

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

ارزیابی پارامترهای مؤثر در فرآیند تجزیه قلیایی زیرکن و تعیین شرایط عملیاتی بهینه جهت استحصال زیرکونیم

علی یداللهی^۱، میثم تراب‌مستعدی^۲، کمال صابریان^۳، امیر چرخ^۴

۱- استادیار، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران.

۲- استاد، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران.

۳- دانشیار، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران.

۴- دانشیار، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران.

saberyan@aeoi.org.ir *

چکیده

فرآیند تجزیه قلیایی با سدیم هیدروکسید یکی از متداول‌ترین روش‌ها جهت استحصال زیرکونیم از کانی زیرکن می‌باشد. این فرآیند شامل سه مرحله ذوب با قلیا، آب‌شویی و فروشویی اسیدی است. در این پژوهش روش طراحی آزمایش تاگوچی به همراه تحلیل رابطه‌ای خاکستری، جهت آنالیز و بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر فرآیند تجزیه قلیایی، جهت استحصال زیرکونیم از کانی زیرکن بکار گرفته شد. نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که ذوب قلیایی در شرایط بهینه دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت مولی سدیم هیدروکسید به زیرکن ۶:۱ و غلظت سدیم هیدروکسید ۳۰ درصد، منجر به تجزیه ۹۸/۶ درصدی زیرکن اولیه می‌شود. به‌نحوی که هیچ پیکی از زیرکن در الگوی پراش اشعه ایکس محصول به‌دست‌آمده از واکنش ذوب قلیایی در این شرایط مشاهده نشد. در مرحله آب‌شویی، سه مرتبه شستشوی محصول به‌دست‌آمده از واکنش ذوب قلیایی با نسبت مایع به جامد ۵ در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد منجر به حذف ۹۸/۹ درصد از سدیم و ۷۷/۹ درصد از سیلیسیم موجود در ترکیب شد. در این شرایط بهینه، طیف پراش اشعه ایکس جامد به‌دست‌آمده از آب‌شویی پس از حرارت دهی در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، حضور پیک‌های ZrO_2 و SiO_2 را نشان داد. در مرحله اسیدشویی، فروشویی با سولفوریک اسید ۴ مولار با نسبت مایع به جامد ۲۰ و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد منجر به بازیابی ۹۲/۷ درصدی زیرکونیم موجود در زیرکن اولیه شده و مقدار سیلیسیم در محلول فروشویی اسیدی ۳۱ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد. یافته‌های این پژوهش شرایط بهینه عملیاتی برای روشی آسان، کم‌هزینه و مناسب در مقیاس صنعتی برای استحصال زیرکونیم از کانی زیرکن را ارائه می‌دهد.

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۳۹۹/۱۰/۱۰

پذیرش: ۱۴۰۰/۱۲/۱

کلید واژگان:

زیرکن

تجزیه قلیایی

زیرکونیم

طراحی آزمایش تاگوچی

تحلیل رابطه‌ای خاکستری

Evaluating the Effective Parameters in the Zircon Alkali Decomposition Process and Determining the Optimal Operating Conditions for Zirconium Extraction

Ali Yadollahi¹, Meysam. Torab-Mostaedi², Kamal. Saberyan³, Amir. Charkhi⁴

1- Assistant Professor, Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran.

2- Professor, Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran.

3- Associate Professor, Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran.

4- Associate Professor, Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran.

* saberyan@aeoi.org.ir

Article Information

Original Research Paper

Doi:

10.30495/apme.2021.1919216.2021

Keywords:

Zircon

Alkali Decomposition

Zirconium

Taguchi Design of Experiment

Gray Relational Analysis

Abstract

Alkali decomposition with NaOH is the most commonly used method for extraction of zirconium from zircon mineral. This process includes alkali fusion, water leaching and acid leaching steps. In this study, Taguchi method was utilized to find the optimum operational conditions of alkali decomposition process. The results showed that under the optimal conditions of NaOH/ZrSiO₄ mole ratio of 6:1, NaOH concentration of 30% and fusion temperature of 650 °C, 98.6% of the initial zircon was decomposed, as no pick of ZrSiO₄ was observed in the XRD pattern of the alkali fusion product. The conditions of water leaching step were investigated as well, and under the optimal conditions of, liquid-solid ratio of 5:1, leaching temperature of 30 °C and leaching three times, 96.2% of sodium and 77.9% of silica content in the alkali fusion product were removed. The crystal phase structures of ZrO₂ and SiO₂ were observed in the residual solid after heat treatment. In the acid leaching step, leaching with 4 mol/L sulfuric acid with liquid/solid ratio of 20 at temperature of 60 °C, resulted in 92.73% recovery of zirconium and the silica content in the acid leaching solution was obtained 31 ppm. Results of this research suggest the optimal operational conditions of the facile, low price and proper industrial method for recovery of zirconium from zircon mineral.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Ali Yadollahi, Meysam Torab-Mostaedi, Kamal Saberyan, Amir Charkhi, Evaluating the Effective Parameters in the Zircon Alkali Decomposition Process and Determining the Optimal Operating Conditions for Zirconium Extraction, New Process in Material Engineering, 2021, 15(3), 49-63.

۱- مقدمه

فلز زیرکونیم دارای خواص فیزیکی، شیمیایی و هسته‌ای منحصر به فردی نظیر سختی زیاد، قابلیت انعطاف پذیری زیاد، مقاومت زیاد در برابر خوردگی و سطح مقطع جذب کم برای نوترون‌های حرارتی می‌باشد [۱]. به همین دلیل زیرکونیم یکی از عناصر مهم در صنایع مختلف [۲-۵] به‌ویژه در صنعت هسته‌ای بوده که به‌صورت گسترده در ساخت میله‌های سوخت و تجهیزات راکتورهای هسته‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. از میان کانی‌های مختلف زیرکونیم، زیرکن مهم‌ترین منبع تجاری برای استحصال این فلز و ترکیبات آن می‌باشد. زیرکن به دلیل پیوند قوی میان مولکول‌های زیرکنا و سیلیکا یکی از ترکیبات شیمیایی بسیار پایدار به شمار می‌آید [۱]. با توجه به گسترش تکنولوژی هسته‌ای در کشور و افزایش نیاز صنایع مصرف‌کننده به این فلز ارزشمند، تلاش در جهت بهینه‌سازی فرآیندهای فرآوری و استحصال زیرکونیم از کانی زیرکن، به‌عنوان یکی از اولویت‌های سازمان انرژی اتمی ایران به شمار می‌آید. روش‌های متعددی برای فرآوری زیرکن و به هم ریختن ساختار مقاوم آن به‌کاربرده شده است که در این میان روش ذوب قلیایی به دلیل سادگی و دمای کاری پایین، نیاز به سرمایه اولیه و هزینه‌های عملیاتی بسیار کمی داشته و در بسیاری از کشورهای جهان نظیر چین، هند و آفریقای جنوبی جهت تولید زیرکونیم در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۶-۸].

فرآیند تجزیه قلیایی زیرکن دارای سه مرحله اصلی، ذوب با قلیا، آبشویی و فروشویی اسیدی می‌باشد [۹]. در مرحله ذوب با قلیا، شبکه سیلیسی زیرکن توسط سدیم هیدروکسید مذاب شکسته شده و ترکیبات سدیم سیلیکات و سدیم زیرکونات تشکیل می‌شوند. این ترکیب‌ها که به ترتیب محلول در آب و اسید هستند، طی مراحل آبشویی و اسیدشویی انحلال یافته و در نهایت با حذف ناخالصی‌ها، محلول اسیدی حاوی زیرکونیم با خلوص بالا تهیه می‌شود.

بر اساس مطالعاتی که البراوی و همکارانش^۱ (۲۰۰۰) بر روی فرآیند تجزیه قلیایی زیرکن انجام دادند، شرایط بهینه برای دستیابی به زیرکونیم با خلوص بالای ۹۹/۵ درصد در دمای

۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۱۲۰ دقیقه و با استفاده از ۱/۵ برابر نسبت استوکیومتری سدیم هیدروکسید و پس از ۶۰ دقیقه فروشویی اسیدی توسط اسید هیدروکلریدریک ۵ مولار در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد با نسبت جامد به مایع ۱ به ۵ گزارش شد [۱۰].

یاماگاتا و همکارانش^۲ نیز (۲۰۰۸) فرآیند ذوب قلیایی زیرکن توسط هیدروکسید سدیم را مورد بررسی قرار دادند. در این پژوهش دستیابی به زیرکونیم با خلوص ۹۸/۵ درصد و میزان بازیابی ۸۷/۲۶ درصد در شرایط بهینه دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۱۲۰ دقیقه و با استفاده از ۱/۵ برابر نسبت استوکیومتری هیدروکسید سدیم گزارش شد [۱۱].

سانگ و همکارانش^۳ (۲۰۱۵) یک روش جدید دو مرحله‌ای برای فرآیند تجزیه قلیایی زیرکن توسط سدیم هیدروکسید پیشنهاد دادند. در این روش شرایط بهینه مرحله ذوب قلیایی برای بازیابی ۹۲/۷۵ درصدی زیرکونیم از زیرکن دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت سدیم هیدروکسید به زیرکن ۰/۷ در مرحله اول و ۰/۶ در مرحله دوم و زمان ۰/۵ ساعت برای هر مرحله گزارش شده است. همچنین شرایط بهینه برای فروشویی محصول فرآیند ذوب قلیایی توسط آب، دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۰/۵ ساعت، نسبت جامد به مایع ۱ به ۵ و دفعات شستشو سه بار، به دست آمد [۱۲].

مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که تاکنون یک بررسی جامع در خصوص آنالیز و بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر در مراحل مختلف فرآیند تجزیه قلیایی زیرکن صورت نگرفته است. به همین منظور در این پژوهش روش طراحی آزمایش تاگوچی^۴ جهت بررسی پارامترهای تأثیرگذار در فرآیند تجزیه قلیایی زیرکن و تعیین شرایط عملیاتی بهینه جهت دستیابی به بیشترین درصد تجزیه زیرکن در مرحله ذوب با قلیا، بیشترین میزان حذف سیلیسیم و سدیم در مرحله آب‌شویی و بیشترین درصد بازیابی زیرکونیم و کمترین نسبت سیلیسیم به زیرکونیم (R) در مرحله فروشویی اسیدی، بکار گرفته شد. در روش طراحی آزمایش تاگوچی، بهینه‌سازی تنها برای یک پاسخ انجام می‌گیرد، در صورتی که هدف این پژوهش، بهینه‌سازی چند پاسخ به‌صورت هم‌زمان در مراحل مختلف فرآیند تجزیه قلیایی زیرکن می‌باشد. به

۲-۲- تجهیزات آزمایش

تجهیزات مورد استفاده در این پژوهش شامل کروزه نیکلی با ظرفیت ۲۵۰ میلی لیتر، بشر، همزن مغناطیسی و کوره الکتریکی (Carbolite-HTF-17/5) با قابلیت گرمادهی تا دمای ۱۷۰۰ درجه سانتی گراد می باشد. جهت تعیین ساختار کریستالی محصول به دست آمده از مراحل ذوب قلیایی و آب شویی، الگوی پراش اشعه ایکس توسط دستگاه XRD (XRD, XD-5A, Shimadzu) تعیین شد. تجزیه عنصری نمونه ها با استفاده از دستگاه پراش سنج پرتو ایکس XRF (Axford ED2000) به انجام رسید. غلظت عناصر مختلف موجود در محلول نیز توسط طیف سنجی نشر اتمی پلاسما جفت شده القایی (ICP-AES, VARIAN, LIBERTY 150) جفت شده القایی AX TURBO, Australia) تعیین گردید.

۲-۳- روش طراحی آزمایش تاگوچی

روش تاگوچی یک روش طراحی آزمایش فاکتوریل جزئی است که با به کارگیری کمترین تعداد آزمایش ها، شرایط بهینه مسئله را تعیین کرده و باعث کاهش چشمگیر زمان و هزینه انجام آزمایش های مورد نیاز می گردد. در این روش با توجه به تعداد پارامترهای انتخابی و سطوح مربوطه، از آرایه های متعامد مختلفی به عنوان ماتریس آزمایش استفاده می شود. در روش تاگوچی تغییرات هر پارامتر با عاملی به نام نسبت علامت به نوفه^۶ (S/N) معرفی می گردد. مقادیر S/N بسته به شرایط مسئله توسط یکی از روابط (۱)، (۲) و یا (۳) به دست می آید [۱۶].

حالت اول: مقدار کوچک تر معرف حالت بهینه.

$$SN_{SB} = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \right) \quad (1)$$

حالت دوم: مقدار بزرگ تر معرف حالت بهینه.

$$SN_{LB} = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (2)$$

حالت سوم: اندازه اسمی مطلوب معرف حالت بهینه.

$$SN_{NB} = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - y_0)^2 \right) \quad (3)$$

که در اینجا n تعداد تکرارها و y_i ها خروجی های اندازه گیری شده و y_0 اندازه اسمی مطلوب است.

همین دلیل، تحلیل رابطه ای خاکستری^۵ که به طور مؤثری در حل مسائل بهینه سازی چند متغیره کاربرد دارد، جهت تعیین شرایط بهینه فرآیند تجزیه قلیایی مورد استفاده قرار گرفت [۱۳-۱۵]. همچنین ساختار کریستالی ترکیب های تولید شده در هر مرحله از این فرآیند توسط الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ها مشخص شد.

۲- مواد و روش ها

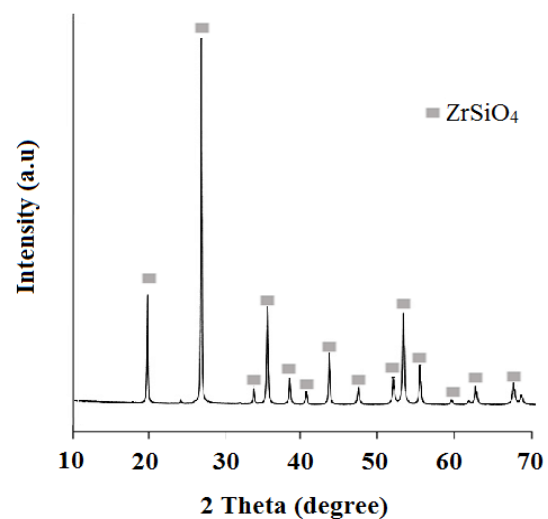
۲-۱- مواد شیمیایی

کنسانتره زیرکن خریداری شده از کشور چین با اندازه متوسط ۴۴ میکرون در آزمایش ها استفاده شد. در جدول (۱) نتایج آنالیز XRF نمونه زیرکن ارائه شده است. سولفوریک اسید، کلریدریک اسید، نیتریک اسید و سدیم هیدروکسید مورد استفاده در آزمایش ها همگی با خلوص تجزیه ای و محصول شرکت مرک بودند.

جدول (۱): ترکیب شیمیایی زیرکن (درصد وزنی).

عنصر	HfO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂
درصد وزنی	۰/۷۱	۰/۱۰	۴/۳۳	۴۰/۵۹	۵۰/۶۶

الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه زیرکن مورد استفاده در آزمایش ها نیز در شکل (۱) ارائه شده است. همان طور که مشاهده می شود پیک های مربوط به زیرکن در نمونه کاملاً مشخص هستند.



شکل (۱): الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه زیرکن.

که y_{ij} مقدار S/N مربوط به پارامتر i و پاسخ j و x_{ij} مقدار نرمال شده آن می‌باشند.

پس از ایجاد روابط خاکستری، تمامی ارزش‌های عملکردی در مقیاس [۰ و ۱] قرار می‌گیرند. سپس ضرایب رابطه خاکستری^۹ با استفاده از معادله (۵) محاسبه می‌شوند. این ضرایب جهت تعیین نزدیکی x_{ij} به x_{0j} مورد استفاده قرار می‌گیرند. در واقع هرچه ضریب رابطه‌ای خاکستری، بزرگ‌تر باشد x_{ij} به x_{0j} نزدیک‌تر است.

$$\gamma = (x_{0j}, x_{ij}) = \frac{\Delta Min + \zeta \Delta Max}{\Delta_{ij} + \zeta \Delta Max} \quad i \quad (5)$$

$$= 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, n$$

در این رابطه $\zeta \in [0, 1]$ ضریب تشخیص بوده که در اینجا ۰/۵ در نظر گرفته می‌شود. همچنین داریم:

$$\Delta_{ij} = x_{0j} - x_{ij}$$

$$\Delta Min = \min \{ \Delta_{ij}, i = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, n \}$$

$$\Delta Max = \max \{ \Delta_{ij}, i = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, n \}$$

پس از محاسبه ضرایب رابطه خاکستری، درجه رابطه خاکستری^{۱۰} را می‌توان با استفاده از رابطه (۶) محاسبه نمود:

$$\Gamma(x_0, x_i) = \sum_{j=1}^n w_j \gamma(x_{0j}, x_{ij}) \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (6)$$

پاسخی که بیشترین شباهت را با متغیر هدف داشته باشد، دارای بالاترین درجه رابطه‌ای خاکستری می‌باشد لذا این گزینه، بهترین انتخاب است. در واقع روش تحلیل رابطه‌ای خاکستری، می‌تواند با استفاده از معیار درجه رابطه خاکستری، یک راه‌حل جامع به نمایندگی از عملکرد کامل تمام پاسخ‌های سیستم به صورت هم‌زمان، ارائه کند. این روش برای حل مسائل بهینه‌سازی چند متغیره، ابتدا مسئله را برای بهینه‌سازی‌های یک متغیره حل می‌کند. در نهایت با وزن دهی پاسخ‌های به دست آمده، راه‌حل نهایی را برای بهینه‌سازی هم‌زمان تمام پاسخ‌ها، ارائه می‌دهد. در این رابطه w_j ، وزن شاخص j است که معمولاً به قضاوت تصمیم‌گیرنده یا به ساختار مسئله پیشنهادی بستگی دارد [۲۰]. در این پژوهش، با توجه به بررسی‌های انجام شده وزن پاسخ‌های مورد بررسی در تعیین شرایط بهینه فرآیند تجزیه قلیایی زیرکن، یکسان در نظر گرفته خواهد شد.

در روش تاگوچی سطوحی از پارامترها که دارای بیشترین مقادیر S/N هستند (بدون توجه به نوع تابع زیان)، به عنوان سطوح بهینه معرفی می‌گردند. پس از تعیین شرایط بهینه آزمایش، آزمون تأییدی با استفاده از ترکیب حالت بهینه انجام شده و با نتایج به دست آمده از پیش‌بینی روش تاگوچی مورد مقایسه قرار می‌گیرد. هدف از انجام آزمایش تأییدی اعتبار بخشیدن به نتایج و بحث‌های انجام شده در قسمت تجزیه و تحلیل می‌باشد.

در این پژوهش برای انجام طراحی آزمایش با روش تاگوچی و تحلیل نتایج به دست آمده از نرم‌افزار مینی‌تب استفاده شد.

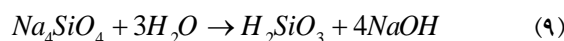
۲-۴- تحلیل رابطه‌ای خاکستری

تئوری خاکستری را نخستین بار، دنگ^۷ مطرح کرد. این تئوری برای حل مسائل مبهم و مسائلی که داده‌های گسسته و اطلاعات ناقص دارند، به کار می‌رود. این تئوری در زمینه‌های بسیار، نظیر حل مسائل تصمیم‌گیری چند معیاره، با نام تحلیل رابطه‌ای خاکستری به کار گرفته شده است. تحلیل رابطه‌ای خاکستری جزئی از تئوری خاکستری است و برای حل مسائلی به کار می‌رود که از روابط پیچیده‌ای بین عوامل و متغیرهایشان برخوردار هستند [۱۷-۱۹]. در تحلیل رابطه‌ای خاکستری، زمانی که واحدهای اندازه‌گیری متغیرهای مختلف، با یکدیگر متفاوت است یا دامنه تغییرات برخی از متغیرها بسیار گسترده است، امکان نادیده گرفتن تأثیر برخی از متغیرها وجود دارد. علاوه بر این، اگر هدف یا جهت این متغیرها تفاوت داشته باشند، نتایج نادرستی در تحلیل‌ها به وجود می‌آید [۲۰]. بنابراین ارزش‌های عملکردی هر متغیر باید نرمالیزه شده تا امکان مقایسه میان آن‌ها فراهم شود. نرمالیزه کردن متغیرها در تحلیل رابطه‌ای خاکستری، تولید روابط خاکستری^۸ نامیده می‌شود [۱۹]. از آنجایی که هدف این پژوهش بیشینه کردن مقادیر S/N مربوط به دو پاسخ درصد بازیابی زیرکونیم و نسبت سیلیسیم به زیرکونیم (R) می‌باشد، نرمالیزه کردن متغیرها توسط رابطه (۴) (مقدار بزرگ‌تر معرف حالت مطلوب) انجام می‌گیرد.

$$x_{ij} = \frac{y_{ij} - \min \{y_{ij}\}}{\max \{y_{ij}\} - \min \{y_{ij}\}} \quad (4)$$

نسبت علامت به نوفه برای پاسخ درصد تجزیه زیرکن با استفاده از رابطه (۲) محاسبه و شرایط بهینه عملیاتی این مرحله جهت دستیابی به بیشترین میزان درصد تجزیه زیرکن، بر اساس آنالیز تاگوجی تعیین شد. همچنین الگوی پراش اشعه ایکس ۹ نمونه‌ی آزمایش تهیه و با یکدیگر مقایسه گردید.

پس از تعیین شرایط عملیاتی بهینه مرحله ذوب قلیایی، ترکیب نهایی به دست آمده که حالت پودری داشته و آب خود را از دست داده بود با آب مقطر مخلوط شد و عملیات آبشویی بر روی همزن مغناطیسی انجام گرفت. در این مرحله سدیم سیلیکات مطابق با واکنش (۹) در آب حل شده و در نتیجه مقدار زیادی از سیلیسیم و سدیم از ترکیب جدا می‌شود.



در این مرحله تأثیر پارامترهای نسبت مایع به جامد (D)، تعداد دفعات شستشو (E) و دمای آبشویی (F) بر روی میزان حذف سیلیسیم و سدیم موجود در محصول فرآیند ذوب قلیایی مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌های مرحله آبشویی بر اساس بر اساس آرایه مربعی $L9$ ارائه شده در جدول (۳) و با دو بار تکرار انجام گرفت. تمامی آزمایش‌ها برای مدت‌زمان ۳۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی و با سرعت ثابت ۲۵۰ دور بر دقیقه انجام شد. پس از انجام مرحله آبشویی، غلظت سیلیسیم و سدیم موجود در جامد باقیمانده با استفاده از آنالیز ICP-AES اندازه‌گیری و درصد حذف آن‌ها با استفاده از معادله (۱۰) (که در آن C_1 غلظت سیلیسیم (سدیم) قبل از آبشویی و C_2 غلظت سیلیسیم (سدیم) بعد از آبشویی است)، تعیین شد.

$$Removal \% = \left[\frac{(C_1 - C_2)}{C_1} \right] \times 100 \quad (10)$$

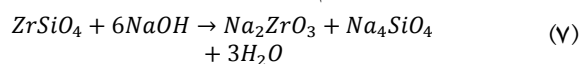
نسبت علامت به نوفه برای پاسخ‌های درصد حذف سدیم و سیلیسیم با استفاده از رابطه (۲) محاسبه و شرایط بهینه عملیاتی این مرحله جهت دستیابی به بیشترین میزان حذف سدیم و سیلیسیم، بر اساس آنالیز خاکستری-تاگوجی و با استفاده از روابط (۴) تا (۶) تعیین شد. پس از تعیین شرایط بهینه مرحله آبشویی، الگوی پراش اشعه ایکس جامد

در این پژوهش تحلیل رابطه‌ای خاکستری بر اساس معادلات ارائه شده و توسط نرم‌افزار متلب انجام گرفت.

۲-۵- روش انجام آزمایش‌ها

جهت انجام فرآیند تجزیه قلیایی، ابتدا ۵ گرم زیرکن با مقدار مشخصی سدیم هیدروکسید مخلوط شده و به داخل کروزه نیکلی منتقل شد، سپس کروزه نیکلی داخل کوره الکتریکی قرار داده شده و تا دمای مورد نیاز مخلوط، گرما داده شد تا واکنش (۷) به طور کامل بین زیرکن و هیدروکسید سدیم انجام شود.

با توجه به بررسی‌های انجام شده، پارامترهای مختلفی نظیر نسبت مولی سدیم هیدروکسید به زیرکن (A)، غلظت محلول سدیم هیدروکسید (B) و دمای واکنش ذوب قلیایی (C) بر شکستن شبکه سیلیسی زیرکن و استحصال زیرکونیم تأثیرگذار هستند. جهت تعیین شرایط بهینه عملیاتی واکنش ذوب زیرکن با قلیا، آزمایش‌های این مرحله بر اساس آرایه مربعی $L9$ طراحی شده توسط روش تاگوجی (جدول (۲)) و در مدت‌زمان ۶۰ دقیقه انجام گرفت.



پس از آبشویی و فروشویی اسیدی نمونه‌ها، جرم زیرکن واکنش نداده در فرآیند ذوب قلیایی اندازه‌گیری شده و نرخ تجزیه زیرکن با استفاده از رابطه (۸) (که در آن m_0 جرم اولیه زیرکن و m_1 جرم زیرکن واکنش نداده است) تعیین شد.

$$Decomposition \% = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (8)$$

جدول (۲): آزمایش‌های طراحی شده در مرحله ذوب با قلیا.

شماره طرح	پارامترهای کنترلی		
	(A) نسبت مولی سدیم هیدروکسید / زیرکن	(B) غلظت سدیم هیدروکسید (%)	(C) دمای فرآیند (C)
۱	۴:۱ (۱)	۳۰ (۱)	۶۰۰ (۱)
۲	۴:۱ (۱)	۴۰ (۲)	۶۵۰ (۲)
۳	۴:۱ (۱)	۵۰ (۳)	۷۰۰ (۳)
۴	۵:۱ (۲)	۳۰ (۱)	۶۵۰ (۲)
۵	۵:۱ (۲)	۴۰ (۲)	۷۰۰ (۳)
۶	۵:۱ (۲)	۵۰ (۳)	۶۰۰ (۱)
۷	۶:۱ (۳)	۳۰ (۱)	۷۰۰ (۳)
۸	۶:۱ (۳)	۴۰ (۲)	۶۰۰ (۱)
۹	۶:۱ (۳)	۵۰ (۳)	۶۵۰ (۲)

جدول (۴): آزمایش‌های طراحی شده در مرحله فروشویی اسیدی.

شماره طرح	پارامترهای کنترلی		
	(I) دمای	(H) غلظت اسید (مولار)	(G) نوع اسید
۱	۲۵ (۱)	۲ (۱)	H ₂ SO ₄ (۱)
۲	۶۰ (۲)	۴ (۲)	H ₂ SO ₄ (۱)
۳	۹۰ (۳)	۶ (۳)	H ₂ SO ₄ (۱)
۴	۶۰ (۲)	۲ (۱)	HCl (۲)
۵	۹۰ (۳)	۴ (۲)	HCl (۲)
۶	۲۵ (۱)	۶ (۳)	HCl (۲)
۷	۹۰ (۳)	۲ (۱)	HNO ₃ (۳)
۸	۲۵ (۱)	۴ (۲)	HNO ₃ (۳)
۹	۶۰ (۲)	۶ (۳)	HNO ₃ (۳)

پس از انجام مرحله فروشویی اسیدی، غلظت زیرکونیم و سیلیسیم موجود در محلول توسط دستگاه ICP-AES اندازه‌گیری شده و میزان بازیابی زیرکونیم برای هر یک از طرح‌های آزمایش با استفاده از معادله (۱۲) (که در آن W₁ وزن زیرکن، C₁ درصد زیرکونیم در زیرکن، V₂ حجم محلول فروشویی و C₂ غلظت زیرکونیم در محلول فروشویی است)، محاسبه شد. همچنین نسبت غلظت سیلیسیم به زیرکونیم (R) در محلول‌های اسیدی مربوط به هر آزمایش محاسبه شد.

$$Recovery \% = \left[\frac{(C_2 V_2)}{(W_1 C_1)} \right] \times 100 \quad (12)$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج آزمایش‌های ذوب با قلیا

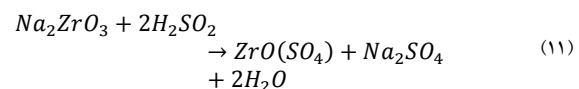
در جدول (۵) نتایج مربوط به درصد تجزیه زیرکن و مقادیر S/N مربوط به هر طرح آزمایش محاسبه و ارائه شده است. مقادیر S/N متوسط سطوح مختلف پارامترهای موردبررسی نیز محاسبه و در شکل (۲) نمایش داده شده است. همچنین الگوی پراش اشعه ایکس محصول به‌دست‌آمده از ۹ طرح آزمایش انجام شده، در شکل (۳) ارائه شده و مقایسه‌ای بین این الگوها انجام گرفته است.

باقیمانده از آب‌شویی تهیه و با محصول به‌دست‌آمده از واکنش ذوب قلیایی مقایسه گردید.

جدول (۳): آزمایش‌های طراحی شده در مرحله آب‌شویی.

شماره طرح	پارامترهای کنترلی		
	(D) نسبت مایع به جامد	(E) تعداد دفعات آب‌شویی	(F) دمای فرآیند (°C)
۱	۲/۵ (۱)	۱ (۱)	۳۰ (۱)
۲	۲/۵ (۱)	۲ (۲)	۶۰ (۲)
۳	۲/۵ (۱)	۳ (۳)	۹۰ (۳)
۴	۵ (۲)	۱ (۱)	۶۰ (۲)
۵	۵ (۲)	۲ (۲)	۹۰ (۳)
۶	۵ (۲)	۳ (۳)	۳۰ (۱)
۷	۱۰ (۳)	۱ (۱)	۹۰ (۳)
۸	۱۰ (۳)	۲ (۲)	۳۰ (۱)
۹	۱۰ (۳)	۳ (۳)	۶۰ (۲)

جهت حذف سیلیسیم و سایر ناخالصی‌های موجود در جامد نامحلول به‌دست‌آمده از مرحله آب‌شویی، فرآیند فروشویی اسیدی بر روی آن انجام شد. معادله (۱۱) واکنش فروشویی زیرکونات سدیم توسط سولفوریک اسید را نشان می‌دهد.



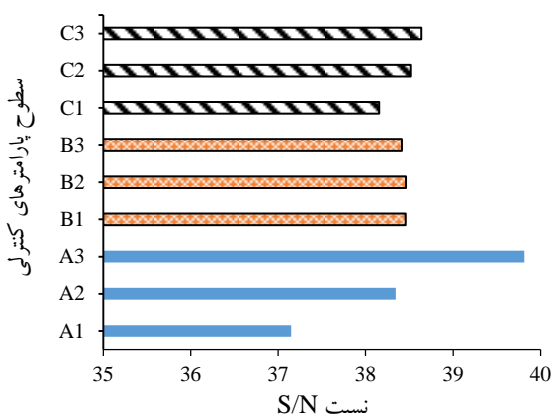
جهت تعیین شرایط بهینه‌ی مرحله فروشویی اسیدی، طرح تاگوجی L9 برای بررسی پارامترهای نوع اسید (G)، غلظت اسید (H)، دمای فرآیند (I) و نسبت مایع به جامد (J) استفاده شد. آزمایش‌های فروشویی اسیدی بر اساس طراحی آزمایش ارائه شده در جدول (۴) و با دو بار تکرار انجام گرفت. آزمایش‌های فروشویی اسیدی بر روی دستگاه همزن مغناطیسی و در دماهای مختلف تحت شرایط رفلاکس و برای مدت‌زمان ۶۰ دقیقه انجام شد. دور همزن در تمامی آزمایش‌ها ثابت و برابر با ۲۵۰ دور بر دقیقه تنظیم شد.

جدول (۵): نتایج مربوط به آزمایش‌های مرحله ذوب با قلیا.

شماره طرح	علامت اختصاری	درصد تجزیه زیرکن	نسبت S/N
۱	A1B1C1	۶۹/۹۴	۳۶/۸۹
۲	A1B2C2	۷۲/۲۴	۳۷/۱۷
۳	A1B3C3	۷۴/۶۷	۳۷/۳۹
۴	A2B1C2	۸۲/۵۰	۳۸/۴۸
۵	A2B2C3	۸۵/۴۹	۳۸/۶۰
۶	A2B3C1	۷۹/۸۵	۳۷/۹۶
۷	A3B1C3	۹۹/۱۲	۳۹/۹۲
۸	A3B2C1	۹۵/۶۸	۳۹/۶۲
۹	A3B3C2	۹۸/۸۸	۳۹/۹۰

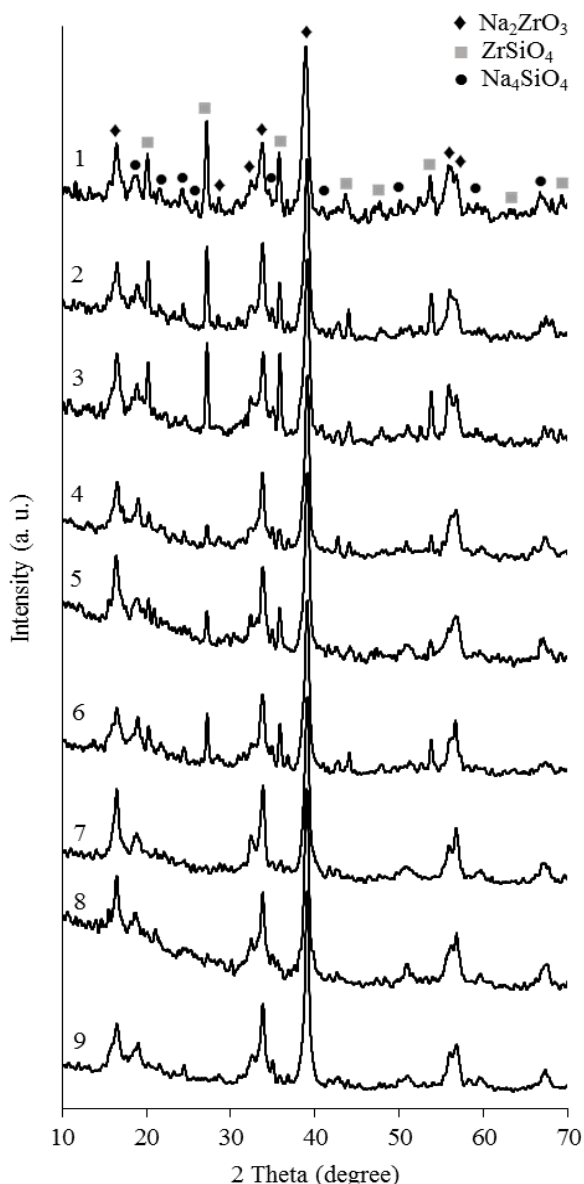
می‌کند. با توجه به شکل (۲) افزایش غلظت سدیم هیدروکسید در مخلوط واکنش، تأثیر چندانی بر درصد تجزیه زیرکن نداشته ولی مشاهدات تجربی نشان داد که افزایش غلظت سدیم هیدروکسید منجر به درشت‌تر و سخت‌تر شدن محصول واکنش ذوب قلیایی شده و ترکیب مذاب به دست آمده باید قبل از آب‌شویی آسیاب شود. همچنین، محصول به دست آمده تمایل زیادی به چسبیدن به دیواره داخلی محفظه واکنش داشته و یک لایه مقاوم روی آن تشکیل می‌دهد که علاوه بر دشواری جداسازی آن پس از خنک شدن، در حین واکنش نیز مانع از انتقال حرارت به واکنش‌دهنده‌ها می‌شود. بنابراین استفاده از محلول سدیم هیدروکسید ۳۰ درصد وزنی باعث دستیابی به یک محصول پودری شکل و بسیار نرم شده که به راحتی از کروزه نیکلی جدا شده و در آب حل می‌شود. نتایج به دست آمده از آنالیز S/N نشان می‌دهد که بالا رفتن دمای فرآیند ذوب قلیایی منجر به افزایش نرخ تجزیه زیرکن می‌شود. نتایج به دست آمده در توافق با الگوی پراش اشعه محصولات واکنش می‌باشد. بر اساس این نتایج، تجزیه زیرکن با افزایش دما از ۶۰۰ تا ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد به شدت افزایش یافته، ولی بیشتر شدن دما تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد تأثیر زیادی در افزایش میزان تجزیه زیرکن ندارد. در نسبت‌های پایین سدیم هیدروکسید به زیرکن (نمونه‌های ۱ تا ۶) با افزایش دمای واکنش از ۶۰۰ تا ۷۰۰ درجه میزان تجزیه زیرکن افزایش پیدا کرده و شدت پیک‌های مربوط به زیرکن در الگوی پراش اشعه ایکس این نمونه‌ها کاهش می‌یابد.

تجزیه زیرکن



شکل (۲): مقادیر S/N سطح مختلف برای پاسخ میزان تجزیه زیرکن.

بررسی نتایج به دست آمده از آنالیز S/N نشان می‌دهد با افزایش نسبت سدیم هیدروکسید به زیرکن نرخ تجزیه زیرکن افزایش می‌یابد. همان‌طور که اشاره شد، واکنش اصلی که در حین فرآیند ذوب قلیایی زیرکن توسط سدیم هیدروکسید رخ می‌دهد، به صورت رابطه (۷) می‌باشد. در نتیجه افزایش بیشتر میزان سدیم هیدروکسید منجر به پیشرفت بیشتر واکنش می‌شود. بررسی نتایج مربوط به الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها نیز نشان می‌دهد که افزایش نسبت مولی سدیم هیدروکسید به زیرکن منجر به کاهش شدت پیک‌های مربوط به زیرکن در محصولات واکنش ذوب قلیایی می‌شود. با توجه به واکنش سدیم هیدروکسید با زیرکن، در نسبت مولی استوکیومتری، هر مول زیرکن با ۴ مول سدیم هیدروکسید واکنش داده و فاز اصلی تشکیل شده در محصولات Na_2ZrO_3 بوده ZrSiO_4 تنها فاز جزئی موجود در ترکیب می‌باشد. با افزایش نسبت مولی سدیم هیدروکسید، نرخ تجزیه ZrSiO_4 افزایش یافته که این مسئله در الگوی پراش XRD نمونه‌ها نیز به وضوح قابل مشاهده است. در نمونه‌های ۱ تا ۳ که به ازای هر مول زیرکن، ۴ مول سدیم هیدروکسید حضور دارد، شدت پیک‌های فاز ZrSiO_4 در محصولات واکنش بسیار بالا بوده ولی با افزایش میزان سدیم هیدروکسید به ۵ مول در نمونه‌های ۴ تا ۶، شدت پیک‌های مربوط به فاز ZrSiO_4 کاهش پیدا کرده تا جایی که در نمونه‌های ۷ تا ۹ که به ازای هر مول زیرکن ۶ مول سدیم هیدروکسید حضور دارند، پیک‌های مربوط به فاز ZrSiO_4 مشاهده نمی‌شوند. بنابراین نسبت مولی سدیم هیدروکسید به زیرکن ۶:۱ بهترین شرایط برای تجزیه کامل زیرکن را فراهم



شکل (۳): الگوی پراش XRD نمونه‌های مرحله ذوب با قلیا.

شکل (۴) نمودار مربوط به میزان تأثیر هر یک از پارامترهای کنترلی در مرحله ذوب قلیایی را نشان می‌دهد. با توجه به این نمودار نسبت مولی سدیم هیدروکسید به زیرکن بیشترین تأثیر را بر روی میزان تجزیه زیرکن داشته و پس از آن دمای فرآیند ذوب قلیایی قرار دارد، غلظت سدیم هیدروکسید نیز تأثیر بسیار ناچیزی بر این فرآیند دارد.

جدول (۶): ترکیب شیمیایی محصول واکنش ذوب قلیایی.

عنصر	ZrO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	HfO ₂	Na ₂ O
درصد وزنی	۲۲/۹۸	۱۷/۵۷	۱/۸۲	۰/۵۰	۰/۳۸	۵۵/۶۸

در نسبت‌های بالای سدیم هیدروکسید به زیرکن (نمونه‌های ۷ تا ۹) که عملاً پیک‌های مربوط به زیرکن در محصولات واکنش مشاهده نمی‌شود. افزایش دمای واکنش از ۶۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد باعث افزایش شدت پیک‌های مربوط به زیرکونات سدیم می‌شود. همان‌طور که قبلاً هم اشاره شد افزایش دمای واکنش از ۶۵۰ به ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد تأثیر چندانی بر میزان تجزیه زیرکن در نسبت‌های مولی بالای سدیم هیدروکسید نداشته ولی در دمای ۷۰۰ درجه امکان تشکیل ترکیب زیرکونیم سیلیکات سدیم (Na₂ZrSiO₅) در محصولات وجود دارد [۱۲]. تشکیل ترکیب Na₂ZrSiO₅ منجر به کاهش میزان بازیابی سیلیسیم در مرحله آب‌شویی و افزایش غلظت سیلیسیم در محلول فروشویی اسیدی شده بنابراین باید شرایط آزمایش را به نحوی تعیین کرد که امکان تشکیل این ترکیب به حداقل برسد.

بر اساس نتایج به‌دست آمده از آنالیز S/N، شرایط بهینه برای تجزیه زیرکن توسط فرآیند ذوب قلیایی دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد با نسبت مولی سدیم هیدروکسید به زیرکن ۶:۱ و غلظت سدیم هیدروکسید ۳۰ درصد وزنی انتخاب شد. پیش‌بینی روش تاگوچی برای میزان تجزیه زیرکن در این شرایط برابر با ۹۸/۸٪ است. با توجه به اینکه شرایط بهینه (A3B1C2) در میان ۹ طرح آزمایش انجام گرفته وجود ندارد، آزمایش تأییدی به‌منظور صحت‌گذاری بر نتایج به‌دست آمده، انجام گرفت. میزان تجزیه زیرکن در شرایط بهینه تعیین شده برابر با ۹۸/۶٪ به دست آمد که در محدوده (±۱٪) مقدار پیش‌بینی شده توسط روش تاگوچی می‌باشد.

حذف سیلیسیم از ترکیب ندارد و مقدار سیلیسیم در حین دفعات مختلف آب شویی تقریباً ثابت باقی می ماند، چرا که بیشتر سیلیسیم در مرحله اول شستشو با آب تقریباً حذف می شود. از طرفی افزایش دمای فرآیند آب شویی باعث کاهش اندک درصد حذف سدیم و سیلیسیم می شود. لازم به ذکر است که هنگام شستشو با آب در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد، دمای واقعی مخلوط به دلیل گرمازا بودن انحلال سدیم هیدروکسید در حدود ۵۰ درجه سانتی گراد است. ولی از آنجایی که دمای فرآیند تأثیر خیلی زیادی بر روی نتایج مرحله آب شویی ندارد، دمای محیط به عنوان شرایط بهینه فرآیند آب شویی انتخاب شد.

آنالیز شیمیایی محصول به دست آمده از واکنش ذوب قلیایی در شرایط عملیاتی بهینه در جدول (۶) ارائه شده است.



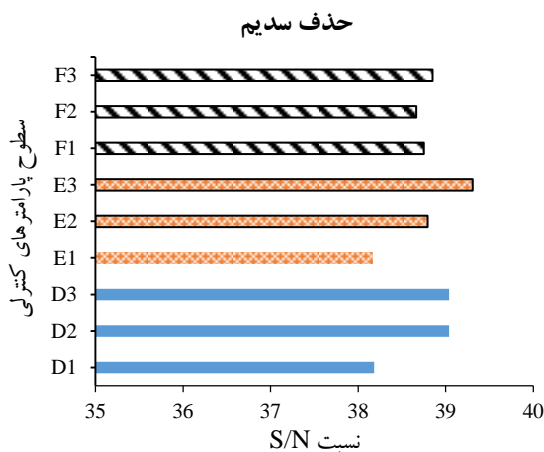
شکل (۴): میزان تأثیر پارامترهای کنترلی در مرحله ذوب قلیایی.

۳-۲- نتایج آزمایش های آب شویی

نتایج مربوط به درصد حذف سیلیسیم و سدیم و نسبت S/N و درجه رابطه خاکستری، آزمایش های مرحله آب شویی در جدول (۷) ارائه شده است. مقادیر S/N متوسط سطوح مختلف پارامترهای مورد بررسی برای دو پاسخ درصد حذف سدیم و سیلیسیم محاسبه و در شکل های (۵) و (۶) نمایش داده شده است. همچنین درجه رابطه خاکستری مربوط به سطوح مختلف پارامترهای مورد بررسی برای ارزیابی هم زمان دو پاسخ درصد حذف سدیم و سیلیسیم محاسبه و در شکل (۷) ارائه شده است.

جدول (۷): نتایج مربوط به آزمایش های مرحله آب شویی.

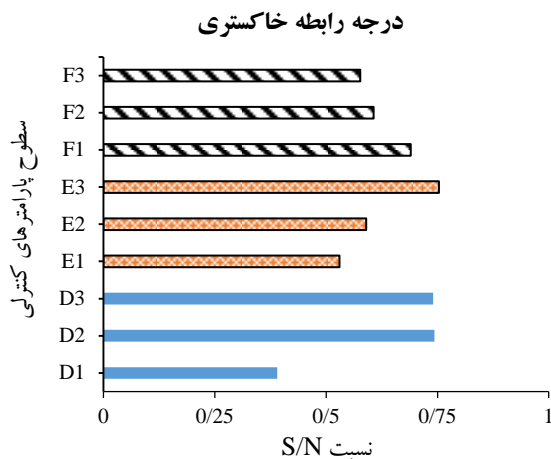
شماره طرح	علامت اختصاری	درصد حذف سدیم	نسبت S/N	درصد حذف سیلیسیم	نسبت S/N
۱	D1E1F1	۷۲/۹۷	۳۷/۲۶	۶۸/۱۵	۳۶/۶۷
۲	D1E2F2	۸۳/۵۲	۳۸/۴۴	۶۸/۹۲	۳۶/۷۷
۳	D1E3F3	۸۷/۶۲	۳۸/۸۵	۶۹/۰۹	۳۶/۷۹
۴	D2E1F2	۸۰/۸۵	۳۸/۱۵	۷۵/۸۸	۳۷/۶۰
۵	D2E2F3	۸۷/۵۸	۳۸/۸۵	۷۵/۶۴	۳۷/۵۷
۶	D2E3F1	۹۶/۲۳	۳۹/۶۷	۷۷/۹۵	۳۷/۸۴
۷	D3E1F3	۸۸/۳۰	۳۸/۹۲	۷۶/۱۱	۳۷/۶۳
۸	D3E2F1	۹۴/۲۷	۳۹/۴۹	۷۷/۰۵	۳۷/۷۳
۹	D3E3F2	۹۵/۴۹	۳۹/۶۰	۷۷/۷۵	۳۷/۸۱



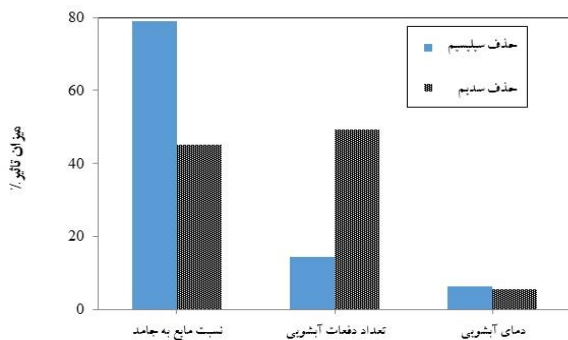
شکل (۵): مقادیر S/N سطوح مختلف پاسخ درصد حذف سدیم.

میزان تأثیر هر یک از پارامترهای مورد بررسی بر میزان حذف سدیم و سیلیسیم در شکل (۸) ارائه شده است. همان طور که اشاره شد، نسبت مایع به جامد مهم ترین عامل تأثیر گذار در

بررسی ها نشان می دهد که با افزایش نسبت مایع به جامد، میزان انحلال Na_4SiO_4 در فرآیند آب شویی افزایش یافته و درصد حذف سیلیسیم و سدیم بالا می رود. از طرفی افزایش نسبت مایع به جامد منجر به تولید H_2SiO_3 طبق رابطه (۹) شده که در محلول حالت ژله ای ایجاد کرده و فیلتر کردن آن را با مشکل مواجه می کند [۱۲]. بنابراین نسبت مایع به جامد به نحوی انتخاب شود که در مرحله آب شویی تماس بین مایع و جامد به خوبی برقرار شده و جداسازی جامد و مایع با مشکل مواجه نشود. با توجه به اینکه تمام سیلیسیم و سدیم موجود در ترکیب را نمی توان با یک بار شستشو به طور کامل حذف نمود، باید تعداد دفعات آب شویی را افزایش داد. بررسی ها نشان می دهد که تعداد دفعات آب شویی اثر قابل توجهی در حذف سدیم داشته اما تأثیر چندانی بر روی



شکل (۷): مقادیر درجه رابطه خاکستری سطوح مختلف برای ارزیابی همزمان درصد حذف سدیم و سیلیسیم.

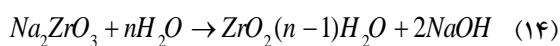


شکل (۸): میزان تأثیر پارامترهای کنترلی در مرحله آب‌شویی.

جدول (۸): ترکیب شیمیایی جامد به‌دست‌آمده از مرحله آب‌شویی.

عنصر	Na ₂ O	HfO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂
درصد وزنی	۵/۵۸	۱/۰۹	۰/۸۹	۱۰/۱۵	۸۱/۴۸

سدیم زیرکونات (Na₂ZrO₃) هم که یک ترکیب نامحلول در آب است، طی مرحله آب‌شویی می‌تواند طبق واکنش زیر هیدرولیز شده و تشکیل زیرکونیای آبدار دهد.



مطالعات قبلی نشان می‌دهد که به‌طور معمول ZrO₂ مکعبی در دمای اتاق ناپایدار است، مگر این که Na در داخل شبکه آن قرار داشته باشد [۲۱-۲۲]. پیک‌های جدید در محصولات آب‌شویی مرحله اول و دوم احتمالاً ناشی از جایگزینی جزئی Na⁺ با H⁺، H₂O یا H₃O⁺ بوده که باعث کاهش فاصله در ساختار کریستالی می‌شود. نتایج آنالیز XRD نشان می‌دهد که در حین مرحله آب‌شویی موقعیت پیک (۰۰۳) مربوط به

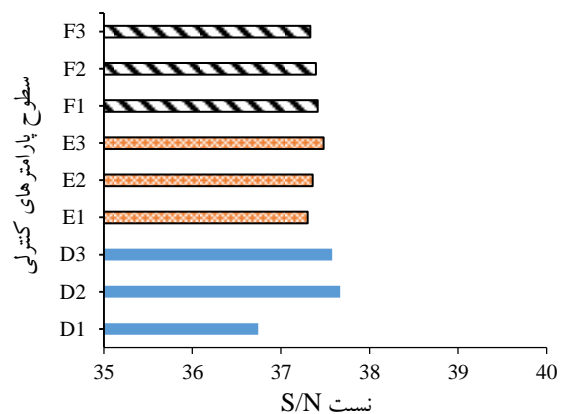
حذف سیلیسیم در مرحله آب‌شویی بوده و پس از آن پارامتر تعداد دفعات آب‌شویی قرار دارد. درحالی‌که برای حذف سدیم پارامتر تعداد دفعات آب‌شویی مهم‌ترین عامل بوده و پس از آن نسبت مایع به جامد با فاصله کمی قرار دارد. دمای فرآیند نیز تأثیر چندانی بر عملکرد مرحله آب‌شویی ندارد.

با توجه به بررسی‌های انجام شده و بر اساس درجه رابطه خاکستری به‌دست‌آمده برای سطوح مختلف پارامترهای کنترلی (شکل (۷))، نسبت مایع به جامد ۵، دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد و سه مرتبه آب‌شویی (D2E3F1) به‌عنوان شرایط بهینه برای حذف سدیم و سیلیسیم در مرحله آب‌شویی به دست آمد. آنالیز شیمیایی محصول به‌دست‌آمده از مرحله آب‌شویی در شرایط عملیاتی بهینه در جدول (۸) ارائه شده است.

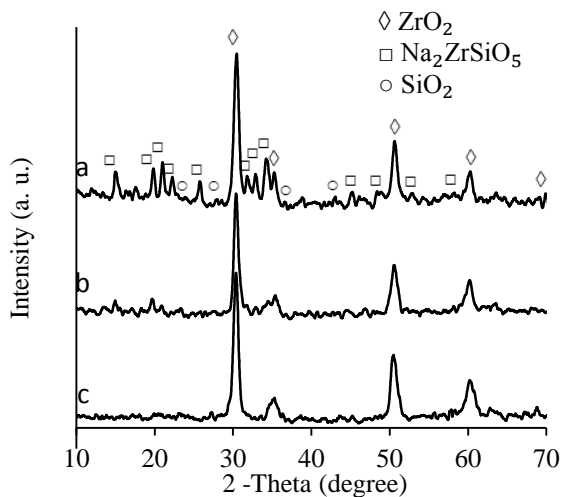
پس از تعیین شرایط بهینه آب‌شویی ماهیت کریستالی محصول باقی‌مانده از این مرحله توسط آنالیز XRD مورد بررسی قرار گرفت.

در مرحله آب‌شویی سدیم سیلیکات (Na₄SiO₄) طبق واکنش (۹) در آب حل شده و از ترکیب حذف می‌شود. حذف پیک‌های مربوط به Na₄SiO₄ در طیف پراش اشعه ایکس محصول فرآیند آب‌شویی (شکل (۹)) نیز به دلیل انحلال این ترکیب در آب می‌باشد.

حذف سیلیسیم

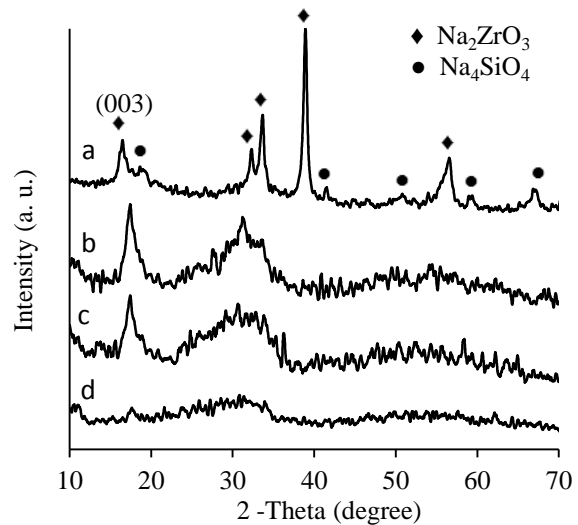


شکل (۶): مقادیر S/N سطوح مختلف پاسخ درصد حذف سیلیسیم.



شکل (۱۰): الگوی پراش اشعه ایکس محصول حرارت داده شده مرحله آب شویی در $800^\circ C$ (a) مرحله اول آب شویی، (b) مرحله دوم آب شویی و (c) مرحله سوم آب شویی.

Na_2ZrO_3 از زاویه 15° به زاویه 16° درجه مربوط به کریستال $ZrO(OH)_2$ تغییر پیدا کرده است.



شکل (۹): الگوی پراش اشعه ایکس محصول مرحله آب شویی (a) محصول مرحله ذوب با قلیا، (b) مرحله اول آب شویی، (c) مرحله دوم آب شویی و (d) مرحله سوم آب شویی.

۳-۳- نتایج آزمایش های فروشویی اسیدی

نتایج مربوط به درصد بازیابی زیرکونیم، نسبت سیلیسیم به زیرکونیم $R = Si/Zr$ و نسبت S/N آزمایش های مرحله فروشویی اسیدی در جدول (۹) ارائه شده است. مقادیر S/N متوسط سطوح مختلف پارامترهای مورد بررسی برای دو پاسخ درصد بازیابی زیرکونیم و نسبت $R = Si/Zr$ محاسبه و در شکل های (۱۱) و (۱۲) نمایش داده شده است.

بررسی نتایج نشان می دهد که استفاده از نیتریک اسید باعث دستیابی به بیشترین میزان بازیابی زیرکونیم شده ولی فروشویی با نیتریک اسید و کلریدریک اسید به دلیل انحلال مقادیر زیاد سیلیسیم موفقیت آمیز نبوده و وجود سیلیسیم هیدراته باعث می شود که کل محلول به حالت ژله ای درآمده و بسیار غلیظ شود. درحالی که استفاده از سولفوریک اسید باعث کاهش انحلال سیلیسیم در فرآیند فروشویی اسیدی و دستیابی به کمترین نسبت $R = Si/Zr$ می شود. نتایج نشان می دهد که افزایش دما و غلظت اسید مصرفی در فرآیند فروشویی اسیدی باعث کاهش نسبت $R = Si/Zr$ شده ولی مقدار جامد باقیمانده پس از مرحله اسیدشویی افزایش پیدا کرده که این مسئله بازیابی زیرکونیم را با کاهش زیادی مواجه می کند. این جامد باقیمانده به دلیل شکل گیری سیلیسیم هیدراته در حین فرآیند اسیدشویی به صورت ژله ای بوده و باعث اختلال در فیلتر کردن محلول اسیدی می شود.

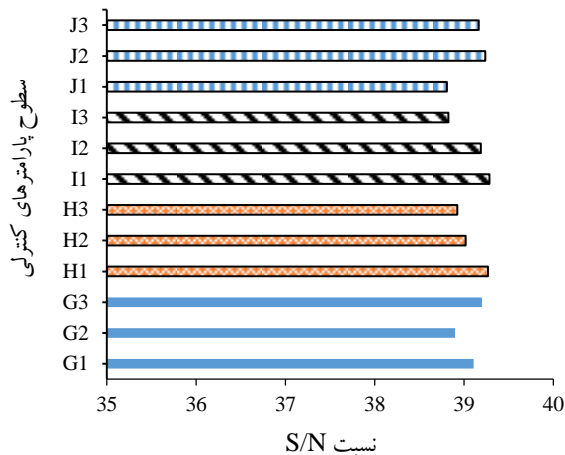
به منظور کشف ساختار کریستالی محصول فرآیند آب شویی، جامد باقی مانده تحت فرآیند تجزیه حرارتی در دمای $800^\circ C$ درجه سانتی گراد قرار گرفت. الگوی پراش اشعه ایکس محصول مراحل مختلف آب شویی، حرارت داده شده در دمای $800^\circ C$ درجه سانتی گراد در شکل (۱۰) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، محتویات اصلی محصول آب شویی حرارت داده شده شامل ZrO_2 ، SiO_2 و Na_2ZrSiO_5 بوده و با افزایش تعداد مراحل آب شویی پیک های مربوط به Na_2ZrSiO_5 به تدریج حذف می شوند.

جدول (۹): نتایج مربوط به آزمایش‌های مرحله فروشویی اسیدی.

شماره طرح	علامت اختصاری	درصد بازیابی زیرکونیم	نسبت S/N	نسبت R=Si/Zr	نسبت S/N
۱	G1H1I1J1	۹۰/۸۸	۳۹/۱۷	۰/۰۵۴۵	۲۵/۲۸
۲	G1H2I2J2	۹۲/۷۳	۳۹/۳۴	۰/۰۰۱۸	۵۴/۹۹
۳	G1H3I3J3	۸۷/۲۲	۳۸/۸۱	۰/۰۰۱۷	۵۵/۱۲
۴	G2H1I2J3	۹۲/۳۲	۳۹/۳۱	۰/۱۱۲۴	۱۸/۹۹
۵	G2H2I3J1	۸۲/۶۳	۳۸/۳۴	۰/۰۰۶۹	۴۳/۲۳
۶	G2H3I1J2	۸۹/۶۷	۳۹/۰۵	۰/۰۰۸۰	۴۱/۹۴
۷	G3H1I3J2	۹۲/۵۲	۳۹/۳۲	۰/۱۱۱۱	۱۹/۰۸
۸	G3H2I1J3	۹۳/۰۰	۳۹/۳۷	۰/۱۲۱۱	۱۸/۳۴
۹	G3H3I2J1	۸۸/۱۹	۳۸/۹۱	۰/۱۱۳۱	۱۸/۹۳

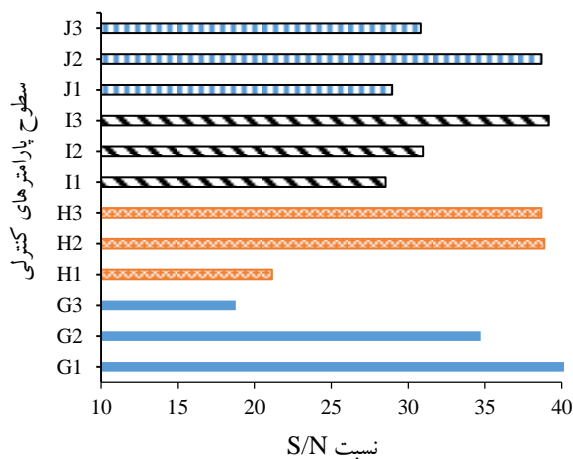
دمای اسیدشویی، غلظت اسید و نوع اسید به ترتیب مهم‌ترین پارامترهای تأثیرگذار جهت بازیابی زیرکونیم در مرحله اسیدشویی هستند. در مورد نسبت $R = Si/Zr$ ، نوع اسید تأثیرگذارترین پارامتر جهت حذف ناخالصی سیلیسیم بوده و پس از آن پارامترهای غلظت اسید، دمای اسیدشویی و نسبت مایع به جامد قرار دارند.

بازیابی زیرکونیم



شکل (۱۱): مقادیر S/N سطوح مختلف برای پاسخ درصد بازیابی زیرکونیم.

نسبت Si/Zr



شکل (۱۲): مقادیر S/N سطوح مختلف پاسخ نسبت R

با توجه به بررسی‌های انجام شده و بر اساس درجه رابطه خاکستری به‌دست‌آمده برای سطوح مختلف پارامترهای کنترلی (شکل (۱۳))، شرایط بهینه جهت حذف سیلیسیم در فرآیند ذوب قلیایی زیرکن و دستیابی به بیشترین درصد بازیابی زیرکونیم، فروشویی با سولفوریک اسید ۴ مولار با

البته می‌توان با استفاده از غلظت‌های کم اسید و دمای پایین در طول فرآیند اسیدشویی از تشکیل ژل سیلیسیم اجتناب نمود ولی با این کار خلوص محلول زیرکونیم تولیدی نیز کاهش می‌یابد. مشاهدات تجربی و آنالیز شیمیایی محلول به‌دست‌آمده پس از فرآیند اسیدشویی نشان می‌دهد که تشکیل ژل سیلیسیم در مرحله اسیدشویی باعث افزایش خلوص محلول زیرکونیم نهایی می‌شود ولی بازیابی زیرکونیم را با کاهش مواجه می‌کند، از این‌رو باید غلظت اسید و دمای فرآیند به نحوی انتخاب شود که پارامترهای بازیابی و خلوص هم‌زمان با هم بهینه شوند.

بهترین نسبت مایع به جامد در چرخه فروشویی، معمولاً همان کمترین مقدار است تا جایی که اجازه سیالیت کافی در پالپ برای اجتناب از تماس ضعیف بین مایع و جامد، داده شود. ویسکوزیته بیش از حد با هم‌زدن ضعیف باعث می‌شود که سرعت فروشویی به‌جای اینکه با سرعت واکنش‌های شیمیایی صورت گیرد با سرعت نفوذ کنترل شود که در این صورت سرعت فروشویی آهسته خواهد بود [۲۳]. نتایج به‌دست‌آمده نشان می‌دهد که افزایش نسبت مایع به جامد در فرآیند اسیدشویی منجر به افزایش انحلال زیرکونیم شده به صورتی که تا $L/S=20$ میزان بازیابی زیرکونیم زیاد شده و پس از آن کاهش می‌یابد. نسبت $R = Si/Zr$ نیز با افزایش نسبت مایع به جامد تا $L/S=20$ کاهش یافته و پس از آن زیاد می‌شود.

میزان تأثیر هر یک از پارامترهای موردبررسی بر میزان بازیابی زیرکونیم و نسبت $R = Si/Zr$ در شکل (۱۴) نشان داده شده است. با توجه به این نمودار پارامترهای نسبت مایع به جامد،

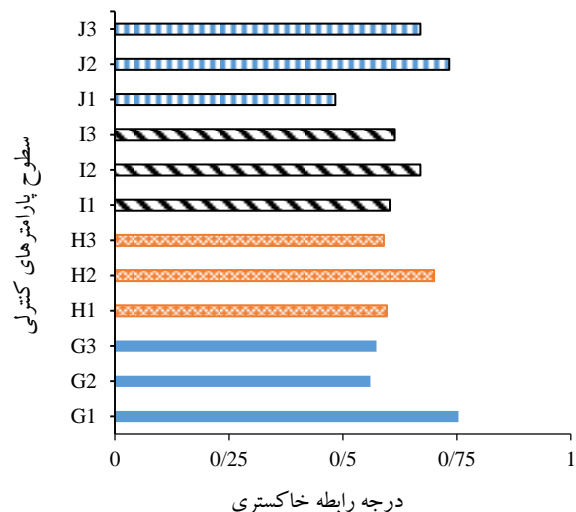
میزان حذف سیلیسیم و سدیم در مرحله آب‌شویی و بیشترین درصد بازیابی زیرکونیم و کمترین نسبت سیلیسیم به زیرکونیم (R) در مرحله فروشویی اسیدی، تعیین شد. در مرحله ذوب قلیایی تأثیر پارامترهای غلظت سدیم هیدروکسید، نسبت سدیم هیدروکسید به زیرکن و دمای واکنش بر روی میزان تجزیه زیرکن مورد بررسی قرار گرفت. در شرایط بهینه دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت مولی سدیم هیدروکسید به زیرکن ۶:۱ و غلظت سدیم هیدروکسید ۳۰ درصد، ۹۸/۶ درصد از زیرکن در واکنش ذوب قلیایی تجزیه شد.

پارامترهای نسبت مایع به جامد، دمای آب‌شویی و تعداد دفعات آب‌شویی جهت حذف سدیم و سیلیسیم در مرحله آب‌شویی مورد بررسی قرار گرفت. در شرایط بهینه سه مرتبه آب‌شویی با نسبت مایع به جامد ۵ در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد ۹۸/۹ درصد از سدیم و ۷۷/۹ درصد از سیلیسیم موجود در جامد به‌دست‌آمده از فرآیند ذوب قلیایی حذف شد.

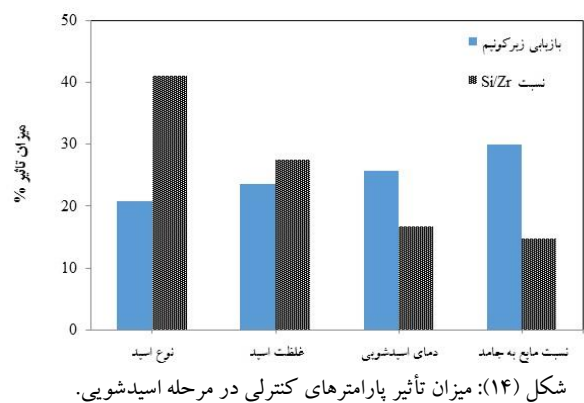
در مرحله اسیدشویی نیز تأثیر پارامترهای نوع اسید، غلظت اسید، دمای فرآیند و نسبت مایع به جامد بر روی میزان بازیابی زیرکونیم و نسبت سیلیسیم به زیرکونیم (R) بررسی شد. نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که شرایط بهینه فروشویی با سولفوریک اسید ۴ مولار، نسبت مایع به جامد ۲۰ و دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، منجر به بازیابی ۹۲/۷۳ درصدی زیرکونیم شده و نسبت سیلیسیم به زیرکونیم برابر با ۰/۰۰۱۸ به دست آمد.

همچنین با تهیه الگوی پراش اشعه ایکس محصول به‌دست‌آمده از مراحل مختلف ذوب قلیایی و آب‌شویی، ساختار کریستالی ترکیب‌های موجود شناسایی و مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج به‌دست‌آمده از این مطالعه دانش فنی مورد نیاز جهت بهره‌برداری از فرآیند تجزیه قلیایی زیرکن در مقیاس صنعتی را فراهم کرده است.

نسبت مایع به جامد ۲۰ در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. در شرایط بهینه (G1H2I2J2) که مطابق با طرح آزمایش شماره ۲ است، میزان بازیابی زیرکونیم ۹۲/۷ درصد و نسبت سیلیسیم به زیرکونیم (R) برابر با ۰/۰۰۱۸ به دست آمد. غلظت سیلیسیم موجود در محلول فروشویی اسیدی نیز برابر با ۳۱ میلی‌گرم بر لیتر بود.



شکل (۱۳): مقادیر درجه رابطه خاکستری سطوح مختلف برای ارزیابی هم‌زمان درصد بازیابی زیرکونیم و نسبت R.



شکل (۱۴): میزان تأثیر پارامترهای کنترلی در مرحله اسیدشویی.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش برای اولین بار روش طراحی آزمایش تاگوجی به همراه تحلیل رابطه‌ای خاکستری جهت بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی مختلف در مراحل ذوب با قلیا، آب‌شویی و اسیدشویی در فرآیند تجزیه قلیایی زیرکن بکار گرفته شد و شرایط بهینه عملیاتی فرآیند جهت دستیابی به بیشترین درصد تجزیه زیرکن در مرحله ذوب با قلیا، بیشترین

silica powders via wet process: Alkali fusion of zircon sand", Paper presented at the Materials Science Forum, no 591-593, pp. 771-776. 2008.

[12] J. Song, J. F. Fan, J. C. Liu, R. Liu, J. K. Qu & T. Qi, "A Two-step Zircon Decomposition Method to Produce Zirconium Oxychloride: Alkali Fusion and Water Leaching", Rare Metals, vol 39, pp. 448-454, 2015.

[13] A. Yadollahi, A. M. Ajorloo & A. Zolfaghari, "Application of Grey-Taguchi Method for Simultaneous Optimization of Multiple Quality Characteristics in Lead-Slag Radiation Shielding Concrete", Boson Journal of Modern Physics, vol. 2, no. 1, pp. 60-72, 2015.

[14] S. Datta, S. Sankar & J. Mahapatra, "Risk assessment in IT outsourcing using fuzzy decision-making approach: An Indian perspective", Journal of Advanced Manufacturing Systems, vol. 9, no. 02, pp. 117-128, 2010.

[15] B. Zhang, J. Chen, X. Yin & Z. Gao, "Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers", Part G: Journal of Aerospace Engineering, vol. 233, no. 12, pp. 4598-4605, 2019.

[16] G. Taguchi & Y. Yokoyama, "Taguchi Methods: Design of Experiments," Amer Supplier Inst, 1993.

[17] S. L. Yingjie, Y. N. Xie & J. Forrest, "Grey Systems", Theory and Application, vol. 6, no. 1, pp. -, 2016.

[18] P. A. Sylajakumari, R. Ramakrishnasamy & G. Palaniappan, "Taguchi grey relational analysis for multi-response optimization of wear in co-continuous composite", Materials (Basel), vol. 11, no. 9, pp. 1-17, 2018.

[19] Y. Kuo, T. Yang & G. W. Huang, "The use of grey relational analysis in solving multiple attribute decision-making problems", Computers & Industrial Engineering, vol. 55, no. 1, pp. 80-93, 2008.

[20] J. T. Huang & Y. S. Liao, "Optimization of machining parameters of Wire-EDM based on Grey relational and statistical analyses", International Journal of Production Research, vol. 41, no. 8, pp. 1707-1720, 2003.

[21] A. Benedetti, G. Fagherazzi & F. Pinna, "Preparation and structural characterization of ultrafine zirconia powders", Journal of the American Ceramic Society, vol. 72, no. 3, pp. 467-469, 1989.

۵- مراجع

[1] J. Gamboge, "Zirconium and Hafnium. U.S. Geological Survey", Mineral Commodity Summaries, pp. 192-193, 2008.

[۲] م. ا. شافعی، س. ج. حسینی پور و م. رجیبی، "اثر افزودن زیرکونیم بر ریزساختار و سختی آلیاژ Al-6Zn-2.5Mg-1.5Cu تولیدی به روش آلیاژسازی مکانیکی"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۹، شماره ۴، صفحه ۲۳۵-۲۲۵، ۱۳۹۴.

[۳] س. پرویزی، ز. احمدی، م. شاهدی اصل و م. جابری زمهریر، "تأثیر افزودنی نانو گرافیت بر رفتار چگالش کامپوزیت‌های دی‌بورید زیرکونیم-کاربید سیلیسیم ساخته شده به روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۲، شماره ۴، صفحه ۵۳-۶۵، ۱۳۹۷.

[۴] س. م. امامی، ا. صلاحی، م. ذاکری و س. ع. طیبی فرد، "سینتر نانو کامپوزیت ZrB₂-SiC-ZrC با استفاده از جرقه پلاسمای (SPS) از پودرهای سنتز شده به روش MASPS"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۴، شماره ۲، صفحه ۱۱-۱، ۱۳۹۹.

[۵] م. اسدی خانوکی، "مورفولوژی سطح شکست و ارتباط آن با چقرمگی/انعطاف پذیری در شیشه فلز حجمی آلیاژ Zr₄₆(Cu_{4.5/5.5}Ag_{1/5.5})₄₆Al₈"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۳، شماره ۲، صفحه ۱۶-۱، ۱۳۹۸.

[6] C. F. K. Murti & H. Aldila, "Materials Science Forum", vol. 966, pp. 89-94, 2019.

[7] N. D. Lestari, R. Nurlaila, N.F. Muwqaqor, S. Pratapa, Ceramics International, vol. 45, no. 6, pp. 6639-6647, 2019.

[8] J. C. Liu, J. Song, Y. Wang, Q. Q. Wang, T. Qi, C. Q. Zhang & J. K. Qu, "Kinetics Studies on a Novel Decomposition Method of Zircon Sand", Advanced Materials Research, vol. 953, pp. 1113-1116, 2014.

[9] A. Abdelkader, A. Daher & E. El-Kashef, "Novel decomposition method for zircon", Journal of Alloys and Compounds, vol. 460, no. 1, pp. 577-580, 2008.

[10] K. El Barawy, S. El Tawil & A. Francis, "Alkali fusion of zircon sand", Mineral Processing and Extractive Metallurgy, vol. 109, no. 1, pp. 49-56, 2000.

[11] C. Yamagata, J. B. Andrade, V. Ussui, N. B. De Lima & J. O. A. Paschoal, "High purity zirconia and

[22] A. Benedetti, G. Fagherazzi, F. Pinna & S. Polizzi, "Structural properties of ultra-fine zirconia powders obtained by precipitation methods", Journal of Materials Science, vol. 25, no. 2, pp. 1473-1478, 1990.

[23] J. C. C. Clayton & C. J. Sindlinger, "Method of Recovering Zirconium Values from Zircon", Google Patents, 1960.

۶- پی نوشت

- [1] El Barawy et al
- [2] Yamagat et al
- [3] Song et al
- [4] Taguchi
- [5] Grey Relational Analysis (GRA)
- [6] Signal to noise
- [7] Deng
- [8] Grey Relational Generating
- [9] Grey Relational Coefficient
- [10] Grey Relational Grade