



استخراج و جداسازی زیر کونیم از هافنیم به روش پیوسته و ناپیوسته

اکرم رحمتی، محمد تقی زاده*، سیدجواد احمدی، محمد قنادی مراغه

پژوهشکده‌ی چرخه‌ی سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

چکیده: اثر پارامترهای غلظت اولیه‌ی محلول زیر کونیم، غلظت نیتریک اسید، درصد حجمی حلال آلی تری بوتیل فسفات و نسبت فاز، بر درصد استخراج و جداسازی زیر کونیم از هافنیم در روش ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفته و شرایط بهینه برای این پارامترها برای استفاده در عملیات پیوسته (مخلوط کن - جداساز) معرفی شده است. در بررسی تجربی فرایند استخراج زیر کونیم در مخلوط کن - جداساز افقی ۶ مرحله‌ای آزمایشگاهی، محلول آبی (خوراک)، مخلوط ۴ مولار نیتریک اسید و ۴ مولار هیدروکلریک اسید، حاوی ۶۰ گرم بر لیتر زیر کونیم بود. تری بوتیل فسفات ۵۰ درصد حجمی رقیق شده در کروزین، نسبت فاز ۱:۱، دما و فشار محیط و تندی هم‌زن ۱۰۰۰ دور بر دقیقه، برای عملیات استخراج مورد استفاده قرار گرفته است. در این کار پژوهشی درصد استخراج زیر کونیم در مرحله‌های مختلف جداسازی در ۳ زمان مختلف، با مقدار نظری به دست آمده از نمودار مک کیب - تیل، مقایسه شده است. نتایج نشان داد که به علت نزدیک بودن درصد استخراج زیر کونیم در هر یک از مرحله‌های مخلوط کن - جداساز به درصد استخراج آن در مرحله‌های نظیر شرایط تعادلی، تطابق بسیار خوبی بین داده‌های آزمایشگاهی و نظری وجود دارد.

کلیدواژه‌ها: استخراج و جداسازی، زیر کونیم - هافنیم، روش پیوسته، روش ناپیوسته، تری بوتیل فسفات

Extraction and Separation of Zirconium from Hafnium by Continuous and Batch Method

A. Rahmati, M. Taghizadeh*, S.J. Ahmadi, M. Ghannadi Maragheh

Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran - Iran

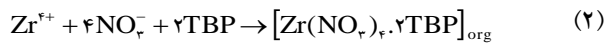
Abstract: In this research, the effect of the initial concentration of zirconium, nitric acid concentration, volume percentage of organic solvent phase (tributyl phosphate) and the phase ratio on extraction (%) was studied in a batch method and the optimum conditions for continuous operation (Mixer-settler) of these parameters were introduced. In the experimental studies of zirconium extraction in a 6-stage horizontal laboratory mixer-settler, the aqueous solution (feed) was 4 M nitric acid mixed with 4 M HCl containing 60 gr per liter of zirconium. 50% V tributyl phosphate in kerosene, 1000 rpm impeller speed, with the equal phase ratio at ambient temperature and pressure was used for the extraction operations. In this research work, the extraction of zirconium at settler stages within 3 different times has been compared with the theoretical quantities obtained from the McCabe curve. The zirconium extraction (%) at each stage of the mixer-settler was close to the corresponding amount in equilibrium conditions, indicating a very good agreement between theoretical and experimental data.

Keywords: Extraction and Separation, Zirconium- Hafnium, Batch Method, Continuous Method, TBP



۱. مقدمه

بسیار استخراج پذیر بوده و توسط TBP استخراج می‌شود. ممکن است با گذشت زمان و تغییر غلظت اسید و زیر کونیم، گونه‌ی غالب تغییر کرده و سبب کاهش بازده فرایند شود



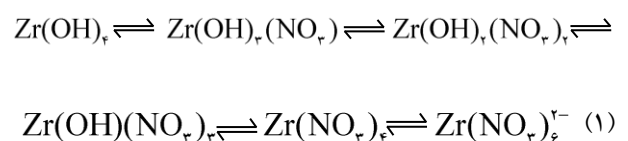
استخراج کننده‌های مخلوط‌کن - جداساز^(۲) افقی، یکی از قدیمی‌ترین دستگاه‌های استخراج مایع-مایع هستند که استفاده از آن‌ها در صنعت، دارای مزیت‌های زیادی است، مثلاً استفاده از آن‌ها در جایی که ارتفاع محفظه‌های^(۳) کمی در دسترس است، مناسب است و افزودن مرحله‌های بیش‌تر به سیستم در هر زمان امکان پذیر است. افزایش مقیاس مخلوط‌کن - جداساز به حد صنعتی از مقیاس آزمایشگاهی آن، به سادگی قابل اجرا است و هم‌چنین تعویض یکی از واحدهای مخلوط‌کن - جداساز به علت خرابی با یدکی آن‌ها، در حالتی که به صورت بلوک‌های مجزایی از هم باشند، بسیار ارزان قیمت‌تر از تعمیر ستون‌های استخراج کننده‌ی مایع-مایع است [۵، ۶].

مخلوط‌کن - جداساز از دو قسمت مخلوط‌کن و جداساز تشکیل شده‌اند. از قسمت مخلوط‌کن برای اختلاط دو فاز و از قسمت جداساز برای ته‌نشینی پراکنندگی‌ها استفاده می‌شود. چگونگی جریان در داخل مخلوط‌کن - جداساز به این شرح است که، دو فاز مایع به داخل مخلوط‌کن هدایت می‌شوند و پس از مخلوط شدن، امولسیون ناپایدار توسط دریچه‌ای به جداساز منتقل می‌شود. این دریچه‌ی ارتباطی میان مخلوط‌کن و جداساز، معمولاً در وسط دیواره‌ی جداکننده قرار دارد و به طور معمول در مقابل آن (در داخل محفظه‌ی مخلوط‌کن یا جداساز) یک صفحه‌ی عمودی به منظور جلوگیری از خروج مستقیم فاز مخلوط به وسیله‌ی حرکت مرکز گریز پروانه‌ی هم‌زن، قرار می‌گیرد. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، فاز سنگین جدا شده در جداساز از طریق دریچه‌هایی به مخلوط‌کن مرحله‌ی بعد و فاز سبک جدا شده از طریق بندهایی به مخلوط‌کن مرحله‌ی قبل، منتقل می‌شود. در مخلوط‌کن - جداسازهای افقی، $\frac{1}{3}$ تا $\frac{1}{4}$ فضا به قسمت مخلوط‌کن و باقی مانده به جداساز اختصاص می‌یابد. طراحی و افزایش مقیاس تجهیزهای مرحله‌ای از قبیل مخلوط‌کن - جداساز خیلی آسان‌تر و دقیق‌تر از طراحی و بزرگ‌نمایی تجهیزهای دیفرانسیلی از قبیل برج و مرکز گریز است. به همین دلیل اغلب فرایندهای جدید را با مخلوط‌کن - جداساز آزمایش می‌کنند [۷، ۸].

فلز زیر کونیم از عناصر مهم و اساسی در صنایع هسته‌ای به شمار می‌آید؛ از آلیاژهای آن در ساخت غلاف میله‌های سوخت رآکتورهای هسته‌ای استفاده می‌شود. دو عنصر زیر کونیم و هافنیم در طبیعت همواره با هم یافت می‌شوند و ساختار اتمی آن‌ها تا حدود زیادی مشابه است، لذا جداسازی این دو بسیار سخت است. ماده‌ای که به عنوان غلاف میله‌های سوخت به کار می‌رود باید سطح مقطع جذب نوترونی بسیار پایینی داشته باشد. از آن‌جا که هافنیم حدود ۶۴۰ برابر بیش‌تر از زیر کونیم جاذب نوترون است، برای کاربرد زیر کونیم در صنایع هسته‌ای باید مقدار هافنیم همراه زیر کونیم به کم‌تر از ۱۰۰ ppm برسد [۱].

روش استخراج با حلال یک فرایند شیمیایی بسیار مناسب و مفید برای جداسازی ترکیب‌های موجود در یک محلول آبی است که در آن عنصرهای موجود در فاز آبی، برای تشکیل کمپلکس آلی با یک ماده آلی واکنش داده و در طی آن عنصر مورد نظر فاز آبی را ترک کرده و به فاز آلی منتقل می‌شود. انتخاب پذیری بالا، خلوص بالای محصول، توانایی بازیابی بالا، سادگی عملیات، کنترل پذیری مطلوب فرایند و ظرفیت تولید بالا، راه می‌توان از مهم‌ترین مزیت‌های روش استخراج حلالی دانست. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که فرایند استخراج حلالی، یک روش متداول برای تولید مواد خالصی مانند زیر کونیم و هافنیم از محلول‌های چند عنصری آن‌ها است. کارخانه‌های متعددی در سراسر دنیا با تفاوت‌های جزئی در نوع حلال مصرفی، نوع ماده‌ی عریان‌ساز یا شستشو دهنده و شرایط عملیاتی، عملیات استخراج و خالص‌سازی را انجام می‌دهند. استخراج زیر کونیم با استفاده از تری‌بوتیل فسفات^(۱) در دو بخش از صنعت هسته‌ای اهمیت دارد: کاربرد آن در مرحله‌ی تخلیص برای تولید فلز زیر کونیم با خلوص بالا از سنگ معدن آن و تعیین رفتار زیر کونیم حاصل از شکافت در طی بازفرآوری سوخت هسته‌ای پرتو دیده [۲، ۳].

زیر کونیم یکی از عناصری است که در فرایند استخراج با حلال رفتاری بسیار پیچیده از خود نشان می‌دهد. در محلول نیتریک اسید، زیر کونیم در حالت تعادلی زیر است [۴]



این تعادل بسیار سریع بوده و شکل گونه‌ی غالب به غلظت زیر کونیم و نیترات بستگی دارد. زیر کونیم به شکل ۴ ظرفیتی



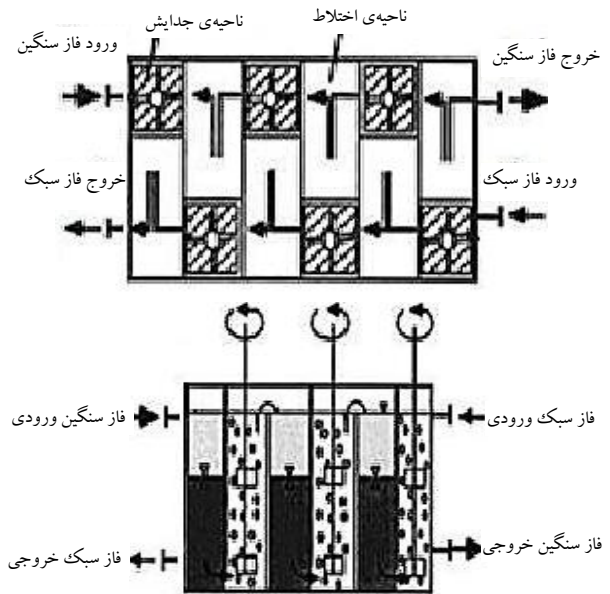
جداساز آزمایشگاهی انجام و پس از اطمینان از عملکرد مناسب مخلوط کن - جداساز آزمایشگاهی، افزایش مقیاس آن انجام شود. لذا در این پژوهش پس از تعیین مقادیرهای بهینه غلظت محلول نیتریک اسید، غلظت اولیه محلول زیرکونیم و تری بوتیل فسفات و نسبت فازی، از آزمایش های ناپیوسته، به بررسی کارایی یک واحد مخلوط کن - جداساز ۶ مرحله ای در مقیاس آزمایشگاهی پرداخته شده است.

۲. روش های تجربی

پودر اکسی کلرید زیرکونیم صنعتی با تقریباً ۲ درصد وزنی هافنیم، استخراج کننده تری بوتیل فسفات و رقیق کننده کروزین با خلوص صنعتی، از کارخانه فرآوری زیرکونیم اصفهان تهیه شد. هیدروکلریک اسید و نیتریک اسید مصرفی دارای خلوص صنعتی بودند.

مخلوط کن - جداساز مورد استفاده، از نوع مخلوط کن - جداساز افقی جعبه ای ساده^(۴) و ۶ مرحله ای بوده و مرحله ها به صورت افقی در کنار یکدیگر قرار داشتند. هر یک از مرحله های این دستگاه شامل یک محفظه ی مخلوط کن $4\text{cm} \times 4\text{cm} \times 5\text{cm}$ و یک فضای جداساز $4\text{cm} \times 9\text{cm} \times 5\text{cm}$ از جنس شیشه ی پلکسی و کلیه ی مرحله ها قابل رویت بود. اختلاط در محفظه ی مخلوط کن به وسیله ی پره های ساده ی استوانه ای شکل متصل به موتور نصب شده در سقف مخلوط کن، انجام می شد. دور موتورها از طریق تغییر ولتاژ قابل کنترل بود. جریان ها به صورت ناهم سو و نرخ جریان پمپ ها به راحتی قابل تغییر بود.

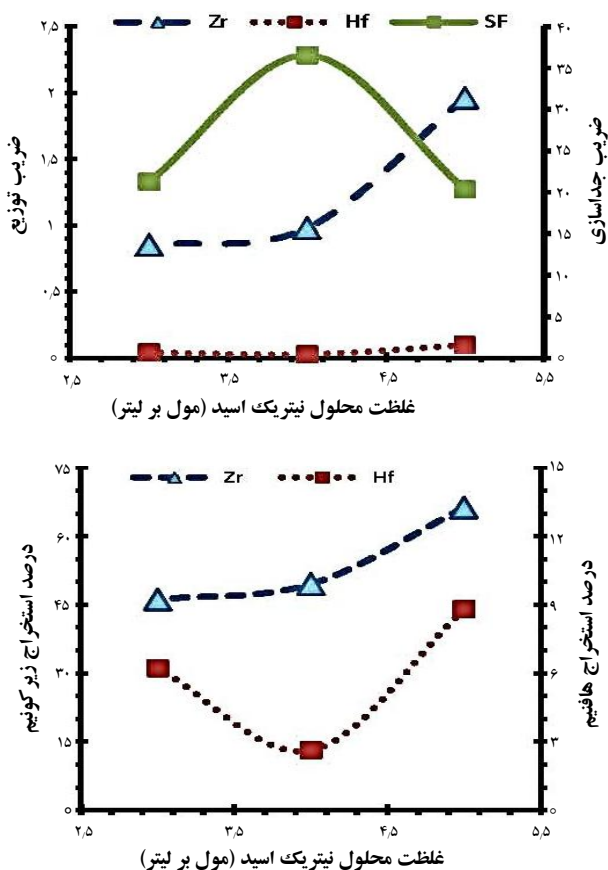
از تری بوتیل فسفات ۵۰ درصد حجمی رقیق شده در کروزین با نسبت فازی یک، دما و فشار محیط، هم زن با آهن ربای ۱۰ میلی متری با تندی ۱۰۰۰ دور بر دقیقه، بشر ۵۰ میلی لیتری به عنوان ظرف استخراج (با سطح مقطع یکسان برای انجام عملیات استخراج) و زمان اختلاط ۱۰ دقیقه ای استفاده شد. محلول مادر شامل ۴ مول بر لیتر نیتریک اسید، ۲ مول بر لیتر هیدروکلریک اسید و ۶۰ گرم بر لیتر زیرکونیم بود. البته حدود ۲ مول بر لیتر هیدروکلریک اسید نیز با اضافه کردن پودر اکسی کلرید زیرکونیم وارد محیط آبی می شد و محیط آبی در مجموع شامل ۴ مول بر لیتر نیتریک اسید و ۴ مول بر لیتر هیدروکلریک اسید بود. نهایتاً مخلوط فاز آبی و آلی به مدت کافی برای جداسازی



شکل ۱. دو آرایش از مخلوط کن - جداسازهای افقی.

والدروپ و همکاران (۱۹۵۰) جدایش زیرکونیم و هافنیم را با استفاده از دستگاه مخلوط کن - جداساز بررسی کرده اند [۹]. از دستگاه مخلوط کن - جداساز به عنوان وسیله ای سریع برای تعیین شرایط بهینه استفاده شده است. هم چنین طریقه ی آماده سازی نمونه های با خلوص بالای زیرکونیم هیدروکسید و هافنیم هیدروکسید بحث شده است. در این پژوهش تقریباً به همه مسایل سیستم های پیوسته ی کوچک - مقیاس پرداخته شده است. کوکس و همکاران (۱۹۵۶) فرایندی را برای جدایش زیرکونیم از هافنیم پیشنهاد دادند که شامل استخراج زیرکونیم از محلول آبی ۵ مولار نیتریک اسید بود [۱۰]؛ استخراج، با حلال ۶۰٪ حجمی TBP و ۴۰٪ حجمی هپتان و در مخلوط کن - جداساز ۱۴ مرحله ای در ۱۰ مرحله استخراج و ۴ مرحله شستشو با آب مقطر انجام گرفت. در این فرایند بازیابی زیرکونیم ۹۸٫۷٪ و میزان ناخالصی هافنیم آن ۰٫۱٪ بود.

همان طور که اشاره شد یکی از مزیت های مخلوط کن - جداسازها، قابلیت افزایش مقیاس آنها است. بنابراین اگر بتوان در یک واحد کوچک با مصرف حداقل مقدار ممکن مواد، و کم ترین مقدار ممکن حجم و هزینه؛ فرایند استخراج را بهینه سازی نمود، می توان از نتایج آن در واحدهای صنعتی استفاده کرد. برای این منظور، ابتدا باید هر یک از شرایط عملیاتی فرایند ناپیوسته، بهینه شده و پس از محاسبه ی تعداد مرحله های استخراج مورد نیاز، طراحی و ساخت مخلوط کن -



شکل ۲. اثر غلظت محلول نیتریک اسید بر درصد استخراج، ضریب توزیع و ضریب جداسازی زیر کونیم - هافنیم.

از شکل ۲ مشاهده می‌شود که تغییرات درصد استخراج هافنیم نسبتاً کم است ولی یک کمینه در غلظت ۴ مول بر لیتر محلول نیتریک اسید وجود دارد. ضریب توزیع و درصد استخراج زیر کونیم با افزایش غلظت محلول نیتریک اسید افزایش می‌یابد و در غلظت ۵ مول بر لیتر، ضریب جداسازی بیشینه است. در سیستم‌های استخراج با حلال، افزایش درصد استخراج با اضافه شدن یون نیترات با اثر خارج کردن با نمک‌زنی توصیف می‌شود. افزایش یون نیترات سبب تشکیل کمپلکس یون زیر کونیم و نیترات می‌شود (واکنش ۲).

ضریب جداسازی در غلظت ۴ مول بر لیتر محلول نیتریک اسید بیشینه است، بنابراین غلظت ۴ مول بر لیتر، غلظت بهینه‌ی محلول نیتریک اسید است.

۲.۳ اثر غلظت اولیه‌ی محلول زیر کونیم بر درصد استخراج

طبق واکنش (۲)، غلظت محلول یون زیر کونیم (در نتیجه غلظت اولیه‌ی محلول زیر کونیم خوراک) یک عامل مؤثر بر

فازها به حالت سکون قرار داده می‌شوند. پس از جداسازی فاز آلی و آبی، فاز آبی برای تعیین غلظت زیر کونیم، به وسیله‌ی طیف‌سنج نشر نوری- پلاسمای جفت شده‌ی القایی^(۵) مورد تجزیه‌ی عنصری قرار می‌گرفت. مقدار زیر کونیم در فاز آلی از طریق موازنه‌ی جرم محاسبه می‌شد. ضریب توزیع (D)، درصد استخراج (E) چنین به دست آمد

$$D = \frac{\text{غلظت زیر کونیم در فاز آلی}}{\text{غلظت زیر کونیم در فاز آبی}} = \frac{E}{1-E} \times \frac{V_a}{V_o} \quad (۳)$$

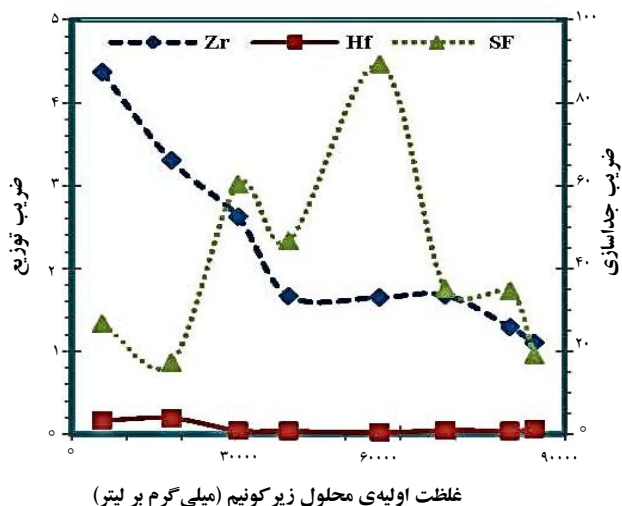
$$E = \frac{w_o}{w_o + w_a} \times 100 = \frac{D}{D+1} \times 100 \quad (۴)$$

که در آن‌ها، V_o و V_a ، به ترتیب، حجم فاز آبی و آلی، w_a و w_o ، مقدار تعادلی زیر کونیم در، به ترتیب، فاز آبی و فاز آلی است.

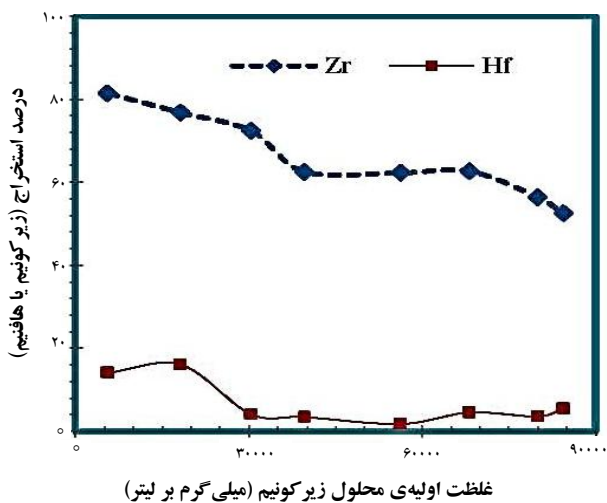
۳. نتایج و بحث

۱.۳ اثر غلظت محلول نیتریک اسید

از آن‌جا که گونه‌ی غالب زیر کونیم در محلول مادر به مقدار نیترات و مقدار نیترات به مقدار نیتریک اسید وابسته است، میزان استخراج زیر کونیم نیز به مقدار نیتریک اسید بستگی دارد. شکل ۲ تغییر درصد استخراج، ضریب توزیع و ضریب جداسازی زیر کونیم را به صورت تابعی از غلظت محلول نیتریک اسید (در محدوده‌ی ۳ تا ۵ مول بر لیتر) برای محیط حاوی ۶۰ گرم بر لیتر زیر کونیم، نشان می‌دهد. علت بررسی نکردن غلظت‌های پایین ۳ مول بر لیتر محلول نیتریک اسید، این بود که در اکثر مطالعات انجام شده جداسازی زیر کونیم از هافنیم در غلظت‌های بالا بررسی شده و نتایج قابل قبولی به دست آمده است. هم‌چنین این‌که فرایند صنعتی در این محدوده‌ی غلظتی انجام می‌شود. کوکس و همکاران [۱۰] و پیارد [۱۱] در محیط ۵ مولار نیتریک اسید به بهترین شرایط جداسازی زیر کونیم از هافنیم رسیده و ضریب جداسازی را در محدوده‌ی ۲٫۵ تا ۳۶ گزارش نموده‌اند. طبق مطالعه‌های کوکس و پیارد شرایط ۵ مولار نیتریک اسید بهترین شرایط برای جداسازی زیر کونیم از هافنیم را فراهم می‌آورد. ضریب جداسازی در این مطالعه‌ها ۲٫۵ تا ۳۶ بوده است.

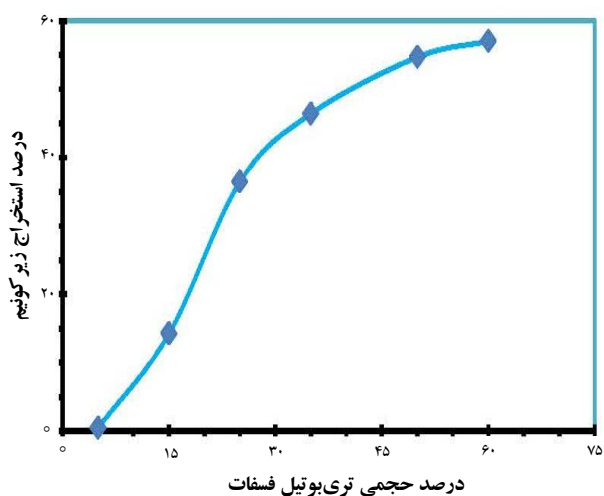


غلظت اولیه‌ی محلول زیرکونیم (میلی گرم بر لیتر)



غلظت اولیه‌ی محلول زیرکونیم (میلی گرم بر لیتر)

شکل ۳. اثر تغییر غلظت اولیه‌ی محلول زیرکونیم و هافنیم بر ضریب جداسازی، درصد استخراج و ضریب توزیع زیرکونیم و هافنیم.



شکل ۴. اثر غلظت محلول حلال تری‌بوتیل فسفات با نسبت فازی یک بر درصد استخراج زیرکونیم.

درصد استخراج و ضریب توزیع، است. شکل ۳ اثر غلظت اولیه‌ی محلول زیرکونیم (در محدوده‌ی ۵ تا ۹۰ گرم بر لیتر) را بر درصد استخراج نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت اولیه‌ی محلول زیرکونیم در مقادیر ثابت سایر عوامل، میزان استخراج کاهش می‌یابد، زیرا با افزایش غلظت محلول یون فلزی، نسبت غلظت محلول استخراج کننده به کاتیون کاهش یافته و در نتیجه درصد استخراج کاهش می‌یابد.

با افزایش غلظت اولیه‌ی محلول زیرکونیم، ضریب توزیع زیرکونیم و هافنیم هر دو کاهش می‌یابد، اما از آنجا که شیب کاهش ضریب توزیع زیرکونیم و هافنیم یکسان و ثابت نیست، روند تغییر ضریب جداسازی با افزایش غلظت اولیه‌ی محلول زیرکونیم، متغیر بوده و یک بیشینه برای ضریب جداسازی در غلظت اولیه‌ی ۶۰ گرم بر لیتر قابل تشخیص است. در نتیجه غلظت ۶۰ گرم بر لیتر به عنوان غلظت اولیه‌ی بهینه‌ی محلول زیرکونیم انتخاب شد.

۳.۳ اثر غلظت محلول حلال آلی

در فرایندهای استخراج، افزایش غلظت محلول حلال آلی تا یک مقدار مشخص، سبب بهبود عمل استخراج می‌شود، زیرا با افزایش غلظت محلول استخراج کننده، تعداد مولکول‌هایی که در فرایند استخراج شرکت می‌کنند افزایش یافته و در نتیجه، درصد استخراج نیز افزایش می‌یابد. اما در غلظت یا درصد حجمی مشخصی از محلول استخراج کننده، به علت حصول تعادل، میزان استخراج تقریباً ثابت می‌شود و یا این که افزایش غلظت محلول استخراج کننده اثر ناچیزی بر استخراج می‌گذارد (در فرایند مورد بررسی این پژوهش، غلظت محلول حلال، ۵۰ درصد حجمی بوده است). با این وجود آزمایشی با غلظت‌های مختلف محلول حلال آلی و نسبت فازی یک و خوراک حاوی ۶۰ گرم بر لیتر زیرکونیم، در دمای محیط طراحی و انجام شده است. شکل ۴ اثر درصد حجمی تری‌بوتیل فسفات بر درصد استخراج زیرکونیم را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهند که برای محلول مادر حاوی ۶۰ گرم بر لیتر زیرکونیم، تا غلظت ۵۰ درصد حجمی محلول حلال آلی، شیب افزایش درصد استخراج و فاکتور جدایش، تند است و پس از ۵۰ درصد حجمی، شیب افزایش درصد استخراج کاهش یافته است. با توجه به شکل ۴ درصد حجمی بهینه‌ی TBP ۵۰ درصد تعیین شد.

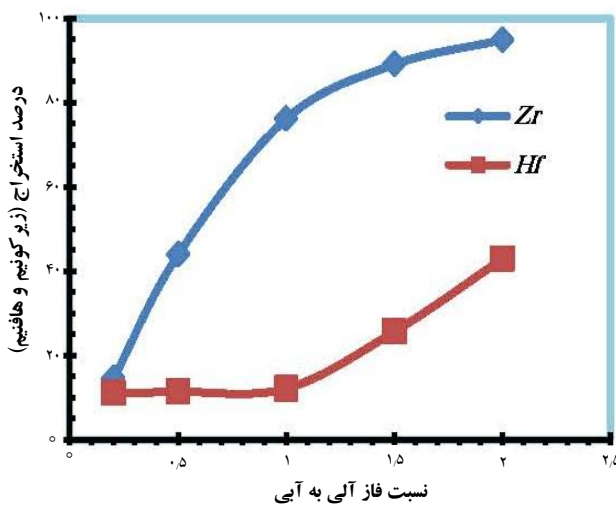
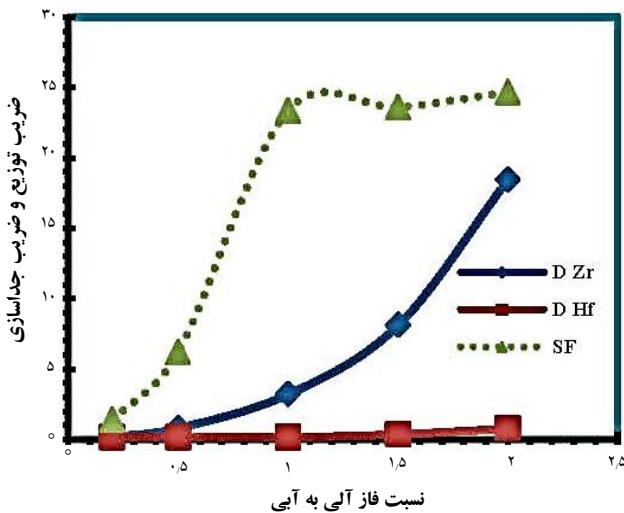
۴.۳ اثر نسبت فازی

نسبت حجمی فاز آبی به آلی نقش مهمی در فرایند استخراج و میزان استخراج یون فلزی در فاز آلی دارد. برای بررسی این اثر نیز، محلول مادر ۴ مول بر لیتر نیتریک اسید و ۲ مول بر لیتر هیدروکلریک اسید حاوی ۶۰ گرم بر لیتر زیرکونیم استفاده شد. این آزمایش با تری بوتیل فسفات ۵٪ حجمی رقیق شده در کروزین (که با نیتریک اسید ۶ مول بر لیتر اشباع شده بود) به انجام رسید. شکل ۵ نتایج این آزمایش را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش نسبت فاز آلی به آبی از ۰٫۲ به ۲، همواره درصد استخراج زیرکونیم و هافنیم افزایش یافته است، اما می‌توان نسبت فازی یک را به عنوان نسبت فازی بهینه معرفی کرد، زیرا در تغییر از نسبت فازی (آلی به آبی) یک به دو، با وجود افزایش ۲ برابری مصرف حلال آلی، بازده استخراج افزایش چشم گیری نداشته است و مقدار بیشینه‌ی نسبی ضریب جداسازی در نسبت فازی یک مشاهده گردیده است. بنابراین بررسی سایر عامل‌ها در نسبت فازی ۱ انجام شده است.

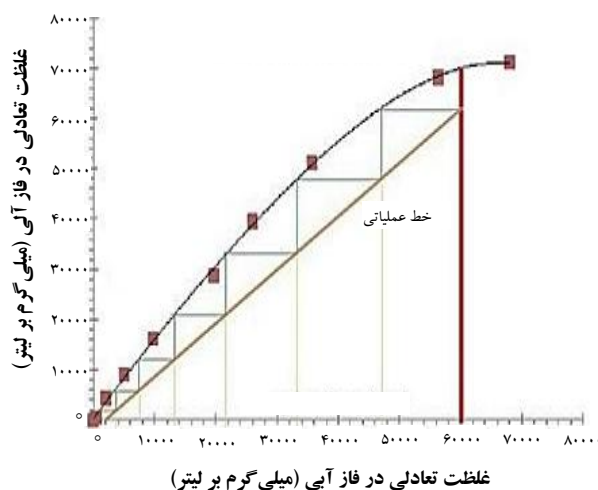
۵.۳ نمودار مک کیب- تیل

در یک سیستم استخراج با حلال، نمودار مک کیب- تیل برای تخمین تعداد مرحله‌های نظری مورد نیاز برای استخراج مطلوب به کار می‌رود. در این نمودار، خط عملیاتی براساس موازنه‌ی جرم رسم می‌شود. برای سیستم استخراجی با جریان ناهم‌سو، تعداد مرحله‌های نظری استخراج، مطابق شکل ۶ با رسم خط افقی از بالاترین نقطه‌ی خط عملیاتی (تقاطع با خط عمودی غلظت اولیه جزء مورد نظر در خوراک) در جهتی که هم‌دمای توزیع را قطع نماید، و سپس رسم خط عمودی از آن نقطه به طوری که خط عملیاتی را قطع نماید، به صورت پله‌ای تعیین می‌شود. این عمل تا رسیدن به پایین‌ترین نقطه‌ی خط عملیاتی ادامه می‌یابد.

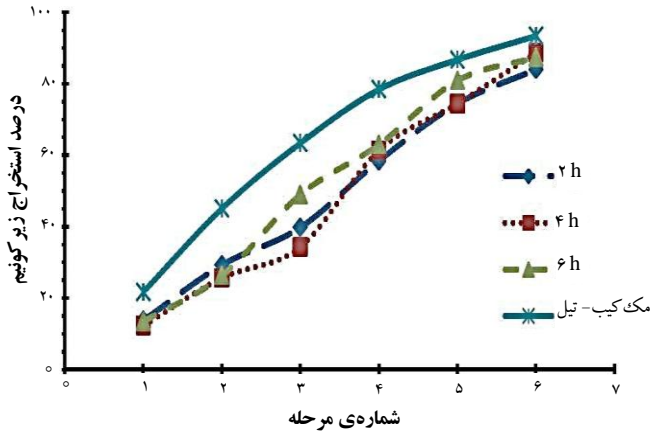
هر چرخه، یک مرحله‌ی آرمانی یا نظری نامیده می‌شود. در یک مرحله‌ی نظری، دو فاز به حالت تعادل می‌رسند و بنابراین بازده ۱۰۰ درصد دارد. یک خط عملیاتی نمی‌تواند یک خط تعادلی را قطع نماید. با نزدیک شدن خط عملیاتی به خط تعادلی، تعداد مرحله‌های لازم برای رسیدن به میزان استخراج مورد نظر به سمت بی‌نهایت میل می‌کند. محل برخورد هر جفت خط عمودی و افقی با خط عملیاتی، مقدار ماده‌ی حل شده در مایع خروجی یک مرحله‌ی نظری و مقدار ماده‌ی حل شده در فاز آلی ورودی به آن مرحله را نشان می‌دهد.



شکل ۵. اثر تغییر نسبت فاز آلی به آبی بر ضریب توزیع و درصد استخراج زیرکونیم و هافنیم و ضریب جداسازی.



شکل ۶. نمودار مک کیب- تیل برای استخراج زیرکونیم با تری بوتیل فسفات، ۵۰ درصد حجمی رقیق شده در کروزین با نسبت فازی یک.



شکل ۷. درصد استخراج زیرکونیم برای سه زمان ۲، ۴ و ۶ ساعت پس از پایدار شدن سیستم و مقایسه‌ی آن‌ها با درصد استخراج زیرکونیم بر پایه‌ی داده‌های شرایط تعادلی نمودار مک-کیب-تیل.

جدول ۱. میزان انتقال جرم نظری و واقعی (برحسب گرم بر لیتر) و بازده مرحله‌های اول تا ششم مخلوط‌کن - جداساز ساخته شده

شماره‌ی مرحله	اول	دوم	سوم	چهارم	پنجم	ششم
انتقال جرم نظری (مک-کیب-تیل)	۱۳	۱۳،۱۳	۱۱،۸	۱۲،۰۱	۹،۴۸	۶،۱۵
انتقال جرم عملی (تجربی)	۷،۸	۸،۳۳	۸،۳۹	۱۱،۹۳	۹،۴	۶،۰۸
بازده	۶۰،۶	۶۳،۴	۷۱،۱	۹۹،۳	۹۹،۲	۹۸،۴

شکل ۷ داده‌های شرایط تعادلی نمودار مک-کیب-تیل را با درصد استخراج زیرکونیم، برای سه زمان ۲ و ۴ و ۶ ساعت پس از پایایی سیستم مقایسه می‌کند. از شکل ۷ به طور واضح عملکرد مناسب مخلوط‌کن - جداساز ۶ مرحله‌ای ساخته شده (به علت نزدیک بودن درصد استخراج زیرکونیم در هر یک از ۶ مرحله از مخلوط‌کن - جداساز ساخته شده با درصد استخراج زیرکونیم در مرحله‌های متناظر در شرایط تعادلی مک-کیب-تیل) مشخص است.

هم‌چنین در این آزمایش غلظت هافنیم در تمامی ۶ جداساز، برای سه زمان ۲ و ۴ و ۶ ساعت پس از پایایی سیستم، اندازه گرفته شد. شکل ۸ درصد استخراج هافنیم را در تمامی مرحله‌های مخلوط‌کن - جداساز نشان می‌دهد. علت وجود کمینه در شکل ۸، رقابت کمپلکس‌های زیرکونیم و هافنیم در استخراج با حلال آلی تری‌بوتیل فسفات است. در مرحله‌ی اول (ورود فاز آبی) غلظت زیرکونیم بالا بوده و حلال آلی تری‌بوتیل فسفات آزاد، بیش‌تر صرف استخراج زیرکونیم می‌شود؛ به عبارت ساده‌تر، در رقابت بین کمپلکس زیرکونیم و هافنیم، زیرکونیم موفق‌تر

برای انجام آزمایش در شرایط پیوسته (استفاده از مخلوط‌کن - جداساز)، در مرحله‌ی نخست، نمودار مک-کیب-تیل برای استخراج زیرکونیم با تری‌بوتیل فسفات ۵۰ درصد حجمی رقیق شده در کرویزین با نسبت فازی یک؛ رسم شد (شکل ۶). همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، با استفاده از نسبت فازی یک (خط عملیاتی با شیب یک) برای رسیدن به بیش از ۹۰ درصد استخراج زیرکونیم در شرایط ذکر شده، نیاز به ۶ مرحله مخلوط‌کن - جداساز است. در این راستا ابتدا یک مخلوط‌کن - جداساز تک مرحله‌ای طراحی و ساخته شده و عملکرد آن مورد بررسی قرار گرفت.

۶.۳ عملکرد مخلوط‌کن - جداساز ۶ مرحله‌ای افقی

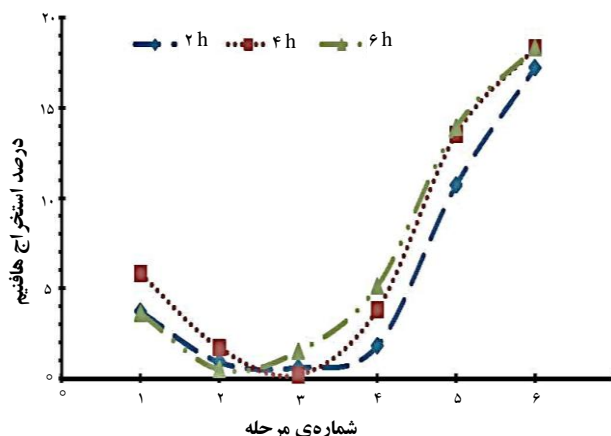
با توجه به عملکرد مناسب مخلوط‌کن - جداساز تک مرحله‌ای ساخته شده، یک مخلوط‌کن - جداساز ۶ مرحله‌ای برای این کار پژوهشی ساخته شد. مقایسه‌ی نتایج استخراج به وسیله‌ی این سیستم با نتایج نمودار مک-کیب-تیل (شکل ۷)، نشان داد که این مخلوط‌کن - جداساز دارای بازده کلی ۹۲،۸ درصد است. برای آزمایش در مخلوط‌کن - جداساز ۶ مرحله‌ای، ابتدا محلول خوراک (فاز آبی) که به رنگ زرد روشن بود و فاز آلی سفیدرنگ، هم‌زمان از دو طرف متقابل (ناهم‌سو) هر دو با نرخ جریان حجمی ۵ میلی‌لیتر بر دقیقه (نسبت فازی یک) به وسیله‌ی پمپ وارد سیستم استخراجی شدند. پس از پایایی سیستم، هر ۲ ساعت از هر یک از ۶ مرحله جداسازی، برای اندازه‌گیری غلظت زیرکونیم و هافنیم موجود در فاز آبی و تعیین درصد استخراج این دو نمونه‌گیری شد.

از شکل ۶ مشخص است که با خوراک ۶۰ گرم بر لیتر زیرکونیم، غلظت زیرکونیم در خروجی هر یک از مرحله‌های یک تا شش، به ترتیب، در حدود ۴۷۰۰۰، ۳۳۰۰۰، ۲۲۰۰۰، ۱۳۰۰۰، ۸۰۰۰ و ۴۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بوده است. جدول ۱ میانگین میزان انتقال جرم واقعی (براساس داده‌های تجربی) و نظری (برحسب نمودار مک-کیب-تیل) و هم‌چنین بازده عملکرد هر یک از مرحله‌های اول تا ششم مخلوط‌کن - جداساز ساخته شده را نشان می‌دهد.

داد که با افزایش نسبت فاز آلی به آبی از ۰٫۲ به ۲، درصد استخراج زیرکونیم از ۱۵ درصد به ۹۵ درصد، افزایش یافت. با افزایش نسبت فاز آبی از ۰٫۲ به ۱ و نیز از ۱ به ۲، ضریب جداسازی، به ترتیب، از ۱ به ۲۳ و از ۲۳ به ۲۸ افزایش یافت. به علت ملاحظات اقتصادی نسبت فاز آلی به آبی ۱ به عنوان نسبت فاز آبی بهینه انتخاب شد. نشان داده شد که با توجه به بازده کلی ۹۳ درصدی مخلوط کن - جداساز افقی ۶ مرحله‌ای ساخته شده در این کار پژوهشی، می‌توان از آن برای بررسی پارامترهای مؤثر بر فرایند جداسازی زیرکونیم از هافنیم به صورت پیوسته استفاده نمود. مقایسه‌ی درصد استخراج زیرکونیم در هر یک از مرحله‌های مخلوط کن - جداساز با مقدارهای درصد استخراج نظری (مک کیب - تیل) نظیر در زمان‌های مختلف، تأییدی دیگر بر عملکرد مناسب دستگاه ساخته شده است.

پی‌نوشت‌ها

1. TBP
2. Mixer- Settler
3. Head Room
4. Simple Box
5. ICP- OES



شکل ۸. درصد استخراج هافنیم برای سه زمان ۲، ۴ و ۶ ساعت پس از پایدار شدن سیستم.

عمل می‌کند. با عبور از مرحله‌ی اول و دوم و سوم، به تدریج زیرکونیم استخراج شده و از غلظت زیرکونیم در محیط کاسته می‌شود (در صورتی که غلظت هافنیم موجود در محیط هم‌چنان بالا است). در مرحله‌ی ۵ و ۶ غلظت زیرکونیم به حداقل ممکن خود می‌رسد و غلظت هافنیم موجود هم‌چنان بالا است. بنابراین در رقابت بین کمپلکس‌های زیرکونیم و هافنیم، هافنیم قادر خواهد بود نسبت به قبل، مقدار بیش‌تری از تری‌بوتیل فسفات آزاد را به خود اختصاص دهد و در نتیجه درصد استخراج هافنیم افزایش می‌یابد. در مرحله‌ی ۶، فاز تهی شده از زیرکونیم که حاوی مقدار قابل توجهی هافنیم است، به فاز آلی تازه برخورد می‌کند. در نتیجه، مقدار قابل توجهی هافنیم توسط مقدار بسیار زیاد تری‌بوتیل فسفات آزاد استخراج می‌شود.

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش تأثیر پارامترهای غلظت محلول نیتریک اسید، غلظت اولیه‌ی محلول زیرکونیم، غلظت محلول حلال و نسبت فاز آلی به آبی به صورت تجربی بررسی شده و شرایط بهینه برای استخراج زیرکونیم به دست آمد. مشخص شد که غلظت اولیه‌ی محلول زیرکونیم (خوراک) با درصد استخراج رابطه‌ی معکوس داشته و با افزایش آن از ۵ به ۹۰ گرم بر لیتر، درصد استخراج از ۸۰ به ۵۰ درصد، کاهش یافت. نتایج تجربی نشان داد که با خوراک ۴ مول بر لیتر نیتریک اسید حاوی ۶۰ گرم بر لیتر زیرکونیم، ضریب جداسازی بیشینه به دست می‌آید (غلظت اولیه‌ی بهینه‌ی محلول زیرکونیم ۶۰ گرم بر لیتر بود). نتایج نشان



مرجع ها

1. A. Sadigzadeh, S. Chehrenama, H. Shokri, Solvent Extraction of Zirconium from Nitric-Hydrochloric Acid Solutions Using TBP, *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 3 (2009) 20-25.
2. S.K. Singh, P.S. Dhama, S.C. Tripathi, A. Dakshinamoorthy, Studies on the Recovery of Uranium from Phosphoric Acid Medium Using Synergistic Mixture of (2-Ethyl Hexyl) Phosphonic Acid, Mono (2-Ethyl Hexyl) Ester (PC88A) and Tri-N-Butyl Phosphate (TBP), *Hydrometallurgy*, 95 (2009) 170-174.
3. H.C. Peterson, G.H. Beyer, Liquid-Liquid Extraction of Hafnium from Zirconium by Tributyl Phosphate, U.S. Atomic Energy Commission Report ISC 416 Ames Laboratory, Ames Iowa (1955).
4. F. Hudswell, J.M. Hutcheon, Extraction and Refining of Rare Metals, Institute of Mining and Metallurgy, London, 418 (1957).
5. J. Sata, A. Dahdouh, H. Shlewit, Extraction of Uranium(VI) from Nitric Acid and Nitrate Solutions by Tributylphosphate/Kerosene, *Periodica Polytechnica: Chemical Engineering*, 49(1) (2005) 3-18.
6. R.E. Treybal, *Liquid Extraction*, Mc. Graw Hill Pub, New York (1963).
7. J.A. Williams, L. Lower, C. Tanner, The Design of a Simple Mixer Settler-A Method of Design by Calculation Giving Automatic Interface Control, *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 36 (1958).
8. J.D. Seader, E.J. Henley, *Separation Process Principles*, John Wiley & Sons, New York, Chap16 (2010) 476-477.
9. F.B. Waldrop, W.T. Ward, W.M. Leaders, Zirconium-Hafnium Separation: Mixer-Settler Study, Pentagon Reports, Report No. A009123 (1950).
10. R.P. Cox, H.C. Peterson, G.H. Beyer, Separation Hafnium from Zirconium by Solvent Extraction with Tributylphosphate, *Industrial & Engineering Chemistry*, 50 (1956) 2.
11. D.F. Peppard, Process of Separation Zirconium Values from Hafnium Values by Solvent Extraction with an Alkyl Phosphate, U.S Patent. 2923607 (1960).