



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 78431

(13) C2

(51) МПК (2006)

C01G 25/00

C01G 27/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ РОЗДІЛЕННЯ ЦИРКОНІЮ ТА ГАФНІЮ

1

(21) а200507800

(22) 05.08.2005

(24) 15.03.2007

(31) 2004125135

(32) 16.08.2004

(33) RU

(46) 15.03.2007, Бюл. № 3, 2007 р.

(72) Белозьорова Ларіса Алексеевна, RU, Фьодоров Владімір Дмитрієвіч, RU, Копаруліна Елена Семьоновна, RU, Копарулін Ігорь Геннадьевіч, RU, Черемних Геннадій Сергеевіч, RU, Штуца Міхаїл Георгієвіч, RU, Бутя Євгеній Леонідовіч, RU, Балусев Владімір Александровіч, RU

(73) ОТКРИТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "ЧЕПЕЦКИЙ МЕХАНИЧЕСКИЙ ЗАВОД", RU

(56) RU 2190677 C2, 10.10.2002

US 2753250, 03.07.1956

GB 800426, 27.09.1958

US 3346330, 10.10.1967

2

(57) 1. Спосіб розділення цирконію та гафнію, який включає екстракцію цирконію та гафнію з азотно-кислого розчину розчином трибутилфосфату (ТБФ) в органічному розчиннику та реекстракцію гафнію та цирконію, який **відрізняється** тим, що екстракцію цирконію та гафнію здійснюють 70% розчином ТБФ в органічному розчиннику, реекстракцію гафнію - розчином азотної кислоти з концентрацією 180 ÷ 220 г/л при співвідношенні органічної та водної фаз 5 ÷ 7:1, реекстракцію цирконію - розчином азотної кислоти з концентрацією 10 ÷ 15 г/л, цирконій довидають з реекстракту гафнію 70%-ним розчином ТБФ в органічному розчиннику при співвідношенні органічної та водної фаз 1:1 ÷ 2.

2. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що процес проводять у каскаді високопродуктивних відцентрових екстракторів.

Пропонований винахід стосується області гідрометалургії цирконію та гафнію і може бути використаний при одержанні чистих сполук цирконію та гафнію екстракційним способом.

Розділення цирконію та гафнію з азотнокислих розчинів здійснюють методом екстракції: спочатку обидва компоненти видобувають з розчину трибутилфосфатом (ТБФ), а потім послідовно реекстракують.

Відомий спосіб розділення, у якому цирконій та гафній екстракують 60%-ним розчином ТБФ у газі зі змішаного розчину азотної кислоти та нітрату натрію, який містить 22г/л $\Sigma(\text{Zr}+\text{Hf})$, 2,4% Hf [до $\Sigma(\text{Zr}+\text{Hf})$], 3моль/л HNO_3 , 3,5моль/л NaNO_3 при співвідношенні органічного та водного розчинів (О:В), рівному 2:1. Процес проводять у змішувачах-відстійниках. Продуктивність за вихідним розчином - 48л/год. Гафній реекстракують розчином, що містить 3моль/л HNO_3 та 3,5моль/л NaNO_3 , цирконій - водою.

Одержують реекстракт цирконію з концентрацією 10г/л та відносним вмістом гафнію менше 0,003% і реекстракт гафнію з концентрацією

$\Sigma(\text{Zr}+\text{Hf})$ 1,5г/л і відносним вмістом цирконію 20-40%. [Ж.Юре та Р.Сен-Жам "Способ разделения циркония и гафния", Химия ядерного горючего, М., 1956, с.513-522].

Відомий спосіб, у якому розділення цирконію та гафнію регулюють шляхом зміни концентрації HNO_3 та NaNO_3 у вихідному розчині. Спочатку при сумарній концентрації кислоти та висолувача 1,5÷3,5моль/л видобувають основну частину цирконію, а потім при концентрації HNO_3 та NaNO_3 5÷7моль/л видобувають залишок цирконію та гафнію. Екстракцію проводять 60%-ним розчином ТБФ у газі з розчину, що містить 9,8г/л $\Sigma(\text{Zr}+\text{Hf})$, 2% Hf [до $\Sigma(\text{Zr}+\text{Hf})$], при співвідношенні органічного та водного розчинів, рівному 1:1, у пульсаційних колонах (4шт.). Гафній реекстракують розчином, що містить 2,5моль/л HNO_3 та 3,5моль/л NaNO_3 , цирконій - розчином сірчаної кислоти.

Одержують розчини цирконію з концентрацією 20г/л і відносним вмістом гафнію менше 0,02% і реекстракт гафнію з концентрацією $\Sigma(\text{Zr}+\text{Hf})$ - 0,5г/л і відносним вмістом гафнію 75%. [Пат. США №2753250, 1956, МКИ C01G, C22B3/00; пат. ФРН

(13) C2

(11) 78431

(19) UA

№300532, 1955, МКИ C01G, C22B3/00].

Недоліками цих способів є мала продуктивність, низька концентрація корисних компонентів у розчинах, отже, більші об'єми розчинів; низький вихід цирконію в продукт, низький відносний вміст гафнію в гафнієвому продукті, складність утилізації нітратних розчинів через присутність нітрату натрію.

Відомий спосіб розділення цирконію та гафнію, у якому їх екстрагують 50%-ним розчином ТБФ у ксилолі з азотнокислого розчину, що містить 80г/л $\Sigma(\text{Zr}+\text{Hf})$, 1,6г/л Hf, 8М HNO_3 при співвідношенні органічної та водної фаз, рівному 2,5:1 у колоні з 10 тарілками (4 ступені екстракції та 6 ступенів реекстракції). Продуктивність за вихідним розчином - 190л/год. Гафній реекстрагують розчином, що містить 5моль/л HNO_3 , цирконій - водою.

Одержують реекстракт цирконію з концентрацією 30г/л та відносним вмістом гафнію 0,04% і реекстракт гафнію з концентрацією Zr - 3,3г/л та Hf - 1,1г/л [67% до $\Sigma(\text{Zr}+\text{Hf})$]. [Ф.Хадсуел і Дж.М.Хатчен "Методы отделения циркония от гафния и их применение в технологии", Химия ядерного горючего, М., 1956, с.533-550].

Недоліками цього способу є використання як розріджувача токсичного ксилолу, високий вміст гафнію в цирконієвому продукті, низька абсолютна та відносна концентрація гафнію в реекстракті, низька продуктивність процесу.

Відомий спосіб розділення цирконію та гафнію, у якому їх спочатку екстрагують 60%-ним розчином ТБФ у н-гептані з азотнокислого розчину, що містить 91г/л $\Sigma(\text{Zr}+\text{Hf})$, 2г/л Hf, 5,1Н HNO_3 , 0,16М H_2SO_4 при співвідношенні органічної та водної фаз, рівному 5:1, у змішувачі-відстійнику. Продуктивність за вихідним розчином - 1,0л/год. Гафній реекстрагують розчином, що містить 5,4Н HNO_3 , цирконій - водою. Одержують реекстракт цирконію з концентрацією 56г/л, відносним вмістом гафнію менше 0,01%, HNO_3 - 3,96Н, і реекстракт гафнію з концентрацією Zr - 2,3г/л, Hf - 2,1г/л [48,3% до $\Sigma(\text{Zr}+\text{Hf})$] та 2,65Н HNO_3 [Cox R.P., Peterson H.C, Beyer G.H. Ind. Engng. Chem., 50, №2, p.141-143, 1958].

Недоліки цього способу - низька абсолютна та відносна концентрація гафнію в реекстракті, низька продуктивність процесу, складність утилізації нітратних розчинів, що містять сірчану кислоту.

Найбільш близьким аналогом є відомий спосіб, у якому розділення цирконію та гафнію здійснюють 60%-ним розчином ТБФ у сульфованому газі з азотнокислого розчину, що містить 56г/л Zr, 0,785г/л Hf [1,2% до $\Sigma(\text{Zr}+\text{Hf})$], 8,39М HNO_3 , при співвідношенні органічної та водної фаз 1:1 у пульсаційній колоні. Продуктивність за сумою водної та органічної фаз - 1,9л/год. Гафній реекстрагують 5М HNO_3 (315г/л), цирконій - водою. Одержують реекстракт цирконію з концентрацією Zr - 48,9г/л, Hf - 0,15г/л [0,03% до $\Sigma(\text{Zr}+\text{Hf})$], 2,65Н HNO_3 і рафінат гафнію з концентрацією Zr - 0,35г/л, Hf - 0,77г/л [68,8% до $\Sigma(\text{Zr}+\text{Hf})$]. Вихід цирконію в продукт становить 90%. [J.S.El-Jamani, F.A.Abd El-Aleim. "Refining of zirconium by tributyl phosphate in pulsed packed columns", Hydrometallurgy, 13 (1984), p.213-220].

Основними недоліками цього способу є його

низька продуктивність, низький вихід цирконію та недостатня чистота його по гафнію, низький абсолютний і відносний вміст гафнію в гафнієвому продукті.

Технічний результат від використання даного винаходу полягає в можливості одержання за один цикл екстракційного розділення реекстрактів цирконію з вмістом останнього 60÷70г/л і відносним вмістом гафнію менше 0,002%, і одночасно рафінована гафнію з абсолютним вмістом останнього 15÷20г/л і відносним вмістом до $\Sigma(\text{Zr}+\text{Hf}) > 99\%$, підвищенні виходу цирконію та гафнію в продукти і, отже, скороченні об'ємів виробничих розчинів, зменшенні витрати реагентів, збільшенні продуктивності обладнання та підвищенні економічності процесу екстракційного розділення цирконію та гафнію.

Технічний результат досягається тим, що в спосіб розділення цирконію та гафнію, який включає екстракцію цирконію та гафнію розчином трибутилфосфату в органічному розріджувачі з азотнокислого розчину та реекстракцію цирконію та гафнію азотною кислотою, екстракцію здійснюють 70%-ним розчином ТБФ в екстракційному розріджувачі (гасові фракції) з азотнокислого розчину, реекстракцію гафнію - розчином азотної кислоти з концентрацією 180-220г/л при співвідношенні органічної та водної фаз, рівному 5÷7:1, реекстракцію цирконію - азотною кислотою з концентрацією 10-15г/л, цирконій довидають з реекстракту гафнію 70%-ним розчином ТБФ в органічному розріджувачі при співвідношенні органічної та водної фаз, рівному 1:1÷2.

Процес проводять у каскаді відцентрових екстракторів.

Повнота довидавання цирконію з реекстракту гафнію залежить від концентрації в ньому азотної кислоти: чим вище кислотність розчину, тим повніше видобувається цирконій екстрагентом. Однак при кислотності більше 340г/л в екстракт починає переходити й гафній. Оптимальною є концентрація азотної кислоти в реекстракті гафнію 320÷340г/л. Така кислотність створюється при використанні для реекстракції гафнію розчинів азотної кислоти з концентрацією не менш 180г/л і не більше 220г/л.

Абсолютний вміст гафнію в реекстракті тим вище, чим більше співвідношення органічної та водної фаз (О:В) на стадії реекстракції гафнію. Оптимальним є співвідношення 5÷7:1. При співвідношенні більше семи в екстракті залишається більше 0,001г/л гафнію, який потім переходить в реекстракт цирконію.

Використання екстрагента з більш високим вмістом ТБФ, ніж у прототипі, дозволяє підвищити ємність екстрагента по цирконію та гафнію і, тим самим, зменшити його об'єм, необхідний для витягання з азотнокислого розчину такої саме кількості цирконію та гафнію. Оскільки більш концентрований екстрагент має більш високу в'язкість, при проведенні екстракційного процесу в змішувачах-відстійниках або колонах утворюються погано розшаровні емульсії, що приводить до більших втрат екстрагента з водними розчинами та зменшення ефективності розділення цирконію та гафнію. При проведенні процесу екстракції у відцент-

рових апаратах водна та органічна фази під дією відцентрової сили розділяються швидко та повно. За рахунок високої продуктивності відцентрових екстракторів об'єм екстрагента, необхідного для витягання та розділення такої саме кількості цирконію та гафнію, зменшується в 10-15 разів у порівнянні з необхідним у прототипі.

Приклад

Азотнокислий розчин, що містить 36,8 г/л Zr, 2,9 г/л Hf [7,3% до $\Sigma(Zr+Hf)$] та 378 г/л HNO_3 , і екстрагент (70% ТБФ, 30% РЕД-3 (РЭД-3)) та 123 г/л HNO_3 подають протічєю у восьмиступеневий каскад відцентрових екстракторів при співвідношенні органічної та водної фаз - 1:1 з витратою кожної фази 1 м³/год., при цьому в екстрагент переходить 99,5% цирконію та 99,0% гафнію. У рафінованому розчині залишається 0,23 г/л суми цирконію та гафнію.

Екстракт, що містить 36,6 г/л Zr, 2,87 г/л Hf та 107 г/л HNO_3 , надходить у п'ятнадцятиступеневий каскад відцентрових екстракторів для реекстракції гафнію. Протічєю екстракту в цей же каскад подається розчин азотної кислоти з концентрацією

187 г/л і витратою 0,145 м³/год., що відповідає співвідношенню органічної та водної фаз - 7:1.

Екстракт, що містить 35,1 г/л Zr, менше 0,001 г/л Hf та 88 г/л HNO_3 надходить у семиступеневий каскад реекстракції цирконію, куди протічєю подається розчин азотної кислоти з концентрацією 12 г/л і витратою 0,5 м³/год. Виходить реекстракт цирконію з концентрацією Zr 70 г/л, Hf - менше 0,001 г/л та HNO_3 - 195 г/л.

Реекстракт гафнію, що містить 11,3 г/л Zr, 20,0 г/л Hf [64% до $\Sigma(Zr+Hf)$] та 335 г/л HNO_3 , надходить у шестиступеневий каскад відцентрових екстракторів для довидобування з нього цирконію. Протічєю подається екстрагент з витратою 0,072 м³/год., що відповідає співвідношенню органічної та водної фаз 1:2. З каскаду виходить рафінат, що містить 0,11 г/л цирконію, 18,5 г/л гафнію [99,4% до $\Sigma(Zr+Hf)$] та 330 г/л HNO_3 . Екстракт поєднується разом з основним екстрактом і надходить у каскад реекстракції гафнію.

Додаткові дані наведені в таблиці.

Таблиця. Розділення цирконію та гафнію з азотнокислого розчину 70% розчином ТБФ у РЭД-3 (за пропонуванним варіантом).

Склад вихідного розчину для екстракції: HNO_3 - 378 г/л, Zr - 36,8 г/л, Hf - 2,9 г/л [7,3% від $\Sigma(Zr+Hf)$]

Склад екстрагента, % : ТБФ - 70, РЕД-3 (РЭД-3) - 30; HNO_3 - 117 г/л.

Екстракція цирконію та гафнію				Реекстракція гафнію (промивання)						Довидобування цирконію з реекстракту гафнію				Реекстракція цирконію		
Кількість ступенів - 8				Кількість ступенів - 15						Кількість ступенів – 6				Кількість ступенів - 7		
Екстракт, г/л		Рафінат, г/л		Реекстракт Hf, г/л				Екстракт, г/л		Рафінат гафнію, г/л				Реекстракт Zr, г/л		
(Zr+Hf)	HNO ₃	(Zr+Hf)	HNO ₃	Zr	Hf	Hf/(Zr+Hf)	HNO ₃	(Zr+Hf)	HNO ₃	Zr	Hf	Hf/(Zr+Hf)	HNO ₃	Zr	Hf	HNO ₃
Реекстрагент: HNO ₃ - 162 г/л								Реекстрагент: HNO ₃ - 12 г/л								
O : B = 1:1				O : B = 5:1				O : B = 1:1				O : B = 1:2				
37,0	87	0,09	382	27,6	16,0	36,7	290	28,5	71	7,3	13,5	64,9	308	55,2	<0,001	188
Реекстрагент: HNO ₃ - 187 г/л								Реекстрагент: HNO ₃ - 12 г/л								
O : B = 1:1				O : B = 7:1				O : B = 1:2				O : B = 1:2				
37,8	96	0,14	376	16,1	20,5	56,0	334	33,2	91	0,1	19,9	99,5	328	66,8	<0,001	197
Реекстрагент: HNO ₃ - 225 г/л								Реекстрагент: HNO ₃ - 12 г/л								
O : B = 1:1				O : B = 7:1				O : B = 1:2				O : B = 1:2				
37,5	82	0,06	375	4,5	19,1	80,9	376	33,5	103	0,15	17,5	99,2	383	68,2	0,12	195