



تعیین شرایط بهینه‌ی جداسازی زیرکنیم و هافنیم

سولماز نبردی^۱، محمود اسکندری نسب*^۲، احمد نوزاد^۳، عباس سام^۱

۱. بخش مهندسی معدن، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، صندوق پستی: ۷۶۱۶۹۱۴۱۱۱، کرمان - ایران
۲. بخش مهندسی معدن، مجتمع آموزش عالی زرنند، دانشگاه شهید باهنر کرمان، صندوق پستی: ۷۷۶۱۱۵۶۳۹۱، کرمان - ایران
۳. پژوهشکده مواد، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۳۶-۱۴۳۹۵، تهران - ایران

چکیده: زیرکنیم و هافنیم در صنعت هسته‌ای از اهمیت بسیار زیادی برخوردار هستند. از زیرکنیم به دلیل سطح مقطع جذب پایین نوترون، در غلاف میله‌های سوخت هسته‌ای استفاده می‌شود. از آن‌جا که هافنیم نسبت به زیرکنیم سطح مقطع جذب نوترون بسیار بالاتری دارد، لذا باید به عنوان یک عنصر مزاحم از زیرکنیم جدا گردد. از روش آرایه‌های متعامد تاگوجی برای تعیین شرایط بهینه‌ی جداسازی هافنیم از زیرکنیم به روش استخراج حلالی استفاده شد. متغیرهای نوع اسید (نیتریک، سولفوریک و هیدروکلریک) و غلظت آن (۰،۰۱، ۱ و ۵ مول برلیتر) از فاز آبی و استخراج‌کننده‌های دی-۲-اتیل هگزیل فسفریک اسید، سیانکس ۳۰۱ و سیانکس ۳۰۲ از فاز آلی مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج نشان داد که استفاده از نیتریک اسید ۵ مول برلیتر و استخراج‌کننده‌ی سیانکس ۳۰۲ شرایط بهینه برای استخراج و جداسازی زیرکنیم و هافنیم را فراهم می‌کند. تحت این شرایط، درصد استخراج زیرکنیم و ضریب جداسازی به ترتیب برابر ۹۹،۵٪ و ۸،۷ به دست آمد. برای بررسی بیش‌تر نتایج حاصل از طرح تاگوجی، اثر عوامل مختلف مانند زمان اختلاط دو فاز، غلظت اسید، غلظت نمک سدیم نیترات و نوع رقیق‌کننده به صورت تک متغیری نیز مورد بررسی قرار گرفتند.

کلیدواژه‌ها: زیرکنیم، هافنیم، سیانکس ۳۰۲، سیانکس ۳۰۱، دی-۲-اتیل هگزیل فسفریک اسید، استخراج حلالی

Determination of Optimum Conditions for the Separation of Zirconium and Hafnium

S. Nabardi¹, M. Eskandari Nasab*², A. Nozad³, A. Sam¹

1. Mining Engineering Department, Technical Collage, Shahid Bahonar University, P.O.Box: 7616914111, Kerman – Iran
2. Zarand Faculty, Shahid Bahonar University, P.O.Box: 7761156391, Kerman – Iran
3. Material School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 14395-836, Tehran – Iran

Abstract: Zirconium and hafnium are the two most important elements in the nuclear industries. Zirconium is used in fuel rods due to its low neutron absorption cross section. On the contrary, hafnium has a very high neutron absorption cross section, therefore it must be separated from zirconium. The extractive separation of zirconium and hafnium have been investigated using Taguchi method. The separation parameters were acid type (Sulfuric, Nitric, Hydrochloric) and their concentrations (10^{-2} , 1, 5M) and extractant type (D_2EHPA , Cyanex 301, Cyanex 302). The optimum conditions were determined as 5M nitric acid in addition with 5×10^{-3} M Cyanex 302 in the kerosene. Under these conditions, the zirconium the extraction percent and the separation factor were 99.5% and 8.7, respectively. For detailed investigation from the achieved results by Taguchi method, the effects of different parameters such as agitation time, nitric acid concentration, extractant concentration, sodium nitrate concentration and diluent type were considered.

Keywords: Zirconium, Hafnium, Cyanex 302, Cyanex 301, D_2EHPA , Solvent Extraction

*email: meskandarim@yahoo.com

تاریخ دریافت مقاله: ۹۰/۶/۲۳ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۰/۱۲/۱۹



۱. مقدمه

افزایش ظرفیت بارگیری و کمینه‌سازی میزان مصرف استخراج‌کننده، امکان استفاده از لیگاندهای دو دندانه‌ای مانند سیانکس ۳۰۲، سیانکس ۳۰۱ و دی-۲-اتیل هگزیل فسفریک اسید به جای لیگاندهای تک‌دندانه‌ای مانند تری بوتیل فسفات مورد مطالعه قرار گرفت.

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲ طراحی آزمایش

روش تاگوچی یکی از روش‌های طراحی آزمایش است که در بسیاری از پژوهش‌ها به منظور کاهش تعداد آزمایش مورد استفاده قرار می‌گیرد [۶]. به منظور یافتن شرایط بهینه‌ی جداسازی هافنیم از زیرکنیم از طرح تاگوچی L_9 برای بررسی سه متغیر غلظت اسید، نوع اسید و نوع استخراج‌کننده و هر کدام در سه سطح استفاده شد. طرح تاگوچی مذکور به همراه نتایج حاصل از آزمایش‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است. در روش طراحی آزمایش تاگوچی از نسبت علامت به نوفه $(S/N)^{(۲)}$ برای تعیین بهترین ترکیب آزمایش استفاده می‌شود. نظر به این که هدف این مطالعه، تعیین ترکیب آزمایشی با کارایی بالا بود به همین دلیل از معادله‌ی تعیین‌کننده‌ی نسبت علامت به نوفه‌ی هر چه بزرگ‌تر بهتر استفاده شد. مقدار نسبت $(S/N)_i$ یا η_i برای آزمایش i ام به صورت زیر نشان داده می‌شود [۶]

$$\eta_i = (S/N)_i = -10 \cdot \log(1/n \sum (1/y_i^2)) \quad (1)$$

که در آن n و y_i به ترتیب معرف تعداد آزمایش‌ها و مقدار پاسخ موردنظر فرایند در آزمایش i ام است.

زیرکنیم و هافنیم در صنعت هسته‌ای از اهمیت بسیار زیادی برخوردار هستند. به دلیل شباهت بسیار زیاد خصوصیات شیمیایی این دو عنصر، جداسازی آن‌ها بسیار مشکل است [۱]. از زیرکنیم به دلیل سطح مقطع جذب نوترونی پایینش (۰/۱۸ بارن^(۱))، در غلاف میله‌های سوخت هسته‌ای استفاده می‌شود. سطح مقطع جذب نوترونی هافنیم، ۱۲۰ بارن است. چون هافنیم نسبت به زیرکنیم سطح مقطع جذب نوترونی بالاتری دارد، لذا این عنصر مزاحم باید از زیرکنیم جدا گردد [۲]. در صنعت هسته‌ای عموماً برای جداسازی هافنیم از زیرکنیم از استخراج‌کننده‌ی متیل ایزوبوتیل کتون استفاده می‌شود. در این فرایند، زیرکنیم و هافنیم در محیط هیدروکلریک اسید به صورت کمپلکس تیوسیاناتی حضور دارند که در نتیجه‌ی فرایند استخراج، هافنیم به فاز آلی منتقل و ضریب جداسازی از مرتبه‌ی ۷ را نتیجه می‌دهد [۳]. پژوهش‌های زیادی در زمینه‌ی جداسازی هافنیم از زیرکنیم با استخراج‌کننده‌های مختلف صورت پذیرفته است [۴، ۵]. داسیلوا و همکارانش استخراج زیرکنیم و هافنیم از محیط هیدروکلریک اسید به وسیله‌ی سیانکس ۹۲۵ را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج این پژوهش نشان داد که در شرایط بهینه‌ی به دست آمده یعنی غلظت ۳/۵ مول برلیتر هیدروکلریک اسید و نسبت فاز آلی به آبی برابر ۲، میزان استخراج زیرکنیم برابر ۶۱٪ است [۴]. تقی‌زاده و همکارانش جداسازی زیرکنیم و هافنیم به وسیله‌ی استخراج‌کننده‌های دی-۲-اتیل هگزیل فسفریک اسید، سیانکس ۲۷۲ و تری بوتیل فسفات را مورد مطالعه قرار دادند و نتایج به دست آمده از مطالعه‌ی آن‌ها نشان داد که با استفاده از سیانکس ۲۷۲ و نیتریک اسید ۲ مول برلیتر، میزان استخراج زیرکنیم و ضریب جداسازی به ترتیب برابر ۷۱٪ و ۸ است [۵]. به منظور

جدول ۱. طرح تاگوچی L_9 و بازده استخراج و ضریب جداسازی زیرکنیم و هافنیم

شماره‌ی آزمایش	غلظت اسید (مول برلیتر)	نوع اسید	نوع استخراج‌کننده	بازده استخراج (%)		ضریب توزیع		نسبت S/N برای زیرکنیم	ضریب جداسازی
				زیرکنیم	هافنیم	زیرکنیم	هافنیم		
۱	۰/۱	HNO ₃	D ₂ EHPA	۹۹/۹۲	۹۹/۹۴	۱۲۴۹	۱۶۶۵/۶۷	۴۹/۵۲	۱/۰۰
۲	۰/۱	HCl	Cyanex 301	۸۵/۲۳	۸۸/۷۱	۵/۷۷	۷/۸۶	۴۸/۱۱	۰/۷۳
۳	۰/۱	H ₂ SO ₄	Cyanex 302	۷۲/۹۵	۶۹/۰۰	۲/۷۰	۲/۲۲	۴۶/۸۳	۱/۲۲
۴	۱	HNO ₃	Cyanex 301	۴۳/۴۳	۴۲/۲۱	۰/۷۷	۰/۷۳	۴۲/۳۵	۱/۰۵
۵	۱	HCl	Cyanex 302	۱۸/۴۷	۳۳/۸۳	۰/۲۳	۰/۵۱	۳۴/۸۲	۰/۴۵
۶	۱	H ₂ SO ₄	D ₂ EHPA	۳/۷۲	۷/۱۱	۰/۰۴	۰/۰۸	۲۱/۰۰	۰/۵۰
۷	۵	HNO ₃	Cyanex 302	۹۹/۵۳	۹۵/۸۴	۲۱۱/۷۶	۲۳/۰۴	۴۹/۵۳	۸/۷
۸	۵	HCl	D ₂ EHPA	۶۲/۰۰	۴۳/۷۰	۱/۶۳	۰/۷۸	۴۵/۴۶	۲/۰۹
۹	۵	H ₂ SO ₄	Cyanex 301	۳۵/۲۶	۴۲/۲۷	۰/۵۴	۰/۷۳	۴۰/۵۵	۰/۷۴



۲.۲ مواد و معرفها

ماده‌ی اولیه‌ی مورد استفاده، زیرکیم اکسی کلرید هشت آبه ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) محصول شرکت مرک بود. از نیتریک، هیدروکلریک، و سولفوریک اسید و نیز نمک سدیم نیترات محصول شرکت فلوکای سوئیس برای تنظیم قدرت اسیدی فاز آبی، و از سیانکس ۳۰۱ و سیانکس ۳۰۲ ساخت سایتک کانادا و دی-۲ اتیل هگزیل فسفریک اسید ساخت مرک آلمان به عنوان استخراج کننده و از کروزن با نقطه‌ی جوش (۲۰۰ تا ۲۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) محصول شرکت فلوکای سوئیس به عنوان رقیق کننده استفاده شد. تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده دارای خلوص آزمایشگاهی بودند.

۳.۲ روش آزمایش

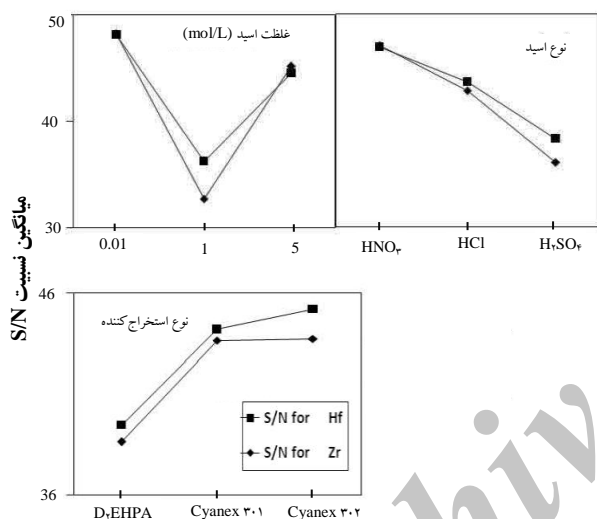
فازهای آبی از انحلال مقدار کافی زیرکیم اکسی کلرید هشت آبه در هیدروکلریک، سولفوریک و نیتریک اسید ۰/۰۱ تا ۵ مول برلیتر تهیه شدند. غلظت اولیه‌ی زیرکیم و هافنیم در فاز آبی به ترتیب ۶۳/۷۱ و ۰/۷۱ میلی‌گرم برلیتر و غلظت انتخاب شده برای استخراج کننده‌های سیانکس ۳۰۱، سیانکس ۳۰۲ و دی-۲ اتیل هگزیل فسفریک اسید برابر ۰/۰۰۵ مول برلیتر بود. استخراج از فاز آبی حاوی مخلوطی از عناصر تحت مطالعه برطبق جدول ۱ انجام شد. آزمایش‌های استخراج حلالی با استفاده از هم‌زن مغناطیسی مدل Kika werke wilmination Nc 26405 انجام شدند. پارامترهای ثابت این آزمایش‌ها، شامل نسبت حجم فاز آلی به حجم فاز آبی، دما، و حجم فازها به ترتیب در مقادیر ۱:۱، ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و ۱۰ میلی‌لیتر تنظیم شده بودند. زمان هم‌زدن دو فاز ۲۰ دقیقه بود که دو برابر زمان مورد نیاز برای رسیدن به تعادل بود [۴]. پس از جدا کردن فازها، با استفاده از پیپت از فاز آبی نمونه برداشته شد و برای تعیین ضریب توزیع با استفاده از رابطه‌ی زیر، غلظت یون فلزی در فاز آبی، قبل و بعد از استخراج تعیین گردید. تجزیه‌ی محلول‌های آبی با استفاده از طیف‌سنجی نشر نوری پلاسما جفت شده‌ی القایی^(۳) (ICP-OES)، انجام شد.

$$D = \frac{C_0 - C}{C} \quad (2)$$

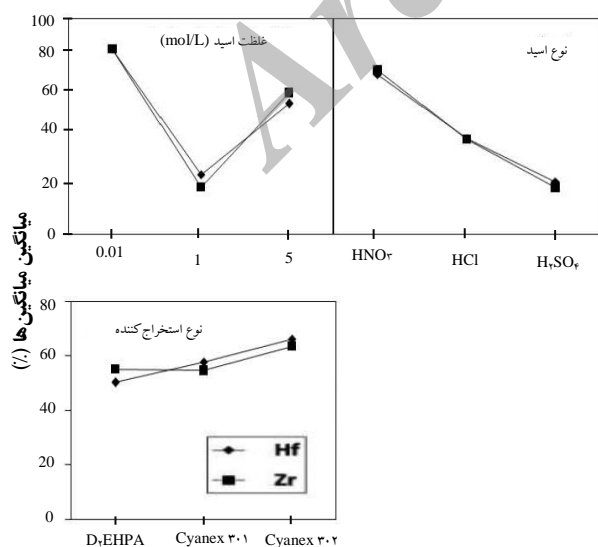
که در آن D ، C_0 و C به ترتیب ضریب توزیع، غلظت اولیه و تعادلی یون فلزی در فاز آبی است.

۳. نتایج و بحث

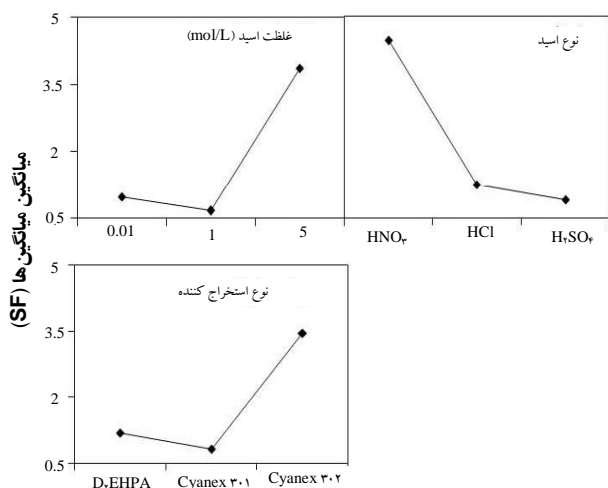
شکل ۱ مقدار علامت به نوبه (S/N) را برای بازده استخراج زیرکیم و هافنیم و شکل ۲ میانگین درصد استخراج زیرکیم و هافنیم برحسب عوامل مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود رفتار عوامل مختلف برای استخراج زیرکیم و هافنیم تقریباً به هم نزدیک است. در نتیجه شرایط بهینه استخراج زیرکیم و هافنیم شامل استخراج از محیط آبی نیتریک اسید ۰/۰۱ مول برلیتر به وسیله‌ی استخراج کننده‌ی سیانکس ۳۰۲ است. با توجه به این‌که شرایط بهینه‌ی به دست آمده به معنی استخراج بالای هافنیم نیز هست بنابراین برای مشخص شدن شرایط بهینه‌ی جداسازی، باید ضریب جداسازی مدنظر قرار گیرد.



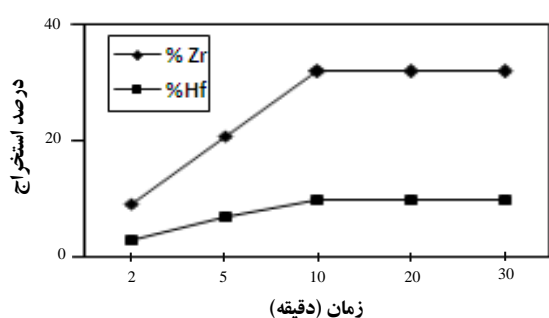
شکل ۱. مقدار S/N برای استخراج زیرکیم و هافنیم.



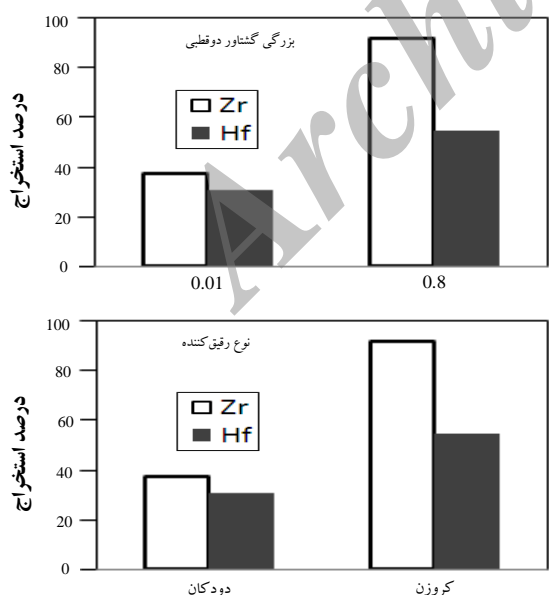
شکل ۲. مقدار متوسط درصد استخراج زیرکیم و هافنیم.



شکل ۳. مقدار متوسط ضریب جداسازی زیرکونیم از هافنیم.



شکل ۴. تأثیر زمان تماس بر استخراج زیرکونیم و هافنیم با استخراج کننده‌ی سیانکس ۳۰۲؛ سایر شرایط: غلظت نیتریک اسید: ۲ مول برلیتر؛ نسبت حجمی فازها: ۱، حجم فازها: ۱۰ میلی‌لیتر، دما: ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و غلظت زیرکونیم و هافنیم به ترتیب برابر ۶۳/۷۱ و ۰/۷۱ میلی‌گرم برلیتر.



شکل ۵. تأثیر نوع و بزرگی گشتاور دوقطبی رقیق کننده بر میزان استخراج زیرکونیم و هافنیم؛ سایر شرایط: غلظت نیتریک اسید: ۲ مول برلیتر؛ نسبت حجمی فازها: ۱، حجم فازها: ۱۰ میلی‌لیتر، دما: ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و غلظت زیرکونیم و هافنیم به ترتیب برابر ۶۳/۷۱ و ۰/۷۱ میلی‌گرم برلیتر.

شکل ۳ نشان می‌دهد که شرایط بهینه برای جداسازی هافنیم از زیرکونیم در محیط نیتریک اسید ۵ مول برلیتر و با استفاده از استخراج کننده‌ی سیانکس ۳۰۲ حاصل شد. این شرایط بهینه در آزمایش شماره ۷ جدول ۱ وجود دارند، لذا نیازی به انجام آزمایش تأییدی نیست. تحت این شرایط ضریب جداسازی برابر ۸/۷ و میزان استخراج زیرکونیم برابر با ۹۹/۵٪ به دست آمد که کارایی بالاتری را نسبت به نتایج بهینه‌ی به دست آمده به وسیله‌ی تقی‌زاده و همکارانش ارائه می‌دهد [۵]. از آن‌جا که علاوه بر ضریب جداسازی مناسب، میزان استخراج زیرکونیم نیز قابل توجه است لذا این شرایط می‌تواند به عنوان شرایط بهینه به مقیاس صنعتی نیز گسترش داده شود.

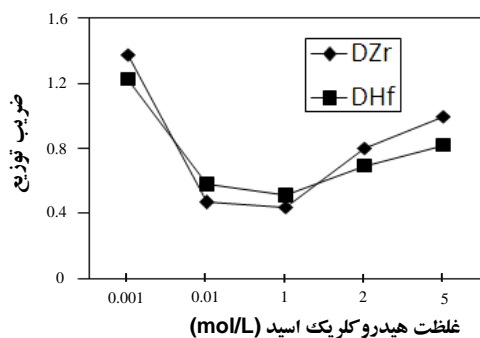
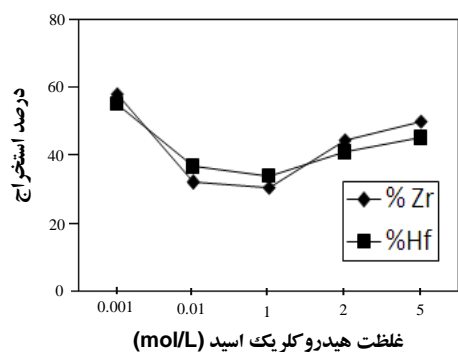
برای بررسی بیش‌تر صحت طراحی آزمایش به روش تاگوچی، نتایج حاصل از آن، با روش متداول یک متغیر در هر زمان^(۴)، مورد مقایسه قرار گرفت.

۱.۳ تأثیر زمان تماس فازها

شکل ۴ تأثیر زمان تماس بر راندمان استخراج زیرکونیم و هافنیم را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود واکنش استخراج زیرکونیم و هافنیم بعد از گذشت حدود ۱۰ دقیقه به تعادل و به حداکثر میزان خود می‌رسد. بنابراین برای اطمینان بیش‌تر از حصول تعادل، آزمایش‌های استخراج حلالی در زمان ۲۰ دقیقه انجام شدند. در این رابطه رام‌چاندرا و همکارانش تأثیر زمان تماس فازها بر استخراج زیرکونیم و هافنیم به وسیله‌ی ۳- فنیل - ۴- آسیل - ۵- ایزوکسازولون^(۵) را مورد بررسی قرار دادند که نتایج آن‌ها با نتایج شکل ۴ مطابقت می‌کند [۷].

۲.۳ تأثیر نوع رقیق کننده بر استخراج زیرکونیم و هافنیم

در شکل ۵ تأثیر نوع و بزرگی گشتاور دوقطبی رقیق کننده بر بازده استخراج زیرکونیم و هافنیم نشان داده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش اندازه‌ی دوقطبی، میزان استخراج زیرکونیم و هافنیم افزایش می‌یابد. دلیل این امر آن است که با افزایش قطبیت رقیق کننده، امکان حل شدن بیش‌تر کمپلکس تشکیل شده در فاز آلی فراهم می‌شود. بنابراین میزان استخراج زیرکونیم و هافنیم در رقیق کننده‌ی کروزن با قطبیت بالاتر نسبت به دودکان بیش‌تر است. در این ارتباط تقی‌زاده و همکارانش استخراج زیرکونیم و هافنیم به وسیله‌ی سیانکس ۲۷۲ در رقیق کننده‌های کروزن و دودکان را مورد بررسی قرار دادند و کروزن را به دلیل برخورداری از توان انحلال مناسب به عنوان رقیق کننده‌ی مناسب در مقیاس صنعتی گزارش کردند [۵].



شکل ۶. تغییرات درصد استخراج زیرکیم و هافنیم با غلظت هیدروکلریک اسید.

۴.۳ رفتار استخراجی زیرکیم و هافنیم در محیط نیتریک اسید

شکل ۷ اثر غلظت نیتریک اسید بر بازیابی زیرکیم و هافنیم را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود در غلظت‌های پایین‌تر از ۱ مول برلیتر، سازوکار استخراج از نوع تبادل کاتیونی با شیب بسیار کم می‌باشد که به دلیل افزایش غلظت یون‌های نیترات و خنثی شدن کمپلکس در غلظت‌های بالاتر اسید، به سازوکار حلال‌پوشی تغییر پیدا می‌کند. نتایج تقی‌زاده و همکارانش نیز نشان داد که سازوکار استخراج زیرکیم و هافنیم از محلول‌های نیتریک اسید و با استفاده از سیانکس ۲۷۲ از نوع حلال‌پوشی است [۱۳].

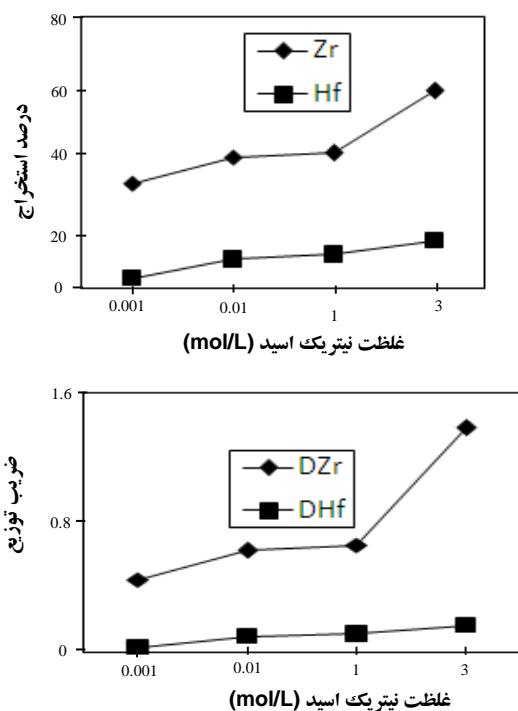
۵.۳ تأثیر قدرت یونی محیط بر رفتار استخراجی زیرکیم و هافنیم

شکل‌های ۸ و ۹ تأثیر غلظت نمک سدیم نیترات بر بازیابی زیرکیم و هافنیم با استفاده از استخراج‌کننده‌ی سیانکس ۳۰۲ در دو غلظت ۰/۰۱ و ۵ مول برلیتر نیتریک اسید را نشان می‌دهند. همان‌طور که از شکل ۸ آشکار است در غلظت‌های پایین نیترات به دلیل کم بودن یون نیترات در سیستم، افزایشی در میزان استخراج مشاهده نشد اما در غلظت‌های بالاتر (از ۰/۰۱ مول برلیتر) افزایش بیش‌تری مشاهده شد. رام‌چاندار و همکارانش با مطالعه‌ی تغییرات درصد استخراج زیرکیم و هافنیم با تغییر غلظت سدیم نیترات و به وسیله‌ی ۲- هیدروکسی- ۵- نونیل

۳۰۲ رفتار استخراجی زیرکیم و هافنیم در محیط هیدروکلریک اسید شکل ۶ اثر غلظت هیدروکلریک اسید بر بازده استخراج زیرکیم و هافنیم نشان را می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود در غلظت ۰/۰۱ مول برلیتر هیدروکلریک اسید، میزان استخراج زیرکیم و هافنیم بیشینه است و با افزایش قدرت اسیدی محیط تا ۱ مول برلیتر، کاهش می‌یابد که این موضوع بیان‌گر آن است که سازوکار استخراج زیرکیم و هافنیم به ویژه در قدرت‌های اسیدی پایین، از نوع تبادل کاتیونی است. در همین رابطه، رام‌چاندار و همکارانش با مطالعه‌ی استخراج زیرکیم و هافنیم با استخراج‌کننده‌های سیانکس ۳۰۱ و سیانکس ۳۰۲ در محدوده‌ی غلظت ۰/۰۱ تا ۰/۱ مول برلیتر هیدروکلریک اسید، سازوکار استخراج را از نوع تبادل کاتیونی گزارش کردند [۸، ۹]. بنابراین سازوکار کلی استخراج زیرکیم و هافنیم به وسیله‌ی حلال‌های آلی فسفردار در محدوده‌ی پایین قدرت اسیدی را می‌توان با رابطه‌ی زیر مورد ملاحظه قرار داد که با افزایش قدرت اسیدی محیط (یعنی افزایش غلظت H^+) طبق اصل لوشاتلیه تعادل استخراج به سمت چپ یعنی در جهت کاهش استخراج زیرکیم و هافنیم پیش می‌رود [۱۰].



و با افزایش قدرت اسیدی از ۱ تا ۵ مول برلیتر، درصد استخراج زیرکیم و هافنیم افزایش می‌یابد که به علت تغییر در سازوکار استخراج از تبادل کاتیونی به حلال‌پوشی است. در همین رابطه رام‌چاندار و همکارانش، سازوکار استخراج زیرکیم با استفاده از استخراج‌کننده‌ی ۲- اتیل هگزیل فسفونیک اسید منو-۲- اتیل هگزیل استر را که یک استخراج‌کننده‌ی کاتیونی است در غلظت‌های بالای اسید از نوع حلال‌پوشی گزارش کردند [۱۱]. رام‌چاندار و همکارانش، هم‌چنین سازوکار استخراج زیرکیم به وسیله‌ی استخراج‌کننده‌ی ۲- هیدروکسی- ۵- نونیل استوفون اکسیم^(۶) در محیط هیدروکلریک اسید را مورد مطالعه قرار داده و گزارش کردند که با افزایش غلظت اسید، استخراج ابتدا با سازوکار تبادل کاتیون کاهش می‌یابد و از غلظت ۱ مول برلیتر به بعد، استخراج با سازوکار حلال‌پوشی افزایش پیدا می‌کند [۱۲].



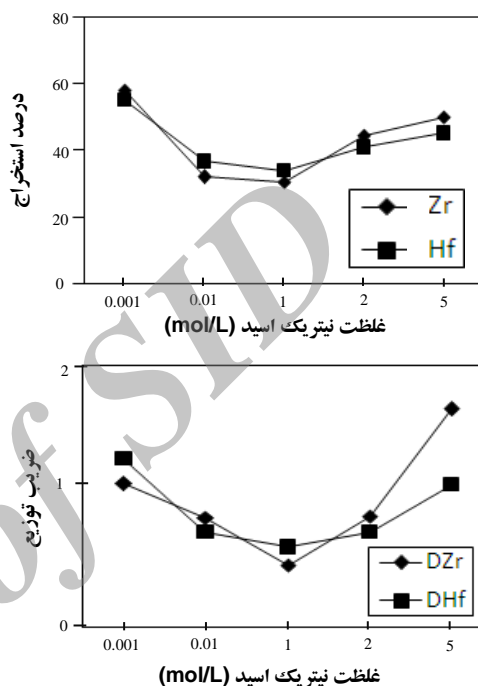
شکل ۹. تغییرات درصد استخراج زیرکنیم و هافنیم با غلظت نیترات در محیط ۵ مول برلیتر نیتریک اسید.

۶.۳ تأثیر غلظت سیانکس ۳۰۲ بر رفتار استخراجی زیرکنیم و هافنیم شکل ۱۰ تأثیر غلظت سیانکس ۳۰۲ بر بازیابی زیرکنیم و هافنیم از محیط نیتریک اسید ۵ مول بر لیتر را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت استخراج‌کننده، درصد استخراج زیرکنیم و هافنیم به دلیل افزایش نسبت غلظت استخراج‌کننده به یون فلزی، افزایش می‌یابد و در غلظت ۰٫۰۰۵ مول بر لیتر استخراج‌کننده، به بیشینه مقدار خود نزدیک می‌شود. در این حالت به نظر می‌رسد که کمپلکس استخراجی از زیرکنیم و هافنیم اشباع می‌شود. راجشکومار و همکارانش تأثیر غلظت استخراج‌کننده سیانکس ۳۰۲ بر استخراج پلاتین را مورد مطالعه قرار دادند و افزایش در درصد استخراج پلاتین را گزارش کردند [۱۵].

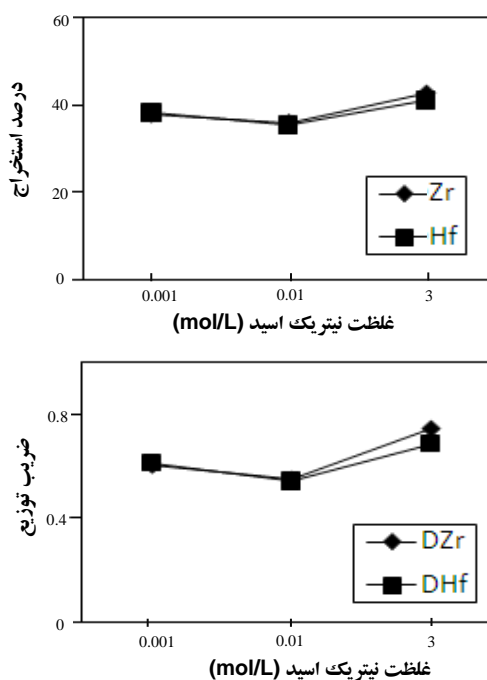
۴. نتیجه‌گیری

شرایط بهینه برای استخراج حلالی زیرکنیم از محیط‌های آبی، با استفاده از نیتریک اسید ۵ مولار و استخراج‌کننده سیانکس ۳۰۲ به دست آمد. تحت این شرایط بازیابی زیرکنیم ۹۹/۵٪ و ضریب جداسازی آن برابر ۸/۷ تعیین شد. هم‌چنین نتایج نشان داد که سازوکار استخراج زیرکنیم و هافنیم با استفاده از استخراج‌کننده سیانکس ۳۰۲ در محیط نیتریک اسید از نوع حلال‌پوشی است و در محیط هیدروکلریک اسید از تبادل کاتیونی به حلال‌پوشی تغییر می‌یابد.

استوفنون اکسیم و سیانکس ۳۰۱ و ۳۰۲ در محیط هیدروکلریک اسید به روندی مشابه با شکل ۸ رسیده‌اند [۸، ۹، ۱۴]. شکل ۹ نیز نشان می‌دهد که در قدرت اسیدی بالا با افزایش غلظت نیترات تا ۳ مول برلیتر، بازده استخراج زیرکنیم و هافنیم به میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. این به معنی حضور مقدار بیشتری از یون‌های نیترات در فرایند تشکیل کمپلکس‌های زیرکنیم و هافنیم است.



شکل ۷. تأثیر غلظت نیتریک اسید بر روی درصد استخراج زیرکنیم و هافنیم.

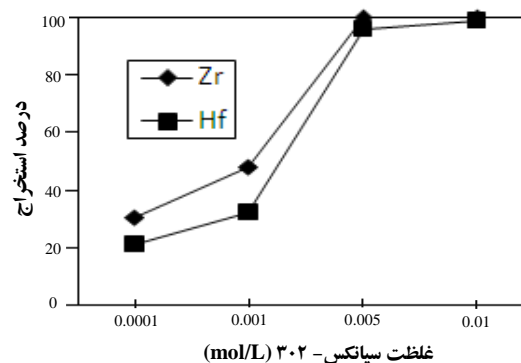


شکل ۸. تغییرات درصد استخراج زیرکنیم و هافنیم با غلظت نیترات در محیط ۰٫۰۱ مول برلیتر نیتریک اسید.



منابع:

1. G.M. Ritcey, Science and technology of tributyl phosphate, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, (1987) 51-54.
2. W.B. Blumenthal, The chemical behavior of zirconium, Van Nostrand, Princeton, N. J, (1958) 42-59.
3. D.D. Voit, Equilibrium distribution behaviour of zirconyl-hafnyl thiocyanates between methyl-isobutyl-ketone and aqueous phase, Proc. Int. Solv. Extr. Conf., ISEC 80, Liege, Belgium, 2 (1980) 80-59.
4. A. DA Silva, E. EL-Ammouri, P.A. Distin, Hafnium/zirconium separation using cyanex 925, Canadian Metallurgical Quarterly, 39, (1) (2000) 37-42.
5. M. Taghizadeh, R. Ghasemzadeh, S.N. Ashrafizadeh, K. Saberyan, M. Ghanadi Maragheh, Determination of optimum process conditions for the extraction and separation of zirconium and hafnium by solvent extraction, Hydrometallurgy, 90 (2008) 115-120.
6. M. Eskandari Nasab, A. Sam, S.A. Milani, Determination of optimum process conditions for the separation of thorium and rare earth elements by solvent extraction, Hydro-metallurgy (2010).
7. B. RamachandraReddy, J.R. RajeshKumar, A. VaradaReddy, 3-Phenyl-4-Acyl-5-isoxazolones as reagents for liquid-liquid extraction of tetravalent zirconium and hafnium from acidic chloride solutions, J. Braze. Chem. Soc., 17 (2006) 780-784.
8. B. RamachandraReddy, J. RajeshKumar, K. PhaniRaja, A. VaradaReddy, Solvent extraction of Hf(IV) from acidic chloride solutions using cyanex 302, Minerals Engineering, 17 (2004) 939-942.
9. B. RamachandraReddy, J. RajeshKumar, K. PhaniRaja, A. Varada Reddy, Solvent extraction of zirconium(IV) from acidic chloride solutions using the thiosubstituted organophosphorus acids cyanex 301 and 302, Chem Technol Biotechnol, 79 (2004) 1301-1307.



شکل ۱۰. تغییرات درصد استخراج زیرکنیم و هافنیم با غلظت سیانکس ۳۰۲.

تقدیر و تشکر

از آقای مهندس احمدی، آقای ذاکری، پرسنل محترم آزمایشگاه شیمی، پرسنل محترم پژوهشکده مواد و آزمایشگاه جابربن حیان، و آقای مهندس کیایی به خاطر همکاری صمیمانه تشکر و قدردانی می‌شود.

پی‌نوشت‌ها:

۱. Barn
۲. Signal to Noise Ratio
۳. Inductivity Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer
۴. OVAT
۵. 3-Phenyl-4-Acyl-5-Isloxazolones
۶. LIX84-IC



10. J. RajeshKumar, B. RamachandraReddy, A. VaradaReddy, A review on liquid–liquid extraction studies of zirconium(IV) and hafnium(IV), Part. 1, *Talanta*, Elsevier (2010).
11. B. RamachandraReddy, J.R. RajeshKumar, A. VaradaReddy, D. NeelaPriya, Solvent extraction of zirconium from acidic chloride solutions using 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexylester (PC-88A), *Hydrometallurgy*, 72 (2004) 303-307.
12. B. RamachandraReddy, J. RajeshKumar, Studies on liquid–liquid extraction of tetravalent zirconium from weakly hydrochloric acid solutions by LIX 84-IC, *Hydrometallurgy*, 74 (2004) 173–177.
13. M. Taghizadeh, D. Ghasemzadeh, S.N. Ashrafizadeh, M. Ghannadi Maragheh, The stoichiometric relation for extraction of zirconium and hafnium from acidic nitrate solution with cyanex 272, *Hydrometallurgy*, 96 (2009) 77-80.
14. B. RamachandraReddy, J. RajeshKumar, Studies on liquid–liquid extraction of tetravalent hafnium from weakly hydrochloric acid solutions by LIX 84-IC, *Separation and Purification Technology*, 42 (2005) 169–174.
15. J. RajeshKumar, Hoo. In Lee, Jin. Young Lee, Joon. Soo Kim, Jeong. Soo Sohn, Comparison of liquid–liquid extraction studies on platinum (IV) from acidic solutions using bis (2,4,4-trimethyl pentyl) mono thio phosphinic acid, *Separation and Purification Technology* (2008).

Archive of SID