

การศึกษากระบวนการผลิต เซอร์โคเนียบริสุทธิ์

ปราศจากแอสเฟเนียจากแร่เซอร์คอน



นางสาว นิตยา รัตนเลิศ

วิทยานิพนธ์นี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาคำหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกลและเทคโนโลยี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2528


ISBN 974-564-299-1

009972

I15970516

A STUDY OF A PRODUCTION PROCESS

FOR HAFNIUM - FREE ZIRCONIUM FROM ZIRCON



Miss Nitaya Ratanaalert

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering

Department of Nuclear Technology

Graduate School

Chulalongkorn University

1985

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การศึกษากระบวนการผลิต เซอร์โคเนียมบริสุทธิ์ปราศจาก
 แสฟเนียม จากแร่เซอร์คอน

โดย นางสาว นิตยา รัตนเลิศ
ภาควิชา นิเวศลิษฐ์ เทคโนโลยี
อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ชยากริต ศิริอุปถัมภ์



บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยนี้เป็น
ส่วนหนึ่งของการศึกษาคตามหลักสูตรปริญญาโทบัณฑิต

..... *บุญนาค บุญนาค* คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.บุญนาค บุญนาค)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... *สุวรรณ์ แสงเพชร* ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ สุวรรณ์ แสงเพชร)

..... *ชยากริต ศิริอุปถัมภ์* กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ชยากริต ศิริอุปถัมภ์)

..... *สุพิชชา จันทร์โยธา* กรรมการ
(อาจารย์สุพิชชา จันทร์โยธา)

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การศึกษากระบวนการผลิต เซอร์โคเนียมบริสุทธิ์ปราศจาก
 แสฟเนียม จากแร่เซอร์คอน

ชื่อนิสิต นางสาว นิตยา รัตนเลิศ

อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ชยากริต สิริอุบลัมภ์

ภาควิชา นิวเคลียร์เทคโนโลยี

ปีการศึกษา 2527



บทคัดย่อ

การทดลองนี้ มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการสกัด เซอร์โคเนียมจากแร่เซอร์คอน ซึ่งได้จากทางภาคใต้ของประเทศไทย ได้ทำการศึกษาเงื่อนไขต่าง ๆ ที่ใช้ในกระบวนการสกัด เซอร์โคเนียม ออกจากแสฟเนียม ด้วยกระบวนการสกัดในระบบ hexone - thiocyanate โดยใช้สารละลายมาตรฐาน เซอร์โคเนียม และ แสฟเนียมในการศึกษาเงื่อนไขต่าง ๆ เกี่ยวกับผลของเวลาที่มีต่อการสกัด เซอร์โคเนียม ผลของเวลาที่มีต่อการ strip เซอร์โคเนียม ผลของความเข้มข้นของสารละลาย เซอร์โคเนียม เริ่มต้นที่มีต่อการสกัด ผลของความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกที่มีต่อการ strip เซอร์โคเนียม ผลของ equilibrium curve ของการสกัด เซอร์โคเนียม และแสฟเนียม ผลของ equilibrium curve ของการ strip เซอร์โคเนียม และหรือ scrub แสฟเนียม จากผลดังกล่าวจึงนำมาทดลองทำการสกัด เซอร์โคเนียม ให้บริสุทธิ์ จากแร่เซอร์คอน

เมื่อใช้แร่ขนาด -100 เมช หลอมกับ โซเดียม ไฮดรอกไซด์ ในอัตราส่วน 1:6 ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้สารซึ่งละลายได้ในกรดไฮโดรคลอริก ร้อน ซึ่งเมื่อเย็น เซอร์โคเนียม จะตกผลึกใน

รูปของเซอร์โคเนียม คลอไรด์ ออกทาลไฮเดรต ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) หลังจากนั้น นำสารละลายเซอร์โคเนียมนี้ในกรดไฮโดรคลอริก 1 โมลต่อลิตร และแอมโมเนียมไทโอไซยาเนต 1 โมล ต่อลิตร นำไปทำให้บริสุทธิ์ โดยการสกัดด้วย สารละลายอินทรีย์ เฮกเซน ที่มีแอมโมเนียม ไทโอไซยาเนต 2.7 โมล ต่อลิตร แล้วทำการ strip เซอร์โคเนียม จากชั้นของสารละลายอินทรีย์ ด้วย กรดไฮโดรคลอริกที่เข้มข้น 3.6 โมล ต่อลิตร จากนั้นนำเซอร์โคเนียมที่อยู่ในชั้นของกรดนี้ และชั้นของน้ำที่ผ่านการสกัดแล้ว มารวมกัน และกำจัดอนุพล ไทโอไซยาเนต ด้วยการสกัดด้วยสารละลายอินทรีย์ เฮกเซน บริสุทธิ์ แล้วทำการตกตะกอน โดยเติมกรดซัลฟูริกให้ความเข้มข้นของกรด 10% ปรับให้มีความเป็นกรดที่ pH 1.8 ถึง 2.0 ด้วย แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ จะให้ตะกอนซึ่งเมื่อนำไปเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส จะได้เซอร์โคเนียม ออกไซด์ และการใช้กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนชนิดบวก ในกระบวนการกำจัดอนุพล ไทโอไซยาเนต จะทำให้เซอร์โคเนียม ออกไซด์บริสุทธิ์ขึ้น



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

๓

Thesis Title A Study of a Production Process for
Hafnium - Free Zirconium from Zircon

Name Miss Nitaya Ratanalert

Thesis Advisor Assistant Professor Chyagrit Siri - Upathum

Department Nuclear Technology

Academic Year 1984



Abstract

The purpose of this experiment was to extract and purify the zirconium from zircon. The effects of time of extraction and stripping of zirconium, concentration of feed solution, concentration of hydrochloric acid in stripping process, equilibrium curve of extraction of zirconium and hafnium and equilibrium curve of stripping zirconium or scrubbing hafnium were studied from standard zirconium and hafnium. The results, subsequently were applied to the extraction procedures for zirconium from zircon.

Minus 100 mesh zircon was fused with sodium hydroxide in the ratio of 1 : 6 at 700°C for 1 hour. After fusion the zirconate was leached with water and dissolved in hot concentrated

hydrochloric acid. Zirconyl chloride octahydrate crystallized out when the solution was cooled. An aqueous solution of zirconyl chloride was used as the feed to the hexone - thiocyanate solvent extraction process. This was prepared by dissolving zirconyl chloride octahydrate crystal in water. This zirconium feed solution in 1 M HCl and 1 M NH_4CNS was extracted with 2.7 M NH_4CNS in hexone and then stripped with 3.6 M HCl the aqueous phase was got rid of thiocyanate ion by extracting with pure hexone, then the zirconium in aqueous phase was precipitated with sulfuric acid and ammonium hydroxide at pH 1.8 - 2.0 and zirconium oxide was obtained by ignition at 700°C. The process could be modified to improve the purity of zirconium by using cation exchange resin to get rid of thiocyanate ion after solvent extraction process.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



กิจกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้ด้วยการสนับสนุนของ ศาสตราจารย์ สุวรรณ
แสง เพ็ชร อดีตหัวหน้าภาควิชานิเวศลิษฐ์เทคโนโลยี ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ชยากริต
ศิริอุปถัมภ์ อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณไว้ ณ ที่นี้ ขอขอบคุณ
ดร.กรรติกา สิริเสนา ผู้อำนวยการกองเคมี พปส. ที่กรุณาอนุญาตให้ทำการ
ทดลองได้ที่กองเคมี และอนุญาตให้ใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ต่าง ๆ ที่ใช้ในการ
ทดลองได้ และคุณวิบูล ลิขิตพันธุ์ ที่ให้คำแนะนำปรึกษา

ขอขอบคุณ คุณชาตชัย อัสวีนิจกุลชัย คุณกาญจนา ศิริอุปถัมภ์
คุณอาภรณ์ บุษมมงคล คุณสุรัตน์ มีชินทอง คุณพิศาล ทั้งพิทยกุล คุณสุรพงษ์
พิมพ์จันทร์ ที่ให้ความช่วยเหลือในด้านการทดลอง คุณยุริพร เปรมพิรกุล
คุณศิริรัตน์ พิรมนตรี คุณวรรณวิมลวัฒน์ ที่ให้ความช่วยเหลือในด้าน
อุปกรณ์การทดลอง

ขอขอบคุณ บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้ให้ทุน
อุดหนุนการวิจัยนี้

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ฉ
กิตติกรรมประกาศ	ช
สารบัญตาราง	ญ
สารบัญภาพ	ท
บทที่	
1. บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	3
2. ทฤษฎี	4
2.1 คุณสมบัติทั่วไปของ เซอร์โคเนียมและแซฟเนียม	4
2.2 การย่อยสลายแร่ เซอร์คอนและการทำให้ เซอร์โคเนียม บริสุทธิ์ โดยการสกัด เซอร์โคเนียมด้วยตัวทำละลาย อินทรีย์	8
2.3 เทคนิคทั่วไปเกี่ยวกับการแยกธาตุโดยวิธีการแลกเปลี่ยน ไอออน	26
3. อุปกรณ์และวิธีดำเนินการวิจัย	32
3.1 การเตรียมตัวอย่างแร่ เซอร์คอน	32
3.2 การวิเคราะห์เชิงคุณภาพและปริมาณ ของธาตุในแร่ เซอร์คอน และตัวอย่างสารละลายที่ผ่านขั้นตอนของ การสกัด	32

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.3 การหลอมแร่เซอร์คอนกับต่าง	55
3.4 การสกัดเซอร์โคเนียมด้วย Hexone - Thiocyanate	59
3.5 การตกตะกอน	62
3.6 การตรวจสอบประสิทธิภาพของการผลิต เซอร์โคเนียม	63
3.7 การแยกเซอร์โคเนียมออกจากแอสเฟเนียม โดยวิธี การแลกเปลี่ยนไอออน	67
4. ผลการวิจัย.....	70
4.1 ผลการวิเคราะห์เชิงคุณภาพและเชิงปริมาณของ ตัวอย่างแร่เซอร์คอน	70
4.2 ผลการสกัดด้วยกระบวนการ Hexone - Thiocyanate	76
4.2.1 ผลของเวลาที่มีต่อการสกัดเซอร์โคเนียม..	77
4.2.2 ผลของเวลาที่มีต่อการ strip เซอร์โคเนียม	81
4.2.3 ผลของความเข้มข้นของสารละลาย เซอร์โคเนียม เริ่มต้นที่มีต่อการสกัด	85
4.2.4 ผลของความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก ที่มีต่อการ strip เซอร์โคเนียม ...	88
4.2.5 ผลการสกัดเซอร์โคเนียม	91

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.2.6 ผลการ strip เซอร์โคเนียม.....	96
4.2.7 ผลการสกัดแอสฟเนียม	100
4.2.8 ผลการสกัด เซอร์โคเนียม และแอสฟเนียม การ strip เซอร์โคเนียม หรือ scrubแอสฟเนียม..	105
4.2.9 ผลการแยก เซอร์โคเนียม ออกจากแอสฟเนียม จากแร่เซอร์คอน โดยการหลอมแร่กับด่างโซเดียม ไฮดรอกไซด์ และทำการสกัดด้วยกระบวนการ Hexone - Thiocyanate.....	107
4.2.10 ผลการแยก เซอร์โคเนียมออกจากแอสฟเนียม โดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน.....	112
5. สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	120
5.1 สรุปผลการวิจัย	120
5.2 ข้อเสนอแนะ	122
เอกสารอ้างอิง	126
ภาคผนวก	130
ประวัติ	134

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 คุณสมบัติทางฟิสิกส์ของธาตุ เซอร์โคเนียม และแฮฟเนียม	5
2.2 คุณสมบัติ เกี่ยวกับการ เรืองรังสีเอกซ์ของธาตุ เซอร์โคเนียม	6
2.3 คุณสมบัติ เกี่ยวกับการ เรืองรังสีเอกซ์ของธาตุ แฮฟเนียม	7
3.1 ข้อมูลของการวิเคราะห์ธาตุต่าง ๆ ในแร่ เซอร์คอน ควยวิธี NAA	43
4.1 ผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณของธาตุต่าง ๆ ในแร่ เซอร์คอน	71
4.2 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณเซอร์โค นียมและแฮฟเนียม ในผลิตภัณฑ์คลอไรด์ ที่ได้จากการหลอมแร่ เซอร์คอน กับด่างโซเดียม ไฮดรอกไซด์	75
4.3 ผลของเวลาที่มีต่อการสกัด เซอร์โคเนียมด้วย เฮกโซน ..	78
4.4 ผลของเวลาที่มีต่อการ strip เซอร์โคเนียม ออกจากเฮกโซน	81
4.5 ผลของความเข้มข้นของสารละลาย feed ที่มีต่อ ขั้นตอนของ stripping	85
4.6 ผลของความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ strip เซอร์โคเนียม	88

สารบัญตาราง (ต่อ)

หน้า

4.7 ผลการทำ Equilibrium Curve ของการสกัดเชอร์โคเนียม.....	91
4.8 ผลการทำ Equilibrium Curve ของการ strip เชอร์โคเนียม.....	96
4.9 ผลการทำ Equilibrium Curve ของการสกัดแอฟเนียม.....	100
4.10 ผลการสกัด เชอร์โคเนียม และแอฟเนียม การ strip เชอร์โคเนียม หรือ scrub แอฟเนียม	105
4.11 ผลการแยก เชอร์โคเนียมออกจากแอฟเนียมจากแร่ เชอร์คอน.....	107
4.12 ผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณของธาตุต่าง ๆ ใน เชอร์โคเนียม ออกไซด์	110
4.13 แสดงปริมาณเชอร์โคเนียมและแอฟเนียมในปริมาณ ต่าง ๆ ที่ออกจากคอลัมน์ โดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน.....	113

สารบัญภาพ

รูปที่	หน้า
2.1 การคลอริ เนชั่นแร่ เซอร์คอน	10
2.2 การหลอมแร่ เซอร์คอนกับค่า	12
2.3 แสดงหลักการของการสกัดแบบให้สารละลายสองชนิด ไหลสวนทางกัน	16
2.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง operating line และ equilibrium line	19
2.5 แผนผังการสกัด เซอร์โคเนียมด้วยกระบวนการ Hexone - Thiocyanate	25
3.1 กราฟมาตรฐานของการวิเคราะห์ธาตุเชิงคุณภาพ โดยวิธี Neutron Activation Analysis ด้วยหัววัดรังสี HpGe	37
3.2 ภาพแผนผังของตำแหน่งท่ออบนิวตรอนต่าง ๆ ของ เครื่องปฏิกรณ์ปรมาณูวิจัย 1/1	42
3.3 แผนภาพระบบการวัดรังสีโดยใช้หัววัดรังสี HpGe	48
3.4 ภาพเครื่องมือที่ใช้ในการวัดรังสี	49
3.5 กราฟมาตรฐานของการวิเคราะห์ธาตุเชิงคุณภาพ โดยวิธี เครื่องรังสีเอกซ์ด้วยหัววัดรังสี Si(Li)	51
3.6 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความ เข้มข้นของสารละลาย เซอร์โคเนียมกับความ เข้มของรังสีเอกซ์	54

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.7 แผนภาพแสดงการสัปดาห์ Counter current 5 ครั้ง ในท้องทดลอง	64
3.8 แผนผังของกระบวนการหลอมแร่เซอร์คอนและการทำให้ เซอร์โคเนียบริสุทธิ์	65
4.1 สเปกตรัมของธาตุรังสีต่าง ๆ ที่มีครึ่งชีวิตสั้นในตัวอย่างแร่ เซอร์คอน หลังอาบรังสีนิวตรอน	72
4.2 สเปกตรัมของธาตุรังสีต่าง ๆ ที่มีครึ่งชีวิตปานกลางในตัวอย่าง แร่เซอร์คอน หลังอาบรังสีนิวตรอน	73
4.3 สเปกตรัมของธาตุรังสีต่าง ๆ ที่มีครึ่งชีวิตยาวในตัวอย่าง แร่เซอร์คอน หลังอาบรังสีนิวตรอน	74
4.4 ผลของเวลาที่มีต่อการสกัดเซอร์โคเนียด้วยเฮกไซน (ในเทอมของ distribution coefficient)	79
4.5 ผลของเวลาที่มีต่อการสกัดเซอร์โคเนียด้วยเฮกไซน (ในเทอมของ % extraction)	80
4.6 ผลของเวลาที่มีต่อการ strip เซอร์โคเนียจากเฮกไซน (ในเทอมของ distribution coefficient)	83
4.7 ผลของเวลาที่มีต่อการ strip เซอร์โคเนียจากเฮกไซน (ในเทอมของ % stripping)	84
4.8 ผลของความเข้มข้นของสารละลาย feed ที่มีต่อการ strip เซอร์โคเนียจากเฮกไซน	87

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.9 ผลของความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ strip เซอร์โคเนียม	90
4.10 ผลของความเข้มข้นของเซอร์โคเนียมในสารละลาย feed ที่มีค่า distribution coefficient	93
4.11 ผลของความเข้มข้นของเซอร์โคเนียมในสารละลาย feed ที่มีค่าเปอร์เซ็นต์การสกัด	94
4.12 Equilibrium curve ของการสกัด เซอร์โคเนียม	95
4.13 ผลของความเข้มข้นของเซอร์โคเนียมในสารละลาย feed ที่มีค่าการ stripping	98
4.14 Equilibrium curve ของการ strip เซอร์โคเนียม	99
4.15 ผลของความเข้มข้นของแอฟเนียมในสารละลาย feed ที่มีค่า distribution coefficient	102
4.16 ผลของความเข้มข้นของแอฟเนียมในสารละลาย feed ที่มีค่า % Extraction	103
4.17 Equilibrium curve ของการสกัด แอฟเนียม	104

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.18 แสดงกราฟการชะล้างของ เซอร์โคเนียมและแฮฟเนียม โดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน (เมื่อใช้สเกลต่างกัน).....	116
4.19 เปรียบเทียบอัตราส่วนของ เซอร์โคเนียม ต่อ แฮฟเนียมในแต่ละส่วนของสารละลายชะล้าง.....	117
4.20 กราฟการชะล้างของ เซอร์โคเนียมและแฮฟเนียม (เมื่อใช้สเกลเดียวกัน)	118

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย