

بررسی فرآوری زیرکونیم جهت کاربرد در صنایع هسته‌ای

کمال صابریان^{۱*}، امیرحسین فرهادی^۲، نعمت منصوری^۳

تهران- سازمان انرژی اتمی ایران- پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای

پژوهشکده علوم و فنون هسته‌ای- آزمایشگاه‌های تحقیقاتی جابر بن حیان

چکیده:

فلز زیرکونیم از عناصر مهم و اساسی در صنایع هسته‌ای به شمار می‌آید که در ساخت غلاف میله‌های سوخت راکتورهای هسته‌ای استفاده می‌شود. ساختار اتمی زیرکونیم تا حدود زیادی مشابه هافنیم است و در طبیعت این دو عنصر همواره با هم یافت می‌شوند لذا جداسازی این دو عنصر بسیار سخت می‌باشد. ماده‌ای که در غلاف میله‌های سوخت بکار می‌رود باید جذب نوترون حرارتی بسیار پایینی داشته باشد که هافنیم حدود ۶۴۰ برابر بیشتر از زیرکونیم جاذب نوترون است. جهت کاربرد زیرکونیم در صنایع هسته‌ای باید مقدار هافنیم به کمتر از ۱۰۰ppm برسد. در این مقاله به بررسی روشهای جداسازی این دو عنصر در مقیاس صنعتی با میکسر ستلر پرداخته شده است که نهایتاً روش استخراج با حلال به کمک استخراج کننده ارگانو فسفری تری بوتیل فسفات (TBP) انتخاب شده است.

کلمات کلیدی: زیرکونیم و هافنیم، میکسر ستلر، استخراج با حلال

۱- مقدمه

زیرکونیم به دلیل مقاومت در برابر خوردگی و سطح مقطع کم جذب نوترونی (۰/۱۸barn) یک عنصر مهم و استراتژیک در صنایع هسته‌ای به شمار می‌آید. از این فلز می‌توان در ساخت غلاف برای میله‌های سوخت راکتورهای هسته‌ای استفاده نمود. هافنیم بطور طبیعی همراه زیرکونیم وجود دارد. سطح مقطع جذب نوترونی این فلز (۱۱۵barn) یعنی حدود ۶۴۰ برابر بیشتر از زیرکونیم است. از این فلز می‌توان به عنوان جاذب نوترون (میله کنترل) در راکتورها استفاده کرد. به لحاظ خواص شیمیایی مشابه این دو عنصر، جداسازی آنها از یکدیگر بسیار سخت می‌باشد. برخی از این خواص عبارتند از:

قابلیت تشکیل یونها و ترکیبات کمپلکسی مشابه، مقاوم در برابر خوردگی، مقاومت در برابر

دماهای بالا،

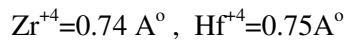
$Zr=1.49 A^{\circ}$, $Hf=1.47 A^{\circ}$

شعاع اتمی

۱- عضو هیئت علمی سازمان انرژی اتمی

۲- کارشناس سازمان انرژی اتمی

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی فرآوری مواد معدنی



شعاع یونی

از اختلاف شعاع یونی می توان بعنوان نقطه قوتی برای جداسازی این دو عنصر استفاده نمود. جهت جداسازی زیرکونیم از هافنیم روشهای متعددی ارائه شده است که عبارتند از [۱]:

- ۱- تبادل یونی^۱
- ۲- استخراج با حلال^۲
- ۳- کروماتوگرافی^۳
- ۴- جذب سطحی^۴
- ۵- کریستالیزاسیون مرحله به مرحله^۵
- ۶- تقطیر جزء به جزء^۶
- ۷- رسوب گیری مرحله به مرحله^۷

روش استخراج با حلال بدلیل داشتن امتیازات زیادی از جمله، انجام عملیات در ظرفیتهای بالای صنعتی، نسبت به سایر روشها دارای اهمیت خاصی می باشد. جهت انجام فرآیند جداسازی در جریان پیوسته دستگاههای جداکننده متعددی نیز وجود دارد که دستگاه میکسر ستلر به خاطر داشتن مزایای زیادی از جمله راندمان و انعطاف پذیری بالا، اختلاط مناسب دو فاز، هزینه ساخت و نگهداری پایین، نداشتن حالت طغیان^۸ و جایگاه ویژه ای در صنعت هیدرومتالورژی دارا می باشند. بنا به دلایل ذکر شده جداسازی هافنیم از زیرکونیم به روش استخراج با حلال در دستگاه میکسر ستلر مورد بررسی قرار گرفته است.

مکانیسم دستگاه میکسر ستلر

دستگاههای استخراج از لحاظ عملکرد به دو دسته کلی تماس بطور مرحله ای^۹ و دیفرانسیلی^{۱۰} تقسیم بندی می شوند. میکسر ستلرها به صورت تماس مرحله ای کار می کنند [۲]. در حالت پیوسته میکسر و ستلر از دو قسمت جدا گانه تشکیل شده اند که بسته به تعداد مراحل مورد نیاز، میکسر و ستلرهای متعددی بصورت سری قرار می گیرند (شکل ۱).

¹ Ion Exchange

² Solvent Extraction

³ Column Chromatography

⁴ Adsorption Separation

⁵ Fractional Crystallization

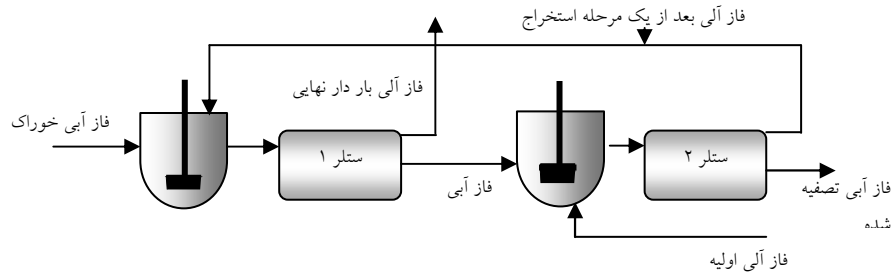
⁶ Fractional Distillation

⁷ Precipitation

⁸ Flooding

⁹ Stage Wise

¹⁰ Differential



شکل ۱: سیستم استخراج میکسر ستلر با جریان پیوسته [۳]

نتایج تحقیقات

بررسی جداسازی هافنیم از زیر کونیم به روش استخراج با حلال

استفاده از روش استخراج با حلال از دهه ۵۰ تا کنون مرسوم بوده است. در این روش از حلالهای مختلفی استفاده شده است:

- ۱- ترکیبات اکسیژن دار نظیر تیوسیاناتها، ترکیبات آلی فسفردار (NOPC)، ترکیبات خنثی بدون فسفر
 - ۲- ترکیبات اسیدی نظیر اسیدهای آلی فسفردار (HA)، DEHPA و
 - ۳- استخراج کننده های پایه ای (Basic) نظیر TOA، TBP و
- دو روش عمده‌ای که در مقیاس صنعتی جهت جداسازی زیر کونیم از هافنیم استفاده می‌شود عبارتند از [۴]
- ۱- استفاده از حلال MIBK از محلول اسید هیدروکلریک
 - ۲- استفاده از TBP از محلول اسید نیتریک

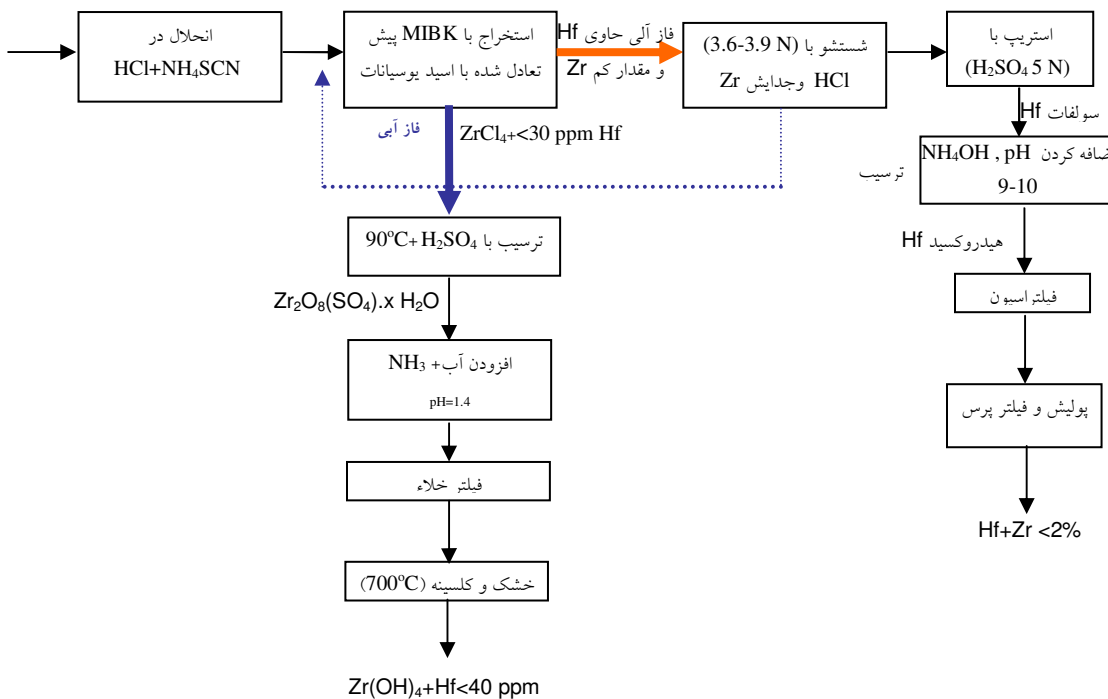
جداسازی به روش MIBK-HCl

جداسازی زیر کونیم از هافنیم با استفاده از متیل ایزوبوتیل کتون (MIBK) روشی است که کاربرد وسیعی در صنعت هسته‌ای داشته است اما به دلیل داشتن معایبی همچون حلالیت زیاد MIBK و قابلیت اشتعال بالای آن امروزه کمتر استفاده می‌شود به همین دلیل بیشتر تحقیقات اغلب بر روی حلال های دیگری همچون TBP و Cyanex ها انجام شده است. در سیستم MIBK-HCl، هافنیم توسط MIBK پیش تعادل شده با اسید تیوسیانات از زیر کونیم جدا می‌شود [۴].

مراحل فرآیند در این روش به شرح زیر بوده و فلوچارت عملیات در شکل ۲ نشان داده شده است:

- ۱- انحلال خوراک در HCl و NH_4SCN
 - ۲- استخراج با فاز آلی حاوی MIBK پیش تعادل شده با اسید تیوسیانات
- فاز آبی کمتر از ۳۰ ppm هافنیم دارد که ادامه فرآیند به شرح زیر است:
- الف) ترسیب محلول در ۹۰ oC با H_2SO_4 و تبدیل به $Zr_2O_8(SO_4)_2 \cdot xH_2O$

- (ب) اختلاط با آب و آمونیاک
 (ج) عملیات فیلتراسیون
 (د) خشک و کلسینه در دمای ۷۰۰°C و تولید $Zr(OH)_4$ و کمتر از ۴۰ ppm Hf
 فاز آلی حاوی Hf پس از مرحله استخراج وارد مراحل زیر می شود
 الف) شستشو با HCl ۳/۶ تا ۳/۹ نرمال جهت جدایش Zr باقیمانده
 ب) استریپ با H_2SO_4 ۵ نرمال
 ج) ترسیب با NH_4OH
 د) فیلتراسیون و پولیش و تولید Hf حاوی کمتر از ۰.۲٪ Zr



شکل ۲- سیستم MIBK-HCl

جداسازی با استفاده از TBP

این روش یکی از روشهایی می باشد که چندین سال است مورد استفاده قرار می گیرد، اما بطور کامل شناخته شده نیست. استفاده از TBP اولین بار در سال ۱۹۴۴ در U.S. Manhattan انجام شد. طی سالهای گذشته، تحقیقات زیادی در استفاده از TBP و تکنیک های آن در جهان صورت گرفته است. بطور کلی در این روش کمپلکس زیر کونیم با مکانیسم انحلالی^۱ به فاز آلی منتقل می شود.



¹ Solvation

در مرحله استریپینگ این کمپلکس شکسته شده و نیترات زیرکونیم وارد فاز آبی می شود. روشهای مختلفی برای جداسازی Hf از Zr ارائه شده است که مهمترین آنها به شرح زیر است. روش ارائه شده توسط محققان در سال ۱۹۵۵ بدین صورت بوده است که ابتدا Zr(OH)_4 , NaNO_3 در تانک خوراک با یکدیگر مخلوط شده و خوراک بدست می آید که شامل ۳۰ گرم بر لیتر HNO_3 و Zr(Hf) ۳ مولار و NaNO_3 ۳/۵ مولار می باشد. این خوراک وارد یک میکسر ستلر ۹ مرحله ای شده که ۶ مرحله آن برای استخراج و ۳ مرحله برای شستشو^۱ استفاده می گردد. حلال مورد استفاده شامل ۶۰٪ حجمی TBP و ۴۰٪ حجمی الکل و ۱/۶ مولار اسید نیتریک است. نسبت حجمی فاز آلی به فاز آبی برابر ۱ بوده و محلول شستشو نیز شامل اسید نیتریک ۳ مولار و نیترات سدیم ۳/۵ مولار با نسبت حجمی به خوراک ۱ می باشد. حلال باردار شده پس از استخراج حاوی ۱۰ گرم بر لیتر زیرکونیم است. رافینیت^۲ بدست آمده نیز حاوی ۲۰ تا ۴۰ درصد Hf بوده که برای بدست آوردن Hf از ترسیب استفاده می شود. طی یک مرحله از آب برای استریپ کردن حلال استفاده شده است. زیرکونیم بدست آمده بدست آمده پس از مرحله استریپ دارای Hf 300 ppm است [۵].

پیترسون و بایر^۳ (۱۹۵۱) فرآیندی را برای جدایش Zr از Hf پیشنهاد دادند که شامل استخراج Zr از محلول ۵ مولار HNO_3 بوده است. استخراج توسط حلال ۶۰٪ TBP و ۴۰٪ هپتان در ۱۴ مرحله میکسر ستلر است. ۱۰ مرحله استخراج و ۴ مرحله استریپینگ انجام شده است که در این فرآیند بازیابی Zr ۹۸/۷٪ بوده و میزان ناخالصی Hf آن برابر ۰/۰۱٪ بود [۶].

در روشی دیگر سنگ زیرکن همراه با ۲٪ هافنیم را با سود (NaOH) در دمای ۷۵۰°C حرارت می دهند. سپس کیک حاصله ۴ با آب جهت حذف سیلیکات سدیم شسته می شود. ماده حاصله در اسید HNO_3 ۱۲ نرمال حل شده و حاوی ۱۰۰ gr/l زیرکن است. پس از این مرحله فاز آبی به مرحله استخراج رفته و با فاز آلی حاوی ۵۰٪ TBP که با HNO_3 ۸ نرمال پیش تعادل شده است تماس داده می شود. نسبت فازی در مرحله استخراج (O/A) ۴ به ۱ می باشد.

فاز آلی پس از عملیات استخراج با محلول ۴-۵ نرمال HNO_3 تماس داده شده و به مرحله استریپ می رود که از آب بعنوان محلول استریپر استفاده می شود. بعد از عملیات تبخیر و کریستالیزاسیون به محصول بدست

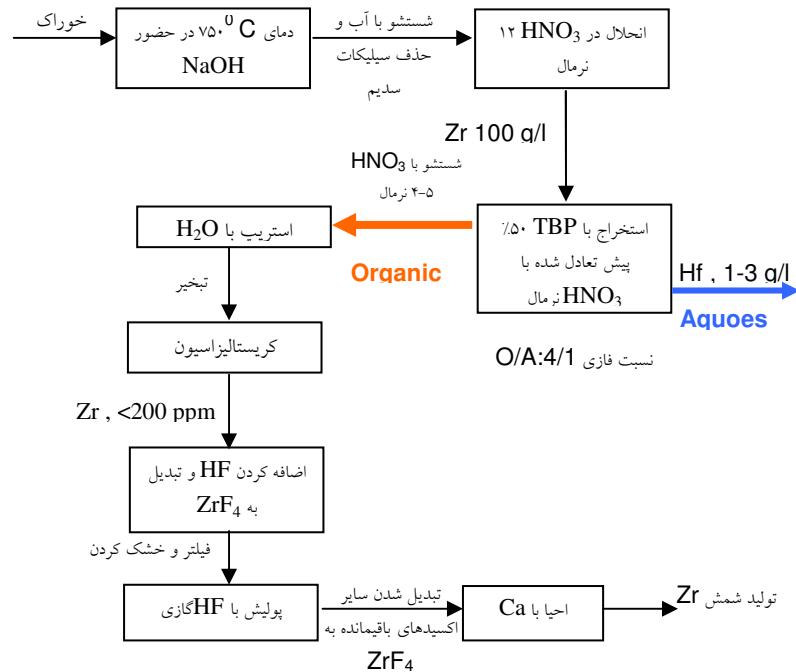
¹ - scrubbing

² - raffinate

³ - Peterson and Beyer

⁴ Frit

آمده اسید HF اضافه کرده تا به ZrF_4 تبدیل شود. پس از عملیات پولیش و عملیات احیا به کمک کلسیم، شمش Zr بدست می آید [۴]. مراحل عملیت طبق شکل ۳ می باشد.



شکل ۳- فلوشیت سیستم $TBP-HNO_3$

بر اساس تحقیقات صورت گرفته در سال ۱۹۵۶ جداسازی زیرکونیم از هافنیم در محلول HNO_3 در محدوده غلظتی ۲/۵ تا ۳/۵ مولار و با افزودن عامل نمک نیترات آلکالین مانند نیترات سدیم ۳/۵ مولار، با فاز آلی شامل ۵۰٪ TBP و ۵۰٪ اتر نفتی امکان پذیر می باشد. حلال مورد استفاده با ۳ مولار استات آمونیوم شستشو شده و سپس عملیات استریپ انجام می گیرد. رافینیت نیز که حاوی Hf و اسید نیتریک ۵ تا ۷ مولار بوده در مراحل بعدی برای استخراج هافنیم استفاده می شود. میزان اسیدیته در هنگام آماده سازی خوراک بسیار مهم بوده و یک عامل فعال کننده سطحی مانند اکتیل الکل^۱ به خوراک آبی اضافه می گردد [۷].

در تحقیقی دیگر (۱۹۵۸) از یک میکسر ستلر ۱۴ مرحله ای برای جدایش زیرکونیم و هافنیم استفاده نموده اند. خوراک فرایند شامل ۰/۱۲۷ گرم بر لیتر ZrO_2 و HNO_3 ۵/۱ مولار و SO_4^{2-} ۰/۰۸ مولار و مقدار Hf، ۲۲۰۰۰ ppm بوده است. حلال مورد استفاده نیز از ۶۰٪ حجمی TBP و ۴۰٪ حجمی هپتان تشکیل شده است. نسبت حجمی فاز آلی به فاز آبی برابر ۵ بوده و محلول شستشو نیز از ۵/۴ مولار HNO_3 تشکیل گردیده است. نسبت حجمی محلول شستشو به فاز آبی برابر ۱/۸ می باشد. ۱۰ مرحله میکسر ستلر به استخراج زیرکونیم و ۴ مرحله نیز به فرایند شستشو اختصاص یافته است. پسماند تولیدی در مرحله استخراج حاوی ۳/۵ گرم

^۱ - octyl alcohol



$Zr(Hf)O_2$ بر لیتر و ۰/۳٪ هافنیم بود. فرایند استریپ نیز طی یک مرحله و با استفاده از آب و با نسبت حجمی ۱/۶۲ انجام می پذیرد و محلول بدست آمده در نهایت شامل ۷۶/۴ گرم بر لیتر ZrO_2 و HNO_3 ۳/۹۶ مولار به همراه کمتر از ۱۰۰ ppm هافنیم است [۵].

بحث و نتیجه گیری

همانطور که ذکر شد روشهای گوناگونی جهت فرآوری زیرکونیم هسته ای وجود دارد اما روش استخراج با حلال جایگاه خاصی بالاخص در مقیاس صنعتی دارا می باشد. در مقیاس صنعتی از دو استخراج کننده MIBK و TBP استفاده می شود. در سیستم MIBK-HCl زیرکونیم با عیار پایین هافنیوم تولید می شود اما به دلیل داشتن معایبی همچون حلالیت زیاد MIBK و قابلیت اشتعال بالای آن امروزه کمتر استفاده می شود. در سیستم $TBP-HNO_3$ روشهای مختلفی پیشنهاد شده است که تقریباً تنها روشی است که امروزه در صنعت از آن استفاده می شود، اما بطور کامل شناخته شده نیست. در این فرآیند حضور ژل سیلیکاته موجب اختلال در عملیات می شود که این مشکل با جدایش این ژل برطرف خواهد شد.

سپاسگزاری

در اینجا بر خود می دانیم از ریاست محترم پژوهشگاه سازمان انرژی اتمی، آقای دکتر فنادی مراغه و رئیس واحد کانه آرایی و لیچینگ آقای مهندس کلانتری به دلیل همکاری صمیمانه در ارتباط با فراهم آوردن امکانات لازم جهت انجام این تحقیق تشکر و قدردانی نمایم.

مراجع

- [1] F.Hudswell, J.M.Hutcheon. Method of Separating Zirconium from Hafnium and Their Technological Implications, UK
- [2] Ritcey,GM., Ashbrook, A.W., Solvent Extraction , Part 1 , Elsevier , 1984
- ۳- عملیات واحد مهندسی شیمی ، مک کیب، اسمیت، هریوت، ترجمه پوستی، بهرام، ویرایش ششم، جلد دوم نشر کتاب دانشگاهی، ۱۳۸۱
- [4] Ritcey,GM., Ashbrook, A.W., Solvent Extraction , Part 2 , Elsevier , 1984
- [5] Royston,D. and Alferedson ,P.G.1970. the separation of Zirconium and hafnium by solvent extraction – a literature Review. Australian atomic energy commission . Research establishment.TM 538
- [6] Peterson.H.C., and Beyer.G.H, liquid-liquid extraction of hafnium from Zirconium by tributyl phosphate.U.S. atomic energy commission report isc 416 Ames laboratory Ames.Lowa. 1955
- [7] Ritcy.G.M, science and technology of tributyl phosphate, CRC press, Inc. Boca Raton, Florida, 1987.pp 51-54