

鉛 鋅 分 離

中国科学技术情报研究所編

科 学 出 版 社

61-440045

0 658
Z 66

鋅 鉛 分 离

中国科学技术情报研究所編

科 学 出 版 社

1960

目 录

緒言	1
一、分步結晶与分級沉淀法	2
1. 分步結晶法	2
2. 分級沉淀法	4
二、鹵化物的升华和蒸餾法	8
1. 四氯化物和四氯化物的升华	8
2. 由四氯化鉛(鉛)与五氯化磷或氯氧化磷所构成的分子化合物的分餾	9
三、吸附色层法和离子交換法	10
1. 鉛化合物在硅胶上的吸附	11
2. 离子交換法	12
四、溶剂萃取法	17
1. 用 β -二酮类萃取的方法	18
2. 磷酸三丁酯萃取法	20
3. 硫氰化物萃取法	22
参考文献	28

緒 言

純鋯是原子反应堆的重要材料，自从原子能被利用于和平目的以后，这种金属很受人注意。鋯作为原子反应堆的结构材料的主要特性是：(1) 吸收热中子的截面很小，为 0.18 巴恩 (1 巴恩 = 10^{-24} 厘米)^[1]；(2) 机械性能随温度的变化极小；(3) 在高温下的耐腐蝕性，特别是耐热水腐蝕的性能强；(4) 不受放射线的伤害等等。

鋯与鉛的化学性质非常相似，二者的关系和稀土元素之间的关系相似，直到目前为止，定量分离它们还是不可能的。在矿中，鋯鉛常常是共存的，鉛的含量约为鋯的 1—3%。因此由矿石所提取的鋯盐和金属鋯中，也总是含鉛 1—3% 的。

鉛的热中子吸收截面为 120 巴恩。热中子的吸收截面是具有相加性的，因此，与鋯共存的少量鉛对鋯的中子吸收截面的影响非常大，据文献，反应堆用鋯材中鉛的容許含量为 150ppm 以下，因此鋯鉛分离是反应堆用鋯材制造上的关键问题。

近年来，金属鉛的特性逐渐被人所认识，它的应用范围^[2]正日趋扩大，而鉛又全部与鋯共存，因此，分离鋯鉛制造反应堆级金属鋯的过程本身，就是制造鉛的过程。

最近以来，叙述鋯鉛分离的文献很多，有关这一问题的总结性文章也不少^[2,3]，其中 Л. Н. Комиссарова 和 В. Е. Плющев 的总结性论文最为细致、全面。本文即以这篇论文为基础，将其中所述的古典分离方法的部分加以缩编；并将该文发表后所出现的资料，特别是有关工业生产方面的发展增补进去，以供有关同志的参考。

鋯鉛分离法可大别分为下列几种：(1) 分步结晶和分级沉淀；(2) 氯化物的升华、热分解与蒸馏；(3) 吸附与离子交换；(4) 有机溶剂萃取。

一、分步結晶与分級沉淀法

这是两种典型的古典分离法。在原理上都是利用各种銻鉛化合物溶度的微小差异,以达到分离的目的。在后一种方法中,除单纯地利用溶度之外,也利用两种元素絡合物的不同稳定性和鉛化合物較銻化合物更偏于硷性的性質。茲将两种方法分別列举如下:

1. 分步結晶法

銻鉛的氧氯化物 ($\text{Me}^{\text{IV}} \text{OCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 都是易溶于水和盐酸的。最初二者在盐酸中的溶度随酸的浓度增加而降低,到酸的浓度达 9 克分子/升时又渐增高。Hevesy 和 Wagner^[4] 认为这是由于形成了 $\text{H}_2[\text{Me}^{\text{IV}}\text{OCl}_4]$ 型的絡合物之故。在这一浓度以下时,銻鉛的溶度相等;超过这一浓度时,鉛就較銻难溶。因此,在浓盐酸中进行分步結晶,鉛就富集于固相之中。将固相分出后再在浓盐酸中反复进行重結晶,則銻和其他杂质逐渐移向母液。普通这种反复再結晶在 12N 盐酸中进行^[5,6],这时,二者的克分子溶度相差一倍^[4,7]。如果加以氯化鉍或有助于水解的試剂,这种差别还可更大。Costre 和 Hevesy^[8] 在 10 次結晶之后曾將鉛的含量从 1% 提高到 20%;但是也有人在系統地进行了 20 次結晶之后,鉛的含量仅提高了 0.7%。可見此法在銻鉛的分离上并不适用,但适用于將此二元素从其他物质中分离出来。

銻(或鉛)与鉍(或鉀)和草酸所构成的复盐中,鉛的草酸复盐的溶度較大^[5,9],因此可用于二者的分离。Coster 和 Hevesy^[9] 曾提出結晶分离的方法,但由于 $(\text{NH}_4)_4[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$ 和 $(\text{NH}_4)_4[\text{Hf}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$ 的溶度差太小,因此,此法也沒有多少实际意义。

Hevesy 还曾經为了处理用碱金属的硫酸鉍盐和氨或用浓硫酸分解銻矿的产物而提出了銻(鉛)-鉍(或鉀)硫酸复盐的結晶方法。結晶在 0—40° 間进行,这时析出 $(\text{NH}_4)_4[\text{Me}^{\text{IV}}(\text{SO}_4)_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

或 $K_4[Me^{IV}(SO_4)_4] \cdot nH_2O$ 型的結晶 (式中 $n = 2-7$)。在結晶过程中鉛逐漸富集于母液中。Rich^[10] 曾提出將分解矿石所得的硫酸錒鹽加熱到 400° 使它轉變為硫酸鹽，之後將其溶于稀硫酸中，并加硫酸鉍 (或鉀) 使復鹽結晶析出。將此硫酸復鹽沉淀再溶于濃硫酸中，如此反復進行再結晶。此法也如前述方法一樣，实际意义并不大。

利用氟化鉛與錒 (或鉀) 的復鹽的溶度之差就可利用分步結晶法將鉛富集于溶液中。普通用的是六氟化物，这是因为鉛的六氟化物復鹽間溶度之差大于七氟化物之故^[11]。根据 Hevesy 等人^[11] 的研究，六氟化鉛與鉀的復鹽的溶度較相应的鉛鹽大两倍，鉍的氟鉛酸鹽與氟鉛酸鹽間溶度之差較小，但是由于六氟化鉍的溶度較同类鉀鹽大 15 倍，因此最好用它來減少溶液的量；并且当处理大量材料时，先用鉍鹽進行分步結晶，后用鉀鹽。Hevesy 等人^[12] 提出在用含鉍復氟化物進行分步結晶到鉍的浓度达 50% 以后，轉用含鉀復氟化物進行結晶。文献[13]中談到，將最初含 HfO_2 63% (对 ZrO_2 而言) 的六氟鉛 (鉍) 化鉀經 80 次結晶之后，將 HfO_2 的含量濃縮到 99.9%。這項結果比其他分步結晶法都好。因此，利用这种方法是可分离鉛而得到純度較高的鉛。但是如果从 HfO_2 含量較低材料出发，就需要几百次的結晶操作。

Н. П. Сапсин 等^[14] 曾利用此法制造純鉛，获得了完全滿意的結果，并进行了大規模生产。方法是这样的： K_2ZrF_6 的制备——將含 ZrO_2 60% 的精矿粉碎至 200 篩孔，加硅氟化鉀和氯化鉀 (氯化鉀可促进鉛石的完全分解)，混合后在 $600-700^\circ$ 的轉炉中焙燒。焙燒产物中含 Zr 13.0—14%，相当于 K_2ZrF_6 40.0—43.0%。將焙燒产物粉碎后，用 1% HCl 在 85° 下攪拌浸取 1.5—2.0 小时，此时，固：液 = 1:7。將澄清液冷却后， K_2ZrF_6 (1.5—2.5% K_2HfF_6) 就結晶而出，將晶体分出后进行水洗。

再將所得到的晶体溶于一定温度的水中以固定 K_2ZrF_6 的浓度，然后将溶液冷却，使其再結晶，这样反復進行下去。作者們找到了既能最大限度地分离 Hf ，又能使純 K_2ZrF_6 收量最多的条件。

經 16—18 次結晶之后，所得的 K_2ZrF_6 中只含 Hf 萬分之几。

利用前次結晶的母液可以在不降低 Zr-Hf 分离效率的条件下，把再結晶的回收率提高到 80% 左右。即將上次結晶的母液傾入一不銹鋼的容器中（溶解和結晶都在这里进行），加鋇氟化鉀，使固：液 = 1：7，熱至 80—90° 使其完全溶解，之后冷卻使其結晶。就这样反复下去，最后两次再結晶用的是蒸餾水。

这种方法所用的設備和試剂都比較簡單，分离效果也好，是有很大的实际意义的。

2. 分級沉淀法

(1) 向硫酸溶液中加入过量的硫酸鉀溶液，可使鋇鈾作为硫酸鋇（鈾）与鉀的复盐而沉淀。由于 $K_4[Zr(SO_4)_4] \cdot nH_2O$ 的溶解度小于鈾的相应复盐^[16]，因此鋇富集于沉淀中。将此再溶于硫酸后，反复进行沉淀，就可使鋇鈾逐渐分离。

(2) 將鋇鈾的硫酸盐溶液稀释到 1:40，并在 40° 下放置两天后，就产生 $4ZrO_2 \cdot 3SO_3 \cdot 14H_2O$ 和 $4HfO_2 \cdot 3SO_3 \cdot 14H_2O$ 型的硷式盐沉淀。由于鈾的硷性較強，因此鋇优先富集于沉淀中。将此沉淀在 450° 下熔解后，又轉变为普通硫酸盐。这样就可将其溶解后再反复进行沉淀^[2]。

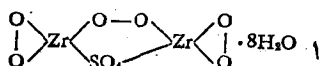
(3) Hevesy 和 Coster^[17,18] 曾从鋇鈾的氢氧化物溶液和氟化鋇（鈾）与鉀的复盐溶液中，用氨使氢氧化物沉淀（在 0°）。在后者的場合下，与产生氢氧化物同时，也生成組成不定的硷式盐。由于鈾化合物的硷性較強，因而鈾多少富集于母液中。例如，在反复进行 15 次沉淀后，溶液中的鈾就从 6% 提高到 9%。向溶液中加入氯化銨和將分級沉淀法与部分溶解法并用，还可使分离情况有所改善。近年来，McTaggart^[19] 曾利用二者氢氧化物在碱溶液中的溶度差，对这一方法加以改进。

此外还有用硫代硫酸鈉在沸騰的温度下，从硝酸盐或复氟化物溶液中沉淀氢氧化物的方法^[5,17,20]，也有用醋酸鈉^[20] 或其他化合物的。在这个方法中，由于鋇的水解傾向較強，所以富集于沉淀

中，这种富集的程度很低，所以此法并无实际价值。

(4) Coster 和 Hevesy^[21] 曾用乙醚和丙酮从酒精溶液中使氟氧化物沉淀出来。所得的无定形物质的组成是 $Zr_2O_3Cl_2 \cdot 3H_2O$ 或 $Zr_2O_3Cl_2 \cdot 5H_2O$ ，它的溶度低于相应的钍化合物^[5]，因此，用此法可得很高浓度的钍。

(5) 在低温下，加 H_2O_2 于硫酸锆的浓硫酸溶液时，则生白色微粉状沉淀。这种沉淀难溶于水和稀酸，易溶于浓硫酸；在沸腾温度时可溶于稀盐酸并放出氯气。这一沉淀被人赋与以这样化学式： $Zr_2O_6SO_4 \cdot 8H_2O$ ，并认为它的结构是^[22]：



钍不呈这种反应。因此这一反应就可用来使二者分开。这种方法的实际意义如何，尚无文献记载。由于它只能做到部分分离，所以可以想象它并未见诸应用。

(6) 锆钍的磷酸盐可溶于浓硫酸、氢氟酸、磷酸以及稀草酸溶液而生成络合物，其中钍络合物的稳定性较低。破坏这一络合物，再使磷酸盐沉淀就可能把钍富集于沉淀中，并顺便除去锆以外的杂质。这种沉淀过程必须在强酸介质中进行，以避免水解；由于所用介质不同，可分为几种类型：

A. 在硫酸介质中沉淀的方法：这种方法又有两种具体操作法：(a) 用稀释法破坏络合物和 (b) 直接用磷酸沉淀的方法^[23-25]。根据文献[26, 27]，将硫酸氧钍和硫酸氧锆的稀硫酸溶液(2—5%， H_2SO_4 10%) 与 2—5% 的磷酸溶液(含 10% H_2SO_4) 在 70—75° 下同时喷入 10% 硫酸中。经 4 次沉淀后，二氧化钍的含量从 59% 上升为 97%；7 次沉淀后，从 13% 提高到 93%。每次沉淀都有 55% 的钍进入沉淀中。

B. 在氢氟酸介质中沉淀的方法：当将磷酸锆和磷酸钍的混合物溶于氢氟酸时，则形成络磷酸盐。从此溶液中可以用易于与氟离子组成别的更稳定的络合物的物质(例如硼酸等等^[28-31]) 进行“分级分解”，使磷酸盐再行沉淀。这时钍富集于沉淀中。用这种

方法經 10 次沉淀后，可由含鉛 15—20% 的銦鉛混合物將鉛提高到 50—60%。如从含鉛 3—4% 的材料出发，就最少需要 12 段分离。到鉛含量达 60% 时(对銦鉛的总含量而言)，將磷酸盐沉淀溶于氢氟酸后，加氢氧化鈉使氢氧化物沉淀。將此沉淀用盐酸溶解后，再加磷酸使之再作为磷酸盐而沉出。將沉淀分为两部分，一部分溶于浓硫酸中，另一部分混入氢氧化物混合物中，再溶于浓硫酸，加水稀释。当將两部分溶液相混时就产生磷酸盐沉淀。据 de Boer 的报告，两次类似的沉淀就可得到十分純淨的鉛。

此外还有利用銦鉛的焦磷酸盐的分离法^[32]和焦磷酸盐与硫化鈉或与碳酸鎂-氯化銨^[33]混合物共溶后用稀氢氟酸萃取的方法。在这两种方法中，鉛都富集于沉淀(或殘渣)中。

C. 在草酸溶液中沉淀的方法：这就是在无机酸或酒精的存在下破坏銦、鉛与草酸所成的絡合物的方法。由于磷酸銦的溶度和它的草酸絡合物的稳定性都較小，所以它富集于沉淀中。用这种方法經 8 次沉淀之后，可将鉛的含量从 20% 提高到 60%^[34]。

D. 在硝酸盐溶液中沉淀的方法：Hevesy^[35] 曾在硝酸鈉的浓溶液中沉淀鉛。在第 8 次沉淀中，鉛的含量就降低到第一次沉淀中的 0.1%。

經比較研究証明^[3]，在草酸盐溶液和硫酸盐溶液中沉淀磷酸盐的方法仅适用于實驗室規模的工作，但是在較大規模的工作中，以用破坏氟磷酸絡合物(氢氟酸-硼酸盐法)的方法为适当。这个方法的溶液体积較小，需时也并不太长。

如將氢氟酸-硼酸盐法与在硫酸盐溶液中沉淀的方法結合起来就可能得到良好的結果。用这种方法可能迅速地制备足够純的，鉛。

(7) Willard 等^[36] 曾从銦鉛的硫酸盐溶液將鉛(銦)作为乙基磷酸酯而沉淀出，所采用的是在 6N H₂SO₄ 溶液中、在沸騰温度下連續加热 20 小时以使沉淀剂(三乙基磷酸酯)水解的方法。进行了 5 次逐級沉淀之后，他們从含 16% 鉛的 215 克的銦鉛氧化物中，分离出 7.16 克含鉛 91.1% 的氧化物。

(8) 鉄氰化鉛的溶度稍低于鉄氰化鋇，如用鉄氰化物进行分級沉淀，則鉛逐漸富集于沉淀中。很多人^[37-40]对此方法进行过詳細地研究。Александров 等^[39]应用此法于含鉛 0.51% 的鋇鉛混合物，在經三次逐級沉淀之后，制得了含鉛 71.06% 的精制品。Prandtl^[40]用此法經三次沉淀后，使混合物中的鉛含量从 25% 提高到 90%。

此法是可以使鋇鉛分离而制得較高純度的产品；但是并不适用于处理矿石，因为矿石中所含的磷会严重污染鉄氰化物的^[40]。

(9) 加硼酸于复氟化物如 $(\text{NH}_4)_2\text{Me}^{\text{IV}}\text{F}_6$ 的溶液中时，可产生 Hf^{4+} (或 Zr^{4+}) 或 HfO^{2+} (或 ZrO^{2+})。如溶液的酸度不高，就会发生水解而产生氢氧化物沉淀。鉛的复氟化物較鋇容易分解，因此鉛富集于沉淀中^[28]。

(10) 当加碱金属碳酸盐溶液或氨于氯氧化鋇的溶液时，就产生白色沉淀，这种沉淀溶解于过量的沉淀剂中而生成絡碳酸盐^[41]。由于鉛的絡碳酸盐不稳定，所以鉛富集于沉淀中。

(11) 含过氧化氢和氨作用于鋇、鉛的硫酸盐溶液时，产生含水过氧化物， $\text{HfO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZrO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。这种化合物与鈦的过氧化物相似。其中鉛的化合物比較容易破坏^[41]，当加酒精时，鉛富集于沉淀中。这种方法的分离效率是不高的。

(12) 利用有机沉淀剂的方法。关于鉛盐与草酸^[42]、苯甲酸、酒石酸和水楊酸^[5, 20]、乙酰乙酯^[43]、多元醇或含氧酸^[23]等有机试剂的作用，已經有了不少文献。也曾有人^[44]利用苯甲酸从稀氯氧化物溶液中使其作为苯甲酸盐而沉淀，这时鉛作为铈式苯甲酸盐而富集于沉淀中。酒石酸和水楊酸也可以得到类似效果。直到現在还没有找到实际可行的有机试剂沉淀法，但是并不能因而就做出結論說这一方法是无望的。

这方面有一个很有意义的报导^[45]。在这篇材料中确証了使用鋇作为邻苯二甲酸盐而沉淀的方法每昼夜可生产純二氧化鋇約 450 公斤。当邻苯二甲酸鋇与氨作用时容易变为氢氧化物，同时可将邻苯二甲酸作为铵盐而回收，用这一方法所制得的二氧化鋇

中,鉛的含量不超过 0.005%。但是方法的詳細内容沒有发表。

* * *

从上述可知,有些沉淀法是可以得到滿意結果的。其中已有几种方法在实际中得到了应用,如磷酸盐法、鉄氰化物法等。但是这种方法仍然是手續繁复,需时过多,分离效率也是很低的。

二、鹵化物的升华和蒸餾法

1. 四氟化物和四氯化物的升华

銦的氟化物的揮发性略高于鉛的氟化物。因此,利用二者挥发性的差別就能做到二者的部分分离。这种揮发温度在氮气氛中为 $800-850^{\circ}$, 在真空中为 530° 。据 Hevesy 的报告,揮发殘渣中,鉛可富集到 17.7%。这也就是说,用此法只能达到部分分离的目的。反复升华也不能达到完全分离的目的,这是由于在升华殘渣中,鉛集中在表面一层,再进一步集中,它还是要升华而出的。

这种性质还有一个另外的可能利用法。如果最初原料中不含揮发性杂质,那么利用这种揮发性也許很容易做到使銦鉛与其他杂质分离。

至于氯化物,二者的情况是相反的。就是说銦的四氯化物的揮发性是低于鉛的。但是二者在高温下的其他性质极端近似,因此用升华法不能使它們分开。

最近出現了一系列报告^[7-9],提出了一个利用銦鉛的不同还原性和低价氯化物的揮发性来分离銦鉛的方法,利用这个方法成功地制出了含鉛 0.01% 的純銦。方法的概要是这样的^[9],将含鉛的粗制四氯化銦在真空中与金属銦粉末共热至 $400-450^{\circ}$, 大部分的四氯化銦就被还原为較难揮发的三氯化銦。在这种情况下,四氯化鉛并不还原,而与未被还原的四氯化銦一同揮发,将此揮发物收集起来,就可得浓集的鉛,其中 Hf/Zr 之比可达 10 以上。不揮发三氯化銦中鉛的含量可由 2% 降低到 0.05% 以下。然后使此 $ZrCl_3$ 在 550° 下进行歧化反应而再生成 $ZrCl_4$, 其中含鉛量也相

当低。实验方法是将锆铪的碳化物在氯气流中加热而产生四氯化锆(铪),同时在真空下使此四氯化物挥发而进入反应球中,球中事先盛入经过脱气的金属锆粉,将四氯化物放入后封闭,以备加热。他们做了两种试验:一个是用2克氯化物和1克锆粉,反应球容积为50毫升,反应温度为330—530°;另一个是用40克氯化物和80克锆粉,反应球容积为250毫升,对反应温度更加严格地限定,这是因为温度超过440°时就有爆炸的可能。加热时使球的上下两端保持不同温度,以凝集 HfCl_4 。由实验结果得知,反应温度为420°,反应时间为8小时。大量实验的结果表明,原料 ZrCl_4 中,95%被还原为含铪0.5%的 ZrCl_3 ;原料中 HfCl_4 杂质95%可在含30%的升华凝集物中回收。

将四氯化锆挥发除净后剩余的块状三氯化锆溶于水或在真空中加热,则产生歧化反应:



三氯化锆的歧化反应在540°进行完结,但所产生的 ZrCl_2 在650°下热数小时之后,仍有一半保持不变。

由于 ZrCl_3 的歧化反应是可逆的,这就有可能利用来进行半连续式的除铪过程。方法^[50]是将四氯化锆(铪)在真空中与金属锆粉共热,使 HfCl_4 和未反应的 ZrCl_4 挥发除去后,使 ZrCl_3 歧化而为 ZrCl_2 和 ZrCl_4 ,将所生成的 ZrCl_2 再用来作为下一步还原剂。升华凝集物中的锆铪可再进一步利用溶剂萃取法或离子交换法使之分开。

此法的最大优点在于进料和产物都是氯化物,可以免去在溶液中进行化学处理的过程。但在大量生产中,还存在许多问题有待解决,此项研究现正在进行中。

2. 由四氯化锆(铪)与五氯化磷或氯氧化磷所构成的 分子化合物的分离

这是一种四氯化锆和四氯化铪分子化合物的蒸馏法。由于

$2\text{Me}^{\text{IV}}\text{Cl}_4 \cdot \text{PCl}_3$ 和 $3\text{Me}^{\text{IV}}\text{Cl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$ 型化合物的熔点和沸点不同, 因此, 这两种化合物利用于锆铪的分离上。在这两种类型的化合物中, 铪的化合物比锆容易蒸馏。

当在 CO_2 气流中蒸馏 $2\text{Me}^{\text{IV}}\text{Cl}_4 \cdot \text{PCl}_3$ 型的分子化合物时, 在 $400-416^\circ$ 间锆转入馏出物中, 而铪的馏出温度在 400° 以下^[51]。 414° 以下的馏分为 ZrCl_4 , 其中含铪 $\sim 1\%$ 。根据 van Arkel 和 de Boer 的数据, 这时铪可浓集到 4% ^[52]。

Coster 和 Hevesy^[53] 从含铪 10% 以下的原料出发, 经过四段蒸馏, 制出了含铪 20% 的富集物。

锆(铪)四氯化物与 POCl_3 所成的分子化合物的开始馏出温度更低(约为 360°), 它的热稳定性也较高, 从而可较 PCl_3 的分子化合物能得到更好的分离结果。Grün 和 Katz^[51] 用含铪 2.5% 的原料进行分馏的结果, 最初 5% 的馏分中含铪 16% , 残液中铪含量低于 0.2% 。由蒸馏所得的氯化铪与 PCl_3 或 POCl_3 间的分子化合物用硷处理^[29], 或用酒精和氨水处理^[51], 都可使其分解并生成氟氧化铪。

Litton^[55] 所提出的金属铪的制法就是以这种分子化合物的分馏为基础的。他将氯化物与氟氧化磷一起在装填筛状塔板的精馏柱中进行了精馏。精馏中, 铪富集于低沸点馏分中, 其中还含有铝、钛和硅。此馏分中所含的铪可用酒精抽出, 然后用氨水沉淀。下一步是将氟氧化铪变为氧化物, 再在碳的存在下进行氯化, 使氧化物变成氯化物。然后用镁使四氯化铪还原, 所得的海绵状金属再经碘化法精制后, 就得到了纯金属铪。Litton 从含铪 24.7 公斤 HfO_2 的材料出发(其中铪作为氯化络合物存在), 得到了含 HfO_2 6.2 公斤的馏分, 其中所含之铪为锆铪总含量的 98.5% 。Litton 所提示的分子化合物分馏法是可能有实际意义的。这是因为此法中采用了无水氯化物, 这种无水氯化物也是一种工业产品。

三、吸附色层法和离子交换法

吸附色层法和离子交换法是以锆与铪的分子化合物在硅胶上

吸附性的差别和它的离子在合成离子交换树脂上离子交换能力的差别为基础的。根据实验数据^[56-73]，这种方法可以成功地分离锆、钍。

1. 锆钍化合物在硅胶上的吸附

Hansen 和 Gunner^[56] 曾经确认，硅胶可在锆钍化合物的某些有机溶剂溶液中优先地吸附钍。所用的最初试样是钍（钍）的四氯化物的有机溶剂溶液。吸附过程由下列因素决定：硅胶的表面积和它的纯度，溶剂的性质，四氯化物溶液的浓度以及溶液的流速。

Hansen 等人在就几种硅胶和不同溶剂（丙酮、醋酸、乙腈、丙酮、甲醇、乙醇、正丁醇和异戊醇）进行研究之后，确定用四氯化物的 20% 乙醇溶液，以 20 厘米/小时的速度通过柱时所得的结果最好。在此以前应清除不挥发性杂质或使其含量不超过 0.3%。

用无水 HCl 在甲醇中的 1.2M 溶液进行解吸，最后用 7NH₄SO₄ 即可将钍全部洗出。

这样就可以得到^[57]：~ 90% 的吸附富集钍中含 HfO₂ 20%，ZrO₂ 80%；~ 60% 的吸附钍中含 HfO₂ 30%；~ 20% 吸附钍含 HfO₂ 60%。

分离所得的钍产品中，钍的含量可能降低到 0.1%。

根据文献[74]的数据，用直径 15.24 厘米，高 152.4 厘米，其中填充以在 300° 下活化 2 小时的硅胶的吸附柱，经两次循环即可完成吸附。注入柱内的钍钍的四氯化物溶液为 20% 甲醇溶液，总量为 189 升。首先用 1.9M 的 HCl 甲醇溶液洗出。这时可洗出氧化物的三分之二，其中主要是含钍的氧化物，其组成：ZrO₂ 77%，HfO₂ 14%，这些都是按原料中二者的含量计算的；原料中含 HfO₂ 2.0—2.5%。随后用 7NH₄SO₄ 将差不多全部柱上的残留物洗出，其中含 HfO₂ 83—86%，其余是钍。这样，第一次循环所得产物中共含 HfO₂ 42—50%；第二次循环所得产物中含 HfO₂ 90%。两次循环平均钍收量是 70%。此项研究还在进行中。

2. 离子交换法

利用离子交换来分离锆铪的方法是以作为各种离子（简单离子或络离子）状态而存在的锆铪在离子交换树脂上吸附能力的差别为基础的。如果二元素作为简单离子存在时，它就可以被吸附于阳离子交换树脂上，如果作为络离子（阴离子）存在时，那末就可以被吸附于阴离子交换树脂上。这两种方法都可以成功地使此两种金属分离开来。

(1) 阳离子交换法：

最初采用阳离子交换剂来分离锆铪的是 Street 和 Seaborg^[59-60]。他们所用的是强阳离子交换树脂 Dowex-50。首先将树脂的粒度调整为 250—500 筛孔，将此树脂粉悬浮于高氯酸中，然后在不断搅拌下，将锆（铪）的氯化物加入，平衡后有 80% 的锆（铪）被吸附于树脂上。然后将此树脂悬浮液倒在事先准备好的树脂柱的顶端。最后用 6M HCl 淋洗。最初流出的淋洗液含有大量的铪，其中含 $ZrO_2 \sim 0.1\%$ 。

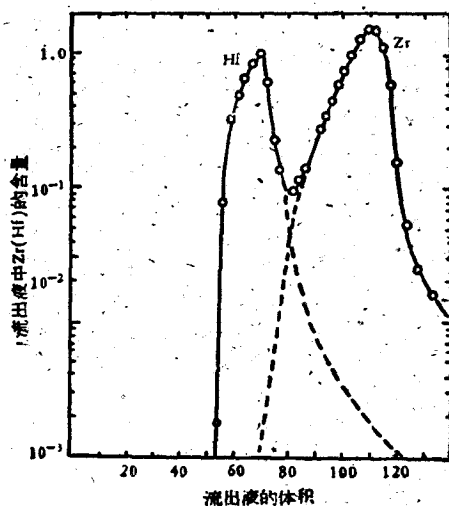


图 1

在这項分离中，如果原料中含 HfO_2 30%，那末就可以制得 99.9% 的 HfO_2 ，回收率为 60%。用这种方法所得到的淋洗曲线如图 1，在曲线中间一段有很大的交叉，只有在交叉范围之前或以后，才能得到纯度较高的产品，因此一次循环的收率很难提高。这个方法的最初实验规模很小，只用了几毫克的混合物。后来 Newnham^[61] 曾把此法加以扩大，用 1 克左右的混合物作了实验。

Lister^[62] 曾用同种树脂以 H_2SO_4 为淋洗剂来分离锆钍，获得了很好的效果。所用的树脂柱的大小有三种：(1) 柱高 60 厘米，直径 0.8 厘米，内装 200—250 筛孔的树脂 20 克；(2) 高 60 厘米，直径 1 厘米，内装 60—100 筛孔的树脂 30 克；(3) 在比较大型实验中采用了高 120 厘米，直径 2.5 厘米，内盛树脂 350 克；颗粒直径约为 0.5 毫米。

此法所采用的吸附手续与上述 Street 等的方法大致相同。即将将原子堆照射过的纯氧化锆在微微加温下溶于 15 毫升 H_2SO_4 与 15 毫升 40% HF 的混酸中，将此溶液蒸干后所得的硫酸盐结晶再在加温下溶于 5 毫升浓盐酸中。其次，用氨使其沉淀为氢氧化化物后，再溶于盐酸中，更由此溶液中使氯化氧锆结晶析出。将析出物再溶解于 2N 高氯酸中，所得溶液加于通气搅拌的 1 克的 Dowex-50 树脂悬浮液中，使其充分进行离子交换。加完之后，将浆液一起注于备好的树脂柱的顶端，悬浮树脂沉下后，将上部溶液尽可能取出。后来著者又对此项装料法加以改进，改在 2N HNO_3 溶液中进行吸附，然后再按上述方法装填在树脂柱的顶端。

此法采用 0.1 到 1.0N 硫酸为淋洗液，最后浓度提高到 2.0N。流速都保持每小时 40 毫升。所描绘出的淋洗曲线如图 2。曲线 A 的洗出液经氨水沉淀后所得的纯锆中含钍少于 0.1%。

这一曲线的树脂柱的负荷约为 15 毫克 ZrO_2 。著者曾通过实验寻求此柱的负荷的最大限度，实验结果证明可达 900 毫克 ZrO_2 。在此负荷下，逐次用 1.0N, 1.2N 和 0.8N H_2SO_4 淋洗，将 1150 毫升以下的洗出液收集起来，经沉淀、灼热后所得的氧化锆中含钍小于 0.01%。

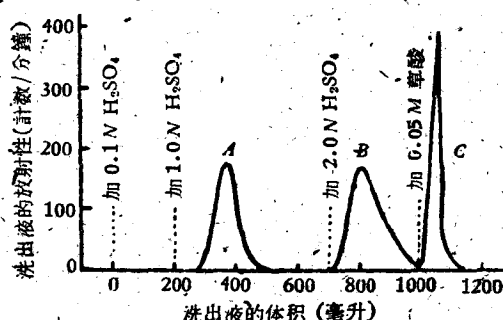


图2 用0.1, 1.0和2.0N H_2SO_4 冲洗负荷约15毫克的 ZrO_2

Lister 还曾就几种淋洗剂做了比较, 结果在硫酸, 盐酸, 硝酸, 高氯酸和草酸中, 以硫酸为最好。由淋洗曲线可知, 此法的最大优点在于锆钍的分离比较清楚。

英国的原子能研究中心^[72]曾采用这一方法进行更大规模的实验, 以生产几公斤的纯锆和若干钍。所用的树脂是 Zeo Karb-225。整套装置是由两个树脂柱组成, 硬质玻璃质“饱和”柱直径152.4毫米, 内装树脂13.3公斤; 主柱为有机玻璃质, 内盛干树脂21.3公斤。

图3就是此试验装置的图样, A为“饱和”柱, B为主柱, C_1 , C_2 为泵。操作时首先开动泵 C_1 , 使储存于原液罐中的硝酸锆(钍)的硝酸溶液自下而上地送入A柱, 液体的流速为每小时60升, 使A柱内的树脂处于浮动状态。自A柱上端流出的原液再返回原液罐中。此项循环操作继续30小时, 其中原液中60%的锆(钍)集中于树脂上。原液中残余的锆(钍)用氨水沉淀, 沉淀再溶于硝酸中供下次之用。

在进行上述操作的时间中, 同时用0.5M硫酸处理主柱。当原液在“饱和”柱中循环完毕后, 接着用2M硝酸, 之后用水洗涤。最后, 串联地通过副柱和主柱自上而下地通入0.5M硫酸, 流速为每小时8升。流出的溶液分别收集并进行沉淀。到洗出液中钍的含量达到允许限度时, 就向主柱通以1.5M H_2SO_4 , 使柱上残留的锆和