



بررسی جذب و جداسازی ناپیوسته هافنیم از زیرکونیم با استفاده از رزین‌های تبادل یونی

میثم نعمتی ملک‌آبادی^۱، سعید زندوکیلی^۱، سعید علمدار میلانی^۲، علی یداللهی^{۲*}

۱. گروه مهندسی معدن، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان، صندوق پستی ۷۷۱۸۸۹۷۱۱۱، رفسنجان- ایران

۲. پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی ۱۱۳۶۵۳۴۸۶، تهران - ایران

چکیده

در این پژوهش جذب و جداسازی یون‌های زیرکونیم و هافنیم از محیط هیدروکلریک اسید با استفاده از رزین Amberlit CG- 400 در سیستم ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور ابتدا اثر غلظت هیدروکلریک اسید در محلول خوراک بر فرآیند جذب و جداسازی زیرکونیم و هافنیم مطالعه شد. نتیجه بررسی‌ها نشان داد که بیشترین میزان جداسازی هافنیم از زیرکونیم ($\alpha=9$) در غلظت ۱۰ مول بر لیتر هیدروکلریک اسید قابل دستیابی است. همچنین با افزایش غلظت اولیه یون‌های زیرکونیم و هافنیم در محلول، درصد جذب این عناصر کاهش یافته ولی میزان جذب آن‌ها به ازای واحد وزن جاذب افزایش یافت. سه مدل همدمای لانگمویر، فرنرندلیچ و تمکین برای توصیف داده‌های تعادلی بکار گرفته شد. نتایج نشان‌دهنده تطابق داده‌های تجربی زیرکونیم ($R^2=0/969$) و هافنیم ($R^2=0/993$) با ایزوترم لانگمویر بود. این امر به مفهوم توزیع یکنواخت یون‌های فلزی استخراج شده روی سطح دانه‌های رزین و همچنین تشکیل پوشش تک لایه یون‌ها روی سطح رزین است. بیشینه ظرفیت جذب برای عناصر زیرکونیم و هافنیم به ترتیب برابر با ۴۲/۱۹ و ۰/۳۴ میلی‌گرم بر گرم بدست آمد.

کلیدواژه‌ها: زیرکونیم، هافنیم، جداسازی، رزین تبادل یونی.

Investigating the batch wise adsorption and separation of hafnium from zirconium by using ion exchange resins

Meysam Nemati Malekabadi¹, Saeid Zandevakili¹, Saeid Alamdar Milani², Ali Yadollahi^{2*}

1. Department of mining Engineering, Faculty of Technical and Engineering, Vali-e-Asr University of Rafsanjan, P.O.BOX: 7718897111, Rafsanjan, Iran.

2. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, P.O.BOX: 113653486, Tehran, Iran.

Abstrac:

In this study, the adsorption and Separation of Zirconium (Zr) and Hafnium (Hf) ions from hydrochloric acid media was investigated using Amberlite CG- 400 resin in the batch system. For this purpose firstly the effect of hydrochloric acid concentration in the feed solution on the adsorption and separation of Zr and Hf were investigated. The results showed that the maximum Zr/Hf separation factor at 10M hydrochloric acid is equal to 9. Also, increasing the initial concentration of Zr and Hf ions in solution, results in adsorption percentage decrement, but the adsorption per unit weight of adsorbent were increased. Three isotherm models of Langmuir, Freundlich, and Tamkin were applied to describe the equilibrium data. The results showed the agreement of the experimental data of Zr ($R^2=0.969$) and Hf ($R^2=0.993$) with Langmuir isotherm. The maximum adsorption capacity for Zr and Hf was 42.19 and 0.34 mg.g⁻¹, respectively.

Keywords: Zirconium, Hafnium, Separation, Ion exchange resin.

Email: aliyadolahi09@gmail.com

۱. مقدمه

عناصر زیرکونیم و هافنیم در طبیعت همواره در کنار یکدیگر حضور دارند. با توجه به کاربردهای مختلف این عناصر در صنایع خصوصاً در صنعت هسته‌ای جداسازی این دو عنصر از یکدیگر ضرورت دارد [۱]. یکی از روش‌های رایج جداسازی این عناصر استفاده از تکنیک تبادل یونی می‌باشد. تاکنون مطالعات مختلفی در خصوص استفاده از رزین‌های تبادل یونی جهت جداسازی هافنیم از زیرکونیم انجام گرفته است. کلانتری و همکارانش (۱۳۹۴) به جداسازی عناصر زیرکونیم و هافنیم از محلول لیچینگ حاصل از انحلال سنگ معدن به روش کروماتوگرافی پرداختند. مطالعات آنها نشان داد که با بهره‌گیری از روش تبادل یون به کمک رزین کاتیونی Dowex 50wx8 می‌توان زیرکونیم را در حجم انبوه، به صورت نیمه پیوسته در بسترهای کروماتوگرافیک با طول بلند و قطر کم خالص‌سازی نموده و همچنین می‌توان هافنیم را به صورت ناپیوسته پس از عاری شدن ستون از زیرکونیم، به صورت خالص از ستون خارج نمود [۲]. فلیپه و همکاران (۲۰۱۳) نیز با استفاده از روش تبادل یون به وسیله رزین‌های Dowex 50wx4، Dowex 50wx8، Amberlite IR-120 و Marathon C جداسازی یون‌های زیرکونیم و هافنیم از محیط نیتریک اسید را مورد بررسی قرار دادند [۳]. حاصل کار آنها نشان داد که ظرفیت جذب زیرکونیم و هافنیم توسط رزین‌های مورد بررسی بالا بوده ولی امکان جداسازی این عناصر در غلظت ۱ مول بر لیتر نیتریک اسید وجود ندارد. این محققان (۲۰۱۸) همچنین جداسازی زیرکونیم و هافنیم توسط رزین تبادل کاتیونی (Marathon-c) درون ستون را مورد بررسی قرار دادند [۴]. دیلونز و همکارانش (۲۰۰۹) جداسازی زیرکونیم از هافنیم از محیط هیدروکلریک اسید توسط رزین‌های تبادل یونی Dowex 1X8 و Reillex HPQ را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج بررسی آنها نشان داد که رزین‌های تبادل یونی می‌توانند تا حد مطلوبی به جدایش زیرکونیم از هافنیم کمک کنند. از بین دو رزین مورد مطالعه، رزین Reillex HPQ نتایج مطلوب‌تری را در جدایش زیرکونیم از هافنیم به همراه داشت [۵]. ژو و همکارانش (۲۰۱۰) جداسازی زیرکونیم و هافنیم توسط رزین تبادل یون MIBK در سیستم $\text{NH}_4\text{SCN-HCl}$ را مورد بررسی قرار دادند. نتایج مطالعه آنها نشان‌دهنده جداسازی مطلوب زیرکونیم از هافنیم با فاکتور جداسازی در بازه ۲۵-۳۰ بود [۶].

در این پژوهش عملکرد رزین Amberlite CG-400 در جذب و جداسازی یون‌های زیرکونیم و هافنیم از محیط هیدروکلریک اسید در یک سیستم ناپیوسته مورد ارزیابی قرار گرفت. برای این منظور تاثیر غلظت هیدروکلریک اسید در محلول خوراک بر فرآیند جذب و جداسازی زیرکونیم و هافنیم مورد بررسی قرار گرفت. همچنین سه مدل ایزوترم لانگمویر، فرنلیدچ و تمکین برای توصیف داده‌های تعادلی بکار گرفته شد.

۲. روش کار

در این پژوهش رزین Amberlite CG-400 با ابعاد مش ۲۰۰ تا ۴۰۰ محصول شرکت فلوکا بکار برده شد. همچنین از کلرید زیرکونیم (IV) با فرمول شیمیایی (ZrCl_4) با خلوص ۹۸ درصد (حاوی ۲٪ هافنیم) محصول شرکت سیگما الدریج، برای تهیه محلول زیرکونیم و هافنیم استفاده شد. هیدروکلریک اسید (HCl) با دانسته ۱/۱۹ گرم بر سانتی متر مکعب و با درصد خلوص ۳۷ درصد محصول شرکت مرک برای تنظیم اسیدیته محلول خوراک استفاده شد. سایر مواد شیمیایی مصرفی همگی با خلوص تجزیه‌ای و محصول شرکت مرک بود.

به منظور پیش آماده‌سازی رزین‌ها وزن مشخصی از رزین ابتدا به مدت ۳ ساعت در دمای محیط در ۲۰۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر قرارداد شده. پس از جدا کردن رزین‌ها از آب رزین‌ها چند بار دیگر توسط آب دوبار تقطیر شسته شد. در پایان کار رزین‌ها در دمای محیط خشک شده و برای استفاده‌های بعدی در داخل یک ظرف تمیز نگه داری شد.

برای انجام آزمایش‌های جذب، ابتدا ۲۰ میلی لیتر محلول حاوی غلظت مشخص یون‌های زیرکونیم و هافنیم و با اسیدیته معین درون ارلن شیشه‌ای به حجم ۵۰ میلی لیتر ریخته شد سپس یک گرم از رزین آماده‌سازی شده به آن اضافه شد و پس از محکم کردن درب ارلن‌ها، همگی به مدت ۳ ساعت توسط یک شیکر با سرعت ۲۰۰ rpm در دمای محیط همزده شدند. سپس رزین‌ها با استفاده از کاغذ صافی از محلول جدا گردید و غلظت تعادلی یون‌های زیرکونیم و هافنیم در محلول با استفاده از دستگاه پلاسما جفت شده القایی با طیف سنسج نشر اتمی (ICP-AES) اندازه‌گیری شد. ظرفیت جذب زیرکونیم و هافنیم به ازای واحد جرم رزین ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد [۳].

$$q_e = \frac{c_i - c_f}{M} \times V \quad (1)$$

مقادیر ضریب توزیع (D)، درصد جذب (E) و فاکتور جداسازی (α) نیز مطابق با روابط (۲) تا (۴) محاسبه شدند.

$$D = \frac{C_i - C_f}{C_f} \times \frac{V}{M} \quad (2)$$

$$E = \frac{C_i - C_f}{C_f} \times 100 \quad (3)$$

$$\alpha(\text{Zr/Hf}) = \frac{D_{\text{Zr}}}{D_{\text{Hf}}} \quad (4)$$

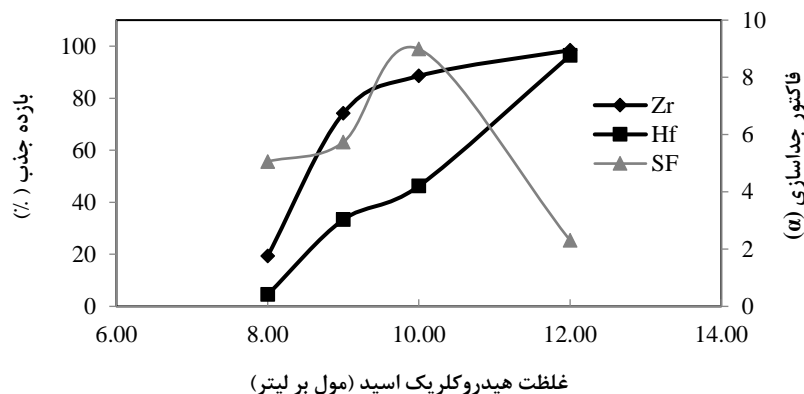
در این روابط C_i و C_f به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی یون‌های فلزی برحسب $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ، V حجم محلول برحسب L و M جرم جاذب خشک برحسب g است.

۳. یافته‌ها

۱.۳ بررسی تاثیر غلظت هیدروکلریک اسید بر جداسازی زیرکونیم و هافنیم

اسیدیته محلول خوراک یکی از مهم‌ترین پارامترهای موثر بر فرآیند جداسازی عناصر زیرکونیم و هافنیم است. برای همین منظور تاثیر غلظت هیدروکلریک اسید در محدوده ۸ تا ۱۲ مول بر لیتر بر ظرفیت جذب و میزان جداسازی عناصر زیرکونیم و هافنیم مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن در شکل (۱) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود میزان جذب عناصر زیرکونیم و هافنیم با افزایش غلظت هیدروکلریک اسید افزایش یافته و در غلظت ۱۲ مول بر لیتر اسید به بیشینه مقدار خود می‌رسد. دلیل این امر افزایش تمایل یون‌های زیرکونیم و هافنیم به تشکیل کمپلکس‌های آنیونی در غلظت‌های بالاتر اسید بوده که شرایط جهت جذب آنها بر روی سطح رزین Amberlite CG-400 فراهم می‌کند.

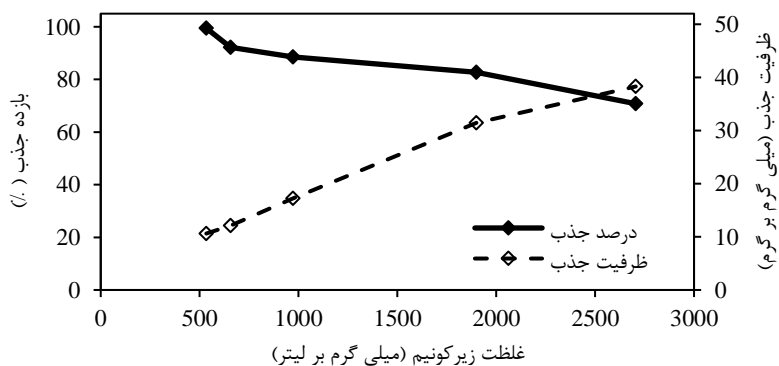
بررسی فاکتور جداسازی زیرکونیم نسبت به هافنیم نشان می‌دهد که بیشترین فاکتور جداسازی ($\alpha=9$) در غلظت ۱۰ مول بر لیتر اسید رخ می‌دهد. بنابراین در مطالعات بعدی غلظت اسید بهینه ۱۰ مول بر لیتر در نظر گرفته شد.



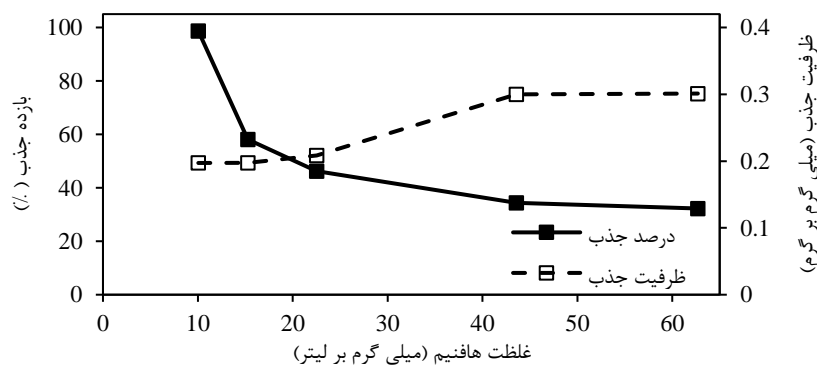
شکل (۱): تاثیر غلظت هیdroکلریک اسید بر میزان جذب و جداسازی زیرکونیم و هافنیم توسط رزین Amberlite CG-400 (مقدار رزین ۱ g، زمان تماس ۳ ساعت، دما ۲۵ °C، غلظت اولیه یون‌های فلزی $[Zr]=1000 \text{ mg.L}^{-1}$ و $[Hf]=20 \text{ mg.L}^{-1}$)

۲.۳ بررسی اثر غلظت اولیه یون‌های فلزی زیرکونیم و هافنیم بر میزان جذب

اثر غلظت اولیه یون‌های زیرکونیم در محلول خوراک در محدوده ۵۰۰ تا ۳۰۰۰ میلی‌گرم بر گرم غلظت اولیه یون‌های هافنیم در محلول خوراک در محدوده ۱۰ تا ۶۰ میلی‌گرم بر گرم بر میزان جذب و ظرفیت جذب این عناصر توسط رزین Amberlite CG-400 مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مربوط به تغییرات غلظت اولیه زیرکونیم و هافنیم به ترتیب در شکل‌های (۲) و (۳) نمایش داده شده است.



شکل (۲): تاثیر غلظت اولیه زیرکونیم بر میزان جذب و ظرفیت جذب زیرکونیم توسط رزین Amberlite CG-400 (مقدار رزین ۱ g، زمان تماس ۳ ساعت، دما ۲۵ °C، غلظت هیdroکلریک اسید ۱۰ مول بر لیتر)



شکل (۳): تاثیر غلظت اولیه هافنیم بر میزان جذب و ظرفیت جذب هافنیم توسط رزین Amberlite CG-400 (مقدار رزین ۱ g، زمان تماس ۳ ساعت، دما ۲۵ °C، غلظت هیdroکلریک اسید ۱۰ مول بر لیتر)

همانطور که در شکل‌های (۲) و (۳) مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت اولیه یون‌های زیرکونیم و هافنیم در محلول، بازده جذب این عناصر کاهش یافته ولی میزان جذب آن‌ها به ازای واحد وزن جاذب افزایش می‌یابد. انتظار می‌رود با افزایش غلظت یون‌های جذب‌شونده، مقدار ظرفیت جذب افزایش یافته و در نهایت به یک مقدار ثابت برسد که این امر نشان‌دهنده اشباع شدن سایت‌های رزین از گونه جذب‌شونده است. افزایش کند مقدار جذب در غلظت‌های بالاتر به علت کاهش سایت‌های جذب در دسترس و کاهش تحرک یون‌ها در محلول‌های غلیظ در مقایسه با محلول‌های رقیق است [۳].

۳.۳ بررسی ایزوترم‌های فرآیند جذب

جهت توصیف رفتار جاذب و بهینه نمودن سیستم جذب و همچنین تعیین الگوی پیش‌بینی جذب از ایزوترم‌های جذب استفاده می‌گردد. با استفاده از ایزوترم‌ها می‌توان اطلاعاتی درباره فیزیکی و شیمیایی بودن فرآیند جذب، ظرفیت جذب، چگونگی توزیع مولکول‌های جذب شونده و دلخواه بودن فرآیند جذب کسب نمود. در این پژوهش ۳ مدل لانگمویر، فرنللیچ و تمکین برای تحلیل فرآیند جذب زیرکونیم و هافنیم مورد بررسی قرار گرفت.

معادله (۵) فرم خطی ایزوترم لانگمویر براساس بیش‌ترین ظرفیت جذب و غلظت تعادلی ارائه می‌دهد. در این معادله q_e (mg.g^{-1}) و c_e (mg.L^{-1}) به ترتیب غلظت‌های جزء جذب‌شونده و میزان جذب تعادلی را مشخص می‌کنند. بیش‌ترین ظرفیت جذب رزین با q_m (mg.g^{-1}) مشخص شده و متناظر با پوشش تک لایه است. مقدار پارامتر K_L (L.mg^{-1}) نشانگر میزان جذب میان جزء جذب‌شونده و جاذب می‌باشد [۶].

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \cdot \frac{1}{c_e} \quad (5)$$

رابطه (۶) فرم خطی ایزوترم فرنللیچ را نشان می‌دهد، در این ایزوترم فرض بر آن است که فرآیند جذب به صورت چند لایه و روی سطوح همگن انجام می‌شود. این ایزوترم در محدوده‌ی غلظت‌های پایین تا متوسط کارایی دارد.

$$\ln(q_e) = \ln(k_f) + \frac{1}{n} \ln(c_e) \quad (6)$$

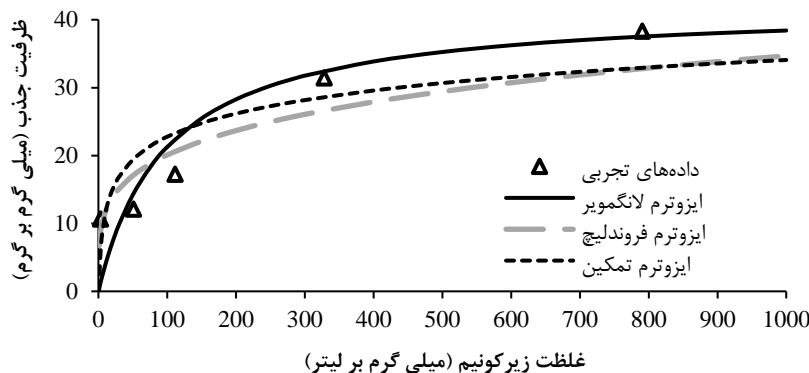
در این رابطه k_f (mg.g^{-1}) و n ثوابت ایزوترم فرنللیچ به ترتیب برابر ظرفیت و شدت جذب می‌باشند. معادله ایزوترم تمکین به صورت رابطه (۷) تعریف می‌شود. در این معادله R ثابت جهانی گازها (8.314 بر حسب $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) و T دمای مطلق، بر حسب کلوین است. در ایزوترم تمکین فرض بر این است که جذب‌شونده بر روی جاذب کاملاً یکنواخت پخش می‌شود به صورتی که افت گرمای جذب، خطی باشد. علاوه بر این با پوشش سطح توسط جذب‌شونده، به دلیل دافعه میان گونه‌های جذب‌شونده گرمای جذبی آن‌ها روی لایه جذب به صورت خطی کاهش می‌یابد [۱۷].

$$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln(AC_e) \quad (7)$$

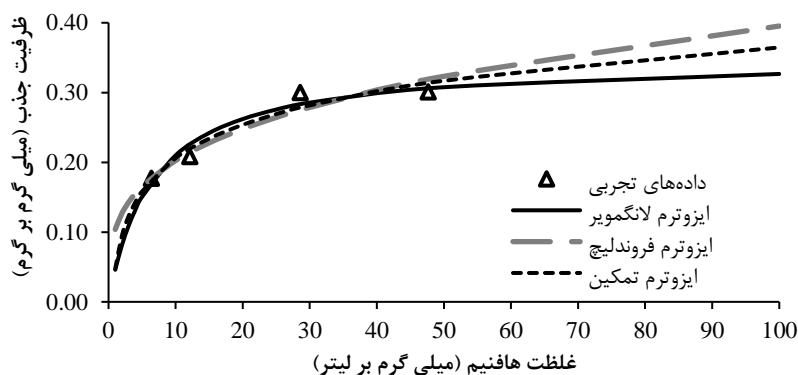
فرم خطی رابطه بالا به صورت رابطه زیر خواهد بود:

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (8)$$

که در آن A و B عرض از مبدا و شیب نمودار q_e بر حسب $\ln C_e$ می‌باشند.



شکل (۴): برازش داده‌های تجربی جذب زیرکونیم توسط رزین Amberlite CG-400 با مدل‌های هم‌دمای جذب



شکل (۵): برازش داده‌های تجربی جذب هافنیم توسط رزین Amberlite CG-400 با مدل‌های هم‌دمای جذب

برازش داده‌های تجربی جذب زیرکونیم و هافنیم توسط رزین Amberlite CG-400 با مدل‌های هم‌دمای جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین به ترتیب در شکل‌های (۴) و (۵) نمایش داده شده است. ثوابت و ضرایب همبستگی ایزوترم‌های مورد بررسی نیز در جدول (۱) ارائه شده است. با توجه به نتایج حاصل از مدل‌سازی داده‌های تعادلی، مقدار ضریب همبستگی داده‌های تجربی زیرکونیم ($R^2=0/969$) و هافنیم ($R^2=0/993$) با ایزوترم لانگمویر، نسبت به دو مدل فروندلیچ و تمکین بیش‌تر بوده و بیانگر تطابق داده‌های جذب هر دو فلز با مدل لانگمویر است. پذیرش این ایزوترم به عنوان مدل جذبی برای هر دو یون، به مفهوم توزیع یکنواخت یون‌های فلزی استخراج شده روی سطح دانه‌های رزین و همچنین تشکیل پوشش تک لایه یون‌ها روی سطح رزین است. براساس نتایج بدست آمده، بیش‌ترین ظرفیت جذب (q_m) برای فلزات زیرکونیم و هافنیم به ترتیب برابر $42/19 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ و $0/34 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ می‌باشد.



جدول ۱: ثابت‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمپکین برای داده‌های تجربی جذب زیرکونیوم و هافنیم توسط رزین Amberlite CG-400

| مدل ایزوترمی | ثابت‌ها | زیرکونیوم (Zr) | هافنیم (Hf) |
|--------------|------------------------|----------------|-------------|
| لانگمویر | $q_{max} (mg.gr^{-1})$ | ۴۲/۱۹۴۱ | ۰/۳۴۰۷ |
| | $K_L (L.mg^{-1})$ | ۰/۰۱۰۱۵ | ۰/۱۵۲۱۵ |
| | R^2 | ۰/۹۶۸۸ | ۰/۹۹۳ |
| فروندلیچ | K_f | ۶/۷۳ | ۰/۱۰۳۷۸ |
| | N | ۴.۲۱۴۰۸ | ۳/۴۴۳۵۳ |
| | R^2 | ۰/۸۰۹۷ | ۰/۹۴۴۹ |
| تمپکین | A_T | ۱/۰۳۵۹۲ | ۱/۹۸۶۷۶ |
| | B_T | ۴/۹۰۷۶ | ۰/۰۶۸۹ |
| | R^2 | ۰/۷۴۱۷ | ۰/۹۳۸۳ |

۵. نتیجه‌گیری

در این تحقیق جداسازی زیرکونیوم از هافنیم، در سیستم ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور ابتدا اثر غلظت هیدروکلریک اسید در محلول خوراک فرآیند جذب و جداسازی زیرکونیوم و هافنیم مطالعه شد. حداکثر فاکتور جداسازی یون‌های مورد نظر دردمای محیط با غلظت ۱۰ مول بر لیتر هیدروکلریک اسید برابر با ۹ بدست آمد. بررسی ایزوترم‌های تعادلی جذب همزمان فلزات زیرکونیوم و هافنیم نشان داد که مدل لانگمویر همپوشانی بهتری با داده‌های تجربی دارد. این امر به مفهوم توزیع یکنواخت یون‌های فلزی استخراج شده روی سطح دانه‌های رزین و همچنین تشکیل پوشش تک لایه یون‌ها روی سطح رزین است.

۶. مراجع

1. Yadollahi, Ali, et al. "Solvent extraction separation of zirconium and hafnium from nitric acid solutions using mixture of Cyanex-272 and TBP." *Radiochimica Acta* 106.8, 675-684 (2018).
2. M. Kalantari, investigation of separation of zirconium and hafnium elements from leaching solution obtained from ore dissolution by chromatography, M.Sc. thesis, Tehran University, (2006) [in Persian]
3. Felipe, E. C. B., et al. "Separation of Zirconium From Hafnium By Ion Exchange". In *International Nuclear Atlantic Conference -INAC*; Recife, pp 1–8. (2013).
4. Felipe, Elaine CB, and Ana Claudia Q. Ladeira. "Separation of zirconium from hafnium by ion exchange." *Separation Science and Technology* 53.2, 330-336, (2018).
5. Delons, Laurence, et al. "Method for separating zirconium and hafnium." U.S. Patent Application No. 11/665,526, (2009).
6. Xu, Zhi-Gao, et al. "Equilibrium and kinetic data of adsorption and separation for zirconium and hafnium onto MIBK extraction resin." *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 20.8, 1527-1533. (2010).