

核级锆铪溶剂萃取分离研究进展

刘 辉, 王化军, 许 文, 徐国栋, 刘 璐, 王俊莲

(北京科技大学土木与资源工程学院, 北京 100083)

摘 要: 核级锆铪的制备是核工业安全快速发展的重要保障, 锆铪深度分离是关键。锆铪分离的方法分为火法和湿法两大类。工业上获得核级锆铪的主要方法是溶剂萃取, 萃取分离体系主要有甲基异丁酮(MIBK)-硫氰化氢(HSCN)、磷酸三丁酯(TBP)-硝酸(HNO_3)和三辛基胺(TOA)-硫酸(H_2SO_4), 但都存在萃取效率低、萃取剂用量大、环境污染严重等不足。学者们一直致力于开发绿色高效的锆铪分离型新萃取体系, 如胺类萃取剂、中性膦类萃取剂、有机膦/磷酸类萃取剂、羟肟酸类萃取剂、协同萃取体系等。以优先萃取锆/铪为切入点, 从优先萃取体系和优先萃取铪体系两个方面阐述不同萃取体系萃取分离锆铪的机理、性能及优缺点, 为锆铪萃取分离提供新思路。

关键词: 锆; 铪; 核级; 溶剂萃取; 分离

中图法分类号: O652.62 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)04-0335-08

引用格式: 刘辉, 王化军, 许文, 等. 核级锆铪溶剂萃取分离研究进展[J]. 中国材料进展, 2023, 42(4): 335-342.

LIU H, WANG H J, XU W, *et al.* Research Progress in Solvent Extraction and Separation of Nuclear Grade Zirconium and Hafnium[J]. Materials China, 2023, 42(4): 335-342.

Research Progress in Solvent Extraction and Separation of Nuclear Grade Zirconium and Hafnium

LIU Hui, WANG Huajun, XU Wen, XU Guodong, LIU Lu, WANG Junlian

(School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The safety and rapid development of nuclear industry highly depends on the production of nuclear grade zirconium and hafnium products. The deep separation of zirconium and hafnium is the most important factor. The separation method of zirconium and hafnium is divided into two categories: fire method and wet method. Solvent extraction is the main method to obtain nuclear grade zirconium and hafnium products in industry. The commercialized zirconium and hafnium separation systems include MIBK-HSCN, TBP- HNO_3 and TOA- H_2SO_4 . However, they all have shortcomings such as low extraction efficiency, large amount of reagent consumption and serious environmental pollution. Researchers have always been devoting to more green and efficient new zirconium and hafnium separation systems, like amine-based extractants, neutral phosphine extractants, organic phosphine/phosphoric acid extractants, hydroxamic acid extractants, synergistic extraction systems, *etc.* In this paper, we summarized the extraction mechanisms, performance and advantages and disadvantages of various extraction systems from the point of preferential zirconium or hafnium extraction systems, and hope to provide a new mentality for solvent extraction and separation.

Key words: zirconium; hafnium; nuclear grade; solvent extraction; separation

1 前 言

自然界中, 铪锆共生。铪中往往含有 1%~3% (质量分数, 下同) 的铪, 铪铪以类质同象存在。铪的热中子截

面小($1.8 \times 10^{-25} \text{ cm}^2$), 在核工业中主要用于制作核反应堆中铪燃料元件的包壳材料。铪的热中子截面大($1.2 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$), 在核工业中主要用于制作原子核反应堆的控制棒^[1]。铪中铪含量小于 0.01% 被称作核级铪, 铪中铪含量小于 2% 时被称为核级铪^[2]。即使铪中含有微量的铪, 也会使铪的性能大打折扣。因此, 铪铪必须彻底分离才能应用于核工业中。然而铪铪属于同一族, 物理化学性质极为接近, 离子半径近乎一致, 导致铪铪分离非常困难。

随着我国核工业的不断发展, 对核级铪铪的需求量

收稿日期: 2021-05-12 修回日期: 2021-07-23

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51974026)

第一作者: 刘 辉, 男, 1997 年生, 硕士研究生

通讯作者: 王俊莲, 女, 1981 年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: wangjunlian306@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202105010

不断增长。但我国对锆铪分离的研究开始较晚, 锆铪分离技术与国外相比仍然很落后, 核级锆铪主要依赖于进口。要想打破这种国外垄断现状, 就必须加强对锆铪分离方法及工艺的研究。现在应用于锆铪分离的方法主要有湿法和火法两大类, 其中溶剂萃取法由于设备简单、易于实现规模化被广泛研究与应用, 已经应用于实际生产的有甲基异丁酮(MIBK)-硫氰化氢(HSCN)^[3]、磷酸三丁酯(TBP)-HNO₃^[4]和三辛基胺(TOA)-H₂SO₄^[5]。

已实现工业化的溶剂萃取法存在萃取效率低、萃取剂用量大、环境污染严重等缺点, 为提高萃取效率、减少萃取剂用量、降低环境污染, 学者们提出并合成了许多新型萃取剂及萃取体系。王俊莲等^[6]、李攀红等^[7]根据萃取剂的结构特征对它们进行总结, 李红喜等^[8]从有机含磷/磷萃取剂、有机含氮萃取剂和协同萃取体系出发, 总结萃取剂的萃取机理及优缺点。未曾有学者从优先萃取的角度对萃取剂进行总结分类, 本文主要从优先萃取锆和优先萃取铪两个方面对多种萃取剂进行了介绍, 阐述其萃取机理及优缺点。

2 优先萃锆体系

优先萃取是在萃取过程中, 萃取剂分子对其中一种金属离子的萃取能力远远高于另一种金属离子。锆在自然界中的含量远远大于铪, 目前大多数萃取体系优先萃取锆。根据萃取剂类型不同, 将它们分为胺类萃取剂、中性磷/磷类萃取剂、酸性磷/磷类萃取剂、羧酸类萃取剂及其他类型萃取剂。

2.1 胺类萃取剂

胺类萃取剂是一类以氮原子为萃取功能基的萃取剂的总称。该类萃取剂在 H₂SO₄ (0.5~3 mol/L) 体系和 HCl (>6 mol/L) 体系下萃取机理为阴离子交换, 形成的萃合物的结构分别为 (R₃NH)₂M(SO₄)₃ 和 (R₃NH)₂MCl₆, 其中 M 代表锆铪离子。

2.1.1 甲基三辛基氯化铵 (Aliquat 336)

在 HCl 体系下, Aliquat 336 在甲苯中通过阴离子交换机理优先萃取铪^[9]。Aliquat 336 在 HCl 浓度为 8 mol/L 时, 铪的萃取率达到 98%, 而锆的萃取率只有不到 30%。当 HCl 浓度为 11 mol/L, 锆和铪的萃取率均大于 80%。当萃取剂浓度在 0~25% 增大时, 锆的分配比从 0.25 大幅度上升至 3.25, 而铪的分配比几乎为 0, 说明铪几乎没有被萃取至有机相, 从而可以有效将锆铪分离。Westhuizen 等^[10]研究了 Aliquat 336 从氟化物和氯化物中萃取分离锆和铪的性能, 并通过加入 1-辛醇(3%)作为改质剂来解决乳化和第三相的问题。其中 Aliquat 336 在氟化物中无法萃取锆, 在氯化物中锆的最大萃取率可以达到

90%以上, 当 HCl 浓度为 9 mol/L 时, 锆铪分离系数为 7.2。

在 H₂SO₄ 体系下^[11], Aliquat 336 在单一锆铪体系中萃取时, 锆和铪的萃取率分别可以达到 80%和 70%以上, 当 H₂SO₄ 浓度从 0 增大到 4 mol/L 时, 锆和铪的萃取率从 84%和 76%均降低为 0; 而在锆铪混合溶液中, 锆和铪萃取率均可达到 80%, 当 H₂SO₄ 浓度在 0~8 mol/L 变化时, 锆和铪的萃取率先由 80%分别降低至 20%和 30%, 之后在 2~6 mol/L 时几乎保持不变, 当 H₂SO₄ 浓度大于 6 mol/L, 锆和铪的萃取率逐渐增大。

2.1.2 三辛基胺 (TOA/Alamine 300/N235)

我国在 19 世纪 70 年代开始对 N235-H₂SO₄ 体系在萃取分离锆铪方面进行了研究, 80 年代又对它进行了改进, 90 年代才将它成功应用于工业生产。该方法具有污染小、设备简单和投资费用低等优点, 但也存在萃取容量小、分离系数不高等缺点。

TOA 以离子缔合形式萃取锆铪, 锆和铪的萃取率随着烷基链长度的增加而增大^[12]。侯嵩寿等^[13]改进了 N235 萃取分离锆铪的工艺流程, 将 N235 浓度由 50%降低为 20%, 将添加剂由仲辛醇改为伯醇。改进的 N235-H₂SO₄ 流程技术先进, 产品纯度高, 质量稳定, 使萃取剂的用量大幅度减少, 锆萃取率达 94.7%, 萃取分相好, 设备产能大, 操作简单, 污染小。

2.1.3 三辛胺 (Alamine 308)

在 H₂SO₄ 体系下, 当 Alamine 308 浓度不变, 当 H₂SO₄ 浓度为 0~0.5 mol/L 时, 锆和铪的萃取率均随着 H₂SO₄ 浓度的增加而增大; 继续增大体系酸度至 H₂SO₄ 浓度为 3 mol/L, 锆铪萃取率持续降低。锆铪的最大萃取率分别可达到 65%和 15%(H₂SO₄ 浓度为 0.5 mol/L), 此时锆铪的分离系数为 12.4, 远远大于其他胺类萃取剂。低浓度的 Na₂CO₃ 可以反萃锆和铪, 锆和铪反萃率均在 90%以上^[14]。

在 HCl 体系下, HCl 浓度为 9 mol/L 时, 当 Alamine 308 浓度从 0.01 增加至 0.3 mol/L, 锆和铪的萃取率分别从 23.5%和 12.4%增大到 99.1%和 88.6%; 继续增加 Alamine 308 浓度至 1 mol/L 时, 锆和铪的萃取率分别下降至 98.2%和 71.3%。当 HCl 浓度为 8 mol/L、Alamine 308 浓度为 1 mol/L 时, 锆铪分离系数最大, 为 80.1^[15]。

2.1.4 三异辛胺 (TEHA)

TEHA 在 H₂SO₄ 和 HNO₃ 体系下对锆铪没有明显的萃取行为。在 HCl 体系下, 当 HCl 浓度小于 7 mol/L 时, TEHA 对锆铪无萃取行为; 当 HCl 浓度大于等于 7 mol/L 时, 锆和铪的萃取率迅速增大; 当 HCl 浓度等于 9 mol/L 时, 锆和铪的萃取率达到最大值, 分别为 98.3%和 67.3%。

锆和铪的萃取率随 TEHA 浓度变化趋势与 Alamine 308 类似。当 HCl 浓度为 8 mol/L, TEHA 浓度从 0.05 增大到 1 mol/L 时, 锆铪分离系数从 54.1 增大到 316.5^[16]。通过用 9 mol/L 的 HCl 溶液选择性洗涤有机相中负载的铪, 后用去离子水反萃锆, 基本上可以完全反萃。

2.1.5 Alamine 336

Alamine 336 是三辛胺和三正十三烷胺的混合物。在 HCl 体系下^[10], 当 HCl 浓度小于 7 mol/L, Alamine 336 对锆铪几乎没有萃取能力; 当 HCl 浓度大于 7 mol/L 时, 锆和铪的最佳萃取率分别可达到 98.5% 和 12.5%, 锆铪的最大分离系数为 91.7^[15]。稀 H₂SO₄ 可洗涤除去有机相中少量的铪, 从而实现锆铪深度分离。

在 H₂SO₄ 体系下, 当 H₂SO₄ 浓度为 0.1 mol/L 时, 锆的萃取率低于 60%, 铪的萃取率低于 40%。增加 H₂SO₄ 浓度至 3 mol/L 时, 锆和铪的萃取率均随酸度增加而降低。当 H₂SO₄ 浓度为 3 mol/L 时, 锆铪萃取率为 0^[14]。

胺类萃取剂均优先萃取铪, 萃取过程中传质大; 在 H₂SO₄ 体系中, 锆铪分离系数小, 分离性能差; 在 HCl 体系中, 萃取所需酸度大, 萃取剂消耗量大, 对设备的抗腐蚀性要求高。

2.2 中性膦/磷类萃取剂

中性膦/磷类萃取剂萃取 (TBP、TOPO、三烷基氧化膦 (Cyanex 923、Cyanex 925)) 锆铪的萃取机理为溶剂化机理。在 HNO₃ 和 HCl 体系下萃合物的结构分别为 MO(NO₃)₂·xL 和 MCl₄·xL, 其中 x 代表萃合物中萃取剂分子数量, L 代表萃取剂分子。

2.2.1 TBP

TBP-HNO₃-HCl 法已经在锆铪萃取领域实现了工业化应用, 锆铪分离系数可以达到 30~40, 但 TBP 会水解, 造成成分相困难; 同时也存在乳化、生产不能连续、设备腐蚀严重等缺点^[17]。

在 HNO₃ 体系下, HNO₃ 浓度小于 2 mol/L 时, TBP 对锆铪几乎不萃取, 锆和铪的萃取率几乎为 0; 增加酸度至 HNO₃ 浓度为 7 mol/L, 锆和铪的萃取率随酸度的增加而增大, 锆和铪的萃取率在 HNO₃ 浓度为 7 mol/L 最大, 分别为 48% 和 2%, 锆铪分离系数达到最大值 (30)^[18]。锆和铪的萃取率随 TBP 浓度增加而增大, 当 HNO₃ 浓度为 7 mol/L, TBP 浓度为 3 mol/L 时, 锆铪分离系数为 20^[19]。该体系下 (HNO₃ 浓度大于 3 mol/L), 经过 10 级逆流萃取、3 级逆流洗涤、3 级逆流反萃取可以得到纯度为 99.5% 的 ZrO₂ 产品。为了改善该工艺存在的缺点, Taghizadeh 等^[20] 提出了 TBP-Cyanex 923 协同萃取锆铪的新工艺, 使萃取所需酸度降低、萃取容量增大、金属萃取率更高。

2.2.2 TOPO/Cyanex 921

在 HCl 体系下, 锆和铪的萃取率随 HCl 浓度的升高而增加: 当 HCl 浓度从 0.5 增加到 4 mol/L, 锆和铪的萃取率分别从 16.3% 和 7.4% 增大至 99.3% 和 96.2%。当 HCl 浓度为 2.5 mol/L 时, 锆铪分离系数最大为 6.1^[21]。

TOPO-二(2-乙基己基)磷酸酯 (D2EHPA) 协同萃取体系可以显著增强对锆铪的萃取能力, 但锆铪分离效果不如单一的 TOPO 体系。TOPO-双(2,4,4-三甲戊基)膦酸 (Cyanex 272) 协同萃取体系^[22] 在 HCl 浓度为 1 mol/L 时, 与单一萃取剂 (TOPO) 相比, 锆和铪的萃取率分别从 55% 和 28% 增大至 87% 和 52%, 最大分离系数为 6.3; 进一步增大 HCl 浓度, 锆和铪的萃取率虽然增加, 但由于铪的萃取速率大于锆, 锆铪分离系数反而降低。与 TOPO-D2EHPA 相比, 此协同萃取工艺可以在较高萃取率的条件下得到更大的分离系数, 更有利于锆铪的分离。

2.2.3 Cyanex 923

Cyanex 923 是 4 种直链三烷基氧化膦的混合物, 主要成分是 R₃P(O)、R₂R'P(O)、RR'₂P(O) 和 R'₃P(O)。

在 HNO₃ 和 H₂SO₄ 体系下, Cyanex 923 均优先萃取铪。在 HNO₃ 体系下, Cyanex 923 萃取锆铪速率非常快, 仅需 5 min 就可以达到萃取平衡^[23]。最佳条件下, 铪的萃取率可以达到 87.6%, 分离系数为 21.4。

在 H₂SO₄ 体系下^[24], 铪的萃取率随着 H₂SO₄ 浓度和温度的增加而降低, 随 Cyanex 923 浓度的增加而增大。H₂SO₄ 浓度从 2 增加到 6 mol/L 时, 铪的萃取率从 65.36% 降低至 9.82%。当 Cyanex 923 浓度从 0.006 增加到 0.01 mol/L 时, 铪的萃取率由 4.67% 增大到 65%。

2.2.4 Cyanex 925

Cyanex 925 是带支链的三烷基氧化膦。Cyanex 925 相对于 MIBK 有较低的水溶性和较高的闪点, 不使用 HSCN, 不会产生有毒气体。Cyanex 925 在 HCl 和 HNO₃ 体系下, 均优先萃取铪。

在 HCl 体系下, 锆和铪的萃取率随 HCl 浓度增加而增大。HCl 浓度从 2.5 增大至 6 mol/L 时, 锆和铪的萃取率分别从 68.0% 和 53.4% 增大至 98.2% 和 96.3%。锆铪最大分离系数为 37 (HCl 浓度为 3.5 mol/L)^[25]。

在 HNO₃ 体系下, Cyanex 925 萃取速率非常快, 5 min 就可以达到萃取平衡^[23]。在最佳分离条件下 (HNO₃ 浓度为 2 mol/L), 分离系数为 40.7。该体系下, Cyanex 925 的萃取效率大于 Cyanex 921 和 Cyanex 923。

中性膦/磷类萃取剂均优先萃取铪, 与 TBP 相比, 其他 3 种萃取剂的萃取酸度低, 但也存在分离系数小、易产生第三相、成本高等缺点。协同萃取体系可以解决分离性能差的缺点, 但协同萃取体系中萃取剂比例在长

期生产中很难保持。

2.3 酸性磷/磷类萃取剂

酸性磷/磷类萃取剂是应用非常广泛的一种萃取剂,已产业化的产品有二(2-乙基己基)磷酸酯(P204/D2EHPA)、2-乙基己基磷酸(P507)和双(2,4,4-三甲基戊基)膦酸(Cyanex 272)。该类型萃取剂在 HCl 和 HNO_3 体系下均优先萃取锆,在 H_2SO_4 体系下优先萃取铪。

酸性磷/磷类萃取剂在 HCl (1~4 mol/L) 和 HNO_3 体系下萃取锆铪的机理为溶剂化机理,形成的配合物结构分别为 $\text{MCl}_x \cdot y(\text{HA})_2$ 和 $\text{MO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HA}$ 。

HCl 浓度小于 1 mol/L 时,对锆的萃取能力为 $\text{D2EHPA} > \text{PC88A} > \text{Cyanex 272}$; 增加水相酸度(HCl 浓度为 1~4 mol/L),对锆的萃取能力为 $\text{P204} > \text{P507} > \text{Cyanex 272}$ 。Cyanex 272 对锆铪的分离效果最好,分离系数为 8.7, P204 仅为 1.9, P507 为 4.6。酸性磷/磷类萃取剂与 5,8-二乙基-7-羟基-十二烷-6-肟(LIX 63)的协同萃取体系可以显著提高锆铪的分离系数。与单一萃取剂相比, P204-LIX 63、P507-LIX 63、Cyanex 272-LIX 63 协同萃取体系对锆铪的分离系数分别从 1.9、4.6 和 8.7 增大至 8.0、8.2 和 9.7^[26-28]。

在 HNO_3 体系下,酸性磷/磷类萃取剂对锆的萃取能力顺序为 $\text{P204} > \text{P507} > \text{Cyanex 272}$, 锆铪分离系数最大分别为 12.9、13.8 和 14.2。P507-TOPO 与 P507-LIX 63 协同萃取体系大大提高对锆铪的萃取率,与单一萃取剂相比,该协同萃取体系中锆的萃取率分别由 17% 和 83% 增至 69% 和 93%, P507-LIX 63 协同萃取体系对锆铪的最大分离系数为 46.4^[29]。

酸性磷/磷类萃取剂在 HCl 和 HNO_3 体系下优先萃取锆,锆铪分离系数小且萃取过程传质大。协同萃取体系可大大改善锆铪分离性能,但实际生产中的萃取剂比例很难保持。

2.4 羟肟酸类萃取剂

LIX 63 是世界上首个应用于湿法冶铜的商品羟肟酸萃取剂,在一定条件下对铜有相当高的选择性。但是在锆铪萃取分离方面应用不是很广泛,主要用于协同萃取。

在 HNO_3 体系下, LIX 63 在 HNO_3 浓度为 0.5~4 mol/L 时,锆铪萃取机理为溶剂化机理,萃合物的结构为 $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{LIX 63}$ 。锆和铪的萃取率随 HNO_3 浓度增加呈现先增大后减小的趋势, HNO_3 浓度为 2 mol/L 时是 LIX 63 萃取锆铪的最佳浓度; 锆和铪的萃取率随 LIX 63 浓度的增加而增大, LIX 63 浓度为 0.1 mol/L 时,锆和铪的萃取率最大,分别为 93% 和 27%。 HNO_3 浓度为 2 mol/L, LIX 63 浓度为 0.03 mol/L 时,铪的萃取率小于 10%,锆铪的分离系数可达到最大值 186.3^[30]。

在 HCl 体系下, LIX 63 优先萃取铪,但萃取能力不如 Cyanex 272,对锆和铪的萃取率很低,均不足 5%。当与 Cyanex 272 混合使用时,锆和铪的萃取率可以达到 90% 和 50% 以上,此时锆铪分离系数为 9.7^[27]。

羟肟酸类萃取剂在 HNO_3 体系下,锆铪的萃取能力和分离性能突出,但反萃困难; 在 HCl 体系下萃取能力较差。

2.5 其他类型萃取剂

2.5.1 BEAP

二(2-乙基己基)-1-(2-乙基己基氨基)膦酸丙酯(BEAP)是一种 α -氨基膦酸酯萃取剂,是根据中性膦萃取剂(Cextrant 230)萃取剂结构进行设计合成的新型同类型萃取剂。

BEAP 萃取锆和铪的机理为溶剂化机理,萃合物结构分别为 $\text{ZrO}(\text{HSO}_4)_2 \cdot 3\text{BEAP}$ 和 $\text{HfO}(\text{HSO}_4)_2 \cdot 2\text{BEAP}$ 。

BEAP 在 H_2SO_4 、HCl 和 HNO_3 体系下均优先萃取锆,且萃取率顺序为: $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HNO}_3 > \text{HCl}$ 。在 H_2SO_4 、HCl 和 HNO_3 体系中,锆的萃取率分别可以达到 90.7%、48.0% 和 68.9%,最大分离系数分别为 6.77、3.14 和 1.85。显而易见,在 H_2SO_4 体系下,锆铪的分离系数最大^[31]。

2.5.2 TODGA

N,N,N',N'-四辛基-3-氧戊二酰胺(TODGA)在 HNO_3 体系下优先萃取铪。 HNO_3 浓度为 0~8 mol/L 时,锆和铪的萃取率随着 HNO_3 浓度增加而增大。锆和铪的萃取率虽然可以达到 90% 以上,但分离效果与其他萃取体系相比没有优势,最大分离系数仅为 2.8^[32]。

BEAP 和 TODGA 均优先萃取铪,但锆铪分离系数小,分离性能差。

优先萃铪体系是目前萃取分离锆铪体系的主流,不同类型的萃取剂优缺点不同,具体优缺点总结见表 1。为解决优先萃铪体系存在的缺点,可以利用协同萃取等方法,优化萃取体系,进一步减少环境污染,提高萃取分离效率。

3 优先萃铪体系

铪含量仅为锆的 1%~3%,开发优先萃取铪的萃取体系有利于简化分离流程、减少萃取剂用量,是最有发展前景的研究方向。优先萃取铪比优先萃取锆对锆铪分离的效率更高。许多学者致力于研究优先萃取铪的萃取剂,且取得了很大成果。目前能够优先萃取铪的萃取剂主要有:酮类萃取剂(MIBK、二异丁基甲酮(DIBK))、酸性磷/磷类萃取剂(P204、P507、Cyanex 272、Cyanex 301、Cyanex 302)、羟肟酸类萃取剂(LIX 84-IC)。

3.1 酮类萃取剂

酮类萃取剂在 HSCN 体系下萃取锆铪的机理为溶剂化机理。

表 1 优先萃取剂优缺点

Table 1 Advantages and disadvantages of extractants for preferential extraction of zirconium

Classification	Name	Advantages	Disadvantages	Ref.
Amine-based extractants	Aliquat 336	Very easy to trip; high separation factor (high acidity)	High extraction acidity (HCl system); poor separation performance (H ₂ SO ₄ system)	[9-16]
	TOA	Low pollution; simple equipment; low investment cost	Small separation factor; low extraction capacity	
	Alamine 308	Good separation performance (HCl system)	High extraction acidity (HCl system)	
	TEHA	Good separation performance (HCl system)	High extraction acidity (HCl system); poor separation performance (H ₂ SO ₄ system)	
	Alamine 336	Good separation performance (HCl system); low acidity of stripping	Emulsification during extraction; high extraction acidity (HCl system)	
Neutral phosphine/phosphorus extractants	TBP	Good separation performance	Emulsification during extraction; serious equipment corrosion	[17-25]
	TOPO	Low extraction acidity	Poor separation performance	
	Cyanex 923	Low extraction acidity	Easy formation of the third phase	
	Cyanex 925	Low extraction acidity; good separation performance	Expensive	
Acidic phosphine/phosphorus extractants	P204	Cheap	High stripping acidity; small separation factor	[26-29]
	P507	Cheap	Small separation factor	
	Cyanex 272	Large separation factor (HNO ₃ system)	Expensive	
Hydroxamic acid extractants	LIX 63	Good separation performance	Weak extraction ability; hard to strip	[27, 30]
Other types of extractants	BEAP	Low extraction acidity; large extraction capacity	Poor separation performance; hard to strip	[31, 32]
	TODGA	Easy to synthesis	Poor separation performance	

3.1.1 MIBK

MIBK 为饱和脂肪一元酮，是一种中性含氧类萃取剂，以络合机理萃取锆铪。MIBK 法主要利用 Zr^{4+} 和 Hf^{4+} 与 SCN^- 络合能力的差异而实现优先萃取铪，将锆留在水相，从而实现锆和铪的分离。MIBK 法锆铪分离效果好、技术成熟、可规模化生产、实现硫氰酸盐可回收再利用；但 MIBK 溶解度大、HSCN 易挥发、配合物不稳定易分解出硫化氢有毒气体^[33]。

罗方承等^[34]开发了 MIBK+A (有机试剂) 双溶剂体系萃取分离锆铪工艺，可以减缓硫氰酸分解，减少对环境的污染。该方法可获得纯度大于 98% 的 HfO_2 。在料液中加入 $(NH_4)_2SO_4$ ，可显著提高锆铪的分离效率，锆铪分离系数可达 14^[35]。

3.1.2 DIBK

针对 MIBK 水溶性大、闪点低等缺点，徐志高等^[36]研究了 DIBK-HSCN 萃取分离锆铪新体系。DIBK 与 MIBK

在结构上非常相似，都属于中性含氧类萃取剂，两者具有相似的萃取性能和相近的萃取机理，分子结构上的不同导致性能上有些许差异，主要表现在闪点和水中溶解度上。

徐志高等^[37]以 DIBK 为萃取剂，以 P204 或 TBP 作改质剂，考察了影响萃取分离锆铪效果的因素。单纯 DIBK-HSCN 体系对铪的萃取率为 21.56%，远小于 MIBK-HSCN 体系的 80%。DIBK-HSCN 体系对锆铪的分离系数仅为 1.23，改质剂的加入能显著增加铪的萃取率和锆铪的分离系数。加入 TBP 为改质剂，锆铪的分离系数可达到 9.3，铪的萃取率达到 55%；加入 P204 为改质剂，锆铪的分离系数为 9，铪的萃取率可达到 77%^[38]；加入 TOPO 时，锆铪的最佳分离系数达到 33.45，TOPO 的加入对萃取分离锆铪具有协同作用^[39]。张文杰^[40]研究了 DIBK-Cyanex 923 体系萃取分离锆铪的性能， HNO_3 浓度为 2.97 mol/L 时，铪的萃取率和锆铪分离系数分别达到 87.1% 和 37.1。

酮类萃取剂在 HSCN 体系下优先萃取铪，且在萃取过程中传质小，但在萃取过程中会产生高浓度含氨氮、SCN⁻的废水，工作环境差，环境污染严重。

3.2 酸性磷/磷类萃取剂

酸性磷/磷类萃取剂主要包括有机磷/磷类萃取剂和硫代磷酸类萃取剂。有机磷/磷酸类萃取剂在 H₂SO₄ 体系下的萃取机理为阳离子交换机理，形成的萃合物的结构为 $M(OH)_2L_2$ (L 为萃取剂分子)；硫代磷酸类萃取剂在 HCl 体系下萃取锆铪的机理为阳离子交换机理，形成萃合物的结构为 MOA_2 。

3.2.1 有机磷/磷酸类萃取剂

在 H₂SO₄ 体系下，P204、P507 和 Cyanex 272 均优先萃取铪。萃取分离锆铪机理为阳离子交换机理^[41-43]。当 H₂SO₄ 浓度为 0.5~6 mol/L 时，萃取能力 P204>Cyanex 272，且锆和铪的萃取率随着 H₂SO₄ 浓度的增大而减小。相同条件下，P204 和 Cyanex 272 对铪的最大萃取率分别为 84.7% 和 22.5%，最大分离系数分别为 12.9 和 9.6。P507 对锆铪的萃取率最大为 90% 和 45%，锆铪分离系数随着 H₂SO₄ 浓度的增加而增大，最大分离系数为 15^[44]。

3.2.2 硫代磷酸类萃取剂 (Cyanex301/Cyanex 302)

Cyanex 301 和 Cyanex 302 属于硫代磷酸类萃取剂，可以在低 pH 下萃取分离很多金属。

在 HCl 体系下，当 HCl 浓度小于 0.1 mol/L 时，Cyanex

301 和 Cyanex 302 均优先萃取铪，萃取机理属于阳离子交换，对铪的萃取能力 Cyanex 302>Cyanex 301^[45-47]。随 HCl 浓度的增加，Cyanex 301 和 Cyanex302 对锆和铪的萃取率均降低，HCl 浓度为 0.5 mol/L 时，铪的萃取率几乎为 0；分离系数随萃取剂浓度的升高而降低，Cyanex 301 萃取分离锆铪的最大分离系数为 7.0。

硫代磷酸类萃取剂 Cyanex 301 和 Cyanex 302 萃取分离锆铪的性能远不及有机磷/磷酸类萃取剂，主要是因为该萃取剂的配位原子 S 属于软配体，而锆铪离子属于硬离子，理论上这类萃取剂不适于锆铪分离。

3.3 羟肟酸类萃取剂

羟肟酸类萃取剂 (LIX 84-IC) 在 HCl 体系下优先萃取铪^[48]。HCl 浓度小于 1 mol/L 时，萃取锆铪为阳离子交换机理，萃合物的结构为 MOL_2 ；HCl 浓大于 1 mol/L 时，萃取机理为溶剂化机理。HCl 浓度为 0~1 mol/L 时，LIX84-IC 对锆和铪的萃取率随 HCl 浓度增加而降低，HCl 浓度为 1.0 mol/L 时，锆和铪的萃取率均降低为 0。

该类萃取剂对锆铪的萃取能力较弱，萃取容量小，反萃较为困难。

优先萃取铪的各种萃取剂在锆铪分离方面有着很多优势，但现在对于优先萃取铪的体系研究不足，存在很多缺点，具体优缺点总结见表 2。

表 2 优先萃取铪萃取剂优缺点

Table 2 Advantages and disadvantages of extractants for preferential extraction of hafnium

Classification	Name	Advantages	Disadvantages	Ref.
Ketones extractants	MIBK	Good separation effect; mature technology	Large solubility in water; serious pollution	[33-40]
	DIBK	Higher flash point and boiling point than MIBK; lower solubility in water	Poor separation performance	
Acidic phosphine/ phosphorus extractants	Organic phosphine/ phosphorus acid extractants (P204/P507/Cyanex 272)	Cheap	Small separation factor; high stripping acidity (P204); weak extraction ability (Cyanex 272)	[41-44]
	Thiosubstituted phosphinic acids extractants (Cyanex 301/Cyanex 302)	Low extraction acidity	High stripping acidity; poor operation environment due to the great smell	[45-47]
Hydroxamic acid extractants	LIX84-IC	—	Weak extraction ability; small extraction capacity; hard to strip	[48]

4 结 语

锆铪分离是获得核级锆铪的主要方式，目前已经工业化的锆铪分离工艺不能满足我国对于核级锆铪日益增长的需求，同时存在成本高昂和环境污染等问题，因此众多学者一直致力于锆铪分离新工艺的研究。本文对锆

铪萃取分离的萃取剂和萃取体系进行综述，并得出以下结论：

(1) 优先萃取含量少的铪可以大幅度降低成本，减少环境污染。目前优先萃取铪的萃取剂主要有酮类萃取剂 (MIBK、DIBK)、有机磷/磷酸类萃取剂 (P204、P507、Cyanex 272)、硫代磷酸类萃取剂 (Cyanex 301、Cyanex

302)和羧酸类萃取剂(LIX 84-IC)。酮类萃取剂污染严重、分离效果差;硫代膦酸类萃取剂由于S是软配体,理论上不适用于锆铪的分离;羧酸类萃取剂萃取容量小、反萃困难。

(2)优先萃取铪的萃取剂中,有机膦/磷酸类萃取剂较为优越。与酮类萃取剂相比,有机膦/磷酸类萃取剂对环境污染小,且锆铪分离性能好,是优先萃取铪体系中最具前景的研究方向。应继续开发新型有机膦/磷酸类萃取剂或优化萃取条件,提高锆铪的萃取能力及分离性能,为我国核工业的快速发展提供保障。

(3)在 H_2SO_4 体系下,锆铪离子的存在形式非常复杂。不同硫酸浓度下,有机膦/磷酸类萃取剂萃取分离锆铪的机理尚不明确。应继续深入研究锆铪萃取机理及萃取动力学和热力学,为开发出性能更加优良的萃取剂打下基础。研究有机膦/磷酸类萃取剂萃取锆铪的机理,得到锆铪分离效果好、污染小的萃取剂及萃取体系,对于改善现存萃取剂萃取分离锆铪的不足有重要意义。

参考文献 References

- [1] 熊炳昆. 锆铪及其化合物应用[M]. 北京:冶金工业出版社, 2002.
XIONG B K. Zirconium and Hafnium and Its Compound Applications [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002.
- [2] 熊炳昆. 锆铪冶金[M]. 北京:冶金工业出版社, 2002.
XIONG B K. Zirconium and Hafnium Metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002.
- [3] 张力. 稀有金属快报[J], 2007, 26(1): 115-118.
ZHANG L. Rare Metals Express[J], 2007, 26(1): 115-118.
- [4] 柴延全, 郑仕鸿, 赵卓. 有色金属工程[J], 2017, 7(2): 30-34.
CHAI Y Q, ZHENG S H, ZHAO Z. Non-Ferrous Metal Engineering [J], 2017, 7(2): 30-34.
- [5] 汪家鼎, 陈家镛. 溶剂萃取手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2001.
WANG J D, CHEN J Y. Solvent Extraction Handbook[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [6] 王俊莲, 付家帅, 许文, 等. 稀有金属[J], 2020, 44(6): 658-667.
WANG J L, FU J S, XU W, *et al.* Chinese Journal of Rare Metals [J], 2020, 44(6): 658-667.
- [7] 李攀红, 徐志高, 池汝安, 等. 稀有金属[J], 2016, 40(5): 499-508.
LI P H, XU Z G, CHI R A, *et al.* Chinese Journal of Rare Metals [J], 2016, 40(5): 499-508.
- [8] 李红喜, 杨卉, 温慧霞, 等. 稀有金属[J], 2019, 38(6): 1907001.
LI H X, YANG H, WEN H X, *et al.* Chinese Journal of Rare Metals [J], 2019, 38(6): 1907001.
- [9] PORIEL L, FAVRE-RÉGUILLON A, PELLET-ROSTAING S, *et al.* Separation Science and Technology[J], 2006, 41(9): 1927-1940.
- [10] van der WESTHVIZEN D, LACHMANN G, KRIEG H. South African Journal of Chemical Engineering[J], 2016, 20(2): 31-55.
- [11] CONRADIE E W, van der W D, KRIEG H, *et al.* Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy[J], 2016, 116(10): 915-920.
- [12] TAICHI S, HIROSHI W. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry [J], 1974, 36(11): 251-261.
- [13] 侯嵩寿, 尤曙彤, 冯松, 等. 稀有金属[J], 1991(6): 405-410.
HOU S S, YOU S T, FENG S, *et al.* Chinese Journal of Rare Metals [J], 1991(6): 405-410.
- [14] WANG L Y, LEE M S. Separation and Purification Technology[J], 2015, 142: 83-89.
- [15] BANDA R, LEE H Y, LEE M S. Industrial & Engineering Chemistry Research[J], 2012, 51(28): 9652-9660.
- [16] BANDA R, LEE H Y, LEE M S. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry[J], 2013, 295(2): 1527-1543.
- [17] 徐志高, 吴延科, 张建东, 等. 稀有金属[J], 2010, 34(3): 444-454.
XU Z G, WU Y K, ZHANG J D, *et al.* Chinese Journal of Rare Metals [J], 2010, 34(3): 444-454.
- [18] 李大炳, 赵凤岐, 支梅峰, 等. 湿法冶金[J], 2016, 35(6): 507-512.
LI D B, ZHAO F Q, ZHI M F, *et al.* Hydrometallurgy[J], 2016, 35(6): 507-512.
- [19] AMARAL J C B S, SOUZA A L, MORAIS C A. Chemical Engineering Communications[J], 2019, 207(1): 1-11.
- [20] TAGHIZADEH M, GHANADI M, ZOLFONOUN E. Journal of Nuclear Materials[J], 2011, 412(3): 334-337.
- [21] BANDA R, LEE H Y, LEE M S. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry[J], 2013, 298(1): 259-264.
- [22] WANG L Y, LEE H Y, LEE M S. Materials Transactions[J], 2013, 54(8): 1460-1466.
- [23] NAYL A A, EI-NADI Y A, DAOUD J A. Separation Science and Technology[J], 2009, 44(12): 2956-2970.
- [24] SWAIN J, SAHOO A, JENA S, *et al.* International Journal of Applied Chemistry[J], 2019, 6(1): 37-42.
- [25] SILVA D A, AMMOURI E EI, DISTIN P A. Canadian Metallurgical Quarterly[J], 2000, 39(1): 37-42.
- [26] REDDY B R, KUMAR J R, REDDY A V, *et al.* Hydrometallurgy [J], 2004, 72(3/4): 303-307.
- [27] WANG L Y, LEE H Y, LEE M S. Chemical Engineering Communications[J], 2015, 202(10): 1289-1295.
- [28] TAO Y, GUO X S, YUAN Q, *et al.* Nuclear Science and Techniques [J], 2019, 30(2): 53-59.
- [29] WANG L Y, LEE H Y, LEE M S. Metals and Materials International [J], 2015, 21(1): 166-172.
- [30] WANG L Y, LEE M S. Hydrometallurgy[J], 2014, 150: 153-160.
- [31] 陈社. 含磷萃取剂的合成及其在锆铪萃取分离中的应用研究[D]. 青岛: 山东大学, 2017.

- CHEN S. Syntheses of Novel P-containing Extractants and the Application in the Extraction and Separation of Zirconium and Hafnium[D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2017.
- [32] SALEH A S. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry[J], 2012, 292(3): 1109-1114.
- [33] 林振汉. 稀有金属快报[J], 2007(1): 93-96.
LIN Z H. Rare Metals Express Letters[J], 2007(1): 93-96.
- [34] 罗方承, 陈忠锡, 孙小龙, 等. 稀有金属快报[J], 2007(1): 89-92.
LUO F C, CHEN Z X, SUN X L, *et al.* Rare Metals Express Letters [J], 2007(1): 89-92.
- [35] 吕标起, 徐志高, 张力, 等. 稀有金属[J], 2008, 32(6): 754-757.
LV B Q, XU Z G, ZHANG L, *et al.* Chinese Journal of Rare Metals [J], 2008, 32(6): 754-757.
- [36] 徐志高, 王力军, 池汝安, 等. 有色金属(冶炼部分)[J], 2012(3): 35-38.
XU Z G, WANG L J, CHI R A, *et al.* Non-ferrous Metals (Smelting Part)[J], 2012(3): 35-38.
- [37] 徐志高, 王力军, 吴延科, 等. 中国有色金属学报[J], 2012, 22(8): 2374-2381.
XU Z G, WANG L J, WU Y K, *et al.* Chinese Journal of Nonferrous Metals[J], 2012, 22(8): 2374-2381.
- [38] 徐志高, 王力军, 吴延科, 等. 中国有色金属学报[J], 2013, 23(7): 2061-2068.
XU Z G, WANG L J, WU Y K, *et al.* Chinese Journal of Nonferrous Metals[J], 2013, 23(7): 2061-2068.
- [39] 张文杰, 吴明, 徐志高, 等. 有色金属(冶炼部分)[J], 2018(5): 41-45.
ZHANG W J, WU M, XU Z G, *et al.* Non-ferrous Metals (Smelting Part)[J], 2018(5): 41-45.
- [40] 张文杰. DIBK-Cyanex923 体系萃取分离锆铪工艺和机理的研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2018.
ZHANG W J. Researches on Process and Mechanism of Zr and Hf Extraction and Separation by DIBK-Cyanex923 Extraction System[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2018.
- [41] MIN S H, LEE M S. Journal of the Korean Society of Metal Materials [J], 2014, 53(1): 51-58.
- [42] LEE M S, BANDA R, MIN S H. Hydrometallurgy[J], 2015, 152: 84-90.
- [43] BANDA R, MIN S H, LEE M S. Journal of Chemical Technology and Biotechnology[J], 2014, 89(11): 1712-1719.
- [44] WANG L Y, LEE M S. Separation Science and Technology[J], 2016, 51(5): 759-766.
- [45] SABERYAN K, MEYSAMI A H, RASHCHI F, *et al.* Chinese Journal of Chemistry[J], 2008, 26: 2067-2072.
- [46] REDDY B R, KUMAR J R, RAJA K P, *et al.* Minerals Engineering [J], 2004, 17(7): 939-942.
- [47] KUMAR J R, REDDY B R, REDDY K J, *et al.* Separation Science and Technology[J], 2007, 42(4): 865-877.
- [48] REDDY B R, KUMAR J R. Separation and Purification Technology [J], 2005, 42(2): 169-174.

(编辑 费蒙飞)