การหลอมแร่เซอร์คอนด้วยด่าง

จัษฎ์บงกช ศรีญญาวัจน์[1] มนัสศรี ทัศนอุดม[2] กุศล ศรีชม[1] เชาวน์ รอดทองคำ[1] อัจฉรา แสงอริยานิช[1]
1. สำนักงานพลังงานปรมาณูเพื่อสันติ 2. มหาวิทยาลัยศรีนครินทร์วิโรฒ บางแสน

บทคัดย่อ

เซอร์โคเนียมเป็นธาตุที่สำคัญธาตุหนึ่ง ซึ่งใช้ทำส่วนประกอบของเครื่องปฏิกรณ์ปรมาณู ทำให้เกิดความสนใจที่จะหาวิธีสกัดเซอร์โคเนียมออกจากแร่เซอร์คอน ซึ่งเป็นแร่ที่มีเซอร์โคเนียมมากที่สุดโดยธรรมชาติ จากการศึกษาปริมาณเซอร์โคเนียมและฮาฟเนียมในแร่เซอร์คอนในประเทศไทย โดยใช้เทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนต์ พบว่ามีเซอร์โคเนียมออกไซด์ 65.57±0.18% และมีฮาฟเนียมออกไซด์ 1.43% เมื่อย่อยแร่ที่มีขนาด >60 เมช ด้วยด่างโซเดียมออกไซด์ซึ่งมีคุณสมบัติที่ย่อยสลายแร่เซอร์คอนได้ดีมาก ในอัตราส่วนด่าง:แร่ เป็น 3:2 ที่อุณหภูมิ 550°C โดยใช้เวลา 45 นาที สามารถหลอมแร่เซอร์คอนได้ 98.62±0.23% ได้วิเคราะห์หาปริมาณเซอร์โคเนียมออกไซด์และฮาฟเนียมออกไซด์โดยวิธีนิวตรอนแอคติเวชัน พบว่ามีปริมาณ 92.14±1.80% และ 2.53±0.30% ตามลำดับ นอกจากนี้ยังได้ตรวจสอบคุณภาพของเซอร์โคเนียม โดยวิธีเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน พบว่าโครงสร้างผลึกของเซอร์โคเนียมได้อยู่ในรูปโมโนคลินิคเป็นส่วนใหญ่ มีบางส่วนที่อยู่ในรูปเตตราโกนาล

Caustic Treatment of Thai Zircon Sand

JUTBONGKOCH SRINYAWAT[1], MANASSRI TASANA-UDOM[2], KUSOL SRICHOM[1]
CHOUVANA RODTHONGKOM[1], ARCHARA SANGARIYAVANICH[1]
1. OFFICE OF ATOMIC ENERGY FOR PEACE 2. SRI NAKHARINVIROT BANGSAEN

ABSTRACT

Interest in zirconium as a structural material for nuclear reactors has led to a research for cheaper, more connvenient ways of opening up Thai Zirconium ores. The most abundant domestic zirconium ore is zircon. Caustic soda was found to be effective in decomposing this ore. The content of zirconium oxide and hafnium oxide in Thai zircon were found to be 65.57±0.18% and 1.43% respectively by X-ray fluorescance spectrometer. By using a caustic to zircon sand weight ratio of 3:2 and a furnace temperature of 550°C for 45 min, the zircon sand was decomposed without previous grinding. It was found that 98.62±0.23% of the Thai zircon reacted to form water-soluble sodium silicates and water-insoluble sodium zirconates. The contents of zirconium and hafnium oxide in the zirconia sample determined by neutron activation technique were 92.14 ± 1.86% and 2.53 ± 0.30% respectively. Quality test of the zirconia crystals done by X-ray diffraction technique found that most of the zirconia crystal structure were monoclinic, some tetragonal form were also present.

เซอร์คอนมาจากคำว่า "จากูน" (Jargon หรือ Jargoon) หมายถึง "คล้ายเพชร" เป็นแร่ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ มีระบบผลึกเป็นเตตราโกนาล (tetragonal) ปกติจะมีรูปผลึกง่าย ๆ ไม่สลับซับซ้อนมากนัก โดยมากมีลักษณะเป็นแท่งยาว มียอดแหลมปิดหัวท้าย หน้าผลึกมีสมมาตร 2 ข้างเหมือนกัน มีรอยแตกเว้าไม่สม่ำเสมอ เป็นรูปก้นหอย บางครั้งพบว่ามีลักษณะเป็นก้อนกรวดหรือเม็ดทราย มีความแข็งมากกว่าควอทซ์แต่อ่อนกว่าโทพาส มีลักษณะโปร่งใสและโปร่งแสงจนถึงทึบแสง ชนิดโปร่งแสงมีความวาวคล้ายเพชรใส จัดเป็นรัตนชาติอย่างหนึ่งเรียกว่า "เพทาย" โดยทั่วไปไม่มีสี หรือมีสีเหลืองอ่อน เหลือง น้ำตาลปนเหลือง เทาปนเขียว หรือน้ำตาลปนแดง ถ้าเป็นผงจะไม่มีสีหรือมีสีขาว แหล่งที่พบเซอร์คอนมากคือ มาดากัสการ์ (Madaguscar) นอร์เวย์ อินโดจีน และศรีลังกา นอกจากนี้ยังพบในพม่า ทัสมาเนีย บริเวณที่มีทรายชายทะเล และทรายแม่น้ำ เช่น ที่ฟลอริดา สหรัฐอเมริกา บราซิล สำหรับเซอร์คอนที่ใช้ทำเครื่องประดับ (Gem Zircon) พบในศรีลังกาและออสเตรเลีย ในประเทศไทยพบผลึกเซอร์คอนขนาดเล็ก ซึ่งติดปนอยู่กับแร่ดีบุก แร่-อัลมิไนท์ โมนาไซต์ และการ์เนต (Garnet) ทรายตามชายทะเลทั่ว ๆ ไป เช่น ที่ชลบุรี ระยอง เป็นต้น แต่ส่วนที่เป็นรัตนชาติหรือผลึกโต ๆ จะพบที่จันทบุรี ตราด และแพร่ เป็นต้น

เซอร์คอนหรือออโธซิลิเกต (Orthosilicate) มีสูตรทางเคมีคือ $ZrSiO_4$ หรือ $ZrO_2.SiO_2$ ประกอบด้วย ZrO_2 67.2% และ SiO_2 32.8%[1, 2, 3, 4]

เซอร์โคเนียม (Zirconium : Zr) เป็นธาตุหมู่ IV A หรือตระกูลไทเทเนียมประกอบด้วยไทเทเนียม เซอร์โคเนียม และฮาฟเนียม จัดอยู่ในจำพวกธาตุหายาก (rare element) มีอยู่ประมาณ 0.28% ตามผิวโลก ธาตุเซอร์โคเนียมและสารประกอบของเซอร์โคเนียมมีประโยชน์มากในทางอุตสาหกรรม[5, 7] เช่น ออกไซด์ของเซอร์โคเนียม ซึ่งมีจุดหลอมเหลวถึง 2535° C. นั้น ใช้ทำวัสดุทนไฟ (refractory) ได้อย่างดี เช่น ทำเบ้า (crucible) สำหรับหลอมทองคำขาว ซึ่งทนความร้อนถึง 1755° ใช้ ทำอิฐทนไฟในอุตสาหกรรมเซรามิกซ์ เครื่องแก้ว และวัสดุดินเคลือบทุกชนิด ใช้เป็นฉนวนป้องกันไฟฟ้า ความร้อน ใช้ทำผงขัดสี ทำไส้หลอดไฟให้เหนียว ใช้ทำเตาเผาที่มีอุณหภูมิสูงมาก ๆ ใช้ทำชิ้นส่วนของเครื่องบินเจท นอกจากในรูปส่วนประกอบออกไซด์แล้ว เซอร์โคเนียมในรูปสารประกอบอื่น ๆ ที่มีประโยชน์ เช่น แบไรท์ของเซอร์โคเนียม ใช้เป็นวัสดุทนไฟอย่างดีเยี่ยม ทนความร้อนได้ถึง 3400° C. เกลือบางชนิดของเซอร์โคเนียมใช้ในการตกตะกอนสีที่ใช้ในอุตสาหกรรมเสื้อผ้า สารประกอบฟอสเฟตและคาร์บอเนตของเซอร์โคเนียมใช้ทำยาต่าง ๆ ส่วนโลหะเซอร์โคเนียมนั้น มีคุณสมบัติที่ทนต่อการกัดกร่อนได้ดีเยี่ยม จึงนำมาใช้ในเตาปฏิกรณ์ปรมาณู ใช้ทำแท่งเชื้อเพลิง ใช้

ผสมกับยูเรเนียมเป็นเชื้อเพลิงนิวเคลียร์ในเตาเผาปฏิกรณ์ปรมาณู ใช้ทำอุปกรณ์ต่าง ๆ ในทางอุตสาหกรรม เช่น ทำอุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อน ทำอุปกรณ์เกี่ยวกับกรดเข้มข้น ใช้เป็นแกนถังวาล์วตัวสูบ ใบพัด เป็นต้น นอกจากนี้โลหะเซอร์โคเนียมผสมกับโลหะอื่น ๆ เช่น ผสมกราไฟท์ ใช้นำ rectifire tube ผสมกับทอง ใช้ทำหัวปากกาแทนแพลตินัม (Platinum) ใช้ในการผ่าตัด ใช้เป็นส่วนประกอบแทนบางส่วนของร่างกายที่ขาดหายไป เป็นต้น

วัตถุประสงค์ของการศึกษาทดลอง

1. เพื่อศึกษาขั้นตอนของกระบวนการหลอมแร่เซอร์คอนในประเทศไทยด้วยด่าง
2. ศึกษาตัวแปรที่เหมาะสมเพื่อใช้ผลิตสารประกอบเซอร์โคเนียมจากแร่เซอร์คอนในประเทศไทย

วัสดุการทดลองและเคมีภัณฑ์

1. เครื่องปฏิกรณ์ปรมาณูวิจัย 1 ปรับปรุงครั้งที่ 1 (ปปว-1/1) เดินเครื่องที่ 1000 KW.
2. เครื่องมือวัดกัมมันตภาพรังสีประกอบด้วย
   2.1 เครื่องแยกวัดพลังงานชนิดหลายช่อง (Multichannel pluse height analyzer ND62)
   2.2 หัววัดรังสีเจอร์มาเนียม-ลิเทียม (Ge/Li) model 7500 P Core diameter 12 มม. ยาว 43 มม. หนัก 37.9 กรัม
   2.3 หัววัดรังสีไฮเปอร์เพียวเจอร์มาเนียม (HpGe) Model Gl Po 6163 CFG-UF-DWR-30 เส้นผ่าศูนย์กลาง 6 มม. ลึก 5 มม. หน้าต่างเบอร์ริลเลียม 0.127 มม.
3. แร่มาตรฐานเซอร์คอนผลิตโดยบริษัท British Chem. Std.
4. ตัวอย่างแร่เซอร์คอนในประเทศไทยของ บริษัทสินแร่สาคร จำกัด
5. สารประกอบมาตรฐานเซอร์โคเนียมออกไซด์ (Merk 99.8%)
6. สารประกอบมาตรฐานฮาฟเนียมออกไซด์ (Merk 99.7%)
7. ด่างโซเดียมไฮดรอกไซด์
8. กรดไฮโดรคลอริค

1. การเตรียมตัวอย่าง

บดแร่เซอร์คอนแล้วคัดขนาดให้ได้ -325, -150, -80, -60 และ >60 เมช ตามลำดับ

นำแร่เซอร์คอนมาตรฐานและตัวอย่างแร่เซอร์คอนขนาดเม็ดแร่ -325 เมช มา 10 กรัม ใส่ภาชนะพลาสติกเส้นผ่าศูนย์กลาง 5 ซม. นำไปวัดรังสีเอกซ์เรย์โดยใช้ Pu 147/Al เป็นต้น กำเนิดรังสี ใช้หัววัด HpGe หาปริมาณเซอร์โคเนียมและฮาฟเนียมในแร่เซอร์คอนก่อนนำไปหลอมด้วยด่าง

2. ศึกษาอัตราส่วนของแร่เซอร์คอนต่อด่างและขนาดของเม็ดแร่ที่เหมาะสมต่อการหลอมแร่ด้วยด่าง

ชั่งน้ำหนักแร่เซอร์คอน ขนาดเม็ดแร่ -325, -150, -80, -60 และ >60 เมช ใส่เบ้าเหล็กขนาด 50 มล. เบ้าละ 2 กรัม เติมด่างโซเดียมไฮดรอกไซด์ 2, 2.2, 3, 4, 8 และ 12 กรัม ตามลำดับ ในเบ้าเหล็ก ผสมด่างและแร่ให้เข้ากันดี นำไปหลอมในเตาเผาที่อุณหภูมิ 300° C. นาน 60 นาที และที่อุณหภูมิ 700° C. นาน 60 นาที ล้างส่วนที่หลอมแล้วจากเบ้าด้วยน้ำร้อน กรองเอาส่วนที่ไม่ละลายน้ำออกมาละลายด้วยกรดไฮโดรคลอริคเข้มข้น 25 มล. นำไปอุ่นให้ร้อน กรองแยกเอาส่วนที่ไม่ละลายออก นำไปชั่งน้ำหนัก

3. ศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการหลอมแร่ด้วยด่าง

นำแร่เซอร์คอนขนาด >60 เมช ปริมาณ 2 กรัม ใส่เบ้าเหล็กขนาด 50 มล. เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ใส่เบ้าเหล็กที่มีตัวอย่างแร่เซอร์คอนเหล่านั้น ผสมแร่และด่างให้เข้ากันดี นำไปหลอมในเตาเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ ดังต่อไปนี้ 300° C, 450° C, 550° C, 600° C, 650° C และ 700° C ตามลำดับ ดำเนินการทดลองเช่นข้อ 2

4. ศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการหลอมแร่เซอร์คอนด้วยด่าง

4.1 เวลาระหว่างเกิดปฏิกิริยา (Reaction time)

ชั่งแร่เซอร์คอนขนาด >60 เมช ใส่เบ้าเหล็กขนาด 50 มล. เบ้าละ 2 กรัม เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ ลงไปเบ้าละ 3 กรัม นำไปหลอมในเตาเผา กำหนดให้อุณหภูมิเพิ่มจากจุดเริ่มต้นถึง 550° C ในช่วงเวลา 30, 60, 90, 120 และ 150 นาที ตามลำดับ

4.2 เวลาหลังเกิดปฏิกิริยา (Post heating time)

ชั่งน้ำหนักแร่เซอร์คอนขนาด >60 เมช ใส่เบ้าเหล็กขนาดเดียวกับ 4.1 เบ้าละ 2 กรัม ใส่ด่างโซเดียมไฮดรอกไซด์ลงไปเบ้าละ 3 กรัม เช่นกัน นำไปหลอมที่อุณหภูมิ 300° C นาน 60 นาที เพิ่มอุณหภูมิเป็น 550° C นาน 45 และ 60 นาที ตามลำดับ

5. ศึกษามวลสมดุลของการหลอมแร่เซอร์คอนด้วยด่าง

ชั่งน้ำหนักแร่เซอร์คอนขนาด >60 เมช ใส่เบ้าเหล็กเบ้าละ 2 กรัม ใส่ด่างโซเดียม-ไฮดรอกไซด์ 3 กรัม นำไปเผาที่อุณหภูมิ300° C นาน 30 นาที และเพิ่มอุณหภูมิเป็น 550° C นาน 45 นาที ดำเนินการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 2 จากนั้นนำสารละลายเซอร์โคนิลคลอไรด์ที่ได้มาตกผลึก กรองแยกผลึกออก แล้วนำไปตกตะกอนเซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์ เผาตะกอนเซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิ 900° C นาน 60 นาที จะได้ตะกอนสีขาวของเซอร์โคเนีย (ZrO_2)

ผลการศึกษาวิจัย

ดังแสดงไว้ในตารางและรูปที่แนบมา

สรุปและวิจารณ์

จากการศึกษาการหลอมแร่เซอร์คอนในประเทศไทยด้วยด่างโซเดียมไฮดรอกไซด์นั้น พบว่าวิธีนี้เป็นวิธีหนึ่งที่น่าสนใจ ใช้ด่างปริมาณไม่มาก อุปกรณ์ที่ใช้หาง่าย ราคาไม่แพง และเนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมไม่สูงมาก จึงอาจใช้อุปกรณ์อื่น ๆ เช่น เตาถ่าน หรือเตาแก๊ส แทนเตาเผาไฟฟ้าได้ ผลผลิตที่ได้สามารถนำไปใช้เตรียมสารประกอบเซอร์โคเนียมรูปแบบต่าง ๆ ได้ แผนภูมิการหลอมแร่ดังในรูปที่แนบมา จากการตรวจวัดปริมาณเซอร์โคเนียมและฮาฟเนียม โดยวิธีเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนต์ พบว่ามีปริมาณเซอรโคเนียมออกไซด์ 65.57 $\pm$ 0.18 % และมีฮาฟเนียมออกไซด์ 1.43% เมื่อนำมาหลอมด้วยด่างโซเดียมไฮดรอกไซด์ ในอัตราส่วนของแร่ต่อด่างต่าง ๆ กัน โดยใช้แร่ที่มีความหยาบละเอียดต่างกัน พบว่า ขนาดเม็ดแร่ไม่มีผลต่อการหลอมแร่โดยวิธีนี้ และอัตราส่วนของแร่ต่อด่างที่เหมาะสม คือ 2:3 อุณหภูมิที่เหมาะสมคือ 550° C ใช้เวลาหลังการเกิดปฏิกิริยา 45 นาที จะสามารถหลอมแร่เซอร์คอน 98.23% และพบว่า เซอร์โคเนียที่ได้มีความบริสุทธิ์ 92.14 $\pm$ 1.68 % มีฮาฟเนียมออกไซด์ 2.53 $\pm$ 0.30% และโครงสร้างผลึกของเซอร์โคเนียอยู่ในรูป โมโนคลินิค และเตตราโกนาล โดยได้ทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคเอกซ์เรย์ดิฟแฟคชัน

บรรณานุกรม

1. ประพิศ สัมปัตตะวนิช "บัณฑรวัตถุธาตุ:เพทาย" ข่าวสารการธรณี 18(17) : 65-67 กรกฎาคม 2516.
2. โพยม อรัณยานนท์ "วัตถุดิบนิวเคลียร์-เซอร์โคเนียม" วิทยาศาสตร์ 18(2) : 93-98 กุมภาพันธ์ 2516.
3. กรมทรัพยากรธรณี "แร่เพทาย" กรุงเทพฯ กระทรวงทรัพยากรธรณี 2517
4. ประสิทธิ์ สุวรรณประทีป "แร่อุตสาหกรรม" ข่าวสารการธรณี 24(5) : 28-29 พฤษภาคม 2522
5. Miller, G.L. "Zircoium" New York, Academic Fress,Inc. 1954
6. เคชาเภา ชุดินารา "ประโยชน์ของเซอร์โคเนียมและฮาฟเนียม" อุตสาหกรรมสาร 28(4) : 26-38. เมษายน 2518
7. Shelton, S.M. Dilling. E.D. and Mcclain, J.M. "Zirconium Metal Product" Rep. Invest. U.S. Bur, Min. No.533 August 1955.
8. Sarawanee Chitrakorn. "A Study on the Extration of Zirconium from Zircon in Thailand" Department of Chemistry. faculty of Science. Chulalongkorn University; 1979
9. Beyer. G.H. Spink, D.R. and other "Caustic Treatment of Zircon Sand" IOWA. st, Coll. Rep. No. ISC 137 (Revised). August 1954
10. Gibert. H.L.Merrison. C.O. and other. "Caustic Soda Fusion of Zirconium Ores" Rep. Invest. U.S. Bun: No. 5091 December 1954.

ตารางที่ 5 แสดงมวลสมดุลของกระบวนการหลอมแร่เซอร์ด้วยด่างโซเดียมไฮดรอกไซด์

ก่อนการหลอม

		หมายเลข		
		1	2	3
น้ำหนักแร่	(กรัม)	2.02633	2.03326	2.03991
น้ำหนักด่าง	(กรัม)	3.02205	3.00612	3.00909
อัตราส่วนแร่ต่อด่าง	(กรัม/กรัม)	1:1.49	1:1.48	1:1.48

หลังการหลอม

	หมายเลข					
	1		2		3	
	(กรัม)	(%)	(กรัม)	(%)	(กรัม	(%)
ปริมาณเซอร์โคเนียมออกไซด์ในแร่เซอร์คอน	1.34714	66.47	1.36038	66.48	0.040587	66.49
ปริมาณเซอร์คอนที่ไม่หลอมกับด่าง	0.03239	1.60	0.03001	1.48	0.02179	1.07
ปริมาณเซอร์โคเนียมออกไซด์จากแร่ที่ไม่ทำปฏิกิริยา	0.021315	1.05	0.019884	0.99	0.01442	0.72
ปริมาณแร่เซอร์คอนที่ทำปฏิกิริยากับด่าง	1.99394	98.40	2.00325	98.52	2.01812	98.93
ปริมาณเซอร์โคเนียมออกไซด์ในแร่ที่ทำปฏิกิริยา	1.31972	65.12	1.32592	65.20	1.32159	65.48
ปริมาณเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ได้ทั้งหมด	1.34116	66.18	1.34579	66.19	1.34404	66.20
ค่าเบี่ยงเบน		0.44		0.44		0.45

ตารางที่ 6 แสดงผลการวิเคราะห์เซอร์โคเนียมและฮาฟเนียมออกไซด์ในเซอร์โคเนีย ที่ได้จากกระบวนการหลอมแร่เซอร์คอนด้วยด่าง

การทดลอง	ปริมาณของธาตุที่วิเคราะห์ (%)	
	ZrO_2	HfO_2
1	91.04	2.95
2	94.23	2.04
3	91.41	2.57
4	90.40	2.42
5	95.31	2.08
6	92.71	-
7	90.59	-
8	99.67	-
9	93.91	-
ค่าเฉลี่ย	92.14±1.86	2.53±0.30

ตารางที่ 7 คุณลักษณะของแร่เซอร์คอนในทางการค้า
(Chemical Composition of Commercial Zircon)

	เปอร์เซนต์	
	India, Keraia	Australia
เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2)	66.34	66.9
ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2)	0.26	0.12
เฟอร์ริกออกไซด์ (Fe_2O_3)	0.11	0.04
อะลูมินา (Al_2O_3)	0.9	0.43
แคลเซียมออกไซด์ (CaO)	0.14	เล็กน้อย
แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO)	0.22	0.03
ฟอสฟอรัสเพนตอกไซด์ (P_2O_5)	0.13	0.007
ซิลิกา (SiO_2)	30.0	32.6
ออกไซด์ของโลหะจำพวกหายาก (Rare earth oxide)	เล็กน้อย	เล็กน้อย

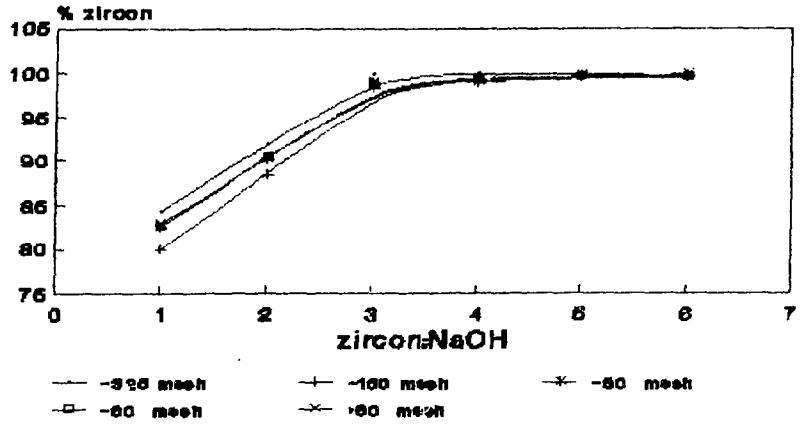


Fig. 1 Relation of zircon and NaOH

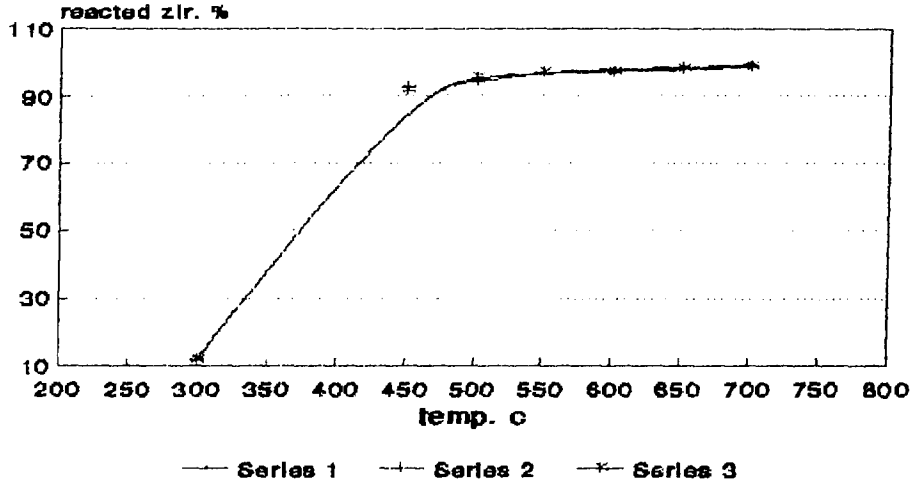


Fig. 2 Relation of reacted zircon and temperature

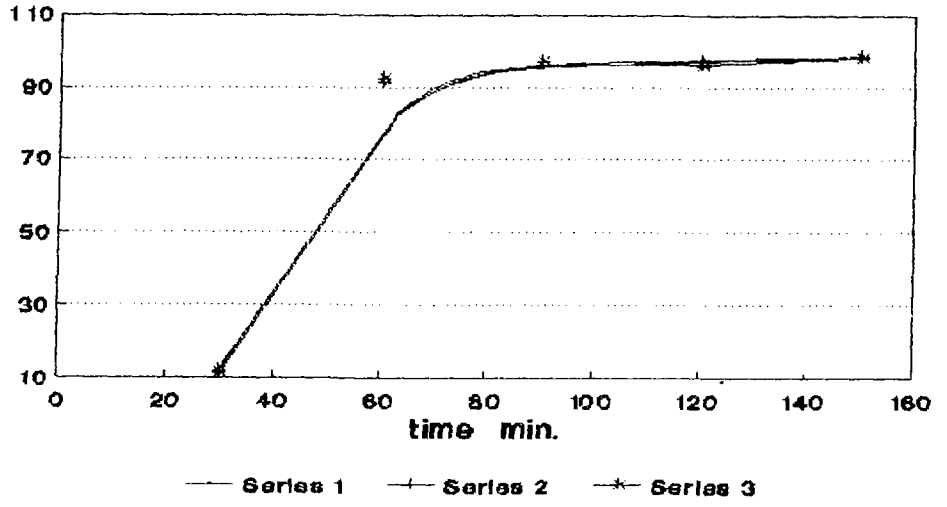


Fig. 3 Relation of zircon and reaction time

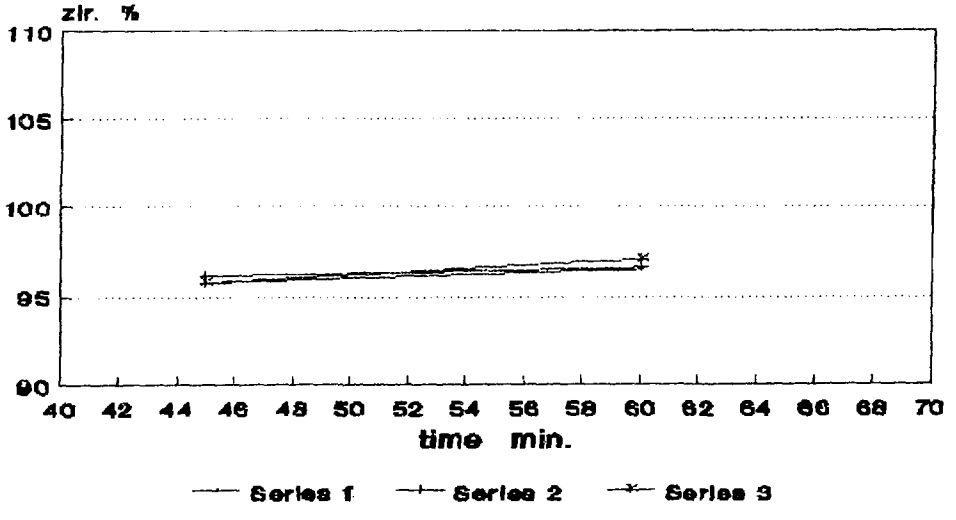
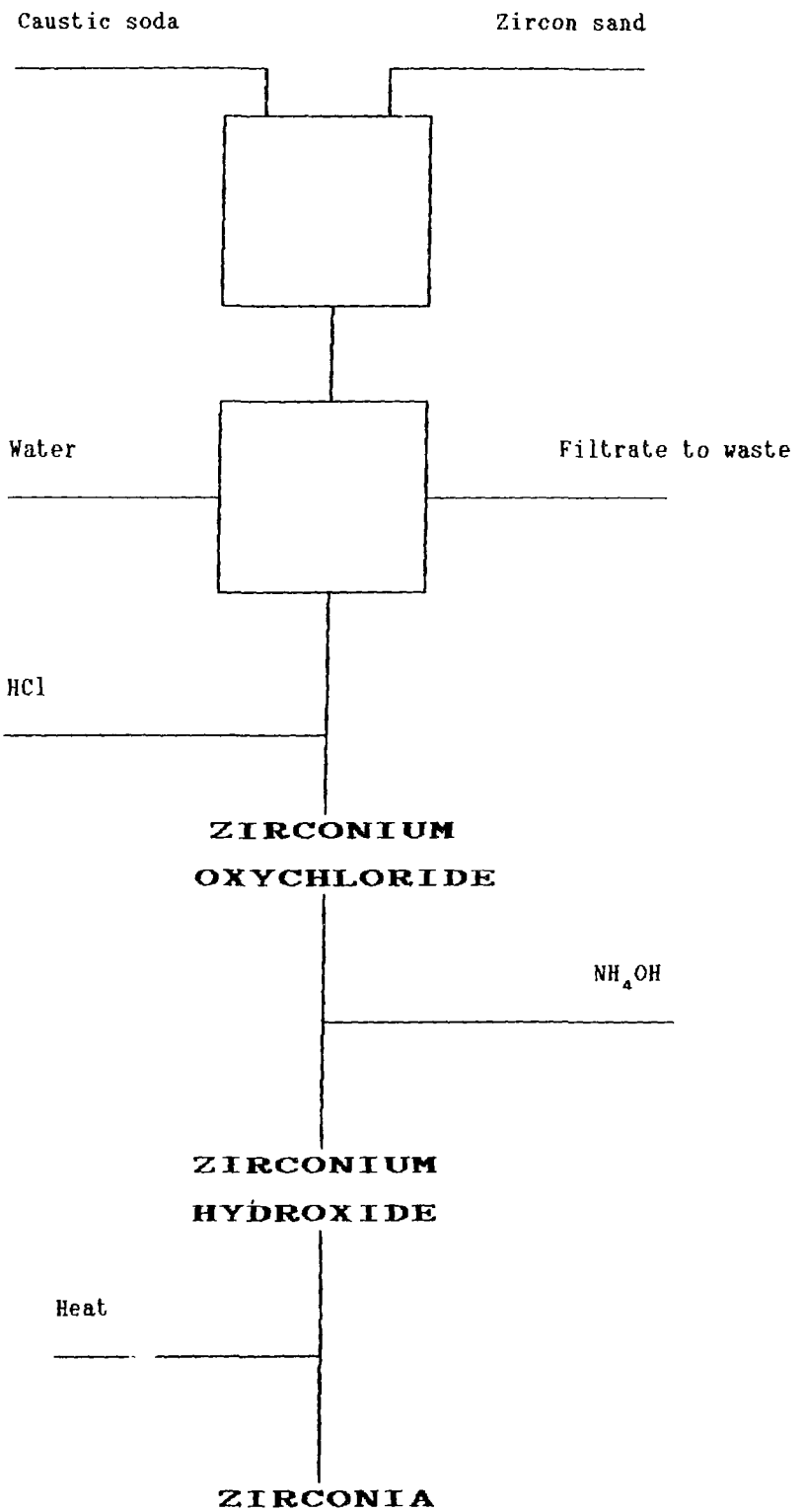
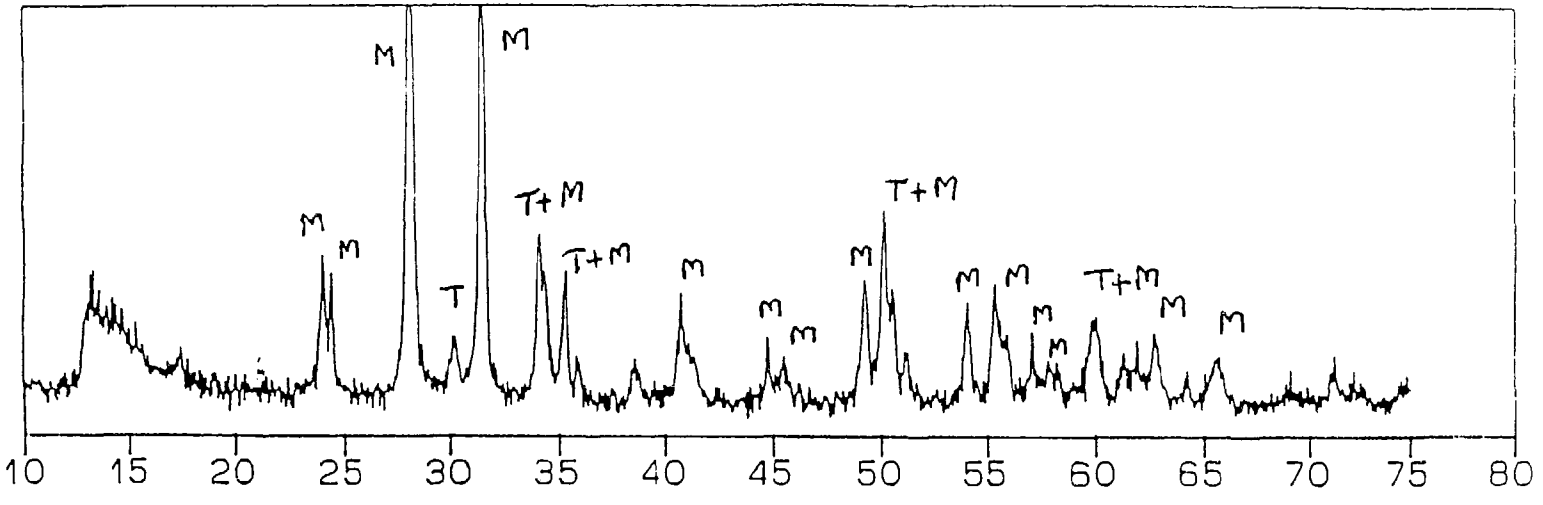


Fig. 4 Relation of zircon and post heating time



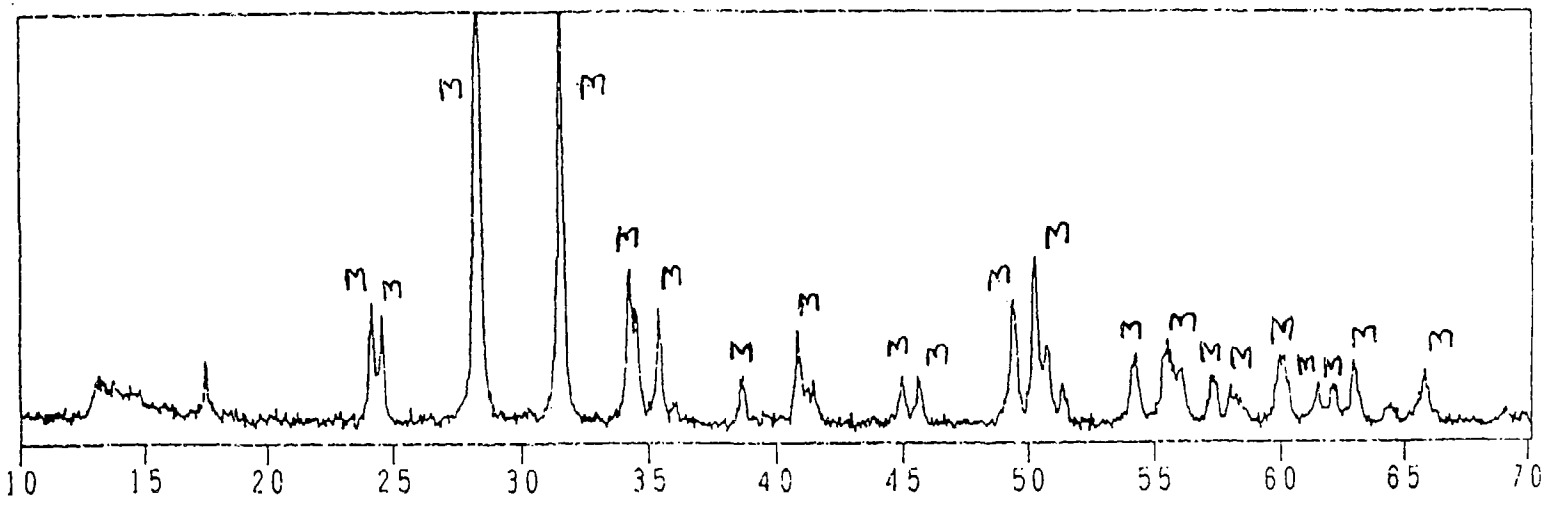
รูปที่ 5 แสดงแผนภูมิการหลอมแร่เซอร์คอนด้วยด่าง



รูปที่ 7 แสดงสเปคตรัมของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ได้จากการทดลองนี้ โดยวิธี XRD

M = monoclinic form

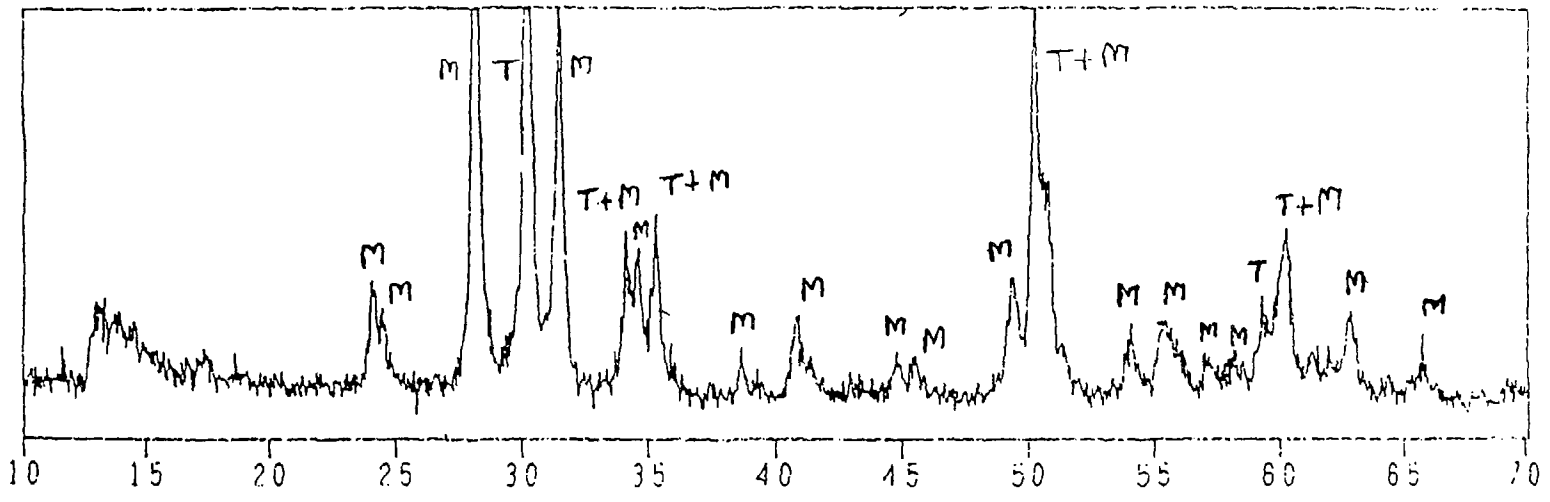
T = Tetragonal from



รูปที่ 8 แสดงสเปคตรัมของเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ได้จากการทดลองนี้ โดยวิธี XRD

M = monoclinic form

T = Tetragonal from



รูปที่ 6 แสดงสเปคตรัมของสารประกอบมาตรฐานเซอร์โคเนียมออกไซด์ โดยวิธี XRD

M = monoclinic form

T = Tetragonal from