



دانشگاه شهر

روش جدید برای استخراج حلالی زیرکونیم با استفاده از تری فنیل فسفین اکساید

کمال صابریان^{۱,۲}, محمد نوع پرست^۳, پیمان واحدیان^۴, احسان ذوالفنون^۵, علی نعمتی^۶

تهران- پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، گروه پژوهشی شیمی- صندوق پستی ۸۴۸۶ - ۱۱۳۶۵

چکیده

در این تحقیق فرآیند استخراج حلالی زیرکونیم با استفاده از تری فنیل فسفین اکساید به عنوان استخراج کننده و با استفاده از تولوئن به عنوان رقیق کننده برای اولین بار مورد بررسی قرار گرفته است. راندمان استخراج زیرکونیم در محیط‌های اسیدی مختلف و همچنین اثر افزایش عوامل کمپلکس ساز مختلف مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان دادند که بیشترین میزان استخراج زیرکونیم با استفاده از تری فنیل فسفین اکساید با استفاده از آనیون سالیسیلات به عنوان عامل کمپلکس ساز در فاز آبی بدست می‌آید. اثر عوامل مختلف نظیر pH فاز آبی غلظت استخراج کننده و غلظت سالیسیلات بر راندمان استخراج زیرکونیم مورد بررسی قرار گرفت و مشخص گردید شرایط بهینه برای استخراج کمی زیرکونیم، $pH = 2/5$ ، غلظت $0/005$ مولار سالیسیلات و غلظت $0/01$ مولار تری فنیل فسفین اکساید در تولوئن می‌باشد.

لغات کلیدی: زیرکونیم، استخراج حلالی، تری فنیل فسفین اکساید، سدیم سالیسیلات

مقدمه

زیرکونیم فلزی است با درخشندگی سفید مایل به سبز که به طور خود به خود در هوا مخصوصاً در درجه حرارت‌های بالا مشتعل می‌شود. ترکیبات زیرکونیم خاصیت سمی پایینی دارند^[۱]. زیرکن سنگ معدن اولیه زیرکونیم است که همچنین به نامهای جارگون^۸، لیگور^۹ نیز نامیده می‌شود. این عنصر در سال ۱۷۸۹ توسط کلابروف^{۱۰} کشف شد و توسط ورنر^{۱۱} تحت نام زیرکن شناخته شد.

^۱ مولف مسئول: عضو هیات علمی پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، گروه پژوهشی شیمی

ksaberyan@mail.nrcam.org

^۲ دانشیار دانشکده مهندسی معدن دانشگاه تهران

^۳ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی فرآوری مواد معدنی دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات

^۴ کارشناس ارشد پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای

^۵ عضو هیات علمی دانشگاه تهران، پرdis علوم، دانشکده شیمی

⁸ Jargon

⁹ Ligure

¹⁰ Klaproth

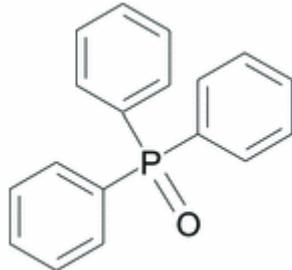
¹¹ Werner



دانشگاه شهر

زیرکونیم دارای سطح مقطع جذب پایین، برای نوترونها است و در صنعت هسته‌ای جهت غلاف برای میله‌های سوخت رآکتورهای هسته‌ای استفاده می‌شود. امروزه بیش از ۹۰ درصد زیرکونیم تولید شده در صنعت هسته‌ای به کار می‌رود [۳-۱].

روش استخراج حلالی رایج ترین روشی است که برای استخراج و خالص سازی زیرکونیم مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش از یک عامل استخراج کننده استفاده می‌شود که با برهmeknesh مناسب با زیرکونیم، زمینه استخراج این کاتیون را به داخل یک حلال آلی فراهم می‌آورد. تلاشهای زیادی جهت یافتن استخراج کننده مناسبی که بتواند به صورت انتخابی موجب جدایش و خالص سازی این عنصر گردد صورت گرفته است. تری فنیل فسفین اکساید یک استخراج کننده بر پایه مولکول فسفین می‌باشد که سه حلقه فنیل به آن متصل می‌باشد (شکل ۱). تری فنیل فسفین اکساید از استخراج کننده‌های سلوانه کننده است که در آن اکسیژن به اتم فسفر متصل است و از این‌رو قادر به سلوانه کردن و استخراج کاتیونهای فلزی می‌باشد.



شکل ۱ - ساختار شیمیایی تری فنیل فسفین اکساید

استخراج زیرکونیم توسط این استخراج کننده تاکنون گزارش نشده است. بهیلاره و شینده (۱۹۹۴) از تری فنیل فسفین اکساید محلول در تولوئن برای استخراج توریم در $pH=2.5-3.5$ استفاده کرده که میزان استخراج توریم ۹۹/۶٪ بدست آمده است. این روش امکان جداسازی توریم از لانتانیدها را از محلول اولیه میسر کرده است [۷-۴].

مواد و روش تحقیق

کلیه مواد مورد استفاده دارای خلوص آزمایشگاهی بوده و بدون هیچگونه خالص سازی دیگر مورد استفاده قرار گرفته‌اند. برای تهیه محلولهای استاندارد زیرکونیم مقدار مناسب از نمک $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (ساخت چین) توزیز شده و پس از انحلال در آب مقطر به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رسانده شد. استخراج کننده تری فنیل فسفین اکساید سنتز شده در دانشگاه تهران بوده و دارای خلوص آزمایشگاهی می‌باشد. کلیه اسیدها (هیدروکلریک، نیتریک و استیک)، نمک تیوسیانات پتاسیم، اسید سالیسیلیک و سایر مواد مورد استفاده نیز ساخت کارخانه مرک آلمان می‌باشند. اندازه گیری زیرکونیم بوسیله دستگاه ICP مدل لاپرتوی AX 150



دانشگاه شهر

ساخت شرکت وریان استرالیا انجام شد. برای مخلوط کردن فازهای آلی و آبی دستگاه همزن مکانیکی^{۱۲} گلنکمپ^{۱۳} مورد استفاده قرار گرفت. برای تنظیم pH از دستگاه pH متر دیجیتال متروم^{۱۴} مدل ۷۴۴ استفاده شد.

تمامی آزمایشات در سیستم ناپیوسته و با نسبت فاز آبی به آلی یک به یک انجام شد. برای استخراج ۱۰ میلی لیتر فاز آبی حاوی زیرکونیم به ۱۰ میلی لیتر فاز آلی حاوی تری فنیل فسفین اکساید در تولئن اضافه شده و برای مدت زمان مشخص در داخل دستگاه همزن مکانیکی با سرعت ۲۶۰ دور بر دقیقه قرار داده می شود. پس از ۲ ساعت با استفاده از دکانتور دو فاز آبی و آلی از هم جدا شده و غلظت یون فلزی در فاز آبی با دستگاه ICP مورد اندازه گیری قرار می گیرد.

نتایج و بحث

اثر غلظت اسید هیدروکلریک و نیتریک بر روی استخراج زیرکونیم

تستهای مقدماتی بر روی استخراج زیرکونیم با این استخراج کننده نشان داد که راندمان استخراج زیرکونیم در محیط اسید نیتریکی و اسید هیدروکلریکی بدون حضور عوامل کمپلکس کننده بسیار ناچیز می باشد و حداقل استخراج بدست آمده، در محیط اسید هیدروکلریکی و با غلظت ۵ مولار به میزان ۰.۷٪ بوده است (جدول ۱).

جدول ۱- اثر غلظت اسید هیدروکلریک و اسید نیتریک بر روی راندمان استخراج زیرکونیم

درصد استخراج زیرکونیم		
غلظت (مولار)	HCl	HNO ₃
۰/۱	۲	۱/۵
۳	۴	۳
۵	۷	۵

بررسی اثر اسید استیک بر راندمان استخراج

اثر افزایش آنیون استات به فاز آبی بر روی راندمان استخراج زیرکونیم مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور استخراج زیرکونیم در حضور اسید استیک در محدوده غلظت ۰۰۱-۰/۱ مولار به تنها یی و همچنین در حضور اسید هیدروکلریک انجام گرفت (جدول ۲). نتایج نشان داد با افزایش یون استات در غلظت ۰/۰۱

¹² Shaker

¹³ Gallenkamp

¹⁴ Metrohm



دانشگاه شهر

مولار استخراج زیرکونیم تا حدود ۴۰٪ افزایش می‌ابد. همچنین نتایج داد افزایش اسید هیدروکلریک به فاز آبی موجب کاهش راندمان استخراج می‌شود.

جدول ۲ - اثر غلظت اسید استیک بر روی راندمان استخراج زیرکونیم

$$[\text{Zr}] = 10 \text{ ppm}, [\text{TPPO}] = 0.05 \text{ M}$$

درصد استخراج زیرکونیم		
غلظت (مولار)	CH_3COOH	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HCl} (0.1 \text{ M})$
۰/۰۱	۴۰	۷
۰/۱	۳۶	۴
۰/۲	۴	۲

بررسی اثر افزایش تیوسیانات بر راندمان استخراج

اثر افزایش آنیون تیوسیانات بر روی راندمان استخراج زیرکونیم در غلظتهاهای ۰-۱ مولار اسید هیدروکلریک مورد بررسی قرار گرفته است (جدول ۳). نتایج نشان داد که با افزایش غلظت تیوسیانات در فاز آبی راندمان استخراج زیرکونیم افزایش می‌ابد. همچنین تاثیر افزایش تیوسیانات با کاهش غلظت اسید بیشتر می‌شود که بدلیل واکنش آنیون تیوسیانات با پروتون می‌باشد. بیشترین میزان استخراج زیرکونیم در غلظت ۰/۲ مولار تیوسیانات و در حدود ۸۶٪ استخراج بدست می‌اید.

جدول ۳ - اثر غلظت تیو سیانات با اضافه کردن اسید هیدروکلریک بر روی راندمان استخراج

$$[\text{Zr}] = 10 \text{ ppm}, [\text{TPPO}] = 0.05 \text{ M}$$

درصد استخراج زیرکنیم				
غلظت (مولار)		$\text{HC1} (0.01 \text{ M})$	$\text{HC1} (0.1 \text{ M})$	$\text{HC1} (1 \text{ M})$
KSCN (0.01 M)	۴۰	۲۲	۱۶	۲
KSCN (0.05 M)	۵۲	۵۰	۳۷	۷
KSCN (0.1 M)	۵۸	۷۵	۴۳	۳۸
KSCN (0.2 M)	۸۶	۸۰	۵۴	۴۵

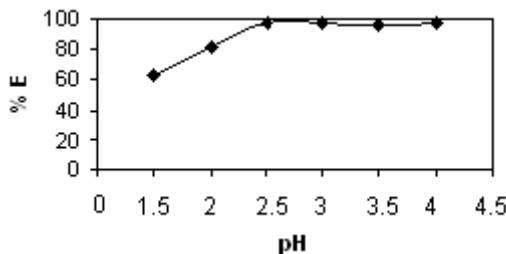
بررسی اثر افزایش آنیون سالیسیلات به فاز آبی

- بررسی اثر pH فاز آبی حاوی سدیم سالیسیلات بر راندمان استخراج اثر pH فاز آبی حاوی سالیسیلات بر روی راندمان استخراج زیرکونیم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که از نتایج مشخص است بیشترین میزان استخراج از $\text{pH} = ۲/۵$ به بالاتر



دانشگاه شهر

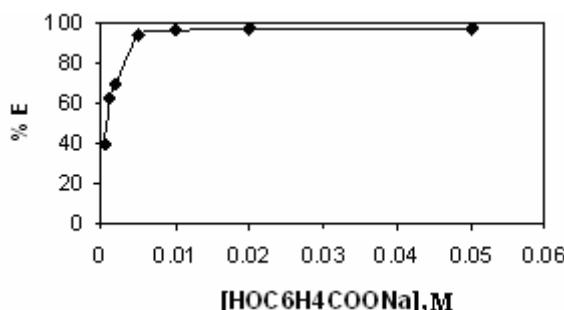
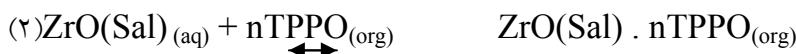
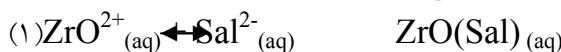
انجام می‌گیرد. در صورتیکه در pH های پایین تر راندمان استخراج کاهش می‌یابد، که این امر بدلیل واکنش آئیون سالیسیلات با یون هیدروژن می‌باشد که مانع از تشکیل کمپلکس ختنی با زیرکونیم می‌شود.



شکل ۲- اثر pH با اضافه کردن 0.01 M مولار سدیم سالیسیلات بر روی راندمان استخراج
[Zr]=10ppm, [TPPO]=0.05M, [HOC₆H₄COONa]=0.01M

بررسی اثر غلظت سدیم سالیسیلات بر راندمان استخراج

اثر غلظت سدیم سالیسیلات ($5 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-2}\text{ M}$) در pH = ۲/۵ و میزان 0.05 M مولار تری فنیل فسفین اکساید بر راندمان استخراج مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده مشخص می‌شود که در غلظت $5 \times 10^{-3}\text{ M}$ مولار و بالاتر سالیسیلات بیشترین میزان استخراج بدست می‌آید. واکنش بدست آمده به شرح زیر می‌باشد.



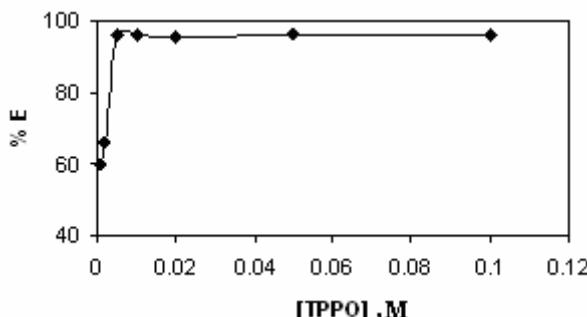
شکل ۳- اثر غلظت سدیم سالیسیلات بر روی راندمان استخراج
[Zr]=10ppm, [TPPO]=0.05M, pH=2.5

بررسی اثر غلظت استخراج کننده بر راندمان استخراج

جهت بررسی اثر غلظت استخراج کننده، استخراج زیرکونیوم در فاز آبی حاوی سالیسیلات با غلظت $5 \times 10^{-3}\text{ M}$ مولار با غلظتهای ($0.01 - 0.001\text{ M}$) تری فنیل فسفین اکساید در تولوئن انجام گرفت (شکل ۴). نتایج نشان داد که از غلظت $5 \times 10^{-3}\text{ M}$ مولار تری فنیل فسفین اکساید راندمان استخراج زیرکونیم تقریباً ثابت می‌باشد.



دانشگاه شهر



شکل ۴- اثر غلظت تری فنیل فسفین اکساید بر روی راندمان استخراج
 $[Zr]=10\text{ ppm}$, $\text{pH}=2.5$, $[\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COONa}]=0.005\text{ M}$

نتیجه گیری

- ۱- استخراج زیرکونیم با تری فنیل فسفین اکساید در محیط‌های معمول اسیدی نظری اسید هیدروکلریک و اسید نیتریک بسیار ناچیز می‌باشد.
- ۲- بدلیل اینکه مکانیزم استخراج زیرکونیم با استفاده از تری فنیل فسفین اکساید از نوع سولواتاسیون می‌باشد با اضافه کردن عوامل کمپلکس ساز نظری استات، تیوسیانات و سالیسیلات راندمان استخراج افزایش می‌یابد.
- ۳- از بین سه عامل کمپلکس دهنده مورد بررسی، یون سالیسیلات بیشترین تاثیر را بر روی راندمان استخراج دارد بطوریکه با افزایش آنیون سالیسیلات در $\text{pH}=2/5$ راندمان استخراج تا حدود ۹۷٪ افزایش می‌یابد.

مراجع

- [1] A. K. Mukherji, "Analytical chemistry of zirconium and hafnium", Plenum Press, text book, chapter 1, 1970
- [2] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87th edition, 2006.
- [3] J. D. Lee, Concise Inorganic Chemistry, Fifth Edition, Chapman & Hall, London, p. 684, 1996.
- [4] P. Karine, "A Zircon market insight", Industrial Minerals, pp.25-35, May 1999 .
- [5] G. Bhilare and M. Shinde, "Extraction studies of thorium(IV) with triphenyl phosphine oxide", journal of radioanalytical and nuclear chemistry, 185, 243-250, 1994
- [6] B. Ramachandra Reddy, J. Rajesh Kumar and A. Varanda Reddy, "Solvent extraction of zirconium(IV) from acidic chloride solutions using the thiosubstituted Organophorus acids Cyanex 301 and Cyanex 302", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 79, 1301-1307, 2004.
- [7] H. WA, Y. Lee, S. G. Kim and J. k. Oh, "Stiochiometric relation for extraction of zirconium and hafnium from acidic chloride solutions with versatic acid 10", Hydrometallurgy 37, 91-97, 2004.