

## جداسازی و خالص سازی کاتیونهای زیرکونیوم و هافنیوم از یکدیگر با استفاده از یک روش جدید کروماتوگرافی تبادل یون

شهره فاطمی

علیرضا خانچی

سید مسعود کلاتتری

( // // )

چکیده

Hf<sup>IV</sup> Zr<sup>IV</sup>

( ) ( ) /

واژه های کلیدی:

مقدمه

[ ]

[ ]

[ - ]

ppm

[ ]

( )

(MIBK)

[ ] ( / )

(TBP)

(TOA)

CIESE

[ - ]

[ ، ]

Hf<sup>IV</sup> Zr<sup>IV</sup>

[ ]

Hf<sup>IV</sup> Zr<sup>IV</sup>

)

Hf<sup>IV</sup> Zr<sup>IV</sup>

[ ]

( )

(

( )

[ - ]

آزمایش های تجربی  
معرف ها و مواد شیمیایی

Dowex 50WX8

Dow

/

Fluka Merck

[ ]

ppm

[ ]

تجهیزات و وسایل

ISM914A

.....

(rpm)

ICP-AES

150AX Turbo

تعیین ضرائب توزیع در شرایط مختلف

جدول ۱: انتخاب سیستم حلال های مختلف با نسبت های متفاوت از اسید و حلال آلی.

System No.	
1	0.5 N Sulfuric acid + Acetone (2:1) <sup>x</sup>
2	“ “ (1:1)
3	“ “ (1:2)
4	1.00 N Sulfuric acid + Acetone (2:1)
5	“ “ (1:2)
6	“ “ (2:3)
7	2.00N Sulfuric acid + Acetone (2:1)
8	“ “ (1:2)
11	0.5 N Sulfuric acid + Methanol (2:1)
12	“ “ (1:1)
13	“ “ (1:2)
14	1.00N Sulfuric acid + Methanol (2:1)
15	“ “ ( : )
16	“ “ (1:2)
17	“ “ (1:3)
18	“ “ (1:4)
19	2.00N Sulfuric acid + Methanol (2:1)
20	“ “ (1:3)
21	“ “ (1:5)
22	“ “ (1:7)

$$K_{d,element} = \frac{\mu g \text{ element} / gr \text{ resin}}{\mu g \text{ element} / ml \text{ solution}}$$

$$\beta = \frac{K_{d,Hf}}{K_{d,Zr}}$$

استفاده از حلال های آلی به عنوان فاز متحرک

آزمایشهای دینامیک بستر کروماتوگرافی  
 آماده سازی خوراک ستون

( )

ppm ( / )  
 ( / )  
 / ppm

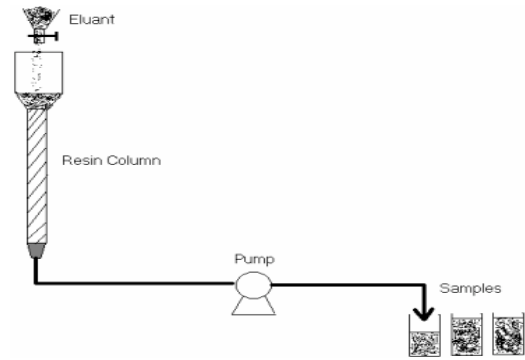
[ ]

( )

Zr<sup>IV</sup>

( )

/ Hf<sup>IV</sup>



شکل ۱: نمای کلی سیستم آزمایش های دینامیک بستر.

### نتایج و بحث

اثر دما و غلظت اسید در جذب و فاکتور جداسازی

Hf<sup>IV</sup> Zr<sup>IV</sup>

K<sub>d</sub>

( )

جدول ۲: ضریب جداسازی Hf<sup>IV</sup> نسبت به Zr<sup>IV</sup> در شرایط مختلف دما و غلظت اسید.

( )				
/	/	/	/	/
/	/	/	/	/
/	/	/	/	/
/	/	/	/	/
/	/	/	/	-

( )

/

اثر مخلوط حلال ها<sup>۱۹</sup>

بررسی نتایج ستون کروماتوگرافی

Hf<sup>IV</sup> Zr<sup>IV</sup>

/

Dowex 50WX8

( )

( ) ( )

( )

( )

( ) /

( )

Hf<sup>IV</sup> Zr<sup>IV</sup>

( )

( )

### نتیجه گیری

$K_d$

/

Dowex 50WX8

$K_d$

/

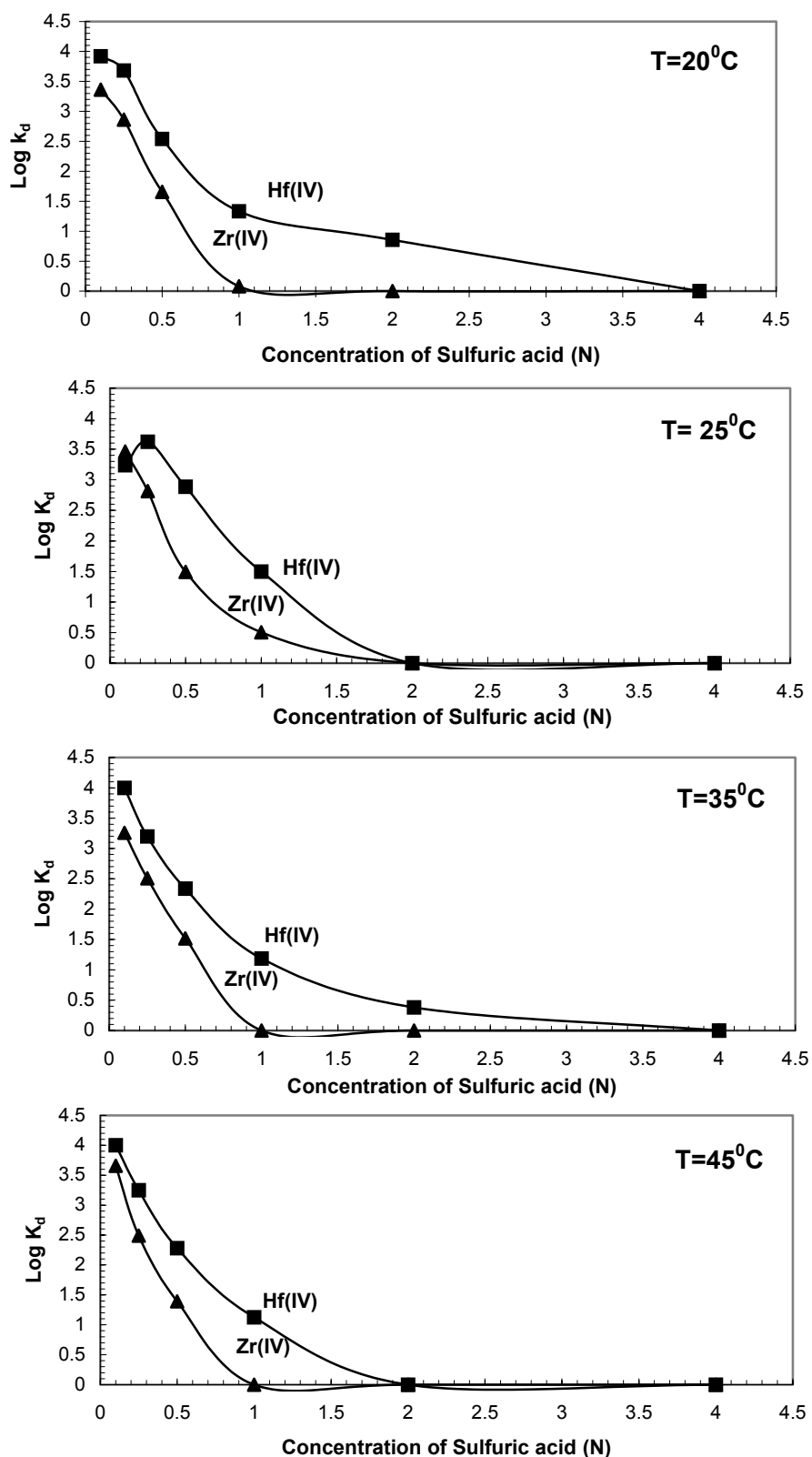
( )

( ) ( )

( )

جدول ۳: مقادیر ضریب توزیع و فاکتور جداسازی مطابق با شرایط جدول (1) در دمای ۲۵°C.

No.	1	2	3	4	5	6
Zr	124.2	279.9	444.4	32.1	36.2	37
Hf	788.3	1653.9	2627.3	250.2	321.3	288.8
$\beta$	,	,	,	,	,	,
No.	7	8	11	12	13	14
Zr			48.2	137.9	321.9	,
Hf			420.0	744.7	1505.4	,
$\beta$	-	-	,	,	,	/
No.	15	16	17	18	19	20
Zr	,	38.5	85.6	157.9		6.8
Hf	,	232.7	468.1	789.5		32.9
$\beta$	/	,	,	,	-	,
No.	21	22				
Zr	23.1	73.4				
Hf	99.6	228.8				
$\beta$	,	,				

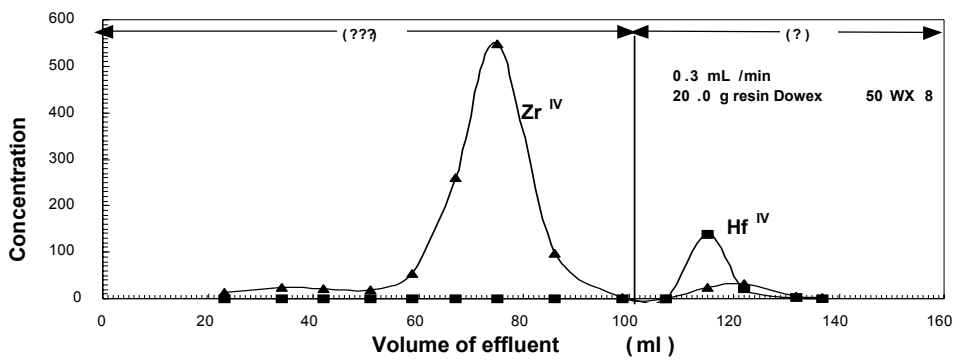


شکل ۲: تغییرات مقادیر ضریب توزیع کاتیون های  $\text{Hf}^{\text{IV}}$  و  $\text{Zr}^{\text{IV}}$  نسبت به غلظت اسید سولفوریک در دماهای مختلف.

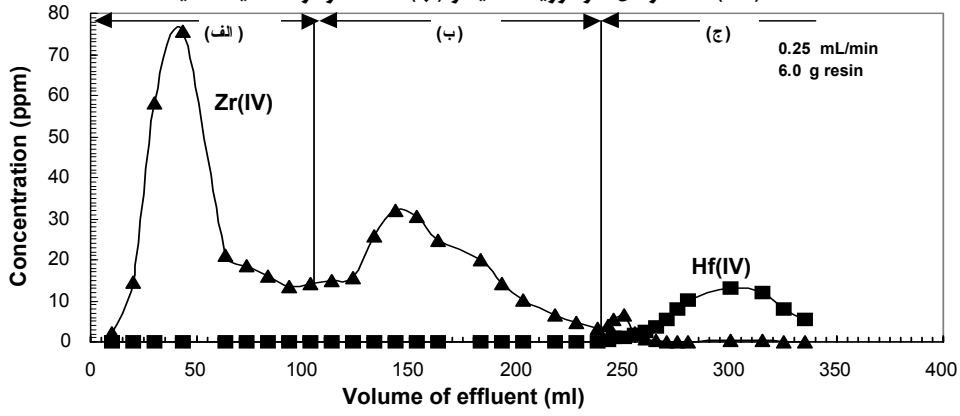
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/

جدول ۴: آنالیز برش های شستشوی ستون با اسید سولفوریک و سیستم حلال شماره ۱۴.

Hf <sup>IV</sup> (%)	Hf <sup>IV</sup> (%)	Zr <sup>IV</sup> (%)	(ml)
/	/	/	
/	/	/	
/	/	/	
/	/	/	
/	/	/	
/	/	/	
/	/	/	
/	/	/	
/	/	/	
/	/	/	
/	/	/	
/	/	/	
/	/	/	
/	/	/	
/	/	/	
/	/	/	
/	/	/	
/	/	/	
/	/	/	



شکل ۳: منحنی جداسازی کاتیون های Hf<sup>IV</sup> و Zr<sup>IV</sup> در یک ستون با ارتفاع ۳۰ و قطر یک سانتی متری با استفاده از (الف) ۵/۰ نرمال سولفوریک اسید و (ب) ۵/۰ مولار اکسالیک اسید.



شکل ۴: منحنی جداسازی کاتیون های Hf<sup>IV</sup> و Zr<sup>IV</sup> در یک ستون با ارتفاع ۱۵ و قطر یک سانتی متری با استفاده از (الف) ۵/۰ نرمال سولفوریک اسید و (ب) ۱/۰ نرمال سولفوریک اسید + متانول (۲:۱) و (ج) ۲/۰ نرمال سولفوریک اسید.

- 1 - Nielsen, R. H. (2003). "Ullmanns encyclopedia of industrial chemistry." *Teledyne Wah Chang Albany*, (Six edition ) Vol. 39, PP. 697–723.
  - 2 - Nielsen, R. H. (2003). "Ullmanns encyclopedia of industrial chemistry." *Teledyne Wah Chang Albany*, (Six edition ) Vol. 16, PP. 87– 89.
  - 3 - Johannes, W. D. (2000). "Beneficiation of zircon." *European Patents, International*, Publication number WO 0075075.
  - 4 - Jenkins, D. H., Houchin, M. R. and Narayan, S. H. (1986). "Process for the production of high purity zirconia." *EPO. Int.*, Pub. No. WO 8604614.
  - 5 - Pickles, C. A. and Flengas, S. N. (1997). "Separation of  $\text{HfCl}_4$  from  $\text{ZrCl}_4$  by reaction with solid and liquid alkali chlorides under nonequilibrium conditions." *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 36, No. 2, PP. 131–136.
  - 6 - Nielsen , R. H. (1994). "Encyclopedia of chemical technology." *Kirk-Othmer*, (Forth edition) Vol. 12, PP. 863–897.
  - 7- Macdonald, D. J. (1980). "Separation of zirconium from hafnium by solvent extraction." *USPTO, Pat.* No. 4, 231, 994.
  - 8 - Van Arkel, A. E. and De Boer, G. H. (1927). *Process for dissolving a mixture of Hf and Zr phosphates and for separating Hf and Zr*. United States patent office, Pat. No. 1, 636,493.
  - 9 - Philips, N. V. and Van Hevesy, G. (1925). "A process for separating Hf and Zr." *EPO. Pat.* No. GB 219983.
  - 10 - Bromberg, M. L. (1958). "Purification of zirconium tetrachlorides by fractional distillation." *USPTO, Pat.* No. 2,852,446.
  - 11 - Ishizuka, H. (1972). "Method for preparing zirconium tetrachloride and hafnium tetrachloride." *USPTO, Pat.* No. 3,671,186.
  - 12 - Mc Laughlin, D. F. and Stoltz, R. A. (1989). "Molten salt extractive distillation process for Zr–Hf separation." *USPTO, Pat.* No. 4,874,475.
  - 13 - Armand, M. and Moinard, P. (1984). "Process and cell for the preparation of polyvalent metals such as Zr or Hf by electrolysis of molten halides." *USPTO. Pat.* No. 1,666,440.
  - 14 - Begovich, G. M. and Sisson, W. G. (1983). "Continuous ion exchange separation of Zr and Hf using an annular chromatograph." *Hydrometallurgy*, Vol. 10, No. 1, PP. 11-20.
  - 15 - Street, K. and Seaborg, G. T. (1948). "The ion–exchange separation of zirconium and hafnium." *Journal of American Chemical Society*, Vol. 70, PP. 4268-4269.
  - 16 - Kraus, K. A. and Moore, G. E. (1949). "Separation of zirconium and hafnium with anion exchange resins." *JACS*, Vol. 71, PP. 3263.
  - 17 - Lister, B. A. J. and Duncan, J. F. (1956). "Separation of hafnium from zirconium." *USPTO, Pat.* No. 2,759,793.
-



- 18 - Lister, B. A. J. and Duncan, J. F. (1956). "Separating hafnium from zirconium." *USPTO Pat. No.* 2,759,792.
- 19 - Newnham, I. E. (1951). "Ion exchange separation of hafnium and zirconium." *JACS*, Vol. 73, PP. 5899.
- 20 - Huffman, E. H. and Lilly, R. C. (1949). "The anion exchange separation of zirconium and hafnium." *JACS*, Vol. 71, PP. 4147.
- 21 - Benedict, J. T., Schumb, W. C. and Coryell, C. D. (1954). "Distribution of Zr and Hf between cation exchange resin and acid solutions." *JACS*, Vol. 76, PP. 2036-2040.
- 22 - Korkish, J. (1966). "Combined ion exchange-solvent extraction (CIESE) : a novel separation technique for inorganic ions." *Separation Science*, Vol. 1, No. 2&3, PP. 159-171.
- 23 - Korkish, J. (1986). *Recent developments in separation science*. Vol. VIII, PP. 105-130, CRC Press., Boca Raton, Florida.
- 24 - Heumann, W. R. and Fritz, J. S. (1971). "Ion exchange in nonaqueous and mixed media." *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*." CRC Press., Canada, PP. 425-459.
- 25 - Husain, S. W., Marageh, M. G. and Khanchi, A. R. (1992). "Use of radionuclides in cation exchange studies of elements in mixed systems." *Appl. Radiat. Isot.*, Vol. 43, No. 7, PP.859-862.
- 26 - Golabi, S. M. and Pournaghi Azar, M. U. (1987). *Principles of Analytical Chemistry*. Vol. II, Taraghi Inc., Tabriz.

#### واژه های انگلیسی به ترتیب استفاده در متن

- |   |                        |                                      |
|---|------------------------|--------------------------------------|
| 1 - Zircon  | 2 - Buddelyte          | 3 - Neutron adsorption cross section |
| 4 - Barn  | 5 - Mixer-Settler      | 6 - Packed                           |
| 7 - Agitated                                      | 8 - Street and Seaborg | 9 - Kraus and Moore                  |
| 10 - Lister and Duncan                            | 11 - Newnham           | 12 - Huffman and Lilly               |
| 13 - Benedict and Schumb                          | 14 - Selectivity       |                                      |
| 15 - Combined Ion Exchange and Solvent Extraction |                        | 16 - Peristaltic                     |
| 17 - Shaker                                       | 18 - Slurry            | 19 - CIESE effect                    |