

ผลของความเข้มข้นของไตรบิวทิลฟอสเฟตในน้ำมันก๊าดต่อค่าคงที่สมดุลการสกัดไอออนธาตุหายาก



นางสาวกัลยา ช่างเครื่อง

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี


คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2549

ISBN 974-14-3408-1

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECT OF TRIBUTYL PHOSPHATE CONCENTRATION IN KEROSENE ON EXTRACTION
EQUILIBRIUM CONSTANTS OF RARE-EARTH IONS



Miss Kalaya Changkrueng

สภามหาวิทยาลัยวิศวกรรมศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

Faculty of Engineering
Chulalongkorn University

Academic year 2006

ISBN 974-14-3408-1

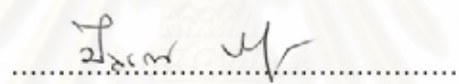
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์ ผลของความเข้มข้นของไตรบิวทิลฟอสเฟตในน้ำมันก๊าดต่อค่าคงที่
สมดุลการสกัดอิมัลชันธาตุหายาก
โดย นางสาว กัลยา ช่างเครื่อง
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร.เดชา ฉัตรศิริเวช

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต



..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. ดิเรก ลาวัณย์ศิริ)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


..... ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม)


..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(รองศาสตราจารย์ ดร.เดชา ฉัตรศิริเวช)


..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์)


..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สิริรุ่ง ปรีชานนท์)

กัลยา ช่างเครื่อง : ผลของความเข้มข้นของไตรบิวทิลฟอสเฟตในน้ำมันก๊าดต่อค่าคงที่สมดุลการสกัดไอออนธาตุหายาก. (EFFECT OF TRIBUTYL PHOSPHATE CONCENTRATION IN KEROSENE ON EXTRACTION EQUILIBRIUM CONSTANTS OF RARE-EARTH IONS)
 อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. เตชา ฉัตรศิริเวช, 104 หน้า. ISBN 974-14-3408-1

การสกัดสารละลายเกลือในเตรตของธาตุหายาก ที่ได้จากแร่โมนาไซต์ โดยใช้สารสกัดที่เป็นของผสมระหว่างไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าด เมื่ออัตราส่วนของสารละลายเกลือในเตรตของธาตุหายากและสารสกัด เท่ากับ 1:1 หลังจากนั้นจะสกัดกลับธาตุหายากออกจากสารสกัดโดยใช้สารละลายกรดดินประสิวความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ ที่อุณหภูมิห้อง โดยศึกษาผลของปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟต และผลของความเข้มข้นของสารละลายเกลือในเตรตธาตุหายาก ที่มีต่อค่าคงที่สมดุลการสกัดและการสกัดกลับ

ภาวะสมดุลของการเกิดปฏิกิริยาการสกัดและการสกัดกลับ เกิดขึ้นในเวลาไม่เกิน 1 นาทีแรกของการสกัด ซึ่งค่าคงที่สมดุลการสกัดของธาตุหายากแต่ละชนิดที่หาได้ เป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟต ซึ่งทำให้สามารถคำนวณค่าคงที่สมดุลเคมีของการเกิดปฏิกิริยาของธาตุหายากแต่ละชนิดได้ ในกรณีของค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับซึ่งเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับนั้น ค่าคงที่สมดุลจะลดลงแบบเอกซ์โปเนนเชียล เมื่อเทียบกับปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟตที่เพิ่มขึ้น และค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับจะมีค่ามากกว่าค่าคงที่สมดุลการสกัดที่เป็นปฏิกิริยาไปข้างหน้า เมื่อลดความเข้มข้นของสารละลายเกลือในเตรตธาตุหายากที่จะนำมาสกัดลง ทั้งค่าคงที่สมดุลการสกัด และค่าคงที่ของสมดุลเคมี จะลดลงในอัตราส่วนที่ไม่เท่ากัน ทั้งนี้ค่าคงที่ของปฏิกิริยาย้อนกลับ ยังคงมีค่ามากกว่าปฏิกิริยาไปข้างหน้า

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต..... กัญญา รุ่งเรือง
 สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... 1๓0๗ อัจฉริษา
 ปีการศึกษา2549.....

4770614621 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT

KEY WORD: TRI-N-BUTYL PHOSPHATE / EXTRACTION EQUILIBRIUM CONSTANT /

RARE-EARTH IONS

KALAYA CHANGKRUENG : EFFECT OF TRIBUTYL PHOSPHATE
CONCENTRATION IN KEROSENE ON EXTRACTION EQUILIBRIUM CONSTANTS
OF RARE-EARTH IONS. THESIS ADVISOR : DEACHA CHATSIRIWECH , Ph.D.,
104 pp. ISBN 974 -14 -3408 -1

Extraction equilibria of rare-earth nitrate ions from monazite with tributyl phosphate in kerosene were carried out with equivolume ratio at ambient temperature. After extraction, all rare-earth nitrate ions had to be stripped with equivolume from kerosene with 0.05 M nitric solution. The effects of tributyl phosphate and rare earth nitrate concentrations on extraction and stripping equilibria were investigated.

The forward and reverse equilibria were achieved within 1 minute period. The extraction equilibrium constant of each rare earth nitrate ion was proportional to the tributyl phosphate concentrations, leading to determination of simultaneously chemical equilibrium constants of the corresponding rare-earth nitrate ions. While the stripping equilibrium constants decreased exponentially with the increase in tributyl phosphate concentrations. However, the reverse chemical equilibrium constants were much greater than the forward ones. By diluting the rare-earth nitrate solutions, both the extraction and chemical equilibrium constants of each rare-earth nitrate ion were reduced inproportionally. Again the reverse chemical equilibrium constants were much greater than the corresponding forward ones.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department :.....Chemical Engineering.....Student's Signature :.....*Kalya Changkrung*
Field of Study :.....Chemical Engineering.....Advisor's Signature :.....*Decha Chatsiriwech*
Academic Year2006.....

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงต่อ รองศาสตราจารย์ ดร.เดชา ฉัตรศิริเวช อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ในการให้คำแนะนำและดูแลเอาใจใส่ด้วยดีเสมอมา รวมทั้งกรุณาตรวจสอบเนื้อหาวิทยานิพนธ์เพื่อให้ได้วิทยานิพนธ์ที่มีความสมบูรณ์ ตลอดจน ศาสตราจารย์ ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สิริรุ่ง ปรีชานนท์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ได้ให้คำแนะนำ ข้อคิดเห็น และตรวจสอบเนื้อหาวิทยานิพนธ์ด้วยดีตลอดมา จึงขอกราบขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

นอกจากนี้ผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณเป็นอย่างยิ่งต่อศูนย์วิจัยและพัฒนาธาดูหายาก สำนักงานปรมาณูเพื่อสันติ และบุคลากรในหน่วยงานทุกท่าน ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์สารละลายเกลือในเตรตของธาดูหายาก ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ รวมทั้งให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ในการวิจัยต่างๆ ทั้งยังช่วยแนะนำการใช้เครื่องมือ อุปกรณ์ที่ถูกต้องวิธี งานวิจัยสำเร็จได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ บิดามารดา ญาติพี่น้องและเพื่อนๆ ซึ่งคอยเป็นกำลังใจ และสนับสนุนผู้วิจัยเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญภาพ.....	ญ
สารบัญตาราง.....	ฎ
สัญลักษณ์และอักษรย่อ.....	ณ
บทที่	
1. บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	1
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
2. ธาตุหายาก.....	3
2.1 แร่โมนาไซต์ในประเทศไทย.....	6
2.2 การแยกธาตุรังสีออกจากแร่โมนาไซต์.....	8
2.2.1 การแปรสภาพแร่เป็นสารละลายด้วยด่าง.....	8
2.2.2 การแยกธาตุกัมมันตรังสี.....	9
2.2.3 การแยกสารประกอบซีเรียมออกจากธาตุหายาก.....	9
2.3 การใช้ประโยชน์ธาตุหายาก.....	10
3. ทฤษฎีการสกัด.....	12
3.1 หลักการสกัดแยกสารประกอบในของเหลวผสม.....	12
3.2 สมบัติการละลายของเกลือในเตรต.....	12
3.3 การสกัดไอออนด้วยตัวทำละลายอินทรีย์.....	14
3.5 สารสกัด.....	16
3.5.1 สารสกัดชนิดเป็นกลาง.....	16
3.5.2 สารสกัดชนิดเป็นกรด.....	16
3.5.3 สารสกัดชนิดเป็นด่าง.....	17
3.6 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	17

บทที่	หน้า
4. การวัดสมมูลการสกัดอื้ออนธาตุหายาก.....	19
4.1 การศึกษาผลของช่วงเวลาต่อสมมูลการสกัด.....	19
4.1.1 สกัดแยกธาตุหายากจากสารละลายเกลือไนเตรตของธาตุหายาก.....	19
4.1.2 สกัดกลับธาตุหายากจากสารละลายน้ำมันก๊าด.....	19
4.2 การศึกษาผลของปริมาณ ไตรบิวทิลฟอสเฟตต่อสมมูลการสกัด.....	21
4.2.1 สกัดแยกธาตุหายากจากสารละลายเกลือไนเตรตของธาตุหายาก.....	21
4.2.2 สกัดกลับธาตุหายากจากสารละลายน้ำมันก๊าด.....	21
4.3 การศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายเกลือไนเตรตของธาตุหายาก ต่อสมมูลการสกัด.....	21
4.3.1 เตรียมสารละลายเกลือไนเตรตของธาตุหายาก.....	21
4.3.2 สกัดแยกธาตุหายากจากสารละลายเกลือไนเตรตของธาตุหายาก.....	22
4.2.3 สกัดกลับธาตุหายากจากสารละลายน้ำมันก๊าด.....	22
4.3 การวิเคราะห์ปริมาณธาตุหายากด้วยเทคนิค ICP.....	23
5. ผลการวิเคราะห์ข้อมูล.....	24
5.1 เวลาที่เข้าสู่สมมูลการสกัด.....	24
5.2 เวลาที่เข้าสู่สมมูลการสกัดกลับ.....	25
5.3 ผลของปริมาณ ไตรบิวทิลฟอสเฟตต่อสมมูลการสกัดอื้ออนธาตุหายาก.....	26
5.3.1 ปริมาณสมมูลของการสกัด.....	26
5.3.2 ค่าคงที่สมมูลการสกัดธาตุหายาก.....	27
5.3.3 ค่าคงที่สมมูลการสกัดธาตุหายาก ที่ได้จากปฏิกิริยาเคมี ($K_{C,i}$).....	29
5.3.4 ผลต่อสมมูลการสกัดกลับธาตุหายาก.....	31
5.3.5 ค่าคงที่สมมูลการสกัดกลับครั้งแรก (K_1').....	33
5.3.6 ค่าคงที่สมมูลการสกัดกลับธาตุหายาก ที่ได้จากปฏิกิริยาเคมี ($K_{C,i}'$).....	34
5.3.7 ความเข้มข้นของธาตุหายากที่ได้หลังการสกัด.....	36
5.4 ผลของความเข้มข้นของสารละลายเกลือไนเตรตของธาตุหายาก.....	38
5.4.1 ปริมาณสมมูลการสกัดธาตุหายาก.....	38
5.4.2 ค่าคงที่สมมูลการสกัด.....	40
5.4.3 ค่าคงที่สมมูลการสกัดธาตุหายากที่ได้จากปฏิกิริยาเคมี ($K_{C,i}$).....	41
5.4.4 ปริมาณสมมูลของการสกัดกลับธาตุหายากครั้งแรก.....	43

บทที่	หน้า
5.4.5 จำนวนครั้งที่ใช้ในการสกัดกลับธาตุหายาก.....	44
5.4.6 ค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับธาตุหายากครั้งแรก.....	46
5.4.7 ค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับธาตุหายากครั้งแรก ที่ได้จากปฏิกิริยาเคมี (K_{C_i}).....	48
6. สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ.....	50
6.1 สรุปผลการวิจัย.....	50
6.2 ข้อเสนอแนะ.....	51
รายการอ้างอิง.....	52
ภาคผนวก.....	54
ภาคผนวก ก.....	55
ภาคผนวก ข.....	95
ภาคผนวก ค.....	100
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	104

สารบัญภาพ

ภาพประกอบ	หน้า
3.1 การถ่ายภาพรวมโดยการแพร่ของโมเลกุล ในชั้นการสกัด.....	15
3.2 การถ่ายภาพรวมโดยการแพร่ของโมเลกุล ในชั้นการสกัดกลับ.....	15
3.3 สูตรโครงสร้างของไตรบิวทิลฟอสเฟต.....	16
3.4 สูตรโครงสร้างของ D2EHPA.....	16
4.1 การสกัดธาตุหายากด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าด.....	20
4.2 การสกัดกลับธาตุหายากด้วยกรดคลินประสีว 0.05 โมลาร์ จำนวน n ครั้ง.....	20
5.1 ร้อยละของธาตุหายากที่สกัดได้เทียบกับปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟตที่ใช้เริ่มต้น.....	27
5.2 ค่าคงที่สมดุลการสกัดกับปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟตที่มี η สมดุล.....	28
5.3 ค่าคงที่สมดุลการสกัดกับปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟต η สมดุล ของธาตุหายากแต่ละชนิด เมื่อธาตุหายากแตกตัวเฉลี่ย 1 ชั้น ($n = 1$).....	31
5.4 ค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับของธาตุหายากแต่ละชนิด เทียบกับปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟต η สมดุล.....	34
5.5 ส่วนกลับของค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับกับปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟต η สมดุลของธาตุหายากแต่ละชนิด เมื่อธาตุหายากแตกตัว 1 ชั้น ($n = 1$).....	35
5.6 ค่าคงที่สมดุลการสกัดกับปริมาณธาตุหายากแต่ละชนิดที่สกัดได้ เมื่อใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น ร้อยละ 20 (รูปบน) และร้อยละ 80 (รูปล่าง).....	40
5.7 ค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับครั้งแรกกับปริมาณธาตุหายากแต่ละชนิดที่สกัดกลับออกมาได้ เมื่อใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น ร้อยละ 20 (รูปบน) และร้อยละ 80 (รูปล่าง).....	47

สารบัญญัตราง

ตาราง	หน้า
2.1 เปรียบเทียบปริมาณธาตุในเปลือกโลก.....	4
2.2 สัญลักษณ์ การจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุหายาก.....	5
2.3 รายละเอียดการค้นพบธาตุหายาก.....	6
2.4 ร้อยละของปริมาณของธาตุหายากแต่ละชนิด จากธาตุหายากทั้งหมดที่มี ในแร่โมนาไซต์ ที่พบในประเทศไทย ออสเตรเลีย และจีน.....	7
2.5 องค์ประกอบของธาตุหายากในสารละลายเกลือไนเตรต.....	10
2.6 การใช้ประโยชน์ธาตุหายากในอุตสาหกรรมประเภทต่างๆ.....	11
3.1 ความสามารถในการละลายของเกลือไนเตรตชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส.....	13
3.2 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสกัดแยกโลหะ 2 ชนิดหรือมากกว่า.....	18
4.1 ความเข้มข้นของสารละลายเกลือไนเตรต.....	22
5.1 ความเข้มข้นของธาตุหายากที่เหลือในชั้นสารละลายน้ำ.....	25
5.2 ความเข้มข้นของธาตุหายากที่สกัดได้ในชั้นสารละลายอินทรีย์.....	26
5.3 ค่าคงที่สมดุลการสกัดจากปฏิกิริยาเคมี (K_{C_i}) และค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจของ สมการถดถอยเชิงเส้น (R^2).....	30
5.4 ธาตุหายากที่สกัดกลับได้ในครั้งแรก ด้วยปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟตในของผสม ไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าดต่างๆ.....	32
5.5 จำนวนครั้งที่สกัดกลับธาตุหายากออกจากของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าด ได้หมด.....	33
5.6 ส่วนกลับของความชัน (K_C') และค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจของสมการถดถอย เชิงเส้น (R^2).....	36
5.7 ความเข้มข้นของธาตุหายากก่อนการสกัดและหลังการสกัดแยกออกจากชั้นสารละลาย อินทรีย์.....	37
5.8 ความเข้มข้นของธาตุหายากก่อนการสกัดและหลังการสกัดแยกออกจากชั้นสารละลายน้ำ	38
5.9 ธาตุหายากที่สกัดได้ เมื่อใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น ร้อยละ 20.....	39
5.10 ธาตุหายากที่สกัดได้ เมื่อใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น ร้อยละ 80.....	39
5.11 ค่าเฉลี่ยการแตกตัวของธาตุหายาก (n_{avg}) สัมประสิทธิ์การตัดสินใจของสมการถดถอย เชิงเส้น (R^2) และค่าคงที่สมดุลการสกัดจากปฏิกิริยาเคมี (K_{C_i}) ที่ความเข้มข้นของ เกลือไนเตรตค่าต่างๆ.....	42

5.12	ธาตุหายากที่สกัดกลับได้ในครั้งแรก เมื่อสกัดด้วยไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 20.....	43
5.13	ธาตุหายากที่สกัดกลับได้ในครั้งแรก เมื่อสกัดด้วยไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 80.....	44
5.14	จำนวนครั้งที่สกัดกลับธาตุหายากออกจากของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าด ได้หมด เมื่อใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 20.....	45
5.15	จำนวนครั้งที่สกัดกลับธาตุหายากออกจากของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าด ได้หมด เมื่อใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 80.....	45
5.16	ค่าเฉลี่ยการแตกตัวของธาตุหายาก (n_{avg}) สัมประสิทธิ์การตัดสีใจของสมการถดถอย เชิงเส้น (R^2) และค่าคงที่สมดุลการสกัดจากปฏิกิริยาเคมี ($K_{C,i}$) ที่ความเข้มข้นของ เกลือไนเตรตค่าต่างๆ.....	49
ก.1	ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 10 ในชั้น สารละลายน้ำ.....	55
ก.2	ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 10 ในชั้น สารละลายอินทรีย์.....	56
ก.3	ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 20 ในชั้น สารละลายน้ำ.....	57
ก.4	ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 20 ในชั้น สารละลายอินทรีย์.....	58
ก.5	ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 40 ในชั้น สารละลายน้ำ.....	59
ก.6	ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 40 ในชั้น สารละลายอินทรีย์.....	60
ก.7	ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 50 ในชั้น สารละลายน้ำ.....	61
ก.8	ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 50 ในชั้น สารละลายอินทรีย์.....	62
ก.9	ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 60 ในชั้น สารละลายน้ำ.....	63
ก.10	ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 60 ในชั้น สารละลายอินทรีย์.....	64

ก.11 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 80 ในชั้นสารละลายน้ำ.....	65
ก.12 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 80 ในชั้นสารละลายอินทรีย์.....	66
ก.13 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 100 ในชั้นสารละลายน้ำ.....	67
ก.14 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 100 ในชั้นสารละลายอินทรีย์.....	68
ก.15 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดกลับ ออกจากชั้นสารละลายอินทรีย์ที่เวลาต่างๆ เมื่อใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น ร้อยละ 20.....	69
ก.16 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดกลับ ออกจากชั้นสารละลายอินทรีย์ที่เวลาต่างๆ เมื่อใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น ร้อยละ 40.....	70
ก.17 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดกลับ ออกจากชั้นสารละลายอินทรีย์ที่เวลาต่างๆ เมื่อใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น ร้อยละ 50.....	71
ก.18 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดกลับ ออกจากชั้นสารละลายอินทรีย์ที่เวลาต่างๆ เมื่อใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น ร้อยละ 60.....	72
ก.19 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดกลับ ออกจากชั้นสารละลายอินทรีย์ที่เวลาต่างๆ เมื่อใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น ร้อยละ 80.....	73
ก.20 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดกลับ ออกจากชั้นสารละลายอินทรีย์ที่เวลาต่างๆ เมื่อใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น ร้อยละ 100.....	74
ก.21 ค่าคงที่สมดุลการสกัดคืออนธาตุหายาก (K_1).....	75
ก.22 ค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับคืออนธาตุหายาก (K_1').....	76
ก.23 ค่าคงที่สมดุลการสกัด เมื่อสกัดด้วยไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น ร้อยละ 20.....	77
ก.24 ค่าคงที่สมดุลการสกัด เมื่อสกัดด้วยไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น ร้อยละ 80.....	78
ก.25 ค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับครั้งแรก เมื่อใช้ด้วยไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น ร้อยละ 20.....	79
ก.26 ค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับครั้งแรก เมื่อใช้ด้วยไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น ร้อยละ 20.....	80
ก.27 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 20 ในชั้นสารละลายน้ำ เมื่อ Feed $RE(NO_3)_3$ เริ่มต้นเท่ากับร้อยละ 25.....	81
ก.28 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 20 ในชั้นสารละลายอินทรีย์ เมื่อ Feed $RE(NO_3)_3$ เริ่มต้นเท่ากับร้อยละ 25.....	81

สัญลักษณ์และอักษรย่อ

$K_{C,i}$ = Forward chemical reaction at equilibrium constant

$K_{C,i}'$ = Reverse Chemical reaction at equilibrium constant

K_i = Equilibrium constant of extracting process

K_i' = Equilibrium constant of stripping process

n_{avg} = Average charge of all rare earth nitrate ions

stdev = standard deviation



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ธาตุหายาก (Rare Earth Elements) เป็นกลุ่มธาตุในอนุกรมแลนทาไนด์ (Lanthanide Series) ของตารางธาตุ ซึ่งประกอบด้วยธาตุต่าง ๆ จำนวน 15 ธาตุ ได้แก่ แลนทานัม (Lanthanum, La) ซีเรียม (Cerium, Ce) เพรซีโอดีเมียม (Praseodymium, Pr) นีโออดีเมียม (Neodymium, Nd) โพรมิเทียม (Promethium, Pm) ซาเมเรียม (Samarium, Sm) ยูโรเพียม (Europium, Eu) แกโดลิเนียม (Gadolinium, Gd) เทอร์เบียม (Terbium, Tb) ดิสโพรเซียม (Dysprosium, Dy) โฮลเมียม (Holmium, Ho) เออร์เบียม (Erbium, Er) ทูเลียม (Thulium, Tm) อิตเทอร์เบียม (Ytterbium, Yb) ลูทีเซียม (Lutetium, Lu) มีเลขอะตอมตั้งแต่ 57-71 ในธรรมชาติมักจะพบร่วมกับ สแกนเดียม (Scandium, Sc) และอิตเทรียม (Yttrium, Y) แร่โมนาไซต์ซึ่งเป็นหางแร่จากเหมืองแร่ดีบุกในภาคใต้ของประเทศไทย ประกอบด้วยธาตุหายากในกลุ่มอนุกรมแลนทาไนด์ 9 ชนิด ได้แก่ La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Dy Yb และมียูเรเนียม (Uranium, U) และทอเรียม (Thorium, Th) ซึ่งอยู่ในอนุกรมแอกติไนด์ และอิตเทรียม (Yttrium, Y) ซึ่งอยู่ในอนุกรมทรานซิชัน โดยธาตุเหล่านี้จะอยู่ในลักษณะของเกลือฟอสเฟต เนื่องจากยูเรเนียมและทอเรียม เป็นสารกัมมันตรังสี จึงถูกแยกออกเป็นลำดับแรกด้วยวิธีการตกตะกอน ส่วนธาตุหายากที่เหลือทั้ง 10 ชนิด ยังอยู่ในลักษณะของสารละลาย

ธาตุหายากส่วนใหญ่นำมาใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของปิโตรเลียมเหลว นอกจากนี้ยังใช้ทำสารประกอบสำหรับขั้วแก้ว และสารเติมแต่งในอุตสาหกรรมแก้ว ทำแม่เหล็กถาวร อุปกรณ์กีฬา สารเร่งปฏิกิริยาการเรืองแสงของอุปกรณ์ต่างๆ เช่นหลอดภาพโทรทัศน์ หลอดไฟฟ้า รั้งสีเอกซ์ สารกึ่งตัวนำ เป็นต้น การใช้ประโยชน์ธาตุหายากดังกล่าวต้องการสารประกอบออกไซด์ของธาตุหายากแต่ละชนิดที่มีความบริสุทธิ์สูง จึงมีการศึกษาวิจัยและพัฒนาเทคโนโลยีการแยกธาตุหายากให้มีความบริสุทธิ์เหมาะสมต่อการประยุกต์ใช้งานแต่ละประเภท [1] เพื่อใช้วัตถุดิบในประเทศให้เกิดประโยชน์และเพื่อทดแทนการนำเข้า

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

หาเวลาที่เหมาะสมสำหรับสมดุลการสกัด และหาความสัมพันธ์ของค่าคงที่สมดุลการสกัดอออนธาตุหายากจากแร่โมนาไซต์ กับปริมาณของไตรบิวทิลฟอสเฟต (Tributyl Phosphate, TBP) ในน้ำมันก๊าด และศึกษาผลของความเข้มข้นอออนเริ่มต้นต่อความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สมดุลการสกัดกับปริมาณของไตรบิวทิลฟอสเฟตในน้ำมันก๊าด

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1) วัดปริมาณการสกัดธาตุหายากแต่ละชนิด เมื่อสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าด ที่มีปริมาณของไตรบิวทิลฟอสเฟตตั้งแต่ร้อยละ 0 ถึง 100 โดยมวล ด้วยสัดส่วนเดียวกับสารละลายธาตุหายากโดยปริมาตร ในช่วงเวลาของการสกัด 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20 นาที

2) วัดปริมาณธาตุหายากที่เหลือหลังการสกัดแต่ละช่วงเวลาในสารละลายธาตุหายากเริ่มต้น

3) วัดปริมาณการสกัดธาตุหายากแต่ละชนิด เมื่อสกัดกลับจากน้ำมันก๊าดด้วยสารละลายกรดดินประสิวที่มีความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ ด้วยสัดส่วนเดียวกับของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าดโดยปริมาตร และสกัดกลับซ้ำจนกระทั่งปริมาณของธาตุหายากเหลือน้อยกว่าปริมาณที่เครื่องวิเคราะห์สามารถวัดได้อย่างแม่นยำ ที่ช่วงเวลาของการสกัดกลับแต่ละครั้งเท่ากับ 1, 2, 3, 4, 5, 10 นาที

4) กำหนดค่าคงที่ของสมดุลของการสกัดและการสกัดกลับธาตุหายากแต่ละชนิด

5) หาความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สมดุลกับปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟต ในของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าด

6) วัดปริมาณสมดุลการสกัดธาตุหายากจากสารละลายธาตุหายาก ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 25, 50 และ 75 ของความเข้มข้นในข้อ 1) และปริมาณสมดุลการสกัดกลับจากของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าด

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1) ทำให้ทราบค่าคงที่ของสมดุลการสกัดของธาตุหายากแต่ละชนิด เมื่อเปลี่ยนปริมาณของไตรบิวทิลฟอสเฟตในของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าด

2) ข้อมูลสำหรับการคำนวณออกแบบการสกัดธาตุหายากจากแร่โมนาไซต์ ด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าด และการคำนวณออกแบบการสกัดกลับจากของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าด

บทที่ 2

ธาตุหายาก

คำว่า “ธาตุหายาก” (rare earths) โดยทั่วไปหมายถึงอนุกรมแลนทาไนด์ (ในบางครั้งจึงเรียกธาตุหายากว่า lanthanides หรือ lanthanons หรือ lanthanoids) ซึ่งมาจากชื่อของธาตุชนิดแรกของอนุกรม คือ ธาตุแลนทานัม ซึ่งอยู่ในคาบที่ 6 ของตารางธาตุ ในอดีตเมื่อ 150 ปีก่อน ธาตุเหล่านี้ถูกพบอยู่ในแร่ซึ่งหาพบได้ยากจึงเป็นที่มาของคำว่าหายาก คือ “rare” ส่วนคำว่า “earth” มีที่มาจากการแยกธาตุเหล่านี้ออกจากแร่แล้วพบอยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ ซึ่งนักเคมีในยุคนั้นเรียกออกไซด์ว่า “earth” โดยนักเคมีชาวฟินแลนด์ชื่อ Johann Gadolin เป็นบุคคลแรกที่ใช้คำนี้ แต่ในปัจจุบันชื่อ rare earth นี้เป็นชื่อที่ไม่ตรงกับความเป็นจริง เพราะแท้จริงแล้วธาตุหายากทุกธาตุพบมากในธรรมชาติ เช่น ซีเรียม ซึ่งเป็นธาตุหายากที่มีมากที่สุดในธรรมชาติ ปริมาณที่พบจัดอยู่ในอันดับที่ 25 ของธาตุทั้งหมดที่มีอยู่ในเปลือกโลก [1] ซึ่งมีปริมาณใกล้เคียงกับสังกะสีและทองแดง หรือเมื่อเปรียบเทียบกับโลหะที่รู้จักกันในชีวิตประจำวัน เช่น อลูมิเนียมหรือเหล็ก ปริมาณของธาตุหายากทั้งหมดรวมกัน อาจจัดได้ว่ามีปริมาณน้อย แต่หากเปรียบเทียบกับเงินหรือทองคำแล้ว ธาตุหายากก็นับได้ว่ามีปริมาณมากทีเดียว ในปัจจุบันนี้อัตราการใช้ธาตุหายากมีประมาณปีละ 35,000 ตัน โดยดูจากตาราง 2.1 ซึ่งเปรียบเทียบปริมาณธาตุหายาก และโลหะทรานซิชัน ที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบปริมาณธาตุในเปลือกโลก (หน่วย : กรัม / ตัน) [1]

ธาตุโลหะ	ปริมาณที่พบ	ธาตุหายาก	ปริมาณที่พบ
อลูมิเนียม (Al)	82,300	ซีเรียม (Ce)	66.5
เหล็ก (Fe)	56,300	นีโอดิเมียม (Nd)	41.5
แมงกานีส (Mn)	950	แลนทานัม (La)	39
โครเมียม (Cr)	102	เพรซีโอดิเมียม (Pr)	9.2
นิกเกิล (Ni)	84	ซาแมเรียม (Sm)	7.1
สังกะสี (Zn)	70	แกโดลิเนียม (Gd)	6.2
ทองแดง (Cu)	60	ดิสโพรเซียม (Dy)	5.2
อิตเทรียม (Y)	33	เออร์เบียม (Er)	3.5
โคบอลต์ (Co)	25	อิตเทอร์เบียม	3.2
สแกนเดียม (Sc)	22	ยูโรเพียม (Eu)	2.0
ตะกั่ว (Pb)	14	โฮมเมียม (Ho)	1.3
ปรอท (Hg)	0.085	เทอร์เบียม (Tb)	1.2
เงิน (Ag)	0.075	ลูทีเชียม (Lu)	0.8
ทองคำ (Au)	0.004	ทูลิเมียม (Tm)	0.5
		รวม	187.2

ธาตุหายากมีเลขอะตอม ตั้งแต่ 57 ถึง 71 และมักพบร่วมกับธาตุสแกนเดียม (Sc) และอิตเทรียม (Y) ซึ่งมีสมบัติคล้ายคลึงกันด้วย โดยพิจารณาจากการจัดเรียงอิเล็กตรอนในตารางที่ 2.2 ในงานวิจัยนี้ธาตุหายากมาจากการแปรสภาพแร่โมนาไซต์ที่หาได้ในประเทศไทย ซึ่งมีธาตุหายากอยู่เพียง 9 ชนิด ได้แก่ La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Dy Yb และมี Y ยูเรเนียม และทอเรียมผสมอยู่ด้วย โดยทั่วไปแบ่งธาตุหายากเป็น 2 กลุ่ม คือ ธาตุหายากกลุ่มเบา (เลขอะตอมตั้งแต่ 57 – 63 รวมทอเรียม) และธาตุหายากกลุ่มหนัก (เลขอะตอมตั้งแต่ 64 – 71 รวมอิตเทรียมและสแกนเดียม)

เนื่องจากธาตุหายากมีอยู่ในแร่หลายชนิด ผู้ค้นพบจึงมีหลากหลายคน และในเวลาที่แตกต่างกัน ซึ่งสรุปชื่อผู้ค้นพบ และปีที่ค้นพบ ในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.2 สัญลักษณ์ การจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุหายาก

ธาตุ	สัญลักษณ์	เลขอะตอม	การจัดเรียงอิเล็กตรอน [2]
แลนทานัม	La	57	[Xe] 5d ¹ 6s ²
ซีเรียม	Ce	58	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²
เพอร์ซีโอเดียม	Pr	59	[Xe] 4f ³ 6s ²
นีโอเดียม	Nd	60	[Xe] 4f ⁴ 6s ²
โพรมิเทียม	Pm	61	[Xe] 4f ⁵ 6s ²
ซาแมเรียม	Sm	62	[Xe] 4f ⁶ 6s ²
ยูโรเพียม	Eu	63	[Xe] 4f ⁷ 6s ²
แกโดลิเนียม	Gd	64	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
เทอร์เบียม	Tb	65	[Xe] 4f ⁹ 6s ²
ดิสโพรเซียม	Dy	66	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²
โฮลเมียม	Ho	67	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²
เออร์เบียม	Er	68	[Xe] 4f ¹² 6s ²
ทูลเลียม	Tm	69	[Xe] 4f ¹³ 6s ²
อิตเทอร์เบียม	Yb	70	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²
ลูทีเซียม	Lu	71	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

ธาตุหายากจะพบอยู่ในแร่ชนิดต่างๆ ประเทศไทยพบธาตุหายากในแร่โมนาไซต์ ซึ่งธาตุหายากที่พบอยู่ในรูปสารประกอบฟอสเฟต จึงสามารถแบ่งหมวดหมู่ของธาตุหายากจากชนิดของสารประกอบที่พบ ได้แก่ รูปสารประกอบฟอสเฟตพบในแร่โมนาไซต์ แร่ซีโนไทม์ รูปสารประกอบออกไซด์ พบในแร่โลฟาไรต์ ยูรานีนไนต์ เฟอรักูโซไนต์ เป็นต้น รูปสารประกอบคาร์บอเนต พบในแร่บาสนาไซต์ รูปสารประกอบฟลูออไรต์ พบในแร่แกโดลิไนต์ เซอร์คอน [4]

ตารางที่ 2.3 รายละเอียดการค้นพบธาตุหายาก [2]

ธาตุ	ปีที่ค้นพบ	ผู้ค้นพบ
อิตเทรียม	1843	Nilson
แลนทานัม	1839	Mosander
ซีเรียม	1841	Mosander
เพอร์ซีโอคิเมียม นีโอคิเมียม	1885	Auer v. Welsbach
ซาแมเรียม ยูโรเพียม	1901	Demarcay
แกโดลิเนียม	1886 1880	Lecoq De Boisbaudran de Marignac
เทอร์เบียม	1878	de Marignac, Delafontaine
ดิสโพรเซียม	1886	Lecoq De Boisbaudran
โฮลเมียม	1879	Cleve
เออร์เบียม	1879	Cleve
ทูลเลียม	1879	Cleve
อิตเทอร์เบียม	1878	de Marignac
ลูทีเซียม	1907	Urbain, Auer v. Welsbach, James

2.1 แร่โมนาไซต์ในประเทศไทย

แร่โมนาไซต์ (Monazite) เป็นแร่กัมมันตรังสีชนิดหนึ่งที่จัดอยู่ในกลุ่มแร่ธาตุหายาก โดยมีธาตุทอเรียมและยูเรเนียมเป็นองค์ประกอบ แร่โมนาไซต์อยู่ในผลึกแบบโมโนคลินิก โดยผลึกที่พบบ่อยมักมีขนาดเล็ก ส่วนใหญ่เป็นมวลเมล็ดไม่แสดงรูปผลึกหรือแสดงรูปผลึกไม่ชัดเจน มีสีเหลือง น้ำตาลเหลือง น้ำตาลแดง อมเขียว หรือบางครั้งเกือบขาว ความวาวของผิวแร่คล้ายจี๊ฟิ่ง จนถึงคล้ายแก้วโปร่งแสง ความถ่วงจำเพาะ 4.6 – 5.4 โดยเพิ่มขึ้นตามปริมาณธาตุทอเรียม เมื่อคู่ด้วยแสงอัลตราไวโอเลตคลื่นสั้นจะให้สีเขียว สามารถเหนี่ยวนำให้มีคุณสมบัติเป็นแม่เหล็กถาวรอย่างอ่อนและไม่เป็นตัวนำไฟฟ้า

ปริมาณของธาตุหายากแต่ละชนิดที่มีในแร่โมนาไซต์ที่พบในประเทศไทย ประเทศออสเตรเลียและประเทศจีน ในลักษณะของสารประกอบออกไซด์ แสดงในตารางที่ 2.4 แต่โดยปกติจะพบว่าในแร่โมนาไซต์จะมีธาตุหายากและทอเรียอยู่ไม่น้อยกว่าร้อยละ 55 ที่เหลือคือซิลิกาและทอไรท์ (ThSiO_4)

ตารางที่ 2.4 ร้อยละของปริมาณของธาตุหายากแต่ละชนิด จากธาตุหายากทั้งหมดที่มีในแร่โมนาไซต์ ที่พบในประเทศไทย ออสเตรเลีย และจีน [2]

ชนิดของธาตุหายาก	ร้อยละของปริมาณของธาตุหายาก		
	ไทย	ออสเตรเลีย	จีน
อิตเทรียมออกไซด์	2.42	2.41	3.03
แลนทานัมออกไซด์	23.75	23.90	23.35
ซีเรียมออกไซด์	42.53	46.03	45.69
เพอร์ซีโอดีเมียมออกไซด์	5.73	5.05	4.16
นีโอดีเมียมออกไซด์	20.80	17.38	15.74
ซาแมเรียมออกไซด์	3.03	2.53	3.05
ยูโรเพียมออกไซด์	0.07	0.05	0.10
แกโดลิเนียมออกไซด์	1.51	1.49	2.03
เทอร์เบียมออกไซด์	-	0.04	0.1
ดิสโพรเซียมออกไซด์	0.15	0.69	1.02
โฮลเมียมออกไซด์	-	0.05	0.1
เออร์เบียมออกไซด์	-	0.21	0.51
ทูลเลียมออกไซด์	-	0.01	0.51
อิตเทอร์เบียมออกไซด์	0.01	0.12	0.51
ลูทีเซียมออกไซด์	-	0.04	0.10
รวม	100	100	100

แร่โมนาไซต์โดยทั่วไปเกิดเป็นแร่ประกอบหินในหินอัคนีชนิดหินแกรนิต และในหินแปรชนิดหินไนล์ บางครั้งพบแหล่งของแร่โมนาไซต์ในบริเวณที่มีหินดังกล่าวเป็นหินแม่ ซึ่งอาจมีมากจนกลายเป็นแหล่งแร่ที่สำคัญโดยมีแร่อื่นๆ ที่เกิดร่วมได้แก่ แร่ซีโนไทม์ เซอร์คอน อิลเมไนต์ ซามาสไคต์ อะพาไทต์ เป็นต้น

ในประเทศไทยพบแร่โมนาไซต์อยู่ในแหล่งแร่ดีบุกเกือบทุกแห่ง ทั้งแหล่งลานแร่บนบก ในทะเล และแหล่งสายคลาบนภูเขา โดยแหล่งลานแร่มักพบปริมาณของแร่โมนาไซต์ค่อนข้างสูงกว่าแหล่งสายคลา อย่างไรก็ตามความสมบูรณ์ของแร่โมนาไซต์เมื่อเทียบกับแร่ดีบุกแล้วต่ำมาก จากตัวอย่างหลุมสำรวจอาจเจอแร่โมนาไซต์ตั้งแต่เพียงร่องรอย หรือในปริมาณที่น้อยกว่าร้อยละ 0.001 ในขณะที่แร่ดีบุกมีความสมบูรณ์พอที่จะทำเหมืองได้ตั้งแต่ร้อยละ 0.012 ขึ้นไป [5]

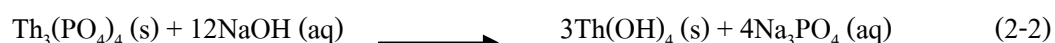
หัวแร่ดีบุกชั้นต้นที่ได้จากเหมืองแร่ จะพบแร่โมนาไซต์ในปริมาณที่สูงขึ้นพอสมควรโดยปกติหัวแร่ดีบุกชั้นต้น จะมีแร่ดีบุกอยู่ไม่น้อยกว่าร้อยละ 10 และไม่เกินร้อยละ 70 – 80 และจะมีแร่โมนาไซต์อย่างน้อยร้อยละ 0.01 จนถึงมากกว่าร้อยละ 1 อย่างไรก็ตามในกระบวนการแต่งแร่จะมีการสูญเสียของแร่โมนาไซต์พร้อมแร่อื่นๆ ไปกับหางแร่ หลังจากแต่งแร่ดีบุกสะอาดออกไปแล้วจะเหลือชีแร่หนัก ซึ่งจะประกอบด้วยแร่ที่มีค่าหลายชนิดเป็นแร่พลอยได้จากแร่ดีบุกประกอบด้วยแร่ซีโนไทม์ โมนาไซต์ เซอร์คอน รูไทล์ อิลเมไนต์ โคลัมไบต์ แทนทาไลต์ ฯลฯ ผลผลิตแร่โมนาไซต์ที่สำคัญได้จากการนำมูลแร่หรือแร่คละดังกล่าว มาผ่านกระบวนการแต่งแร่อีกต่อหนึ่งซึ่งโรงงานที่ผลิตแร่โมนาไซต์ก็คือโรงแต่งแร่ต่างๆ ในท้องที่จังหวัดภูเก็ต พังงา และระนอง แหล่งแร่โมนาไซต์ที่สำคัญอีกแหล่งหนึ่งก็คือแหล่งแร่ชายหาด ที่จังหวัดชุมพร ซึ่งมีการแต่งแร่เซอร์คอนและแร่โมนาไซต์เป็นแร่สำคัญ โดยแร่ดีบุกมีปริมาณเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

2.2 การแยกธาตุกัมมันตรังสีออกจากแร่โมนาไซต์

เนื่องจากในแร่โมนาไซต์มียูเรเนียม และทอเรียม ซึ่งเป็นธาตุกัมมันตรังสีผสมอยู่ด้วย จึงต้องแยกธาตุดังกล่าวออกก่อนการแยกธาตุหายากแต่ละชนิดออกจากกัน กระบวนการแปรสภาพแร่โมนาไซต์ ของศูนย์วิจัยและพัฒนาธาตุหายาก สำนักปรมาณูเพื่อสันติ เป็นกระบวนการแยกธาตุกัมมันตรังสีและธาตุซีเรียมออกจากธาตุหายากตามลำดับ ดังรายละเอียดต่อไปนี้

2.2.1 การแปรสภาพแร่เป็นสารละลายด้วยด่าง

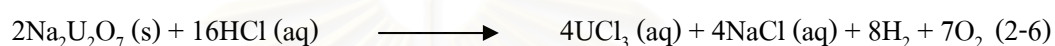
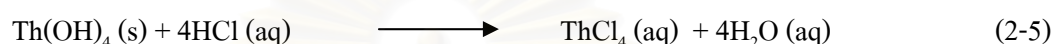
บดแร่โมนาไซต์ให้มีขนาดเล็กจนผ่านตะแกรงลอนขนาด 325 mesh ได้ หลังจากนั้นย่อยแร่โดยใช้สารละลายโซดาไฟเข้มข้น ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นดังนี้



แยกส่วนที่เป็นสารประกอบไฮดรอกไซด์ออกจากสารละลายเกลือไตรโพรเซียมฟอสเฟต ด้วยการกรอง สารละลายเกลือไตรโพรเซียมที่ได้ จะนำไปตกผลึก สามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมการชักล้างได้

2.2.2 การแยกธาตุกัมมันตรังสี

ละลายสารประกอบไฮดรอกไซด์ด้วยกรดเกลือเข้มข้นร้อยละ 35 ซึ่งจะทำการละลายสารประกอบไฮดรอกไซด์ของละลายออกมา ตามสมการ 2-4 ถึง 2-6



หลังจากนั้นตกตะกอนยูเรเนียมและทอเรียม โดยใช้สารละลายโซดาไฟเข้มข้นร้อยละ 20 ที่ค่าความเป็นกรดต่างไม่เกิน 4.5 ดังแสดงในสมการ 2-7 และ 2-8 ทำให้สารละลายเกลือที่เหลือมีเฉพาะธาตุหายาก ที่จะนำไปแยกสกัดต่อไป



ตะกอนของยูเรเนียมและทอเรียมจะถูกสกัดแยกออกจากกัน เพื่อนำไปผลิตเป็นวัสดุนิวเคลียร์ต่อไป

2.2.3 การแยกสารประกอบซีเรียมออกจากธาตุหายาก

ตกตะกอนสารประกอบธาตุหายากในรูปของคลอไรด์ ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นร้อยละ 20 โดยมวล ดังสมการ



หลังจากนั้นนำตะกอนไปชะ (leaching) ด้วยกรดดินประสิวเข้มข้นร้อยละ 68 จนได้ค่าความเป็นกรดต่างไม่น้อยกว่า 5.5 ธาตุหายากทุกตัวยกเว้นซีเรียมไฮดรอกไซด์ จะละลายและอยู่ในรูปสารละลายเกลือไนเตรต ทำให้สามารถแยกธาตุหายากชนิดแรกออกมาได้



สารละลายเกลือไนเตรตของธาตุหายาก จะนำไปประเหยเพื่อเพิ่มความเข้มข้นของธาตุหายากเป็น 200-250 กรัมต่อลิตร สำหรับการแยกธาตุหายากอื่นๆ เช่น สกัดแยกแลนทานัม เป็นต้น ซึ่งเมื่อได้

สารละลายเกลือไนเตรตที่ต้องการแล้ว จะพบว่าองค์ประกอบของธาตุหายากแต่ละชนิด มีปริมาณ ดังแสดงในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 องค์ประกอบของธาตุหายากในสารละลายเกลือไนเตรต

ธาตุ	ปริมาณในสารละลายเกลือไนเตรตของธาตุหายาก		
	ร้อยละ	กรัมต่อลิตร	มิลลิกรัมต่อลิตร
อิตเทรียม (Y)	3.76	7.57	0.085
แลนทานัม (La)	50.30	103.20	0.743
ซีเรียม (Ce)	0.94	1.83	0.013
เพรซีโอดีเมียม (Pr)	7.68	16.54	0.117
นีโอดีเมียม (Nd)	28.47	63.83	0.443
ซามเมเรียม (Sm)	5.12	11.08	0.074
ยูโรเพียม (Eu)	0.08	0.15	0.001
แกโดลิเนียม (Gd)	3.01	6.33	0.040
ดิสโพรเซียม (Dy)	0.64	1.35	0.008
อิตเทอร์เบียม (Yb)	0.01	0.03	0.0002
รวม	100.00	211.91	1.525

2.3 การใช้ประโยชน์ ธาตุหายาก

ปัจจุบันได้มีการนำธาตุหายากมาใช้ประโยชน์ในหลายๆ ด้าน ทั้งในรูปของธาตุที่มีความบริสุทธิ์สูง และในรูปของสารประกอบต่างๆ ดังที่สรุปไว้ในตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 การใช้ประโยชน์ธาตุหายากในอุตสาหกรรมประเภทต่างๆ

ประเภทของอุตสาหกรรม	ธาตุหายากที่นำไปใช้
อุตสาหกรรมกระจก	ซีเรียม
โลหะอัลลอยด์ผสม (Mischmetal)	ซีเรียม, แลนทานัม, นีโอดีเมียม, เพอร์ซีโอดีเมียม และซาแมเรียม
คะตะลิสต์	ซีเรียม
อุตสาหกรรมแก้ว	นีโอดีเมียม, เพอร์ซีโอดีเมียม
อุตสาหกรรมเซรามิก	อิตเทรียม
Magnetic refrigeration	แกโดลิเนียม
หลอดภาพและหลอดไฟฟลูออเรสเซนต์	ยูโรเพียม
แม่เหล็กถาวร	นีโอดีเมียม, ซาแมเรียม
แม่เหล็ก	เทอร์เบียม
ตัวนำยิ่งยวด	อิตเทรียม
อัญมณีเทียม	อิตเทรียม และนีโอดีเมียม

บทที่ 3

ทฤษฎีการสกัด

แต่เดิมวิธีการแยกสาร 2 ชนิดหรือมากกว่า มักใช้การแยกโดยการตกตะกอน แต่ถ้าสารที่ต้องการแยกมีสมบัติใกล้เคียงกัน การตกตะกอนจะไม่สามารถทำให้สารที่ต้องการแยกมีความบริสุทธิ์สูงหรือบางครั้งแยกออกจากกันไม่ได้ การแยกธาตุหายากก็เช่นเดียวกัน เนื่องจากการที่ธาตุหายากมีสมบัติใกล้เคียงกันมาก การแยกจึงต้องอาศัยกระบวนการที่ซับซ้อนมากขึ้น โดยส่วนใหญ่การแยกในขั้นแรกๆ จะแยกธาตุออกมาเป็นกลุ่มๆ ก่อน แล้วจึงนำไปแยกออกเป็นชนิดเดี่ยวต่อไป

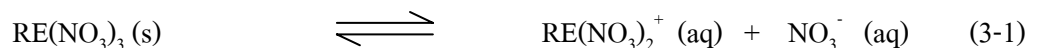
3.1 หลักการสกัดแยกสารประกอบในของเหลวผสม

การสกัดแยกของเหลวผสม แบ่งได้ออกได้เป็น 2 วิธีคือ

- 1) การสกัดแยกโดยใช้สมบัติการละลายของสารประกอบ วิธีนี้เหมาะสำหรับสารประกอบที่ผสมปนอยู่ในของเหลวโดยที่ไม่ได้แตกตัวเป็นไอออน เช่น แอลกอฮอล์ที่ปนอยู่ในน้ำ เป็นต้น
- 2) การสกัดแยกโดยใช้ปฏิกิริยาเคมี วิธีนี้เหมาะสำหรับการสกัดแยกไอออนจากน้ำ ด้วยสารสกัดที่มีคุณสมบัติ คือ ละลายได้ในน้ำมัน สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างสารสกัดกับสารที่ต้องการแยกนั้น ไม่ละลายในน้ำ และสารประกอบเชิงซ้อนสามารถเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ แล้วนำสารสกัดมาใช้ใหม่ได้ ซึ่งสารสกัดแต่ละชนิดจะสกัดไอออนได้มากน้อยแตกต่างกัน

3.2 สมบัติการละลายของเกลือในเตรต

ในระบบของการสกัดแยกสารละลายเกลือในเตรต เกลือในเตรตละลายในชั้นน้ำด้วยการแตกตัวเป็นไอออน ซึ่งถ้าเกลือในเตรตของไอออนของโลหะที่มีประจุบวกมากกว่า 1 เมื่อละลายน้ำจะแตกตัวเป็นไอออนของโลหะในเตรตตามลำดับจำนวนไอออนในเตรตที่มีประจุลบดังสมการที่ 3-1 ถึงสมการที่ 3-3 และจึงต้องใช้ปฏิกิริยาสำหรับสารสกัด โดยเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน ที่ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์



ธาตุหายากในรูปเกลือไนเตรดที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ความเข้มข้นของสารละลายเกลือไนเตรดธาตุหายาก เท่ากับ 200 – 250 กรัมต่อลิตร หรือประมาณ 1.5 โมลต่อลิตร เมื่อนำไปเทียบกับข้อมูลความสามารถในการละลายของเกลือไนเตรดชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิเดียวกัน จะพบว่าธาตุหายากที่นำมาใช้ในงานวิจัยสามารถแตกตัวเป็นไอออนได้หมด เนื่องจากมีความเข้มข้นต่ำกว่าความสามารถในการละลายที่มีรายงานไว้ ธาตุหายากส่วนใหญ่จะมีประจุเท่ากับบวก 3 ยกเว้นธาตุซีเรียมที่มีประจุบวก 3 และบวก 4 จึงทำให้การแตกตัวของเกลือไนเตรดธาตุหายากจะมีทั้งหมด 3 ขั้นตอน

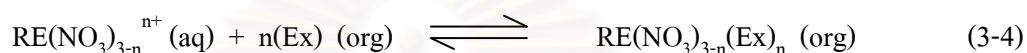
เนื่องจากงานวิจัยนี้ไม่ได้วัดชนิดของไอออนที่แตกตัวในสารละลายเกลือไนเตรด ทำให้ไม่สามารถระบุได้ว่าเกลือของธาตุแต่ละชนิด แตกตัวด้วยจำนวนประจุเท่าใด และการประจุที่แตกตัวเหมือนหรือแตกต่างกันอย่างไร จึงทำให้ต้องมีการประมาณค่าการแตกตัวรวมของธาตุทุกชนิดโดยใช้การเฉลี่ยการแตกตัวของประจุของธาตุแต่ละชนิด หรือ n_{avg} ทำให้ค่าการแตกตัวเฉลี่ยจึงมีค่าเป็นเลขจำนวนจริง ที่มีค่าไม่เกิน 3

ตารางที่ 3.1 ความสามารถในการละลายของเกลือไนเตรดชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส [3]

สารประกอบ	ความสามารถในการละลาย		ชนิดของไอออนที่เป็นไปได้ ในสารละลาย
	(กรัม ต่อน้ำ 100 กรัม)	(โมลต่อลิตร)	
Y(NO ₃) ₃	149	5.42	Y(NO ₃) ₂ ⁺ , Y(NO ₃) ₂ ²⁺ , Y ³⁺ , NO ₃ ⁻
La(NO ₃) ₃	200	6.16	La(NO ₃) ₂ ⁺ , La(NO ₃) ₂ ²⁺ , La ³⁺ , NO ₃ ⁻
Ce(NO ₃) ₃	176	5.40	Ce(NO ₃) ₂ ⁺ , Ce(NO ₃) ₂ ²⁺ , Ce ³⁺ , NO ₃ ⁻
Pr(NO ₃) ₃	165	5.05	Pr(NO ₃) ₂ ⁺ , Pr(NO ₃) ₂ ²⁺ , Pr ³⁺ , NO ₃ ⁻
Nd(NO ₃) ₃	152	4.60	Nd(NO ₃) ₂ ⁺ , Nd(NO ₃) ₂ ²⁺ , Nd ³⁺ , NO ₃ ⁻
Sm(NO ₃) ₃	144	4.28	Sm(NO ₃) ₂ ⁺ , Sm(NO ₃) ₂ ²⁺ , Sm ³⁺ , NO ₃ ⁻
Eu(NO ₃) ₃	193	5.71	Eu(NO ₃) ₂ ⁺ , Eu(NO ₃) ₂ ²⁺ , Eu ³⁺ , NO ₃ ⁻
Gd(NO ₃) ₃	190	5.53	Gd(NO ₃) ₂ ⁺ , Gd(NO ₃) ₂ ²⁺ , Gd ³⁺ , NO ₃ ⁻
Tb(NO ₃) ₃	157	4.55	Tb(NO ₃) ₂ ⁺ , Tb(NO ₃) ₂ ²⁺ , Tb ³⁺ , NO ₃ ⁻
Dy(NO ₃) ₃	208.4	5.98	Dy(NO ₃) ₂ ⁺ , Dy(NO ₃) ₂ ²⁺ , Dy ³⁺ , NO ₃ ⁻
Er(NO ₃) ₃	240.8	6.82	Er(NO ₃) ₂ ⁺ , Er(NO ₃) ₂ ²⁺ , Er ³⁺ , NO ₃ ⁻
Tm(NO ₃) ₃	212	5.97	Tm(NO ₃) ₂ ⁺ , Tm(NO ₃) ₂ ²⁺ , Tm ³⁺ , NO ₃ ⁻
Yb(NO ₃) ₃	239	6.66	Yb(NO ₃) ₂ ⁺ , Yb(NO ₃) ₂ ²⁺ , Yb ³⁺ , NO ₃ ⁻
Na(NO ₃)	91.2	4.36	Na ⁺ , NO ₃ ⁻
K(NO ₃)	31.2	1.39	K ⁺ , NO ₃ ⁻

3.3 การสกัดไอออนด้วยตัวทำละลายอินทรีย์

กระบวนการสกัดของเหลวด้วยของเหลว เป็นกระบวนการแยกสารซึ่งอยู่ในรูปของสารละลาย โดยใช้การเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารสกัดกับสารที่ต้องการสกัดแยก ซึ่งสารที่ต้องการสกัดแยกจะแตกตัวอยู่ในรูปไอออนในตัวทำละลายชนิดหนึ่ง และเมื่อเกิดปฏิกิริยากับสารสกัดจะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่ละลายในตัวทำละลายอีกชนิดหนึ่ง ไม่ละลายในตัวทำละลายเดิม และตัวทำละลายทั้งสองชนิดจะไม่ละลายซึ่งกันและกัน หรือละลายกันได้น้อยมาก ทำให้ภายหลังการสกัดจะเกิดของเหลวสองเฟสแยกชั้นกัน ซึ่งปฏิกิริยาของการสกัดแยก จะเป็นไปดังสมการที่ 3-4



การถ่ายเทมวลสารโดยการแพร่โมเลกุล เป็นกลไกของการสกัดแยกสารด้วยของเหลว ซึ่งในกรณีของการสกัดแยกธาตุหายากนั้น จะมีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นภายในบริเวณเฟส หรือขอบเขตของเฟสที่สนใจ 3 ชั้นตอน คือ

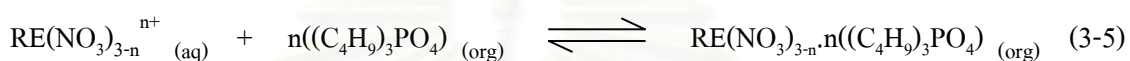
- 1) สารตั้งต้นแพร่ไปยังบริเวณขอบเขตของเฟสผิวซึ่งเป็นที่เกิดปฏิกิริยาเคมี ในที่นี้ คือไอออนของเกลือไนเตรตธาตุหายากในชั้นน้ำ แพร่ไปยังขอบเขตของเฟส ขณะเดียวกันโมเลกุลของไตรบิวทิลฟอสเฟตในชั้นสารละลายอินทรีย์ ก็แพร่มายังขอบเขตเช่นกัน
- 2) เกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารทั้งสองชนิด หลังจากนั้นสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้น ซึ่งละลายในตัวทำละลายอินทรีย์เท่านั้น จะแพร่เข้าไปยังชั้นสารละลายอินทรีย์ บริเวณขอบเขตของเฟสที่สนใจ จึงมีปริมาณของเกลือไนเตรตของธาตุหายากและไตรบิวทิลฟอสเฟตลดลง
- 3) เกิดการแพร่ของสารดังกล่าวจากบริเวณที่ความเข้มข้นของสารสองชนิดนี้มาก มายังบริเวณนี้ต่อเนื่องกันไป จนเกิดภาวะสมดุลของสารทั้งระบบ ดังรูปที่ 3-1

ส่วนในขั้นตอนการสกัดกลับ การแพร่ของสารตั้งต้น คือ สารประกอบเชิงซ้อนในชั้นสารละลายอินทรีย์ไปยังขอบเขตของเฟส ในขณะเดียวกันโมเลกุลของกรดคีนประสิวในชั้นน้ำ ก็แพร่มายังขอบเขตเช่นกัน เมื่อเกิดปฏิกิริยาเคมี จะได้สารละลายเกลือไนเตรตที่ละลายในน้ำเท่านั้น ไอออนของเกลือไนเตรตจะแพร่ไปยังชั้นน้ำ ดังนั้นบริเวณขอบเขตของเฟส จะมีปริมาณของสารประกอบเชิงซ้อน และกรดคีนประสิวลดลง ทำให้เกิดการแพร่ของสารทั้งสองชนิด จากบริเวณที่มีความเข้มข้นของสารสองชนิดนี้มากเข้ามายังบริเวณนี้ แล้วเกิดปฏิกิริยาเคมีต่อเนื่องกันไปจนเกิดภาวะสมดุลระหว่างเฟสในที่สุด ดังรูปที่ 3-2

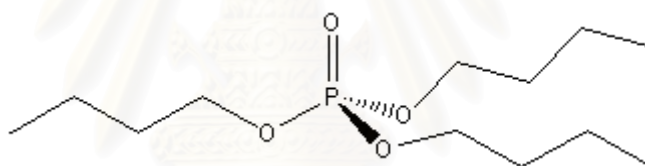
3.4 สารสกัด

การเลือกตัวสกัดที่เหมาะสมจะต้องคำนึงถึงปัจจัยหลายอย่าง อาทิเช่น ประสิทธิภาพของการสกัด ความคุ้มค่าในทางเศรษฐศาสตร์ ซึ่งสารสกัดที่นิยมใช้ในการสกัดธาตุหายากโดยใช้วิธีการสกัดของเหลวด้วยของเหลว แบ่งตามความเป็นกรด-ด่าง ได้ดังนี้ [7]

3.5.1 สารสกัดชนิดเป็นกลาง ที่นิยมใช้ที่สุดคือ ไตรบิวทิลฟอสเฟต (Tri-*n*-butyl phosphate ,TBP) สารประกอบอินทรีย์ที่มีหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์ของกรด orthophosphoric มีสูตรโครงสร้าง $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}]_3\text{PO}$ ดังรูปที่ 3.2 โดยจะสกัดแยกสารละลายธาตุหายากรูปเกลือไนเตรต

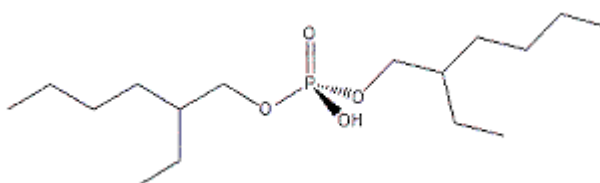
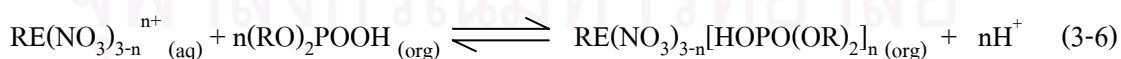


ซึ่งสารประกอบเชิงซ้อน $\text{RE}(\text{NO}_3)_{3-n} \cdot n((\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PO}_4)$ ละลายในน้ำมันเท่านั้น ทิศทางของปฏิกิริยาจะถูกกำหนดได้ด้วยสภาพความเป็นกรดของสารละลาย นั่นคือ ปฏิกิริยาข้างต้นสามารถเกิดได้ดีเมื่อสภาพความเป็นกรดน้อย แต่การมีธาตุหายากหลายชนิดรวมกันอาจมีผลต่อการสกัดโดยรวมได้



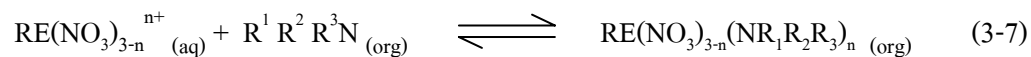
รูปที่ 3.3 สูตรโครงสร้างของไตรบิวทิลฟอสเฟต [8]

3.5.2 สารสกัดชนิดเป็นกรด ได้แก่ Organophosphoric acids เช่น di-2-ethylhexyl phosphoric acid (D2EHPA) มีสูตรโครงสร้าง คือ $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2)\text{POOH}$ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น เป็นดังสมการ 3-6 นอกจากนี้ยังมีสารประกอบฟอสฟอรัสอื่นๆ เช่น 2-ethylhexylphosphoric และสารในกลุ่มกรดคาร์บอกซิลิก เช่น สารที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ 7 ถึง 15 ตัว เช่น กรดเวอร์ซาติก



รูปที่ 3.4 สูตรโครงสร้างของ D2EHPA [8]

3.5.3 สารสกัดชนิดเป็นด่าง ได้แก่ เอมีนและอนุพันธ์ของเกลือแอมโมเนีย เป็นสารที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ 8 ถึง 12 ตัว โดยสารที่ให้ผลการสกัดดีที่สุด คือสารประกอบอนุพันธ์ลำดับที่ 4 ซึ่งปฏิกิริยาเคมี เป็นดังสมการ



3.6 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ผลงานวิจัยที่ผ่านมา จะเกี่ยวข้องกับการสกัดแยกโลหะ 2 ชนิดหรือมากกว่า ที่มีสมบัติคล้ายคลึงกันออกจากสารละลาย เช่น การแยกนิกเกิล โคบอลต์ เป็นต้น โดยใช้ตัวสกัดและสถานะของตัวสกัดในกรณีต่างๆกัน ซึ่งสรุปไว้ในตารางที่ 3.2

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 3.2 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสกัดแยกโลหะ 2 ชนิดหรือมากกว่า

ผู้ทำการวิจัย	โลหะที่ต้องการสกัด	สารสกัดที่ใช้	สารที่ทำให้เจือจาง	สถานะที่วิจัย
Groves และ Redden [9]	นิกเกิล	2-ethylhexanal oxime และ DEHPA	น้ำมันก๊าด	- ปริมาณของสารสกัด - ความเข้มข้นของโลหะในสารละลายตั้งต้น
Groves และ Redden [10]	นิกเกิล	(การสกัดกลับ) กรดเกลือเจือจาง		
Devi, Nathsarma และ Chakravortty [11]	โคบอลต์และนิกเกิล	D2EHPA, PC 88 A และ Cyanex 272	น้ำมันก๊าด	- ปริมาณของสารสกัด - อัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อสารสกัดที่ใช้
		(การสกัดกลับ) กรดซัลฟูริก		- ปริมาณของสารสกัดที่ใช้สกัดกลับ - อัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อสารสกัดกลับที่ใช้
Devi, Nathsarma และ Chakravortty [12]	แมงกานีสและสังกะสี	Cyanex 272		- ปริมาณของสารสกัด - ความเข้มข้นของโลหะในสารละลายตั้งต้น - ชนิดของสารละลายเกลือที่ต้องการสกัดแยก
Devi, Nathsarma และ Chakravortty [13]	โคบอลต์	D2EHPA, PC 88 A และ Cyanex 272	เบนซีน	- ชนิดของสารละลายเกลือที่ต้องการสกัดแยก
Parija, Reddy และ Bhaskara Sarma [14]	นิกเกิล	- LIX 84-I		- ปริมาณของสารสกัด - อัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อสารสกัดที่ใช้
		(การสกัดกลับ) กรดซัลฟูริกเจือจาง		- ปริมาณของสารสกัดที่ใช้สกัดกลับ - อัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อสารสกัดกลับที่ใช้
Belkhouche, Amine Didi และ Villemin [15]	ทองแดง นิกเกิล	- D2EHPA - TBP	เฮปเทน	- ความเข้มข้นของโลหะในสารละลายตั้งต้น - ค่าความเป็นกรด่างของสารละลาย

บทที่ 4

การวัดสมมูลการสกัดอื้อนธาตุหายาก

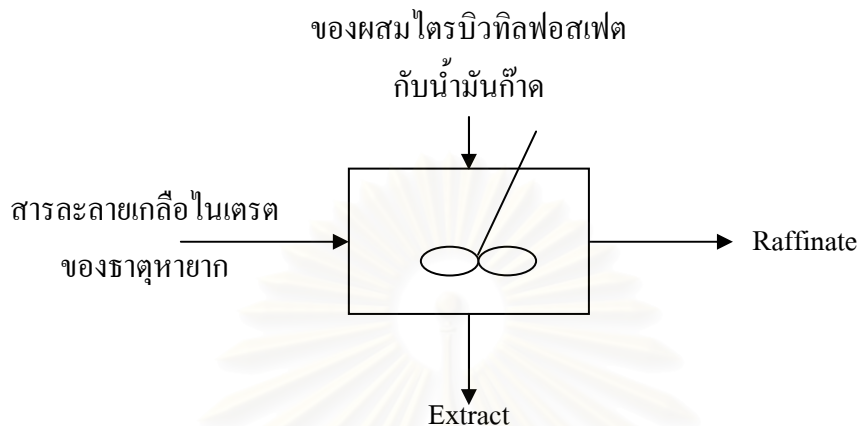
การดำเนินงานวิจัยฉบับนี้ ศึกษาผลของปริมาณของไตรบิวทิลฟอสเฟตในของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าด และศึกษาผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นของสารละลายธาตุหายาก โดยในแต่ละการศึกษาแบ่งเป็น 2 ขั้นตอนหลัก คือช่วงของการสกัดธาตุหายากโดยใช้ของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าด และการสกัดกลับธาตุหายากออกจากของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าด โดยใช้สารละลายกรดดินประสิว ซึ่งขั้นตอนและวิธีการวิจัยมีรายละเอียดดังนี้

4.1 การศึกษาผลของช่วงเวลาต่อสมมูลการสกัด

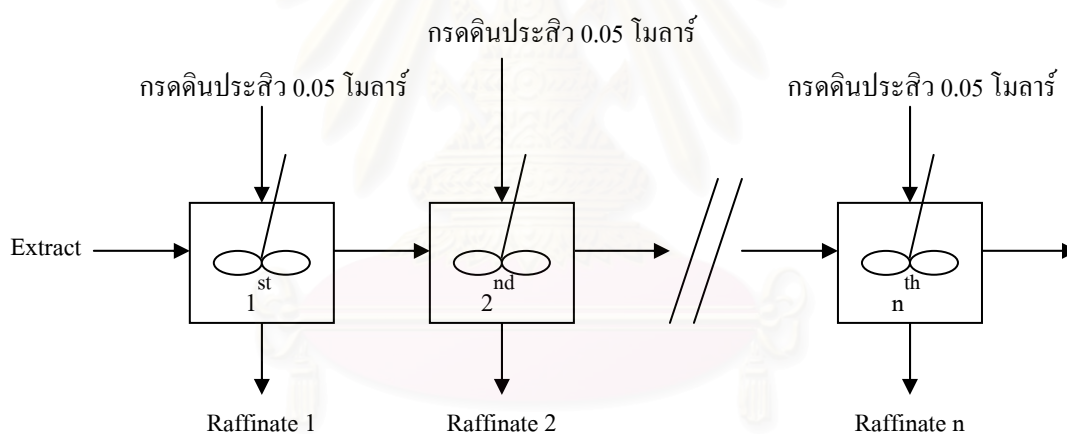
- 4.1.1 สกัดแยกธาตุหายากจากสารละลายเกลือไนเตรตของธาตุหายาก มีขั้นตอนคือ
 - 4.1.1.1 นำน้ำมันก๊าด ปริมาตร 15 มิลลิลิตร ใส่ในขวดรูปชมพู่
 - 4.1.1.2 เติมสารละลายเกลือไนเตรตของธาตุหายาก ($\text{RE}(\text{NO}_3)_3$) ปริมาตรเท่ากัน แล้วเขย่าด้วยเครื่องเขย่า Gerhardt ความเร็ว 200 รอบ/นาที เป็นเวลานาน 1 นาที
 - 4.1.1.3 นำสารละลายผสมใส่ในกรวยแยก บันทึกค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายชั้นน้ำ แล้วนำไปวิเคราะห์ปริมาณธาตุหายากด้วยเครื่อง ICP Spectrometer
 - 4.1.1.4 บันทึกค่าความเป็นกรด-ด่างของชั้นสารละลายอินทรีย์ และนำไปใช้ในขั้นตอนการสกัดกลับ
 - 4.1.1.5 ทำการทดลองซ้ำ โดยการเพิ่มเวลาในการเขย่าเป็น 2, 3, 5, 10, 15 และ 20 นาที ตามลำดับ
- 4.1.2 สกัดกลับธาตุหายากจากสารละลายน้ำมันก๊าด
 - 4.1.2.1 นำชั้นสารละลายอินทรีย์ที่ได้จากการทดลองการสกัดแยกธาตุหายาก จากสารละลายเกลือไนเตรต มา 100 มิลลิลิตร ใส่ในขวดรูปชมพู่
 - 4.1.2.2 เติมสารละลายกรดดินประสิวความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ลงไป แล้วเขย่าด้วยเครื่องเขย่า Gerhardt ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 1 นาที
 - 4.1.2.3 เทสารละลายผสมลงในกรวยแยก นำชั้นสารละลายน้ำออก 5 มิลลิลิตร แล้ววัดค่าความเป็นกรด-ด่าง หลังจากนั้นวิเคราะห์ปริมาณธาตุหายากในชั้นสารละลายน้ำด้วยเครื่อง ICP Spectrometer
 - 4.1.2.4 นำชั้นสารละลายอินทรีย์ออก 5 มิลลิลิตร (เพื่อรักษาอัตราส่วนของสารละลายทั้งสองชนิดให้เท่ากันตลอดการทดลอง) แล้วนำชั้นสารละลายทั้งสองชนิดที่เหลือใส่ในขวดรูปชมพู่อีกครั้ง

4.1.2.5 เขย่าด้วยเครื่องเขย่า Gerhardt ความเร็วรอบ 200 รอบ/นาที เป็นเวลานาน 1 นาที

4.1.2.6 ทำซ้ำข้อ 4.1.2.3 ถึง 4.1.2.5 จนไม่สามารถวัดปริมาณธาตุหายากได้



รูปที่ 4.1 การสกัดธาตุหายากด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าด



รูปที่ 4.2 การสกัดกลับธาตุหายากด้วยกรดดินประสิว 0.05 โมลาร์ จำนวน n ครั้ง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.2 การศึกษาผลของปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟตต่อสมมูลการสกัด

4.2.1 สกัดแยกธาตุหายากจากสารละลายเกลือไนเตรตของธาตุหายาก มีขั้นตอนคือ

- 4.2.1.1 นำน้ำมันก๊าด ปริมาตร 15 มิลลิลิตร ใส่ในขวดรูปชมพู่
- 4.2.1.2 เติมสารละลายเกลือไนเตรตของธาตุหายาก ($\text{RE}(\text{NO}_3)_3$) ปริมาตรเท่ากัน แล้วเขย่าด้วยเครื่องเขย่า Gerhardt ความเร็ว 200 รอบ/นาที เป็นเวลานาน 5 นาที และทำการทดลองซ้ำโดยเพิ่มเวลาของการเขย่าเป็นเวลานาน 10 นาที ซึ่งเป็นเวลาที่เหมาะสม ซึ่งได้จากการทดลองตามข้อ 4.1.1
- 4.2.1.3 นำสารละลายผสมใส่ในกรวยแยก บันทึกค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายชั้นน้ำ แล้วนำไปวิเคราะห์ปริมาณธาตุหายากด้วยเครื่อง ICP Spectrometer
- 4.2.1.4 บันทึกค่าความเป็นกรด-ด่างของชั้นสารละลายอินทรีย์
- 4.2.1.5 ทำการทดลองซ้ำ โดยใช้ของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าด โดยที่ปริมาณของไตรบิวทิลฟอสเฟตในของผสมจะมีค่าเป็นร้อยละ 10, 20, 40, 50, 60, 80 และ 100 ตามลำดับ

4.2.2 สกัดกลับธาตุหายากจากสารละลายน้ำมันก๊าด

- 4.2.2.1 นำชั้นสารละลายอินทรีย์ที่ได้จากการทดลองการสกัดแยกธาตุหายาก จากสารละลายเกลือไนเตรต มา 15 มิลลิลิตร ใส่ในขวดรูปชมพู่
- 4.2.2.2 เติมสารละลายกรดดินประสิวความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ ปริมาตร 15 มิลลิลิตร ลงไป แล้วเขย่าด้วยเครื่องเขย่า Gerhardt ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 5 นาที ซึ่งเป็นเวลาที่เหมาะสม ซึ่งได้จากผลการทดลอง ข้อ 4.1.2
- 4.2.2.3 เทสารละลายผสมลงในกรวยแยก วัดค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายชั้นน้ำ แล้ววิเคราะห์ปริมาณธาตุหายากด้วยเครื่อง ICP Spectrometer
- 4.2.2.4 นำชั้นสารละลายอินทรีย์จากการสกัดกลับครั้งแรก มาทำการทดลองซ้ำ ข้อ 4.2.2 และ 4.2.2.3 จนไม่สามารถวัดปริมาณธาตุหายากได้

4.3 การศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายเกลือไนเตรตของธาตุหายากต่อสมมูลการสกัด

4.3.1 เตรียมสารละลายเกลือไนเตรตของธาตุหายาก

นำสารละลายเกลือไนเตรตของธาตุหายากที่ความเข้มข้น 211.9 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร มาเจือจางด้วยน้ำกลั่น โดยปริมาตรของสารละลายเกลือไนเตรตของธาตุหายาก และน้ำกลั่นที่ใช้ เพื่อให้ได้ความเข้มข้นของสารละลายเกลือไนเตรตตามที่ต้องการ ดูได้จากตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ความเข้มข้นของสารละลายเกลือไนเตรต

ความเข้มข้นของ สารละลายเกลือไนเตรต หลังเจือจางแล้ว (ร้อยละ)	ปริมาตรสารละลายเกลือ ไนเตรตที่ใช้ (มิลลิลิตร)	ปริมาตรน้ำกลั่นที่ใช้ (มิลลิลิตร)
25	10	30
30	12	28
35	14	26
40	16	24
45	18	22
50	20	20
75	30	10

4.3.2 สกัดแยกธาตุหายากจากสารละลายเกลือไนเตรตของธาตุหายาก มีขั้นตอนคือ

4.3.2.1 นำของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าด โดยที่ปริมาณของไตรบิวทิลฟอสเฟตในของผสมจะมีค่าเป็นร้อยละ 20 ปริมาตร 15 มิลลิลิตร ใส่ในขวดรูปชมพู่

4.3.2.2 เติมสารละลายเกลือไนเตรตของธาตุหายาก ($RE(NO_3)_3$) ปริมาตรเท่ากัน แล้วเขย่าด้วยเครื่องเขย่า Gerhardt ความเร็ว 200 รอบ/นาที เป็นเวลานาน 5 นาที

4.3.2.3 นำสารละลายผสมใส่ในกรวยแยก บันทึกค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายชั้นน้ำ แล้วนำไปวิเคราะห์ปริมาณธาตุหายากด้วยเครื่อง ICP Spectrometer

4.3.2.4 บันทึกค่าความเป็นกรด-ด่างของชั้นสารละลายอินทรีย์ และนำไปใช้ในขั้นตอนการสกัดกลับ

4.3.2.5 ทำการทดลองซ้ำ โดยการเพิ่มเวลาในการเขย่าเป็น 10 นาที ตามลำดับ

4.3.2.6 ทำการทดลองซ้ำ โดยใช้ของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าด โดยที่ปริมาณของไตรบิวทิลฟอสเฟตในของผสมจะมีค่าเป็นร้อยละ 80

4.3.3 สกัดกลับธาตุหายากจากสารละลายน้ำมันก๊าด

4.3.3.1 นำชั้นสารละลายอินทรีย์ที่ได้จากการทดลองการสกัดแยกธาตุหายาก จากสารละลายเกลือไนเตรต มา 15 มิลลิลิตร ใส่ในขวดรูปชมพู่

- 4.3.3.2 เติมสารละลายกรดดินประสิวความเข้มข้นร้อยละ 1 ปริมาตร 15 มิลลิลิตร ลงไป แล้วเขย่าด้วยเครื่องเขย่า Gerhardt ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 5 นาที
- 4.3.3.3 เติสารละลายผสมลงในกรวยแยก นำชั้นสารละลายน้ำออก แล้ววัดค่าความเป็นกรด-ด่าง หลังจากนั้นวิเคราะห์ปริมาณธาตุหายากในชั้นสารละลายน้ำด้วยเครื่อง ICP Spectrometer
- 4.3.3.4 ทำซ้ำข้อ 4.3.3.2 จนถึง 4.3.3.3 จนไม่สามารถวัดปริมาณธาตุหายากได้

4.4 การวิเคราะห์ปริมาณธาตุหายากด้วยเทคนิค ICP

เครื่องวิเคราะห์ ICP Spectrometer รุ่น Spectroflame-ICP M ของบริษัท Spectro สามารถวัดปริมาณธาตุที่มีความเข้มข้นมากกว่า 1 ppm

- 4.4.1 นำตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ 1 มิลลิลิตร ใส่ในขวดปรับปริมาตรขนาด 10 มิลลิลิตร
- 4.4.2 ปรับปริมาตรให้ครบ 10 มิลลิลิตร โดยใช้สารละลายดินประสิวความเข้มข้นร้อยละ 1 วัดปริมาณธาตุหายากที่มีในตัวอย่าง
- 4.4.3 ถ้าปริมาณธาตุที่มีในตัวอย่าง มีค่าสูงเกินกว่าค่าปรับเทียบ (upper bound calibrated value) ของเครื่องให้ลดความเข้มข้นของตัวอย่างที่จะวิเคราะห์ลง โดยลดความเข้มข้นลง เหลือ 1 ใน 10 เท่าของความเข้มข้นเดิม แล้วจึงวัดปริมาณธาตุในตัวอย่างซ้ำ จนกระทั่งค่าที่วัดได้ไม่เกินค่าปรับเทียบ

บทที่ 5

ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

ในงานวิจัยนี้ ได้นำสารละลายเกลือไนเตรตของธาตุหายาก ความเข้มข้น 212 กรัมต่อลิตร มาสกัดแยกธาตุหายากโดยใช้ของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าด ด้วยอัตราส่วนระหว่างสารละลายเกลือไนเตรตกับของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต เท่ากับ 1:1 กวนผสมกัน การวัดผลของการสกัดได้จากปริมาณธาตุหายากที่เหลืออยู่ในชั้นสารละลายน้ำ ส่วนสารที่สกัดได้ในชั้นสารละลายอินทรีย์นั้น จะนำไปสกัดกลับก่อนในอัตราส่วนของสารละลายชั้นอินทรีย์กับกรดดินประสิวเข้มข้น 0.05 โมลาร์ เท่ากับ 1 : 1 เช่นกัน แล้วจึงวัดปริมาณธาตุหายากที่สกัดกลับได้

สำหรับตัวแปรที่สนใจในงานวิจัยนี้ ได้แก่ ระยะเวลาเข้าสู่สมดุลการสกัดและสมดุลการสกัดกลับ ปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟตในของผสม ความเข้มข้นของสารละลายธาตุหายากเริ่มต้น

5.1 เวลาที่เข้าสู่สมดุลการสกัด

จากข้อมูลจากตารางที่ 5.1 บอกถึงจำนวน โมลของค่าเฉลี่ยของปริมาณธาตุหายากที่เหลือในสารละลายน้ำ เมื่อเทียบกับปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น และส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน บ่งชี้ให้เห็นว่าปริมาณของสารละลายที่เหลืออยู่ในชั้นสารละลายน้ำ โดยใช้เวลาสกัดตั้งแต่ 1 ถึง 20 นาที มีค่าไม่แตกต่างกัน แสดงว่าการสกัดเข้าสู่สมดุลอย่างรวดเร็ว ภายในเวลา 1 นาทีแรก

ตารางที่ 5.1 ความเข้มข้นของธาตุหายากที่เหลือในชั้นสารละลายน้ำ

TBP เริ่มต้น (%)		ปริมาณธาตุหายากที่เหลือในชั้นสารละลายน้ำ (mol/l)										
		Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
10	ค่าเฉลี่ย	0.076	0.727	0.012	0.110	0.411	0.065	0.001	0.035	0.007	0.0001	1.423
	stdev	0.004	0.039	0.001	0.006	0.022	0.003	0.000	0.002	0.000	0.0000	0.075
20	ค่าเฉลี่ย	0.067	0.703	0.012	0.100	0.368	0.055	0.001	0.029	0.006	0.0001	1.323
	stdev	0.004	0.037	0.001	0.005	0.021	0.003	0.000	0.002	0.000	0.0000	0.068
40	ค่าเฉลี่ย	0.055	0.678	0.011	0.087	0.308	0.043	0.001	0.022	0.004	0.0001	1.192
	stdev	0.001	0.008	0.000	0.001	0.005	0.001	0.000	0.001	0.000	0.0000	0.016
50	ค่าเฉลี่ย	0.053	0.659	0.009	0.075	0.286	0.036	0.001	0.019	0.004	0.0001	1.124
	stdev	0.001	0.008	0.000	0.001	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000	0.015
60	ค่าเฉลี่ย	0.049	0.631	0.009	0.071	0.256	0.034	0.001	0.017	0.004	0.0001	1.055
	stdev	0.001	0.009	0.000	0.001	0.006	0.001	0.000	0.001	0.000	0.0000	0.017
80	ค่าเฉลี่ย	0.044	0.581	0.009	0.061	0.213	0.028	0.0005	0.015	0.003	0.0001	0.938
	stdev	0.001	0.008	0.001	0.001	0.003	0.001	0.000	0.000	0.000	0.0000	0.014
100	ค่าเฉลี่ย	0.038	0.508	0.007	0.050	0.171	0.022	0.0004	0.012	0.002	0.0001	0.796
	stdev	0.001	0.009	0.000	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000	0.013

5.2 เวลาที่เข้าสู่สมดุลการสกัดกลับ

จากข้อมูลจากตารางที่ 5.2 บอกถึงจำนวนโมลของปริมาณธาตุหายากที่สกัดกลับจากชั้นสารละลายอินทรีย์ และส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน เมื่อใช้ปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้นค่าต่างๆ โดยใช้เวลาสกัดกลับตั้งแต่ 1 ถึง 5 นาที พบว่ามีค่าไม่แตกต่างกัน แสดงว่าการสกัดกลับเข้าสู่สมดุลอย่างรวดเร็ว ภายในเวลา 1 นาทีแรก และเพื่อให้เกิดความสม่ำเสมอในการทดลองจึงเลือกเวลาในการสกัดกลับแต่ละครั้งเป็น 5 นาที ซึ่งได้ใช้เวลานี้กับทุกการทดลองของงานวิจัยชิ้นนี้

ตารางที่ 5.2 ความเข้มข้นของธาตุหายากที่สกัดได้ในชั้นสารละลายอินทรีย์

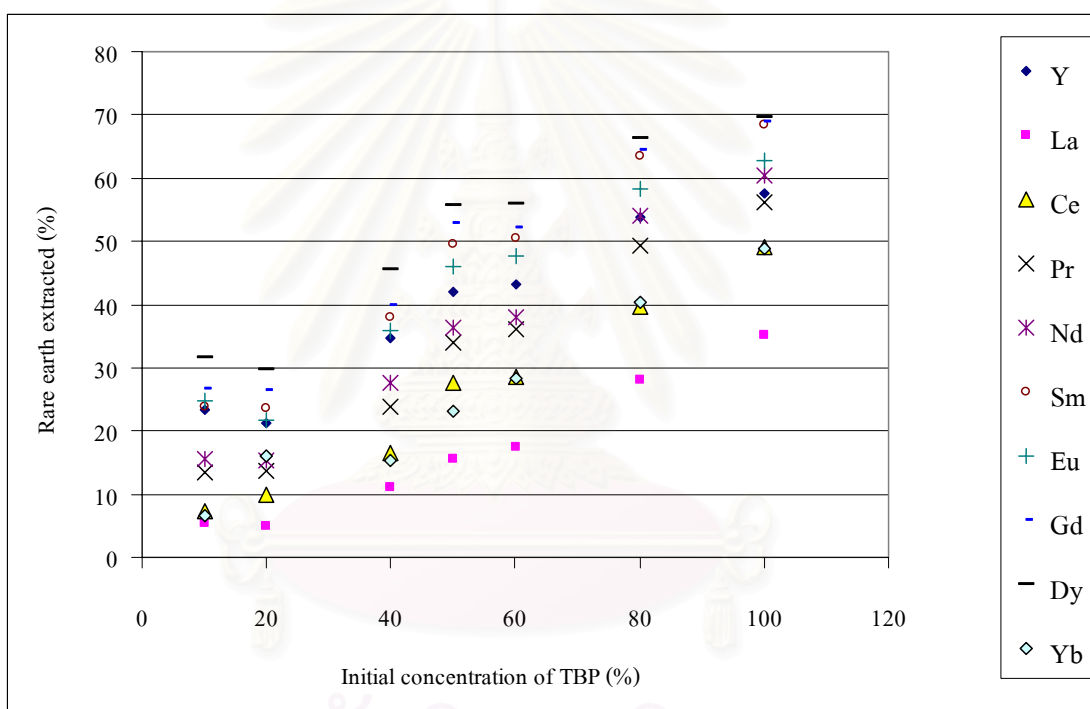
TBP เริ่มต้น (%)		ปริมาณธาตุหายากที่สกัดกลับ (mol/l)										
		Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
20	ค่าเฉลี่ย	0.016	0.017	0.001	0.011	0.048	0.013	0.0002	0.009	0.002	0.0000	0.114
	stdev	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.0000	0.001
40	ค่าเฉลี่ย	0.025	0.034	0.002	0.019	0.082	0.021	0.0003	0.013	0.003	0.0001	0.196
	stdev	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.0000	0.003
50	ค่าเฉลี่ย	0.029	0.043	0.003	0.022	0.094	0.023	0.0003	0.014	0.003	0.0001	0.225
	stdev	0.002	0.002	0.000	0.001	0.005	0.001	0.0000	0.001	0.000	0.0000	0.013
60	ค่าเฉลี่ย	0.035	0.050	0.004	0.026	0.113	0.027	0.0003	0.017	0.004	0.0001	0.268
	stdev	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.0000	0.002
80	ค่าเฉลี่ย	0.041	0.072	0.005	0.031	0.132	0.029	0.0004	0.018	0.004	0.0001	0.323
	stdev	0.000	0.003	0.000	0.000	0.002	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.0000	0.004
100	ค่าเฉลี่ย	0.043	0.090	0.005	0.033	0.136	0.028	0.0003	0.018	0.004	0.0001	0.347
	stdev	0.001	0.001	0.000	0.000	0.002	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.0000	0.003

5.3 ผลของปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟตต่อสมดุลการสกัดไอออนธาตุหายาก

5.3.1 ปริมาณสมดุลของการสกัด

จากรูปที่ 5.1 พบว่า เมื่อปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟตที่ใช้สกัดเพิ่มขึ้น ร้อยละของการสกัดธาตุหายากไปในชั้นสารละลายอินทรีย์จะทำได้มากยิ่งขึ้น และเส้นกราฟมีแนวโน้มเข้าสู่จุดกำเนิด กล่าวคือ ถ้าไม่มีสารสกัดจะไม่เกิดการสกัดธาตุหายาก และมีอัตราการเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้นที่มีมากขึ้น และแม้ว่าจะใช้สารสกัดไตรบิวทิลฟอสเฟตเพียงอย่างเดียว การสกัดธาตุหายากก็ทำได้ไม่เกินร้อยละ 70 เมื่อเทียบกับสารละลายเกลือในเตรตธาตุหายากเริ่มต้น ธาตุที่สกัดได้ในมากที่สุด คือ ดิสโพรเซียม รองลงมา คือ แกโดลิเนียม ซาแมเรียม ส่วนธาตุที่สกัดได้น้อยที่สุด คือ แลนทานัม

สังเกตเห็นว่าค่าไดริวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น เท่ากับร้อยละ 10 จุดของกราฟจะสูงกว่าที่ค่าไดริวทิลฟอสเฟตร้อยละ 20 เนื่องจากความผิดพลาดในการทดลอง กล่าวคือ การเก็บตัวอย่างชั้นสารละลายอินทรีย์หลังการสกัดจะทำในภาชนะที่ปิดไม่สนิท แต่เมื่อเก็บไว้เป็นเวลานานสารเคมีบางส่วนจึงได้ระเหยออกไป ทำให้เหลือสารละลายอินทรีย์ในปริมาณที่ลดลง แต่ยังคงใช้การอัตราส่วนของการสกัดกลับที่คงที่ คือ 1 : 1 ทำให้ความเข้มข้นของธาตุหายากที่ตรวจวัดได้ มีความเข้มข้นสูงเกินกว่าที่ควรจะเป็นจริง ซึ่งส่งผลต่อร้อยละของธาตุหายากที่สกัดได้ สูงกว่าผลของการทดลองที่ใช้ปริมาณไดริวทิลฟอสเฟตร้อยละ 20



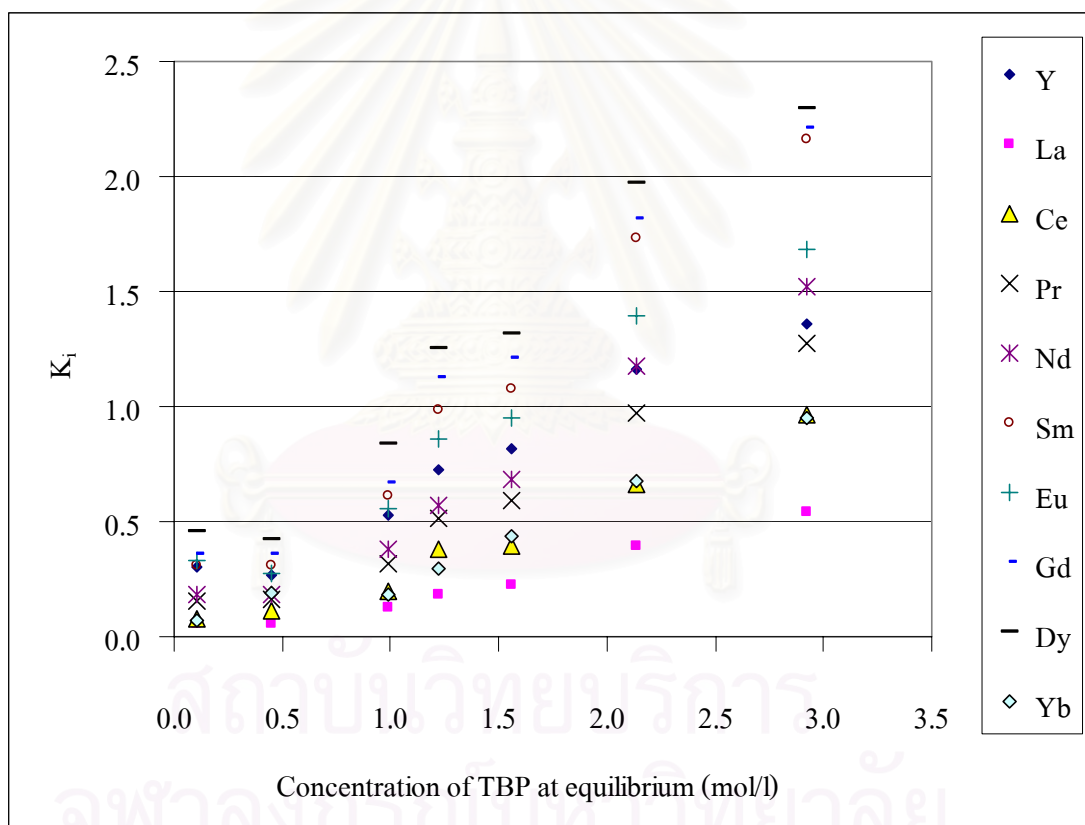
รูปที่ 5.1 ร้อยละของธาตุหายากที่สกัดได้เทียบกับปริมาณไดริวทิลฟอสเฟตที่ใช้เริ่มต้น

5.3.2 ค่าคงที่สมดุลการสกัดธาตุหายาก

ในงานวิจัยนี้ ค่าคงที่สมดุลการสกัดธาตุหายากคิดจากปริมาณธาตุหายากที่ถูกสกัดเข้าไปในชั้นสารละลายอินทรีย์ เทียบกับปริมาณธาตุหายากที่เหลืออยู่ในชั้นสารละลายน้ำ ได้ดังสมการที่ 5-1

$$K_i = \frac{\text{ปริมาณธาตุหายากที่สกัดไปในชั้นสารละลายอินทรีย์}}{\text{ปริมาณธาตุหายากที่เหลืออยู่ในชั้นสารละลายน้ำ}} \quad (5-1)$$

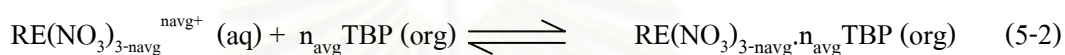
ซึ่งความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สมดุลการสกัดและปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟตที่มีอยู่ ณ สมดุล แสดงได้ดังรูปที่ 5.2 โดยพบว่าเมื่อไม่มีปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟต จะไม่เกิดการสกัดขึ้น และค่าคงที่สมดุลเพิ่มขึ้นตามปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟตที่มีอยู่ ณ สมดุล และเห็นว่าจุดที่ปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟตเท่ากับประมาณ 0.1 โมลต่อลิตร หรือเท่ากับร้อยละ 10 ของไตรบิวทิลฟอสเฟตที่มีในของผสม ค่าจะสูงกว่าจุดที่ปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟตเท่ากับ 0.5 โมลต่อลิตรหรือเท่ากับร้อยละ 20 เนื่องจากความผิดพลาดในการทดลอง ดังที่ได้กล่าวแล้ว ธาตุที่มีค่าคงที่สมดุลการสกัดสูงที่สุดคือ ดิสโพรเซียม รองลงมาคือ แกโดลิเนียม ซาแมเรียม ส่วนธาตุที่มีค่าคงที่สมดุลการสกัดต่ำที่สุดคือ แลนทานัม



รูปที่ 5.2 ค่าคงที่สมดุลการสกัดกับปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟตที่มี ณ สมดุล

5.3.3 ค่าคงที่สมดุลการสกัดธาตุหายากที่ได้จากปฏิกิริยาเคมี (K_C)

เนื่องจากเกลือไนเตรตของธาตุหายากสามารถแตกตัวได้ 3 ขั้นตอน การแตกตัวขั้นที่ 1 ถึง 3 จะได้ไอออนดังนี้ $RE(NO_3)_2^+$, $RE(NO_3)_2^{2+}$ และ RE^{3+} ตามลำดับ ซึ่งการทำปฏิกิริยาแต่ละขั้นจะใช้สารสกัดไตรบิวทิลฟอสเฟต 1, 2 และ 3 โมลที่สมนัยกันตามลำดับ ปฏิกิริยาระหว่างไอออนของธาตุหายากและไตรบิวทิลฟอสเฟต เป็นไปดังสมการที่ 5-2 และสามารถหาสมดุลการสกัดจากสมการเคมี ดังกล่าว ได้ดังสมการที่ 5-3 เมื่อ n_{avg} เป็นจำนวนประจุที่แตกตัวเฉลี่ยของธาตุหายากทุกชนิดที่มีในสารละลาย ดังที่ได้กล่าวในบทที่ 3



$$K_{C,i} = \frac{[RE(NO_3)_{3-n_{avg}} \cdot n_{avg} TBP]}{[RE(NO_3)_{3-n_{avg}}^{n_{avg}+}] [TBP]^{n_{avg}}} \quad (5-3)$$

หรือสามารถเขียนสมการได้ ให้อยู่ในรูปความสัมพันธ์ของค่าคงที่สมดุลการสกัดกับปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟต ได้ดังสมการที่ 5-4

$$K_{C,i} = \frac{K_i}{[TBP]^{n_{avg}}} \quad (5-4)$$

ดังนั้น ค่า $K_{C,i}$ จึงมีหน่วยเป็น (โมลต่อลิตร)^(-n_{avg})

หรือเขียนสมการ 5-4 ใหม่ได้เป็น

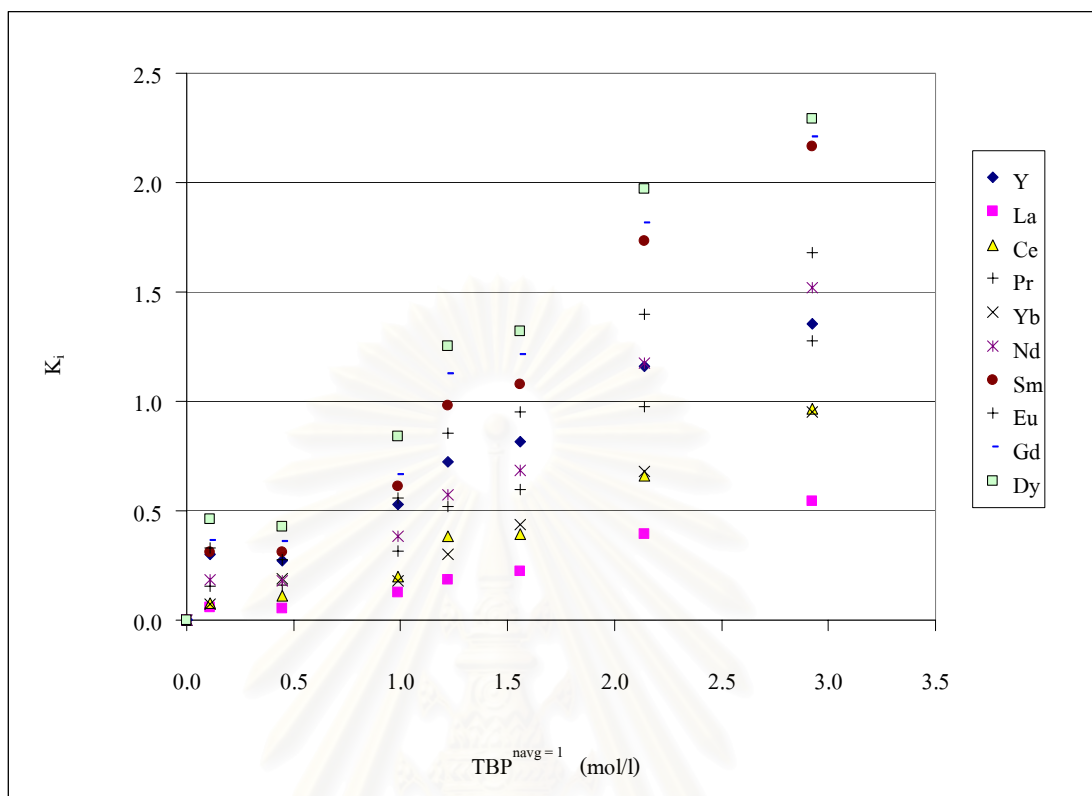
$$K_i = K_{C,i} [TBP]^{n_{avg}} \quad (5-5)$$

จากสมการ 5-5 เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สมดุลการสกัด (K_i) ที่ได้จากข้อ 5.3.2 กับปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟตที่มี ณ สมดุล เมื่อทดลองให้ค่าเฉลี่ยการแตกตัวของเกลือไนเตรตธาตุหายากทุกชนิด มีค่าตั้งแต่ 1 ถึง 3 พบว่าเกลือไนเตรตของธาตุหายากที่แตกตัวขั้นที่ 1 จะได้กราฟที่มีความสัมพันธ์แบบเส้นตรง ที่มีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจของสมการถดถอยเชิงเส้นใกล้เคียง 1 มากกว่าค่าอื่นๆ จึงทำให้ทราบได้ว่าในสารละลายเกลือไนเตรตที่มีความเข้มข้นประมาณ 200 ถึง 250 กรัมต่อลิตร หรือประมาณ 1.5 โมลต่อลิตรนั้น เกลือไนเตรตของธาตุหายากแตกตัวเฉลี่ยเพียงขั้นแรกขั้นเดียว แล้วจึงเข้าทำปฏิกิริยากับไตรบิวทิลฟอสเฟต

ความชันของกราฟความสัมพันธ์ที่ได้จากรูปที่ 5-3 คือ ค่าค่าคงที่สมดุลการสกัดจากปฏิกิริยาเคมี ($K_{C,i}$) ของธาตุหายากแต่ละชนิด ซึ่งค่าความชันและค่าสัมประสิทธิ์การตัดสิ้นใจของสมการถดถอยเชิงเส้นของธาตุหายากแต่ละชนิด เมื่อทดลองใช้ค่าเฉลี่ยการแตกตัวของเกลือไนเตรดธาตุหายาก ตั้งแต่ 1 ถึง 3 แสดงไว้ในตารางที่ 5.3

ตารางที่ 5.3 ค่าคงที่สมดุลการสกัดจากปฏิกิริยาเคมี ($K_{C,i}$) และค่าสัมประสิทธิ์การตัดสิ้นใจของสมการถดถอยเชิงเส้น (R^2)

ธาตุ	$n_{avg} = 1$		$n_{avg} = 2$		$n_{avg} = 3$	
	$K_{C,i}$ (mol/l) ⁻¹	R^2	$K_{C,i}$ (mol/l) ⁻²	R^2	$K_{C,i}$ (mol/l) ⁻³	R^2
Y	0.5088	0.9345	0.362	0.3581	0.5202	-0.5084
La	0.1729	0.9622	0.1317	0.8232	0.2011	0.2985
Ce	0.3053	0.9667	0.2319	0.8143	0.3551	0.2973
Pr	0.4265	0.9748	0.3186	0.7342	0.4778	0.1259
Nd	0.5048	0.9711	0.3785	0.752	0.5686	0.1559
Sm	0.7508	0.9743	0.5522	0.6432	0.8163	-0.0368
Eu	0.6018	0.956	0.4406	0.4916	0.6404	-0.2913
Gd	0.7933	0.9656	0.5751	0.5445	0.8396	-0.1996
Dy	0.8539	0.9443	0.6097	0.4093	0.8781	-0.4209
Yb	0.3047	0.9596	0.2313	0.7996	0.3528	0.2614



รูปที่ 5.3 ค่าคงที่สมดุลการสกัดกับปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟต ณ สมดุล ของธาตุหายากแต่ละชนิด เมื่อธาตุหายากแตกตัวเฉลี่ย 1 ชั้น ($n_{avg} = 1$)

5.3.4 ผลต่อสมดุลการสกัดกลับธาตุหายาก

เมื่อพิจารณาร้อยละของธาตุหายากที่สกัดกลับได้ในครั้งแรก กับปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟตที่ใช้ในการสกัดเริ่มต้น พบว่าเมื่อใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟตมากขึ้นการสกัดกลับจะทำได้ลดลง จากข้อมูลร้อยละของธาตุหายากที่สกัดกลับครั้งแรก ในตารางที่ 5.4 แสดงให้เห็นว่าถ้าใช้ปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟตในการสกัดน้อยกว่าร้อยละ 40 จะสามารถสกัดกลับธาตุหายากทุกชนิดในครั้งแรก ได้เกินกว่าร้อยละ 90 เมื่อสังเกตข้อมูลเมื่อใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้นร้อยละ 10 ร้อยละการสกัดกลับครั้งแรกน้อยกว่า เมื่อใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้นร้อยละ 20 และ 40 ทั้งที่ควรจะมีค่าสูงกว่านี้ เนื่องจากความผิดพลาดดังที่กล่าวข้างต้น ทำให้การสกัดกลับใช้อัตราส่วนของสารละลายกรดดินประสิวความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ ต่อสารละลายชั้นอินทรีย์ น้อยกว่าที่ควรจะเป็นทำให้การสกัดกลับ ได้ค่าต่ำกว่าที่ควรเป็นจริง

ตารางที่ 5.4 ธาตุหายากที่สกัดกลับได้ในครั้งแรก ด้วยปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟตในของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าดต่างๆ

TBP เริ่มต้น (ร้อยละ)	ร้อยละธาตุหายากที่สกัดกลับได้ในครั้งแรก									
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb
10	94.77	95.70	93.24	95.83	95.35	95.33	90.69	95.38	94.64	98.60
20	98.30	98.23	98.32	98.15	98.16	98.09	97.53	98.20	98.11	98.11
40	96.13	95.68	93.40	96.40	95.06	95.24	90.40	97.28	94.05	94.76
50	92.99	90.97	86.58	89.42	89.38	87.24	85.42	89.30	88.07	99.33
60	91.99	88.58	87.25	86.71	86.50	83.89	82.40	85.94	85.78	99.55
80	83.58	78.57	74.29	73.64	73.35	68.79	68.67	71.94	71.80	96.76
100	82.00	74.46	71.52	68.70	67.93	63.27	64.63	67.31	68.38	85.88

ดังนั้นการใช้สารสกัดในปริมาณสูง เพื่อให้เกิดการสกัดไปได้มาก ก็จะทำให้การสกัดกลับธาตุหายากออกจากชั้นสารละลายอินทรีย์ทำได้ยากขึ้น และเมื่อพิจารณาจากตารางที่ 5.5 ซึ่งแสดงผลสรุปจำนวนครั้งของการสกัดกลับธาตุหายาก ออกจากของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าดค่าต่างๆออกมาจนกว่าจะไม่พบธาตุหายากชนิดนั้น ในของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าดอีกต่อไป จะพบว่าธาตุหายากที่มีปริมาณน้อย ได้แก่ อิตเทอร์เบียม ยูโรเพียม จะถูกสกัดออกมาได้หมดก่อน ในขณะที่ไอออนธาตุหายากที่มีปริมาณมาก (ยกเว้น Ce) จะถูกสกัดกลับได้ทั้งหมดเป็นลำดับท้าย

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 5.5 จำนวนครั้งที่สกัดกลับธาตุหายากออกจากของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าดได้หมด

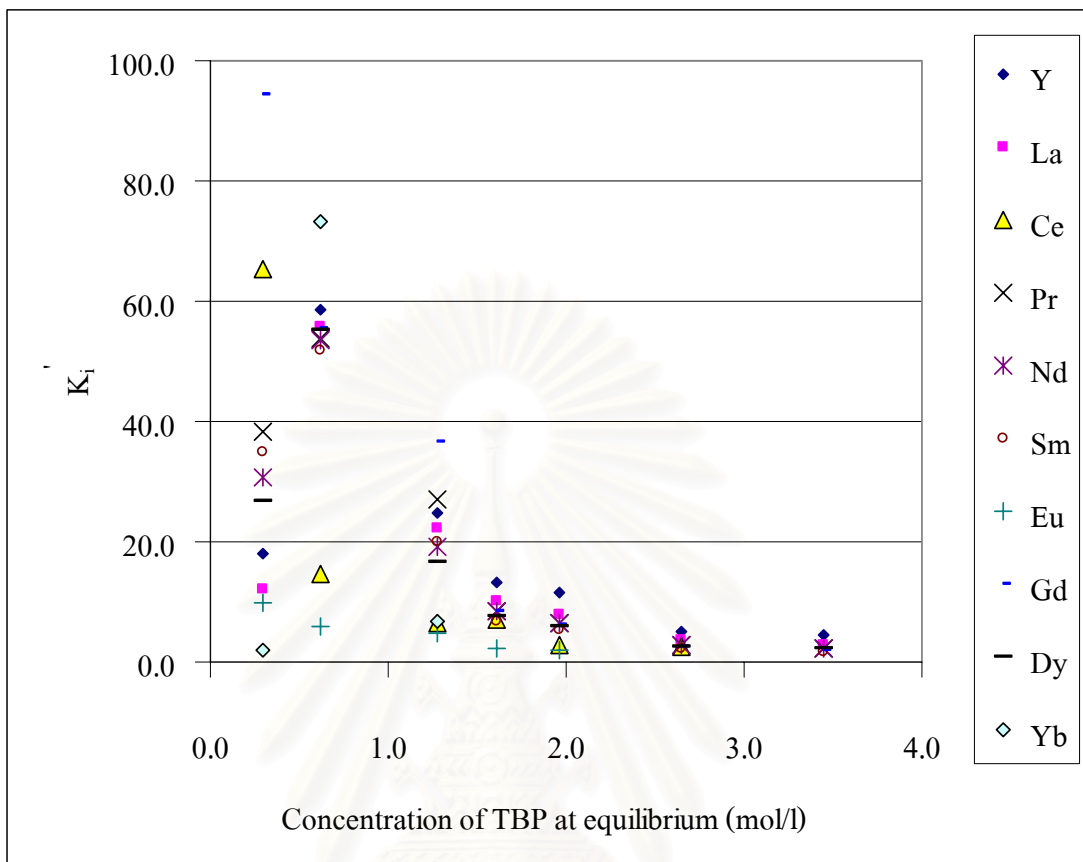
TBP เริ่มต้น (ร้อยละ)	จำนวนครั้งของการสกัดกลับ (ครั้ง)									
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb
20	2	4	3	3	4	2	1	2	2	1
40	3	5	5	3	5	3	2	3	3	1
50	3	5	6	4	6	4	2	3	3	1
60	3	6	6	4	6	5	2	3	3	1
80	4	6	6	4	6	5	2	4	3	2
100	5	7	7	5	7	7	3	5	4	2

5.3.5 ค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับครั้งแรก (K_1')

โดยอาศัยความสัมพันธ์ของค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับครั้งแรก ดังสมการ 5-6

$$K_1' = \frac{\text{ปริมาณธาตุหายากที่สกัดกลับออกมาในครั้งแรก}}{\text{ปริมาณธาตุหายากที่เหลือในชั้นสารละลายอินทรีย์}} \quad (5-6)$$

จากรูปที่ 5.4 แสดงให้เห็นว่าค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับครั้งแรกจะลดต่ำลง เมื่อไตรบิวทิลฟอสเฟต ณ สมดุลมีปริมาณเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้นว่า การที่มีใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟตในการสกัดในปริมาณมาก จะทำให้การสกัดกลับทำได้ยากขึ้น และจะสังเกตเห็นว่าที่ปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟต ณ สมดุล มีค่าเท่ากับ 0.3 โมลต่อลิตร หรือร้อยละ 10 ค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับต่ำกว่าที่ปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟต ณ สมดุล มีค่าเท่ากับ 0.6 โมลต่อลิตร หรือร้อยละ 20 ซึ่งเป็นผลจากข้อผิดพลาดของการทดลองดังที่ได้กล่าวแล้ว ซึ่งในความเป็นจริงค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับครั้งแรก ที่ปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟต ณ สมดุล มีค่าเท่ากับ 0.3 โมลต่อลิตร ควรจะมีค่าสูงมาก เพราะมีธาตุหายากหลายชนิดที่น่าจะสกัดกลับได้หมดภายในครั้งแรก



รูปที่ 5.4 ค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับของธาตุหายากแต่ละชนิด เทียบกับปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟต ณ สมดุล

5.3.6 ค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับธาตุหายาก ที่ได้จากปฏิกิริยาเคมี ($K_{C,i}'$)

สมการเคมีของการสกัดกลับธาตุหายาก คือปฏิกิริยาย้อนกลับของสมการที่ 5-2 ซึ่งสิ่งที่ควบคุมทิศทางของปฏิกิริยา คือ ค่าความเป็นกรดต่างของสารละลายชั้นน้ำ ซึ่งในที่นี้ใช้กรดดินประสิว เป็นสารควบคุมทิศทางของปฏิกิริยาเคมี



ดังนั้นค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับ จากปฏิกิริยาเคมี จึงเขียนได้ดังสมการ 5-8

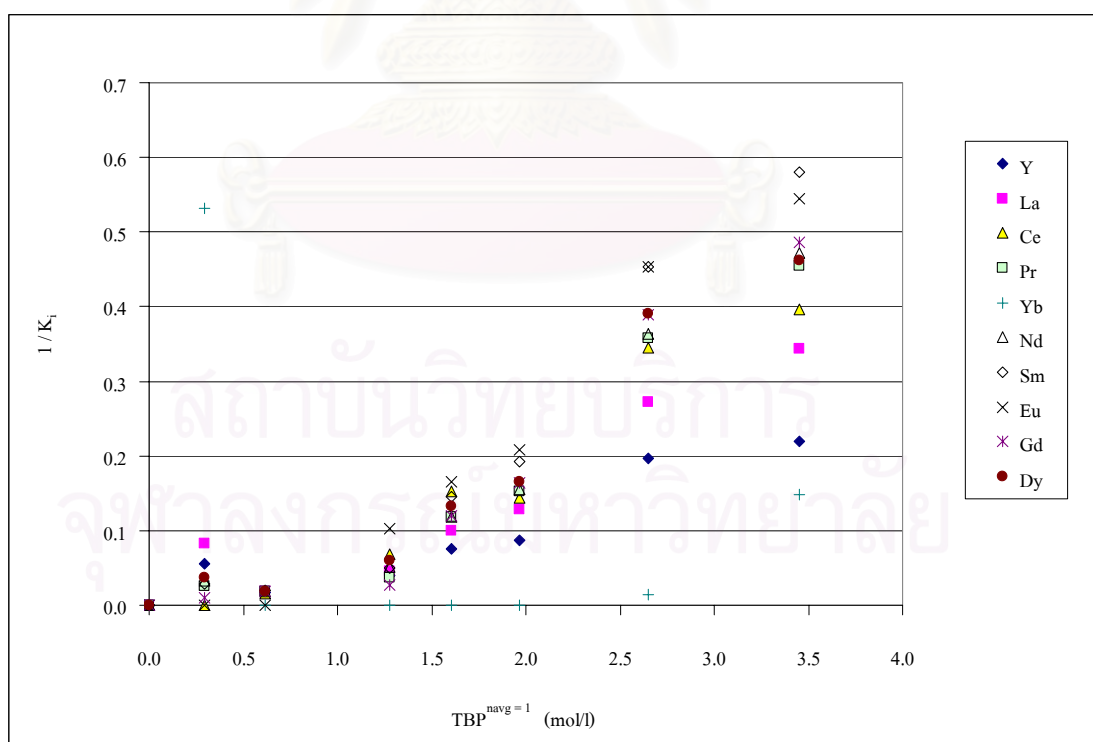
$$K_{C,i}' = \frac{[\text{RE}(\text{NO}_3)_{3-\text{navg}}^{\text{navg}+}] [\text{TBP}]^{\text{navg}}}{[\text{RE}(\text{NO}_3)_{3-\text{navg}} \cdot n_{\text{avg}} \text{TBP}]} \quad (5-8)$$

หรือสามารถเขียนสมการได้ ให้อยู่ในรูปความสัมพันธ์ของค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับครั้งแรก กับ ปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟต ดังสมการ 5-9 ทำให้ค่า $K_{C,i}'$ มีหน่วยเป็น (โมลต่อลิตร)^{navg}

$$K_{C,i}' = K_i' \times [\text{TBP}]^{\text{navg}} \quad (5-9)$$

$$\text{หรือ} \quad \frac{1}{K_i'} = \frac{1}{K_{C,i}'} \times [\text{TBP}]^{\text{navg}} \quad (5-10)$$

จากสมการ 5-10 เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างส่วนกลับของค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับครั้งแรก กับปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟต ณ สมดุล ยกกำลังค่าการแตกตัวของอออนธาตุหายาก เฉลี่ย จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเป็นส่วนกลับของค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับจากปฏิกิริยาเคมีของธาตุหายากแต่ละชนิด ดังแสดงในรูปที่ 5.5 ค่าความชัน ส่วนกลับของความชันและค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจของสมการถดถอยเชิงเส้นของเส้นกราฟที่ได้ แสดงไว้ในตารางที่ 5.6 จากช่วงการสกัดพบว่าเกลือไนเตรตธาตุหายากแตกตัวเพียงขั้นเดียว แสดงว่าขั้นตอนการสกัดกลับ ควรจะมีเพียงขั้นเดียวเช่นเดียวกัน หรือไม่เกินค่าการแตกตัวในช่วงของการสกัด



รูปที่ 5.5 ส่วนกลับของค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับกับปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟต ณ สมดุลของธาตุหายากแต่ละชนิด เมื่อธาตุหายากแตกตัว 1 ขั้น (n = 1)

ตารางที่ 5.6 ส่วนกลับของความชัน ($K_{C,i}'$) และค่าสัมประสิทธิ์การตัดสิ้นใจของสมการถดถอยเชิงเส้น (R^2)

ธาตุ	$K_{C,i}'$ (mol/l)	R^2
Y	16.667	0.8655
La	11.390	0.8488
Ce	9.452	0.8966
Pr	8.929	0.8506
Nd	8.651	0.8587
Sm	7.047	0.8482
Eu	7.072	0.8922
Gd	8.403	0.8349
Dy	8.410	0.8705
Yb	38.911	-0.1719

จากผลการทดลองแสดงว่าค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับที่ได้จากปฏิกิริยาเคมี จะมีค่าน้อยกว่าค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับ ในช่วงที่ปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟต ณ สมดุลมีปริมาณน้อย และจากตารางที่ 5-6 พบว่าค่าสัมประสิทธิ์การตัดสิ้นใจของสมการถดถอยเชิงเส้นของธาตุอิตเทอร์เบียม มีค่าติดลบ เนื่องจากธาตุชนิดนี้มีปริมาณน้อยมาก จึงถูกสกัดกลับหมดในครั้งแรก ในหลายการทดลอง ทำให้การเขียนกราฟบางการทดลองไม่สามารถลงจุดบนเส้นกราฟ กราฟจึงขาดความต่อเนื่อง และไม่เป็นเส้นตรง

5.3.7 ความเข้มข้นของธาตุหายากที่ได้หลังการสกัด

หลังจากสกัดธาตุหายากครั้งแรก องค์ประกอบของธาตุแต่ละชนิดในชั้นสารละลายอินทรีย์เป็นปริมาณร้อยละจากธาตุหายากทั้งหมด แสดงไว้ในตารางที่ 5.7 ซึ่งพบว่าธาตุหายากกลุ่มเบาจะมีปริมาณลดลงเมื่อเทียบกับค่าก่อนการสกัด ส่วนธาตุหายากในกลุ่มหนักจะมีปริมาณเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับตารางที่ 5.8 ที่แสดงองค์ประกอบของธาตุแต่ละชนิดในชั้นสารละลายน้ำ โดยธาตุหายากในกลุ่มเบาจะมีร้อยละเพิ่มขึ้นหลังการสกัด และธาตุหายากกลุ่มหนักมีปริมาณลดลง ซึ่งการเพิ่มขึ้นหรือลดลงนั้น เป็นไปตามปริมาณของไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้นที่ใช้สกัด

ตารางที่ 5.7 ความเข้มข้นของธาตุหายากก่อนการสกัดและหลังการสกัดแยกออกจากชั้นสารละลายอินทรีย์

TBP เริ่มต้น (%)	ความเข้มข้นของธาตุหายาก (ร้อยละ)									
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb
ก่อนสกัด	3.76	50.3	0.94	7.68	28.47	5.12	0.08	3.01	0.64	0.01
10	7.60	21.52	0.51	8.93	40.77	11.27	0.17	7.28	1.95	0.01
20	6.85	22.10	0.77	9.59	40.73	11.01	0.15	7.07	1.71	0.02
40	6.14	27.54	0.69	9.07	40.18	9.31	0.13	5.52	1.41	0.01
50	5.69	28.50	0.84	9.22	39.67	8.96	0.12	5.70	1.28	0.01
60	5.52	30.17	0.82	9.25	39.32	8.53	0.12	5.07	1.19	0.01
80	4.79	33.67	0.84	8.93	38.37	7.76	0.11	4.49	1.02	0.01
100	4.46	37.30	0.88	8.73	36.44	7.07	0.10	4.10	0.90	0.01

จากตารางที่ 5.7 พบว่าหลังการสกัดจำนวน 1 ครั้ง แล้ววัดปริมาณธาตุที่สกัดเข้าไปในชั้นสารละลายน้ำมันโดยการสกัดกลับด้วยสารละลายกรดดินประสิว ธาตุหายากที่มีร้อยละของความเข้มข้นในชั้นสารละลายอินทรีย์ เพิ่มสูงขึ้นได้แก่ อิตเทรียม นีโอติเมียม ซาแมเรียม ยูโรเพียม แกโดลิเนียม และดิสโพรเซียม ส่วนข้อมูลจากตารางที่ 5.8 พบว่าหลังการสกัดจำนวน 1 ครั้ง แล้ววัดปริมาณธาตุที่เหลืออยู่ในชั้นสารละลายน้ำ พบว่าปริมาณของธาตุแลนทานัมเพิ่มขึ้น

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 5.8 ความเข้มข้นของธาตุหายากก่อนและหลังการสกัด ที่มีในชั้นสารละลายน้ำ

TBP เริ่มต้น (%)	องค์ประกอบธาตุหายาก (ร้อยละ)									
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb
ก่อนสกัด	3.76	50.3	0.94	7.68	28.47	5.12	0.08	3.01	0.64	0.01
10	3.37	50.31	0.87	7.70	29.52	4.87	0.07	2.71	0.57	0.01
20	3.19	52.35	0.88	7.57	28.47	4.47	0.07	2.48	0.51	0.01
40	2.93	56.03	0.88	7.29	26.46	3.84	0.06	2.09	0.42	0.01
50	2.95	57.78	0.82	6.68	26.01	3.41	0.05	1.90	0.38	0.01
60	2.94	58.89	0.89	6.73	24.85	3.43	0.06	1.81	0.39	0.01
80	2.93	61.06	0.91	6.52	23.21	3.18	0.05	1.76	0.37	0.01
100	3.01	62.83	0.84	6.26	21.95	2.99	0.05	1.70	0.36	0.01

5.4 ผลของความเข้มข้นของสารละลายเกลือไนเตรตของธาตุหายาก

งานวิจัยนี้ เลือกทำการทดลองศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายเกลือไนเตรตของธาตุหายาก ตั้งแต่ร้อยละ 25 ถึง 100 ของความเข้มข้นของสารละลายเกลือไนเตรตของธาตุหายาก เริ่มต้น และปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟตเท่ากับ ร้อยละ 20 และ 80 โดยพิจารณาปริมาณธาตุหายากที่สกัดได้ ค่าคงที่สมดุลการสกัด ได้ ค่าคงที่สมดุลการสกัดจากปฏิกิริยาเคมี ค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับ และ ค่าคงที่สมดุลการสกัดจากปฏิกิริยาเคมี

5.4.1 ปริมาณสมดุลการสกัดธาตุหายาก

จากตารางที่ 5.9 และตารางที่ 5.10 แสดงถึงปริมาณของธาตุหายากที่ถูกสกัดด้วยไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น ร้อยละ 20 และ 80 ตามลำดับ พบว่าปริมาณธาตุหายากที่สกัดไปอยู่ในชั้นน้ำมัน ขึ้นกับปริมาณธาตุนั้นที่มีอยู่ในสารละลายเกลือไนเตรตเริ่มต้น คือ เมื่อมีปริมาณธาตุหายากตั้งต้นมาก ทำให้การสกัดได้มากขึ้น และเมื่อปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้นเพิ่มขึ้น ที่ความเข้มข้นของเกลือไนเตรตธาตุหายากเท่ากัน การสกัดก็จะทำได้มากขึ้นเช่นกัน

ตารางที่ 5.9 ธาตุหายากที่สกัดได้ เมื่อใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น ร้อยละ 20

RE(NO ₃) ₃ เริ่มต้น (%Feed)	TBP ณ สมดุล (mol/l)	ธาตุหายากที่สกัดได้ (ร้อยละ)									
		Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb
25	0.6103	1.378	1.983	2.442	2.381	2.590	3.217	3.265	2.876	2.786	0.000
30	0.6032	2.161	2.922	3.510	3.597	3.880	4.953	4.512	4.522	4.291	0.377
35	0.5932	3.219	4.031	4.680	5.095	5.433	7.047	6.265	6.529	6.358	1.068
40	0.5838	4.227	4.656	5.348	6.178	6.574	8.734	8.864	8.211	8.209	0.000
45	0.5717	5.496	5.605	7.090	7.605	8.110	10.870	9.014	10.387	10.309	0.000
50	0.5612	6.526	5.666	7.140	8.369	9.018	12.297	10.786	11.886	12.239	0.000
75	0.4989	15.741	6.689	9.965	13.857	15.664	23.919	19.582	24.954	27.520	11.562
100	0.4493	21.099	5.018	9.788	13.898	15.859	24.122	20.765	26.468	29.722	15.197

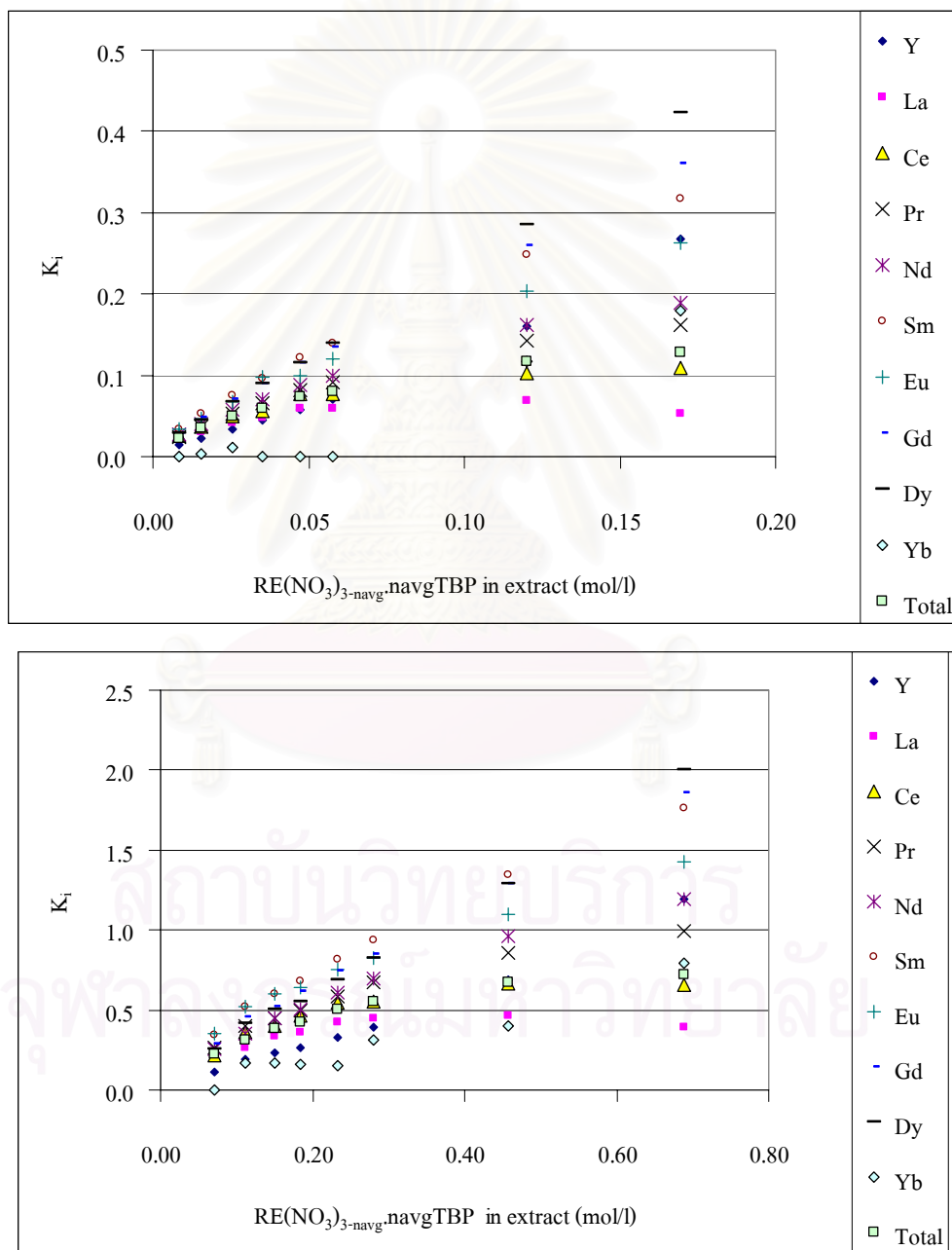
จากตารางที่ 5.9 เมื่อใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น ร้อยละ 20 ในการสกัดธาตุหายากที่ความเข้มข้นเริ่มค่าต่างๆ จะเห็นว่าเมื่อธาตุหายากที่ความเข้มข้นเริ่มต้นน้อยกว่าจะการสกัดก็ทำได้น้อยเช่นเดียวกัน และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นขึ้น การสกัดก็ทำได้มากขึ้น โดยธาตุที่ถูกสกัดไปได้มากที่สุด และอันดับรองลงมา เป็นธาตุกลุ่มเดิม คือ ดิสโพรเซียม แกโดลิเนียม และซาแมเรียม ส่วนธาตุที่สกัดได้น้อยที่สุด คือ แลนทานัม ซึ่งอันดับของการสกัดที่ได้ ก็ตรงกันกับในกรณีที่สกัดด้วยไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น ร้อยละ 80

ตารางที่ 5.10 ธาตุหายากที่สกัดได้ เมื่อใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น ร้อยละ 80

RE(NO ₃) ₃ เริ่มต้น (%Feed)	TBP ณ สมดุล (mol/l)	ธาตุหายากที่สกัดได้ (ร้อยละ)									
		Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb
25	2.744	10.307	16.586	18.023	20.999	20.539	25.731	26.078	22.420	20.521	0.000
30	2.703	15.878	21.072	26.590	28.564	26.167	34.407	34.261	31.478	29.508	14.618
35	2.664	18.873	25.311	28.707	31.160	30.861	37.654	37.640	34.418	33.640	14.452
40	2.630	20.814	26.717	31.893	33.178	33.580	40.432	39.106	38.066	35.532	13.733
45	2.582	24.888	29.666	35.318	37.042	37.852	44.942	42.965	42.653	40.696	13.110
50	2.534	28.184	30.817	35.729	40.330	41.091	48.380	45.275	45.953	45.114	23.654
75	2.357	59.583	39.621	54.592	67.323	74.871	94.426	76.963	93.624	92.467	36.833
100	2.126	54.338	28.393	39.641	49.771	54.464	63.832	58.732	64.985	66.733	44.126

5.4.2 ค่าคงที่สมดุลการสกัด

ค่าคงที่ที่ได้จากการศึกษาโดยใช้ของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าด เมื่อใช้ปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟตร้อยละ 20 และร้อยละ 80 แสดงไว้ในตารางรูปที่ 5.6 ซึ่งวิธีการคำนวณค่าคงที่สมดุล เป็นเช่นเดียวกันกับสมการที่ 5-1



รูปที่ 5.6 ค่าคงที่สมดุลการสกัดกับปริมาณธาตุหายากแต่ละชนิดที่สกัดได้ เมื่อใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น ร้อยละ 20 (รูปบน) และร้อยละ 80 (รูปล่าง)

จากรูปที่ 5.6 พบว่าเมื่อมีความเข้มข้นของเกลือไนเตรตธาตุหายากมากขึ้น ค่าคงที่สมดุลการสกัดมากขึ้นเช่นเดียวกัน มีแนวโน้มเป็นเส้นตรงในช่วงแรก และค่าเข้าสู่จุดกำเนิด แสดงว่าเมื่อความเข้มข้นของเกลือไนเตรตธาตุหายากเท่ากับศูนย์ จะไม่เกิดการสกัด เมื่อเพิ่มปริมาณสารสกัดก็ทำให้สกัดธาตุหายากได้มากขึ้น ทำให้ค่าคงที่สมดุลการสกัดในรูปที่ 5.6 รูปล่าง มีค่าคงที่สมดุลการสกัดสูงกว่า รูปบนเมื่อปริมาณธาตุหายากที่สกัดได้เท่ากัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าค่าคงที่สมดุลการสกัดนั้น ขึ้นกับปริมาณสารเริ่มต้นที่ใช้ในการสกัดด้วย

5.4.3 ค่าคงที่สมดุลการสกัดธาตุหายากที่ได้จากปฏิกิริยาเคมี ($K_{C,i}$)

วิธีการหาค่าคงที่สมดุลการสกัดธาตุหายาก เป็นไปดังสมการที่ 5-3 ถึง สมการที่ 5-5 และเมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สมดุลการสกัด (K_s) ที่ได้จากข้อ 5.4.2 กับปริมาณไทรบิวทิลฟอสเฟตที่มี n สมดุล จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเป็นค่า $K_{C,i}$ ของธาตุหายากแต่ละชนิด ค่าความชันและค่าสัมประสิทธิ์การตัดล้นใจของสมการถดถอยเชิงเส้นของเส้นกราฟที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 5.11 แต่ในที่นี้ค่าการแตกตัวเฉลี่ยของเกลือไนเตรต (n_{avg}) ที่ได้จากการทดลองจะเปลี่ยนไป โดยพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์การตัดล้นใจของสมการถดถอยเชิงเส้น โดยทดลองสุ่มตัวเลข n_{avg} ค่าต่างๆ เพื่อให้ได้ค่าสัมประสิทธิ์การตัดล้นใจของสมการถดถอยเชิงเส้น ใกล้เคียง 1 ทำให้ที่แต่ละความเข้มข้นของเกลือไนเตรตจะมีค่าเฉลี่ยการแตกตัวของเกลือไนเตรตที่ไม่เท่ากัน ซึ่งหลังการสุ่มตัวเลขดังกล่าว พบว่า ความเข้มข้นของเกลือไนเตรตมีค่าร้อยละ 25 ของความเข้มข้นเริ่มต้น จะมีการแตกตัว 2 ชั้น และลดหลั่นกันลงมาตามปริมาณความเข้มข้นของเกลือไนเตรตเริ่มต้นที่เพิ่มขึ้น

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 5.11 ค่าเฉลี่ยการแตกตัวของธาตุหายาก (n_{avg}) สัมประสิทธิ์การตัดสัญญาณของสมการถดถอยเชิงเส้น (R^2) และค่าคงที่สมดุลการสกัดจากปฏิกิริยาเคมี ($K_{C,i}$) ที่ความเข้มข้นของเกลือไนเตรตค่าต่างๆ

Feed RE(NO ₃) ₃ (%)		ขั้นการแตกตัว (n) ของธาตุหายาก									
		Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb
25	n_{avg}	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	R^2	0.9870	0.9936	0.9899	0.9959	0.9933	0.9950	0.9951	0.9934	0.9908	-
	$K_{C,i}$	0.0161	0.0279	0.0309	0.0373	0.0363	0.0486	0.0495	0.0406	0.0363	-
30	n_{avg}	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	R^2	0.9890	0.9905	0.9941	0.9957	0.9901	0.9944	0.9963	0.9934	0.9922	0.9982
	$K_{C,i}$	0.0282	0.0399	0.0541	0.0597	0.053	0.0783	0.0778	0.0686	0.0625	0.0255
35	n_{avg}	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	R^2	0.9770	0.9862	0.9870	0.9883	0.9841	0.9855	0.9910	0.9821	0.9817	0.9996
	$K_{C,i}$	0.0370	0.0539	0.064	0.0719	0.071	0.096	0.0959	0.0835	0.0806	0.0268
40	n_{avg}	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	R^2	0.9711	0.9883	0.9927	0.9888	0.9862	0.9855	0.9805	0.9834	0.9746	0.9909
	$K_{C,i}$	0.0515	0.0713	0.0915	0.0971	0.0989	0.1328	0.1257	0.1202	0.108	0.0308
45	n_{avg}	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	R^2	0.9854	0.9965	0.9967	0.9967	0.9956	0.9946	0.9981	0.9928	0.9888	0.9783
	$K_{C,i}$	0.0862	0.1093	0.1415	0.1525	0.1579	0.2118	0.1951	0.1931	0.1784	0.0385
50	n_{avg}	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	R^2	0.9995	0.9978	0.9982	0.9978	0.9987	0.9994	0.9991	0.9999	0.9999	0.9475
	$K_{C,i}$	0.1324	0.1492	0.1863	0.2264	0.234	0.3147	0.2777	0.2859	0.2769	0.1016
75	n_{avg}	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	R^2	0.9985	0.9889	0.9907	0.9942	0.9945	0.9980	0.9980	0.9993	0.9997	0.9774
	$K_{C,i}$	0.2931	0.1948	0.2804	0.3609	0.4055	0.5666	0.4613	0.5475	0.5474	0.1743
100	n_{avg}	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	R^2	0.9994	0.9845	0.9942	0.9936	0.9922	0.9972	0.9979	0.9991	1.0	0.9992
	$K_{C,i}$	0.5613	0.1836	0.3061	0.4615	0.5565	0.8249	0.6658	0.87	0.9435	0.3727

จะเห็นว่าค่าคงที่สมดุลการสกัดธาตุหายากที่ได้จากปฏิกิริยาเคมี เมื่อใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น ร้อยละ 20 และ 80 มีค่าน้อยกว่าค่าคงที่สมดุลการสกัดในหัวข้อ 5.4.2 ยกเว้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเกลือไนเตรตเท่ากับร้อยละ 100 ค่า K_{C_i} ที่หาได้จะมีความใกล้เคียงกันทั้งที่ในความเป็นจริงค่า K_{C_i} ที่ได้การคำนวณในสมการเคมีนั้น จะคงที่ไม่ขึ้นกับปริมาณของสารตั้งต้นที่ใช้ แต่จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของการทดลองเท่านั้น แต่ในที่นี้จะพบว่าค่าคงที่สมดุลการสกัดธาตุหายากที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีมีค่าลดลง ในขณะที่ปริมาณเกลือไนเตรตเริ่มธาตุหายากเริ่มต้นที่ใช้ในการทดลองลดลงด้วย แต่เมื่อพิจารณาจากค่าเฉลี่ยการแตกตัวของธาตุหายากในตารางที่ 5-11 ซึ่งเป็นเลขชี้กำลังจำนวนไตรบิวทิลฟอสเฟต ณ สมดุล เห็นว่าไม่เท่ากันเกือบทุกความเข้มข้นของเกลือไนเตรต ทำให้ค่าคงที่สมดุลการสกัดจากปฏิกิริยาเคมี ของการแตกตัวขั้นที่ 1 กับค่าคงที่สมดุลการสกัดจากปฏิกิริยาเคมี ของการแตกตัวขั้นอื่นๆ มีค่าไม่เท่ากัน

5.4.4 ปริมาณสมดุลของการสกัดกลับครั้งแรก

ตารางที่ 5.12 ธาตุหายากที่สกัดกลับได้ในครั้งแรก เมื่อสกัดด้วยไตรบิวทิลฟอสเฟตร้อยละ 20

RE(NO ₃) ₃ เริ่มต้น (%Feed)	ร้อยละธาตุหายากที่สกัดกลับได้ในครั้งที่ 1									
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb
25	99.2	99.0	98.9	99.4	98.6	99.3	99.5	99.4	99.9	-
30	98.8	99.1	100.0	100.0	99.2	100.0	97.0	100.0	99.0	-
35	97.9	98.7	100.0	99.4	98.7	99.7	96.9	100.0	98.7	-
40	98.8	98.9	100.0	99.4	98.9	99.4	100.0	100.0	100.0	-
45	99.0	99.1	100.0	99.4	99.1	99.4	100.0	100.0	100.0	-
50	98.6	98.6	99.0	98.7	98.6	98.7	100.0	98.8	98.5	-
75	98.7	98.7	99.3	98.7	98.6	98.6	100.0	98.7	98.7	100.0
100	98.3	98.2	98.5	98.2	98.2	98.1	100.0	98.2	98.2	100.0

ตารางที่ 5.13 ธาตุหายากที่สกัดกลับได้ในครั้งแรก เมื่อสกัดด้วยไตรบิวทิลฟอสเฟตร้อยละ 80

RE(NO ₃) ₃ เริ่มต้น (%Feed)	ร้อยละธาตุหายากที่สกัดกลับได้ในครั้งที่ 1									
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb
25	98.4	97.8	97.5	97.6	97.7	97.4	100.0	97.6	97.9	-
30	98.2	96.7	97.0	97.0	96.7	96.6	97.8	97.1	97.4	99.4
35	97.1	96.2	96.1	95.6	95.6	94.9	94.4	95.8	95.8	100.0
40	97.4	95.4	95.2	94.7	94.6	93.7	93.6	94.8	95.4	100.0
45	96.2	93.3	93.4	92.2	92.1	90.8	91.5	92.3	93.1	100.0
50	94.5	92.2	91.2	90.4	90.3	88.5	89.6	90.2	90.9	100.0
75	90.9	85.3	83.5	82.3	82.0	78.7	81.2	81.5	82.8	100.0
100	82.9	78.7	75.8	73.4	73.2	68.5	68.4	71.6	71.2	86.9

จากตารางที่ 5.12 พบว่าการสกัดกลับครั้งแรก ได้ธาตุหายากออกมาเกือบทั้งหมด ส่วนธาตุอิตเทอร์เบียมที่ไม่แสดงผลนั้น เนื่องมาจากธาตุนี้มีน้อยมากในสารละลายเกลือไนเตรตเริ่มต้นและเมื่อลดความเข้มข้นของเกลือไนเตรตตั้งต้นลงไปอีก จึงไม่สามารถตรวจพบธาตุชนิดนี้ในชั้นสารละลายอินทรีย์ที่ใช้สกัดเลย ส่วนในตารางที่ 5.13 พบว่าการสกัดกลับครั้งแรกจะได้ธาตุหายากออกมามากกว่าร้อยละ 90 ในกรณีที่ความเข้มข้นของเกลือไนเตรตธาตุหายากไม่เกินร้อยละ 50

5.4.5 จำนวนครั้งที่ใช้ในการสกัดกลับธาตุหายาก

การลดความเข้มข้นของปริมาณธาตุหายากที่ใช้ในการสกัด จะมีผลต่อจำนวนครั้งที่ใช้ในการสกัดธาตุหายากออกจากของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าดได้หมด โดยพิจารณาจากผลการทดลองในตารางที่ 5.14 และตารางที่ 5.15 โดยเมื่อความเข้มข้นของธาตุหายากมีปริมาณน้อยลง จำนวนครั้งที่ใช้ในการสกัดกลับธาตุหายาก ก็จะลดลงด้วย และเมื่อพิจารณาธาตุที่มีปริมาณน้อยกว่า จะถูกสกัดกลับได้หมดก่อน ธาตุที่มีปริมาณมากกว่า

ตารางที่ 5.14 จำนวนครั้งที่สกัดกลับธาตุหายากออกจากของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าดได้หมด เมื่อใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น ร้อยละ 20

RE(NO ₃) ₃ เริ่มต้น (%Feed)	จำนวนครั้งของการสกัดกลับ (ครั้ง)									
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb
25	1	2	1	1	2	1	1	1	1	1
30	1	2	1	1	2	1	1	1	1	1
35	2	2	1	2	2	1	1	1	1	1
40	2	2	1	2	2	2	1	1	1	1
45	2	2	1	2	2	2	1	1	1	1
50	2	2	1	2	2	2	1	2	2	1
75	2	3	2	2	3	2	1	2	2	1
100	3	5	4	4	5	3	2	3	3	2

ตารางที่ 5.15 จำนวนครั้งที่สกัดกลับธาตุหายากออกจากของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าดได้หมด เมื่อใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น ร้อยละ 80

RE(NO ₃) ₃ เริ่มต้น (%Feed)	จำนวนครั้งของการสกัดกลับ (ครั้ง)									
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb
25	2	3	2	2	3	2	1	2	2	1
30	2	3	2	3	3	3	1	2	2	1
35	2	3	2	3	3	3	2	2	2	1
40	2	4	2	3	3	3	2	3	2	1
45	2	4	2	3	4	3	2	3	2	1
50	3	4	2	3	4	3	2	3	2	1
75	3	5	5	3	5	3	2	3	3	1
100	5	7	7	5	7	5	3	5	4	3

5.4.6 ค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับธาตุหายากครั้งแรก

จากรูปที่ 5.7 ซึ่งแสดงค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับครั้งแรก เทียบกับปริมาณธาตุหายากที่สกัดกลับได้ในชั้นน้ำ เมื่อใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น ร้อยละ 20 และ 80 ตามลำดับ พบว่าค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับธาตุหายากมีแนวโน้มลดลง เมื่อปริมาณธาตุหายากในสารละลายเกลือไนเตรตตั้งต้นมีค่าเพิ่มขึ้น แต่ค่าที่ได้สังเกตได้ไม่ชัดเจนในกรณีที่ใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น ร้อยละ 20 (รูปบน) เพราะจากตาราง 5.12 ที่แสดงร้อยละของการสกัดกลับนั้น จะเห็นว่าการสกัดกลับทำได้เกือบหมดทุกการทดลอง ทำให้ไม่ให้ความแตกต่างของค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับ และในรูปนี้ไม่แสดงค่าคงที่การสกัดกลับของธาตุอิตเทอร์เบียม เนื่องจากไม่สามารถตรวจพบธาตุนี้ได้ ในสารละลายชั้นอินทรีย์ที่ใช้สกัด ดังที่ได้รายงานไว้แล้ว

ในกรณีเมื่อสกัดด้วยไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 80 จะเริ่มเห็นว่าเมื่อความเข้มข้นของเกลือไนเตรตมีค่าน้อยกว่า การสกัดกลับจะทำได้มากกว่า และค่าคงที่การสกัดกลับจะค่อยๆ ลดลง เมื่อความเข้มข้นของเกลือไนเตรตมากขึ้น

5.4.7 ค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับธาตุหายากครั้งแรก ที่ได้จากปฏิกิริยาเคมี ($K_{C,i}'$)

การคำนวณและรูปแบบสมการเคมีที่เกิดขึ้นเป็นได้ในทำนองเดียวกับ หัวข้อ 5.3.6 โดยเปลี่ยนความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายเกลือในเตรต การสกัดกลับธาตุหายากครั้งแรกจากปฏิกิริยาเคมี ($K_{C,i}'$) จะยังใช้วิธีคิดตามสมการที่ 5-10

$$\text{หรือ} \quad \frac{1}{K_i'} = \frac{1}{K_{C,i}'} \times [\text{TBP}]^{\text{navg}} \quad (5-10)$$

จากสมการ 5-10 เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างส่วนกลับของค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับครั้งแรก (K_i') กับปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟต ณ สมดุล จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเป็นส่วนกลับของค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับครั้งแรกจากปฏิกิริยาเคมี ($K_{C,i}'$) ของธาตุหายากแต่ละชนิด ซึ่งแสดงไว้ในตารางที่ 5.16 โดยใช้ค่าเฉลี่ยการแตกตัวของอออนธาตุหายาก (n_{avg}) เหมือนกับในช่วงของการสกัด

จากค่าในตารางที่ 5.16 พบว่าค่าคงที่การสกัดกลับครั้งแรกจากปฏิกิริยาเคมี มีแนวโน้มลดลง เมื่อความเข้มข้นของสารละลายเกลือเพิ่มมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับจำนวนครั้งในการสกัดกลับธาตุหายากจนกว่าจะตรวจไม่พบธาตุหายากในชั้นน้ำ

เมื่อเปรียบเทียบค่าคงที่การสกัดกลับครั้งแรกกับค่าคงที่การสกัดกลับครั้งแรก จากปฏิกิริยาเคมี พบว่าค่าคงที่การสกัดกลับครั้งแรกจากปฏิกิริยาเคมี มีค่าสูงกว่า เนื่องจากผลของการคูณด้วยปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟตที่มี ณ สมดุล

ค่าคงที่การสกัดกลับครั้งแรกจากปฏิกิริยาเคมี ของธาตุอิตเทอร์เบียมและแกโดลิเนียม ในบางการทดลองหาค่าไม่ได้ เนื่องจากถูกสกัดกลับหมดภายในครั้งเดียว จึงไม่มีค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับของธาตุนั้น

จากสมการ 5-2 และผลของค่าคงที่สมดุลการสกัดจากปฏิกิริยาเคมี ($K_{C,i}$) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาไปข้างหน้า กับผลของค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับครั้งแรกจากปฏิกิริยาเคมี ($K_{C,i}'$) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับ พบว่าค่า $K_{C,i}'$ มีค่าสูงกว่า $K_{C,i}$ ก่อนข้างมาก แสดงว่าแนวโน้มของการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นแบบย้อนกลับมากกว่า ดังนั้นจึงต้องมีการเติมกรดดินประสิว เพื่อควบคุมทิศทางของปฏิกิริยาเคมีให้ไปข้างหน้าได้มากขึ้น

ตารางที่ 5.16 ค่าเฉลี่ยการแตกตัวของธาตุหายาก (n_{avg}) สัมประสิทธิ์การตัดสินใจของสมการถดถอยเชิงเส้น (R^2) และค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับจากปฏิกิริยาเคมี ($K_{C,i}'$) ที่ความเข้มข้นของเกลือไนเตรตค่าต่างๆ

Feed RE(NO_3) ₃ (%)		ชั้นการแตกตัว (n) ของธาตุหายาก									
		Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb
25	n_{avg}	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	R^2	-0.379	0.021	-0.105	0.885	-2.380	0.788	-0.995	0.8486	1.0	-
	$K_{C,i}'$	476.2	344.8	303.0	322.6	322.6	294.1	33333.3	322.6	357.1	-
30	n_{avg}	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	R^2	-6.290	0.811	0.995	0.995	0.853	0.995	-23.2	0.995	0.403	0.995
	$K_{C,i}'$	416.7	227.3	256.4	256.4	232.6	227.3	333.3	263.2	294.1	1428.6
35	n_{avg}	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	R^2	-11.88	0.667	1.0	0.978	0.801	0.999	-1.298	-	0.753	-
	$K_{C,i}'$	256.4	196.1	192.3	169.5	169.5	147.1	129.9	-	175.4	-
40	n_{avg}	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	R^2	-0.174	0.908	0.991	0.995	0.951	0.999	0.991	0.991	0.991	-
	$K_{C,i}'$	238.1	129.9	128.2	112.4	111.1	94.3	94.3	117.6	131.6	-
45	n_{avg}	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	R^2	0.916	0.998	0.978	0.996	1.0	0.994	0.978	0.978	0.978	-
	$K_{C,i}'$	116.3	64.5	66.2	55.6	54.6	46.3	50.5	56.2	63.7	-
50	n_{avg}	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	R^2	0.9782	1.0	0.9901	0.9959	0.9971	0.9901	0.9475	0.9935	0.9992	-
	$K_{C,i}'$	57.8	40.2	36.0	32.4	31.8	26.5	30.1	31.7	34.1	-
75	n_{avg}	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	R^2	0.9760	0.9513	0.9266	0.9426	0.9431	0.9358	0.9034	0.9400	0.9443	-
	$K_{C,i}'$	27.9	16.4	14.5	13.2	12.9	10.5	12.4	12.5	13.7	-
100	n_{avg}	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	R^2	0.9494	0.9395	0.9285	0.9306	0.9303	0.9247	0.8972	0.9269	0.9265	0.8972
	$K_{C,i}'$	13.3	10.1	8.6	7.6	7.5	6.0	6.0	6.9	6.8	18.5

บทที่ 6

สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

6.1 สรุปผลการวิจัย

1. การสกัดธาตุหายากด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าด การเข้าสู่สมดุลการสกัดและเวลาเข้าสู่สมดุลการสกัดกลับใช้เวลาไม่เกิน 1 นาทีแรก
2. การแตกตัวของเกลือไนเตรตธาตุหายากในงานวิจัยนี้ พบว่าความเข้มข้นประมาณ 200 – 250 กรัมต่อลิตร จะแตกตัวเพียง 1 ชั้น คือได้ $RE(NO_3)_2^-$ และเมื่อลดความเข้มข้นของเกลือไนเตรตลง ชั้นการแตกตัวจะมากขึ้น
3. ค่าคงที่ของสมดุลการสกัดจะแปรผันตาม ปริมาณของไตรบิวทิลฟอสเฟตที่มี ณ ภาวะสมดุล ความเข้มข้นของสารละลายเกลือไนเตรต
4. ค่าคงที่สมดุลการสกัดจากปฏิกิริยาเคมี จะเป็นสัดส่วนผกผันกับปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟต ณ ภาวะสมดุล แต่ไตรบิวทิลฟอสเฟตไม่มีผลต่อค่าคงที่สมดุลจากปฏิกิริยาเคมี
5. จำนวนครั้งที่ใช้ในการสกัดกลับธาตุหายาก จนไม่สามารถตรวจพบธาตุหายากในสารละลายชั้นน้ำมัน จะขึ้นกับชนิดของธาตุหายากและปริมาณของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต แต่ไม่เกิน 7 ครั้ง กล่าวคือ เพื่อปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟตในของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าดเพิ่มขึ้น จำนวนครั้งที่ใช้ในการสกัดกลับจะมากขึ้นเช่นกัน
6. หลังการสกัดร้อยละของธาตุหายากกลุ่มเบาในชั้นสารละลายน้ำจะมีเพิ่มมากขึ้น

6.2 ข้อเสนอแนะ

1. งานวิจัยนี้ทดลองในระดับห้องทดลอง อาจไม่สามารถนำข้อมูลไปใช้ในระดับการผลิต เป็นอุตสาหกรรม ที่การผลิตทำในปริมาณมาก เป็นกระบวนการแบบต่อเนื่อง และวิธีการทำงานที่ค่อนข้างแตกต่างกัน ดังนั้นถ้าต้องการนำไปประยุกต์ใช้ ควรทดลองในขนาดที่ใหญ่ขึ้น และออกแบบการทดลองให้ใกล้เคียงกับการปฏิบัติงานจริง

2. เนื่องจากจำนวนตัวอย่างที่ใช้ในการวิจัยมีปริมาณมาก ดังนั้นการวัดปริมาณธาตุหายาก ด้วยเครื่อง Inductively Coupled Plasma Spectrometer จึงต้องแบ่งเป็นหลายครั้ง ซึ่งอาจเกิดความแตกต่างของผลการวัด เนื่องจากการปรับเทียบค่าก่อนการวัดในแต่ละครั้ง

3. ค่าคงที่สมดุลการสกัดและการสกัดกลับ ของปฏิกิริยาเคมี มีความแตกต่างกัน ซึ่งอาจเป็นผลจากสารละลายกรดดินประสิวที่ใช้ในการสกัดกลับ และค่าความเป็นกรดต่างในชั้นสารละลายน้ำ โดยควรจะได้มีการศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดดินประสิว ต่อค่าคงที่สมดุลการสกัด และการสกัดกลับต่อไป

4. การสกัดและการสกัดกลับ อาจทดลองใช้สารสกัดชนิดอื่นๆ ที่มีสมบัติคล้ายคลึงกัน เช่น ใช้สารละลายกรดเกลือ แทนสารละลายกรดดินประสิว เป็นต้น

รายการอ้างอิง

1. Enghag, Per. Encyclopedia of the elements : technical data, history, processing, applications. 16th. Weinheim : Wiley-VCH, 2004.
2. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 6th. Vol.31 Weinheim : Wiley-VCH, 2003.
3. David R. Lide. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 85th Edition. : CRC Press, 2004.
4. <http://www.galleries.com/minerals/oxides/samarski/samarski.htm>. Amethyst Galleries, Inc., 1997.
5. เอกสาร “กระบวนการแปรสภาพแร่โมนาไซต์” ศูนย์วิจัยและพัฒนาธาตุหายาก สำนักงานพลังงานปรมาณูเพื่อสันติ
6. กฤษฎา ชูติมา. หลักเคมีทั่วไป. เล่ม 1. พิมพ์ครั้งที่ 12 (ฉบับปรับปรุงครั้งที่ 4). กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2538.
7. Philip A. Schweitzer. Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers. McGraw-Hill, Inc., 1979.
8. Chemorama. <http://www.chemorama.com/metal/tbp.htm>. united kingdom : Chemorama, 2002.
9. Redden, L.D., Groves, R.D.. Nickel extraction from acidic chloride solutions with aliphatic oximes. Hydrometallurgy Volume 24, Issue 3 (1990) : 271-290.
10. Redden, L.D., Groves, R.D.. Extraction of nickel with aliphatic oximes. Separation Science and Technology Volume 28, Issue 1-3 (January 1993) : 201-225.
11. Devi N.B., Nathsarma K. C.,and Chakravortty V.. Separation and recovery of cobalt(II) and nickel(II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272. Hydrometallurgy Volume 49, Issue 1-2 (June 1998) : 47-61.
12. Devi N.B., Nathsarma K. C.,and Chakravortty V.. Extraction and separation of Mn(II) and Zn(II) from sulphate solutions by sodium salt of Cyanex 272. Hydrometallurgy Volume 45, Issue 1-2 (May 1997) : 169.179.
13. Devi N.B., Nathsarma K. C.,and Chakravortty V.. Sodium salts of D2EHPA, PC-88A and Cyanex-272 and their mixtures as extractants for cobalt(II). Hydrometallurgy Volume 34, Issue 3 (January 1994) : 331-342.

14. Parija C., Reddy B. R. and Bhaskara Sarma P. V. R.. Recovery of nickel from solutions containing ammonium sulphate using LIX 84-I. Hydrometallurgy Volume 49, Issue 3 (August 1998) : 255-261.
15. Belkhouche, Nasr-Eddine, Amine Didi, Mohamed, Villemin, Didier. Separation of Nickel and Copper by Solvent Extraction Using Di-2 Ethylhexylphosphoric Acid-Based Synergistic Mixture. Solvent Extraction and Ion Exchange Volume 23, Number 5 (2005) : 667-693.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

ตารางที่ ก.1 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 10 ในชั้นสารละลายน้ำ

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
1	0.066	0.633	0.011	0.096	0.359	0.057	0.0008	0.030	0.006	0.0001	1.258
2	0.078	0.743	0.013	0.112	0.422	0.067	0.0009	0.036	0.007	0.0001	1.478
3	0.077	0.733	0.013	0.111	0.417	0.066	0.0009	0.035	0.007	0.0001	1.460
4	0.076	0.731	0.013	0.111	0.416	0.066	0.0009	0.035	0.007	0.0001	1.455
5	0.081	0.753	0.013	0.111	0.408	0.065	0.0010	0.036	0.007	0.0002	1.475
10	0.077	0.739	0.013	0.112	0.420	0.066	0.0009	0.035	0.007	0.0001	1.470
15	0.078	0.753	0.013	0.114	0.428	0.068	0.0009	0.036	0.007	0.0001	1.498
20	0.076	0.732	0.013	0.111	0.418	0.066	0.0009	0.033	0.007	0.0001	1.456
ค่าเฉลี่ย	0.076	0.727	0.012	0.110	0.411	0.065	0.0009	0.035	0.007	0.0001	1.444
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.004	0.039	0.001	0.006	0.022	0.003	0.0001	0.002	0.000	0.0000	0.076

ตารางที่ ก.2 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 10 ในชั้นสารละลายอินทรีย์

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
1	0.023	0.041	0.001	0.017	0.078	0.021	0.000	0.013	0.003	0.00001	0.198
2	0.023	0.041	0.001	0.018	0.077	0.021	0.000	0.013	0.003	0.00001	0.197
3	0.021	0.038	0.001	0.015	0.070	0.019	0.000	0.011	0.003	0.00001	0.178
4	0.024	0.046	0.001	0.018	0.079	0.021	0.000	0.013	0.003	0.00001	0.205
5	0.023	0.042	0.001	0.017	0.075	0.020	0.000	0.012	0.003	0.00001	0.193
10	0.024	0.044	0.001	0.018	0.079	0.021	0.000	0.013	0.003	0.00001	0.203
ค่าเฉลี่ย	0.023	0.042	0.001	0.017	0.076	0.020	0.000	0.012	0.003	0.00001	0.196
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.001	0.003	0.000	0.001	0.004	0.001	0.000	0.001	0.000	0.00000	0.009

ตารางที่ ก.3 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 20 ในชั้นสารละลายน้ำ

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
1	0.073	0.740	0.012	0.104	0.384	0.058	0.0009	0.031	0.006	0.0001	1.411
2	0.069	0.728	0.012	0.105	0.390	0.058	0.0008	0.031	0.006	0.0001	1.400
3	0.059	0.621	0.010	0.090	0.333	0.050	0.0007	0.026	0.005	0.0001	1.195
4	0.067	0.703	0.012	0.101	0.377	0.056	0.0008	0.030	0.006	0.0001	1.351
5	0.070	0.723	0.012	0.101	0.360	0.055	0.0009	0.030	0.006	0.0001	1.359
10	0.066	0.691	0.012	0.097	0.344	0.053	0.0008	0.029	0.006	0.0001	1.297
15	0.067	0.715	0.012	0.103	0.382	0.057	0.0008	0.030	0.006	0.0001	1.372
20	0.066	0.703	0.012	0.101	0.376	0.056	0.0008	0.029	0.006	0.0001	1.351
ค่าเฉลี่ย	0.067	0.703	0.012	0.100	0.368	0.055	0.0008	0.029	0.006	0.0001	1.342
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.004	0.037	0.001	0.005	0.021	0.003	0.0001	0.002	0.000	0.0000	0.069

ตารางที่ ก.4 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 20 ในชั้นสารละลายอินทรีย์

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
5	0.018	0.037	0.001	0.016	0.067	0.018	0.0002	0.011	0.002	0.00003	0.171
10	0.018	0.037	0.001	0.016	0.065	0.017	0.0002	0.010	0.002	0.00003	0.168
ค่าเฉลี่ย	0.018	0.037	0.001	0.016	0.066	0.017	0.0002	0.011	0.002	0.00003	0.170
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.00000	0.002

ตารางที่ ก.5 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 40 ในชั้นสารละลายน้ำ

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
1	0.056	0.684	0.011	0.088	0.312	0.044	0.0007	0.023	0.004	0.0002	1.222
2	0.056	0.682	0.011	0.088	0.311	0.043	0.0007	0.023	0.004	0.0001	1.218
3	0.056	0.686	0.011	0.088	0.312	0.044	0.0007	0.023	0.004	0.0001	1.224
4	0.056	0.688	0.011	0.088	0.313	0.044	0.0007	0.023	0.004	0.0001	1.228
5	0.055	0.673	0.010	0.087	0.309	0.043	0.0007	0.022	0.004	0.0001	1.204
10	0.055	0.674	0.010	0.087	0.308	0.043	0.0007	0.022	0.004	0.0001	1.206
15	0.054	0.672	0.010	0.085	0.303	0.042	0.0006	0.022	0.004	0.0001	1.193
20	0.054	0.666	0.010	0.085	0.300	0.041	0.0006	0.021	0.004	0.0001	1.182
ค่าเฉลี่ย	0.055	0.678	0.011	0.087	0.308	0.043	0.0007	0.022	0.004	0.0001	1.210
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.001	0.008	0.000	0.001	0.005	0.001	0.0000	0.001	0.000	0.0000	0.016

ตารางที่ ก.6 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 40 ในชั้นสารละลายอินทรีย์

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
1	0.029	0.084	0.002	0.027	0.119	0.026	0.000	0.015	0.004	0.00002	0.307
2	0.030	0.085	0.002	0.028	0.120	0.026	0.000	0.015	0.004	0.00002	0.310
3	0.030	0.084	0.002	0.028	0.120	0.026	0.000	0.015	0.004	0.00002	0.309
4	0.030	0.085	0.002	0.027	0.119	0.026	0.000	0.015	0.004	0.00002	0.308
5	0.028	0.082	0.002	0.027	0.115	0.025	0.000	0.014	0.004	0.00002	0.298
10	0.029	0.084	0.002	0.028	0.118	0.027	0.000	0.015	0.004	0.00002	0.307
ค่าเฉลี่ย	0.029	0.084	0.002	0.027	0.118	0.026	0.000	0.015	0.004	0.00002	0.306
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.000	0.001	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00000	0.004

ตารางที่ ก.7 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 50 ในชั้นสารละลายน้ำ

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
1	0.052	0.651	0.009	0.073	0.281	0.035	0.0006	0.019	0.004	0.0001	1.125
2	0.052	0.654	0.009	0.075	0.282	0.036	0.0006	0.019	0.004	0.0001	1.131
3	0.052	0.657	0.009	0.075	0.284	0.036	0.0006	0.019	0.004	0.0001	1.136
4	0.052	0.648	0.009	0.075	0.280	0.036	0.0006	0.019	0.004	0.0001	1.124
5	0.053	0.665	0.009	0.076	0.288	0.036	0.0006	0.019	0.004	0.0001	1.150
10	0.054	0.670	0.009	0.076	0.294	0.036	0.0006	0.019	0.004	0.0001	1.164
15	0.053	0.668	0.009	0.076	0.290	0.036	0.0006	0.019	0.004	0.0001	1.156
20	0.053	0.663	0.009	0.076	0.288	0.036	0.0006	0.019	0.004	0.0001	1.149
ค่าเฉลี่ย	0.053	0.659	0.009	0.075	0.286	0.036	0.0006	0.019	0.004	0.0001	1.142
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.001	0.008	0.000	0.001	0.005	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.0000	0.015

ตารางที่ ก.8 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 50 ในชั้นสารละลายอินทรีย์

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
1	0.039	0.127	0.003	0.040	0.169	0.036	0.001	0.021	0.005	0.00003	0.441
2	0.039	0.126	0.003	0.040	0.167	0.036	0.001	0.021	0.005	0.00003	0.438
3	0.039	0.118	0.003	0.039	0.163	0.035	0.001	0.021	0.005	0.00003	0.424
4	0.037	0.123	0.003	0.039	0.164	0.035	0.000	0.021	0.005	0.00003	0.426
5	0.038	0.121	0.005	0.039	0.162	0.035	0.000	0.021	0.005	0.00003	0.427
10	0.038	0.119	0.004	0.038	0.160	0.035	0.000	0.020	0.005	0.00003	0.419
15	0.037	0.117	0.004	0.037	0.156	0.034	0.000	0.026	0.005	0.00003	0.416
ค่าเฉลี่ย	0.038	0.122	0.004	0.039	0.163	0.035	0.000	0.022	0.005	0.00003	0.427
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.001	0.004	0.001	0.001	0.004	0.001	0.000	0.002	0.000	0.00000	0.009

ตารางที่ ก.9 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 60 ในชั้นสารละลายน้ำ

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
1	0.050	0.633	0.009	0.071	0.251	0.034	0.0006	0.018	0.004	0.0001	1.069
2	0.049	0.632	0.009	0.071	0.254	0.034	0.0005	0.018	0.004	0.0001	1.070
3	0.049	0.627	0.010	0.071	0.254	0.034	0.0005	0.018	0.004	0.0001	1.067
4	0.049	0.628	0.009	0.071	0.258	0.034	0.0005	0.018	0.004	0.0001	1.071
5	0.051	0.651	0.010	0.074	0.271	0.036	0.0006	0.015	0.004	0.0001	1.113
10	0.049	0.625	0.009	0.070	0.255	0.033	0.0005	0.017	0.004	0.0001	1.063
15	0.049	0.627	0.009	0.071	0.257	0.034	0.0005	0.018	0.004	0.0001	1.068
20	0.048	0.623	0.009	0.070	0.252	0.033	0.0005	0.017	0.003	0.0001	1.056
ค่าเฉลี่ย	0.049	0.631	0.009	0.071	0.256	0.034	0.0005	0.017	0.004	0.0001	1.072
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.001	0.009	0.000	0.001	0.006	0.001	0.0000	0.001	0.000	0.0000	0.017

ตารางที่ ก.10 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 60 ในชั้นสารละลายอินทรีย์

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
1	0.040	0.141	0.004	0.042	0.175	0.036	0.001	0.021	0.005	0.00004	0.464
2	0.041	0.137	0.004	0.042	0.176	0.037	0.001	0.021	0.005	0.00004	0.463
3	0.040	0.138	0.004	0.042	0.174	0.036	0.001	0.021	0.005	0.00004	0.461
4	0.038	0.135	0.004	0.041	0.170	0.035	0.001	0.020	0.005	0.00004	0.449
5	0.039	0.135	0.004	0.041	0.170	0.035	0.000	0.020	0.005	0.00004	0.448
10	0.040	0.142	0.004	0.043	0.176	0.036	0.001	0.021	0.005	0.00004	0.467
15	0.038	0.136	0.003	0.041	0.170	0.035	0.000	0.020	0.005	0.00004	0.449
20	0.044	0.156	0.004	0.047	0.196	0.041	0.001	0.023	0.005	0.00005	0.517
ค่าเฉลี่ย	0.040	0.140	0.004	0.042	0.176	0.037	0.001	0.021	0.005	0.00004	0.465
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.002	0.007	0.000	0.002	0.009	0.002	0.000	0.001	0.000	0.00000	0.022

ตารางที่ ก.11 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 80 ในชั้นสารละลายน้ำ

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
1	0.044	0.589	0.008	0.062	0.213	0.028	0.0005	0.015	0.003	0.0001	0.963
2	0.043	0.582	0.008	0.061	0.211	0.028	0.0005	0.015	0.003	0.0001	0.952
3	0.044	0.584	0.011	0.061	0.212	0.028	0.0005	0.015	0.003	0.0001	0.959
4	0.045	0.589	0.008	0.063	0.219	0.029	0.0005	0.015	0.003	0.0001	0.971
5	0.043	0.575	0.009	0.060	0.210	0.028	0.0005	0.015	0.003	0.0001	0.943
10	0.044	0.591	0.008	0.062	0.217	0.029	0.0005	0.015	0.003	0.0001	0.970
15	0.043	0.575	0.008	0.061	0.212	0.028	0.0005	0.015	0.003	0.0001	0.944
20	0.042	0.567	0.008	0.060	0.209	0.027	0.0005	0.014	0.003	0.0001	0.930
ค่าเฉลี่ย	0.044	0.581	0.009	0.061	0.213	0.028	0.0005	0.015	0.003	0.0001	0.954
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.001	0.008	0.001	0.001	0.003	0.001	0.0000	0.000	0.000	0.0000	0.014

ตารางที่ ก.12 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 80 ในชั้นสารละลายอินทรีย์

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
1	0.045	0.201	0.005	0.053	0.223	0.043	0.001	0.024	0.005	0.00005	0.599
2	0.052	0.235	0.005	0.061	0.255	0.050	0.001	0.028	0.006	0.00006	0.693
3	0.052	0.235	0.006	0.061	0.257	0.050	0.001	0.028	0.006	0.00006	0.695
4	0.052	0.231	0.006	0.061	0.255	0.049	0.001	0.027	0.006	0.00005	0.686
5	0.053	0.236	0.006	0.062	0.260	0.050	0.001	0.028	0.006	0.00006	0.702
10	0.051	0.227	0.005	0.060	0.251	0.049	0.001	0.027	0.006	0.00006	0.676
15	0.050	0.228	0.007	0.060	0.250	0.048	0.001	0.027	0.006	0.00006	0.676
20	0.051	0.231	0.006	0.060	0.252	0.049	0.001	0.027	0.006	0.00005	0.682
ค่าเฉลี่ย	0.051	0.228	0.006	0.060	0.250	0.049	0.001	0.027	0.006	0.00006	0.676
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.002	0.011	0.001	0.003	0.012	0.002	0.000	0.001	0.000	0.00000	0.032

ตารางที่ ก.13 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 100 ในชั้นสารละลายน้ำ

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
1	0.040	0.527	0.007	0.052	0.176	0.023	0.0004	0.013	0.003	0.0001	0.840
2	0.037	0.505	0.007	0.049	0.169	0.022	0.0004	0.012	0.002	0.0001	0.804
3	0.038	0.511	0.007	0.050	0.171	0.022	0.0004	0.012	0.003	0.0001	0.815
4	0.038	0.499	0.006	0.049	0.169	0.022	0.0004	0.012	0.003	0.0001	0.799
5	0.038	0.508	0.007	0.050	0.171	0.022	0.0004	0.012	0.002	0.0001	0.811
10	0.038	0.502	0.007	0.049	0.169	0.022	0.0004	0.012	0.002	0.0001	0.802
15	0.038	0.509	0.007	0.050	0.172	0.022	0.0004	0.012	0.002	0.0001	0.813
20	0.038	0.501	0.007	0.049	0.169	0.022	0.0004	0.012	0.002	0.0001	0.802
ค่าเฉลี่ย	0.038	0.508	0.007	0.050	0.171	0.022	0.0004	0.012	0.002	0.0001	0.811
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.001	0.009	0.000	0.001	0.002	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.0000	0.013

ตารางที่ ก.14 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 100 ในชั้นสารละลายอินทรีย์

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
1	0.053	0.279	0.007	0.065	0.262	0.048	0.0007	0.028	0.006	0.00006	0.748
2	0.053	0.281	0.007	0.065	0.263	0.049	0.0007	0.027	0.006	0.00006	0.751
3	0.053	0.282	0.007	0.065	0.266	0.050	0.0007	0.027	0.006	0.00006	0.756
4	0.050	0.272	0.006	0.062	0.257	0.048	0.0006	0.026	0.006	0.00006	0.727
5	0.051	0.274	0.006	0.063	0.261	0.049	0.0006	0.027	0.006	0.00006	0.737
10	0.051	0.275	0.006	0.063	0.259	0.048	0.0006	0.026	0.006	0.00006	0.734
15	0.051	0.271	0.007	0.063	0.254	0.048	0.0007	0.027	0.006	0.00006	0.728
20	0.051	0.275	0.006	0.063	0.257	0.048	0.0007	0.026	0.006	0.00006	0.733
ค่าเฉลี่ย	0.052	0.276	0.006	0.064	0.260	0.048	0.0007	0.027	0.006	0.00006	0.739
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.001	0.004	0.000	0.001	0.004	0.001	0.0000	0.001	0.000	0.00000	0.011

ตารางที่ ก.15 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดกลับ ออกจากชั้นสารละลายอินทรีย์ที่เวลาต่างๆ เมื่อใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น ร้อยละ 20

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
1	0.016	0.016	0.001	0.011	0.048	0.014	0.0002	0.009	0.002	0.0000	0.117
2	0.019	0.016	0.001	0.011	0.048	0.014	0.0002	0.009	0.002	0.0000	0.121
3	0.015	0.017	0.001	0.011	0.047	0.013	0.0002	0.008	0.002	0.0000	0.116
4	0.015	0.017	0.001	0.011	0.048	0.013	0.0002	0.009	0.002	0.0000	0.117
5	0.015	0.017	0.001	0.011	0.048	0.013	0.0002	0.008	0.002	0.0000	0.116
ค่าเฉลี่ย	0.016	0.017	0.001	0.011	0.048	0.013	0.0002	0.009	0.002	0.0000	0.117
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.0000	0.002

ตารางที่ ก.16 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดกลับ ออกจากชั้นสารละลายอินทรีย์ที่เวลาต่างๆ เมื่อใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น ร้อยละ 40

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
1	0.025	0.033	0.002	0.019	0.081	0.021	0.0003	0.013	0.003	0.0001	0.193
2	0.026	0.035	0.003	0.020	0.085	0.022	0.0003	0.014	0.003	0.0001	0.201
3	0.025	0.034	0.003	0.019	0.082	0.021	0.0003	0.013	0.003	0.0001	0.196
4	0.024	0.033	0.002	0.019	0.082	0.021	0.0003	0.013	0.003	0.0001	0.193
5	0.025	0.033	0.002	0.019	0.083	0.021	0.0003	0.013	0.003	0.0001	0.195
ค่าเฉลี่ย	0.025	0.034	0.002	0.019	0.082	0.021	0.0003	0.013	0.003	0.0001	0.196
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.0000	0.003

ตารางที่ ก.17 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดกลับ ออกจากชั้นสารละลายอินทรีย์ที่เวลาต่างๆ เมื่อใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น ร้อยละ 50

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
1	0.030	0.043	0.003	0.022	0.096	0.023	0.0003	0.014	0.003	0.0001	0.235
2	0.030	0.045	0.003	0.023	0.097	0.024	0.0003	0.015	0.003	0.0001	0.239
3	0.030	0.044	0.003	0.022	0.096	0.023	0.0003	0.014	0.003	0.0001	0.236
4	0.030	0.044	0.003	0.022	0.096	0.023	0.0003	0.015	0.003	0.0001	0.237
5	0.026	0.038	0.003	0.020	0.084	0.021	0.0003	0.013	0.003	0.0001	0.208
ค่าเฉลี่ย	0.029	0.043	0.003	0.022	0.094	0.023	0.0003	0.014	0.003	0.0001	0.231
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.002	0.002	0.000	0.001	0.005	0.001	0.0000	0.001	0.000	0.0000	0.013

ตารางที่ ก.18 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดกลับ ออกจากชั้นสารละลายอินทรีย์ที่เวลาต่างๆ เมื่อใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น ร้อยละ 60

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
1	0.035	0.051	0.004	0.026	0.114	0.027	0.0003	0.017	0.004	0.0001	0.277
2	0.035	0.050	0.004	0.026	0.112	0.027	0.0003	0.017	0.004	0.0001	0.274
3	0.035	0.051	0.004	0.026	0.113	0.027	0.0003	0.017	0.004	0.0001	0.276
4	0.036	0.051	0.004	0.026	0.113	0.027	0.0003	0.017	0.004	0.0001	0.277
5	0.035	0.050	0.004	0.026	0.111	0.027	0.0003	0.017	0.004	0.0001	0.273
ค่าเฉลี่ย	0.035	0.050	0.004	0.026	0.113	0.027	0.0003	0.017	0.004	0.0001	0.275
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.0000	0.002

ตารางที่ ก.19 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดกลับ ออกจากชั้นสารละลายอินทรีย์ที่เวลาต่างๆ เมื่อใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น ร้อยละ 80

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
1	0.041	0.071	0.005	0.030	0.130	0.029	0.0004	0.018	0.004	0.0001	0.328
2	0.042	0.072	0.005	0.031	0.132	0.029	0.0004	0.018	0.004	0.0001	0.332
3	0.041	0.071	0.005	0.030	0.130	0.029	0.0004	0.018	0.004	0.0001	0.327
4	0.041	0.071	0.005	0.031	0.135	0.029	0.0004	0.018	0.004	0.0001	0.333
5	0.042	0.077	0.005	0.031	0.131	0.030	0.0004	0.018	0.004	0.0001	0.338
ค่าเฉลี่ย	0.041	0.072	0.005	0.031	0.132	0.029	0.0004	0.018	0.004	0.0001	0.332
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.000	0.003	0.000	0.000	0.002	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.0000	0.004

ตารางที่ ก.20 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดกลับ ออกจากชั้นสารละลายอินทรีย์ที่เวลาต่างๆ เมื่อใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น ร้อยละ 100

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
1	0.043	0.090	0.005	0.033	0.136	0.028	0.0004	0.018	0.004	0.0001	0.357
2	0.044	0.091	0.005	0.033	0.137	0.028	0.0003	0.018	0.004	0.0001	0.360
3	0.044	0.091	0.004	0.033	0.137	0.028	0.0003	0.018	0.004	0.0001	0.359
4	0.042	0.088	0.005	0.033	0.133	0.028	0.0003	0.018	0.004	0.0001	0.351
5	0.043	0.090	0.004	0.033	0.136	0.029	0.0003	0.018	0.003	0.0001	0.357
ค่าเฉลี่ย	0.043	0.090	0.005	0.033	0.136	0.028	0.0003	0.018	0.004	0.0001	0.357
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.001	0.001	0.000	0.000	0.002	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.0000	0.004

ตารางที่ ก.21 ค่าคงที่สมดุลการสกัดไอออนธาตุหายาก (K_d)

TBP ณ สมดุล (โมลต่อลิตร)	ค่าคงที่ของสมดุลการสกัดไอออนธาตุหายาก (K_d)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
0.1070	0.3032	0.0576	0.0784	0.1559	0.1858	0.3112	0.3292	0.3617	0.4608	0.0721	0.1355
0.4493	0.2699	0.0531	0.1103	0.1594	0.1801	0.3102	0.2765	0.3587	0.4248	0.1905	0.1263
0.9869	0.5297	0.1241	0.1988	0.3143	0.3835	0.6113	0.5570	0.6663	0.8399	0.1819	0.2532
1.2228	0.7227	0.1846	0.3828	0.5171	0.5709	0.9829	0.8560	1.1248	1.2527	0.2992	0.3743
1.5584	0.8144	0.2221	0.3949	0.5950	0.6859	1.0786	0.9499	1.2117	1.3198	0.4382	0.4334
2.1384	1.1624	0.3921	0.6595	0.9748	1.1755	1.7327	1.3967	1.8166	1.9691	0.6785	0.7088
2.9255	1.3562	0.5437	0.9643	1.2778	1.5204	2.1646	1.6814	2.2102	2.2931	0.9521	0.9119

$$* K_d = \frac{\text{ปริมาณธาตุหายากที่ได้จากการสกัด}}{\text{ปริมาณธาตุหายากที่เหลือในชั้นสารละลายน้ำ}}$$

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ก.22 ค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับครั้งแรก (K_1')

TBP ณ สมดุล (โมลต่อลิตร)	ค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับครั้งแรก (K_1')										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
0.295	18.12	12.10	∞	38.45	30.60	34.97	∞	94.28	26.82	1.88	23.57
0.616	58.58	55.88	65.31	53.74	53.56	51.92	∞	55.41	55.33	∞	54.70
1.280	24.83	22.16	14.51	26.95	19.28	20.13	9.74	36.54	16.63	∞	21.53
1.607	13.26	10.08	6.56	8.47	8.42	6.85	6.04	8.38	7.50	∞	8.95
1.965	11.53	7.76	6.93	6.53	6.41	5.21	4.82	6.12	6.05	∞	6.93
2.649	5.10	3.67	2.90	2.79	2.75	2.20	2.21	2.57	2.56	73.15	3.08
3.451	4.56	2.92	2.52	2.20	2.12	1.72	1.84	2.06	2.17	6.74	2.46

$$* K_1' = \frac{\text{ธาตุหายากที่ได้จากการสกัดกลับครั้งที่ 1}}{\text{ธาตุหายากที่มีอยู่ในชั้นสารละลายอินทรีย์ทั้งหมด - ธาตุหายากที่ได้จากการสกัดกลับครั้งที่ 1}}$$

ตารางที่ ก.23 ค่าคงที่สมดุลการสกัด เมื่อสกัดด้วยไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น ร้อยละ 20

RE(NO ₃) ₃ เริ่มต้น (%Feed)	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb
25	0.0140	0.0202	0.0250	0.0244	0.0266	0.0332	0.0338	0.0296	0.0287	0.0000
30	0.0221	0.0301	0.0364	0.0373	0.0404	0.0521	0.0473	0.0474	0.0448	0.0038
35	0.0333	0.0420	0.0491	0.0537	0.0575	0.0758	0.0668	0.0698	0.0679	0.0108
40	0.0441	0.0488	0.0565	0.0658	0.0704	0.0957	0.0973	0.0895	0.0894	0.0000
45	0.0582	0.0594	0.0763	0.0823	0.0883	0.1220	0.0991	0.1159	0.1149	0.0000
50	0.0698	0.0601	0.0769	0.0913	0.0991	0.1402	0.1209	0.1349	0.1395	0.0000
75	0.1602	0.0682	0.1021	0.1423	0.1612	0.2490	0.2032	0.2590	0.2858	0.1169
100	0.2674	0.0528	0.1085	0.1614	0.1885	0.3179	0.2621	0.3599	0.4229	0.1792

ตารางที่ ก.24 ค่าคงที่สมดุลการสกัด เมื่อสกัดด้วยไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น ร้อยละ 80

RE(NO ₃) ₃ เริ่มต้น (%Feed)	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb
25	0.1151	0.1989	0.2217	0.2661	0.2586	0.3469	0.3758	0.2895	0.2590	0.1500
30	0.1889	0.2670	0.3639	0.4000	0.3545	0.5248	0.5367	0.4599	0.4190	0.1730
35	0.2328	0.3390	0.4043	0.4527	0.4465	0.6042	0.6086	0.5256	0.5076	0.1750
40	0.2630	0.3646	0.4691	0.4966	0.5057	0.6789	0.6469	0.6151	0.5517	0.1675
45	0.3317	0.4218	0.5480	0.5886	0.6092	0.8166	0.7583	0.7441	0.6874	0.1663
50	0.3925	0.4455	0.5582	0.6760	0.6976	0.9375	0.8328	0.8505	0.8239	0.3398
75	0.6880	0.4653	0.6698	0.8589	0.9645	1.3428	1.1052	1.2940	1.2880	0.4581
100	1.1903	0.3966	0.6579	0.9910	1.1962	1.7650	1.4262	1.8564	2.0075	0.7997

ตารางที่ ก.25 ค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับครั้งแรก เมื่อใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟตเริ่มต้น ร้อยละ 20

RE(NO ₃) ₃ เริ่มต้น (%Feed)	RE(NO ₃) ₃ ณ สมดุล (mol/l)	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb
25	0.0085	129.46	101.45	∞	175.82	72.11	132.62	185.50	161.21	950.00	-
30	0.0155	80.08	107.48	∞	div/0	118.24	∞	32.86	∞	97.38	-
35	0.0253	45.73	77.55	∞	155.96	78.43	289.11	31.13	∞	76.84	-
40	0.0347	80.49	89.36	∞	157.54	90.80	165.25	∞	∞	∞	-
45	0.0468	98.55	109.26	∞	178.51	109.39	177.40	∞	∞	∞	-
50	0.0569	70.12	70.35	104.18	76.03	71.11	76.97	∞	81.72	67.90	-
75	0.1183	78.18	74.68	140.96	74.50	71.94	72.50	∞	76.18	73.62	∞
100	0.1665	58.58	55.88	65.31	53.74	53.56	51.92	∞	55.41	55.33	∞

ตารางที่ ก.26 ค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับครั้งแรก เมื่อใช้ของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าด ร้อยละ 80

RE(NO ₃) ₃ เริ่มต้น (%Feed)	RE(NO ₃) ₃ ณ สมดุล (mol/l)	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb
25	0.0085	62.19	44.68	39.58	40.82	42.30	37.44	∞	40.94	45.82	-
30	0.0155	53.91	29.28	32.18	32.18	29.74	28.45	45.45	33.08	37.49	179.30
35	0.0253	33.44	25.18	24.43	21.70	21.74	18.67	16.85	22.56	22.76	∞
40	0.0347	37.96	20.67	19.91	17.76	17.49	14.88	14.73	18.38	20.65	∞
45	0.0468	25.33	13.89	14.04	11.90	11.74	9.88	10.72	11.96	13.55	∞
50	0.0569	17.12	11.75	10.41	9.41	9.28	7.69	8.59	9.22	9.96	∞
75	0.1183	9.95	5.81	5.07	4.65	4.55	3.70	4.32	4.41	4.81	∞
100	0.1665	4.86	3.69	3.13	2.76	2.73	2.18	2.16	2.52	2.47	6.63

ตารางที่ ก.27 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 20 ในชั้นสารละลายน้ำ เมื่อ Feed $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ เริ่มต้นเท่ากับร้อยละ 25

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
5	0.021	0.182	0.003	0.028	0.101	0.017	0.0003	0.010	0.002	0.0000	0.364
10	0.022	0.190	0.003	0.029	0.107	0.018	0.0003	0.010	0.002	0.0000	0.382
ค่าเฉลี่ย	0.022	0.186	0.003	0.028	0.104	0.017	0.0003	0.010	0.002	0.0000	0.373
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.001	0.006	0.000	0.001	0.004	0.001	0.0000	0.000	0.000	0.0000	0.013

ตารางที่ ก.28 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 20 ในชั้นสารละลายอินทรีย์ เมื่อ Feed $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ เริ่มต้นเท่ากับร้อยละ 25

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
5	0.001	0.007	0.000	0.001	0.005	0.001	0.0000	0.001	0.000	0.00000	0.016
10	0.001	0.007	0.000	0.001	0.005	0.001	0.0000	0.001	0.000	0.00000	0.015
ค่าเฉลี่ย	0.001	0.007	0.000	0.001	0.005	0.001	0.0000	0.001	0.000	0.00000	0.016
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.00000	0.001

ตารางที่ ก.29 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 20 ในชั้นสารละลายน้ำ เมื่อ Feed $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ เริ่มต้นเท่ากับร้อยละ 30

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
5	0.027	0.226	0.004	0.034	0.125	0.021	0.0004	0.012	0.003	0.0000	0.452
10	0.026	0.225	0.004	0.034	0.125	0.021	0.0003	0.012	0.002	0.0000	0.449
ค่าเฉลี่ย	0.027	0.225	0.004	0.034	0.125	0.021	0.0004	0.012	0.003	0.0000	0.451
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.0000	0.002

ตารางที่ ก.30 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 20 ในชั้นสารละลายอินทรีย์ เมื่อ Feed $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ เริ่มต้นเท่ากับร้อยละ 30

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
5	0.001	0.007	0.000	0.001	0.005	0.001	0.0000	0.001	0.000	0.00000	0.016
10	0.001	0.007	0.000	0.001	0.005	0.001	0.0000	0.001	0.000	0.00000	0.015
ค่าเฉลี่ย	0.001	0.007	0.000	0.001	0.005	0.001	0.0000	0.001	0.000	0.00000	0.016
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.00000	0.001

ตารางที่ ก.31 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 20 ในชั้นสารละลายน้ำ เมื่อ Feed $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ เริ่มต้นเท่ากับร้อยละ 35

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
5	0.030	0.261	0.005	0.039	0.144	0.024	0.0004	0.013	0.003	0.0001	0.520
10	0.030	0.261	0.005	0.040	0.144	0.024	0.0004	0.014	0.003	0.0001	0.521
ค่าเฉลี่ย	0.030	0.261	0.005	0.040	0.144	0.024	0.0004	0.013	0.003	0.0001	0.520
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.0000	0.001

ตารางที่ ก.32 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 20 ในชั้นสารละลายอินทรีย์ เมื่อ Feed $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ เริ่มต้นเท่ากับร้อยละ 35

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
5	0.001	0.011	0.000	0.002	0.008	0.002	0.0000	0.001	0.000	0.00000	0.026
10	0.001	0.011	0.000	0.002	0.008	0.002	0.0000	0.001	0.000	0.00000	0.025
ค่าเฉลี่ย	0.001	0.011	0.000	0.002	0.008	0.002	0.0000	0.001	0.000	0.00000	0.02557
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.00000	0.00073

ตารางที่ ก.33 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 20 ในชั้นสารละลายน้ำ เมื่อ Feed RE(NO₃)₃ เริ่มต้นเท่ากับร้อยละ 40

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
5	0.035	0.300	0.005	0.045	0.164	0.027	0.0004	0.015	0.003	0.0001	0.595
10	0.034	0.294	0.006	0.044	0.161	0.027	0.0004	0.015	0.003	0.0001	0.585
ค่าเฉลี่ย	0.034	0.297	0.006	0.045	0.163	0.027	0.0004	0.015	0.003	0.0001	0.590
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.001	0.004	0.001	0.001	0.002	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.0000	0.007

ตารางที่ ก.34 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 20 ในชั้นสารละลายอินทรีย์ เมื่อ Feed RE(NO₃)₃ เริ่มต้นเท่ากับร้อยละ 40

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
5	0.002	0.014	0.000	0.003	0.011	0.003	0.0000	0.001	0.000	0.00000	0.035
10	0.002	0.015	0.000	0.003	0.012	0.003	0.0000	0.001	0.000	0.00000	0.035
ค่าเฉลี่ย	0.002	0.014	0.000	0.003	0.011	0.003	0.0000	0.001	0.000	0.00000	0.03501
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.00000	0.00017

ตารางที่ ก.35 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 20 ในชั้นสารละลายน้ำ เมื่อ Feed RE(NO₃)₃ เริ่มต้นเท่ากับร้อยละ 45

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
5	0.037	0.319	0.006	0.048	0.174	0.029	0.0005	0.016	0.003	0.0001	0.632
10	0.038	0.327	0.006	0.049	0.178	0.029	0.0005	0.017	0.003	0.0001	0.647
ค่าเฉลี่ย	0.037	0.323	0.006	0.048	0.176	0.029	0.0005	0.016	0.003	0.0001	0.639
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.000	0.005	0.000	0.001	0.003	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.0000	0.011

ตารางที่ ก.36 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 20 ในชั้นสารละลายอินทรีย์ เมื่อ Feed RE(NO₃)₃ เริ่มต้นเท่ากับร้อยละ 45

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
5	0.002	0.019	0.000	0.004	0.016	0.004	0.0000	0.002	0.000	0.00000	0.047
10	0.002	0.019	0.000	0.004	0.015	0.004	0.0000	0.002	0.000	0.00000	0.047
ค่าเฉลี่ย	0.002	0.019	0.000	0.004	0.016	0.004	0.0000	0.002	0.000	0.00000	0.04715
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.00000	0.00011

ตารางที่ ก.37 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 20 ในชั้นสารละลายน้ำ เมื่อ Feed $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ เริ่มต้นเท่ากับร้อยละ 50

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
5	0.043	0.371	0.007	0.055	0.200	0.033	0.0005	0.019	0.004	0.0001	0.732
10	0.041	0.361	0.006	0.054	0.195	0.032	0.0005	0.018	0.004	0.0001	0.713
ค่าเฉลี่ย	0.042	0.366	0.006	0.055	0.198	0.032	0.0005	0.018	0.004	0.0001	0.722
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.001	0.007	0.000	0.001	0.004	0.001	0.0000	0.000	0.000	0.0000	0.014

ตารางที่ ก.38 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 20 ในชั้นสารละลายอินทรีย์ เมื่อ Feed $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ เริ่มต้นเท่ากับร้อยละ 50

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
5	0.003	0.022	0.000	0.005	0.019	0.004	0.0001	0.002	0.0005	0.000	0.057
10	0.003	0.022	0.001	0.005	0.020	0.005	0.0001	0.003	0.0005	0.000	0.058
ค่าเฉลี่ย	0.003	0.022	0.000	0.005	0.020	0.005	0.0001	0.002	0.0005	0.00000	0.05764
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000	0.000	0.0000	0.00000	0.00093

ตารางที่ ก.39 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 20 ในชั้นสารละลายน้ำ เมื่อ Feed RE(NO₃)₃ เริ่มต้นเท่ากับร้อยละ 75

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
5	0.058	0.544	0.010	0.078	0.281	0.045	0.0007	0.025	0.005	0.0001	1.047
10	0.055	0.517	0.009	0.074	0.267	0.042	0.0007	0.024	0.005	0.0001	0.993
ค่าเฉลี่ย	0.056	0.530	0.009	0.076	0.274	0.043	0.0007	0.024	0.005	0.0001	1.020
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.002	0.019	0.001	0.003	0.010	0.002	0.0000	0.001	0.000	0.0000	0.038

ตารางที่ ก.40 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 20 ในชั้นสารละลายอินทรีย์ เมื่อ Feed RE(NO₃)₃ เริ่มต้นเท่ากับร้อยละ 75

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
5	0.009	0.036	0.001	0.011	0.044	0.011	0.0001	0.006	0.001	0.00001	0.119
10	0.009	0.036	0.001	0.011	0.044	0.011	0.0001	0.006	0.001	0.00001	0.121
ค่าเฉลี่ย	0.009	0.036	0.001	0.011	0.044	0.011	0.0001	0.006	0.001	0.00001	0.11988
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.00000	0.00104

ตารางที่ ก.41 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 80 ในชั้นสารละลายน้ำ เมื่อ Feed $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ เริ่มต้นเท่ากับร้อยละ 25

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
5	0.020	0.161	0.003	0.023	0.083	0.013	0.0002	0.008	0.002	0.0000	0.313
10	0.021	0.167	0.003	0.024	0.086	0.014	0.0002	0.008	0.002	0.0000	0.325
ค่าเฉลี่ย	0.021	0.164	0.003	0.023	0.084	0.014	0.0002	0.008	0.002	0.0000	0.319
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.001	0.004	0.000	0.001	0.002	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.0000	0.009

ตารางที่ ก.42 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 80 ในชั้นสารละลายอินทรีย์ เมื่อ Feed $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ เริ่มต้นเท่ากับร้อยละ 25

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
5	0.0024	0.0329	0.0007	0.0061	0.0217	0.0047	0.0001	0.0023	0.0004	0.0	0.0713
10	0.0023	0.0325	0.0007	0.0062	0.0218	0.0047	0.0001	0.0023	0.0005	0.0	0.0710
ค่าเฉลี่ย	0.0024	0.0327	0.0007	0.0061	0.0218	0.0047	0.0001	0.0023	0.0005	0.0	0.0712
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.0001	0.0003	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0	0.0002

ตารางที่ ก.43 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 80 ในชั้นสารละลายน้ำ เมื่อ Feed $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ เริ่มต้นเท่ากับร้อยละ 30

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
5	0.023	0.185	0.003	0.026	0.096	0.015	0.0003	0.009	0.002	0.0000	0.360
10	0.023	0.183	0.003	0.026	0.095	0.015	0.0003	0.009	0.002	0.0000	0.356
ค่าเฉลี่ย	0.023	0.184	0.003	0.026	0.096	0.015	0.0003	0.009	0.002	0.0000	0.358
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.000	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.0000	0.003

ตารางที่ ก.44 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 80 ในชั้นสารละลายอินทรีย์ เมื่อ Feed $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ เริ่มต้นเท่ากับร้อยละ 30

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
5	0.004	0.050	0.001	0.009	0.033	0.007	0.0001	0.004	0.001	0.00001	0.1085
10	0.005	0.049	0.001	0.012	0.035	0.009	0.0001	0.004	0.001	0.00001	0.1152
ค่าเฉลี่ย	0.004	0.049	0.001	0.010	0.034	0.008	0.0001	0.004	0.001	0.00001	0.112
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.001	0.001	0.000	0.002	0.001	0.001	0.0000	0.001	0.000	0.00000	0.005

ตารางที่ ก.45 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 80 ในชั้นสารละลายน้ำ เมื่อ Feed RE(NO₃)₃ เริ่มต้นเท่ากับร้อยละ 35

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
5	0.026	0.206	0.003	0.029	0.105	0.016	0.0003	0.009	0.002	0.0000	0.396
10	0.025	0.200	0.003	0.028	0.102	0.016	0.0003	0.009	0.002	0.0000	0.386
ค่าเฉลี่ย	0.025	0.203	0.003	0.028	0.104	0.016	0.0003	0.009	0.002	0.0000	0.391
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.001	0.004	0.000	0.001	0.002	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.0000	0.007

ตารางที่ ก.46 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 80 ในชั้นสารละลายอินทรีย์ เมื่อ Feed RE(NO₃)₃ เริ่มต้นเท่ากับร้อยละ 35

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
5	0.006	0.069	0.001	0.013	0.047	0.010	0.0002	0.005	0.001	0.00001	0.1517
10	0.006	0.068	0.001	0.013	0.046	0.010	0.0002	0.005	0.001	0.00001	0.1500
ค่าเฉลี่ย	0.006	0.069	0.001	0.013	0.046	0.010	0.0002	0.005	0.001	0.00001	0.15086
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.00000	0.00117

ตารางที่ ก.47 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 80 ในชั้นสารละลายน้ำ เมื่อ Feed $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ เริ่มต้นเท่ากับร้อยละ 40

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
5	0.028	0.230	0.004	0.031	0.115	0.017	0.0003	0.010	0.002	0.0001	0.438
10	0.028	0.226	0.004	0.031	0.113	0.017	0.0003	0.010	0.002	0.0001	0.431
ค่าเฉลี่ย	0.028	0.228	0.004	0.031	0.114	0.017	0.0003	0.010	0.002	0.0001	0.435
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.000	0.003	0.000	0.000	0.001	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.0000	0.005

ตารางที่ ก.48 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 80 ในชั้นสารละลายอินทรีย์ เมื่อ Feed $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ เริ่มต้นเท่ากับร้อยละ 40

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
5	0.007	0.083	0.002	0.016	0.058	0.012	0.0002	0.006	0.001	0.00001	0.1854
10	0.007	0.083	0.002	0.015	0.057	0.012	0.0002	0.006	0.001	0.00001	0.1836
ค่าเฉลี่ย	0.007	0.083	0.002	0.015	0.057	0.012	0.0002	0.006	0.001	0.00001	0.18453
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.00000	0.00127

ตารางที่ ก.49 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 80 ในชั้นสารละลายน้ำ เมื่อ Feed $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ เริ่มต้นเท่ากับร้อยละ 45

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
5	0.030	0.245	0.004	0.033	0.120	0.018	0.0003	0.010	0.002	0.0001	0.462
10	0.030	0.246	0.004	0.033	0.120	0.018	0.0003	0.010	0.002	0.0001	0.465
ค่าเฉลี่ย	0.030	0.246	0.004	0.033	0.120	0.018	0.0003	0.010	0.002	0.0001	0.464
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.0000	0.002

ตารางที่ ก.50 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 80 ในชั้นสารละลายอินทรีย์ เมื่อ Feed $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ เริ่มต้นเท่ากับร้อยละ 45

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
5	0.010	0.103	0.002	0.019	0.073	0.015	0.0002	0.008	0.002	0.00001	0.2316
10	0.010	0.104	0.002	0.020	0.073	0.015	0.0002	0.008	0.002	0.00001	0.2333
ค่าเฉลี่ย	0.010	0.104	0.002	0.019	0.073	0.015	0.0002	0.008	0.002	0.00001	0.2325
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.00000	0.0012

ตารางที่ ก.51 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 80 ในชั้นสารละลายน้ำ เมื่อ Feed $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ เริ่มต้นเท่ากับร้อยละ 50

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
5	0.033	0.274	0.004	0.035	0.126	0.019	0.0003	0.011	0.002	0.0001	0.505
10	0.034	0.276	0.005	0.036	0.129	0.019	0.0003	0.011	0.002	0.0001	0.513
ค่าเฉลี่ย	0.033	0.275	0.005	0.036	0.127	0.019	0.0003	0.011	0.002	0.0001	0.509
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.000	0.002	0.000	0.000	0.002	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.0000	0.006

ตารางที่ ก.52 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 80 ในชั้นสารละลายอินทรีย์ เมื่อ Feed $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ เริ่มต้นเท่ากับร้อยละ 50

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
5	0.013	0.120	0.002	0.024	0.087	0.018	0.0003	0.009	0.002	0.00002	0.2758
10	0.013	0.125	0.003	0.025	0.090	0.018	0.0003	0.010	0.002	0.00002	0.2856
ค่าเฉลี่ย	0.013	0.123	0.003	0.024	0.089	0.018	0.0003	0.010	0.002	0.00002	0.2807
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.000	0.003	0.000	0.001	0.002	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.00000	0.0069

ตารางที่ ก.53 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 80 ในชั้นสารละลายน้ำ เมื่อ Feed $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ เริ่มต้นเท่ากับร้อยละ 75

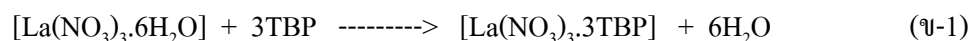
เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
5	0.039	0.391	0.006	0.046	0.159	0.023	0.0004	0.013	0.003	0.0001	0.679
10	0.039	0.393	0.006	0.046	0.160	0.023	0.0004	0.013	0.003	0.0001	0.684
ค่าเฉลี่ย	0.039	0.392	0.006	0.046	0.159	0.023	0.0004	0.013	0.003	0.0001	0.682
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.000	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.0000	0.004

ตารางที่ ก.54 ปริมาณธาตุหายากหลังการสกัดด้วยของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 80 ในชั้นสารละลายอินทรีย์ เมื่อ Feed $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ เริ่มต้นเท่ากับร้อยละ 75

เวลาที่ใช้ในการสกัด (นาที)	ปริมาณธาตุหายาก (โมลต่อลิตร)										
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	รวม
5	0.027	0.183	0.004	0.040	0.153	0.031	0.0004	0.017	0.004	0.00003	0.4579
10	0.027	0.182	0.004	0.039	0.155	0.030	0.0004	0.016	0.003	0.00003	0.4576
ค่าเฉลี่ย	0.027	0.182	0.004	0.039	0.154	0.030	0.0004	0.017	0.003	0.00003	0.4577
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.00000	0.0003

ภาคผนวก ข

1. ตัวอย่างการคำนวณค่าคงที่สมดุลการสกัดจากปฏิกิริยาเคมี ของสมการที่ 5-1 ซึ่งจะยกตัวอย่างโดยใช้ธาตุแลนทานัม ซึ่งได้รูปแบบสมการเคมีดังสมการที่ ข-1



ขั้นที่ 1 คำนวณหาจำนวนโมลของธาตุแลนทานัมที่มีในสารละลายเกลือไนเตรตเริ่มต้น

เริ่มต้นมีธาตุแลนทานัม	=	103.197	กรัมต่อลิตร
มวลอะตอมของแลนทานัม	=	138.9	กรัม
ดังนั้น ในสารละลายเริ่มต้นมีแลนทานัม	=	0.743	โมลต่อลิตร

และพบว่าแลนทานัม 1 โมล จะมีจำนวนโมลสมนัยกับ $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

ในสารละลายเริ่มต้นจึงมี $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 0.743 โมลต่อลิตร

ขั้นที่ 2 คำนวณหาจำนวนโมลของไตรบิวทิลฟอสเฟตในสารที่ใช้สกัด เมื่อใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟตร้อยละ 50 โดยปริมาตร

เริ่มต้นมีของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าด	=	100	ลูกบาศก์เซนติเมตร
มีไตรบิวทิลฟอสเฟต	=	50	ลูกบาศก์เซนติเมตร
ความหนาแน่นของไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 50	=	0.879	กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
ดังนั้น มีไตรบิวทิลฟอสเฟต	=	49.95	กรัมต่อ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร
มวลโมเลกุลของไตรบิวทิลฟอสเฟต	=	266.32	กรัมต่อโมล
ดังนั้น มีไตรบิวทิลฟอสเฟต เริ่มต้น	=	$\frac{49.95 \times 10}{266.32}$	
	=	1.650	โมลต่อลิตร

ขั้นที่ 3 คำนวณจำนวนโมลของไตรบิวทิลฟอสเฟตที่เหลือหลังการสกัด เมื่อใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟต ร้อยละ 50 โดยปริมาตร

เริ่มต้นมีของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าด = 1.650 โมลต่อลิตร

เนื่องจากการคำนวณอาศัยหลักของจำนวนการแตกตัวของไอออนธาตุหายาก แล้วเกิดปฏิกิริยาเคมี เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของธาตุหายากกับไตรบิวทิลฟอสเฟต โดยกำหนดให้จำนวนไอออนที่เกิดปฏิกิริยาเท่ากับ n ไอออน (n มีค่าตั้งแต่ 1 ถึง 3) ดังนั้น

ปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟตที่ใช้ทั้งหมด = ธาตุหายากทุกชนิดที่ถูกสกัดไป $\times n$ โมลต่อลิตร

(จากสมการ ข-1 พบว่าจำนวนโมลของไตรบิวทิลฟอสเฟตที่ถูกใช้ไปจะเท่ากับจำนวนโมลของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นมา)

จากผลการทดลอง ปริมาณธาตุหายากทั้งหมดที่ถูกสกัดไปในชั้นน้ำมัน = 55.97 กรัมต่อลิตร

= 0.324 โมลต่อลิตร

ถ้า $n = 1$ ปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟตที่ใช้ทั้งหมด = 0.324×1 โมลต่อลิตร

= 0.324 โมลต่อลิตร

ดังนั้น ปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟตที่เหลือ = $1.650 - 0.324$

= 1.326 โมลต่อลิตร

ขั้นที่ 4 คำนวณจำนวนโมล $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TBP}]$ ที่พบอยู่ในชั้นสารละลายอินทรีย์หลังการสกัด โดยใช้ของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าด ร้อยละ 50

พบว่า ในชั้นสารละลายอินทรีย์หลังการสกัดมีแลนทานัม เท่ากับ 16.912 กรัมต่อลิตร หรือคิดเป็น 0.122 โมลต่อลิตร ซึ่งจำนวนโมลสมนัยกับ $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่ถูกใช้ไป ดังที่ได้กล่าวข้างต้น แสดงว่า

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TBP}$ เกิดขึ้น = 0.122 โมลต่อลิตร

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เหลืออยู่ = $0.743 - 0.122$

= 0.621 โมลต่อลิตร

ขั้นที่ 5 การหาค่าคงที่สมดุลการสกัดจากปฏิกิริยาเคมี (K_C)

$$\text{จากสมการ 5-2} \quad K_C = \frac{[\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TBP}]}{[\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}] \times [\text{TBP}]^n}$$

$$K_C = \frac{K_1}{[\text{TBP}]^n}$$

$$K_1 = K_C \times [\text{TBP}]^n$$

ดังนั้น ค่าคงที่สมดุลการสกัดจากปฏิกิริยาเคมีของธาตุหายากแต่ละชนิด จึงสามารถหาได้จากการเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สมดุลการสกัด และปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟตที่เหลืออยู่ทั้งหมด โดยค่าความชันของเส้นกราฟ คือค่าคงที่สมดุลการสกัดจากปฏิกิริยาเคมีของธาตุหายากชนิดนั้น

ในที่นี้ n คือ จำนวนประจุที่ธาตุหายากแตกตัว แล้วเข้าทำปฏิกิริยากับไตรบิวทิลฟอสเฟต ดังนั้น จำนวนโมลของไตรบิวทิลฟอสเฟตที่เหลืออยู่หลังเข้าสู่สมดุลการสกัด จะขึ้นกับค่า n นี้ ในงานวิจัยนี้การแตกตัวของธาตุหายากซึ่งส่วนใหญ่มีประจุเป็นบวก 3 ทำให้เกิดการแตกได้ 3 ขั้นตอน ดังได้กล่าวไว้ในส่วนของทฤษฎี ทำให้ค่า n ที่เป็นไปได้จึงมีค่าไม่เกิน 3 แต่เราไม่สามารถบอกได้ว่า n ของทุกธาตุในสารละลายมีค่าเท่ากันหรือไม่ จึงใช้ค่าเฉลี่ยการแตกตัว (n_{avg}) แทนที่ n ในทุกกรณี

2. ตัวอย่างการคำนวณค่าคงที่สมดุลการสกัดครั้งแรก จากปฏิกิริยาเคมี ของสมการที่ 5-1 ซึ่งจะยกตัวอย่างโดยใช้ธาตุแลนทานัม ซึ่งได้รูปแบบสมการเคมีดังสมการที่ ข-2



ขั้นที่ 1 คำนวณหาจำนวนโมลของธาตุแลนทานัมที่มีในชั้นสารละลายอินทรีย์เริ่มต้น โดยใช้ของผสมไตรบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำมันก๊าด ร้อยละ 50 ที่ผ่านการสกัดแล้ว

$$\text{เริ่มต้นมีธาตุแลนทานัม} = 16.912 \quad \text{กรัมต่อลิตร}$$

$$\text{มวลอะตอมของแลนทานัม} = 138.9 \quad \text{กรัม}$$

$$\text{ดังนั้น ในสารละลายเริ่มต้นมีแลนทานัม} = 0.122 \quad \text{โมลต่อลิตร}$$

และพบว่าแลนทานัม 1 โมล จะมีจำนวนโมลสมนัยกับ $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TBP}$

ในสารละลายเริ่มต้นจึงมี $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.122$ โมลต่อลิตร

ขั้นที่ 2 คำนวณจำนวนโมล $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TBP}]$ ที่เหลืออยู่ในชั้นสารละลายอินทรีย์หลังการสกัดกลับครั้งที่ 1

พบว่า ในชั้นสารละลายอินทรีย์มีแลนทานัม เหลืออยู่ เท่ากับ 1.527 กรัมต่อลิตร หรือคิดเป็น 0.011 โมลต่อลิตร ซึ่งจำนวนโมลสมนัยกับ $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่อยู่ในชั้นสารละลายน้ำที่เกิดขึ้น ดังนั้น

$$\begin{aligned} \text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TBP} \text{ ถูกสกัดไป} &= 0.122 - 0.011 \\ &= 0.111 \quad \text{โมลต่อลิตร} \end{aligned}$$

ขั้นที่ 3 คำนวณจำนวนโมลของไตรบิวทิลฟอสเฟตที่เกิดขึ้น

เนื่องจากจำนวนอออนของสารประกอบเชิงซ้อนที่จะถูกสกัดกลับไป (n') จะมีค่าเท่ากับหรือน้อยกว่า n จากการสกัด ดังนั้น

ปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟตที่เกิดขึ้น = ธาตุหายากทุกชนิดที่ถูกสกัดกลับ $\times n'$ โมลต่อลิตร
ปริมาณ TBP ที่มีหลังการสกัดกลับ = ปริมาณ TBP เดิม + ปริมาณ TBP ที่ได้จากการสกัดกลับ

ขั้นที่ 4 การหาค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับจากปฏิกิริยาเคมี (K_C')

$$\text{จากสมการ 5-2} \quad K_C' = \frac{[\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}] \times [\text{TBP}]^n}{[\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TBP}]}$$

$$K_C' = K_1' \times [\text{TBP}]^n$$

$$\frac{1}{K_C'} = \frac{1}{K_1'} \times [\text{TBP}]^n$$

ดังนั้น ค่าคงที่สมดุลการสกัดจากปฏิกิริยาเคมีของธาตุหายากแต่ละชนิด จึงสามารถหาได้จากการเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างส่วนกลับของค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับ และปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟตที่มีอยู่ ณ สมดุล โดยค่าความชันของเส้นกราฟ คือส่วนกลับของค่าคงที่สมดุลการสกัดกลับจากปฏิกิริยาเคมีของธาตุหายากชนิดนั้น

ตารางที่ ข.1 การคำนวณปริมาณไตรบิวทิลฟอสเฟต เริ่มต้น หลังการสกัด และหลังการสกัดกลับครั้งแรก

ก่อนการสกัด						หลังการสกัด			หลังการสกัดกลับ					
						TBP ณ สมดุล (mol/l)			TBP ณ สมดุล (mol/l)					
TBP (%)	TBP volume (cm ³)	TBP Density (g/cm ³)	TBP (g)	TBP MW (g)	TBP (mol/l)	n = 1	n = 2	n = 3	n = 1	n = 2		n = 3		
									n' = 1	n' = 1	n' = 2	n' = 1	n' = 2	n' = 3
0	0	0.788	0.00	266.32	0.000	0.0000	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	0.0000	0.000	0.000
10	10	0.806	8.06	266.32	0.303	0.1070	0.0078	-0.0230	0.295	0.195	0.147	0.1647	0.124	0.157
20	20	0.824	16.48	266.32	0.619	0.4493	0.0782	0.0013	0.616	0.245	0.169	0.1678	0.112	0.126
40	40	0.861	34.44	266.32	1.293	0.9869	0.4631	0.0524	1.280	0.756	1.100	0.3451	0.407	0.806
50	50	0.879	43.95	266.32	1.650	1.2228	0.6327	0.0498	1.607	1.017	1.964	0.4343	0.670	1.742
60	60	0.898	53.88	266.32	2.023	1.5584	1.1961	0.2488	1.965	1.602	4.034	0.6549	1.126	3.159
80	80	0.937	74.96	266.32	2.815	2.1384	2.1379	0.4854	2.649	2.649	9.981	0.9961	2.270	8.211
100	100	0.976	97.60	266.32	3.665	2.9255	4.7798	3.0300	3.451	5.306	34.006	3.5558	16.660	97.807

ภาคผนวก ก

ตารางที่ ก.1 ที่มาของชื่อธาตุหายากแต่ละชนิด

แลนทานัม (Lanthanum, La)	มาจากภาษากรีก “lanthanein” แปลว่า “ถูกซ่อนอยู่” หรือ “ถูกปกปิดไว้”
ซีเรียม (Cerium, Ce)	ชื่อของดาวเคราะห์น้อย “ceres”
เพรซีโอดีเมียม (Praseodymium, Pr) และ นีโออดีเมียม (Neodymium, Nd)	มาจากภาษากรีกว่า “prasios” ร่วมกับ “didymos” แปลว่า “ฝาแฝดสีเขียว” และ “neos” ร่วมกับ “didymos” แปลว่า “ฝาแฝดคู่ใหม่” ตามลำดับ
โพรมีเทียม (Promethium, Pm)	จากชื่อเทพ “Prometheus”
ซาเมเรียม (Samarium, Sm)	ชื่อของนายพันโท M. Samarski เจ้าหน้าที่เหมืองชาวยุโรป
ยูโรเพียม (Europium, Eu)	จากชื่อทวีปยุโรป
แกโดลิเนียม (Gadolinium, Gd)	ชื่อนักเคมีชาวฟินแลนด์ Johann Gadolin
เทอร์เบียม (Terbium, Tb)	มาจากชื่อเมือง “Ytterby” ในประเทศสวีเดน
ดิสโพรเซียม (Dysprosium, Dy)	เป็นธาตุหายากต่างๆ ที่ถูกค้นพบ จึงได้ชื่อนี้จากภาษากรีก “dysprositos” แปลว่า “ยากที่จะไปถึง”
โฮล์เมียม (Holmium, Ho)	คำว่า “Holmia” เป็นชื่อในภาษาละตินของกรุงสต็อกโฮล์ม
เออร์เบียม (Erbium, Er)	คัดแปลงจากชื่อเมือง “Ytterby” ของสวีเดน
ทูลีเทียม (Thulium, Tm)	มาจากคำว่า “Thule” เป็นชื่อโบราณของคำว่า “Scandinavia”
อิตเทอร์เบียม (Ytterbium, Yb)	ชื่อเมือง “Ytterby”
ลูทีเทียม (Lutetium, Lu)	ชื่อเดิมกรุงปารีส คือ “Lutetia”

การค้นพบธาตุหายาก

ธาตุหายากเริ่มเป็นที่สนใจครั้งแรกในประเทศสวีเดน โดยใน พ.ศ. 2330 นายพันโท C. A. Arrhenius แห่งกองทัพบกสวีเดน ได้พบแร่สีดำที่มีลักษณะพิเศษต่างไปจากแร่อื่นๆ ที่พบจากเหมืองเดียวกันในเมืองชื่อ Ytterby ซึ่งเป็นเมืองเล็กๆ ใกล้กรุงสต็อกโฮล์ม และอีก 7 ปีต่อมา ในปี พ.ศ.2337 นักเคมีชาวฟินแลนด์ชื่อ Johann Gadolin ก็สามารถแยกสารประกอบออกไซด์ของธาตุหายากออกจากแร่สีดำดังกล่าวได้เป็นครั้งแรก และเรียกว่า “yttria” ถัดมาอีก 9 ปี ใน พ.ศ.2346 ออกไซด์ของธาตุหายากอีกชนิดหนึ่ง ก็ถูกค้นพบในแร่ที่ได้มาจากเมืองชื่อ Bastnas (ในประเทศสวีเดน) ใช้ชื่อว่า “ceria” และจากคุณสมบัติที่คล้ายคลึงกันมากของธาตุหายากแต่ละธาตุนั้นเอง ทำให้ในขณะนั้นเชื่อกันว่าทั้ง yttria และ ceria เป็นสารประกอบออกไซด์ของธาตุเพียงธาตุเดียว แต่จากการค้นคว้าในเวลาต่อมา ก็พบว่า ทั้งคู่เป็นสารประกอบออกไซด์ของธาตุหายากหลายธาตุผสมกัน และต้องใช้เวลาต่อจากนั้นมาอีกกว่า 100 ปี จึงจะสามารถแยกธาตุหายากออกมาได้ครบทุกธาตุ

เป็นเวลานานถึง 160 ปี (พ.ศ.2330 – 2490) นับจากครั้งแรกที่ Arrhenius เริ่มให้ความสนใจในแร่สีดำ ที่การค้นคว้าได้ดำเนินไปอย่างยาวนานใหญ่ จนสามารถแยกแยกธาตุหายากเฉพาะตัว (individual rare earth) มาได้จนครบทั้ง 15 ธาตุ โดยในช่วงปลายคริสต์ศตวรรษที่ 18 (ในราว พ.ศ. 2400) มีประเด็นที่ถกเถียงกันมากกว่า ธาตุหายากมีทั้งหมดกี่ธาตุ และจะอยู่ที่ตำแหน่งใดบ้างในตารางธาตุ จนมีการศึกษาและทดลองอย่างกว้างขวาง และมีผู้รายงานการพบธาตุใหม่ๆ มากถึง 70 ชนิด โดยอ้างว่าเป็นธาตุหายาก แต่จากการค้นพบ Spectrograph โดย Bunsen ใน พ.ศ.2402 อันเป็นคุณสมบัติเฉพาะของแต่ละธาตุที่มี Spectrum เป็นของตัวเอง และจากผลการค้นคว้าใน พ.ศ. 2456 – 2457 ของนักฟิสิกส์ 2 ท่าน ชื่อ Niels Bohr และ H. G. J. Moseley นับเป็นการวางแนวทาง ที่ช่วยแก้ปัญหาในประเด็นนี้ได้สำเร็จ โดย Spectrograph เป็นตัวชี้ขาดธาตุหายากที่ปนกันอยู่ ทฤษฎี “hydrogenatom” ของ Bohr ซึ่งให้เห็นจำนวนธาตุหายากที่จะมีได้ไม่เกิน 15 ธาตุ และผลการทดลองของ Moseley ทำนายว่ามีธาตุหายากอยู่ในธรรมชาติเพียง 14 ธาตุ และมีที่ว่างสำหรับธาตุที่ 15 คือธาตุที่มีเลขอะตอม 61 โดยธาตุนี้ถูกอ้างว่า “ค้นพบ” และถูกแย้งว่า “ไม่ใช่” กันยาวนานใหญ่ในช่วงทศวรรษ พ.ศ.2463 – 2473 โดยไม่มีผู้ใดประสบความสำเร็จอย่างแท้จริง จนกระทั่ง พ.ศ.2490 เมื่อนักวิทยาศาสตร์สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาแบ่งแยกนิวเคลียสของยูเรเนียม (nuclear fission) ได้เป็นผลสำเร็จ ธาตุที่ 61 นี้จึงถูกสกัดออกมาได้และให้ชื่อว่า “โพรมิเทียม” ทั้งนี้เป็นการค้นพบโดย J. A. Marinsky, L. E. Glendenin และ C. D. Coryell จากห้องปฏิบัติการ Oak Ridge National Laboratory ของสหรัฐอเมริกา

การทดลองในเวลาต่อมาพบว่าโพรมีเทียมเป็นธาตุรังสี และไม่สามารถพบในธรรมชาติ ตรงกับผลการทดลองของ Moseley ที่พบธาตุหายากในธรรมชาติได้เพียง 14 ธาตุ ทำให้คนเป็นจำนวนมากเสียเวลาไปในช่วง 10 ปี เพื่อค้นหา “โพรมีเทียม” จากแร่ในธรรมชาติ

การแยกธาตุหายากเฉพาะตัวออกมาเพื่อให้ได้ชื่อว่าเป็นผู้ค้นพบนั้น เป็นเรื่องที่ทำได้ยากมาก นักวิทยาศาสตร์จำนวนมากแม้จะทุ่มเทเป็นเวลานาน แต่ก็ยังไม่ประสบความสำเร็จ กระบวนการเคมีที่ใช้ในระยะแรก ได้แก่ การตกตะกอนซ้ำแล้วซ้ำเล่า (fractional precipitation) จากกว่าธาตุหายากที่ได้ค่อยๆ บริสุทธิ์ขึ้นเรื่อยๆ นอกจากนี้ก็ใช้วิธีการตกผลึก (fractional crystallization) และต่อมาได้พบว่าธาตุหายาก ซึ่งปกติเป็นธาตุที่มีเวเลนซ์ 3 บางธาตุ ได้แก่ ซีเรียม มีเวเลนซ์ 4 ได้เมื่อถูกออกซิไดซ์ และบางธาตุมีเวเลนซ์ 2 ได้เมื่อถูกรีดิวซ์ ได้แก่ ยูโรเพียม อิตเทอร์เบียมและซาแมเรียม การค้นพบธาตุหายากจึงง่ายขึ้นมาก

ความสำเร็จส่วนใหญ่ของการค้นหาธาตุหายากอยู่ระหว่าง 40 – 50 ปี ที่ผ่านมานี้ โดยส่วนหนึ่งสืบเนื่องมาจากการทุ่มทุนวิจัยของสหรัฐอเมริกาในโครงการ “Manhattan Project” ระหว่างสงครามโลกครั้งที่ 2 โดยได้มีการพัฒนาเทคนิคการแยกธาตุหายากขึ้นมา 2 วิธีคือ ion exchange chromatography และ liquid-liquid extraction และกลายเป็นวิธีการที่ถูกนำมาใช้ในเชิงพาณิชย์ในราว 30 ปี มาנייםเอง

แหล่งกำเนิดธาตุหายาก

ธรรมชาติการกำเนิดของธาตุหายาก คือมักเกิดกระจุกกระจายอยู่ทั่วไปมากกว่าจะเกิดรวมรวมกันเป็นหัวแร่ พบว่ามีแร่เกือบ 200 ชนิดที่มีธาตุหายากปนอยู่ในปริมาณมากกว่าร้อยละ 0.01 (โดยน้ำหนัก) แต่มีแร่เพียง 10 กว่าชนิดเท่านั้นที่มีปริมาณของธาตุหายากสูงพอที่จะจัดเป็นแหล่งกำเนิดที่สามารถนำมาสกัดธาตุหายาก ได้ในเชิงพาณิชย์และในจำนวนแร่ทั้ง 10 กว่าชนิดนี้มีอยู่เพียง 3 ชนิดที่มีปริมาณมากซึ่งประมาณว่าร้อยละ 95 ของธาตุหายากทั้งโลกมีกำเนิดอยู่ในแร่ทั้ง 3 ชนิดนี้ ได้แก่ แร่บาสเนไซต์ แร่โมนาไซต์ และแร่ซีโนไทม์

องค์ประกอบของแร่โมนาไซต์ ส่วนใหญ่เป็นธาตุหายากกลุ่มเบา และอยู่ในรูปของสารประกอบฟอสเฟต แหล่งแร่โมนาไซต์ชนิดปฐมภูมิที่สำคัญในเชิงพาณิชย์ มีหลายแหล่ง เช่น Van Rhynsdrop และ Naboomspruit ในประเทศแอฟริกาใต้ ที่รัฐโคโรลาโดในประเทศสหรัฐอเมริกา และที่ Bayan Obo ในประเทศจีน แหล่งแร่โมนาไซต์ที่สำคัญๆ ส่วนใหญ่แล้ว เป็นแหล่งแร่แบบทุติยภูมิ หมายถึง ลานแร่จากการทำแร่ชายหาดต่างๆ ซึ่งพบปะปนอยู่กับแร่หนักอื่นๆ เช่น ดีบุก อิลเมไนต์ รูไทล์ และเซอร์คอน เป็นต้น แหล่งลานแร่ใหญ่ๆ มีอยู่ในประเทศออสเตรเลีย บราซิล อินเดีย จีน มาเลเซีย แอฟริกาใต้ และสหรัฐอเมริกา สำหรับแหล่งแร่โมนาไซต์ของประเทศไทยนั้น มีอยู่ตามแหล่งลานแร่ดีบุกในจังหวัดภาคใต้ ตั้งแต่จังหวัดประจวบคีรีขันธ์ลงไป โดยจัดเป็นทางแร่จากการทำเหมืองแร่ดีบุก เช่นกันกับแร่อิลเมไนต์ รูไทล์ และเซอร์คอน ฯลฯ

แร่ซีโนไทม์อยู่ในรูปสารประกอบฟอสเฟตเช่นเดียวกับแร่โมนาไซต์ แต่มีองค์ประกอบหลักเป็นธาตุหายากกลุ่มหนัก โดยเฉพาะอย่างยิ่งมีอิตเทรียมออกไซด์ (Y_2O_3) โดยเฉลี่ยสูงถึงร้อยละ 60 พบมากในลานแร่ดีบุกในประเทศมาเลเซีย อินโดนีเซีย และไทย ในลานแร่หนักอื่นๆ เช่น อิลเมไนต์ รูไทล์ และเซอร์คอนในประเทศออสเตรเลีย และจีน และเหมืองแร่ดีบุกในบราซิล

ธาตุหายากในแร่บาสนไซต์เป็นกลุ่มเบา มีองค์ประกอบคล้ายคลึงกับแร่โมนาไซต์ ซึ่งใกล้เคียงกับความอุดมของธาตุหายากต่างๆ ของเปลือกโลก แต่อยู่ในรูปสารประกอบฟลูออโรคาร์บอเนต มีแหล่งใหญ่อยู่ที่ Mountain Pass ในรัฐแคลิฟอร์เนีย แหล่งที่เล็กลงมาอยู่ที่ Koronge ใน Burundi แต่แหล่งใหญ่ที่สุดอยู่ที่ Bayan Obo ในแคว้นมองโกเลียในของประเทศจีน โดยเกิดร่วมกับแร่โมนาไซต์ในอัตราส่วน 70 : 30 และเกิดปนอยู่กับแร่เหล็กในโอเปียมและฟลูออไรต์ และประมาณว่ามีปริมาณมากถึง 36 ล้านตัน คิดเป็นร้อยละ 90 ของปริมาณสำรองของธาตุหายากทั้งโลก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาว กัลยา ช่างเครื่อง เกิดที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาบัณฑิต หลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมีวิศวกรรม คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2541 และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาโทบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2549



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย