
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^{IV} Zr^{IV}

() () /

واژه های کلیدی:

مقدمه

[]

[]

[-]

ppm

[]

()

(MIBK)

[] (/)

(TBP)

(TOA)

CIESE

[-]

[،]

Hf^{IV} Zr^{IV}

[]

Hf^{IV} Zr^{IV}

)

Hf^{IV} Zr^{IV}

[]

()

(

()

[-]

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) ^x
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)

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

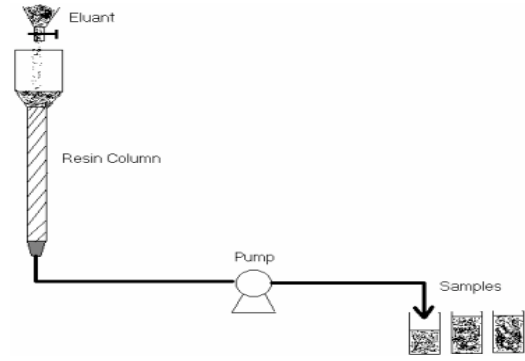
$$\beta = \frac{K_{d,Hf}}{K_{d,Zr}}$$

استفاده از حلال های آلی به عنوان فاز متحرک

آزمایشهای دینامیک بستر کروماتوگرافی آماده سازی خوراک ستون

()

ppm (/)
(/)
/ ppm



شکل ۱: نمای کلی سیستم آزمایش های دینامیک بستر.

نتایج و بحث

اثر دما و غلظت اسید در جذب و فاکتور جداسازی



K_d

()

()

/

/

اثر مخلوط حلال ها^{۱۹}

()

()

()



[]

()

()



/



جدول ۲: ضریب جداسازی Hf^{IV} نسبت به Zr^{IV} در شرایط مختلف دما و غلظت اسید.

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

بررسی نتایج ستون کروماتوگرافی



/

Dowex 50WX8

() ()

() /

()

()

()

نتیجه گیری

K_d

/

Dowex 50WX8

K_d

/

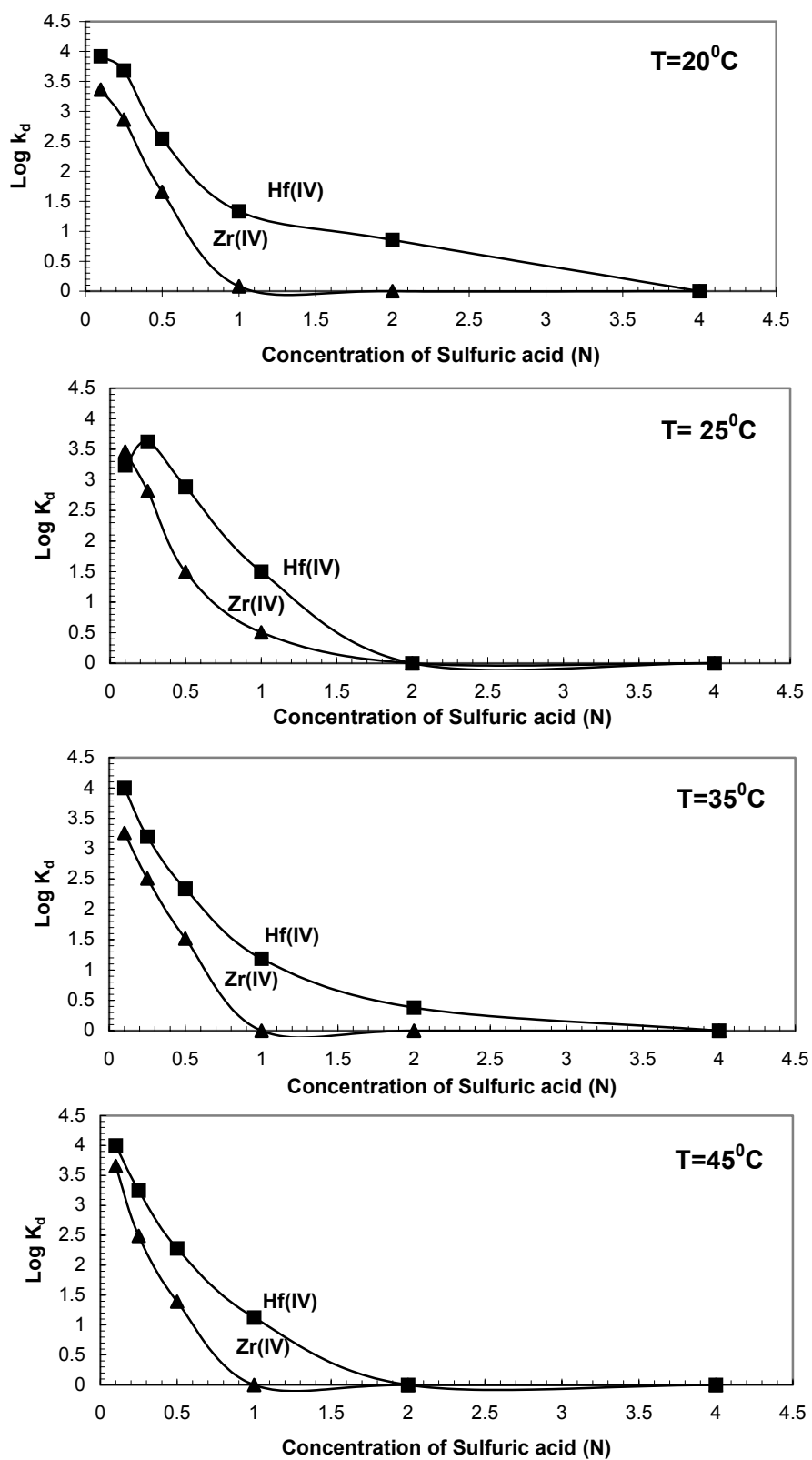
()

() ()

()

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
β	,	,	,	,	,	,
No.	7	8	11	12	13	14
Zr			48.2	137.9	321.9	,
Hf			420.0	744.7	1505.4	,
β	-	-	,	,	,	/
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
β	/	,	,	,	-	,
No.	21	22				
Zr	23.1	73.4				
Hf	99.6	228.8				
β	,	,				



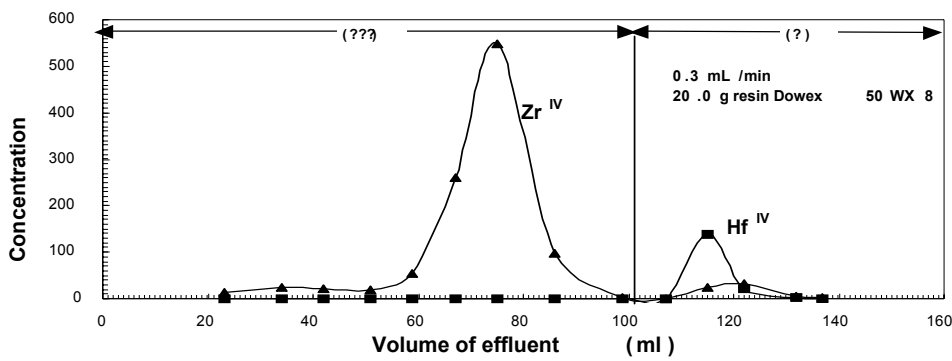
شکل ۲: تغییرات مقادیر ضریب توزیع کاتیون های Hf^{IV} و Zr^{IV} نسبت به غلظت اسید سولفوریک در دماهای مختلف.

.....

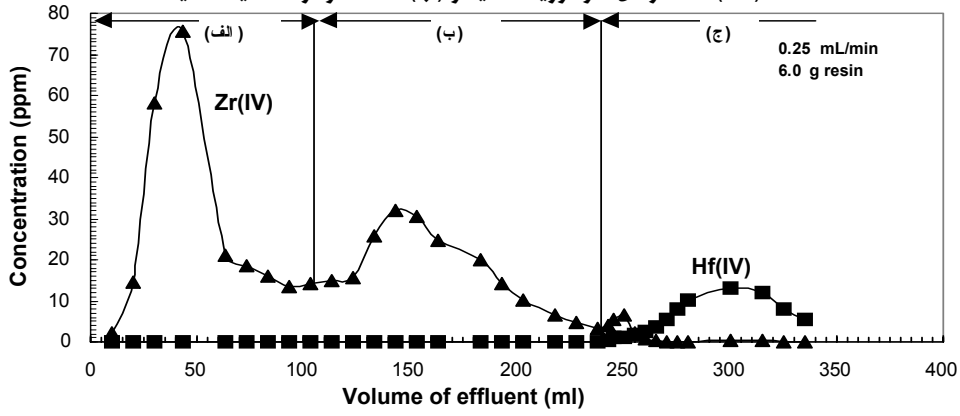
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/

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

Hf ^{IV} (%)	Hf ^{IV} (%)	Zr ^{IV} (%)	(ml)
/	/	/	/
/	/	/	/
/	/	/	/
/	/	/	/
/	/	/	/
/	/	/	/
/	/	/	/
/	/	/	/
/	/	/	/
/	/	/	/
/	/	/	/
/	/	/	/
/	/	/	/
/	/	/	/
/	/	/	/
/	/	/	/
/	/	/	/



شکل ۳: منحنی جداسازی کاتیون های Hf^{IV} و Zr^{IV} 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^{IV} و Zr^{IV} 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 HfCl_4 from 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 |