

การศึกษาการแลกเปลี่ยนไอออนของเซอร์โคเนียม  
นิตยา ศุภฤทธิ  
สำนักงานพลังงานปรมาณูเพื่อสันติ

### บทคัดย่อ

ผลงานนี้เป็นการศึกษาการแลกเปลี่ยนไอออนของเซอร์โคเนียมในลักษณะ batch test เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมของการดูดซับ และการชะล้างเซอร์โคเนียม โดยใช้เรซินชนิด strongly acidic cation exchanger (Dowex 50 W-x8, H<sup>+</sup>) รายละเอียดที่ศึกษา ได้แก่ อิทธิพลของความเป็นกรด-ด่างของสารละลายเซอร์โคเนียม ปริมาณของซิลฟอกซินที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเชิงซ้อนกับเซอร์โคเนียม ที่มีต่อการดูดซับของเซอร์โคเนียมโดยเรซิน ความเข้มข้นของกรดซัลฟูริก ที่มีต่อการชะล้างเซอร์โคเนียมพบว่า เรซินจะดูดซับเซอร์โคเนียมได้ดีเมื่อสารละลายมีความเป็นกรดที่ พี-เอช 4.6 การดูดซับของเซอร์โคเนียมบนเรซินจะลดลงเมื่อปริมาณซิลฟอกซินเพิ่มขึ้น และการชะล้างเซอร์โคเนียมจะถูกชะล้างได้สูงสุด เมื่อใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้น 1 นอร์มัล

### **Ion-exchange Test for Zirconium**

Nitaya Suparith

Office of Atomic Energy for Peace

### ABSTRACT

A study has been made to find the optimum batch absorption and elution Zirconium with a strongly acidic cation exchanger (Dowex 50W-x8, H<sup>+</sup> form). The interested parameters that may affect the adsorption of Zirconium are pH of the Zirconium solution, the amounts of 8 hydroxy quinoline-5-sulfonic acid (sulfoxin) being used as chelating agent. The effect of sulfuric acid concentration on the elution of Zirconium was also studied. It was found that Zirconium adsorbs well at pH 4.6, the excess of sulfoxin lower the adsorption efficiency and 1 N sulfuric acid offer the best elution.

## 1. คำนำ

ประเทศไทยเป็นประเทศหนึ่งที่มีทรัพยากรธรรมชาติ แร่ธาตุต่าง ๆ มากมาย เช่น แร่เซอร์คอน (zircon, [(Zr, Hf) SiO<sub>2</sub>]) และแร่แบดเดิลีไซด์ (baddeleyite, (Zr, Hf) O<sub>2</sub>) ซึ่งมีธาตุเซอร์โคเนียมอยู่ในปริมาณสูง การพัฒนากระบวนการผลิตเซอร์โคเนียมที่บริสุทธิ์จากวัตถุดิบที่มีอยู่แล้วนี้เป็นอุตสาหกรรม จะเป็นแนวทางช่วยให้เศรษฐกิจของประเทศไทยดีขึ้น ในอุตสาหกรรมมักผลิตเซอร์โคเนียมบริสุทธิ์จากแร่ด้วยวิธีการสกัดด้วยสารละลาย (solvent extraction) เป็นส่วนใหญ่ แต่วิธีการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-exchange) นี้เป็นวิธีที่เตรียมได้ง่ายในห้องทดลอง เพื่อ recovery หรือแยกเซอร์โคเนียม แอสฟเนียม จากสารละลายที่มีความเข้มข้นต่ำ ๆ ได้

ในขั้นต้นจะทำการศึกษาเฉพาะเซอร์โคเนียมในลักษณะ batch test เพื่อหาเงื่อนไขของการดูดซับ และการชะล้างเซอร์โคเนียมที่เหมาะสม จากการศึกษาการแยกเซอร์โคเนียมจากแอสฟเนียมของ B. Bonefeld และ F. Umland<sup>1</sup> โดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนนั้น พบว่า ให้เซอร์โคเนียมและแอสฟเนียมทำปฏิกิริยาเชิงซ้อนกับซัลฟอกซิน (8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid หรือ sulfoxin) และปรับความเป็นกรด-ด่าง (pH) ด้วยอะซิเตต บัฟเฟอร์ (acetate buffer) ก่อนที่นำไปผ่านเรซิน (Dowex 50W-X8) ดังนั้น จึงใช้แนวทางนี้ในการศึกษากับเซอร์โคเนียม

ประโยชน์ของเซอร์โคเนียมมีมากมาย เช่น สารประกอบเซอร์โคเนียม ใช้เป็นส่วนผสมในการทำอุปกรณ์ทนความร้อนสูง เช่น เตาเผา โลหะเซอร์โคเนียมใช้ทำอุปกรณ์ทนทานต่อการกัดกร่อนสำหรับโรงงานเคมี เซอร์โคเนียม ออกไซด์ มีความแข็งมาก จึงใช้เป็นเครื่องมือในการตัดทำความสะอาดแก้วต่าง ๆ เซอร์โคเนียม ซัลเฟต ใช้ในโรงงานฟอกหนังสัตว์ และเซอร์โคเนียม เตตระคลอไรด์ ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ในปฏิกิริยา ฟรีเดล-คราฟท์ (Friedel-Crafts reactions)<sup>2</sup> เป็นต้น

## 2. วัตถุประสงค์ และวิธีการ

### 2.1 วัตถุประสงค์

สารละลายเซอร์โคเนียมที่ใช้ศึกษา เตรียมจากเซอร์โคเนียม คลอไรด์ (ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O) ให้มีความเข้มข้นของเซอร์โคเนียมประมาณ 1 มก. ต่อ มล.

สารละลายซัลฟอกซิน เข้มข้นประมาณ 0.2%

สารละลายบัฟเฟอร์ เป็นอะซิเตต บัฟเฟอร์ เข้มข้น 1 โมลาร์ และ ซี-เฮกซ์ มีค่า 4.8

เรซินที่ใช้คือ Dowex 50W-X8 (H<sup>+</sup>) ซึ่งเป็น strongly acidic cation exchanger มีขนาด 100-200 เมช (mesh)

กรดซัลฟูริกที่มีความเข้มข้นในช่วง 0.25 ถึง 3.0 แอร์มีด

อะเซนาโซ ทรี (Arsenazo III), กรดเกลือ, เจลาติน (gelatine)

อุปกรณ์ต่าง ๆ ก็มี เครื่องกวนแม่เหล็กไฟฟ้า (Magnetic stirrer), เตาไฟฟ้า (Hot plate), เครื่องสเปกโตรโฟโตเมตรี ชื่อ Milton รุ่น Spectronic 1001 plus, เครื่องมือวิเคราะห์แบบพลาสมาอาร์คโทม (icp-AES) ชื่อ Perkin-Elmer รุ่น plasma 1000 วัตูมเมตริก ฟลาส (Volumetric flask), กรวยกรอง (Funnel) และบีคเกอร์ (Beaker)

## 2.2 วิธีการ

การทดลองการแลกเปลี่ยนไอออนแบบ batch test นี้ ทำโดยนำสารละลายเซอร์โคเนียมผสมกับเรซิน กวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กไฟฟ้า เป็นเวลา 24 ชม. กรองสารละลายนำมาวิเคราะห์หาปริมาณเซอร์โคเนียมด้วยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตรีด้วยสารประกอบเชิงซ้อนกับ Arsenazo III<sup>(2)</sup> และวิธี icp-AES

### 2.2.1 อิทธิพลของความเป็นกรด-ด่างของสารละลายต่อการดูดซับเซอร์โคเนียม

นำสารละลายเซอร์โคเนียม 10 มล. มา 6 ส่วน แต่ละส่วนผสมกับซิลฟอกซิน 30 มล. และอะซิเตด บัฟเฟอร์ ในปริมาตร 10, 30, 40, 80, 100 และ 140 มล. ตามลำดับ วัดค่าความเป็นกรด-ด่าง ของสารละลายนี้ แล้วนำไปกวนกับเรซินหนักประมาณ 1.2 กรัม กรองสารละลายมาวัดค่าความเป็นกรด-ด่าง อีกครั้ง และทำการวิเคราะห์ปริมาณเซอร์โคเนียมในสารละลายโดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตรี

### 2.2.2 อิทธิพลของปริมาณซิลฟอกซินต่อการดูดซับเซอร์โคเนียม

นำสารละลายเซอร์โคเนียม 5 มล. มา 6 ส่วน แต่ละส่วนปรับความเป็นกรด-ด่าง (pH) ด้วยอะซิเตด บัฟเฟอร์ 45 มล. เติมซิลฟอกซินในปริมาตร 2, 5, 10, 20, 30, 40 มล. และไม่เติมซิลฟอกซินอีก 1 ส่วน แต่ละส่วนกวนกับเรซินที่ผ่านบัฟเฟอร์แล้วหนักประมาณ 2 กรัม กรองสารละลายแล้วนำไปวิเคราะห์หาปริมาณเซอร์โคเนียมโดยวิธี icp-AES

### 2.2.3 อิทธิพลของความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกที่ใช้ชะล้างเซอร์โคเนียม

ล้างเรซินด้วยอะซิเตด บัฟเฟอร์ จนกระทั่งวัดค่าพี-เอชของน้ำล้างได้ค่าใกล้เคียงกับบัฟเฟอร์ กรองเรซินทิ้งไว้ให้แห้ง

#### เมื่อไม่เติมซิลฟอกซิน

นำสารละลายเซอร์โคเนียมมา 5 มล. เติมอะซิเตด บัฟเฟอร์ 45 มล. กวนกับเรซินที่เตรียมไว้ ซึ่งผ่านบัฟเฟอร์แล้ว ประมาณ 15 กรัม กรองเรซินเก็บไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง ส่วนสารละลาย (filtrate) ซึ่งทราบปริมาตรแน่นอนนำไปวิเคราะห์หาปริมาณเซอร์โคเนียม ซึ่งเรซินที่เก็บไว้ทาน้ำหนักที่แน่นอน แล้วแบ่งมา 5 ส่วน ๆ ละประมาณ 2 กรัม แต่ละส่วนทำการชะล้างโดยกวนกับกรดซัลฟูริกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ คือ 0.25, 0.50, 1.0, 2.0 และ 3.0 นอร์มัล อย่างละ 25 มล. กรอง แล้วนำสารละลายชะล้างมาวิเคราะห์หาปริมาณเซอร์โคเนียม

### เมื่อเติมซัลฟอกซิน

สารละลายเซอร์โคเนียม 5 มล. ผสมกับอะซิเตต บัฟเฟอร์ 45 มล. แล้วจึงเติมซัลฟอกซิน 10 มล. กวนกับเรซินที่ผ่านบัฟเฟอร์แล้ว ทำการทดลองเช่นเดียวกับที่ไม่เติมซัลฟอกซิน ในขั้นตอนต่าง ๆ ใช้น้ำกลั่นและกรดซัลฟูริกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ อย่างละ 25 มล. แล้วทดลองเช่นเดียวกับที่ไม่เติมซัลฟอกซิน

### 2.3 วิธีวิเคราะห์

#### วิธีสเปกโตรโฟโตเมตรี ด้วยสารประกอบเชิงซ้อนกับ Arsenazo III<sup>(a)</sup>

การเตรียมสารละลายมาตรฐานเซอร์โคเนียม :

เตรียมจากเซอร์โคเนียม คลอไรด์ ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) ให้มีความเข้มข้น 6 ppm Zr ปิเปตมา 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 มล. ลงในขวด 25 มล. จะมีเซอร์โคเนียมเป็น 3, 6, 9, 12 ไมโครกรัม ตามลำดับ เติมกรดเกลือเข้มข้น 18.5 มล. 1% เจลาติน 1 มล. และ 0.1% อะเซนาไรโซทรี 1 มล. ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นเป็น 25 มล. เสร็จแล้วนำไปวัดการดูดกลืนแสง (ABS) ที่ความยาวคลื่น 665 นาโนเมตร ค่า ABS นำไปเขียนกราฟมาตรฐาน (Calibration Curve)

การเตรียมตัวอย่าง :

ปิเปต สารละลายตัวอย่างมาโดยตรง 0.1 ถึง 0.5 มล. หรือมีการเจือจางก่อน 10-100 เท่า แล้วจึงปิเปตลงในขวด 25 มล. เตรียมเช่นเดียวกับสารละลายมาตรฐาน วัดค่า ABS นำไปเทียบหาความเข้มข้นจากกราฟมาตรฐาน

#### วิธีวิเคราะห์แบบพลาสมา-อาร์คทอช (icp-AES)

เตรียมสารละลายมาตรฐานเซอร์โคเนียมให้อยู่ในช่วง 1 ถึง 10 ไมโครกรัม ต่อมิลลิลิตร (ppm) แล้วนำไปวัดค่าความเข้มแสงที่ปล่อยพลังงานออกมา (emission) ซึ่งจะขึ้นกับความเข้มข้นของเซอร์โคเนียมที่มีอยู่ในสารละลาย ด้วยเครื่องวิเคราะห์แบบพลาสมาอาร์คทอช (icp-AES) ที่พลังงาน 343 นาโนเมตร

สารละลายตัวอย่างถูกฉีดเข้าเครื่อง icp-AES โดยตรง วัดค่า emission แล้วนำไปเทียบกับกราฟมาตรฐาน หาความเข้มข้นของเซอร์โคเนียมในสารละลายตัวอย่างได้

โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เจือจาง จะมีตะกอนเกิดขึ้น หรือปรับด้วยด่างอ่อน โซเดียม อะซิเตต (NaCOOCH<sub>3</sub>) ไม่เกิดตะกอน แต่สารละลายหลังทำปฏิกิริยาจะมี pH เปลี่ยนแปลงไปมาก ดังนั้น การทดลองจึงปรับ pH ของสารละลายด้วยโซเดียม อะซิเตต บัฟเฟอร์

ปริมาณซัลฟอกซินที่เติมลงไป เพื่อไปทำปฏิกิริยาเชิงซ้อนกับเซอร์โคเนียมนั้น ทำให้การดูดซับของเซอร์โคเนียมบนเรซินได้น้อยกว่า กรณีไม่มีการเติมซัลฟอกซินและความสามารถในการดูดซับจะลดลงไปเรื่อย ๆ เมื่อมีปริมาณซัลฟอกซินเพิ่มขึ้น แสดงว่า เซอร์โคเนียม-อะซิเตต สามารถดูดซับได้ดีกว่าในรูปของเซอร์โคเนียม-ซัลฟอกซิน และซัลฟอกซินไปแทนที่ Na<sup>+</sup> ได้ดีกว่า สารประกอบเชิงซ้อน เซอร์โคเนียม-ซัลฟอกซิน อย่างไรก็ตาม การชะล้างเซอร์โคเนียมในรูปของเซอร์โคเนียม-ซัลฟอกซิน ด้วยกรดซัลฟูริก จะดีกว่า ในรูปของเซอร์โคเนียม-อะซิเตต และไม่ว่าจะอยู่ในรูปใด กรดซัลฟูริกเข้มข้น 1 นอร์มัล สามารถชะล้างได้ดีที่สุด การทดลองนี้มีประโยชน์ในแง่ของการแยกธาตุเซอร์โคเนียมออกจากธาตุอื่น ๆ ที่ผสมอยู่ได้ เพราะธาตุบางตัว อาจชะล้างด้วยกรดซัลฟูริกที่มีความเข้มข้นต่างกัน การทดลองต่อไปจะศึกษาเกี่ยวกับแอสฟเนียม ซึ่งมีคุณสมบัติทางเคมีคล้ายคลึงกับเซอร์โคเนียมมากและจะทดลองในลักษณะ column test ต่อไป

Table 3.2 Effect of 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid (Sulfoxin) to Zr-adsorption

Zr in initial solution = 5 mg

Amounts of 0.2% Sulfoxin		% Zr-absorption	Zr-absorption (µg-Zr/g-Resin)
ml	mg		
0	0	47.0	1.17
2	4	42.8	1.07
5	10	34.0	0.85
10	20	32.8	0.82
20	40	30.0	0.75
30	60	28.0	0.70
40	80	26.2	0.65

เอกสารอ้างอิง

- (1) B. Bonefeld and F. Umland "Trennung von Zirkonium- und Hafnium-Komplexen an Ionenaustauschern", Fresenius Z Anal Chem (1965) 322:495-498, Springer-Verlag.
- (2) Benedict, M., Pigford, T.H., and Levi, H.W. Nuclear Chemical Engineering, 2d ed., pp. 316-350, McGraw-Hill Book Company, New York, 1981.
- (3) S.B. Savvin, "Analytical use of Arsenazo III Determination of Thorium, Zirconium, Uranium and Rare earth Elements", Talanta (1961) 8:673-685, Pergamon Press Ltd.

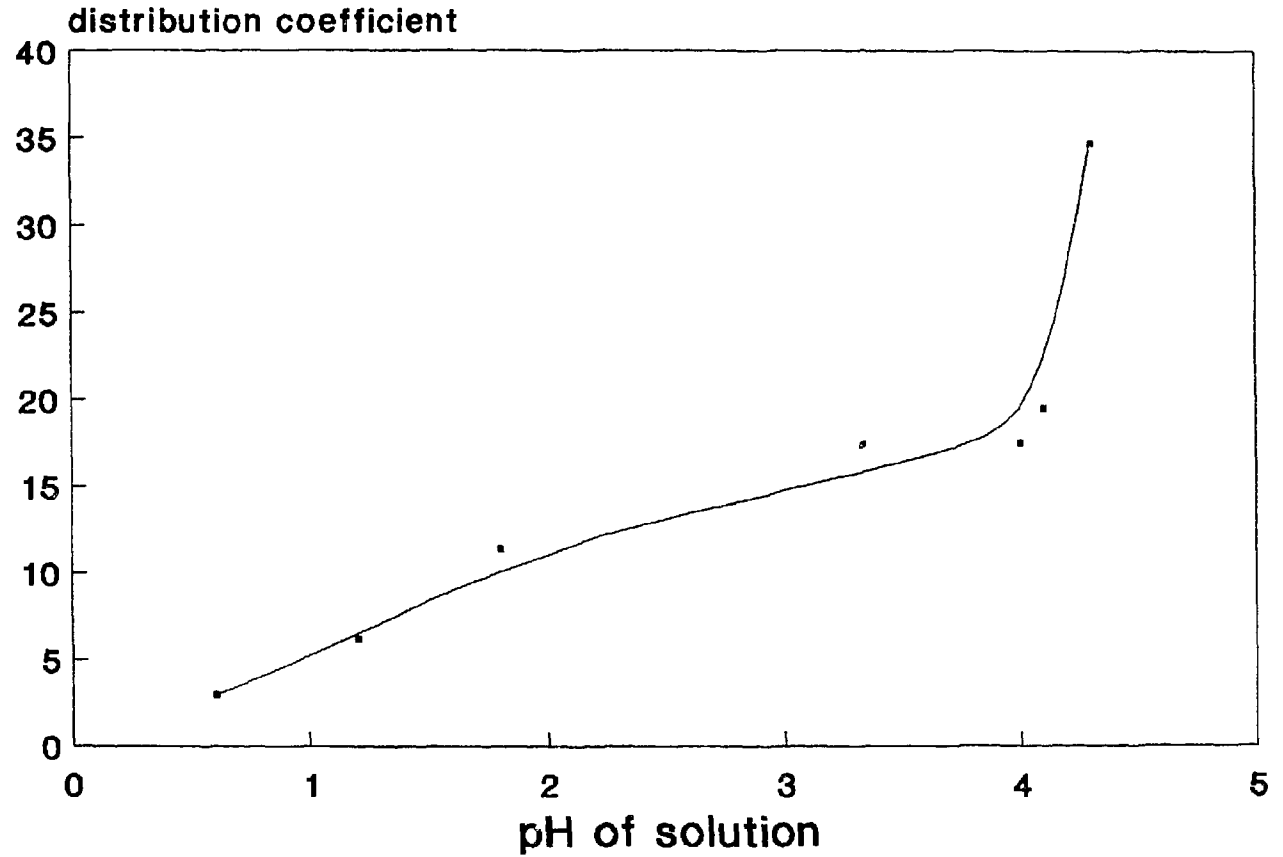


Fig. 3.1 Effect of pH of Solution to Zr-Adsorption

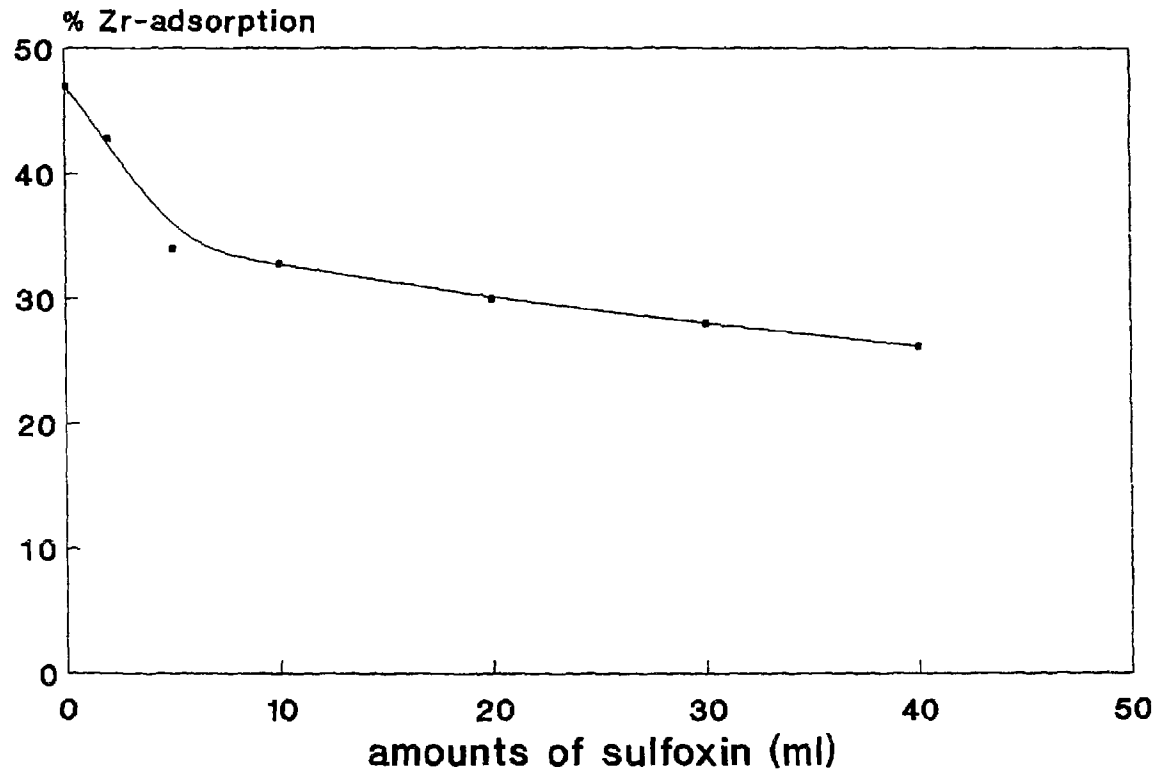


Fig. 3.2 Effect of Amouts of Sulfoxin to Zr-Adsorption



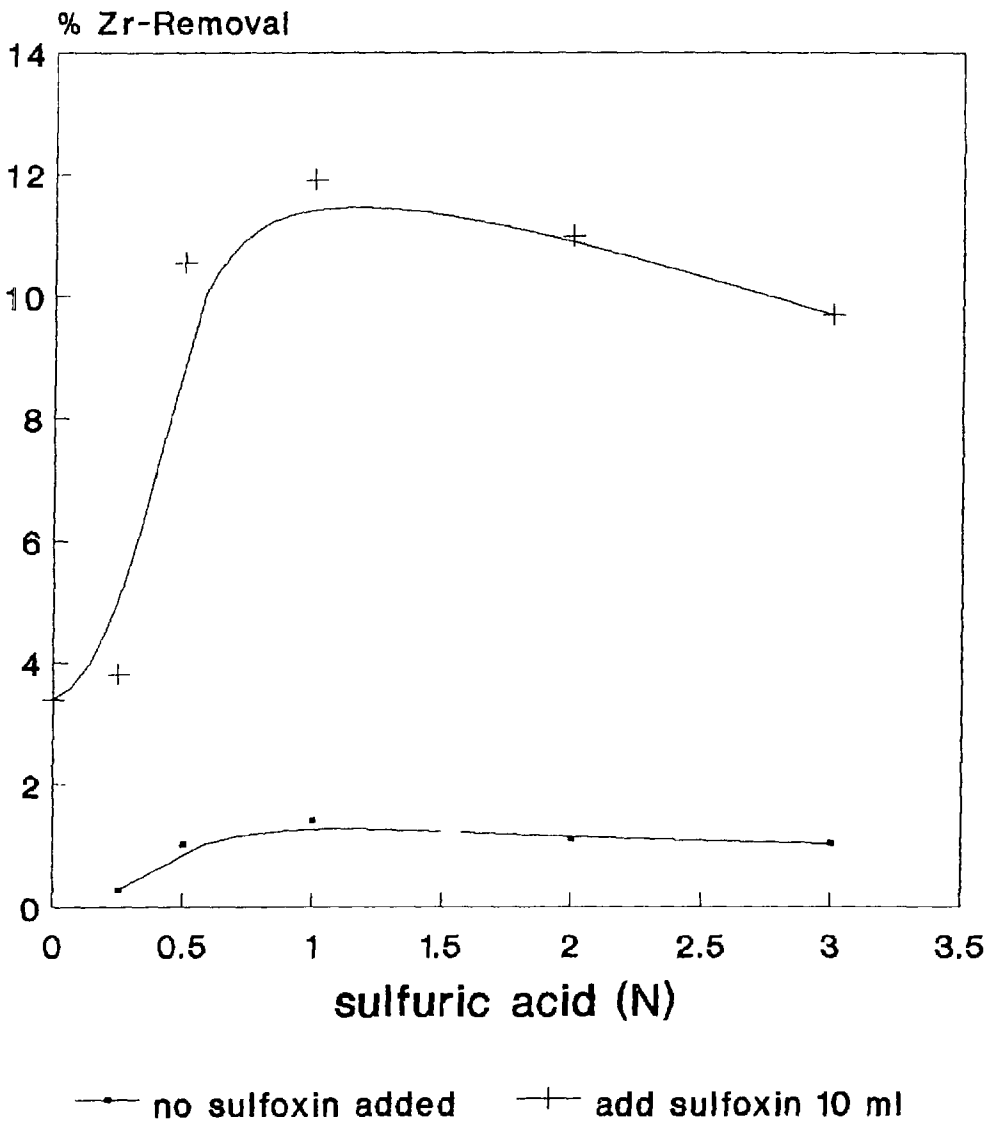


Fig. 3.3 Effect of Acid Concentration for Zr Removal