产金属锆和金属铪，其中该金属锆的纯度对应于金属 Hf 含量小于或等于 250，50，40，25 或

10 摩尔 ppm, 相对于 Zr+Hf 表示, 并且该金属钪的纯度对应于 Zr 含量小于或等于 100 摩尔 ppm, 优选小于或等于 50, 30 和 20 摩尔 ppm, 相对于 Hf 计。

附图说明

下面将参照下述的实施方式对本发明进行更详细的说明, 所述实施方式是作为非限制性的示例; 另外还参照附图, 其中:

- 图 1 以图的形式显示了对在 Dowex®1X8 树脂上分离摩尔 Zr/Hf 70/30 混合物的过程中洗脱的级分进行 ICP-AES 分析的结果, 其中 X 轴上是被分析的柱体积, Y 轴上是金属 Zr 或金属 Hf 的浓度;

- 图 2 以图的形式显示了对在 Dowex®1X8 树脂上分离摩尔 Zr/Hf 40/60 混合物的过程中洗脱的级分进行 ICP-AES 分析的结果, 其中 X 轴上是被分析的柱体积, Y 轴上是金属 Zr 或金属 Hf 的浓度;

- 图 3 以图的形式显示了对在 Reillex®HPQ 树脂上分离摩尔 Zr/Hf 70/30 混合物的过程中洗脱的级分进行 ICP-AES 分析的结果, 其中 X 轴上是被分析的柱体积, Y 轴上是金属 Zr 或金属 Hf 的浓度;

- 图 4 以图的形式显示了对在 Reillex®402PVP 树脂上分离摩尔 Zr/Hf 70/30 混合物的过程中洗脱的级分进行 ICP-AES 分析的结果, 其中 X 轴上是被分析的柱体积, Y 轴上是金属 Zr 或金属 Hf 的浓度;

- 图 5 是在步骤 (4) 之后的分离钪的方法的简化示意图;

- 图 6 是用于分离 Zr/Hf 的设备的示意图;

- 图 7 以图的形式显示了对在 Amberjet®4200 树脂上分离摩尔 Zr/Hf 0.5/99.5 混合物的过程中洗脱的级分进行 ICP-AES 分析的结果, 其中 X 轴上是被分析的柱体积, Y 轴上是金属 Zr 或金属 Hf 的浓度。

具体实施方式

1. 实验部分

1.1 有机产品

1.1.1 锆和钪源

锆/钪分离的研究部分地以在加碳氯化 (Zr/Hf 重量比: 97.5/2.5)

然后提取蒸馏后所得的锆和铪四氯化物为原料来进行的。

图 6 显示了根据 FR-A-2 250707 和 FR-A-2 629 360 的教导进行提取蒸馏以使 $ZrCl_4$ 和 $HfCl_4$ 分离的设备。

该设备包括用于对蒸馏塔 2 供应含四氯化铪的四氯化锆蒸气（温度 $430 - 550^\circ\text{C}$ ）的装置 1。在蒸馏塔中，泵 7 使本发明提取溶剂以与锆和铪四氯化物蒸气逆流的方式向上循环。当该回路闭合时，这种溶剂经过吸收器 8、塔 2、锅炉 3、汽提塔 5 和槽 6，然后通过泵 7 由槽 6 返回到吸收器 8。

所用的溶剂是挥发性非常低的氯铝酸钾复合物 $KA1Cl_4$ (KCl , $AlCl_3$ 混合物)。

在塔 2 中上升的过程中通过与逆流循环的溶剂发生交换而富含四氯化铪的蒸气在塔 2 的上部离开塔 2，然后经过吸收器 8，在吸收器 8 中它们使溶剂饱和。这个装置被恒温回路所冷却，该回路将该装置的温度控制在 $300 - 350^\circ\text{C}$ 。这些蒸气中没有被溶剂保留的级分从吸收器 8 放出。可能含有 $AlCl_3$ 残余物的这个级分经过用于捕获铝的装置 4，如 FR-A-2 543 162 所公开的，并在冷凝器 13 中冷凝，该冷凝器通过通气管 14 与大气连接并包括抽取装置 12，抽取装置 12 可以抽取富含四氯化铪的冷凝产物。

在塔 2 的底部，锅炉 3（其温度被调节到约 500°C ）接受该溶剂中的四氯化锆溶液，所述溶剂的四氯化铪的含量已经在其沿塔 2 下降的过程中被减少。该溶液从锅炉 3 进入汽提塔 5。在汽提塔 5 中，使用氮气流将具有降低的四氯化铪含量的四氯化锆从溶剂中提取出来，所述氮气流在该塔中相对溶剂流逆流向上循环，并将被如此从溶剂中提取出来的四氯化锆蒸气驱向上部。可能含有 $AlCl_3$ 残余物的这些蒸气被氮气流驱使经过用于捕获铝的装置 11，例如 FR-A-2 543 162 中所公开的那样。在这个装置 11 的出口，四氯化锆蒸气被驱使进入冷凝器 9，并且纯化的四氯化锆在 10 被抽取。

这种设备提供富含铪（以四氯化物的形式）的粉末，其 Zr/Hf 比随操作条件和具体的设备设置而变化。

对于本实验，生产了具有 Zr/Hf 摩尔比为 70/30 的粉末。

1.1.2 树脂

用于锆和铪的固/液提取的树脂是季铵和吡啶类的树脂。

* Dowex®1X8 树脂是接枝到苯乙烯-DVB 基体的三甲基化的氯化铵，其官能化率为 3.5 meq/g 干树脂。Dowex®1X8 树脂由 Aldrich 供应。粒度分布：150 到 300 μm 。

* Reillex™ HPQ 树脂是 N-甲基-聚-(4-乙烯基吡啶)氯化物。其最大容量为 4 meq/g 干树脂。其含水量为 67-75%。粒度分布：250-595 μm 。

* Reillex™ PVP 402 是聚乙基吡啶。其最大容量为 5 meq/g 干树脂。其含水量为 50-60%。

* Amberjet™4200 树脂。

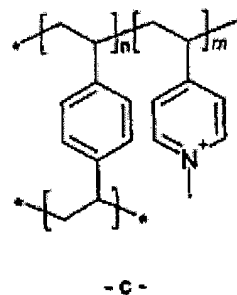
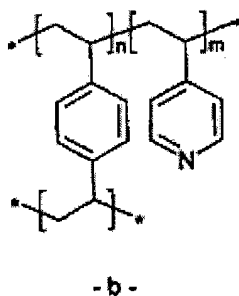
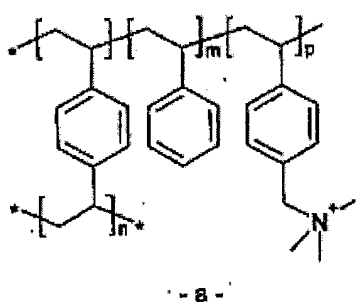
Reillex™ HPQ 和 Reillex™ HPQ 树脂是由 Reilly 生产的。

所用树脂的结构：

a-Dowex®1X8

b-Reillex™ HPQ

c-Reillex™ PVP 402)



1.1.3 溶剂

在水中 37%重量的盐酸。

1.2 ICP-AES 分析

用 ICS-AES (感应耦合等离子体-原子发射光谱法) 分析水相。测

量是在 Spectro 的 Spectro D 分光光度计上进行的。在 339.198nm 的波长测量锆，在 282.022nm 测量铪。测量结果的不确定度为 ± 0.2 mg/l。

1.3 固-液提取中使用的常数的定义

C_i : 初始金属浓度 (mg/l)

C_f : 最终金属浓度 (mg/l)

Vol_{aq} : 与树脂接触的水相的体积

m : 树脂质量

E : 提取 (%)

D : 分布系数 (ml/g)

$D(Zr)$: 锆的分布系数 (ml/g)

$D(Hf)$: 铪的分布系数 (ml/g)

提取百分比由下式定义:

$$E = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100$$

通过比较分配系数来评估所用的复合剂相对于锆和铪的提取性质。这个常数通过提取前后对水相进行滴定来实验性地确定。

$$D = \left[\frac{C_i - C_f}{C_f} \right] \times \left[\frac{Vol_{aq}}{m} \right]$$

锆相对铪的选择性 $S(Zr/Hf)$ 被定义为分布系数 $D(Zr)$ 和 $D(Hf)$ 的比。

$$S(Zr/Hf) = \frac{D(Zr)}{D(Hf)}$$

1.4 实验

1.4.1 水相的制备

通过磁力搅拌制备水溶液，将四氯化锆和四氯化铪粉末溶解在盐酸溶液中，得到 0 到 12 mol/l 的浓度。

1.4.2 操作方式

用树脂的固-液提取来进行锆和铪的分离。使用 Vibramax®100 型卧式机械搅拌器 (Bioblock scientific) 搅拌烧瓶 10 分钟。实验在环境温度下进行。然后用 ICP-AES 滴定水相。可以确定提取百分比及锆和铪的分配系数。用蒸馏水进行再提取。通过对该水相进行 ICP-AES 滴定可以计算 Zr 和 Hf 的再提取百分比。然后将水相和提取剂 (树脂) 一起搅拌来进行提取。在所有的溶液中, 在酚酞存在下使用 0.5 mol/l 氢氧化钠对水相进行酸-碱计量来控制 HCl 浓度。

1.5 结果

1.5.1 HCl 浓度对用 Dowex®1X8 树脂分离 70/30 摩尔锆/铪的影响

表 1: HCl 浓度对使用 Dowex®1X8 树脂的 Zr/Hf 分离的影响:

[Zr]=2500 mg/l; Dowex®1X8 树脂: m=1 g; vol_{aq}=10 ml; 搅拌=10 min; 环境温度。

[HCl] mol/l	Zr 提取 (%)	Hf 提取 (%)	D (Zr) (ml/g)	D (Hf) (ml/g)	S (Zr/Hf)
H ₂ O	0.62	0.41	0.06	0.04	ND
5	1.97	1.32	0.20	0.13	ND
7	1.01	0.89	0.10	0.09	ND
8.5	6.99	1.41	0.75	0.14	5.36
9.5	31.96	8.49	4.70	0.93	5.05
12	44.46	29.87	8.00	4.26	1.88

ND: 因为提取百分比太低而未测出。

当 HCl 浓度增加时, 观察到了分配系数的增加 (表 1)。

使用 9.5 mol/l 的 HCl 浓度得到了最佳点: D(Zr) 和 D(Hf) 之间大的差异和高选择性 S (Zr/Hf)。

1.5.2 HCl 浓度对用 Reillex™ HPQ 树脂分离 70/30 摩尔锆/铪的影响

表 2: HCl 浓度对使用 Reillex™ HPQ 树脂的 Zr/Hf 分离的影响:

[Zr]=2500 mg/l; Reillex™ HPQ 树脂: m=1 g; vol_{aq}=10 ml; 搅拌=10 min; 环境温度。

[HCl] mol/l	Zr 提取 (%)	Hf 提取 (%)	D (Zr) (ml/g)	D (Hf) (ml/g)	S (Zr/Hf)
H ₂ O*	17.78	19.32	0.42	0.47	0.89
2.5*	19.60	19.15	0.46	0.45	1.02
5*	19.03	19.71	0.46	0.48	0.96
7	8.43	4.86	0.88	0.49	1.79
8.5	49.02	11.95	9.28	1.31	7.08
9.5	73.59	41.82	27.43	7.08	3.87
12	95.53	90.94	210.01	98.67	2.13

当 HCl 浓度增加时, 观察到了分配系数的增加 (表 2)。应当指出的是 HCl 浓度为 0 到 5 mol/l 的实验是用 5 g 树脂进行的, 以观察更好的提取, 并由此获得关于分配系数和选择性的更精确的信息。最佳点是使用 8.5 和 9.5 mol/l 的 HCl 浓度所得到的。

1.5.3 HCl 浓度对用 Reillex™ 402 PVP 分离 70/30 摩尔锆/铪的影响

表 3: HCl 浓度对使用 Reillex™ 402 PVP 树脂的 Zr/Hf 分离的影响:

[Zr]=2500 mg/l; Reillex™ 402 PVP 树脂: m=1 g; vol_{aq}=10 ml; 搅拌=10 min; 环境温度。

[HCl] mol/l	Zr 提取 (%)	Hf 提取 (%)	D (Zr) (ml/g)	D (Hf) (ml/g)	S (Zr/Hf)
H ₂ O	5.44	5.42	0.54	0.53	1.02
2.5	4.23	3.47	0.41	0.33	1.24
5	5.95	5.68	0.60	0.57	1.05
7	5.59	3.63	0.57	0.36	1.58
8.5	10.32	3.97	1.08	0.39	2.77
9.5	70.25	21.31	22.1	2.54	8.70
12	99.29	97.78	1280	405.1	3.16

当 HCl 浓度增加时, 观察到了锆和铪分配系数的增加 (表 3)。最佳点是使用 9.5 mol/l 的 HCl 浓度得到的。

1.5.4 用 Reillex™ HPQ 树脂再提取锆和铪的研究

研究用蒸馏水进行的再提取。

表 4: 用蒸馏水从 Reillex™ HPQ 树脂中再提取 Zr 和 Hf

[Zr]=2500 mg/l; [HCl]=7 mol/l; vol_{aq} =10 ml; 搅拌=10 min; 环境温度。

Reillex™ HPQ (g)	Zr 提取 (%)	Hf 提取 (%)	Zr 再提取 (%)	Hf 再提取 (%)
0.045	12.77	0.97	定量	定量
0.090	22.96	3.08	定量	定量
0.225	51.61	12.06	定量	定量
0.450	76.30	28.18	定量	定量

使用一定体积的蒸馏水良好地定量提取了锆和铪。

1.5.5 水的质量对锆/铪分离的影响

针对使用由双蒸馏水和工业用水（存在碱金属和碱土金属）制备的溶液研究通过固-液提取进行的 Zr/Hf 分离。ZrCl₄/HfCl₄ 混合物在浓度为 9.5mol/l 的盐酸中具有摩尔比为 70/30。

表 5: 用 Dowex®1X8 树脂分离 Zr/Hf

[Zr]=2500 mg/l; 树脂质量 1 g; [HCl]=9.5 mol/L; vol_{aq} =20 ml; 搅拌=10 min; 环境温度。

水的 种类	Zr 提取 (%)	Hf 提取 (%)	D (Zr) (ml/g)	D (Hf) (ml/g)	S (Zr/Hf)
蒸馏水	85.9	49.0	121.6	19.2	6.3
自然水	85.0	48.5	113.2	18.9	6.0

用蒸馏水所得的结果和用自然水所得的结果没有区别（表 5 和表 6）：这显示该方法对于水中天然存在的离子不敏感。使用一定体积的水，再提取是定量的。

2. 使用在柱中的树脂分离 Zr/Hf 的实施例

2.1 用 Dowex®1X8 树脂柱分离 Zr/Hf

2.1.1 以（70/30 摩尔）Zr/Hf 混合物为原料

将 80 ml 的 Dowex®1X8 树脂装入柱中。然后在 9.5 mol/l 盐酸（5 体积）中调理树脂。

将（70/30 摩尔）ZrCl₄/HfCl₄ 粉末溶解在 HCl 酸溶液 [9.5 mol/l]

中以得到 10 g/l (以 $\text{ZrCl}_4/\text{HfCl}_4$ 粉末计) 的浓度。使这种溶液在树脂中经过。当 Zr/Hf 酸溶液开始变得被洗脱时, 在柱的出口处取样分析 (图 1)。

如图 1 可见, 首先铪被洗脱。在第 10 个体积左右才开始锆洗脱, 所以在第 5 和第 10 个体积之间可以回收高度纯化的铪。铪纯度达到了 99.87%。

然后用盐酸 [9.5 mol/l] 洗涤树脂柱 (第 21 个体积) 以去除树脂间隙中残余的痕量金属。回收了包括 Zr/Hf 摩尔比为 40/60 的锆化合物和铪化合物的级分或中间部分。

然后用蒸馏水处理树脂 (第 25 个体积), 使结合于树脂上的金属化合物去结合。该去结合对应于图 1 上第 25 个体积左右处可见的峰。在水相中, 平均 Zr/Hf 摩尔比是 85/15。

2.1.2 从 Zr/Hf 混合物 (40/60) 中纯化铪

具有 (40/60 摩尔) Zr/Hf 比的前述柱的中间部分 (体积 20 到 24) 在第二个柱上被洗脱, 第二个柱包含用 9.5 mol/l 盐酸调理过的 40 ml Dowex®1X8 树脂。

图 2 显示在第 11 个体积左右达到了铪的最大洗脱。可回收纯度为 99.87% 的铪。

2.1.3 用 Reillex™ HPQ 柱分离 Zr/Hf

将 115 ml Reillex™ HPQ 树脂装入柱中。然后在 9.5 mol/l 盐酸 (5 个体积) 中调理树脂。

将 (70/30 摩尔) $\text{ZrCl}_4/\text{HfCl}_4$ 粉末溶解在 HCl 酸溶液 [9.5 mol/l] 中以得到 10 g/l (以 $\text{ZrCl}_4/\text{HfCl}_4$ 粉末计) 的浓度。使这种溶液在树脂中经过。一旦这种酸溶液开始变得被洗脱时, 则在柱的出口处取样。

洗脱曲线如图 3 显示, 在大约第 6 个体积处有铪的峰。可以回收平均纯度为 91% 的铪。锆然后被洗脱。

然后用盐酸 [9.5 mol/l] 洗涤树脂柱, 以去除树脂间隙中残余的痕量金属。

然后用水进行去结合。回收所有结合到树脂上的锆需要 2 个体积。

得到了纯度为 93.7%的锆。

2.1.4 用 Reilllex™ PVP 402 柱分离 Zr/Hf

将 80 ml Reilllex™ PVP 402 树脂装入柱中。然后在 9.5 mol/l 盐酸（5 个体积）中调理树脂。

将（70/30 摩尔） $ZrCl_4/HfCl_4$ 粉末溶解在 HCl 酸溶液 [9.5 mol/l] 中以得到 10 g/l（以 $ZrCl_4/HfCl_4$ 粉末计）的浓度。使这种溶液在树脂中经过。一旦这种酸溶液开始变得被洗脱时，则在柱的出口处取样。

如图 4 可见，从第 10 个体积起可以回收纯化的铪。可以回收纯度为 99.95%的铪。

然后用盐酸 [9.5 mol/l] 洗涤树脂柱，以去除树脂间隙中残余的痕量金属。

然后使用 HCl 浓度梯度回收结合到树脂上的锆。一体积的 HCl 7mol/l 被洗脱，并且使得可以收集纯度为 94%的锆。然后，利用一体积的蒸馏水，回收的锆的纯度为 97.5%。利用该 Reilllex™ PVP 树脂柱，平均 Zr/Hf 摩尔比为 96/4。

3. 根据本发明原理运行的设备的描述

图 5 是本发明的可纯化铪和锆的方法的简化示意图。在图 10 中的 15 被抽取的摩尔比为 70/30 的锆和铪四氯化物的混合物被溶解在 9.5 N 的盐酸中。将该溶液引入含有用 HCl 预调理过的本发明树脂的柱中。铪不被该树脂保留，因此在柱的出口处被回收（图中的步骤 1）。一旦树脂已变得被锆所饱和，则用 HCl 洗涤树脂（图中的步骤 2），并回收洗涤产物以接下来如步骤 1 那样进行再处理。图中的步骤 3 代表用水洗涤，这使得锆可以被去结合和回收。然后柱被再生（图中的步骤 4），并且在用 HCl 进行新的调理之后可以被再次利用。

4. 从 0.05/99.95 摩尔 Zr/Hf 混合物中的分离

将四氯化铪粉末溶于盐酸溶液中以得到 4.5 g/l 的 Hf 浓度和 9.5 mol/l 的盐酸浓度。将 25 ml 的 Amberjet 4200®树脂放入柱内。用 9.5

mol/l 的盐酸调理该树脂。用 Zr 和 Hf 化合物的水溶液饱和 Amberjet 4200®树脂。一旦这种溶液开始变得被洗脱,则在柱的出口处取样。

图 6 显示了 Hf 和 Zr 的分布。

可以回收纯度为 99.99%的 Hf。

应当理解,由所附的权利要求所限定的本发明并不限于在前面的描述中说明的具体实施方案,而是还涵盖不背离本发明范围和精神的其变化形式。

图1

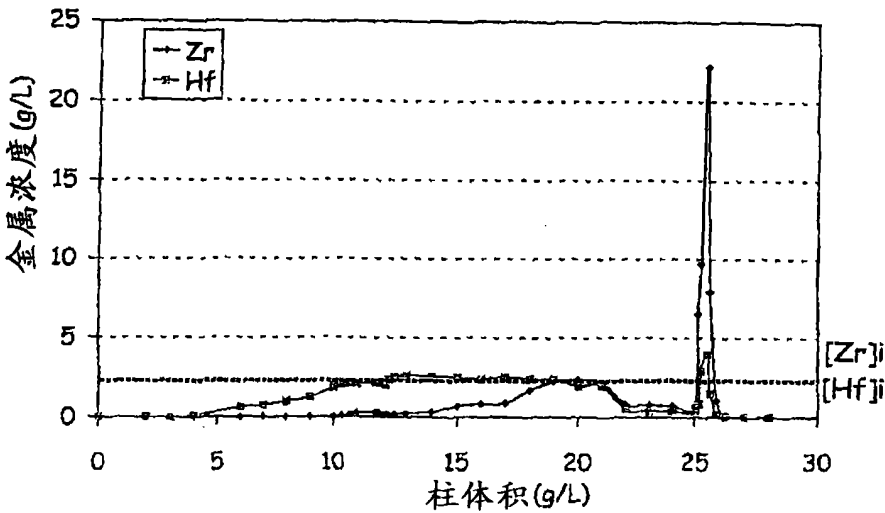


图2

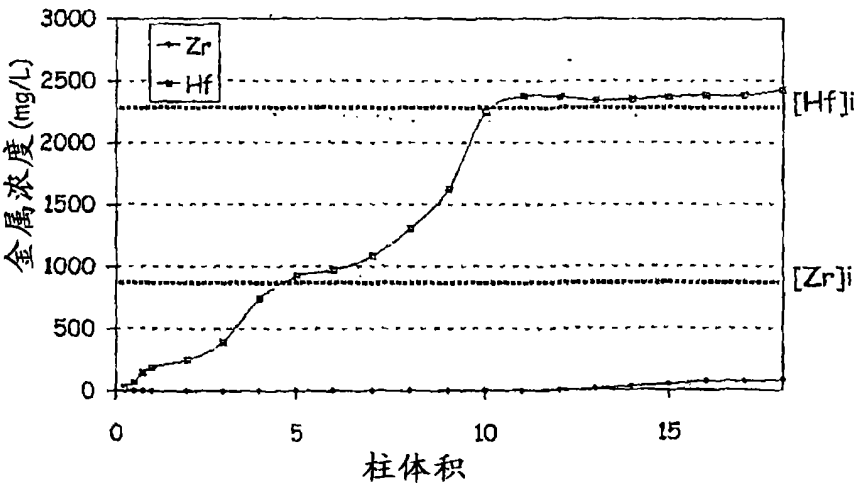


图 3

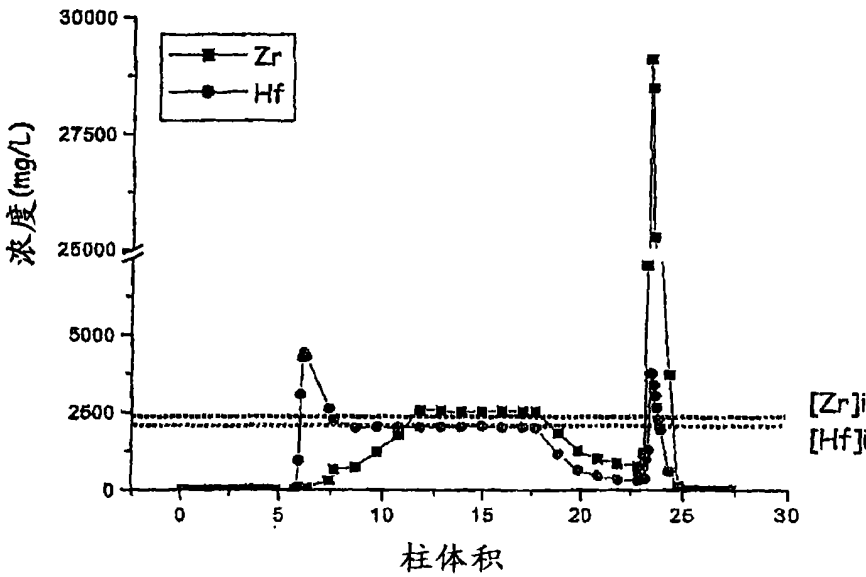


图 4

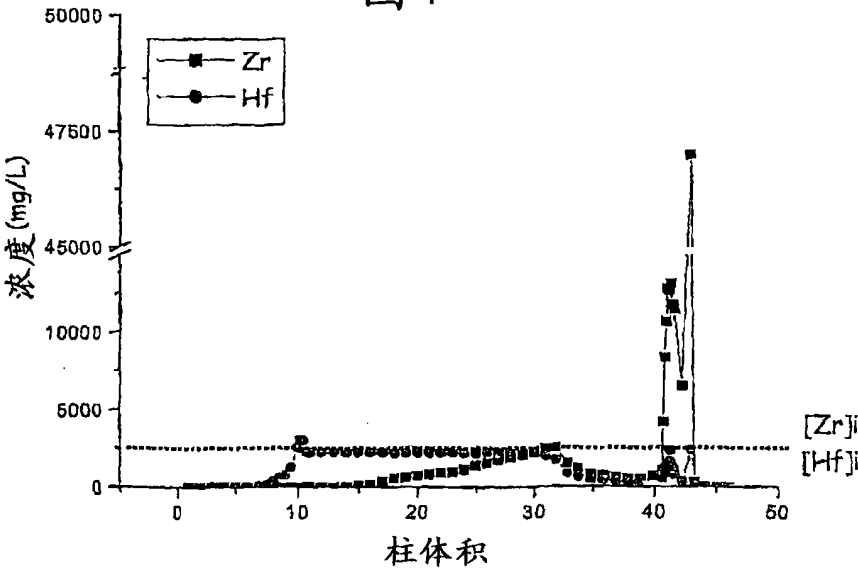
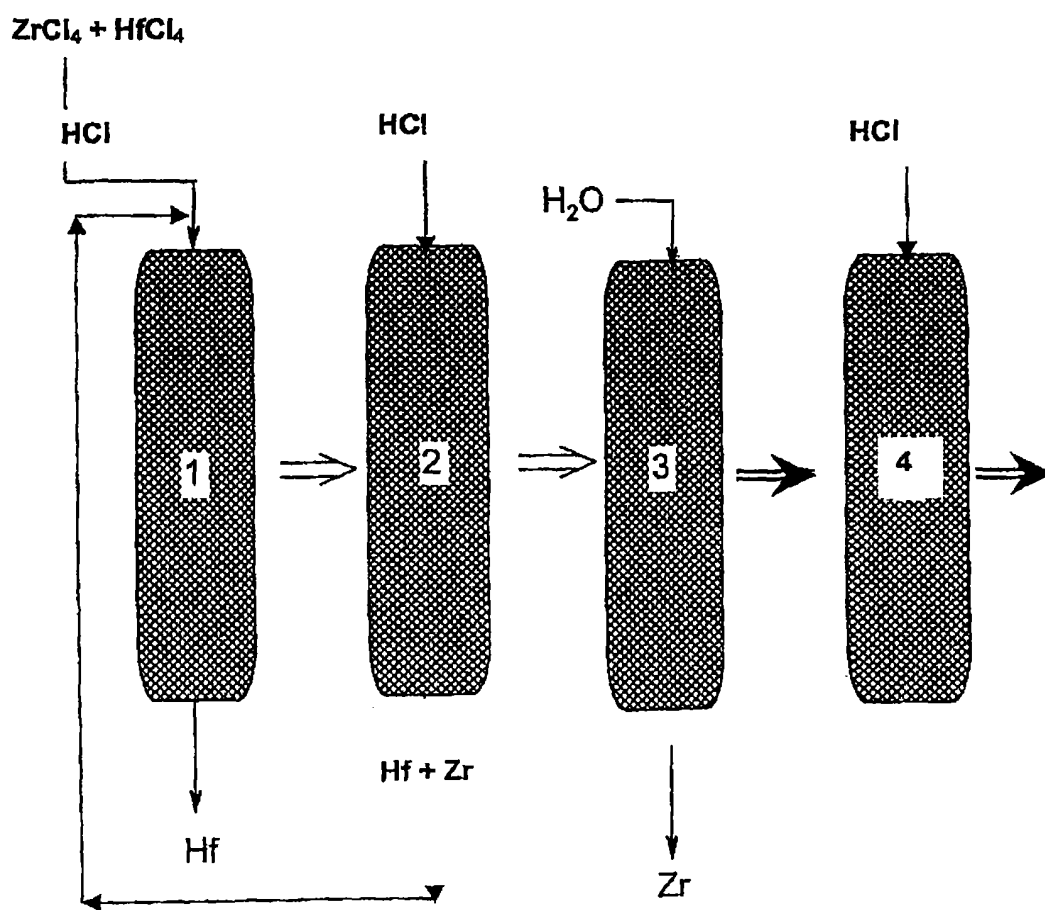


图 5



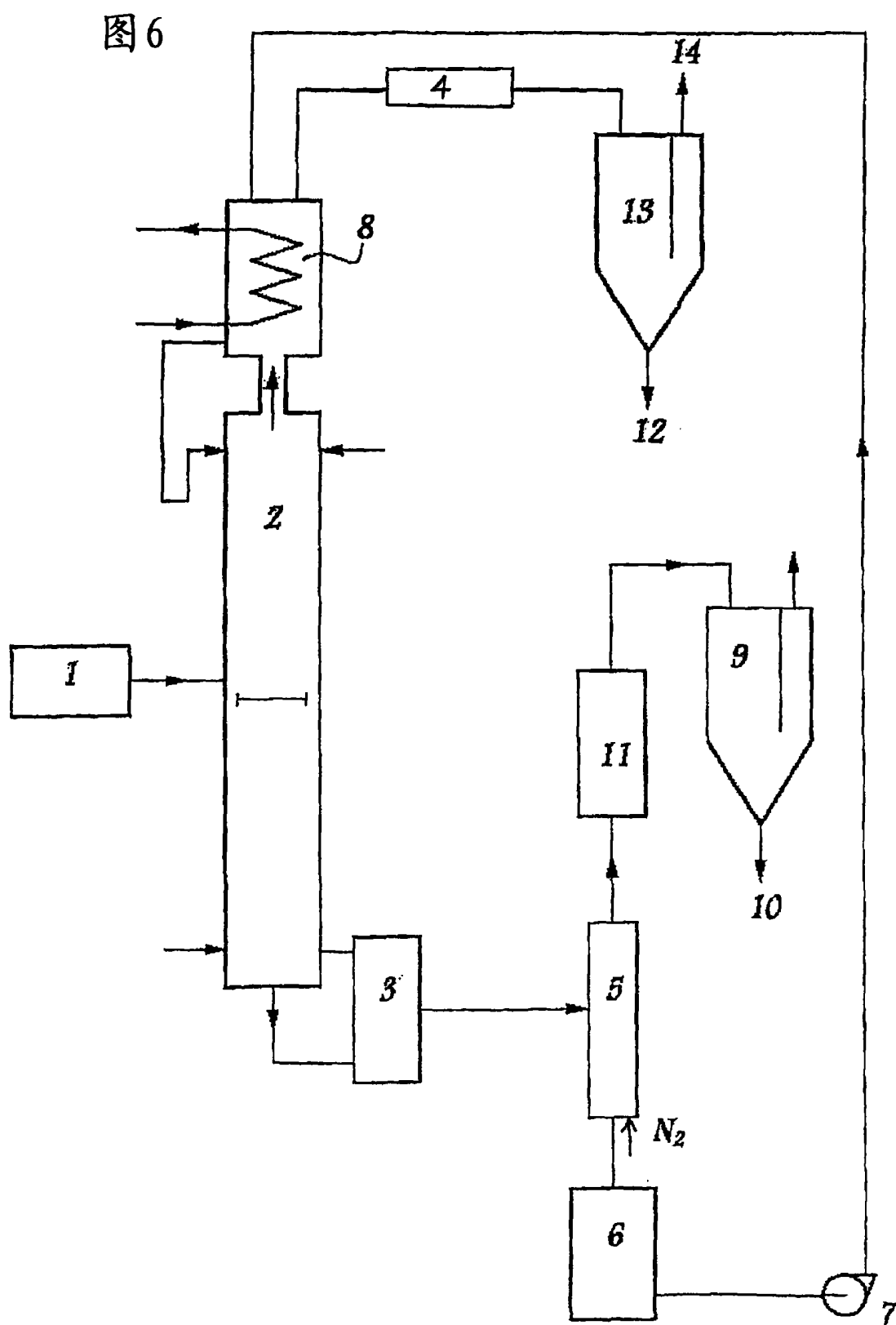


图7

