

การศึกษาการสกัดเซอร์โคเนียมจากแร่เซอร์คอนในประเทศไทย



นางสาว ศรารัตน์ จิตรกร

004915

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาคามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. ๒๕๒๒

A STUDY ON THE EXTRACTION OF ZIRCONIUM FROM ZIRCON IN THAILAND

Miss Sarawanee Chitrakorn

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1979

Thesis Title           A Study on the Extraction of Zirconium from  
                                Zircon in Thailand

By                        Miss Sarawanee Chitrakorn

Department             Chemistry

Thesis Advisor         Dr. Kantika Sirisena, Dr. Siri Varothai

---

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in  
partial fulfillment of the requirements for the Master's degree.

S. Bunnag  
..... Dean of Graduate School  
(Associate Professor Supradit Bunnag, Ph.D.)

Thesis Committee

Pirawan Bhanthum  
..... Chairman  
(Assistant Professor Pirawan Bhanthumnavin, Ph.D.)

Siri Varothai  
..... Member  
(Assistant Professor Siri Varothai, Ph.D.)

Maen Amorasithi  
..... Member  
(Associate Professor Maen Amorasithi)

K. Sirisena  
..... Member  
(Kantika Sirisena, Ph.D.)

หัวข้อวิทยานิพนธ์ : การศึกษาการสกัดเซอร์โคเนียมจากแร่เซอร์คอนในประเทศไทย  
 ชื่อนิสิต : นางสาว ศรารณีย์ จิตรกร  
 อาจารย์ที่ปรึกษา : ดร. กรรติกา ศิริเสนา , ดร. ศิริ วโรทัย  
 ภาควิชา : เคมี  
 ปีการศึกษา : ๒๕๒๒



บทคัดย่อ

การทดลองนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาผลของอัตราส่วนของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อปริมาณแร่ อุลูมิเนียม เวลา และขนาดของเม็ดแร่ที่มีต่อการสกัดเซอร์โคเนียมจากแร่เซอร์คอนซึ่งได้จากทางภาคใต้ของประเทศ

จากการทดลองพบว่า เมื่อใช้แร่ขนาด-๖๐ เมช ทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ในอัตราส่วน ๑:๖ ณ อุณหภูมิ ๙๐๐ องศาเซลเซียสเป็นเวลา ๑ ชั่วโมง จะได้สารซึ่งละลายได้ในกรดไฮโดรคลอริกอน ซึ่งเมื่อเย็นเซอร์โคเนียมจะตกตะกอนออกมาในรูปของ Zirconyl chloride octahydrate ถึงร้อยละ ๕๐ หลังจากนั้นเซอร์โคเนียมในกรดไนตริก ๕.๓ โมลต่อลิตรและโซเดียมไนเตรต ๓.๕ โมลต่อลิตรจะถูกนำไปทำให้บริสุทธิ์โดยสกัดด้วย ๖๐% TBP ในน้ำมันก๊าด ใ้ผลของการสกัด (Total extraction yield) ๙๐% สารละลายที่มีเซอร์โคเนียมนี้เมื่อถูกปรับให้มีความเป็นกรดค่าที่ ๔.๕ จะให้ตะกอนซึ่งเมื่อนำไปเผาที่อุณหภูมิ ๔๐๐ องศาเซลเซียส จะได้เซอร์โคเนียมออกไซด์ซึ่งมีความบริสุทธิ์สูง

Thesis Title            A Study on the Extraction of Zirconium from  
                            Zircon in Thailand

Name                    Miss Sarawanee Chittrakorn

Thesis Advisor         Dr. Kantika Sirisena; Dr. Siri Varothai

Department            Chemistry

Academic Year         1979

## ABSTRACT

The effects of particle size, the ore to sodium hydroxide ratio, reaction temperature and time on the alkali fusion of zircon were studied. A maximum yield of 90% was obtained by fusion of minus 60 mesh zircon with sodium hydroxide in the ratio of 1:6 at  $700^{\circ}\text{C}$  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.

High purity zirconium was obtained after a single stage extraction with 60% TBP in kerosene from 5.3 mol/l nitric acid using 3.5 mol/l sodium nitrate as salting out agent. Two scrubbing stages were commenced with a 5.3 mol/l nitric acid - 3.5 mol/l sodium nitrate mixture. A total extraction yield of 70% was obtained by one stage stripping with water.



## ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Office of the Atomic Energy for Peace and was performed during June, 1978 to June, 1979.

The author is extremely grateful to Dr. Kantika Sirisena for her valuable advice, supervision and encouragement through out this work. She would also like to express her appreciation to the University Development Commission for granting a fellowship and to her colleagues at the Office of the Atomic Energy for Peace who have shown interest and given assistance in this work.

## CONTENTS

|                                                      | PAGE |
|------------------------------------------------------|------|
| ABSTRACT (IN THAI) .....                             | iv   |
| ABSTRACT .....                                       | v    |
| ACKNOWLEDGEMENTS .....                               | vi   |
| LIST OF TABLES .....                                 | ix   |
| LIST OF FIGURES .....                                | xi   |
| CHAPTER                                              |      |
| I. INTRODUCTION .....                                | 1    |
| II. THEORY .....                                     | 3    |
| 2.1 Alkali Fusion .....                              | 3    |
| 2.2 Solvent Extraction .....                         | 5    |
| 2.2.1 Extraction .....                               | 6    |
| 2.2.2 Scrubbing .....                                | 7    |
| 2.2.3 Stripping .....                                | 8    |
| III. EXPERIMENTS .....                               | 11   |
| 3.1 Sample Preparation .....                         | 11   |
| 3.2 Quantitative Analysis of Zircon .....            | 11   |
| 3.2.1 Chemical and Spectrophotometric Analysis ..... | 11   |
| 3.2.2 X-Ray Fluorescence Analysis .....              | 19   |
| 3.2.3 Instrument Neutron Activation Analysis .....   | 26   |



|                                                                        | Page |
|------------------------------------------------------------------------|------|
| 3.3 Alkali Fusion of Zircon .....                                      | 31   |
| 3.4 TBP Extraction.....                                                | 32   |
| IV. RESULTS AND DISCUSSIONS .....                                      | 33   |
| 4.1 Analysis of Zircon.....                                            | 33   |
| 4.2 Alkali Fusion of Zircon.....                                       | 36   |
| 4.2.1 Effect of Sand to Alkali Ratio .....                             | 36   |
| 4.2.2 Effect of Temperature on Alkali Fusion                           | 39   |
| 4.2.3 Effect of Reaction Time on Alkali Fusion                         | 41   |
| 4.2.4 Effect of Particle Size on Alkali Fusion                         | 43   |
| 4.2.5 Repeatability Test .....                                         | 45   |
| 4.3 Solvent Extraction.....                                            | 47   |
| 4.3.1 Effect of TBP Concentration.....                                 | 47   |
| 4.3.2 Effect of Zirconium Concentration.....                           | 50   |
| 4.3.3 Effect of Extraction Time on the<br>Extraction of Zirconium..... | 52   |
| 4.3.4 Effect of Salting out Agent.....                                 | 54   |
| 4.3.5 Extraction of Hafnium.....                                       | 56   |
| 4.4 Counter Current Extraction of Zirconium.....                       | 59   |
| 4.5 Processing for Zirconium at 50 g per batch...                      | 62   |
| V. CONCLUSION .....                                                    | 65   |
| REFERENCE .....                                                        | 66   |
| BIOGRAPHY .....                                                        | 70   |



## LIST OF TABLES

| TABLE                                                                                          | Page |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 3.1 Composition of the standard ore .....                                                      | 25   |
| 3.2 Half-life, gamma energies, irradiation and decay time<br>of the radioactive nuclides ..... | 29   |
| 4.1 Analysis of zircon .....                                                                   | 33   |
| 4.2 The composition of zircon from Sahasinrarethai.....                                        | 34   |
| 4.3 Analyses of zirconium in zircon.....                                                       | 35   |
| 4.4 Effect of sand to alkali ratio .....                                                       | 37   |
| 4.5 Effect of temperature on fusion .....                                                      | 39   |
| 4.6 Effect of time on fusion.....                                                              | 41   |
| 4.7 Effect of particle size .....                                                              | 43   |
| 4.8 Replicate yield at similar conditions.....                                                 | 45   |
| 4.9 Effect of TBP concentration.....                                                           | 47   |
| 4.10 Effect of zirconium concentration on the extraction of<br>zirconium .....                 | 50   |
| 4.11 Effect of time on extraction.....                                                         | 52   |
| 4.12 Effect of sodium nitrate concentration .....                                              | 57   |
| 4.13 Effect of sodium nitrate on hafnium extraction.....                                       | 60   |

## LIST OF TABLES

| TABLE |                                                                                      | Page |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 4.14  | Extraction of zirconium .....                                                        | 60   |
| 4.15  | Composition of zirconium oxide from the processing of<br>50 g per batch zircon ..... | 63   |
| 4.16  | The chemical yield and purity of zirconium from each<br>processing step.....         | 64   |

## LIST OF FIGURES

| FIGURE |                                                                                              | Page |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 2.1    | Simplified flow diagram of alkali fusion of zircon and purification .....                    | 9    |
| 3.1    | Block diagram of the X-ray/ $\gamma$ -ray instrument .....                                   | 22   |
| 3.2    | The set-up of the X-ray/ $\gamma$ -ray instrument .....                                      | 23   |
| 3.3    | Calibration curve of the Si(Li) detector .....                                               | 24   |
| 3.4    | Calibration curves of the Ge(Li) detector .....                                              | 30   |
| 4.1    | Effect of sand to alkali ratio .....                                                         | 38   |
| 4.2    | Effect of temperature on alkali fusion .....                                                 | 40   |
| 4.3    | Effect of reaction time on fusion .....                                                      | 42   |
| 4.4    | Effect of particle size on fusion .....                                                      | 44   |
| 4.5    | X-ray fluorescence spectra of standard zircon, zircon and zirconyl chloride octahydrate..... | 46   |
| 4.6    | Effect of TBP concentration on the extraction of zirconium..                                 | 49   |
| 4.7    | Effect of zirconium concentration .....                                                      | 51   |
| 4.8    | Effect of extraction time on the extraction of zirconium..                                   | 53   |
| 4.9    | Effect of salting out agent .....                                                            | 55   |
| 4.10   | Effect of sodium nitrate concentration on the extraction of zirconium .....                  | 58   |
| 4.11   | McCabe Thiele diagram for the extraction of zirconium..                                      | 61   |