

УДК 546.831:546.842

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

И. В. Винаров

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1244
II. Методы разделения циркония и гафния	1246
1. Дробная кристаллизация	1246
2. Дробное осаждение	1247
3. Ректификация	1249
4. Селективное дехлорирование тетрахлорида циркония	1251
5. Селективное восстановление тетрахлорида металлами	1251
6. Электролиз расплавов	1253
7. Адсорбция и ионный обмен	1253
8. Селективная экстракция растворителями	1258
III. Перспективы применения важнейших методов разделения циркония и гафния	1264

I. ВВЕДЕНИЕ

Разделение весьма близких по свойствам химических элементов — циркония и гафния, встречающихся в природе только совместно в изоморфных кристаллах, осуществили Хевеши и Костер более 40 лет назад¹. Однако промышленное применение процессов разделения циркония и гафния и получение этих металлов началось значительно позже — лишь в 50-х годах нашего столетия в связи с развитием ядерных вооруженных сил (в особенности, военно-морских) и ядерной энергетики². В отличие от большинства остальных областей применения циркония и его соединений — в черной и цветной металлургии, химическом машиностроении, производстве керамики и огнеупоров, стекла и эмалей, промышленном катализе и др.²⁻⁶ (где можно использовать цирконий без дорогостоящей предварительной очистки от гафния), при осуществлении цепных реакций ядерного распада необходим цирконий «реакторной чистоты» — с минимально возможным содержанием гафния. Реакторно-чистый цирконий применяется, в основном, в виде сплавов, в качестве конструкционного материала для ядерных реакторов. Здесь используется исключительно благоприятное сочетание свойств циркония — малое эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов — 0,18 барн (в природной смеси циркония и гафния, содержащей 1—3 вес.% последнего, соответствующая величина — до 3,5 барн), высокая механическая прочность и коррозионная стойкость при температурах до 550° в агрессивных средах.

Хотя свойства гафния и его соединений изучены далеко недостаточно, но, по аналогии с цирконием, для гафния можно было бы найти довольно широкое применение в таких областях современной техники, как электро- и радиотехническая, металлургическая, оптическая промышленность и др. Однако малый масштаб мирового производства (несколько десятков тонн в год) и сравнительно высокая стоимость гафния, а также возможность замены его в большинстве случаев более доступным цирконием приводит к тому, что до настоящего времени основное количество гафния применяется в ядерной технике. В проти-

воположность цирконию, гафний обладает способностью к интенсивному поглощению тепловых нейтронов (поперечное сечение захвата 115 барн), что в сочетании с высокой коррозионной устойчивостью и механической прочностью этого металла и его сплавов как при низких, так и при повышенных температурах и облучении, обуславливает его ценность как материала для регулирующих стержней ядерных реакторов. Большое значение имеет применение гафния в защитных устройствах против облучения тепловыми нейтронами. В последнее время изучается возможность применения в ядерной энергетике двуокиси и борида гафния.

По мере увеличения масштаба производства и снижения цен гафний и его соединения начинают применять и в других указанных выше отраслях промышленности и техники; однако расход гафния на эти цели пока относительно невелик. Весьма перспективным является применение гафния как конструкционного материала для реактивных двигателей и управляемых снарядов ввиду способности гафния к более быстрому — в 2 раза — теплопоглощению и теплоотдаче сравнительно с цирконием или титаном, а также для легирования тугоплавких металлов². Со временем гафний сможет, по-видимому, найти применение при изготовлении химической аппаратуры, а соединения гафния — в качестве катализаторов. В настоящее время проводят многочисленные исследования по определению новых отраслей современной техники, в которых применение гафния являлось бы целесообразным. В связи с изложенным выше, масштаб производства циркония реакторной чистоты и гафния быстро растет. Так, если в 1950 г. крупнейшим производителем этих металлов — промышленностью США — было выпущено 9 т такого циркония и несколько килограммов гафния, то в 1959 г. — уже 1350 т и 30 т соответственно².

Для разделения циркония и гафния было предложено и испытано большое количество методов, таких как дробные кристаллизация или осаждение, возгонка, дистилляция или ректификация; селективное дехлорирование окиси или восстановление хлоридов, электролиз; адсорбция, ионный обмен, жидкостная селективная экстракция и др. Следует, однако, отметить, что до настоящего времени даже лучшие из описанных в литературе и примененных в производстве методов сравнительно сложны, что объясняется большой трудностью самой задачи разделения столь близких по свойствам элементов*.

Опубликовано несколько довольно обширных обзоров, посвященных вопросам разделения циркония и гафния. Однако один из наиболее полных советских обзоров⁷ появился более 10 лет назад и, естественно, несколько устарел. В трудах иностранных авторов^{5, 6, 8-11} мало освещены результаты работ советских исследователей. Поэтому возникла необходимость в составлении нового обзора, содержащего сведения о современном состоянии этого вопроса в нашей стране и за рубежом.

В современной технологии для промышленного разделения смесей циркония и гафния применяют, главным образом, методы жидкостной экстракции, а также, в некоторых случаях, методы катионного обмена и дробной кристаллизации фтороцирконатов (фторогафнатов) калия. В настоящем обзоре этим методам, особенно экстракционному, уделено наибольшее внимание. Описание многих других, по преимуществу более

* Сходство свойств циркония и гафния объясняется близостью размеров их атомов (атомные радиусы равны $R_{Zr}=1,45 \text{ \AA}$, $R_{Hf}=1,44 \text{ \AA}$) и сходной конфигурацией валентных электронов (для циркония $4d^25s^2$, для гафния $5d^26s^2$)⁴.

старых вариантов методов разделения циркония и гафния, здесь опущено. Его можно найти в работах⁵⁻¹⁰, так же содержится и библиография оригинальных статей по этим методам. Ввиду обширности темы и ограниченности места в настоящей статье даны только принципиальные основы и краткое описание технологических процессов разделения циркония и гафния. Более подробные данные по теории этих процессов имеются в ряде монографий и оригинальных статей, ссылки на которые приведены в соответствующих местах текста. Общие сведения по современному состоянию химии водных растворов циркония и гафния, необходимые для понимания гидрометаллургических процессов разделения этих элементов, и библиографические данные можно найти в работах¹²⁻¹⁵.

II. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

1. Дробная кристаллизация

В этом методе разделения используют сравнительно небольшие различия в растворимости отдельных соединений циркония и гафния^{4-9, 11}: оксихлоридов или оксидбромидов, цитратов, ацетилацетонатов, двойных оксалатов, сульфатов или фторидов с аммонием или калием. Поэтому эффективность процессов разделения дробной кристаллизацией невысока. Системы, содержащие двойные фториды — фтороцирконаты (-гафнаты) калия или аммония были первыми применены для разделения циркония и гафния и, как сказано выше, в определенной мере сохранили свое значение до настоящего времени.

При дробной кристаллизации двойных фторидов — фтороцирконатов (-гафнатов) калия или аммония, соли гафния, более растворимые, чем соли циркония, — концентрируются в маточных растворах, а цирконий в кристаллах постепенно очищается от гафния. Для получения чистого гафния из обычного сырья требуется несколько сотен перекристаллизаций. С другой стороны, современные варианты этого метода дают возможность при значительно меньшем количестве перекристаллизаций (12—18) получать соль циркония реакторной чистоты, содержащую не более 0,05% примеси гафния. Поэтому данный метод, несмотря на простоту выполнения отдельных кристаллизаций, в настоящее время применяют только для получения циркония реакторной чистоты.

По разработанному в Советском Союзе Сажиным и Пепеляевой¹⁶ варианту метода получения реакторной двуокиси циркония и концентратов гафния перекристаллизацией фтороцирконатов (-гафнатов), тонкоизмельченный цирконовый концентрат спекают с кремнефторидом калия при 650—700°, причем образуется спек фтороцирконата (-гафната) калия и двуокиси кремния. Спек измельчают и выщелачивают фтороцирконат (-гафнат) слабой соляной кислотой при 85°; дают отстояться. Из осветленного раствора при охлаждении кристаллизуется соль K_2ZrF_6 , содержащая примесь 1,5—2,5% K_2HfF_6 ; отжатые и промытые водой кристаллы поступают на дробную перекристаллизацию. Последнюю проводят по противоточной схеме в 16—18 ступенях, причем гафний концентрируется в маточниках, а цирконий — в кристаллах. Исходные кристаллы фтороцирконата калия с примесью гафния поступают на 1-ю ступень кристаллизации и последовательно перекристаллизовываются из маточников, содержащих все меньший процент примеси гафния. Растворение кристаллов происходит при 80—90°, кристаллизация — при охлаждении. На последние две ступени подается для растворения дистиллированная вода. Маточники 1-й и 2-й ступеней выводятся

из цикла кристаллизаций; из них выделяют осаждением аммиаком $\sim 6\%$ -ный концентрат гафния, который поступает на дальнейшее обогащение методом экстракции или ионного обмена. В конечных кристаллах K_2ZrF_6 содержится до $0,01\%$ K_2HfF_6 . Сходные процессы разделения циркония и гафния испытывали Кавецкий¹⁷ в США и Кнаак¹⁸ в ГДР. Продолжается и разработка теории этих процессов. В последнее время опубликованы Егеревым и сотрудниками¹⁹ новые данные физико-химических исследований системы $K_2ZrF_6-K_2HfF_6-H_2O$ методом растворимости, в результате которых были более полно изучены закономерности процессов разделения циркония и гафния методом дробной кристаллизации и фтороцирконатов (фторогафнатов) калия.

Новый вариант метода дробной кристаллизации запатентован недавно в Японии²⁰. При растворении хлороцирконата пиридиния в хлорной воде при 60° , последующем охлаждении и отделении выпавших кристаллов концентрация гафния (в расчете на сумму $Zr+Hf$) повышается в 3 раза по сравнению с исходной.

2. Дробное осаждение

В методах разделения циркония и гафния дробным осаждением используются, в основном, различия в растворимости соединений этих элементов, а также в устойчивости их комплексов. В многочисленных вариантах этих методов⁴⁻¹¹ изучали разделение органическими соединениями (бензойной, винной, салициловой, миндальной кислотами и их производными) и неорганическими (фосфорной кислотой, ферроцианидом натрия, перекисью водорода, аммиаком и др.). Результаты многолетних исследований показали, что методы дробного осаждения громоздки и процесс разделения длителен; обогащение, достигаемое на одной ступени фракционирования, сравнительно невелико. Поэтому даже относительно наиболее эффективные из них — некоторые варианты фосфатного и ферроцианидного методов — не применяются в настоящее время в крупном промышленном производстве, хотя при определенных условиях они могут еще быть использованы в практике лабораторных препаративных работ по разделению циркония и гафния.

Ниже описаны некоторые варианты фосфатного и ферроцианидного методов разделения.

Фосфатный метод

а. По Ларсену²¹, к 10% -ному раствору серной кислоты при $70-75^\circ$ добавляют, при постоянном перемешивании, из распылителей-форсунок $2-5\%$ -ный раствор фосфорной кислоты в 10% -ной серной кислоте и $2-5\%$ -ный — в расчете на $(Zr, Hf)O_2$ — раствор сульфата циркония (гафния) в такой же кислоте. Выпадает плотный хорошо отстаивающийся фосфатный осадок, в котором концентрируется гафний. Фильтруют и промывают осадок водой. Полученную жидкую пасту, охлажденную на льду, обрабатывают холодным раствором едкого натра и перекиси натрия. Смесь настаивают при $50-70^\circ$ до перехода всего циркония (гафния) в осадок гидратов перекисей этих элементов. Осадок отделяют фильтрованием от раствора фосфата натрия, растворяют в серной кислоте и проводят новый цикл фосфатного осаждения. После 7 последовательных циклов этого процесса, при осаждении из раствора в каждом цикле 55% суммы $(Zr, Hf)O_2$, содержание HfO_2 в концентратах повышалось более чем в 7 раз — с 13 до 93% . При исходном сырье, содержащем $2-3\%$ HfO_2 , после двух последовательных дробных осаждений фосфатов из раствора в маточнике остается двуокись циркония, практически очищенная от гафния.

б. По Петерсу²², гидроокись циркония (гафния) растворяют при нагревании в разбавленной (1:3) соляной кислоте. К полученному раствору добавляют при 40° раствор $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Выпавший осадок фосфата циркония (гафния) отмывают дистиллированной водой от фосфат-ионов и растворяют при перемешивании в 10%-ной щавелевой кислоте при комнатной температуре. Полученный раствор нагревают до 40—60° и приливают к нему такое же количество щавелевой кислоты, какое было израсходовано на растворение. Раствор выдерживают в течение длительного времени — от нескольких суток до нескольких недель на водяной бане при 40—60°. Это необходимо для «вызревания» — образования устойчивого оксалатного комплекса циркония (гафния). Затем осуществляется фракционное разложение этого комплекса, при 70° и перемешивании, путем приливания по каплям раствора осадителя — смеси соляной кислоты и раствора оксалата аммония, насыщенного на холоду. Через некоторое время появляется опалесценция; ее устраняют добавлением раствора оксалата аммония, а затем продолжают приливание раствора осадителя до появления мути. После этого прекращают добавление осадителя; раствор перемешивают еще 2 часа. Для повышения эффективности разделения циркония и гафния перед началом кристаллизации в раствор вносят «затравку» — мелкий кристаллический зародыш свежесажженного фосфата гафния. Выпавший осадок отделяют от маточника, фильтруют, промывают, растворяют в 10%-ной щавелевой кислоте, из которой осаждают гидроокись циркония (гафния).

Степень разделения циркония и гафния по этому методу, при условии хорошего «вызревания» комплекса, довольно высока: из ~9%-ных концентратов гафния в 1-й фракции получены 85%-ные, а в 6—7-й фракциях — двуокись циркония, содержащая до 0,01% примеси HfO_2 . Основным недостатком метода является длительность процесса «вызревания» оксалатного комплекса.

Ферроцианидный метод

При дробном осаждении ферроцианидов циркония (гафния) из кислых растворов их смеси в присутствии комплексообразователей гафний концентрируется в осадке благодаря меньшей устойчивости и растворимости его ферроцианидных комплексов сравнительно с комплексами циркония. Состав ферроцианидов циркония и гафния изучали Ионова и Тананаев²³, Савенко и Шека²⁴ и другие; в зависимости от условий получения он изменяется.

По Прандтлю²⁵ растворяют свежесажженные гидроокиси циркония (гафния) в разбавленной серной кислоте, раствор кипятят, а затем добавляют к нему сульфат аммония и насыщенный на холоду раствор щавелевой кислоты. К полученному раствору, в котором цирконий и гафний находятся в виде анионных комплексов (например, состава $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ и $[\text{HfO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$), приливают раствор ферроцианида натрия в количестве, достаточном для частичного осаждения ферроцианидов циркония и гафния. Осаждение проводят при комнатной температуре (по данным Александрава, Бык и Гохштейна²⁶ предпочтительнее температура осаждения 60°). Ферроцианидный осадок — обогащенный концентрат гафния — после длительного отстаивания отделяют от раствора и обрабатывают горячим раствором NaOH ; при этом выпадают гидроокиси циркония (гафния). После промывки горячей водой их растворяют в разбавленной серной кислоте и направляют на следующую ступень ферроцианидного обогащения концентратов гафния. По данным Прандтля, из 1%-ного исходного сырья после 6 циклов осаждений можно получить 95%-ные концентраты гафния.

Хотя в опытах Прандтля не достигалось стабильных результатов по разделению циркония и гафния, однако более высокая эффективность ферроцианидного процесса сравнительно с большинством других, основанных на дробном осаждении, явилась причиной дальнейших исследований этого метода. Шамб и Питтмен²⁷ предложили несколько измененную методику ферроцианидного процесса, отличающуюся, в основном, тем, что осаждение ферроцианидов производится из раствора хлорокисей циркония (гафния), к которому добавлена концентрированная серная кислота (прочие компоненты реакционной смеси те же, что и в варианте Прандтля). Раствор ферроцианида натрия добавляется еще медленнее — по каплям; ферроцианидные осадки отфильтровываются и разлагаются не NaOH, а аммиаком. По этому варианту ферроцианидного метода из 12%-ного концентрата гафния после четырех циклов осаждений получается 80%-ный.

Таким образом, по ферроцианидному методу можно, после сравнительно небольшого числа фракционных осаждений, получать высокопроцентные концентраты гафния. К числу специфических недостатков этого метода относится то, что при ферроцианидном осаждении, вследствие частичного разложения ферроцианида натрия серной кислотой, в атмосферу выделяются пары HCN (ввиду чего процесс обязательно должен осуществляться под хорошей тягой), осадки же загрязняются железом.

3. Ректификация

Этот метод разделения основан на использовании различия температур кипения некоторых соединений циркония и гафния. Ранее испытывались также методы разделения этих элементов сублимацией их тетрафторидов и тетрахлоридов²⁸, либо дистилляцией: тетрафторидов из раствора в расплавленном фтороцирконате (-гафнате) калия²⁸, тетрахлоридов — при повышенном давлении ~ 10 атм²⁹. Хотя эффективность этих методов оказалась сравнительно невысокой, однако мысль об использовании сублимации для разделения циркония и гафния полностью еще не оставлена: сравнительно недавно был взят патент на сублимационный разделительный аппарат колонного типа³⁰.

Более эффективны методы разделения ректификацией комплексных соединений — продуктов взаимодействия тетрахлоридов циркония (гафния) с хлоридом, и, в особенности, оксихлоридом фосфора. Состав этих комплексных соединений циркония: с $\text{PCl}_5\text{—ZrCl}_4\cdot\text{PCl}_5$ и $2\text{ZrCl}_4\cdot\text{PCl}_5$ ^{31, 32}, с $\text{POCl}_3\text{—ZrCl}_4\cdot 2\text{POCl}_3$, $\text{ZrCl}_4\cdot\text{POCl}_3$ ^{33, 34} и $2\text{ZrCl}_4\cdot\text{POCl}_3$ ³¹. Состав комплексов гафния аналогичен циркониевым, например: $\text{HfCl}_4\cdot 2\text{POCl}_3$, $\text{HfCl}_4\cdot\text{POCl}_3$ ^{34, 35}. Существует также мнение, что продукты взаимодействия с POCl_3 не являются индивидуальными химическими веществами, а представляют собой лишь азеотропные смеси³⁶.

Хотя разница температур кипения комплексов оксихлорида фосфора с тетрахлоридами циркония и гафния сравнительно невелика (360 и 355° соответственно)³¹, однако при достаточно большом числе тарелок в ректификационной колонне может быть достигнуто хорошее разделение циркония и гафния. Литтон³⁷ осуществил ректификацию смеси продажного тетрахлорида циркония с оксихлоридом фосфора в колонках с 50 тарелками каждая; гафний концентрировался в дистилляте. После 4 последовательных циклов ректификации были получены концентраты, содержащие 98,5% HfO_2 в $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{O}_2$, с прямым выходом гафния 25%. В кубовых остатках содержание HfO_2 , в расчете на сумму $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{O}_2$, было 1,5—2%. Конечный дистиллят растворяли в метиловом спирте и выделяли гидроокись гафния аммиаком. Метод ректифика-

кации комплексных соединений (или смесей) тетрахлоридов циркония и гафния с хлоридами фосфора к настоящему времени довольно хорошо изучен. Так, Нисельсон³⁸ получил в одной колонке с 50 тарелками цирконий, содержащий менее 0,05% гафния, при концентрации в исходном материале 1%; выход циркония составил ~40%.

Имеются сведения⁶, что была спроектирована установка для разделения циркония и гафния по этому методу, с непрерывно действующей насадочной колонной из нержавеющей стали, производительностью 18 т в год металлического циркония, с содержанием гафния меньше 0,1%.

Огберн и Фишер³⁹ получили из 3%-ного по гафнию исходного концентрата цирконий, содержащий ~0,01% гафния, в высокопроизводительной стеклянной аппаратуре.

Большой интерес представляет также изучение возможности разделения смесей тетрахлоридов циркония и гафния без добавки соединений фосфора. Положительное решение этой проблемы дало бы возможность применять продукты разделения циркония и гафния непосредственно для переработки в металлы. Поэтому в последние годы снова появились, на более высоком техническом уровне, чем прежде, работы по разделению тетрахлоридов циркония и гафния ректификацией под давлением⁴⁰⁻⁴², либо экстрактивной ректификацией^{40, 43, 44}.

Экстрактивную ректификацию осуществляют в колонках, орошаемых расплавами, в которых $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ хорошо растворимы ($NaCl$, KCl , $SnCl_2$, $ZnCl_2$ и др., или их смеси). Пары в верхней части колонок обогащены гафнием; в расплаве, выходящем из кубовой части колонок, концентрируется цирконий. Температурный режим для некоторых систем: 350—500° в нижней части колонок и 330—350° в верхней части (расплав $NaCl$ и KCl); соответственно 470 и 250—450° (расплав $SnCl_2$). Однако эффективность метода экстрактивной ректификации по-прежнему сравнительно невелика. Так, например, при расплаве $SnCl_2$ коэффициент разделения в колонке достигает только 2.

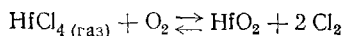
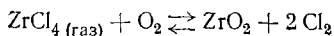
Лабораторные опыты по ректификации под давлением проводили при 20—30 атм³¹ и температурах в ректифицирующей части колонок ~450°; при этих условиях $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в колонке находятся частью в жидком, частью в парообразном состоянии*. Были изучены свойства паров и жидких тетрахлоридов циркония и гафния^{41, 42}. При ректификации исходной смеси тетрахлоридов циркония и гафния, содержащей ~0,3% $HfCl_4$, получали 69—88% $ZrCl_4$ с содержанием гафния менее 0,03%, а также 7—11%-ные концентраты гафния в 1-й фракции дистиллята. В укрупненных опытах в металлической насадочной колонне⁴⁵, при ректификации смесей тетрахлоридов циркония и гафния с исходным содержанием $HfCl_4$ ~1,5—2,5% был получен цирконий, содержащий <0,05% примеси гафния, с выходом более 50%.

Преимуществом ректификационного метода разделения циркония и гафния является сравнительно высокая производительность аппаратуры, возможность достижения хорошей очистки продуктов и осуществления непрерывного процесса. В то же время при промышленном осуществлении этого метода, особенно для варианта ректификации под давлением, необходимо предварительно решить ряд сложных вопросов, связанных, прежде всего, с аппаратурным оформлением процесса — подбора материалов, стойких в агрессивных средах при высоких температурах и давлениях, конструирования довольно сложной аппаратуры и др.

* При атмосферном же давлении температуры сублимации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ (335 и 314°) ниже температур плавления (434 и 432° соответственно), и нет необходимой для ректификации жидкой фазы.

4. Селективное дехлорирование тетрахлорида циркония

Термодинамические расчеты ⁴⁶⁻⁴⁷, проведенные для процессов превращения тетрахлоридов циркония и гафния в соответствующие окислы в результате реакций с кислородом по уравнениям:



показали, что превращение тетрахлорида циркония в двуокись возможно, тогда как аналогичный процесс для тетрахлорида гафния практически неосуществим. На этом основании Пракаш и Сундарам ⁴⁷ предложили метод разделения циркония и гафния путем селективного дехлорирования тетрахлорида циркония кислородом. Смесь тетрахлоридов циркония и гафния — 2,54% HfO_2 в $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{O}_2$, очищенную предварительно от примесей кремния, железа и титана помещали в трубчатую кварцевую печь, откуда она возгонялась при 300—325° и уносилась током сухого хлора в верхнюю часть вертикальной трубчатой печи; сюда же поступала смесь сухого хлора и кислорода. Смесь газов опускалась в печи сверху вниз: выпадающий в результате реакции белый порошок двуокиси циркония осаждался в коллекторе, подключенном снизу к реакционной трубе печи. Газовая же смесь поступала в конденсатор, где выпадали непрореагировавшие хлориды — концентраты гафния. При отношении хлор — кислород = 1 : 1, температуре 500°, продолжительности реакции 2 часа, содержание HfO_2 в выпавшей окиси циркония было 1,29% — половина первоначального, выход окиси циркония 90—97%; в летучей фракции содержалось более 25% HfO_2 .

Таким образом, была показана возможность осуществления этим методом за один цикл чистичного разделения циркония и гафния, причем достигалось 10-кратное обогащение концентратов гафния, очистка же циркония от гафния была значительно менее эффективной.

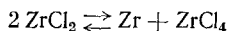
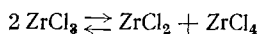
Коэмон Фунаки и Котаро Учимура ⁴⁸ исследовали кинетику процессов дехлорирования тетрахлоридов циркония и гафния кислородом. Проведенные опыты подтвердили, что протекает селективное дехлорирование ZrCl_4 . В то же время авторы утверждают, вопреки высказанной ранее ^{46, 47} точке зрения, что имеет место и заметное дехлорирование HfCl_4 ; это снижает эффективность процесса разделения.

Впоследствии было предложено ⁴⁹ осуществлять процесс селективного дегалогенирования в аппарате непрерывного действия, причем исходными материалами служили преимущественно тетрахлориды циркония (гафния), а также их тетрабромиды и тетраиодиды. Процесс осуществляли при температурах 500—900° — более высоких, чем по первоначальному варианту метода.

5. Селективное восстановление тетрахлоридов металлами

Хотя методы восстановления галогенидов циркония алюминием и цирконием разрабатывались уже довольно давно ⁵⁰⁻⁵³, однако только несколько лет назад исследователи обратили внимание на значительное различие в способности ZrCl_4 и HfCl_4 к восстановлению ⁵⁴⁻⁵⁷. Это указывало на возможность использования процесса селективного восстановления тетрахлоридов для разделения циркония и гафния. Впервые такой процесс разработал Ньунхем ^{55, 56}: исходную смесь $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{Cl}_4$, содержащую 1,5% HfO_2 в $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{O}_2$, восстанавливали цирконием в

эвакуированном сосуде при 300—550°. $ZrCl_4$ восстанавливался до $ZrCl_3$; восстановление $HfCl_4$ было в несколько раз меньше. Возгоняли тетрахлорид гафния и невосстановленный тетрахлорид циркония. При температуре реакции восстановления 420° и длительности процесса 8 часов получался отгон, наиболее богатый гафнием — 5,7%. Как выяснилось, скорость процесса восстановления сильно тормозится вследствие образования спека трихлорида и непрореагировавшего порошка циркония. Поэтому стали применять в ходе процесса восстановления многократное интенсивное встряхивание реакционных сосудов; в результате удалось, при указанной выше температуре и длительности процесса, повысить содержание гафния в отгоне до 29,4%, при 95%-ном выходе этого элемента. Полученные концентраты перерабатывали в двуокись гафния методами ионного обмена или жидкостной экстракции. Степень восстановления $ZrCl_4$ до $ZrCl_3$ составляла также 95%; содержание гафния в последнем снижалось до 0,05%. Полученный трихлорид циркония нагревали в вакууме; при этом происходило диспропорционирование по реакциям:



Для полного диспропорционирования $ZrCl_3$ оказалась достаточной температура 540°. Однако дихлорид диспропорционирует труднее. Полученный $ZrCl_4$ отгоняют, а $ZrCl_2$ используют как восстановитель в последующих циклах.

Недостатком процесса восстановления цирконием является то, что $ZrCl_3$ начинает диспропорционировать уже при 300°, вследствие чего происходит разбавление возгоняемого $HfCl_4$ невосстановленным $ZrCl_4$. Этот недостаток устраняется, если восстановление вести порошком алюминия при 300°⁵⁵. Кроме того, при этой температуре получается расплав $ZrCl_3$ в $AlCl_3$, что предотвращает образование пека. Варианты этого метода, в общем сравнительно мало различающиеся между собой, были запатентованы в нескольких странах. Исходными материалами служили смеси $(Zr, Hf)Cl_4$ ⁵⁸⁻⁶¹ или $(Zr, Hf)I_4$ ^{62, 63}.

В нашей стране процесс разделения циркония и гафния селективным восстановлением их тетрахлоридов исследовали в лабораторных условиях Емельянов, Кожемякин⁶⁴⁻⁶⁷ и другие. Изучались термодинамические основы и кинетика этого процесса, были определены оптимальные условия его осуществления. Полученные результаты исследований дали возможность разработать лабораторный способ разделения циркония и гафния. По этому методу можно снизить в одном цикле содержание гафния в $(Zr, Hf)Cl_4$ с 1—1,5% до 0,05%, однако при сравнительно невысокой степени восстановления — не более 70—75%; содержание гафния в полученных концентратах — до 3—4%. При дальнейшем повышении степени восстановления возрастает содержание гафния в очищенном $ZrCl_4$ и концентратах гафния; так, при 99%-ном восстановлении циркония в полученном $ZrCl_4$ содержится 0,3—0,5% HfO_2 , а в концентратах 25—29% HfO_2 (в расчете на сумму окислов).

Таким образом, данный метод представляет, бесспорно, интерес для дальнейшего изучения, тем более, что при его дальнейшем развитии можно было бы, по-видимому, полностью устранить гидрометаллургические процессы переработки $(Zr, Hf)Cl_4$, полученного при хлорировании циркона, в чистые $ZrCl_4$ и $HfCl_4$, а затем и в соответствующие металлы.

6. Электролиз расплавов

После того, как еще в 20-х годах нашего столетия была показана малая эффективность методов разделения циркония и гафния, в которых используется небольшое различие в подвижности ионов обоих металлов^{68, 69}, метод электролиза в течение длительного времени больше не испытывался для этой цели. И только успешное развитие промышленного производства циркония методом электролиза снова привлекло внимание исследователей к этой проблеме. Возможности электролитического разделения циркония и гафния можно иллюстрировать на примере одной из современных работ, посвященной изучению этого вопроса⁷⁰. В ванну для электролиза помещали смесь, состоящую из 65% NaCl и 35% K_2ZrF_6 . Процесс электролиза осуществляли при температуре 850°, в атмосфере аргона, предварительно очищенного от примесей азота и кислорода. Начальная плотность тока на катоде была 2 А/см²; сила тока была 10 А, напряжение 5 В. Анодом служил графитовый тигель, в котором находился расплав, в качестве катода применяли стержни из прокаленного молибдена, никеля и малоуглеродистой стали. Из фтороцирконата, содержащего 0,6% гафния, получали в одном цикле порошок металлического циркония с примесью 0,05% гафния. При продолжительности электролиза более 2 часов степень разделения начинала резко снижаться, за это время извлекали 40% загруженного металла. В дополнительных циклах можно было извлечь еще 25% металла.

Смирнов и сотрудники⁷¹ показали, что при электролизе K_2ZrF_6 в расплаве NaCl—KCl может быть достигнута еще большая степень очистки циркония от гафния. Содержание гафния в цирконии при 700° снижается в 20 раз, при 650° — даже в 70 раз. Гафний концентрируется в электролите.

Хотя эффективность электролиза как самостоятельного процесса разделения циркония и гафния сравнительно невелика, однако полученные данные указывают на возможность попутного дополнительного рафинирования реакторного циркония при промышленном получении его электролизом.

Метод электролитического рафинирования может быть применен также для очистки $HfCl_4$ в расплавах NaCl—KCl или LiCl—KCl от примесей железа, алюминия и др.⁷².

7. Адсорбция и ионный обмен

Сорбционные (хроматографические) методы разделения циркония и гафния основаны на различии в поведении этих элементов в молекулярной или ионной формах в процессах сорбции или десорбции с адсорбентов или ионообменных смол. Общие теоретические основы этих процессов изложены в многочисленных статьях и монографиях (см., например,^{73, 74}).

а. Распределительная хроматография

По первоначальному варианту этого метода^{75, 76} обрабатывали целлюлозную массу, пропитанную водным раствором нитрата циркония, элюентом — смесью диэтилового эфира и азотной кислоты (7:1). Вследствие различия в коэффициентах распределения между водной и органической фазами цирконий вымывался быстрее, чем гафний. Извлечение очищенного циркония, содержащего менее 0,01% HfO_2 , составляло ~70%, гафний концентрировался в последних фракциях. В работе Шифу Чоу и Пэй-Ли Тао⁷⁷ по разделению циркония и гафния хроматогра-

фией на бумаге вместо горючего и взрывоопасного диэтилового эфира были применены более безопасные элюенты — смеси ТБФ с бутиловым спиртом и ксилолом (или бензолом) с 8—10 М HNO_3 . По сообщению авторов было достигнуто полное разделение циркония и гафния.

В последнее время опубликованы данные о разделении этих элементов хроматографией с обращенными фазами. Краули⁷⁸ пропускал через колонки, содержащие кизельгур и трибутилфосфат (ТБФ) раствор циркония (гафния) в элюенте — смеси 25% HNO_3 и 50% NH_4NO_3 ; в элюат переходило до 88% гафния. Лучшие результаты получили Фриц и Фрэйзи⁷⁹, использовавшие в качестве неподвижной фазы политетрафторэтилен (тефлон-6), обработанный метилизобутилкетонем, предварительно приведенным в равновесие с 3 М раствором HSCN . Солянокислый раствор смеси циркония и гафния смешивали с элюентом, вводили в верхнюю часть колонки и элюировали цирконий водным раствором смеси NH_4SCN и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Затем вымывали гафний раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или H_2SO_4 . Было достигнуто количественное разделение циркония и гафния.

Описанные выше методы распределительной хроматографии мало подходят для промышленного применения. Однако эти методы, в особенности варианты с обращенными фазами, могут быть, по-видимому, использованы при лабораторном получении небольших количеств чистых препаратов циркония и гафния и для аналитического определения содержания этих элементов в их смеси.

б. Адсорбция на силикагеле

Методы разделения циркония и гафния на силикагеле основаны на различии величин адсорбции, а также десорбции некоторых соединений этих элементов. Недавно опубликовано сообщение⁸⁰ о механизме сорбции циркония из азотнокислой среды на силикагеле; кинетика сорбции определяется скоростью диффузии. Никаких данных о возможности протекания процесса разделения по ионообменному механизму (как это было показано при сорбции некоторых металлов на силикагеле⁸¹), для циркония и гафния не опубликовано.

Работы по разделению циркония и гафния на силикагеле впервые опубликовали Гансен и сотрудники^{82, 83}, а затем Байер и сотрудники⁸⁴. По Байеру, через колонку, наполненную силикагелем, предварительно активированным при 300°, пропускали 20%-ный метанольный раствор ZrCl_4 с примесью 2—2,5% HfCl_4 . Гафний селективно сорбировался силикагелем, в результате чего в вытекающих из колонки растворах содержание примеси гафния в цирконии снижалось до ~0,3%. При последующей десорбции 1,9—2,5 N раствором HCl в метаноле из колонки также вымывался преимущественно цирконий. Затем пропускали через колонку 7 N серную кислоту, которая вымывала обогащенный концентрат гафния. Последний переводили в тетрахлорид, и цикл повторяли. После 2 циклов описанного выше процесса получали 90%-ный концентрат гафния с выходом последнего ~70%; чистый гафний не был получен.

В одной из работ⁸⁵ осуществляли фронтальный хроматографический процесс разделения циркония и гафния на силикагеле из растворов их оксихлоридов в метаноле. Из исходных 3—15%-ных концентратов гафния были получены — очищенная двуокись циркония, содержащая $\text{HfO}_2 \leq 0,01\%$, с выходом циркония 70—75% к исходному (~0,23 кг $\text{ZrO}_2/\text{кг}$ силикагеля) и концентраты гафния, содержащие более 20% HfO_2 .

Адсорбционный процесс разделения был испытан также в колонках непрерывного действия⁸⁶, причем из сырья, содержащего 2% HfO_2 , была получена двуокись циркония с примесью только 0,01% HfO_2 . На основании этих данных была сконструирована полужавовская разделительная установка производительностью 5 т в год циркония, очищенного до содержания гафния менее 0,01%.

В дальнейших исследованиях удалось, изменяя способ получения силикагеля, добиться в лабораторных условиях при оптимальном режиме более высоких показателей процесса разделения. Так, Коэмон Фунаки и сотрудники⁸⁷ применили для очистки циркония от гафния силикагель, обработанный раствором щелочи. Вальтенбергер-Ражневская⁸⁸, применяя силикагель, полученный нейтрализацией раствора Na_2SiO_3 соляной кислотой в присутствии значительного количества $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, достигла 80%-ного выхода очищенной двуокиси циркония (содержание $\leq 0,01 \text{ HfO}_2$).

в. Катионный обмен

Различие в устойчивости комплексных соединений циркония и соответствующих соединений гафния в среде серной и некоторых других кислот успешно используется для разделения этих элементов на катионитах. Первое сообщение о разделении циркония и гафния методом катионного обмена появилось в 1948 г.⁸⁹ Измельченную смолу Дауэкс-50 — полистирольную смолу с активными сульфогруппами — обрабатывали раствором оксихлоридов циркония и гафния в 2 М хлорной кислоте; при такой кислотности цирконий в растворе находится преимущественно в катионной форме^{90–92}; в последнее время то же доказано и для гафния. Около 80% каждого металла сорбировалось смолой, которую затем переносили в верхнюю часть колонки, наполненной аналогичной смолой (без металла) и элюировали 6 N соляной кислотой. Из первой фракции элюата выделяли 99,9%-ную HfO_2 с выходом 66% к исходному количеству. В этой первой работе применяли миллиграммовые количества циркония и гафния; Ньюнхем⁹³ пользовался этим методом уже для разделения нескольких граммов смеси. При этом выход 99,9%-ной HfO_2 составил только 42%.

В опубликованной затем серии работ Листера и сотрудников^{94–97} катионообменный процесс разделения циркония и гафния был разработан в нескольких вариантах. Прежде всего была исследована эффективность десорбции соляной, хлорной, азотной, щавелевой и серной кислотами; лучшие результаты были достигнуты при применении серной кислоты. Впоследствии Бенедикт с сотрудниками показали⁹⁸, что хорошим десорбентом является смесь разбавленных азотной и лимонной кислот, однако серная кислота значительно дешевле и потому более перспективна для препаративного и, особенно, промышленного применения. Разделение циркония и гафния в процессе десорбции серной кислотой основано главным образом на значительном различии устойчивости сернокислых комплексов гафния и циркония в растворах. Так, по мнению Рябчикова и сотрудников^{99, 100}, устойчивость сульфатных комплексов циркония в растворах при определенных условиях втрое больше, чем гафния. В процессе сорбции на катионитах из азотнокислых растворов цирконий и гафний практически не разделяются. Это подтвердили исследования изотерм и кинетики катионообменной сорбции на отечественном сильнокислотном сульфокатионите КУ-2^{101, 102}.

По Листеру, для получения циркония, очищенного от гафния, из сырья, содержащего 20% HfO_2 в $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{O}_2$, исходный 0,01 М раствор хлорокиси циркония в 2 N соляной, азотной или хлорной кислоте, про-

пускали через колонку, заполненную катионитом Дауэкс-50 или Цеокарб-225. Для последующего элюирования применяли 0,8—1,2 *N* H_2SO_4 . В первой фракции содержалось 98—99% исходного количества циркония с примесью 0,01% гафния. Оставшийся в колонке гафний извлекали 0,05 *N* плавиковой или щавелевой кислотой.

В другом варианте метода сорбцию циркония (гафния) производили из раствора 0,8—1,2 *N* H_2SO_4 . Из первых фракций элюата получали цирконий с примесью менее 0,05% гафния. Отделение гафния от циркония на вофатите¹⁰³ оказалось менее эффективным.

Листером был испытан и полунепрерывный процесс разделения в батарее из 2 колонок. Через первую колонку пропускали 0,01 *M* раствор нитрата циркония в 2 *N* HNO_3 , а затем через обе колонки последовательно 0,8—1,5 *N* H_2SO_4 . В первую фракцию извлекалось до 90% сорбированного циркония и менее 0,05% гафния. Гафний извлекали затем разбавленной плавиковой или щавелевой кислотой в виде высокопроцентного концентрата, с высоким выходом.

Опубликованы также сообщения о некоторых вариантах катионообменного метода — разделения на КУ-2 с применением в качестве элюентов различных смесей: 0,025 *M* лимонной и 1 *M* хлорной или азотной кислот⁹⁹, либо соляной кислоты с органическими растворителями (ацетоном, изопропиловым спиртом, метилэтилкетон, диэтилкетон и ацетилацетоном¹⁰⁴), разделения по Листеру с применением ионообменных мембран¹⁰⁵. Ласкорин и сотрудники¹⁰⁶ разработали новый вариант ионообменного процесса с применением отечественного сульфокатионита КУ-2; коэффициенты разделения циркония и гафния достигали 5. В исходных сернокислых растворах содержалось 20—30 г/л (Zr, Hf) O_2 , 0,65—0,75 *M* H_2SO_4 ; в раствор вводили фторид-ион, при соотношении F: Zr=0,7—1,0. При фильтровании такого раствора через слой КУ-2, вследствие значительного различия в устойчивости фторосульфатных комплексов циркония и гафния, гафний и часть циркония сорбировались катионитом, а оставшая часть циркония оставалась в выходящем из колонки растворе. Элюирование проводили 0,65 *M* серной кислотой. Из первой фракции элюата выделяли гидроокись циркония, содержащую 0,01—0,08% HfO_2 в (Zr, Hf) O_2 , из второй фракции — смесь циркония с гафнием, возвращаемую в новый цикл разделения. Третью фракцию — гафниевую — пропускали через колонку с фосфатным катионитом РФ; гафний сорбировался, а разбавленный раствор серной кислоты снова использовался для элюирования в новом цикле ионного обмена. Гафний смывали с РФ раствором оксалата аммония, из которого осаждали аммиаком гидроокись гафния, содержащую 99% HfO_2 в сумме (Hf, Zr) O_2 . Дальнейшее исследование фторосульфатного процесса провели Пепеляева и сотрудники¹⁰⁷. Преимуществом данного способа перед другими ионообменными методами является то, что частичное отделение гафния от циркония происходит уже в процессе ионообменной сорбции; это позволяет значительно увеличить производительность ионообменных колонн.

Ласкорин и сотрудники^{108, 109} изучали и процесс разделения циркония и гафния в движущемся слое ионита, в непрерывно действующей противоточной хроматографической колонне. Катионит зернения 20—50 меш движется в колонне сверху вниз, а исходный и промывные растворы — снизу вверх. Суспензия катионита из нижней части колонны подается в верхнюю с помощью эрлифта. Концентрации исходного и промывного (для десорбции гафния) растворов, ввиду последующего разбавления в колонне, выше чем при периодическом процессе: в исходном растворе 65 г/л (Zr, Hf) O_2 общая кислотность 150 г/л; в растворе

десорбента 0,8—0,9 М H_2SO_4 . Гафний, содержащий до 1% циркония, спускается в нижнюю часть колонки, а цирконий с примесью менее 0,03% гафния выходит вверх. По данным авторов, производительность колонн в непрерывном противоточном процессе втрое больше, чем в периодическом.

г. Анионный обмен

Цирконий и гафний образуют с плавиковой кислотой, при достаточно высокой концентрации последней, анионные комплексы различной устойчивости. Это послужило отправным пунктом для разработки большинства методов разделения этих элементов, основанных на анионном обмене. Краус и Мур¹¹⁰ сорбировали цирконий и гафний из растворов смеси фтороцирконатов (-гафнатов) на сильноосновной смоле Дауэкс-1; при элюировании смесью кислот (1 М HCl +0,5 М HF) со скоростью протекания элюента 0,3 мл/см²·мин в первых фракциях концентрировался цирконий, в последних — более 95% гафния. Сравнительно лучших результатов добились Хаффмен и Лилли¹¹¹ на смоле амберлит IRA-400 в хлоридной форме при более низких концентрациях элюента (0,2 М HCl +0,01 М HF) — выход очищенного циркония 70%, очищенного гафния, содержащего 0,03% циркония, 83%. Форшлинг¹¹², изучив оптимальные условия очистки циркония от гафния анионным обменом, достиг еще более высоких результатов на смоле амберлит IRA-400 — при элюировании смесью 0,00008 М HF и 0,22 М HCl со скоростью протекания 0,04—0,15 мл/см²·мин извлечение очищенного циркония составило 98%.

В ряде работ в качестве десорбента применяли разбавленную серную кислоту. При этом, по данным Раджана и Гупты^{113—115}, на измельченной смоле амберлит IRA-400 в хлоридной форме извлечение двуокиси циркония, очищенной от гафния, составило 94%, спектрально-чистого гафния — 75%, на смоле Дауэкс-2 — 91,2% циркония и 75% гафния такой же чистоты; таким образом, эффективность разделения на этих смолах была примерно одинакова. При применении крупнозернистой фракции смол показатели несколько ухудшались. При сорбции концентратов гафния в колонке на смоле амберлит IRA-400 в SO_4^{2-} -форме и последующем вымывании разбавленной серной кислотой различных концентраций (сначала 0,25—0,5 N, а затем 3N H_2SO_4) вначале вымывается очищенный гафний (<0,1% циркония), а затем очищенный цирконий. Выход очищенного гафния 93—95%. В работах Юре и сотрудников^{116, 117} также достигалось хорошее разделение циркония и гафния из сульфатных растворов на смолах Дауэкс-2 и амберлит IRA-400, в работе¹¹⁸ — на смоле Дауэкс-1.

Ягодин и Орлов¹¹⁹, применяя слабоосновную смолу ЭДЭ-10П, при элюировании 0,5 N серной кислотой со скоростью 0,5 мл/см²·мин получили в первой фракции 30%-ный концентрат гафния из исходного 4%-ного, с выходом элемента 52%; в последующих фракциях получалась очищенная от гафния двуокись циркония, содержащая менее 0,05% HfO_2 . При добавлении KCl в исходные фтороцирконатные растворы порядок элюирования циркония и гафния менялся: в последних фракциях элюатов получались из 8%-ных 40—50%-ные концентраты гафния с выходом его 60—90%.

Помимо исходных фтороцирконатных были испытаны также растворы хлорсодержащих комплексов циркония и гафния в концентрированной соляной кислоте¹²⁰. При десорбции медленным током 9 M соляной кислоты в первую очередь вымывался гафний в весьма малую по

объему фракцию, и было достигнуто хорошее разделение циркония и гафния.

Винаров и Шульгина¹²¹ изучили условия разделения циркония и гафния на отечественных анионитах — слабоосновных АН-2Ф и ЭДЭ-10П и сильноосновных АВ-16 и АВ-17. Лучшее разделение достигнуто при применении смолы АВ-16. При сорбции на этой смоле из солянокислых растворов отмечено концентрирование гафния в водной фазе. При сорбции на вышеуказанных смолах из плавиковокислых растворов с последующим элюированием разбавленной соляной или серной кислотой гафний концентрируется в элюатах. Так, при сорбции на АВ-16 и элюировании 1N H₂SO₄ получены из исходных 29%-ных концентратов гафния в среднем 50%-ные, с прямым выходом гафния 69%.

Таким образом, на анионитах пока не удалось достигнуть таких же высоких результатов разделения циркония и гафния, как на катионитах. Поэтому привлекают внимание хорошие результаты, достигнутые в последнее время¹²² при комбинировании хроматографии на силикагеле с анионным обменом на IRA-400 или Дауэкс-2. В результате двухступенчатого хроматографического процесса получается очищенная двуокись циркония, содержащая менее 0,01% HfO₂, и обогащенный концентрат гафния (Hf: Zr = 40%), который рафинируется в анионитной колонке до содержания примеси циркония 0,1%.

8. Селективная экстракция растворителями

Методы разделения циркония и гафния селективной экстракцией растворителями (жидкостной экстракцией) являются в современной технологии наиболее распространенными. Предложено много вариантов этих методов. Рассматривая механизмы различных экстракционных процессов на основе классификации Фомина¹²³, можно отметить, что наибольшее применение в промышленной практике получили методы, основанные на экстракции нейтральными органическими реагентами с образованием соответствующих сольватов — селективная экстракция роданидов гафния растворителями (главным образом метилизобутилкетон — МИБК) и нитратов циркония — ТБФ. Эти варианты будут здесь рассмотрены наиболее подробно. Ведутся также исследования процессов экстракции, протекающих по катионообменному или анионообменному механизму.

а. Роданидная экстракция

Этот метод разделения основан на различии коэффициентов распределения роданидных комплексов циркония и гафния между водной и органической фазами. Технологические процессы разрабатывались преимущественно путем эмпирического подбора условий, близких к оптимальным, поскольку данных о составе и свойствах роданидных комплексов циркония и гафния в растворах имеется очень мало. Лишь в последнее время установлен состав роданидных комплексов циркония и гафния. По Голубу и Сергунькину¹²⁴, состав роданидных комплексов циркония и гафния в водных растворах $M(SCN)_n^{4-n}$, где $n=1-8$. Винаров и сотрудники^{125, 126} установили, что наиболее экстрагируемые ацетофеноном (АФ) из хлорнокислых растворов роданиды циркония и гафния содержат комплексную группу $[M(SCN)_6]^{2-}$, а при определенных условиях — также $M(SCN)_4$. Экстракция протекает по сольватному механизму. Синегрибова и Ягодин¹²⁷ сообщили о составе экстрагируемых диизоамиловым эфиром метилфосфоновой кислоты (ДАМФК) из сернокислых растворов соединений циркония и гафния: $M(OH)_2(SCN)_2 \cdot 2\text{ДАМФК}$, либо $M(OH)_2(SCN)_2 \cdot 2(\text{ДАМФК} \cdot \text{HSCN})$.

По первоначальному варианту метода роданидной экстракции, предложенному Фишером и Халибеюсом¹²⁸, к водному раствору сульфатов смеси циркония и гафния добавляли роданид и сульфат аммония и встряхивали в делительной воронке с диэтиловым эфиром, причем гафний концентрировался в эфирной фазе. Впоследствии было осуществлено повторное ступенчатое фракционирование¹²⁹. Эфирный экстракт, полученный, как описано выше, промывали раствором смеси сульфата и роданида аммония для дополнительного селективного выделения циркония в водную фазу, а затем реэкстрагировали цирконий (гафний) раствором сульфата аммония, подкисленным серной кислотой. Из реэкстракта получали сульфат циркония, обогащенный гафнием, который поступал на следующую ступень фракционированного экстракционного разделения. Из сырья с 0,5% HfO_2 после 6—8 ступеней фракционирования получались 70—90%-ные концентраты, из 60—95%-ных концентратов в 8-ступенчатой экстракционной системе — 99,6%-ный препарат гафния.

Описанный выше процесс роданидной экстракции гафния из сульфатных растворов, в общем довольно эффективный, имеет и ряд недостатков: невозможность полного извлечения гафния из рафинатов; часто наблюдаемое выпадение осадков, снижающее коэффициенты распределения; за время опыта в сульфатной системе не достигается равновесие, ввиду чего на ход процесса оказывает существенное влияние время стояния исходных растворов. Однако первые попытки осуществить роданидную экстракцию из солянокислых растворов¹²⁸ привели к снижению эффективности разделения циркония и гафния, поскольку диэтиловый эфир экстрагирует из растворов хлоридов преимущественно цирконий, а, следовательно, присутствие хлорид-иона снижает степень обогащения гафния в экстракте. Следует также отметить, что применение эфира в качестве органического растворителя ограничивало возможность использования метода в более крупном масштабе, ввиду значительной растворимости эфира в воде, его летучести, горючести и способности к образованию взрывчатых смесей с воздухом.

Учитывая эти обстоятельства, Фишер и сотрудники запатентовали другой вариант экстракционного роданидного способа¹³⁰, в котором распределение роданидов гафния (циркония) осуществляется в отсутствие сульфат-ионов и при низкой концентрации хлорид-ионов в исходных растворах, ввиду чего в системе устанавливается воспроизводимое равновесие и осадки не появляются. Хотя авторы по-прежнему применяли преимущественно диэтиловый эфир, однако они указали на возможность применения в этом процессе и некоторых других растворителей: *n*-бутанола, циклогексанона, *n*-бутилацетата, амилацетата, метилпропилкетона, этилизопропилкетона, бензальдегида. В работе¹³¹ подробно исследовано распределение и разделение роданидов циркония и гафния при экстракции гексаном.

Описано также разделение циркония и гафния в многоступенчатой противоточной аппаратуре непрерывного действия¹³². Жидкие фазы представляли собой растворы роданистоводородной кислоты в воде и гексане. В среднюю ступень распределительного каскада непрерывно вводили твердые соли — смеси тетрахлоридов или оксихлоридов циркония (гафния). В выходящей водной фазе — рафинате — содержался очищенный (до содержания $3 \cdot 10^{-4}\%$ Hf) цирконий.

Хосино Йосио¹³³ исследовал коэффициенты распределения циркония и гафния между водной фазой, содержащей NH_4SCN , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и HCl и 80 кислородсодержащими растворителями: кетонами, спиртами, сложными и простыми эфирами. Наиболее высокие коэффициенты распределения были достигнуты при применении алициклических кетонов. В неко-

торых работах Хосино Йосио и Ито Такуи^{134, 135} предпочтение отдано экстракции циклогексаном, при которой достигались высокие значения фактора разделения (β) циркония и гафния (до 250). Ранее этот же растворитель применяли Мотов и Лештаева^{136, 137} для получения двуокиси циркония, очищенной от гафния, и концентратов гафния (β до 140).

Ягодич, Каплан и сотрудники^{138–141} успешно применили для разделения роданидов циркония и гафния селективную экстракцию диизоамил-овым эфиром метилфосфиновой кислоты (ДАМФК) разбавленным бензолом или ксилолом, из сернокислых или азотнокислых растворов циркония (гафния). Дивиш¹⁴² исследовал селективную экстракцию роданидов метилциклогексаном. Однако каких-либо данных о промышленном применении описанных выше вариантов роданидной экстракции не опубликовано. Поэтому, не останавливаясь на них более подробно, перейдем к широко распространенному в настоящее время методу разделения циркония и гафния селективной роданидной экстракцией метилизобутилкетонем (МИБК, гексаном)^{8, 11, 143–149}. В этом методе были найдены условия эффективной экстракции из солянокислых растворов, что казалось трудно осуществимым в первые годы после разработки Фишером роданидного экстракционного процесса.

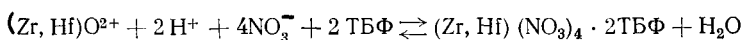
По одному из новейших промышленных вариантов этого метода^{8, 11}, смесь тетрахлоридов или хлорокисей циркония и гафния, полученную из «рудного» сырья, содержащую 2% HfO_2 в сумме $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{O}_2$, растворяют в воде, к которой добавлен роданид аммония. Концентрации компонентов в исходном растворе: 1,3 М металла, 2,8 М NH_4SCN , 1 N свободной кислоты; в экстрагенте МИБК — 2,8 М HSCN . Экстракцию, промывку и реэкстракцию производят в противоточных колоннах непрерывного действия. Экстракт, содержащий обогащенный концентрат гафния и роданистоводородную кислоту, промывают 3,5 М HCl ; при этом дополнительно вымывается часть циркония. Солянокислый промывной раствор объединяют с новой порцией исходного раствора. Промытый экстракт поступает в систему колонн реэкстракции, где вымывается гафниевый продукт 5 N серной кислотой. Осаждают аммиаком гидроокись гафния с примесями циркония, титана, бора, кадмия и др.; если нужен чистый продукт, то очищают репульпированием в соляной кислоте, осаждением фталата гафния, репульпированием его с водным аммиаком, сушкой и прокаливанием осадка гидроокиси гафния. Экстрагент и NH_4SCN (после регенерации из аммиачного раствора) снова используют.

Роданистоводородная кислота, содержащаяся в рафинате, извлекается также в противоточной системе чистым МИБК, из которого затем реэкстрагируется водой; полученный раствор используют для приготовления исходного раствора экстракции, либо МИБК с HSCN применяют в новой экстракции. Цирконий регенерируется путем разбавления рафината до концентрации $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{O}_2 \sim 12 \text{ г/л}$, осаждения сульфата циркония при pH 1,4–1,8 и температуре 60–70°, репульпирования осадка основного сульфата с водным аммиаком и прокаливании гидроокиси циркония. По описанному методу получают в промышленных масштабах очищенную двуокись циркония и двуокись гафния.

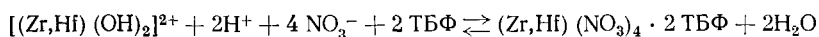
6. Экстракция ТБФ и другими алкилфосфатами

Метод экстракции ТБФ, первоначально разработанный и примененный во Франции, в настоящее время получает все большее развитие и распространение^{8, 11}. Метод основан на различии коэффициентов распределения нитратов циркония и гафния при экстракции разбавленным

ТБФ. Цирконий экстрагируется значительно лучше, чем гафний. Поэтому цирконий концентрируется в экстракте, а гафний — в рафинате. Теоретическим основам разделения циркония и гафния экстракцией ТБФ посвящены многочисленные работы Юре, Коровина, Розена и других исследователей (см., например,^{75, 76, 150–154}). Экстракция протекает по сольватному механизму. Состав сольватов, образующихся при экстракции, при различных условиях может быть неодинаков. Для условий, обычно применяемых при разделении циркония и гафния, механизм процесса экстракции может быть записан следующим образом^{75, 76}:



или, с учетом гидратации циркония и гафния в водной фазе¹⁵⁰:



Из сказанного выше следует, что соотношение $\text{Zr} : \text{Hf}$ в равновесной органической фазе при экстракции из их смеси больше, чем в водной.

По первоначальному варианту метода, разработанному Юре и Сен-Жан¹⁵⁵, экстракцию производили смесью ТБФ и уайт-спирита (при объемном соотношении их в смеси 60:40), подкисленной до 1,6 М HNO_3 ; в исходном растворе содержалось 30 г/л $\text{Zr}(\text{Hf})$, 3 М HNO_3 и 3,5 М NaNO_3 . Коэффициент разделения при экстракции был ~ 10 . Промывку проводили раствором смеси 3 М HNO_3 и 3,5 М NaNO_3 . Процесс осуществлялся в системе смесителей-отстойников. Требовались 4 экстракционных и 2 промывочных теоретических тарелки для получения циркония, содержащего менее 0,02% примеси гафния, с выходом 90% из исходного рудного сырья. В конечной водной фазе содержалось 20–40% гафния (к сумме его с цирконием).

В обзорных работах Хадсвелла и Хатчена^{75, 76} приведены основы технологии разделения циркония и гафния экстракцией ТБФ, разработанной в Харуэлле (Англия). Экстракцию проводили из исходного раствора нитратов, содержащего 80 г/л циркония и 1,6 г/л гафния в 8 М HNO_3 . Экстрагентом служил 50%-ный раствор ТБФ в ксилоле. В системе из 4 экстракционных и 6 промывочных тарелок получался с высоким выходом цирконий с малым содержанием гафния и $\sim 25\%$ -ный концентрат гафния. При применении в качестве разбавителя ТБФ керосина (или декалина¹⁵⁶) появлялась третья фаза, что осложняло работу.

В работах^{156–159} описаны некоторые экстракторы для разделения циркония и гафния экстракцией ТБФ (колонки вибрационные, смесительно-отстойные и др.). Опубликовано много данных по различным вариантам процесса экстракции этим растворителем^{147, 159–173}. Имеются скудные данные и по экстракции ТБФ из сернокислых растворов¹⁷⁰; необходимо присутствие в них роданид-иона. Гафний концентрируется в органической фазе; факторы разделения при этом невысоки.

Остановимся несколько подробнее на одном из современных вариантов экстракции ТБФ («нитрофос-процесс»), разработанном в США. Первоначально Кокс, Питерсон и Бейер¹⁵⁹ применили для экстракции смесь ТБФ с гептаном (60:40), подкисленную до 0,65N HNO_3 ; исходный раствор нитратов циркония (гафния) не содержал высаливателей, кислотность его была ~ 5 М HNO_3 . Фактор разделения был ~ 15 . В 14 рабочих ступенях смесителей-отстойников (эквивалентных 12 теоретическим) был получен цирконий, содержащий менее 0,01% примеси гафния и $\sim 44\%$ -ный концентрат гафния. В полупроизводственном масштабе разделение циркония и гафния осуществлялось при несколько измененных условиях технологического режима¹⁶⁰.

Готовили исходный раствор 1 М нитрата циркония, кислотностью 8 М HNO_3 ; отношение $\text{Hf} : (\text{Hf} + \text{Zr}) = 2\%$. Раствор поступал в среднюю часть колонки и двигался вниз, противотоком к смеси ТБФ с *n*-гексаном (1 : 1), насыщенной предварительно азотной кислотой путем перемешивания с 8 М HNO_3 . Экстракт поступал затем в верхнюю половину колонки, где промывался (также в противоточном процессе) 5 М HNO_3 . Реэкстракцию осуществляли в специальной противоточной колонне, деионизованной водой. В реэкстракте содержался очищенный цирконий (с примесью гафния $\leq 0,006\%$), в рафинате — 90—95%-ный концентрат гафния. Соотношения объемов растворов, поступающих в систему, исходного органического растворителя, промывного раствора и реэкстрагирующей воды были соответственно 1 : 3, 6 : 0, 6 : 0,9.

В промышленном масштабе «нитрофос-процесс» осуществляется в колоннах из нержавеющей стали. Концентрация нитрата циркония в исходном растворе 0,6 М; соотношение объемов перечисленных выше растворов 1 : 2,8 : 1,8 : 1,2 соответственно. Для разбавления ТБФ применяют смесь насыщенных и ненасыщенных углеводов.

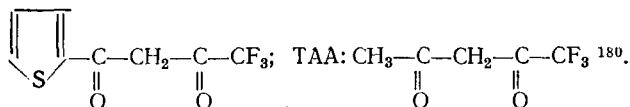
Примерные расчеты основных данных экстракционной аппаратуры для разделения циркония и гафния экстракцией ТБФ приведены в книге Бенедикта и Пигфорда¹⁷⁴. Опубликованы статьи Грановского, Комиссаровой, Налимова и других¹⁷⁵⁻¹⁷⁷, в которых начата разработка математической модели этого процесса для определения его оптимальных условий. Применение современных математических методов оптимизации в столь сложных процессах как разделение циркония и гафния имеет, бесспорно, хорошие перспективы.

Наряду с усовершенствованием метода экстракции ТБФ представляет интерес нахождение других, не менее эффективных экстрагентов. В частности, было высказано мнение о возможности разделения циркония и гафния экстракцией из нитратных растворов другими алкил- и арилфосфатами¹⁶⁶. Испытано разделение такими кислородсодержащими растворителями, как изоамиловый спирт, *n*-гексанол, метилпропилкетон и др.¹⁷⁸; из 4N HNO_3 они экстрагируют 50—60% циркония и гафния, факторы разделения 6—9. При экстракции ацетофеноном из солянокислых растворов, кислотностью 10 М максимальные факторы разделения циркония и гафния достигают 5. По-видимому, все эти методы пока мало разработаны и не имеют промышленного значения.

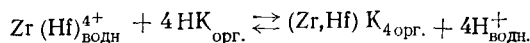
в. Экстракция фторированными β -дикетонами

Теноилтрифторацетон или тиофенкарбонилтрифторацетон (ТТА), трифторацетилацетон (ТАА) и некоторые другие фторированные β -дикетоны образуют с цирконием и гафнием внутрикомплексные соединения (хелаты), растворимые в бензоле и некоторых других растворителях.

Общая формула фторированных β -дикетонов может быть записана так: $\text{R} - \text{COCH}_2 - \text{CO} - \text{CF}_3$, где R — радикал (например, ТТА)



Комплексообразование циркония и гафния с β -дикетонами изучали во многих работах (см., например¹⁸¹⁻¹⁸³). Процессы экстракции циркония или гафния могут быть в общем виде представлены так:



где НК — фторированный β -дикетон, водн. и орг. — обозначения водной и органической фазы. Часто эти реакции осложняются явлениями гидролиза и полимеризации ионов циркония (гафния).

Различие в коэффициентах распределения комплексов циркония и гафния дает возможность применить метод селективной экстракции для их разделения^{183–187}, в органической фазе концентрируется цирконий. По Хаффмену¹⁸⁷, факторы разделения при применении раствора ТТА в бензоле составляли 25, для некоторых других экстрагентов этого же класса 13–18. Несмотря на довольно высокие факторы разделения, экстракция β -дикетонами не может найти широкого промышленного применения до тех пор, пока эти экстрагенты не станут значительно более доступными.

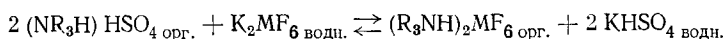
г. Экстракция жидкими сорбентами

За последние годы описаны лабораторные опыты по разделению циркония и гафния экстракцией жидкими сорбентами катионообменного (алкилфосфорные кислоты) и анионообменного типа (амины). Механизм этих процессов разделения в принципе сходен с таковым на твердых ионообменных смолах.

При экстракции растворами алкилфосфорных кислот в органических растворителях образуются соли извлекаемых катионов (циркония или гафния) с анионами органических кислот.

Экстракция кислыми эфирами ортофосфорной кислоты: дигексил-, дигептил-, диоктил- и дифенилфосфорными кислотами из сернокислых растворов показала, что в органической фазе концентрируется гафний^{140, 188}. При экстракции 50%-ными растворами этих кислот в ксилоле из раствора 20 г/л Zr(Hf) в 2N H₂SO₄ фактор разделения достигал 12. Лучшие результаты — фактор разделения до 20 — достигнуты при экстракции ди-2-этилгексилфосфорной кислотой. Из солянокислых растворов экстрагируется преимущественно цирконий¹⁸⁹.

При экстракции циркония и гафния растворами аминов происходит образование солей извлекаемых анионов с органическими катионами. Так, например, вероятный механизм экстракции циркония (гафния) из их фторметаллатных растворов триоктиламино (ТОА)¹⁹⁰:



где R = C₈H₁₇.

Изучение экстракции первичными, вторичными и третичными аминами из солянокислых растворов^{191, 192} показало, что в органической фазе концентрируется цирконий. В зависимости от условий, факторы разделения изменялись в широких пределах (от 1 до 89). Наибольшей селективностью обладают третичные амины. При экстракции раствором 0,1 M TOA в циклогексане из солянокислых (7–9 M HCl) растворов циркония (гафния) фактор разделения был равен 22–29. Снижение температуры до ~10° приводило к увеличению фактора разделения до 70–89, но при этом уменьшалась степень извлечения. Резкое увеличение фактора разделения (до 65–77) достигалось при добавлении HNO₃ в исходный раствор. При экстракции триоктиламино в ксилоле из сернокислых растворов, кислотностью выше 1N¹⁴⁰ также преимущественно экстрагировался цирконий с фактором разделения 10. При экстракции из кислых фторметаллатных растворов смеси циркония и гафния фактор разделения не превышал 5.

Таким образом, применение жидких сорбентов для разделения циркония и гафния оказалось эффективным, и продолжение этих исследований представляется целесообразным.

III. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ВАЖНЕЙШИХ МЕТОДОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

Приведенные выше данные дают возможность сравнительной оценки перспектив промышленного применения различных методов разделения циркония и гафния. Поскольку в настоящем обзоре не были приведены подробные технико-экономические расчеты по отдельным технологическим методам (а по ряду методов они вообще отсутствуют), такая их оценка и сопоставление могут быть даны здесь, очевидно, лишь в самом общем виде. Основными критериями выбора методов или их комбинации должны являться: наиболее высокие факторы разделения и удельная производительность аппаратуры, простота технологического процесса и его аппаратурного оформления, возможность осуществления непрерывного процесса, дешевизна применяемого сырья и материалов и возможность получения их в любых необходимых количествах. Существенным является также вопрос о наиболее рациональном «вписывании» процесса разделения циркония и гафния в общую схему производства этих металлов из рудного сырья.

Если рассмотреть с указанных позиций перспективы применения описанных выше процессов разделения циркония и гафния в промышленности (для preparативного лабораторного разделения в малых масштабах можно использовать большинство из них), то сразу же придется отказаться почти от всех методов дробной кристаллизации или осаждения, ввиду малых факторов разделения, большой громоздкости и длительности технологических процессов, а также от малоэффективных (в современном виде) методов селективного дехлорирования и электролиза. Исключением здесь является метод Сажина и Пепеляевой — дробной кристаллизации фтороцирконатов (-гафнатов) калия, которому простота технологии разделения и удачное сочетание ее с методом вскрытия циркона позволяют еще, очевидно, в течение некоторого времени успешно конкурировать с другими, даже более эффективными процессами разделения, при получении очищенной от гафния двуокиси циркония. Большой интерес представляет метод селективного восстановления хлоридов металлами, так как при его применении используются хлориды циркония (гафния), полученные путем вскрытия циркона эффективным методом хлорирования, и полностью устраняются промежуточные — гидрометаллургические стадии процессов получения циркония и гафния. Однако этот метод нуждается еще, по-видимому, в дальнейшей технологической доработке. То же относится и к эффективному методу разделения ректификацией под давлением, который, однако, может получить быстрое развитие только после оптимального решения вопросов подбора конструкционных материалов и рационального аппаратурного оформления процесса. Методу разделения на силикагеле, в общем достаточно эффективному, присущ крупный недостаток, затрудняющий его широкое промышленное использование — применение весьма вредного для здоровья метанола.

Из методов ионного обмена наибольшее применение находит катионный обмен на сульфокатионитовых смолах Дауэкс-50, КУ-2 и др., благодаря высоким факторам разделения, доступности этих смол и применяемых реактивов и возможности осуществления непрерывного проточного процесса. Однако удельная производительность ионообменной аппаратуры (в расчете на единицу площади сечения или объема) и концентрация циркония (гафния) в получаемых растворах обычно невысоки. Отсюда следует, что при промышленных масштабах производства необходимо располагать батареями крупногабаритных колонн и

пропускать через них сравнительно большие объемы растворов, а это, естественно, ограничивает возможность применения ионообменного метода. Этот метод сможет, однако, стать даже доминирующим при промышленном разделении циркония и гафния, когда будут найдены условия осуществления высоко селективной сорбции гафния ионами. В настоящее же время наиболее перспективной областью применения ионообменного метода при разделении циркония и гафния может являться, очевидно, переработка высокопроцентных концентратов гафния и рафинирование препаратов гафния и циркония.

Методы селективной экстракции растворителями, особенно МИБК и ТБФ, широко применяются в промышленности. Преимуществом этих методов являются высокие факторы разделения, концентрации растворов циркония (гафния) и удельная производительность аппаратуры, применение противоточных экстракторов непрерывного действия и пр. Методы экстракции при подборе соответствующего варианта могут применяться для переработки концентратов гафния, полученных любым из существующих способов вскрытия рудных концентратов (цирконовых и др.). Основной недостаток экстракционных методов — относительно высокая стоимость реагентов. Поэтому одной из ближайших задач, стоящих перед промышленностью, производящей чистые препараты циркония и гафния, должно являться дальнейшее совершенствование технологии экстракционных процессов разделения, включая изыскание наиболее доступных и в то же время высокоэффективных комплекссообразователей и экстрагентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Coster, G. V. Hevesy, *Nature*, **111**, 79 (1923).
2. С. Я. Каганович, *Цирконий и гафний*, Изд. АН СССР, М., 1962.
3. Редкие металлы капиталистических стран. Статистический справочник. ЦИИН Цветмет, М., 1958.
4. Гафний. Сб. переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой, ИЛ, М., 1955.
5. Г. Л. Миллер, *Цирконий*, ИЛ, М., 1955.
6. Б. Ластмен, Ф. Керз, *Металлургия циркония*. Перев. с англ. под ред. Г. А. Меерсона и Ю. В. Гагаринского, ИЛ, М., 1959.
7. Л. Н. Комиссарова, В. Е. Плющев, *Усп. химии*, **25**, 1197 (1956).
8. P. Pascal (edit.), *Nouveau traité de chimie minérale*, Masson e. Cie, Paris, 1963, т. 9.
9. *Gmelins-Handbuch der anorganischen Chemie*, Hafnium, 43, 8 Aufl., Berlin, Verlag Chemie, 1941.
10. *Gmelins-Handbuch der anorganischen Chemie*, Hafnium, 43, Ergänzungsband, 8 Aufl., Verlag Chemie, 1958.
11. D. E. Thomas, E. T. Hayes, *The Metallurgy of Hafnium*, Washington, 1960.
12. А. С. Соловкин, З. Н. Цветкова, *Усп. химии*, **31**, 1394 (1963).
13. R. G. Deshpande, P. K. Khopkar, C. L. Rao, H. D. Sharma, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 2171 (1965).
14. R. Siefert, *Chem. listy*, **58**, 349 (1964).
15. С. В. Елинсон, К. И. Петров, *Аналитическая химия циркония и гафния*, «Наука», М., 1965, стр. 20.
16. Н. П. Сажин, Е. А. Пепеляева, Доклады советской делегации на Междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 142.
17. H. S. Kaweski, *Nucleonics*, **14**, 47 (1956).
18. Н. Кпаак, Г. Кпаак, Пат. ГДР 24781 (заявл. 25.04.1961, опубли. 11.03.1963); С. А., **59**, 12438e (1963).
19. О. И. Егоров, Л. Г. Кудрявцева, А. Д. Погорелый, *Изв. ВУЗ, Цвет. мет.*, **1966**, № 2, 62.
20. Хори Кадзухико, Японск. пат., кл. 15E2 (заявл. 21.10.1960, опубли. 15.06.1963); РЖХим., **1965**, 16Л127; С. А., **60**, 3496e (1964).
21. E. M. Larsen, W. C. Fernelius, L. L. Quill, *Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed.*, **15**, 512 (1943).

22. K. Peters, Австрийск. пат. 202552 (10.03.1959); в сб. Гафний, под ред. Л. Н. Комиссаровой, ИЛ, М., 1962, стр. 240.
23. Е. А. Ионова, И. В. Тананаев, Ж. неорг. химии, **7**, 791 (1962).
24. Н. Ф. Савенко, И. А. Шека, Укр. хим. ж., **31**, 18 (1955).
25. W. Prandtl, Ztschr. anorg. allg. Chem., **208**, 420 (1932).
26. Г. П. Александров, Г. О. Бык, Я. П. Гохштейн, Укр. хим. ж., **11**, 298 (1936).
27. W. C. Schumb, F. K. Pittman, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **14**, 512 (1942).
28. G. V. Hevesy, W. Dullenkopf, Ztschr. anorg. allg. Chem., **221**, 161 (1934).
29. V. G. Hevesy, Chem. Rev., **2**, 2 (1925).
30. Франц. пат. 1148715 (13.12.1957); РЖХим., **1960**, 18498.
31. А. Е. Van Arkel, J. H. De Boer, Ztschr. anorg. allg. Chem., **141**, 289 (1924).
32. Л. А. Нисельсон, Л. Е. Ларионова, Ж. неорг. химии, **5**, 172 (1960).
33. И. А. Шека, Б. А. Войтович, Там же, **1**, 964 (1956).
34. E. M. Larsen, J. Novatson, A. M. Gammil, L. Wittenberg, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3489 (1952).
35. И. А. Шека, Б. А. Войтович, Ж. неорг. химии, **3**, 1973 (1958).
36. Л. А. Нисельсон, Б. Н. Ивапов-Эмин, Там же, **1**, 1766 (1956).
37. F. B. Litton, J. Electrochem. Soc., **98**, 488 (1951).
38. Л. А. Нисельсон, Ж. неорг. химии, **1**, 2657 (1956).
39. S. C. Ogburn мл., H. M. Fischer, Repts. NYO-60-18.05.1949, 67-18.07.1949, 80-23.09.1949; цит. по⁸, стр. 785.
40. Л. А. Нисельсон, В сб. Разделение близких по свойствам редких металлов, ГНТИ ЛЧЦМ, М., 1962, стр. 168.
41. Л. А. Нисельсон, Ж. неорг. химии, **6**, 1242 (1961).
42. Л. А. Нисельсон, В. И. Столяров, Там же, **9**, 2779 (1964).
43. R. B. Eaton, Ам. пат. 2744060 (1.05.1956); Гафний, ИЛ, М., 1962, стр. 311.
44. W. K. Plucknett, Ам. пат. 2816814 (17.12.1956); Гафний, ИЛ, М., 1962, стр. 315.
45. Л. А. Нисельсон, В. И. Столяров, Л. А. Ижванов, Ю. М. Королев, Изв. АН СССР, Металлы, **1965**, № 4, 97.
46. J. W. Evans, Trans. Am. Inst. Mining, Metallurg. a. Petrol. Engrs., **212**, 55 (1959).
47. Б. Пракаш, С. В. Сундарам, в сб. Химия ядерного горючего, ГНТИ ХЛ, М., 1956, Докл. № 856, стр. 523.
48. Koemon Funaki, Kotaro Uchimura, Denki Kagaku, **33**, 171 (1965); С. А., **63**, 7890g (1965).
49. L. Berl, Ам. пат. 3012850 (12.12.1961); РЖМет., **1963**, 2Г-171.
50. O. Ruff, R. Wallstein, Ztschr. anorg. allg. Chem., **128**, 96 (1923).
51. J. H. De Boer, J. D. Fast, Там же, **187**, 177 (1930).
52. R. C. Young, J. Am. Chem. Soc., **53**, 2148 (1931).
53. J. D. Fast, Ztschr. anorg. allg. Chem., **239**, 145 (1938).
54. E. Larsen, S. Leddy, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5983 (1956).
55. I. E. Newnham, Там же, **79**, 5415 (1957).
56. I. E. Newnham, Research, **10**, 424 (1957).
57. B. Prakash, C. V. Sundaram, Материалы 2-й Междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии, Женева, докл. P/1672 (1958).
58. I. E. Newnham, Ам. пат. 2791485 (7.05.1957); см.⁸, стр. 860.
59. I. E. Newnham, Франц. пат. 1164552 (13.10.1958); РЖМет., **1960**, 9990.
60. I. E. Newnham, Бельг. пат. 555138 (12.02.1960); РЖХим., **1961**, 6К78.
61. I. E. Newnham, Датск. пат. 89828 (6.02.1961); РЖМет., **1962**, 2Г125.
62. I. E. Newnham, Австрал. пат. 207409 (17.05.1957); см.⁸, стр. 860.
63. I. E. Newnham, Брит. пат. 787778 (18.12.1957); см.⁸, стр. 860.
64. В. С. Емельянов, А. И. Евстюхин, И. П. Баринов, А. М. Самонов, в сб. Металлургия и металловедение чистых металлов, вып. 3, Атомиздат, 1961, стр. 17.
65. В. С. Емельянов, А. И. Евстюхин, И. П. Баринов, А. М. Самонов, в сб. Разделение близких по свойствам редких металлов, Металлургиздат, М., 1962, стр. 51.
66. В. А. Кожемякин, Н. А. Филатова, В. И. Беляев, Там же, стр. 63.
67. В. А. Кожемякин, Н. А. Филатова, Т. И. Хазанова, Труды Гиредмета, М., 1963, т. 10, стр. 194.
68. J. Kendall, W. J. West, J. Am. Chem. Soc., **48**, 2619 (1926).
69. J. Kendall, Science, **67**, 163 (1928).
70. G. Chauvin, J. Corjou, J. Huré, Metaux Corrosion Industrie, **32**, 469 (1957).
71. М. В. Смирнов, В. Е. Комаров, А. Н. Барабошкин, Тр. Ин-та электрохимии, УФАИ СССР, 1961, стр. 23.
72. J. R. Nettle, J. M. Hiegel, D. H. Baker мл., Rept. Invest. Bur. Mines U. S. Dept. Interior., **1961**, N 5851; РЖМет., **1963**, 1Г102.
73. Ф. Гельфери, Иониты. Основы ионного обмена, ИЛ, М., 1962.
74. Ф. М. Шемякин, В. В. Степин, Ионнообменный хроматографический анализ металлов, «Металлургия», М., 1965.

75. Ф. Хадсвелл, Дж. М. Хатчен, в сб. *Химия ядерного горючего*, ГНТИХЛ, М., 1956, докл. № 409, стр. 536.
76. Ф. Хадсвелл, Дж. М. Хатчен, в сб. *Извлечение и очистка редких металлов*, Атомиздат, М., 1960, докл. № 22, стр. 490.
77. Shih-Fu Chou, Pei-Li Tao, Hua Hsueh Hsueh Pao, 28, 344 (1962); С. А., 59, 12149a (1963).
78. R. H. A. Crawley, Nature, 197, 377 (1963).
79. J. S. Fritz, R. T. Frazee, Analyt. Chem., 37, 1358 (1965).
80. J. Rais, M. Kyrš, Collect. Czechosl. Chem. Comm., 30, 983 (1965).
81. Л. Ф. Кириченко, Д. Н. Стражеско, Г. Ф. Янковская, Укр. хим. ж., 31, 160 (1965).
82. R. S. Hansen, K. Gunnar, J. Am. Chem. Soc., 71, 4158 (1949).
83. R. S. Hansen, K. Gunnar, A. Jacobs, C. R. Simmons, Там же, 72, 5043 (1950).
84. G. H. Beyer, A. Jacobs, R. D. Masteller, Там же, 74, 825 (1952).
85. V. Yatirajam, J. Gupta, J. Scient. a. Industr. Res., B19, 270 (1960).
86. R. H. Giffen, Iowa State Coll. J. Sci., 31, 422 (1957).
87. Koemon Funaki, Makoto Inagaki, Tetsuo Shinojo. Японск. пат. 12414 (3.08.1961); С. А., 59, 6049a (1963).
88. M. Waltenberger-Raźniewska, Prace inst. hutn., 12, 107 (1960).
89. K. Street, G. T. Seaborg, J. Am. Chem. Soc., 70, 4268 (1948).
90. B. A. J. Lister, L. A. McDonald, J. Chem. Soc., 1952, 4315.
91. Б. И. Набиванец, Ж. неорг. химии, 6, 1150 (1961).
92. Т. А. Белявская, Му Ын-Вень, Вестник МГУ, Сер. матем., механ., астрон., физ., хим., 1959, 207.
93. I. E. Newnham, J. Am. Chem. Soc., 73, 5899 (1951).
94. B. A. J. Lister, J. Chem. Soc., 1951, 3123.
95. B. A. J. Lister, J. M. Hutcheon, Research, 5, 291 (1952).
96. B. A. J. Lister, J. Duncan, J. M. Hutcheon, Ам. пат. 2759792, (21.08.1956); Гафний, 1962, стр. 247.
97. B. A. J. Lister, J. Duncan, Ам. пат. 2759793 (21.08.1956); Гафний, 1962, стр. 247.
98. J. T. Benedict, W. C. Schumb, C. D. Coryell, J. Am. Chem. Soc., 76, 2036 (1954).
99. И. Н. Маров, В. Н. Беляева, А. Н. Ермаков, Д. И. Рябчиков, Ж. неорг. химии, 5, 2844 (1960).
100. Д. И. Рябчиков, А. Н. Ермаков, В. Н. Беляева, И. Н. Маров, Яо Кэ-Минь, Там же, 7, 69 (1962).
101. И. В. Винаров, А. Н. Гринберг, Укр. хим. ж., 29, 1013 (1963).
102. И. В. Винаров, А. Н. Гринберг, Там же, 30, 359 (1964).
103. J. Krynicki, Prace inst. hutn., 12, 101 (1960).
104. S. Jonescu, S. C. Grigorescu, S. Spiridon, Studii și cercetare fiz. Acad. RPR, 12, 269 (1961).
105. И. Сянь У, Хуа Сюэ Шицзе, 14, 125 (1959); РЖХим., 1960, 26014.
106. Б. Н. Ласкорин, В. С. Ульянов, Р. А. Свиридова, А. М. Аржаткин, А. И. Южин, Атомн. энергия, 7, 110 (1959).
107. Е. А. Пепеляева, В. В. Белявская, В. К. Козлова, Л. Г. Лаубе, Н. Д. Денисова. Труды Гиредмета, М., 1963, т. 10, стр. 172.
108. Б. Н. Ласкорин, Г. Е. Каплан, А. М. Аржаткин, см.⁶⁵, стр. 48.
109. Б. Н. Ласкорин, Г. Е. Каплан, К. В. Орлов, А. М. Аржаткин, в сб. Ионнообменные сорбенты в промышленности, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 118.
110. K. A. Kraus, G. E. Moore, J. Am. Chem. Soc., 71, 3263 (1949).
111. E. H. Huffman, R. C. Lilly, Там же, 71, 4147 (1949).
112. W. Forsling, Arkiv f. kemi, 5, 503 (1953).
113. K. S. Rajan, J. Gupta, J. Sci. Ind. Res., 14B, 453 (1955).
114. K. S. Rajan, J. Gupta, Там же, 16B, 459 (1957).
115. K. S. Rajan, J. Gupta, Там же, 18B, 460 (1959).
116. B. Trémillon, C. Cornet, M. Tribault, J. Huré, Bull. Soc. chim. France, 1961, 286.
117. C. Charlot, J. Huré, R. Saint-James, R. Schomberg, B. Trémillon, Франц. пат. 1262635 (24.04.1961); РЖХим., 1962, 18К-20.
118. J. L. Hague, L. A. Machlan, J. Res. Nat. Bur. Stand., A65, 75 (1961).
119. Г. А. Ягодин, К. В. Орлов, Изв. ВУЗ, Цветмет, 1961, № 2, 92.
120. E. H. Huffman, G. M. Iddings, R. C. Lilly, J. Am. Chem. Soc., 73, 4474 (1951).
121. И. В. Винаров, Н. С. Шульгина, Укр. хим. ж., 31, 1219 (1965).
122. J. Gupta, V. Yatirajam, S. R. Narisangam, Indian J. Technol., 1, 20, (1963).

123. В. В. Фомин, Химия экстракционных процессов, Атомиздат, М., 1960.
124. А. М. Голуб, В. Н. Сергунькин, Ж. неорг. химии, **11**, 770 (1966).
125. И. В. Винаров, А. И. Орлова, Г. И. Бык, Н. Ф. Кислица, Укр. хим. ж., **30**, 758 (1964).
126. А. И. Орлова, И. В. Винаров, Л. М. Буртненко, Там же, **31**, 775 (1965).
127. О. А. Синегрибова, Г. А. Ягодин, Ж. неорг. хим., **10**, 1250 (1965).
128. W. Fischer, W. Chalybaeus, Ztschr. anorg. Chem., **255**, 79 (1947).
129. W. Fischer, W. Chalybaeus, M. Zumbusch, Там же, **255**, 277 (1948).
130. W. Fischer, H. Heitsch, G. Otto, Пат. ФРГ 1010061 (21.11.1957); Гафний, 1962, стр. 281.
131. W. Fischer, H. P. Pohlmann, Ztschr. anorg. allg. Chem., **328**, 252 (1964).
132. W. Fischer, H. Renner, Пат. ФРГ 1134662 (заявл. 16.09.1960; опубл. 14.03.1963); РЖХим., **1964**, 8Л14.
133. Hoshino Yoshio, Бунсэки Кагаку, Japan Analyst, **11**, 1040 (1962); РЖХим., **1963**, 11Г-49.
134. Hoshino Yoshio, Бунсэки Кагаку; Japan Analyst, **11**, 1032 (1962); РЖХим., **1963**, 11Г-48.
135. Ito Takuii, Hoshino Yoshio, Bull. Tokyo Inst. Technol., **52**, 9 (1963); С. А., **64**, 7341f (1966).
136. Д. Л. Мотов, Т. Г. Лештаева, Изв. ВУЗ, Цвет. мет., **1962**, № 6, 113.
137. Д. Л. Мотов, Т. Г. Лештаева, Там же, **1963**, № 1, 121.
138. Г. А. Ягодин, О. А. Мостовая, А. М. Чекмарев, Изв. ВУЗ, Химия и хим. технол., **3**, 135 (1960).
139. Г. А. Ягодин, О. А. Мостовая, Ж. прикл. химии, **33**, 2459 (1960).
140. Г. Е. Каплан, Г. А. Ягодин, С. Д. Моисеев, Л. П. Дмитриева, О. А. Мостовая, А. М. Чекмарев, Э. Н. Севостьянова, В. Ф. Удовенко, см.⁶⁵, стр. 28.
141. Г. А. Ягодин, А. А. Пушкин, В. В. Тарасов, Труды МХТИ им. Менделеева, **1963**, № 40, 142.
142. L. Diviš, Sb. Vysoke Skoly Chem.—Technol. Raze, Oddil Fak. Anorg. Technol., **4** (2), 85 (1960); С. А., **60**, 18929d (1964).
143. S. M. Shelton, E. D. Dilling, J. H. McClayn, Progr. Nucl. Energy, Ser. **5**, 1, 305 (1956).
144. J. H. McClayn, S. M. Shelton, The Reactor Handbook, III, 2nd Ed., C. R. Tipton Edit.
145. Исидзука Хириси, Цит. по РЖМет., **1961**, 4Г-206.
146. Исидзука Хириси, Цит. по РЖМет., **1963**, 12Г-187.
147. F. D. Miller, Ам. пат. 3006719 (31.10.1961); РЖХим., **1962**, 22К-26.
148. J. M. Googin, Process chemistry, Vol. 2, Lond.—N. Y.—Paris—Los Ang., Pergamon Press, **1958**, стр. 194.
149. H. Greenberg, R. A. Foos, Ам. пат., 3069232 (заявл. 14.07.1959, опубл. 18.12.1962); РЖХим., **1964**, 17Л43.
150. Е. Н. Лебедева, С. С. Коровин, А. М. Розен, Ж. неорг. химии, **9**, 1744 (1964).
151. J. Huré, M. Rastoir, R. Saint-James, Analyt. chim. acta, **25**, 1 (1961).
152. З. Н. Цветкова, А. С. Соловкин, Н. С. Повицкий, И. П. Давыдов, Ж. неорг. химии, **6**, 321 (1961).
153. Н. М. Адамский, С. М. Карпачева, И. Н. Мельников, А. М. Розен, Радиохим., **2**, 400 (1960).
154. С. С. Коровин, Е. Н. Лебедева, А. М. Резник, Л. Н. Комиссарова, Г. П. Кузнецова, Изв. ВУЗ, Химия и хим. технол., **1962**, № 2, 231.
155. M. J. Hure, R. Saint-James, см.⁷⁵, докл. № 347, стр. 511.
156. F. Hudswell, J. C. H. Waldron, B. R. Harder, Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1957, No. CR 1520, 2nd issue; РЖХим., **1958**, 24418.
157. С. С. Коровин, А. М. Резник, И. А. Апраксин, см.⁶⁵, стр. 42.
158. N. Isaac, R. L. Witte, Am. Ind. Chem. Eng. J., **4**, 498 (1958).
159. P. R. Cox, H. C. Peterson, G. H. Beyer, Ind. Eng. Chem., **50**, 141 (1958).
160. W. H. Keller, I. S. Zonis, Nuclear Eng., **55**, № 27, 107; цит. по⁸.
161. D. F. Peppard, Ам. пат. 2923607 (2.02.1960); РЖХим., **1961**, 4К-23.
162. E. W. Murbach, W. H. McVey, US At. Energy Comm., LPL-115 Inform. Service, Apr. 1954.
163. С. С. Коровин, Е. Н. Лебедева, А. М. Резник, Л. Н. Комиссарова, Г. П. Кузнецова, Изв. ВУЗ, Химия и хим. технол., **5**, 231 (1962).
164. T. Patzek, Prace inst. hutn., **12**, 93 (1960).
165. W. H. Keller, I. S. Zonis, Chem. Engng. Progr. Sympos., Ser. **55**, 107 (1959).
166. H. A. Wilhelm, K. A. Walsh, I. V. Kerrigan, Ам. пат. 2753250 (3.07.1956); Гафний, 1962, стр. 290.
167. J. Huré, R. Saint-James, Chim. et ind., **76**, 491 (1956).

168. С. С. Коровин, К. Дедич, Е. Н. Лебедева, А. М. Резник, Ж. неорг. химии, **7**, 2475 (1962).
169. А. М. Резник, А. М. Розен, С. С. Коровин, И. А. Апраксин, Радиохим., **5**, 49 (1963).
170. N. Isaac, R. Witte, *Energ. nucl.*, **1**, 71 (1957).
171. A. de Calmes, H. Humeau, Франц. пат. 1321444 (22.03.1963, получ. 27.12.1961); С. А., **59**, 9616a, 1963.
172. W. H. Keller, Брит. пат. 941125 (6.11.1963, получ. 29.07.1961); С. А., **60**, 3773d (1964).
173. J. M. Norwood мл., E. V. Sherry мл. Ам. пат. 3133794 (19.05.1964, получ. 19.06.1959); С. А., **61**, 2773, 1964.
174. М. Бенедикт, Т. Пигфорд, Химическая технология ядерных материалов, перев. с англ., Атомиздат, М., 1960.
175. Ю. В. Грановский, Н. А. Чернова, Ю. Н. Адлер, В. В. Налимов, Л. Н. Комиссарова, Вик. И. Спицын, Зав. лаб., **29**, 60 (1963).
176. Л. Н. Комиссарова, Ю. В. Грановский, Н. М. Пруткова, Ю. П. Адлер, В. В. Налимов, Вик. И. Спицын, Там же, **29**, 65 (1963).
177. Ю. В. Грановский, Ю. П. Адлер, В. В. Налимов, Л. Н. Комиссарова, Там же, **29**, 1220 (1963).
178. V. Yatirajam, *J. Scient. a. Industr. Res.*, **D21**, 196 (1962).
179. Н. И. Гельперин, Л. Н. Комиссарова, Л. Д. Юрченко, А. П. Мироненко, С. С. Коровин, Изв. ВУЗ, Химия и хим. технол., **8**, 402 (1965).
180. Дж. Моррисон, Г. Фрейзер, Экстракция в аналитической химии, ГИТИ ХЛ., Л., 1960, стр. 164.
181. R. E. Connick, W. H. McVey, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3182 (1949).
182. E. M. Larsen, G. Terry, J. Leddy, Там же, **75**, 5107 (1953).
183. В. М. Пешкова, Н. В. Мельчакова, Пэн Ан, Труды комис. по анал. хим. XIV. Экстракционные методы в аналитической химии, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 172.
184. E. H. Huffman, L. J. Beaufait, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3179 (1949).
185. B. G. Schultz, E. M. Larsen, Там же, **72**, 3610 (1950).
186. E. M. Larsen, G. Terry, Там же, **75**, 1560 (1953).
187. E. H. Huffman, G. M. Iddings, R. N. Osborne, G. Chalimoff, Там же, **77**, 881 (1955).
188. Г. Е. Каплан, С. Д. Монсеев, С. А. Косточкина, в сб. Экстракция, Атомиздат, М., 1962, вып. 1, стр. 117.
189. Блейк, Бейс, Браун, Коулман, Уайт, Тр. 2-й Междун. конф. по мирному использованию атомной энергии, Атомиздат, 1959, т. 7, стр. 393.
190. Г. А. Ягодин, А. М. Чекмарев, в сб. Экстракция, Атомиздат, М., 1962, вып. 2, стр. 141.
191. E. Cerrai, C. Testa, *Energ. nucl.*, **6**, 707 (1959).
192. E. Cerrai, C. Testa, Там же, **6**, 787 (1959).

ИОНХ АН УССР, Лаборатории в Одессе