

## بررسی بازیابی عناصر زیرکونیوم و هافنیوم توسط سدیم هیدروکسید از پساب کارخانه های تولید زیرکونیوم و مجتمعهای سوخت هسته ای

محسن روان بد\*، محمد بنی نجاریان، شهبلا صابری

مرکز تحقیقات و تولید سوخت هسته ای اصفهان، سازمان انرژی اتمی، صندوق پستی ۱۵۸۹-۸۱۴۶۵، اصفهان-ایران

شرکت سوخت اتمی راکتورهای ایران، سازمان انرژی اتمی، اصفهان-ایران

### چکیده

جهت بازیابی  $Zr$  و  $Hf$  از پساب کارخانه های تولید زیرکونیوم و مجتمعهای سوخت هسته ای یک روش ترسیب توسط سدیم هیدروکسید ارائه شده است. در این کار تحقیقاتی عوامل موثری نظیر  $pH$ ، غلظت  $Zr^{4+}$  و  $Hf^{4+}$ ، نحوه افزایش قلیا، زمان و گونه های مزاحم بر ترسیب مورد بررسی قرار گرفت که بر اساس نتایج بدست آمده، محدوده  $pH$  مناسب، کمترین غلظت از زیرکونیوم و هافنیوم قابل ترسیب، زمان مناسب برای ته نشینی رسوبات، تاثیر گونه های آنیونی نظیر  $F^-$ ،  $SO_4^{2-}$  و  $NO_3^-$  بر ترسیب تعیین گردید. بررسی میزان راندمان بازیابی نیز نشان داد که بازیابی زیرکونیوم و هافنیوم توسط این روش بطور مطلوب صورت گرفته است.

کلیدواژه: زیرکونیوم، بازیابی، پساب، سدیم هیدروکسید و کدورت سنجی

### مقدمه

روشهای بکار گرفته شده جهت بازیابی عناصر زیرکونیوم و هافنیوم از پساب کارخانه های مختلف بستگی به ماهیت آن متنوع بوده و از جمله این روشها استفاده از عوامل ترسیب دهنده، رزینهای تبادل یونی و متبلور کردن بوده است [1-5]. روشهای تبادل یونی با استفاده از بست‌های Dowex و Amberlite جهت بازیابی عناصر در مراجع آورده شده، ولی در مقایسه با روش ترسیب پر هزینه تر است [6]. مندلیک اسید یک عامل رسوب دهنده ویژه و کمی برای هر دو عنصر زیرکونیوم و هافنیوم می باشد [7]. زیرکونیوم و هافنیوم بطور کمی با مندلیک اسید واکنش داده و حتی در محیط اسیدی قوی نیز، کمپلکس تترامندلات تشکیل می‌دهد [8-10]. در عملیات تولید غلاف سوخته‌های هسته ای و بسته های سوخت، پسابهایی در اثر اسید شوئی (Pickling) زیرکونیوم و همچنین اچینگ (Etching) آن ایجاد می‌شود که در زمینه بازیابی زیرکونیوم و هافنیوم از این پسابها گزارشهای اختراعی به ثبت رسیده است [11,12]. فرآیندهای تجاری بمنظور برخورد با چنین پسابهایی همراه با تبخیر و متبلور نمودن محلول است.

در این کار تحقیقاتی، به منظور بررسی بازیابی عناصر زیرکونیوم و هافنیوم از پساب کارخانه هایی که حاوی عناصر نامبرده هستند، از روش ترسیب توسط سدیم هیدروکسید استفاده گردیده است. تغییر اسیدیته محلولهای  $Zr^{4+}$  و  $Hf^{4+}$  نقش بسزایی در میزان ترسیب این عناصر دارد. از آنجا که زیرکونیوم و هافنیوم در pH های مختلف، با حالت‌های متفاوتی از قبیل کلئید و رسوب ظاهر می گردند، لذا مناسبترین روش دستگاهی برای بررسی میزان ترسیب، استفاده از کدورت سنج (Turbidimeter) می باشد.

## روش کار

### مواد مصرف شده و تجهیزات بکار رفته

- |  |   |
|--|---|
| ۱) آب دیونیزه با هدایت حدود $3 \mu S/cm$ | ۲) زیرکونیوم کلرید ۹۹ درصد مرک                      |
| ۳) سدیم هیدروکسید ۹۷ درصد مرک            | ۴) کلریدریک اسید ۳۲ درصد مرک                        |
| ۵) نمک زایلنول اورانژ تترا سدیم مرک      | ۶) نمک اتیلن دی آمین تترااستات (دی سدیم) ۹۹ درصد    |
| ۷) نمک سدیم فلورید خالص مرک              | ۸) نمک سدیم نترات ۹۹ درصد مرک                       |
| ۹) نمک پتاسیم سولفات ۹۹/۵ درصد مرک       | ۱۰) محلول استاندارد ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر زیرکونیوم |
- دستگاه کدورت سنج HACH – 2100AN
  - دستگاه pH متر مدل EDT RE – 357 – TX با الکتروود Jenway
  - دستگاه طیف سنج نوری UV – Vis مدل Varian – Super Scan 3

### بررسیهای تجربی انجام گرفته

در این قسمت، پارامترهای موثر بر ترسیب محلولهای زیرکونیوم در شرایط دمایی (۲۵-۳۰ درجه سانتی گراد) مورد بررسی قرار گرفت.

### تأثیر pH بر ترسیب زیرکونیوم:

در این بررسی، محلولهایی از زیرکونیوم تتراکلرید (با غلظتهای متفاوت از زیرکونیوم) جهت تعیین میزان pH بهینه ترسیب، مورد آزمایش قرار گرفتند. محدوده pH مورد بررسی ما بین ۲- ۱۳/۵ بوده که مراحل انجام کار بشرح ذیل آورده شده است:

۵ میلی لیتر از محلول استاندارد زیرکونیوم با غلظتهای مورد بررسی، به بشر ۱۰۰ میلی لیتری انتقال یافته و رقیق سازی آنها تا حدود ۴۵ میلی لیتر انجام گرفت. سپس اسیدیته محلولها توسط افزایش تدریجی

محلول سدیم هیدروکسید تنظیم و محلولها از بشر اصلی به بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری منتقل شدند. پس از گذشت ۲۰ دقیقه از زمان تنظیم pH، میزان کدورت آنها اندازه گیری می شد.

#### تأثیر غلظت $Zr^{4+}$ بر میزان ترسیب زیرکونیوم:

بمنظور تعیین حداقل غلظت زیرکونیومی که قابلیت ترسیب توسط سدیم هیدروکسید دارد، محلولهای زیرکونیوم با غلظتهای ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۲۰۰ و ۸۰۰ میلی گرم بر لیتر، مورد آزمایش قرار گرفت. بدین صورت که برای هر غلظت ۱۵ اسیدیته مختلف انتخاب گردید و سپس کدورت ایجاد شده برای هر pH بر حسب واحدهای NTU و NEP توسط دستگاه کدورت سنج قرائت گردید. مراحل انجام کار، مشابه تهیه نمونه های مورد آزمایش جهت بررسی تاثیر می باشد.

#### تأثیر زمان بر ته نشینی:

به منظور تعیین زمان بهینه جهت ته نشینی مناسب رسوبات زیرکونیوم هیدروکسید ایجاد شده، غلظتهای ۲۰، ۶۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر زیرکونیوم با  $pH = 7$  تهیه گردید و میزان کدورت آنها نسبت به زمان مورد بررسی قرار گرفت. محدوده زمانی مورد آزمایش ۳۰-۲ دقیقه از شروع ترسیب می باشد.

#### تعیین میزان راندمان بازیابی زیرکونیوم بروش ترسیب:

پس از بهینه نمودن شرایط موثر بر رسوبگیری  $Zr^{4+}$ ، میزان راندمان بازیابی زیرکونیوم مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور با هر کدام از محلولهای زیرکونیوم ۱۰، ۵۰ و ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر، سه محیط با pH های ۶، ۷ و ۸ تهیه گردید. پس از گذشت مدت زمان ۱۵ دقیقه از لحظه شروع ترسیب، فیلتراسیون کامل توسط کاغذ صافی (Whatman) با مش ۴۰ انجام گرفته و محلول زیر صافی جهت تعیین میزان زیرکونیوم مورد تجزیه شیمیایی قرار گرفت. بمنظور تجزیه کمی محلولهای مذکور از روش طیف سنجی نوری استفاده گردید. بدین صورت که  $Zr^{4+}$  با زایلنول اورانژ در محیط اسیدی، کمپلکسی قرمز رنگ تشکیل می دهد که غلظت کمپلکس، مبین مقدار زیرکونیوم می باشد. سپس جذب محلولهای فوق الذکر توسط طیف سنج نوری در طول موج ۵۳۵ نانومتر اندازه گیری شد [14]. نتایج حاصله در جدول (۱) نمایش داده شده است.

جدول ۱- داده های مربوط به تجزیه شیمیایی محلولهای استاندارد و زیر صافی حاصل از ترسیب زیرکونیوم

غلظت محلول $Zr^{4+}$ استاندارد (میلی گرم بر لیتر)	۰/۰	۰/۱	۰/۲	۰/۳	۰/۴	۰/۵
میزان جذب	۰/۰۰۰	۰/۰۲۴	۰/۰۴۶	۰/۰۷۱	۰/۰۹۰	۰/۱۱۲
غلظت محلولهای زیر صافی (میلی گرم بر لیتر)	pH		میزان جذب		غلظت نمونه ها قبل از انجام عملیات ترسیب (میلی گرم بر لیتر)	
۱۰	۶	۰/۰۰۷	۰/۰۱			
	۷	۰/۰۰۸	۰/۰۱			
	۸	۰/۰۰۸	۰/۰۱			
۵۰	۶	۰/۰۰۸	۰/۰۱			
	۷	۰/۰۰۹	۰/۰۱			
	۸	۰/۰۰۹	۰/۰۱			
۲۰۰	۶	۰/۰۰۹	۰/۰۱			
	۷	۰/۰۰۸	۰/۰۱			
	۸	۰/۰۰۹	۰/۰۱			

### تاثیر pH بر ترسیب هافنیوم

جهت بررسی تاثیر اسیدیته بر میزان ترسیب هافنیوم، غلظتی معادل ۸۰ میلی گرم بر لیتر  $Hf^{4+}$  در نظر گرفته شد. محدوده pH مورد بررسی ۲ تا ۱۳/۵ می باشد. لازم به ذکر است که مراحل اجرای کار مشابه مراحل تاثیر pH بر ترسیب زیرکونیوم می باشد.

### بررسی تاثیر گونه های مزاحم

در این قسمت برخی از گونه های آنیونی که در پسابهای کارخانه تولید زیرکونیوم و کارخانه تولید غلاف و بسته های سوخت هسته ای وجود داشته و مزاحمت آنها در فرایند ترسیب محتمل بوده، مورد بررسی قرار گرفتند. آنیونهای مورد نظر شامل  $F^-$ ،  $SO_4^{2-}$  و  $NO_3^-$  بوده که تاثیر غلظت ۰/۱ مولار آنها بر ترسیب زیرکونیوم ۴۰ میلی گرم بر لیتر بررسی گردیده است. نتایج بدست آمده حاکی از عدم مزاحمت این گونه ها بر ترسیب زیرکونیوم در غلظت مذکور می باشد.

### بحث و بررسی نتایج

در این قسمت، نتایج حاصل از بررسی پارامترهای مختلف موثر بر ترسیب زیرکونیوم و هافنیوم مورد بحث قرار گرفته و نتایج بدست آمده بصورت نمودار عرضه می گردد. با تغییر pH محلولهای زیرکونیوم، توسط افزایش سدیم هیدروکسید، بررسی تاثیر میزان اسیدیته بر ترسیب زیرکونیوم انجام گرفت. بدین منظور محلولهایی با غلظت ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۲۰۰ و ۸۰۰ میلی گرم بر

لیتر انتخاب گردید. همانطور که در نمودارهای (۱ تا ۶) مشخص است با افزایش pH در محدوده ۲ تا ۵/۵ کلوئیدهای پایدار هیدروکسید زیرکونیوم بوجود می‌آید در نتیجه میزان کدورت نیز افزایش یافته است. اما در pHهای بالاتر، رسوب ژلاتینی تشکیل می‌گردد که قابلیت ته نشینی دارد بنابراین میزان کدورت کاهش می‌یابد.

مطالعات تفرق اشعه ایکس (XRD) گزارش شده در منابع علمی نشان داده است که Zr و Hf در محلولهای آبی، قابلیت پلیمری شدن دارند. بعنوان مثال  $Zr^{4+}$  با غلظت کمتر از  $10^{-4}$  مولار و در محیط پرکلریک اسید (۲-۱ مولار) حالت مونومری دارد. اما با افزایش غلظت زیرکونیوم به بالاتر از ۰/۰۲ مولار، ترکیبات تری مر و تترا مری از زیرکونیوم هیدروکسید  $[Zr_3(OH)_4]^{8+}$  و  $[Zr_4(OH)_8]^{8+}$  ایجاد می‌گردد [15]. با افزودن یک قلیای مناسب به محلول زیرکونیوم، اکسیدهای آبدار ژلاتینی ایجاد می‌گردد. بدین صورت که با افزایش pH، پدیده هیدرولیز مابین گروههای هیدروکسید واحدهای تترامر رخ می‌دهد و پلیمرهای دو بعدی بوجود می‌آید. با تجمع پلیمرهای لایه‌ای و خروج مولکول آب حاصل از گروههای هیدروکسید مجاور هم، پلیمرهایی با ساختار سه بعدی تشکیل می‌گردد. هرگاه تعداد واحدهای سلولی به حدود ۱۲ تا ۲۴ عدد رسید پدیده ترسیب رخ می‌دهد. شکل (۱) ساختار یک واحد تترامری زیرکونیوم هیدروکسید را نشان می‌دهد [15].

در طی بررسی اثر pH بر ترسیب زیرکونیوم مشخص گردید که اگر افزایش محلول سدیم هیدروکسید به کندی (قطره قطره) صورت گیرد رسوبات تشکیل شده در محدوده pH= ۶-۱۳/۵ پایدارند اما افزایش ناگهانی محلول NaOH به تشکیل مجدد کلوئیدهای پایدار از  $pH > 9$  می‌انجامد که در شکل‌های (۵-۲) مشخص می‌باشد. از این رو بهتر است که افزایش قلیا به آهستگی صورت گیرد. در توجیه این مسئله باید گفت که اگر افزودن قلیا به کندی انجام گیرد pH نیز به آرامی افزایش می‌یابد و پلیمرها قادر خواهند بود که به آرامی و با الگوی منظم رشد نمایند. اما اگر افزایش pH بطور ناگهانی باشد پلیمری شدن سریع اتفاق می‌افتد که در این پدیده، قبل از اینکه مولکول خنثی از هیدروکسید زیرکونیوم با نسبت استوکیومتری ۴ به ۱ ایجاد گردد برخی آنیونها در شبکه به دام می‌افتند و پلیمرهایی باردار و کوچک بوجود می‌آید از اینرو دوباره کلوئیدهای پایدار ظاهر می‌گردد [15]. حرارت دادن، رفلاکس و به حال خود گذاشتن محلولهای زیرکونیوم و هافنیوم، باعث توسعه فرآیند پلیمریزاسیون می‌گردند.

نظر به اینکه اسیدیته پسابها قبل از رهاسازی در محیط باید تنظیم گردد تا اثرات زیست محیطی در بر نداشته باشد بنابراین بهتر است که pH مناسب برای ترسیب زیرکونیوم و هافنیوم در محدوده (۹-۶) باشد. جهت تعیین کمترین مقدار قابل ترسیب  $Zr^{4+}$  توسط این روش، عملیات ترسیب بر روی غلظتهای مختلف زیرکونیوم (۸۰۰، ۲۰۰، ۴۰، ۲۰، ۱۰ و ۵ میلی گرم بر لیتر) انجام گرفت. همان طور که در نمودار (۱) مشخص است، در غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر زیرکونیوم رسوب قابل ته نشینی در مدت زمان ۲۰ دقیقه مشاهده نشد

اما در غلظت‌های بالاتر، رسوب ظاهر گردید از اینرو کمترین مقدار قابل ترسیب زیرکونیوم توسط این روش معادل ۱۰ میلی گرم بر لیتر بدست آمد.

در بررسی تعیین زمان بهینه جهت ته نشینی مناسب رسوبات زیرکونیوم هیدروکسید ایجاد شده، غلظت‌های ۲۰، ۶۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر زیرکونیوم با  $\text{pH}=7$  تهیه گردید و میزان کدورت آنها نسبت به زمان، مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در نمودار (۷) مشخص است پس از گذشت زمان ۲۰ دقیقه از شروع ترسیب، قسمت قابل ملاحظه‌ای از رسوبات ته نشین شد و پس از این زمان تغییرات کدورت نسبت به زمان ناچیز است. با این وصف برای رشد شبکه رسوب، بهتر است که زمان بیشتری جهت ته نشینی رسوبات در نظر گرفته شود.

شرایط ترسیب زیرکونیوم برای هافنیوم نیز اجرا گردیده که نتایج حاصل از بررسی تاثیر  $\text{pH}$  بر غلظت ۸۰ میلی گرم بر لیتر هافنیوم در نمودار (۶) نمایش داده شده است. مقایسه تاثیر  $\text{pH}$  بر محلول‌های  $\text{Hf}^{4+}$  و  $\text{Zr}^{4+}$  مشخص می نماید که فرایند ترسیب این عناصر مشابه یکدیگر است.

در بررسی میزان راندمان بازیابی  $\text{Zr}$  بروش ترسیب توسط سدیم هیدروکسید، پس از رسوب دادن زیرکونیوم از محلول‌های  $\text{Zr}^{4+}$  با غلظت و  $\text{pH}$  مشخص و همچنین فیلتراسیون کامل توسط کاغذ صافی، محلول‌های زیر صافی جهت تعیین میزان زیرکونیوم باقی مانده مورد تجزیه شیمیایی قرار گرفتند. نتایج بدست آمده از عدم وجود زیرکونیوم در محلول‌های زیر صافی حکایت دارد.

### نتیجه گیری

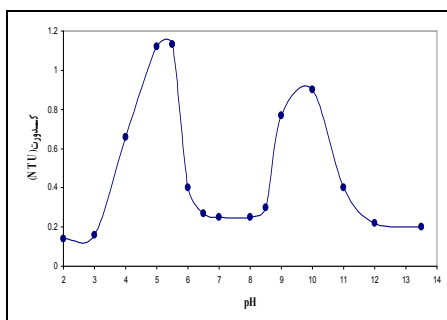
در این کار تحقیقاتی بمنظور بازیابی زیرکونیوم و هافنیوم از پساب‌های حاوی این عناصر بروش ترسیب، از سدیم هیدروکسید بعنوان عامل رسوب دهنده استفاده گردید و تاثیر عوامل موثری نظیر  $\text{pH}$ ، غلظت  $\text{Zr}^{4+}$  و  $\text{Hf}^{4+}$ ، نحوه افزایش قلیا، زمان و گونه های مزاحم بر ترسیب مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج بدست آمده از تاثیر اسیدیته بر غلظت‌های مختلف  $\text{Zr}^{4+}$  و  $\text{Hf}^{4+}$  نشان داد که در  $\text{pH}>5/5$  ترسیب زیرکونیوم و هافنیوم بطور کمی انجام می شود ولی از نظر زیست محیطی محدوده  $\text{pH}=6-9$  مناسبتر است. افزایش قلیا باید به کندی و با هم زدن صورت گیرد تا از تشکیل مجدد کلونید در  $\text{pH}>9$  جلوگیری شود. توسط این روش، حداقل غلظت قابل ترسیب زیرکونیوم ۱۰ میلی گرم بر لیتر بدست آمد. زمان مناسب برای ته نشینی رسوبات در محدوده ۲۰-۳۰ دقیقه تعیین گردید ولی بمنظور رشد بهتر شبکه رسوبی، زمان ۲-۳ ساعت مناسبتر است. تاثیر گونه های آنیونی نظیر  $\text{F}^-$ ،  $\text{SO}_4^{2-}$  و  $\text{NO}_3^-$  با غلظت ۰/۱ مولار بر ترسیب زیرکونیوم، حاکی از عدم مزاحمت این گونه ها بر ترسیب می باشد. بررسی میزان راندمان بازیابی نشان داد که بازیابی زیرکونیوم و هافنیوم توسط این روش بطور مطلوب صورت گرفته است.

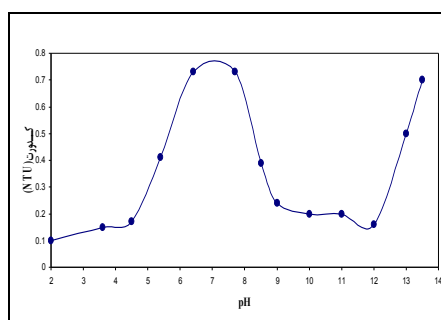
در مجموع، نتایج حاصل از این کار پژوهشی می‌تواند جهت بازیابی زیرکونیوم و هافنیوم از پساب کارخانه های تولید زیرکونیوم و کارخانه مجتمع سوخت هسته ای مورد استفاده قرار گیرد.

### مراجع:

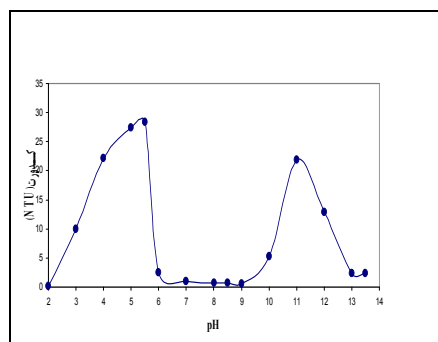
- [1] Silva G.L.J.P., Silva M.L.C.P. and Caetano Tatiana , "Materials Researches", 5, 2, (2002).
- [2] Sommers James A., united states patent, No: 6,358,484, (2002).
- [3] Ayukawa ; Buichiro , united states patent , No: 4,097,377, (1978).
- [4] "Zirconium and Hafnium" United states Environment Protection Agency, pp 5081-5106, (1989).
- [5] Nabi S. A., Shiba K. N., Khan M. A., "Acta Chromatographica", 15, (2005).
- [6] Steinberg Ellis P. "The radiochemistry of zirconium and hafnium" Lemont, (1960).
- [7] C. A. Kuminus, Anal. Chem., 19, 376, (1974).
- [8] R. B. Hahn and E. S. Baginski, Anal. Chim. Acta, 14, 45, (1956).
- [9] R. B. Hahn and P. T. Joseph, "American Chemical Society", 79, 1298, (1957).
- [10] M. Sakamoto, K. Ohnishi, Y. Kawamoto and T. Ishimori, "Anal. Sciences", 605, 5, (1989).
- [11] Kim, Bang M., united states patent, No: 4572824(1986).
- [12] Aguilar Carols L. and Walker Roy G., united states patent, No: 5076884, (1991).
- [13] Instruction manual for use of turbidimeter 2100AN Hach.
- [14] Cheng, K. L., Talanta, 3, 81, (1959).
- [15] Mukherji, A. K., "Analytical chemistry of zirconium and hafnium", pergamon press, first edition, pp 1-8, (1970).



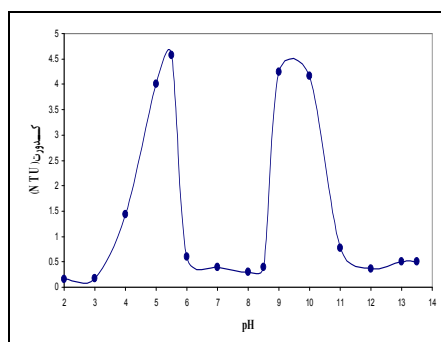
نمودار ۲- تاثیر pH بر محلول حاوی  $Zr^{4+}$  با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر



نمودار ۱- تاثیر pH بر محلول حاوی  $Zr^{4+}$  با غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر

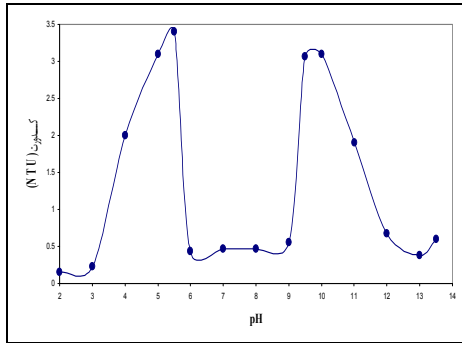


نمودار ۴- تاثیر pH بر محلول حاوی  $Zr^{4+}$  با غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر

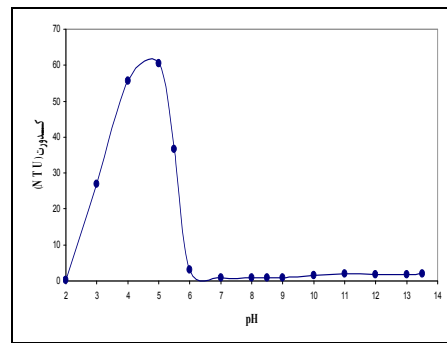


نمودار ۳- تاثیر pH بر محلول حاوی  $Zr^{4+}$  با غلظت ۴۰ میلی گرم بر لیتر

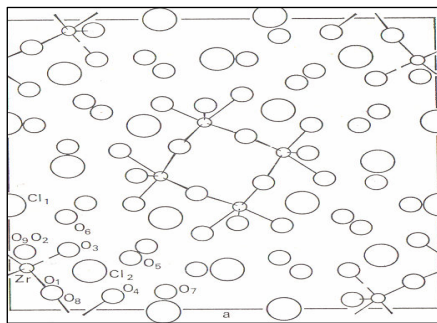
لیتر



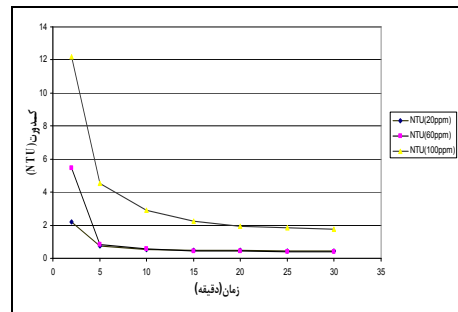
نمودار ۶- تاثیر pH بر محلول حاوی هافنیوم با غلظت ۸۰ میلی گرم بر



نمودار ۵- تاثیر pH بر محلول حاوی  $Zr^{4+}$  با غلظت ۸۰۰ میلی گرم بر لیتر



شکل ۱- ساختار یک واحد تترامری زیرکونیوم هیدروکسید



نمودار ۷- تاثیر زمان بر ته نشینی رسوبات زیرکونیوم هیدروکسید