

تولید زیرکونیم با خلوص هسته‌ای به روش استخراج با حلال با استفاده از سیانکس ۲۷۲

محمد تقی زاده-کمال صابریان* -رضا قاسم زاده-نظام الدین اشرفی زاده

محمد قنادی مراغه-احسان ذوالفنون

آزمایشگاه‌های تحقیقاتی جابر بن حیان، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران، ایران

چکیده

در این تحقیق با استفاده از استخراج کننده *Cyanex 272*، استخراج زیرکونیم و جداسازی آن از هافنیم در محیط‌های مختلف اسیدی نظیر کلریدریکی، نیتریک و سولفوریک مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل از این تحقیق با آخرین تحقیقات انجام شده در جهان مقایسه شد. بهترین نتیجه در محیط اسید نیتریک با غلظت ۲ مولار حاصل گردید.

لغات کلیدی: زیرکونیم، هافنیم، استخراج با حلال، *Cyanex 272*

مقدمه

زیرکونیم و هافنیم در طبیعت در کنار یکدیگر قرار دارند و خواص شیمیایی بسیار مشابهی از خود نشان می‌دهند در صورتیکه خواص فیزیکی آنها کاملاً متفاوت است به گونه‌ای که فلز هافنیم بهترین جاذب پرتو نوترونی و زیرکونیم بهترین عبور دهنده آن است [۱]. به همین دلیل لازم است قبل از تبدیل شدن به حالت فلزی جهت استفاده در راکتورهای اتمی، در خلال فرایند استخراج این دو عنصر کاملاً از همدیگر جدا گردند. عموماً در صنعت از استخراج کننده MIBK جهت جداسازی هافنیوم از زیرکونیم استفاده می‌گردد [۲]. در این روش زیرکونیم و هافنیم در محیط اسید کلریدریکی به صورت کمپلکس با تیوسیانات وجود داشته و به هنگام استخراج جزء کمتر یعنی هافنیوم به فاز آلی منتقل می‌گردد. در این فرایند فاکتور جداسازی ۷ می‌باشد. از اشکالات عمده این روش می‌توان به پایین بودن دمای اشتعال و حلالیت بالای حلال در فاز آبی و همچنین تولید گازهای سمی سولفید هیدروژن و سیانید هیدروژن در حین فرایند اشاره نمود. روش دیگر فرایند TBP/HNO_3 بوده که جهت تولید زیرکونیم در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار گرفته است [۳ و ۴]. در این روش استخراج زیرکونیم از اسید نیتریک ۳ مولار

*Corresponding Author ; Tel : +98-21-82064297 ; Email : Kmlsern@yahoo.com

توسط فاز آلی شامل ۶۰ درصد حجمی TBP در کروزن صورت می پذیرد. بیشترین غلظت زیرکونیم در فاز آبی ۳۰ گرم بر لیتر است. فراتر از این غلظت فاز سوم تشکیل می گردد. در بعضی از موارد از ۳/۵ مولار نترات سدیم به عنوان عامل نمک رانی^۱ استفاده شده است. با چنین فرایندی ضریب توزیع زیرکونیم برابر با ۱/۵ و برای هافنیم برابر با ۰/۱۵ حاصل می گردد که نهایتاً فاکتور جدایش در این روش برابر با ۱۰ می باشد. این روش در آمریکا از سال ۱۹۵۰ و در فرانسه از سال ۱۹۷۸ کنار گذاشته شده است و تنها کشورهای هند و ایران از این روش جهت تولید زیرکونیم با خلوص هسته ای استفاده می نمایند. از اشکالات عمده این روش مصرف بالای مواد شیمیایی و عدم امکان تولید هافنیم خالص می باشد به گونه ای که قیمت زیرکونیم تولید شده به این روش دو برابر قیمت زیرکونیم به روش MIBK می باشد [۵]. تحقیقات زیادی جهت جداسازی زیرکونیم از هافنیم با استخراج کننده های دیگر صورت پذیرفته است [۶-۸] که موفقترین تحقیق صورت گرفته در این زمینه مربوط به استخراج زیرکونیم از محیط اسید کلریدریکی توسط Cyanex 925 می باشد [۹]. در شرایط بهینه یعنی غلظت ۳/۵ مولار اسید کلریدریک و نسبت فاز آلی به آبی برابر ۲، با استخراج ۶۱ درصد زیرکونیم و ۴ درصد هافنیم، فاکتور جدایش ۳۷ به دست آمد.

اکنون جهت بررسی امکان افزایش فاکتور جدایش، استخراج کننده Cyanex 272 در محیطهای مختلف اسیدی نظیر کلریدریک، نیتریک، پرکلریدریک و سولفوریک جهت استخراج و جداسازی زیرکونیم از هافنیم مورد بررسی قرار گرفته اند.

روش کار

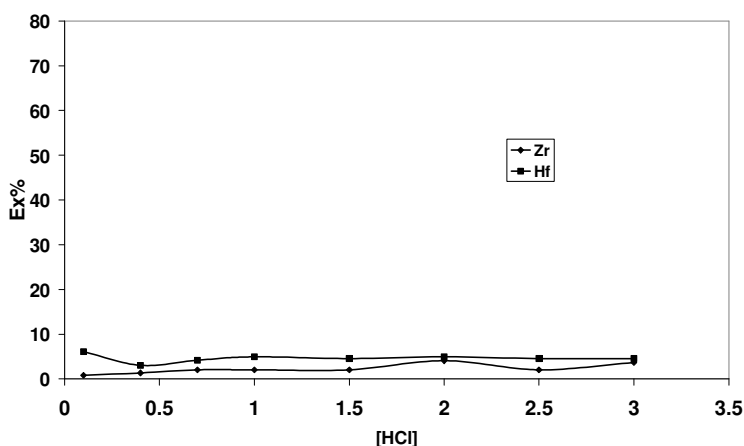
محلول آبی از انحلال نمکهای اکسی کلراید زیرکونیم و هافنیم در محلولهای مختلف اسیدی با غلظتهای متفاوت اسید از ۰/۱ تا ۳ مولار تهیه گردید. فاز آلی نیز با انحلال مقدار مشخصی حلال استخراج کننده Cyanex 272 در کروزن تهیه شد. در این پژوهش حجمهای مساوی از محلولهای آبی و آلی (۱۰ cc) محلول با غلظت ۵ ppm هافنیم و ۴۵ ppm زیرکونیم یا ۱۰ ppm هافنیم و ۵ ppm زیرکونیم به همراه ۱۰ cc از استخراج کننده ۰/۰۱۵ مولار Cyanex 272 در کروزن) به مدت ۹۰ دقیقه و در دمای محیط (C) $26 \pm 2^{\circ}$ توسط دستگاه همزن مکانیکی با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه هم زده شدند. (در آزمایش های جداگانه ای زمان به تعادل رسیدن فاز آبی و آلی بررسی شد و زمان تعادل ۴۵ دقیقه حاصل گردید جهت حصول اطمینان از تعادل دو برابر زمان لازم یعنی زمان ۹۰ دقیقه انتخاب گردید). جدایش فازهای

¹ Salting Out

آبی و آلی با مکش فاز آبی از پایین ظرف توسط پیست صورت پذیرفت. برای تعیین درصد استخراج و ضریب توزیع، غلظت یون فلزی در فاز آبی مورد آنالیز قرار گرفت. آنالیز محلولهای آبی توسط دستگاه کوپل القایی پلاسما (ICP) ساخت شرکت واریان استرالیا انجام شد.

نتایج

در شکل (۱) مقدار استخراج زیرکونیم و هافنیم بر حسب غلظت اسید کلریدریک نمایش داده شده اند. در این محدوده مقدار استخراج کمتر از ۱۰ درصد می باشد.

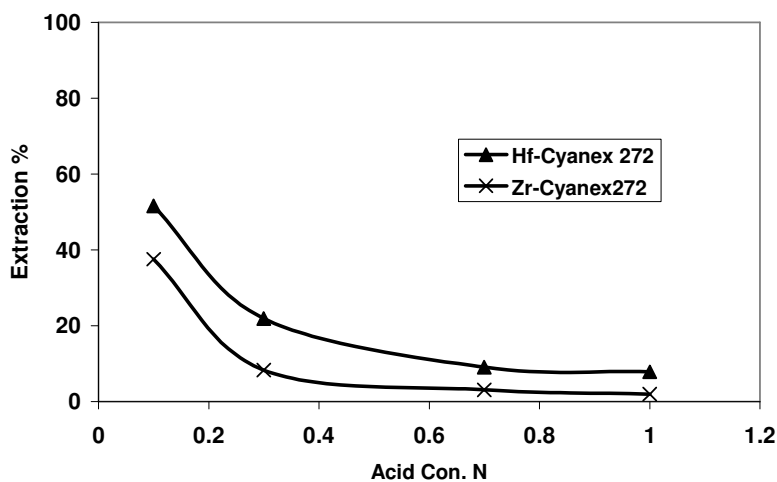


نمودار ۱- تغییرات استخراج زیرکونیم و هافنیم بر حسب غلظت اسید کلریدریک

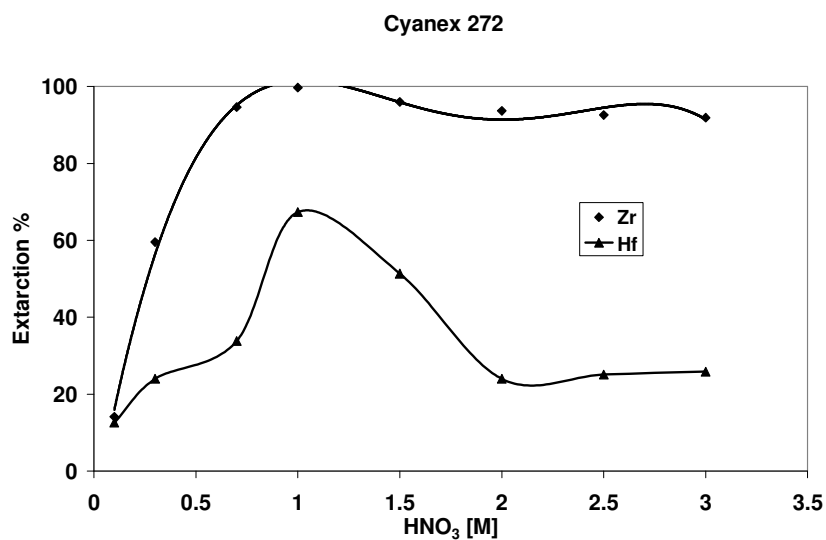
در نمودار (۲) تغییرات راندمان استخراج بر حسب نرمالیده اسید سولفوریک نمایش داده شده است. برای هر دو نوع استخراج کننده بیشتر از ۰/۷ مولار اسید سولفوریک استخراج به مقادیر کمتر از ۱۰ درصد رسیده و تقریباً ثابت می ماند و همچنین برای هر دو استخراج کننده در این محیط استخراج هافنیم بیشتر از زیرکونیم می باشد.

در نمودارهای (۳) تغییرات راندمان استخراج بر حسب مولاریته اسید نیتریک نمایش داده شده است. با توجه به نمودار (۴) مشاهده می گردد که با افزایش غلظت اسید نیتریک استخراج زیرکونیم افزایش یافته و پس از یک مولار تقریباً ثابت باقی می ماند. و این موضوع نشان دهنده استخراج با مکانیزم انحلال می باشد. در این مکانیزم کمپلکس تشکیل شده در فاز آبی توسط مولکولهای استخراج کننده پوشیده شده و قابلیت انحلال آنها در فاز آلی افزایش می یابد. ولی در مورد هافنیم تنها تا غلظت ۱ مولار اسید نیتریک این مکانیزم کامل می باشد بعد از یک مولار به دلیل عوض شدن نوع کمپلکسهای هافنیم، مقدار

استخراج آن نیز کاهش یافته و پس از ۲ مولار کم و بیش ثابت باقی می ماند. در این ناحیه بیشترین فاکتور جدایش حاصل می گردد.



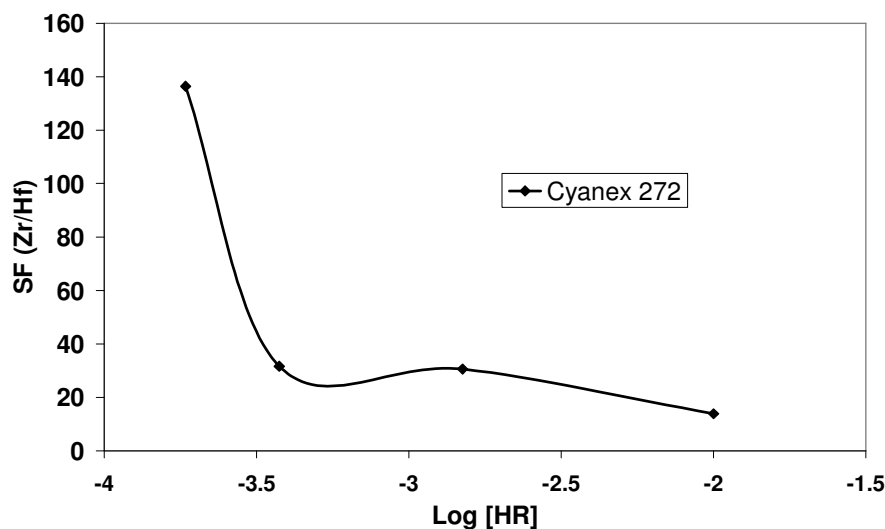
نمودار ۲- تغییرات استخراج زیرکونیم و هافنیم بر حسب غلظت اسید سولفوریک



نمودار ۳- تغییرات استخراج زیرکونیم و هافنیم بر حسب غلظت اسید نیتریک

از آنجا که کاهش غلظت استخراج کننده، انتخابی بودن و در نتیجه فاکتور جدایش را افزایش می‌دهد [۹]. آزمایش کاهش غلظت در بهترین شرایط صورت پذیرفت. در نمودار (۶) فاکتور جدایش بر حسب غلظت استخراج کننده نمایش داده شده است.

Cyanex 272



نمودار ۶- تغییرات فاکتور جدایش بر حسب تغییرات غلظت استخراج کننده

همانطور که انتظار می‌رفت با کاهش غلظت استخراج کننده فاکتور جدایش افزایش یافته است. بیشترین فاکتور جدایش حاصل شده در این آزمایش برابر با ۱۳۴ بود که در این حالت زیرکونیم به مقدار ۴۷ درصد استخراج گردید.

بحث و نتیجه گیری

از آنجا که تمایل به استخراج کمپلکس تشکیل شده با آنیونهای مختلف برای زیرکونیم متفاوت می‌باشد، مقدار استخراج آن توسط استخراج کننده Cyanex 272 در محیطهای اسیدی مختلف متفاوت است. با توجه به نمودارهای ارائه شده در قسمت قبل، نوع کمپلکس ایجاد شده در محیط اسید کلریدریکی برای هر دو عنصر زیرکونیم و هافنیم چندان متفاوت نمی‌باشد به همین دلیل در این ناحیه مقدار استخراج آنها با هم تفاوتی ندارد. در محیط اسید سولفوریکی نیز به نظر می‌رسد قابلیت استخراج کمپلکس تشکیل شده آنیون سولفات با هافنیم بیشتر از زیرکونیم می‌باشد و عملاً در این محیط هافنیم بیشتر استخراج می‌گردد. نهایتاً به دلیل وجود تفاوت زیاد در محیط اسید نیتریکی، بیشترین اختلاف



مقدار استخراج در این ناحیه حاصل گردید. مقایسه با آخرین تحقیق صورت گرفته توسط داسیلوا در سال ۲۰۰۰ میلادی و این تحقیق با توجه به آزمون اثر غلظت استخراج کننده صورت پذیرفت. همانطور که در مقدمه به آن اشاره شد. بیشترین فاکتور جدایش حاصله در تحقیق ذکر شده برابر با ۳۷ و مقدار استخراج زیرکونیم در این حالت برابر با ۶۱ درصد بود. مقدار فاکتور جدایش حاصل شده در این تحقیق با این میزان استخراج (۶۱٪ زیرکونیم)، برابر با ۸۰ می باشد. به عبارت دیگر در این تحقیق فاکتور جدایش به مقدار ۱۱۶ درصد افزایش یافته است.

مراجع

1. D. D. Sood, A. V. R. Reddy, "Fundamental of Radiochemistry", indian association of nuclear chemistry and allied science, 2000
2. D.O. Voit, 'Equilibrium Distribution Behaviour of Zirconyl-Hafnyl Thiocyanates between Methyl-Isobutyl-Ketone and Aqueous Phases', Proc. Int. Solv. Extr. Conf., ISEC'80, Liege, Belgium, Vol. 2, paper 80-59 (1980).
3. A.E. Levitt and H. Freund, 'Solvent Extraction of Zirconium with Tributyl Phosphate', J. Amer. Chem. Soc. No. 78, 1545-1549 (1956).
4. T. Sato, 'The Extraction of Zirconium (IV) from Hydrochloric Acid Solutions by Tri-n-Butyl Phosphate and Di-(2-Ethylhexyl)-Phosphoric Acid', Anal. Chim. Acta 52, 183-191 (1970).
5. A. Da Silva, P. A. Distin, "Zirconium and Hafnium separation without waste generation", CIM bulletin, Vol. 91, 222-224, March 1998.
6. I. S. El-yamani, M. Y. Farrah, "Co Extraction and Separation of Zirconium and Hafnium by Long Chain Amins from Sulphate Media", Talanta, Vol. 25, 523-525, 1978
7. B. G. Shults, E. M. Larsen, "The Fractional Separation of Zirconium and Hafnium by Extraction with Trifluoroacetylacetone", American Chemical Society, Vol. 72, 3610-3614, 1950
8. S. Kalyanaraman, S. M. Khopkar, "Solvent Extraction Separation of Hafnium with 4-methyl-3-pentene-2-one", Talanta, Vol. 25, 395-397, 1977
9. A. DA SILVA, E. EL-AMMOURI and P.A. DISTIN, "Hafnium/Zirconium Separation using Cyanex 925", Canadian Metallurgical Quarterly, Vol 39, No 1, pp 37-42, 2000