

جداسازی هافنیم از زیرکونیم در محیط اسید نیتریکی توسط مخلوطی از سیانکس ۲۷۲ و تری بوتیل فسفات

علی یداللهی^{*}، کمال صابریان ، میثم تراب مستعدی، امیر چرخ ، محمدرضا پورجاوید
سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده‌ی مواد و چرخه‌ی سوخت هسته‌ای

چکیده

در این مطالعه جداسازی زیرکونیم از هافنیم در محیط نیتراته و توسط مخلوطی از استخراج کننده‌های سیانکس ۲۷۲ و تری بوتیل فسفات بررسی شد. اثر پارامترهای زمان تماس بین فازها، پیرسازی محلول خوراک، غلظت نیتریک اسید، غلظت استخراج کننده و نسبت فازی مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی‌ها نشان داد که در شرایط بهینه خوراک نیتریک اسید ۲/۵ مول بر لیتر پس از پیرسازی به مدت ۱۵ روز و با استفاده از سیانکس ۲۷۲ ۰/۰۱ مول بر لیتر و تری بوتیل فسفات ۱۰ درصد حجمی با نسبت فاز آلی به آبی ۲:۱ درصد استخراج زیرکونیم و هافنیم و فاکتور جداسازی به ترتیب برابر با ۷۳/۹ درصد، ۳/۸ درصد و ۷۰/۶ بدست آمد.

کلیدواژه: استخراج حلالی، جداسازی، زیرکونیم، هافنیم، سیانکس ۲۷۲، تری بوتیل فسفات

مقدمه

فلز زیرکونیم به دلیل خواص فیزیکی، شیمیایی و هسته‌ای منحصر به فردی نظیر سختی بالا، قابلیت انعطاف پذیری زیاد، مقاومت بالا در برابر خوردگی و نیز سطح مقطع جذب نوترون پایین در صنعت هسته‌ای به منظور ساخت میله‌های سوخت و تجهیزات راکتورهای هسته‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. ساختار اتمی زیرکونیم تا حدود زیادی مشابه هافنیم است و این دو عنصر در طبیعت با هم یافت می‌شوند. ماده‌ای که به عنوان غلاف میله‌های سوخت به کار می‌رود باید جذب نوترون حرارتی پایینی داشته باشد، در حالیکه سطح مقطع جذب نوترون حرارتی هافنیم حدود ۶۴۰ برابر بیشتر از زیرکونیم است. به همین دلیل جهت کاربرد زیرکونیم در صنایع هسته‌ای باید هافنیم از آن جداسازی شود [۱]. تاکنون روش‌های متعددی نظیر تبادل یونی، کریستالیزاسیون مرحله به مرحله و استخراج با حلال جهت جداسازی زیرکونیم و هافنیم مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲-۴]. در بین این روش‌ها، استخراج با حلال به دلیل سادگی عملیات و سرعت و توان عملیاتی بالا، متداول‌ترین روش جهت جداسازی زیرکونیم از هافنیم در مقیاس صنعتی می‌باشد. فرآیند استخراج و جداسازی زیرکونیم و هافنیم در کارخانه ZPP اصفهان توسط استخراج کننده تری بوتیل فسفات و از محیط اسیدی با غلظت ۸ نرمال (مخلوط کلریدریک اسید ۴ نرمال و نیتریک اسید ۴ نرمال) انجام می‌شود. از جمله معایب این روش صنعتی می‌توان به غلظت بالای اسید مصرفی، مصرف زیاد استخراج کننده و فاکتور

جداسازی پایین بین زیرکونیم و هافنیم اشاره کرد. با توجه به اینکه عامل پیوند کوالانسی در استخراج کننده تری‌بوتیل فسفات تنها اکسیژن گروه فسفریل می‌باشد، به منظور افزایش ظرفیت باربرداری و به حداقل رساندن مصرف استخراج کننده، می‌توان به جای این لیگاندها تک دندان از لیگاندهای دودندانه استفاده نمود. از این رو در این پژوهش، لیگاند دودندانه سیانکس ۲۷۲ به همراه استخراج کننده تری‌بوتیل فسفات جهت استخراج و جداسازی زیرکونیم از هافنیم در محیط اسید نیتریکی مورد استفاده قرار خواهد گرفت. مروری بر تحقیقات پیشین نشان می‌دهد که مطالعاتی در زمینه استخراج و جداسازی زیرکونیم از هافنیم توسط سیانکس ۲۷۲ صورت گرفته ولی تاکنون پژوهشی در خصوص استفاده از مخلوط دو استخراج کننده تری-بوتیل فسفات و سیانکس ۲۷۲ جهت استخراج و جداسازی زیرکونیم و هافنیم در محیط اسید نیتریکی انجام نشده است [۵-۸].

در این مقاله، استخراج و جداسازی عناصر زیرکونیم و هافنیم از محیط نیتراته با استفاده از استخراج کننده سیانکس ۲۷۲ به صورت ناپیوسته انجام شد و تاثیر پارامترهای مختلف مانند زمان واکنش، اثر پیروسیاز محلول، غلظت نیتریک اسید خوراک، غلظت سیانکس ۲۷۲، غلظت تری‌بوتیل فسفات و نسبت فاز آلی به آبی بر درصد استخراج و فاکتور جداسازی مورد بررسی قرار گرفت.

روش کار

آزمایش‌های استخراج حلالی با استفاده از سیانکس ۲۷۲ تهیه شده از شرکت سی تک و تری‌بوتیل فسفات تهیه شده از شرکت مرک انجام شد. جهت تهیه فاز آبی خوراک، نمک زیرکونیم کلراید ($ZrCl_4$) تهیه شده از شرکت آلد ریچ که دارای ۲ درصد وزنی هافنیم نسبت به زیرکونیم است، در آب مقطر حل شده و پس از اضافه کردن نیتریک اسید محلول حاوی ۱۰۰۰ ppm زیرکونیم و ۲۰ ppm هافنیم تهیه گردید. جهت انجام آزمایش‌های استخراج حلالی ابتدا کروژن به مدت ۲۴ ساعت با آب اشباع گردید و فاز آلی از انحلال سیانکس ۲۷۲ و تری‌بوتیل فسفات در آن تهیه شد. ۲۰ میلی‌لیتر از فاز آلی و ۱۰ میلی‌لیتر از فاز آبی به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای $25^\circ C$ در تکاننده با سرعت ۱۵۰ rpm در تماس با یکدیگر قرار گرفت و سپس فاز آبی و آلی توسط قیف جداکننده جدا شد. غلظت عناصر زیرکونیم و هافنیم فاز آبی با طیف‌سنج نشر اتمی-پلاسمای جفت شده القایی (ICP-AES) تعیین گردید و مقدار فلز راه یافته به فاز آلی از طریق موازنه جرم بدست آمد. مقادیر ضریب توزیع (D)، فاکتور جداسازی (SF) و درصد استخراج (E) با استفاده از معادلات زیر محاسبه گردید.

$$D = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} \quad (1)$$

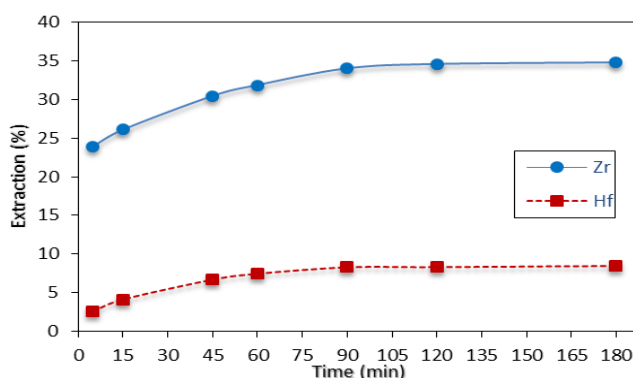
$$E = \frac{D}{D + \left(\frac{V_a}{V_o}\right)} \times 100 \quad (2)$$

$$SF = \frac{D_{Zr}}{D_{Hf}} \quad (3)$$

که در این معادلات $[M]_{org}$ و $[M]_{aq}$ به ترتیب غلظت تعادلی فلز در فاز آلی و آبی بعد از عمل استخراج و V_a و V_o حجم فازهای آبی و آلی است.

نتایج

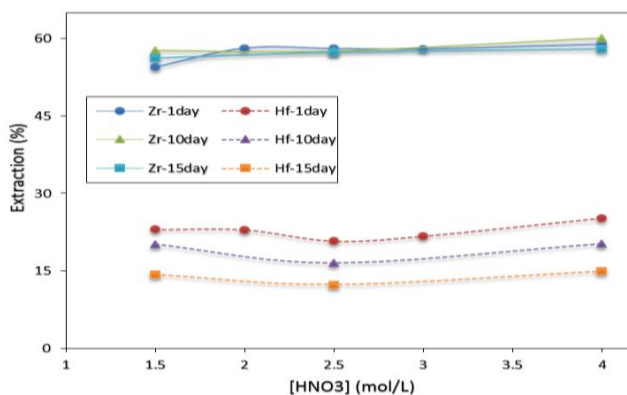
اثر پارامترهای زمان واکنش، اثر پی‌ریساز محلول، غلظت نیتریک اسید خوراک، غلظت سیانکس ۲۷۲ و تری- بوتیل فسفات و نسبت فاز آلی به آبی بر درصد استخراج و فاکتور جداسازی عناصر زیرکونیم و هافنیم بررسی شد. در ابتدا اثر مدت زمان تماس بین فازها بر درصد استخراج زیرکونیم و هافنیم توسط سیانکس ۲۷۲ با غلظت ۰/۰۱ مول بر لیتر بررسی گردید که نتایج آن در شکل ۱ ارائه شده است.



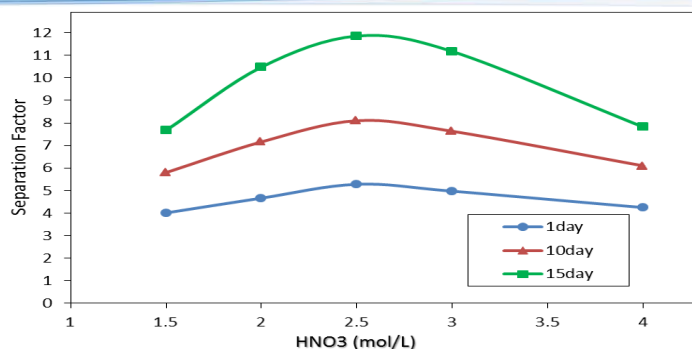
شکل ۱: تاثیر زمان تماس بر راندمان استخراج زیرکونیم و هافنیم

اثر تغییرات غلظت نیتریک اسید و پی‌ریساز محلول (برای مدت زمان ۱، ۱۰ و ۱۵ روز) بر درصد استخراج و فاکتور جداسازی زیرکونیم و هافنیم توسط سیانکس ۲۷۲ با غلظت ۰/۰۱ مول بر لیتر بررسی شد و نتایج آن در به ترتیب در شکل‌های ۲ و ۳ ارائه شده است.

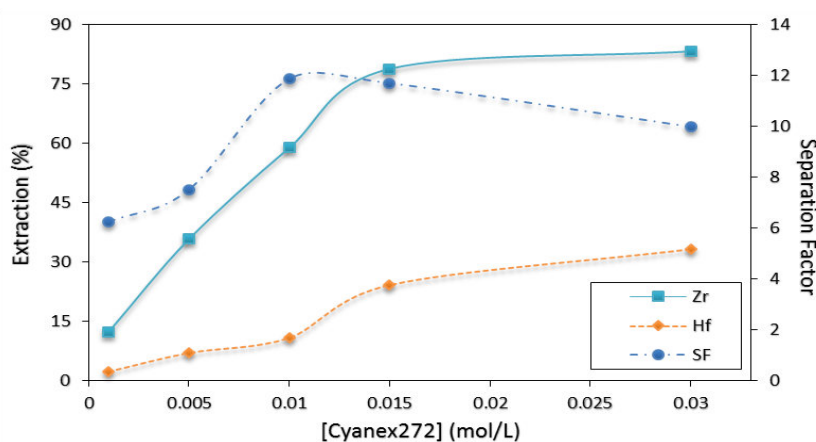
اثر تغییرات غلظت سیانکس ۲۷۲ بر درصد استخراج و فاکتور جداسازی زیرکونیم و هافنیم در غلظت نیتریک اسید ۲/۵ مول بر لیتر بررسی شد که نتایج آن در شکل ۴ آورده شده است.



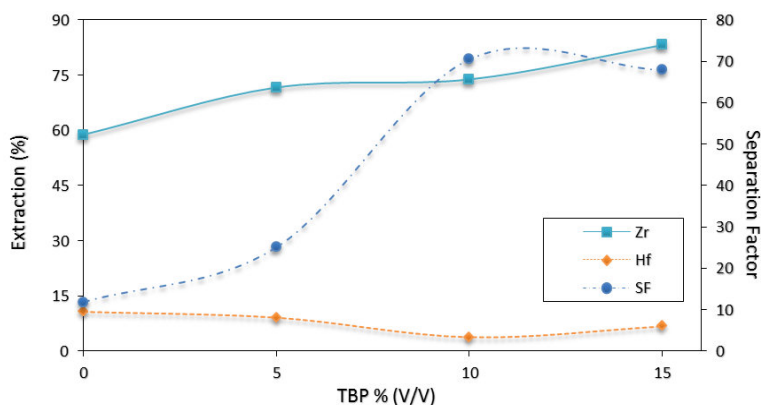
شکل ۲: اثر تغییرات غلظت نیتریک اسید و پی‌ریساز محلول بر درصد استخراج زیرکونیم و هافنیم



شکل ۳: اثر تغییرات غلظت نیتریک اسید و پیرسازی محلول بر فاکتور جداسازی زیرکونیم و هافنیم



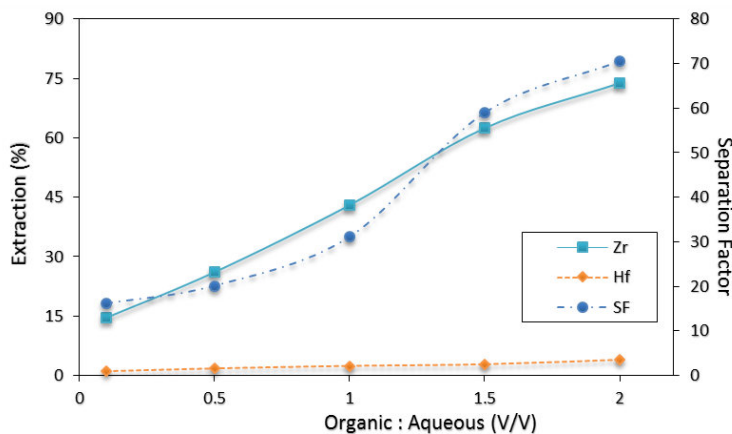
شکل ۴: اثر تغییرات غلظت سیانکس ۲۷۲ بر درصد استخراج و فاکتور جداسازی زیرکونیم و هافنیم
 اثر تغییرات غلظت تری بوتیل فسفات بر درصد استخراج و فاکتور جداسازی زیرکونیم و هافنیم در غلظت ۲/۵ مول بر لیتر نیتریک اسید و ۰/۰۱ مول بر لیتر سیانکس ۲۷۲ بررسی شد که نتایج آن در شکل ۵ آورده شده است.



شکل ۵: اثر تغییرات غلظت تری بوتیل فسفات بر درصد استخراج و فاکتور جداسازی زیرکونیم و هافنیم

اثر تغییرات نسبت فاز آلی به آبی (۲-۰/۱) بر درصد استخراج و فاکتور جداسازی زیرکونیم و هافنیم در

غلظت ۲/۵ مول بر لیتر نیتریک اسید و ۰/۰۱ مول بر لیتر سیانکس ۲۷۲ و (V/V) ۱۰٪ تری بوتیل فسفات بررسی شد که نتایج آن در شکل ۶ آورده شده است.



شکل ۶: اثر تغییرات نسبت حجمی فاز آلی به آبی بر درصد استخراج و فاکتور جداسازی زیرکونیم و هافنیم

بحث و نتیجه گیری

نتایج بررسی‌ها نشان داد که واکنش استخراج در مدت زمان ۹۰ دقیقه به تعادل می‌رسد. از این رو جهت اطمینان از تعادل کامل، تمامی آزمایش‌ها در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه به انجام رسید. با توجه به شکل ۲ مشاهده می‌گردد که با افزایش غلظت نیتریک اسید، استخراج زیرکونیم تغییرات ناچیزی داشته و پس از ۲ مولار تقریباً ثابت باقی می‌ماند. با افزایش غلظت نیتریک اسید، ماهیت کمپلکس‌های زیرکونیم از حالت کاتیونی به سمت کمپلکس‌های خنثی میل کرده و با گذشت زمان و پیرسازی محلول کمپلکس‌های زیرکونیم از شکل تک هسته‌ای به شکل چند هسته‌ای تغییر کرده و نهایتاً با تشکیل این کمپلکس‌های خنثی، شرایط برای استخراج زیرکونیم با مکانیزم حلال‌پوشی افزایش می‌یابد. در مورد هافنیم تشکیل کمپلکس‌های خنثی در غلظت اسیدی متوسط صورت گرفته و در غلظت‌های بالاتر از ۱/۵ مولار، میزان استخراج کمپلکس‌های هافنیم بسیار کاهش می‌یابد. این امر با پیرسازی محلول اسیدی شدت بیشتری پیدا کرده در نتیجه برای محلول ۲/۵ مولار نیتریک اسید تهیه شده پس از ۱۵ روز، استخراج هافنیم در اثر تشکیل کمپلکس‌هایی که قابلیت استخراج را ندارند به شدت کاهش می‌یابد و شرایط را برای جداسازی مناسب زیرکونیم و هافنیم با فاکتور جداسازی ۱۲ فراهم می‌سازد. نتایج نشان داد که درصد استخراج زیرکونیم و هافنیم با افزایش غلظت سیانکس ۲۷۲ افزایش یافته و پس از آن تغییر چندانی نمی‌کند. با اینحال، در اثر افزایش غلظت سیانکس ۲۷۲ میزان تغییرات درصد استخراج هافنیم بیشتر از تغییرات درصد استخراج زیرکونیم بوده و در نتیجه فاکتور جداسازی

زیرکونیم نسبت به هافنیم کاهش پیدا می‌کند. بنابراین غلظت ۰/۰۱ مول بر لیتر به عنوان غلظت بهینه سیانکس ۲۷۲ انتخاب شد.

همانطور که در شکل ۵ ملاحظه می‌گردد با افزودن تری‌بوتیل فسفات به استخراج‌کننده سیانکس ۲۷۲، درصد استخراج زیرکونیم به دلیل اثر هم‌افزایی^۱ افزایش پیدا کرده و استخراج هافنیم به دلیل اثر هم‌آوری^۲ کاهش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد که بیشترین فاکتور جداسازی بین زیرکونیم و هافنیم در تری‌بوتیل فسفات ۱۰ درصد حجمی و برابر با ۷۰ به دست می‌آید. نتایج بررسی تغییرات نسبت فازی در شکل ۶ نشان می‌دهد که با افزایش حجم فاز آلی نسبت به آبی میزان درصد استخراج زیرکونیم و هافنیم افزایش یافته و بیشترین فاکتور جداسازی در نسبت فازی ۲ به دست می‌آید. از این رو نسبت فاز آلی به آبی ۲ به عنوان نسبت بهینه انتخاب گردید.

بر اساس نتایج به دست آمده، در شرایط بهینه زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، محلول خوراک با غلظت نیتریک‌اسید ۲/۵ مول بر لیتر پس از پیرسازی به مدت ۱۵ روز، سیانکس ۲۷۲ با غلظت ۰/۰۱ مول بر لیتر، تری‌بوتیل فسفات ۱۰ درصد حجمی و نسبت فاز آلی به آبی ۲:۱، درصد استخراج زیرکونیم و هافنیم و فاکتور جداسازی به ترتیب برابر با ۷۳/۹ درصد، ۳/۸ درصد و ۷۰/۶ بدست آمد.

مراجع

1. Nielsen, R., T. Wah, and A. Albany, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Teledyne Wah Chang Albany, 2003: p. 697-723.
2. Hudswell, F. and J. Hutcheon. Methods of Separating Zirconium from Hafnium and Their Technological Implications. in Proc. Int. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy. 1956.
3. Benedict, J.T., and C.D. Coryell, Distribution of Zirconium and Hafnium between Cation-exchange Resin and Acid Solutions. The Column Separation with Nitric Acid-Citric Acid Mixture*. Journal of the American Chemical Society, 1954. 76(8): p. 2036-2040.
4. Habashi, F., Handbook of Extractive Metallurgy, Volume 2. 1997: Wiley-Vch.
5. Lee, M.S., R. Banda, and S.H. Min, Separation of Hf (IV)-Zr (IV) in H₂SO₄ solutions using solvent extraction with D2EHPA or Cyanex 272 at different reagent and metal ion concentrations. Hydrometallurgy, 2015. 152: p. 84-90.
6. Taghizadeh, M., et al., Stoichiometric relation for extraction of zirconium and hafnium from acidic nitrate solutions with Cyanex272. Hydrometallurgy, 2009. 96(1): p. 77-80.
7. Taghizadeh, M., et al., Determination of optimum process conditions for the extraction and separation of zirconium and hafnium by solvent extraction. Hydrometallurgy, 2008. 90(2): p. 115-120.
8. Reddy, B.R., J.R. Kumar, and A.V. Reddy, Liquid-liquid extraction of tetravalent zirconium from acidic chloride solutions using Cyanex 272. Analytical sciences, 2004. 20(3): p. 501-505.

¹ synergism

² antagonism