

สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

การแยกเซอร์โคเนียม ออกจากแร่เซอร์คอนที่หลอมกับค่างโซเดียมไฮดรอกไซด์นี้ ได้จากการบดแร่เซอร์คอนให้มีขนาด - 100 เมช แล้วผสมกับค่างโซเดียมไฮดรอกไซด์ ในอัตราส่วน 1 ต่อ 6 ส่วนผสมนี้จะถูกกำจัดน้ำออกที่อุณหภูมิ 300°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วนำไปเผาต่อในเตาเผาที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง cake ที่ได้จากการหลอม นำมาละลายด้วยกรดไฮโดรคลอริกร้อน เมื่อเย็นลงจะได้ผลึกของเซอร์โคเนล คลอไรด์ ออกตาไฮเดรต ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) ตกลงมา ได้ yield ประมาณ 79 % แร่เซอร์คอนนี้ ได้วิเคราะห์หาเชิงปริมาณด้วยวิธีนิวตรอนแอกติเวชัน พบว่า มี 31.84% ZrO_2 และ 0.87% HfO_2 หรือคิดเป็นอัตราส่วนเซอร์โคเนียม ต่อแฮฟเนียม มีค่าเท่ากับ 31.85 ส่วนผลึก $Zr(Hf)OCl_2 \cdot 8H_2O$ ที่ได้ มี 36.80% ZrO_2 และ 1.00% HfO_2 หรือคิดเป็นอัตราส่วนเซอร์โคเนียม ต่อแฮฟเนียม มีค่าเท่ากับ 32.11

การทำให้เซอร์โคเนียมบริสุทธิ์ นั้น กระทำโดยนำสารละลายของเซอร์โคเนียม ที่มีแฮฟเนียมปนอยู่ มาทำการสกัดด้วยสารละลายอินทรีย์เฮกโซน ที่เรียกว่า กระบวนการ hexone - thiocyanate คือ นำเอาผลึก $Zr(Hf)OCl_2 \cdot 8H_2O$ มาละลายน้ำ แล้วเติมกรดไฮโดรคลอริก กับ แอมโมเนียมไทโอไซยาเนต ให้มีความเข้มข้นในสารละลายเป็น 1 โมล ต่อลิตร ทำการสกัดด้วยสารละลายอินทรีย์ เฮกโซน ที่มีแอมโมเนียมไทโอไซยาเนต 2.7 โมลต่อลิตร ซึ่งอัตราส่วนของสารละลายเซอร์โคเนียม ต่อสารละลายอินทรีย์ มีค่าเท่ากับ

1:2.5 โดยปริมาตร แล้วทำการ strip เซอร์โคเนียม จากชั้นของสารละลาย อินทรีย์ ด้วยกรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 3.6 โมลต่อลิตร แล้วนำชั้นของน้ำมา scrub เอาอนุพล ไทโอซยาเนต ออกด้วย สารละลายอินทรีย์ เฮกโซน บริสุทธิ์ จึงนำมาตกตะกอน โดยการเติมกรดซัลฟูริก เข้มข้น ให้มีความ เข้มข้นในสารละลาย 10% ปรับ pH ให้ได้ 1.8 - 2.0 ด้วย แอมโมเนียม ไฮดรอกไซด์ ตะกอนเมื่อนำไปเผาที่อุณหภูมิ 700 °C จะได้เซอร์โคเนียม ออกไซด์ การทดลองที่ทำการสกัด และ strip แบบหลาย ๆ cycle จะได้ เซอร์โคเนียม ออกไซด์ ที่บริสุทธิ์กว่า การทำการสกัด และ strip เพียง cycle เดียว ในกรณีทำการสกัด และ strip แบบ batch 4 cycle ได้ เซอร์โคเนียม ออกไซด์ ที่มีปริมาณเซอร์โคเนียม ออกไซด์ 98.00% ปริมาณ แสฟเนียม ออกไซด์ 0.64% และธาตุเจือปนอื่น ๆ อีกประมาณ 0.63% คิดเป็นอัตราส่วนของเซอร์โคเนียม ออกไซด์ ต่อ แสฟเนียม ออกไซด์ มีค่าเท่ากับ 153 ซึ่งสูงกว่าการณผลึกดั้งเดิมของ $Zr(Hf) OCl_2 \cdot 8H_2O$ อย่างไรก็ดี เซอร์โคเนียม ออกไซด์ ที่ได้นี้ ยังไม่บริสุทธิ์พอที่จะเป็นนิวเคลียร์เกรด ได้ แต่ก็ เป็นแนวทางที่อาจจะสามารถปรับปรุงให้มีความบริสุทธิ์สูงขึ้น เซอร์โคเนียม ออกไซด์ ที่ได้นี้สามารถใช้ประโยชน์ในทางอุตสาหกรรม ดังนั้น การผลิตในรูปของเซอร์โคเนียม ออกไซด์ นี้ได้ ก็สามารถขายผลผลิตได้กำไรดีกว่าวัสดุดิบ ในรูปแร่เซอร์คอน

สำหรับการแยกเซอร์โคเนียม ออกจากแอสฟเนียม ด้วยวิธีการแลกเปลี่ยน อีออน โดยใช้เรซิน Dowex 50W - x8 ขนาด 20 - 50 เมช , ปริมาตร ของเรซิน 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร เส้นผ่าศูนย์กลางคอลัมน์ มีขนาด 2 เซนติเมตร สารละลายชะล้างที่ใช้ 6M HCl ซึ่งมีอัตราการไหล 2 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ที่อุณหภูมิห้องนั้น พบว่า การแยกธาตุทั้งสองดังกล่าวยังไม่ได้ผลดี เพราะทั้ง เซอร์โคเนียม และแอสฟเนียม จะถูก 6M HCl ชะล้างออกมาเกือบพร้อม ๆ กัน แสดงว่า เซอร์โคเนียม และแอสฟเนียม แยกออกจากกันได้น้อยมาก สำหรับภาวะ การทดลองนี้

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 เงื่อนไขต่าง ๆ ที่ใช้ในการหลอมแร่เซอร์คอน กับต่างโซเดียมไฮดรอกไซด์ เช่น อัตราส่วนของแร่ต่อต่าง, อุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมแร่ และเวลาที่ใช้ในการหลอมแร่ที่เหมาะสมนั้น จะขึ้นอยู่กับส่วนประกอบต่าง ๆ ในแร่เซอร์คอนด้วย เงื่อนไขที่เหมาะสมซึ่ง คุณศราวณีย์ จิตรกร ได้ทำการศึกษานั้น⁽¹³⁾ ใช้อัตราส่วนของแร่ต่อต่างเท่ากับ 1 ต่อ 6 โดยน้ำหนักอุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมแร่ 700 องศาเซลเซียส และเวลาที่ใช้ในการหลอมแร่นาน 1 ชั่วโมง ได้ทำการศึกษากับแร่เซอร์คอนที่มีปริมาณ เซอร์โคเนียม ออกไซด์ 56.63 เปอร์เซ็นต์ ซิลิคอน ไดออกไซด์ 27.10 เปอร์เซ็นต์ และแอสเฟเนียม ออกไซด์ 1.99 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นในกรณีที่แร่เซอร์คอน ที่ใช้ศึกษา ได้มาจากจังหวัดระนอง มีปริมาณ เซอร์โคเนียม ออกไซด์ 31.84 เปอร์เซ็นต์ ซิลิคอน ไดออกไซด์ 21.44 เปอร์เซ็นต์ และแอสเฟเนียม ออกไซด์ 0.87 เปอร์เซ็นต์ ส่วนประกอบต่าง ๆ เหล่านี้มีปริมาณต่ำกว่า แร่เซอร์คอนที่ คุณศราวณีย์ จิตรกร ได้ทำการศึกษานั้น ดังนั้น เงื่อนไขที่เหมาะสมที่ใช้ในการหลอมแร่เซอร์คอน กับต่างโซเดียมไฮดรอกไซด์ น่าจะใช้อัตราส่วนของแร่ต่อต่าง น้อยกว่า 1 ต่อ 6 โดยน้ำหนักได้ ในการหลอมแร่เซอร์คอน จากแหล่งต่าง ๆ ที่มีส่วนประกอบต่างกัน จะต้องศึกษาอัตราส่วนของแร่ต่อต่าง เวลาที่ใช้หลอมที่เหมาะสม เพื่อประหยัดต้นทุนการผลิตนั่นเอง

5.2.2 การสกัดด้วยกระบวนการ hexone - thiocyanate เมื่อทำการ recycle นั้น มีการระเหยให้สารละลายงวดลง เพื่อปรับปริมาณ เซอร์โคเนียม เป็น 120 กรัมต่อลิตร ในขั้นตอนนี้จะมิตะกอน เซอร์โคเนียม ออกไซด์⁽⁴⁾ เกิดขึ้น ทำให้มีการสูญเสีย เซอร์โคเนียมไปค่อนข้างมาก และไม่ได้ความเข้มข้นเซอร์โคเนียมตามต้องการ นอกจากนี้จะต้องกำจัด ไทโอโซยานเนต อีออน ออกไป แล้วปรับปริมาณ ไทโอโซยานเนต ในสารละลายเริ่มต้นที่จะเข้า

สู่กระบวนการสกัดใหม่ให้เหมาะสม หรือกำจัด โทไอโซยานเนต อีออน ออกไป ก่อน ถึงขั้นตอนการตกตะกอนเป็น เซอร์โคเนียม ไฮดรอกไซด์ โดยการใช้ กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนชนิดบวก ตามการทดลองศึกษาวิจัยนี้ ซึ่งจะทำ ให้กระบวนการสกัดด้วยเฮกโซน ลดความยุ่งยากลงได้



การสกัดแบบต่อเนื่อง และสวนทาง ในห้องทดลอง ก่อนข้างจะยุ่งยาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อทำ recycle หลาย ๆ ครั้ง ดังนั้นการสกัดแบบ ต่อเนื่อง และสวนทาง หลาย ๆ ครั้ง ของกระบวนการสกัด และ stripping ด้วยเครื่องมือที่ดีและเหมาะสม เช่น mixer - settler มีแนวโน้มที่จะได้ เซอร์โคเนียมบริสุทธิ์สูง และได้ % yield สูงขึ้น ซึ่งจะต้องปรับค่าความ เข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก , แอมโมเนียม โทไอโซยานเนต ในแต่ละ cycle ของกระบวนการสกัด และ stripping ให้เหมาะสม นอกจากนี้ อัตราส่วน โดยปริมาตรของสารละลาย feed ต่อสารละลายอินทรีย์ที่ใช้ในการสกัด อาจ มีผลต่อการแยกเซอร์โคเนียม ออกจากแอฟเนียม ได้ด้วย ซึ่งจะต้องพิจารณา ถึงอัตราส่วนของเซอร์โคเนียม ต่อแอฟเนียม ในสารละลาย feed และค่า distribution coefficient ของ Zr และ Hf ทั้งนี้เพราะใน กรณีที่สารละลาย feed มีปริมาณเซอร์โคเนียมสูงกว่า แอฟเนียมมาก ความ สามารถในการละลายของ เซอร์โคเนียมในชั้นของสารละลายอินทรีย์ จะน้อยลง มาก ในขณะที่แอฟเนียมจะละลายอยู่ในชั้นของสารละลายอินทรีย์ได้ดีกว่า เมื่อ ใช้อัตราส่วนของสารละลาย feed ต่อ สารละลายอินทรีย์ ที่คงที่ นั่นคือ สามารถแยก เซอร์โคเนียม ให้อยู่ในชั้นของน้ำ หรือ raffinate ได้มากขึ้น ส่วนแอฟเนียมก็จะอยู่ในชั้นของสารละลายอินทรีย์มากกว่า ดังนั้นถ้าหากว่า raffinate ที่มี เซอร์โคเนียมมากกว่าแอฟเนียมมาก มาทำการสกัดใหม่ กับสารละลายอินทรีย์ โดยใช้อัตราส่วนโดยปริมาตรของสารละลาย feed ต่อสารละลายอินทรีย์ที่เหมาะสม ทำเช่นนี้หลาย ๆ ครั้ง ก็สามารที่จะได้ เซอร์โคเนียมที่มีความบริสุทธิ์สูงได้ถึงนิวเคลียร์เกรด ข้อสนับสนุนนี้สามารถ ดูได้จากผลการทดลองในตารางที่ 4.7 และ 4.9 พบว่าถ้าใช้สารละลาย feed ที่มี เซอร์โคเนียมสูงถึง 150 g/l ส่วนแอฟเนียมในช่วงประมาณ 4 g/l

พบว่าค่า distribution coefficient ของแอฟเนียมจะสูงกว่า เซอร์โคเนียม คือ 72.28 และ 3.74 ตามลำดับ แต่ถ้าหากสารละลาย feed มีปริมาณ เซอร์โคเนียมต่ำ การละลายของเซอร์โคเนียมในชั้นสารละลายอินทรีย์จะใกล้เคียงกับแอฟเนียมมาก ทำให้การแยกธาตุทั้งสองยากขึ้น นอกจากนี้ ถ้าหากนำสารละลายอินทรีย์ที่ทำการสกัดแล้ว ซึ่งมีแอฟเนียมและเซอร์โคเนียมอยู่ มาทำการสกัดกับสารละลาย feed ใหม่ แอฟเนียมซึ่งสามารถละลายอยู่ในชั้นสารละลายอินทรีย์ ได้ดีกว่า เซอร์โคเนียม และมีปริมาณน้อยกว่า เซอร์โคเนียมมาก สามารถละลายเข้าไปในชั้นของสารละลายอินทรีย์ที่ผ่านการสกัดแล้วได้อีก ในขณะที่เซอร์โคเนียมซึ่งมีปริมาณสูง และความสามารถในการละลายน้อยกว่า จะยังคงอยู่ในชั้นของน้ำ ได้มากกว่า จึงสามารถแยกเซอร์โคเนียมออกจากแอฟเนียมได้ดีขึ้น เมื่อทำเช่นนี้ไปเรื่อย ๆ และมีการปรับปริมาตร หรืออัตราส่วนของสารละลาย feed คือสารละลายอินทรีย์ โดยคำนึงถึงอัตราส่วนของปริมาณเซอร์โคเนียม คือแอฟเนียม ด้วยแล้ว จะสามารถแยกเซอร์โคเนียมได้บริสุทธิ์ยิ่งขึ้น ในการทดลองนี้ เป็นการสกัดแบบ counter current นั้นเอง ส่วนการทดลองที่ได้นั้น เซอร์โคเนียมยังไม่บริสุทธิ์พอที่จะเป็นนิวเคลียร์เกรดได้ เนื่องจากการปรับความเข้มข้นของเซอร์โคเนียมในสารละลาย feed ไม่ดีพอ และมีค่าจนถึงปริมาตรของสารละลาย feed คือสารละลายอินทรีย์ ที่ทำการสกัด นอกจากนี้ cycle ของการสกัดน้อยเกินไป เพราะปริมาณสารละลาย feed เริ่มต้นไม่มากพอ ทำให้การแยกเซอร์โคเนียมออกจากแอฟเนียมไม่บริสุทธิ์เท่าที่ควร

5.2.3 ในขั้นตอนของการตกตะกอนซัลเฟตให้บริสุทธิ์ยิ่งขึ้น เพื่อจะนำไปเผาเป็น ZrO_2 นั้น ควรจะทำการตกตะกอนด้วยสารละลายโซเดียม ซัลไฟด์ (Na_2SO_3) โดยเติมให้ได้ $ZrO_2 : Na_2SO_3$ มีค่าเท่ากับ 1:3 โดยน้ำหนัก แล้วปรับให้เป็นมีความเป็นกรดเข้มข้น 1 N คนสารละลาย แล้วอุ่นที่อุณหภูมิ $90^\circ C$ จะได้ตะกอนซัลเฟตตกลงมา กรองแล้วล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น นำตะกอนมาคนกับสารละลายแอมโมเนียที่มากเกินพอ จะได้ตะกอนในรูปของไฮดรอกไซด์ ออบตะกอน

ให้แห้งที่อุณหภูมิ 250° C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เเผาะตะกอนในเตาเผ่าที่อุณหภูมิ 850° C จะได้ ZrO_2 ⁽¹⁷⁾ จะเห็นได้ว่าการตกตะกอนแบบนี้มีการปรับความเป็นกรด และมีขั้นตอนการตกตะกอนมากกว่าในกรณีที่ได้ทำการทดลองดังหัวข้อ 3.5 ที่ได้กล่าวมาแล้ว น่าที่จะทำให้สารเจือปนอื่น ๆ มีโอกาสแยกออกไปได้มากกว่า โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีที่มีไทโอไซยาเนต อีออน มากเกินไป จะรบกวนการตกตะกอนด้วยวิธีหัวข้อ 3.5 มาก ทำให้เปอร์เซ็นต์ ZrO_2 ที่ได้ลดลง เมื่อมีปริมาณไทโอไซยาเนต อีออน มากขึ้น

5.2.4 การวิเคราะห์ปริมาณเซอร์โคเนียม และแฮฟเนียม ปริมาณค่ามาก ๆ ในสารละลาย ไม่สามารถทำได้ด้วยวิธีการเรืองรังสีเอกซ์ ส่วนวิธีนิวตรอนแอคติเวชัน นั้น ไม่เหมาะสม เนื่องจากเซอร์โคเนียม มีค่าความสามารถในการจับนิวตรอนต่ำ ต้องใช้เวลาในการอบรังสีนาน ทำให้หลอดผลาสติ๊กที่บรรจุสารละลายแตกได้ ส่วนแฮฟเนียม นั้น อาจวัดสารรังสี Hf - 179 m. ซึ่งมีพลังงานแกมมา 215 Kev แต่เนื่องจากมีค่าครึ่งชีวิตสั้นมาก คือ 18.7 วินาที จะให้ผลการวิเคราะห์ผิดพลาดได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งกรณีที่มีปริมาณของแฮฟเนียมในสารละลายมาตรฐาน และในสารละลายตัวอย่างมีค่าต่างกันมาก กรณีเช่นนี้จำเป็นต้องวิเคราะห์เซอร์โคเนียม และแฮฟเนียม โดยใช้เครื่องมืออื่น ๆ เช่น ICPS (Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometer) อย่างไรก็ตามในแง่ของการวิเคราะห์นั้น การวิเคราะห์หลาย ๆ วิธี จะให้ค่าที่ถูกต้อง และแม่นยำที่สุด

5.2.5 การทดลองนี้เป็นการศึกษาขั้นต้นเท่านั้น ควรจะได้มีการศึกษาเพิ่มเติมต่อ เพื่อให้ได้ข้อมูลการสกัดแบบต่อเนื่องและสวนทาง เกี่ยวกับการหาจำนวนครั้งของการสกัดและ strip เพื่อจะให้ได้เซอร์โคเนียม ชนิดนิวเคลียร์เกรดที่แท้จริง และ เป็นการขยายสเกลการผลิตไปสู่ระดับกึ่งทดลอง