

การพัฒนาวิธีย่อยโลหะแลนทาไนด์จากแร่
Development of Lanthanide Metals Digestion from Ores



โดย
นายกิตตินนท์ แก้วแท้

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2558

เรื่อง การพัฒนาวิสัยย่อยโลหะแลนทาไนด์จากแร่

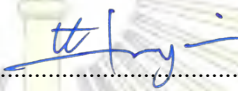
โดย นายกิตตินนท์ แก้วแท้

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

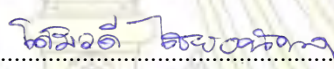
คณะกรรมการสอบโครงการ

.....ประธานกรรมการ

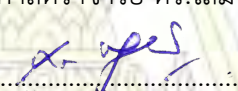
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อภิชาติ อิ่มยิ้ม)

.....อาจารย์ที่ปรึกษา

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เสาวรักษ์ เพ็องสวัสดิ์)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.โสภวดี ไชยอนันต์สุจริต)

.....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ เพ็ยรวณิช)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่..... เดือน.....พ.ศ.

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ ดีมาก ดี พอใช้

ชื่อโครงการ การพัฒนาวิธีย่อยโลหะแลนทาไนด์จากแร่
ชื่อนิสิตในโครงการ นายกิตติพนธ์ แก้วแท้ เลขประจำตัว 5533061623
ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เสาวรักษ์ เฟื่องสวัสดิ์
ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.โสมวดี ไชยอนันต์สุจริต
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2558

บทคัดย่อ

ในปัจจุบันความต้องการนำโลหะแลนทาไนด์มาใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว แต่ในทางกลับกันแร่โมนาไซต์ซึ่งเป็นแหล่งของโลหะแลนทาไนด์นั้นมีอยู่อย่างจำกัดและมีราคาสูง ในงานวิจัยนี้จึงสนใจการย่อยโลหะแลนทาไนด์จากแร่โมนาไซต์ โดยทำการทดลองในหม้อนิ่งความดัน (Teflon lined autoclave) พร้อมทั้งศึกษาถึงผลของความเข้มข้น อุณหภูมิ และเวลาในการย่อยแร่ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมไฮดรอกไซด์เหลว กรดไฮโดรคลอริก และกรดไนตริก ผลการศึกษาพบว่าภาวะที่เหมาะสมในการย่อยแร่ด้วยเบสเพื่อกำจัดฟอสเฟตคือการย่อยแร่ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 50% w/v อุณหภูมิ 110 °C นาน 4 ชั่วโมง สำหรับการย่อยด้วยกรดเพื่อละลายแลนทาไนด์จากของแข็งให้อยู่ในสารละลายพบว่าการย่อยแร่ด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 12.1 M อุณหภูมิ 80 °C นาน 2 ชั่วโมงเป็นภาวะในการทดลองที่ดีที่สุด โดยพบว่าน้ำหนักที่หายไป (% loss) หลังจากการย่อยด้วยเบสและกรดมีค่าเท่ากับ 16% และ 7.1% ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค x-ray diffraction (XRD) และ x-ray fluorescence (XRF) จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการใช้หม้อนิ่งความดันในการย่อยแร่โมนาไซต์ให้ผลดี

คำสำคัญ: แลนทาไนด์ การย่อย แร่โมนาไซต์

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Title Development of Lanthanide Metals Digestion from Ores
Student name Mister Kittinon Kaewtae ID 5533061623
Advisor name Assistant Professor Dr.Saowarux Fuangsawadi
Co-advisor name Assistant Professor Dr.Soamwadee Chaianansucharit
Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic year 2015

Abstract

While the demand for lanthanide metals is extremely and rapidly increasing; monazite ore, one of the most important sources of lanthanides, has become limited and high-priced. In this work, NaOH and acid digestions using Teflon lined autoclave were presented. The effects of digesting substances (NaOH solution, molten NaOH, HCl and HNO₃), their concentration, temperature and time were studied. The best condition to eliminate insoluble phosphate was obtained with 50% w/v NaOH at 110 °C for 4 hours. Acid digestion was then carried out to dissolve lanthanides into solution. The most efficient approach was obtained using 12.1 M HCl at 80 °C for 2 hours. The weight lost percentages from NaOH and HCl digestions of 16% and 7.1%, respectively, being in good agreement with XRD and XRF analyses, show that Teflon lined autoclave could be employed to successfully digest monazite.

Keywords: lanthanide metals, digestion, monazite ore

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เสาวรักษ์ เฟื่องสวัสดิ์ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.โสภณดี ไชยอนันต์สุจริต อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการร่วม ที่กรุณาให้คำแนะนำในการวิจัย ตลอดจนความช่วยเหลือและเอื้อเฟื้อห้องปฏิบัติการ พร้อมทั้งเครื่องมือและสารเคมีในการทำวิจัยจนสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี รวมทั้งการเขียนรายงานวิจัยฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อภิชาติ อิ่มยิ้ม ประธานกรรมการประเมินโครงการ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สมศักดิ์ เพียรวิช กรรมการประเมินโครงการ ที่กรุณาให้ข้อเสนอแนะในการเขียนรายงานวิจัยฉบับนี้

ขอขอบพระคุณ คุณเกรียงศักดิ์ หล่อวัฒนะตระกูล และ คุณสถาพร บุญรอด บริษัท สิ้นแร่สาคร จำกัด ที่เอื้อเฟื้อตัวอย่างแร่โมนาไซต์ พร้อมทั้งความอนุเคราะห์ในการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบของแร่โมนาไซต์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF)

โครงการนี้ได้รับเงินสนับสนุนจากโครงการเรียนการสอนเพื่อเสริมสร้างประสบการณ์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ประจำปีการศึกษา 2558 ผู้วิจัยจึงขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงมา ณ ที่นี้

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดาของผู้วิจัย รวมทั้งเพื่อน ๆ ที่คอยให้กำลังใจและความช่วยเหลือจนงานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ภาควิชาเคมี

ผู้วิจัย

นายกิตตินนท์ แก้วแท้

คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญรูปประกอบ	ฉ
สารบัญตารางประกอบ	ญ
สารบัญภาคผนวก	ฎ
อธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	ฐ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมา	1
1.2 ลักษณะทั่วไปของแร่ต้นกำเนิดที่ถูกใช้ในการศึกษาการย่อยสลาย	3
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
1.4 การย่อยแร่	6
1.4.1 การย่อยโมนาไซต์โดยใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้น	6
1.4.2 การย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยสารละลายไฮเดรอกไซด์และกรดไฮโดรคลอริก	6
1.5 หม้อหนึ่งความดัน (teflon lined autoclave)	7
1.6 วัตถุประสงค์ของโครงการ	8
1.7 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	8
บทที่ 2 วิธีการทดลอง	9
2.1 อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	9
2.1.1 เครื่องแก้วและวัสดุที่ใช้ในการทดลอง	9

2.1.2 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	9
2.2 สารเคมี.....	10
2.2.1 ตัวอย่างที่ใช้ในการทดลอง	10
2.2.2 สารเคมีที่ใช้ในการย่อยแร่ด้วยสารละลายกรด และเบส.....	10
2.3 ขั้นตอนการทดลอง.....	10
2.3.1 การย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์.....	10
2.3.1.1 การย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์	10
2.3.1.2 ขั้นตอนการย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์เหลว	11
2.3.2 การย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยสารละลายกรด.....	11
2.3.3 การประเมินและตรวจวัดปริมาณของสารประกอบในแร่	12
2.3.3.1 การคำนวณหาร้อยละของการย่อย	12
2.3.3.2 การประเมินปริมาณของสารประกอบในแร่ด้วยเทคนิค XRF.....	13
บทที่ 3 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	14
3.1 การย่อยสลายแร่โมนาไซต์.....	14
3.1.1 การย่อยสลายแร่โมนาไซต์ด้วยเบส	15
3.1.1.1 ผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ย่อยแร่โมนาไซต์.....	15
3.1.1.2 ผลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ย่อยแร่โมนาไซต์	16
3.1.1.3 ผลของความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เหลวที่ใช้ย่อยแร่โมนาไซต์.....	17
3.1.1.4 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD	18
3.1.2 การย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยกรด	20
3.1.2.1 ผลของความเข้มข้นของกรดที่ใช้การย่อยแร่โมนาไซต์	20
3.1.2.2 ผลของอุณหภูมิที่ใช้การย่อยแร่โมนาไซต์	21
3.1.2.3 ผลของเวลาที่ใช้ในการย่อยแร่โมนาไซต์	22
3.1.2.4 ผลของชนิดของกรดที่ใช้ย่อยแร่โมนาไซต์	23
3.1.2 การวิเคราะห์หาปริมาณของโลหะแลนทาไนด์ด้วยเทคนิค XRF	24
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง.....	26

เอกสารอ้างอิง 27

ภาคผนวก 29

ภาคผนวก ก ข้อมูลการทดลอง 30

ภาคผนวก ข การคำนวณเชิงสถิติ 35

ประวัติผู้วิจัย 36



ภาควิชาเคมี
 คณะวิทยาศาสตร์
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญรูปประกอบ

หน้า

รูปที่ 1	ลักษณะของแรมโมนาไซด์	3
รูปที่ 2	กระบวนการย่อยแรมโมนาไซด์โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และสารละลายกรดไฮโดรคลอริก	6
รูปที่ 3	ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของน้ำหนักที่หายไป (% loss) และความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่เวลาต่างๆ โดยใช้อุณหภูมิ 110 °C ในการย่อย	15
รูปที่ 4	ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของน้ำหนักที่หายไป (% loss) ที่อุณหภูมิและเวลาต่าง ๆ โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 50% w/v.....	17
รูปที่ 5	ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของน้ำหนักที่หายไป (% loss) และอัตราส่วนของน้ำหนัก โซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อน้ำหนักผงแร่ (NaOH:ore) เวลาต่าง ๆ โดยใช้อุณหภูมิ 180 °C ในการย่อย	18
รูปที่ 6	ผลการวิเคราะห์ XRD ของ a) แรมโมนาไซด์ b) ของแข็งที่ผ่านการย่อยด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 50% w/v 110 °C เวลา 4 ชั่วโมง c) ของแข็งที่ผ่านการย่อยด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์เหลว.....	19
รูปที่ 7	ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของน้ำหนักที่หายไป (% loss) และความเข้มข้นของกรด ไฮโดรคลอริก ที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	20
รูปที่ 8	ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของน้ำหนักที่หายไป (% loss) และอุณหภูมิที่ใช้อย่างน้อย เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และใช้กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 12 M	21
รูปที่ 9	ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของน้ำหนักที่หายไป (% loss) และเวลาที่ใช้อย่างน้อย ที่อุณหภูมิ 80 °C และใช้กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 12 M.....	22
รูปที่ 10	ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของการย่อย (% loss) และชนิดของกรดที่ใช้อย่างน้อย โดยใช้อุณหภูมิ 80 °C และใช้เวลาในการย่อย 2 ชั่วโมง.....	23

สารบัญตารางประกอบ

หน้า

ตารางที่ 1	ภาวะในการทดลองย่อยแร่โมนาไซต์เปรียบเทียบระหว่างงานวิจัยชิ้นนี้และงานวิจัยอ้างอิง	14
ตารางที่ 2	ปริมาณธาตุองค์ประกอบต่างๆ (% w/w) ในแร่เริ่มต้นและที่ผ่านการย่อยด้วยเบสและกรด.....	24
ตารางที่ 3	ภาวะที่เหมาะสมในการย่อยแร่โมนาไซต์โดยใช้เบสและกรด	26



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญภาคผนวก

หน้า

ตาราง ก-1 ผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีผลต่อร้อยละของน้ำหนัที่หายไป (% loss) เมื่อใช้ภาวะในการทดลองเป็นดังนี้: digestion time = 4 hr, 110 °C, Ore:Base ratio = 1.0 g:4 mL, grain size = 200 mesh.....	30
ตาราง ก-2 ผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีผลต่อร้อยละของน้ำหนัที่หายไป (% loss) เมื่อใช้ภาวะในการทดลองเป็นดังนี้: digestion time = 24 hr, 110 °C, Ore:Base ratio = 1.0 g:4 mL, grain size = 200 mesh.....	30
ตาราง ก-3 ผลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ของแข็งต่อน้ำหนักผงแร่ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ที่มีผลต่อร้อยละของน้ำหนัที่หายไป (% loss) เมื่อใช้ภาวะในการทดลองเป็นดังนี้: digestion time = 4 hr, 180 °C, grain size = 200 mesh.....	31
ตาราง ก-4 ผลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ของแข็งต่อน้ำหนักผงแร่ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ที่มีผลต่อร้อยละของน้ำหนัที่หายไป (% loss) เมื่อใช้ภาวะในการทดลองเป็นดังนี้: digestion time =24 hr, 180 °C, grain size = 200 mesh.....	31
ตาราง ก-5 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการย่อยแร่ที่มีผลต่อร้อยละของน้ำหนัที่หายไป (% loss) เมื่อใช้ภาวะในการทดลองเป็นดังนี้: digestion time = 4 hr, 50% w/v NaOH, Ore:Base ratio = 1.0 g:4 mL, grain size = 200 mesh.....	32
ตาราง ก-6 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการย่อยแร่ที่มีผลต่อร้อยละของน้ำหนัที่หายไป(% loss) เมื่อใช้ภาวะในการทดลองเป็นดังนี้: digestion time = 24 hr, 50% w/v NaOH, Ore:Base ratio = 1.0 g:4 mL, grain size = 200 mesh.....	32
ตาราง ก-7 ผลการความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกที่มีผลต่อร้อยละของน้ำหนัที่หายไป (% loss) เมื่อใช้ภาวะในการทดลองเป็นดังนี้: digestion time = 2 hr, 80 °C, Ore:Base ratio = 1.0 g:4 mL, grain size = 200 mesh.....	33

- ตาราง ก-8 ผลของอุณหภูมิในการย่อยที่มีผลต่อร้อยละของน้ำหนัที่หายไป (% loss) เมื่อใช้ภาวะในการทดลองเป็นดังนี้: digestion time = 2 hr, 12.1 M HCl, Ore:Base ratio = 1.0 g:4 mL, grain size = 200 mesh 33
- ตาราง ก-9 ผลของเวลาในการย่อยที่มีผลต่อร้อยละของน้ำหนัที่หายไป (% loss) เมื่อใช้ภาวะในการทดลองเป็นดังนี้: 80 °C, 12.1 M HCl, Ore:Base ratio = 1.0 g:4 mL, grain size = 200 mesh... 34
- ตาราง ก-10 ผลของชนิดของกรดที่มีผลต่อร้อยละของน้ำหนัที่หายไป (% loss) เมื่อใช้ภาวะในการทดลองเป็นดังนี้: 80 °C, 12.1 M HCl, 14.4 M HNO₃, Ore:Base ratio = 1.0 g:4 mL, grain size = 200 mesh 34

อธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

%	ร้อยละ
% w/w	น้ำหนักตัวถูกละลายต่อน้ำหนักตัวทำละลาย 100 กรัม
% w/v	น้ำหนักตัวถูกละลายต่อปริมาตรตัวทำละลาย 100 มิลลิลิตร
% v/v	ปริมาตรตัวถูกละลายต่อปริมาตรตัวทำละลาย 100 มิลลิลิตร
% loss	ร้อยละของน้ำหนักที่หายไป
M	โมลาร์
TREO	total rare earth oxide
Ln	Lanthanide metals
g	กรัม
XRF	เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรสโกปี
XRD	เอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน
°C	องศาเซลเซียส

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมา

แลนทานาไนด์ (lanthanide) คือกลุ่มโลหะหนึ่งในตารางธาตุประกอบด้วยธาตุทั้งหมด 15 ตัว ได้แก่ แลนทานัม (lanthanum, La) ซีเรียม (cerium, Ce) พรเซอไดเมียม (praseodymium, Pr) นีโอไดเมียม (neodymium, Nd) โพรมีเทียม (promethium, Pm) ซาแมเรียม (samarium, Sm) เทอร์เบียม (terbium, Tb) ดิสโพรเซียม (dysprosium, Dy) ยูโรเปียม (europium, Eu) แกโดลิเนียม (gadolinium, Gd) โฮลเมียม (holmium, Ho) เออร์เบียม (erbium, Er) ทูเลียม (thulium, Tm) อิตเทอร์เบียม (ytterbium, Yb) และลูทีเซียม (lutetium, Lu) โลหะกลุ่มแลนทานาไนด์มีสมบัติทางเคมีแตกต่างจากธาตุกลุ่มอื่นในตารางธาตุ เนื่องจากการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนชั้นนอกสุดอยู่ในระดับออร์บิทัลเอฟ (f-block orbital) และขนาดของอะตอมของธาตุทุกตัวในโลหะกลุ่มแลนทานาไนด์มีขนาดที่ใกล้เคียงกันมาก ซึ่งเป็นผลมาจากการหดตัวของแลนทานาไนด์ (lanthanide contraction) นอกจากนี้โลหะกลุ่มนี้ยังมีสมบัติความเป็นแม่เหล็กที่สูงเมื่อเทียบกับธาตุกลุ่มอื่น¹

ที่ผ่านมาได้มีการศึกษาสมบัติของโลหะกลุ่มแลนทานาไนด์อย่างกว้างขวาง และมีความพยายามในการพัฒนากระบวนการแยกโลหะกลุ่มนี้จากร่ต้นกำเนิดเพื่อนำมาใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ ให้มีประสิทธิภาพสูงสุด โดยในปัจจุบันมีการนำโลหะแลนทานาไนด์มาใช้ประโยชน์อย่างมากในด้านอุตสาหกรรม อาทิ การผลิตแม่เหล็กความเข้มสูง การสร้างเลเซอร์ การผลิตสารเปล่งแสงสีต่าง ๆ ในจอแสดงผล การผลิตสารตัวนำยิ่งยวด โลหะผสม (alloy metal) นอกจากนี้ยังมีการใช้โลหะแลนทานาไนด์ในเทคโนโลยียานยนต์ เช่น แบตเตอรี่ในรถยนต์ประหยัดพลังงาน (hybrid car) เครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา (catalytic convertor) เป็นต้น^{2,3} เนื่องจากการพัฒนาเทคโนโลยีในปัจจุบันมีความก้าวหน้าไปอย่างมาก ส่งผลให้ปริมาณความต้องการนำโลหะแลนทานาไนด์มาใช้สูงขึ้นตามไปด้วย เพื่อให้ตอบสนองทันต่อความต้องการโลหะกลุ่มแลนทานาไนด์ของตลาดโลก การเสาะหาแหล่งแร่แลนทานาไนด์และการสกัดแร่เพื่อนำเอาโลหะกลุ่มนี้มาใช้ให้เกิดประโยชน์ในด้านต่าง ๆ จึงเป็นเรื่องสำคัญ โดยปกติแล้วโลหะกลุ่มแลนทานาไนด์พบได้ในสินแร่พวกโมนาไซต์ (monazite) บาสต์เนไซต์ (basneasite) ซีโนไทม์ (xenotime) กาโดลิไนต์ (gadolinite) และแอลลานาइट (allanite) เป็นต้น⁴

แร่โมนาไซต์เป็นแหล่งแร่สำคัญของโลหะแลนทานาไนด์เนื่องจากมีปริมาณโลหะแลนทานาไนด์เป็นองค์ประกอบที่สูง⁵ สามารถพบได้ตามเหมืองแร่ในประเทศต่าง ๆ อาทิ จีน อียิปต์ บราซิล อินเดีย ออสเตรเลีย และสหรัฐอเมริกา⁶ ในปัจจุบันมีการนำแร่โมนาไซต์มาศึกษาและพัฒนากระบวนการแยกโลหะแลนทานาไนด์เพื่อนำมาใช้ประโยชน์ได้อย่างมากมาย แต่ในทางกลับกันประเทศจีนซึ่งเป็นประเทศผู้ผลิตและ

ส่งออกรายใหญ่ของแรมอนาไซด์กลับมีการควบคุมปริมาณการส่งออกที่ลดน้อยลงและขายแรมอนาไซด์ใน
 ราคาที่สูงขึ้น⁷ ขณะที่แหล่งแรมอนาไซด์อื่น ๆ นอกประเทศจีนมีอยู่อย่างจำกัด การพัฒนากระบวนการแยก
 โลหะแลนทานาไนด์จากแรมอนาไซด์มาใช้ประโยชน์ให้มีประสิทธิภาพสูงสุดจึงมีความสำคัญ

โลหะกลุ่มแลนทานาไนด์ที่ฝังตัวอยู่ในแรมอนาไซด์ในรูปของสารประกอบฟอสเฟต มีลักษณะเป็น
 ของแข็งที่มีโครงสร้างผลึกชนิดมอนอคลินิก (monoclinic) มีความเสถียรทางเคมีและความร้อนสูง⁸ จึงเป็น
 เหตุให้แรมอนาไซด์ไม่สามารถละลายหรือละลายได้น้อยในตัวทำละลายที่เป็นกรด วิธีการกำจัดฟอสเฟตเพื่อ
 ทำให้โลหะแลนทานาไนด์ซึ่งอยู่ในรูปของแข็งละลายออกมาอยู่ในสารละลายเรียกว่าการย่อยแร่ (digestion)
 โดยทั่วไปนิยมใช้สารละลายกรดหรือเบสร่วมกับความร้อน เป็นวิธีที่ไม่ซับซ้อน การย่อยแร่เป็นขั้นตอนหนึ่ง
 ที่มีความสำคัญ เนื่องจากจะทำให้การแยกไอออนแลนทานาไนด์ที่ต้องการ (separation) ออกจากสารละลาย
 ที่ประกอบไปด้วยไอออนแลนทานาไนด์ชนิดต่าง ๆ ทำได้สะดวกขึ้น และได้โลหะแลนทานาไนด์ที่มีความบริสุทธิ์
 โดยปกติจะใช้วิธีการแลกเปลี่ยนไอออน การสกัดด้วยตัวทำละลาย การตกตะกอนแยกลำดับส่วน เป็นต้น⁹
 ซึ่งในการแยกโลหะแลนทานาไนด์ตัวใดตัวหนึ่งออกจากกลุ่มโลหะแลนทานาไนด์ที่อยู่รวมกันในสารละลายเป็นอีก
 ขั้นตอนหนึ่งที่มีความสำคัญเช่นกัน เนื่องจากโลหะกลุ่มแลนทานาไนด์มีสมบัติทางเคมีที่ใกล้เคียงกัน การแยก
 โลหะแลนทานาไนด์ออกจากกันจึงทำได้ยาก¹⁰ ดังนั้นขั้นตอนในการย่อยโลหะแลนทานาไนด์จากแร่ของแข็งจึง
 เป็นขั้นตอนพื้นฐานที่สำคัญที่จะช่วยให้แยกโลหะแลนทานาไนด์ออกจากกันได้มีความบริสุทธิ์มากยิ่งขึ้น และ
 จะทำให้โลหะแลนทานาไนด์มีมูลค่าเพิ่มสูงขึ้นอีกด้วย

เนื่องจากโลหะแลนทานาไนด์เป็นที่ต้องการของตลาดโลกในปริมาณที่สูงขึ้น พร้อมกับสินแร่ที่เป็น
 แหล่งของโลหะแลนทานาไนด์ที่มีน้อยลงและมีอย่างจำกัด งานวิจัยขั้นนี้จึงเป็นพื้นฐานการวิจัยในการพัฒนา
 วิธีการย่อยแร่เพื่อแยกโลหะกลุ่มแลนทานาไนด์ให้มีประสิทธิภาพที่สูงขึ้นด้วยการใช้หม้อนิ่งความดัน (teflon
 lined autoclave) เป็นวิธีการที่ไม่ยุ่งยาก และเพิ่มผลผลิตของแลนทานาไนด์ที่ได้จากการย่อยอีกด้วย

ภาควิชาเคมี
 คณะวิทยาศาสตร์
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1.2 ลักษณะทั่วไปของแร่ต้นกำเนิดที่ถูกใช้ในการศึกษาการย่อยสลาย

แร่โมนาไซต์ (Monazite ore)



รูปที่ 1 ลักษณะของแร่โมนาไซต์

ลักษณะทางกายภาพ

ประเภทหิน :	ฟอสเฟต
องค์ประกอบ :	(La, Ce, Nd)(PO ₄ , SiO ₂)
สี :	น้ำตาลแดง เหลือง เขียว
ระดับความแข็ง :	5.0 – 5.5
ความถ่วงจำเพาะ :	4.6 – 5.3 ขึ้นอยู่กับชนิดของแลนทาไนด์ที่ปรากฏ และปริมาณแร่ที่มีอยู่
โครงสร้างผลึก :	มอนอคลินิก

โมนาไซต์เป็นแร่ที่มีองค์ประกอบทางเคมีเป็นเกลือฟอสเฟตของทอเรียม และโลหะกลุ่มแลนทาไนด์ ได้แก่ แลนทานัม ซีเรียม และนีโอดิเมียม แร่ที่พบโดยทั่วไปมีลักษณะเป็นก้อนแร่สีน้ำตาลแดง เกิดเป็นแร่ประกอบส่วนย่อยในหินแกรนิต (granite) ไนส์ (gneiss) และเพกมาไทต์ (pegmatite) เกิดสะสมในลักษณะเม็ดทราย เพราะทนทานต่อการผุสลายทางเคมี และเป็นแร่หนักคือมีค่าความถ่วงจำเพาะสูง จึงมักพบเกิดอยู่ร่วมกับแร่หนักและทนทานชนิดอื่น ๆ เช่น แร่แมกเนไทต์ (magnetite) แร้อิลเมนไนต์ (ilmenite) แร่รูไทล์ (rutile) แร่การ์เนต (garnet) และแร่เซอร์คอน (zircon)^{11,12}

1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี ค.ศ. 1958 Barghusen และ Smutz¹³ ทำการย่อยแร่โมนาไซต์โดยใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 93% v/v ได้ภาวะที่เหมาะสม คือการย่อยที่อุณหภูมิ 210 °C จากนั้นนำไปตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิก เพื่อแยกยูเรเนียมออกจากทอเรียมและโลหะกลุ่มแลนทาไนด์ โดยใช้สารละลายกรดออกซาลิก 10% v/v และควบคุม pH ของสารละลายที่ ≈ 1.5 จากนั้นเข้าสู่กระบวนการแลกเปลี่ยนประจุลบของยูเรเนียม (uranium anion exchange) พบว่าสามารถแยกยูเรเนียมออกจากทอเรียมและโลหะกลุ่มแลนทาไนด์ อื่น ๆ ได้ถึง 90%

ในปี ค.ศ. 2002 Rehim¹¹ ได้นำแร่โมนาไซต์อียิปต์มาย่อยด้วยสารละลายเบสในหม้อนิ่งความดันที่มีลูกไม้ (ball mill autoclave) ได้ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการย่อยด้วยสารละลายเบส คือการย่อยที่อุณหภูมิ 150 °C เวลา 2.5 ชั่วโมง และการย่อยที่อุณหภูมิ 175 °C เวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำสารประกอบไฮดรอกไซด์ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการย่อยในขั้นต้นมาย่อยด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่อุณหภูมิ 80 °C แล้วล้างด้วยน้ำร้อน ได้สารละลายที่ประกอบด้วยโลหะกลุ่มแลนทาไนด์ ทอเรียม (thorium, Th) และยูเรเนียม (uranium, U) นำมาผ่านกระบวนการแยกแบบเลือกจำเพาะ (selective separation) ต่อทอเรียมและยูเรเนียมด้วยสารประกอบคาร์บอเนต โดยใช้สารละลายแอมโมเนียมคาร์บอเนต - ไบคาร์บอเนต (ammonium carbonate-bicarbonate solution) ได้ภาวะที่เหมาะสมในการทดลองคือ การทดลองที่อุณหภูมิ 70 - 80 °C เป็นเวลา 1 - 2 ชั่วโมง ซึ่งต้องทดลองในหม้อนิ่งความดันเท่านั้น สามารถแยกทอเรียมและยูเรเนียมออกจากโลหะกลุ่มแลนทาไนด์โดยคิดเป็นร้อยละการได้กลับคืน (% recovery) เท่ากับ 99.4% และ 94.7% ตามลำดับ

ในปี ค.ศ. 2008 Soe และคณะ¹⁴ ได้ทำการสกัดแลนทานัมออกไซด์จากแร่โมนาไซต์ โดยภาวะที่เหมาะสมของการย่อยแร่โมนาไซต์ คือการย่อยด้วยอัตราส่วนของโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นต่อแร่โมนาไซต์เท่ากับ 2.75:1 ที่อุณหภูมิ 140 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ได้เป็นสารประกอบไฮดรอกไซด์ของโลหะแลนทาไนด์ และนำไปย่อยด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 37% v/v ที่อุณหภูมิ 79 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ได้สารประกอบออกไซด์ของโลหะแลนทาไนด์ เข้าสู่กระบวนการสกัดแลนทานัมออกไซด์จากสารละลายที่ประกอบด้วยสารประกอบออกไซด์ของโลหะแลนทาไนด์ด้วยวิธีการตกตะกอนเลือกจำเพาะด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ควบคุม pH 7.9 และทำการตกตะกอนซ้ำอีกรอบที่ pH 9.6 ทำการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF พบว่าสามารถสกัดแลนทานัมออกไซด์ออกมาได้ 96.0%

ในปี ค.ศ. 2010 Peng-fei และคณะ⁸ ได้ศึกษากระบวนการกำจัดฟอสเฟต (dephosphorization) โดยใช้ถ่านหินและความร้อนสูง พบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองเป็นปัจจัยสำคัญในการกำจัดฟอสเฟตออกจากแร่โมนาไซต์ ซึ่งอุณหภูมิที่เหมาะสมอยู่ระหว่าง 1,200 - 1,400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง สามารถกำจัดฟอสเฟตออกจากแร่โมนาไซต์ได้ถึง 98%

ในปี ค.ศ. 2014 Abdelfattah และคณะ¹⁵ ย่อยแร่โมนาไซต์อียิปต์ (Egyptian monazite) ด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก (sulfuric acid) เข้มข้น 2 M อุณหภูมิ 250 °C เวลา 4 ชั่วโมง ตามด้วยการย่อยด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิ 140 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วล้างด้วยน้ำกลั่น กระบวนการนี้ทำให้ทอเรียมและยูเรเนียมรวมตัวกับไอออนซัลเฟตเป็น anionic complex และ uranyl sulfate complex ตามลำดับ ซึ่งสามารถเคลื่อนที่ผ่านเรซินประจุบวก (cationic resin) ชนิด Amberlite IR120 ได้ ในขณะที่โลหะกลุ่มแลนทาไนด์ถูกดูดซับไว้บนเรซินประจุบวก จึงแยกทอเรียมและยูเรเนียมออกจากโลหะกลุ่มแลนทาไนด์ได้ด้วยการตกตะกอนโดยใช้กรดออกซาลิก จากนั้นเติม hydrazine sulfate เพื่อรีดิวซ์ Ce(V) เป็น Ce(III) แล้วชะด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 4 M ได้สารละลายบริสุทธิ์ของโลหะกลุ่มแลนทาไนด์ที่มีองค์ประกอบของโลหะกลุ่มแลนทาไนด์ 57.8%

ในปี ค.ศ. 2014 Egorov และคณะ¹⁶ ได้ทดลองย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก โดยใช้ ammonium hydrogen difluoride (NH₄HF₂) ร่วมด้วย ใช้อุณหภูมิในการทดลองที่ 160 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อเปรียบเทียบการย่อยด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกอย่างเดียวและการย่อยด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกร่วมกับ NH₄HF₂ พบว่าระดับของการแยกของโลหะกลุ่มแลนทาไนด์ (degree of extraction of total lanthanide metals) เพิ่มขึ้นจาก 12.3% เป็น 42.4% ตามลำดับ โดยวิธีนี้สามารถย่อยโลหะแลนทาไนด์จากแร่ของแข็งให้อยู่ในสารละลายได้ถึง 97% ของปริมาณโลหะแลนทาไนด์ในแร่เริ่มต้น

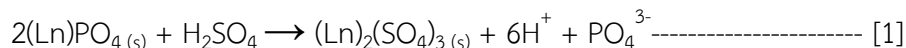
ในปี ค.ศ. 2014 Panda และคณะ⁷ ได้ทดลองย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 50% w/v โดยใช้อุณหภูมิ 170 °C และควบคุมความหนาแน่นของแร่ในของเหลว (pulp density) 100 g/L เป็นเวลา 4 ชั่วโมง สามารถละลายฟอสเฟตออกไปได้ 99.99% และได้มีการศึกษาจลนศาสตร์ของการละลายฟอสเฟตซึ่งสามารถหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) ได้เท่ากับ 58.04 kJ/mol จากนั้นผ่านกระบวนการย่อยด้วยสารละลายกรดเข้มข้นโดยใช้กรดไฮโดรคลอริกเทียบกับกรดไนตริก พบว่าการย่อยด้วยกรดไฮโดรคลอริกมีประสิทธิภาพสูงกว่า โดยภาวะที่เหมาะสมในการย่อยคือ สารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 M อุณหภูมิ 90 °C และควบคุมความหนาแน่นของแร่ในของเหลว (pulp density) 60 g/L เป็นเวลา 2 ชั่วโมง สามารถย่อยโลหะแลนทาไนด์ออกมาได้ประมาณ 95% โดยเฉลี่ย

ในปี ค.ศ. 2015 (พ.ศ. 2558) อำนาจ สุขเปียและคณะ¹⁷ ได้ศึกษาการสกัดแลนทาไนด์จากแร่ พบว่าการรีฟลักซ์แร่โมนาไซต์กับโซเดียมไฮดรอกไซด์ในระบบเปิด ให้ประสิทธิภาพการกำจัดฟอสเฟตสูงสุด (5.6%) เมื่อใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 70% w/v ที่อุณหภูมิ 100 °C นาน 4 ชั่วโมง การย่อยแร่ด้วยกรดที่ทำให้แลนทาไนด์อยู่ในสารละลายได้มากที่สุด คือ การใช้กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 12.1 M ที่อุณหภูมิ 80 °C นาน 2 ชั่วโมง ซึ่งการทดลองด้วยวิธีรีฟลักซ์ไม่สามารถทดลองโดยใช้อุณหภูมิที่สูงกว่า 100 °C ได้ ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการย่อยในงานวิจัยนี้ไม่สูงมากนัก

1.4 การย่อยแร่

1.4.1 การย่อยโมนาไซต์โดยใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้น

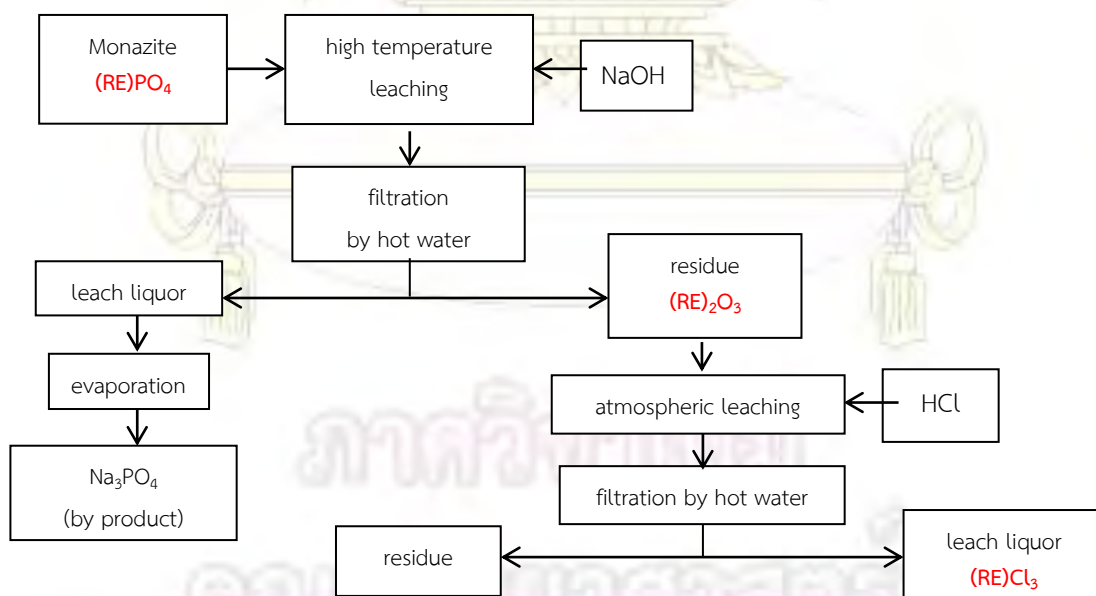
การย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นเป็นวิธีที่ได้รับความนิยมมากที่สุด โดยซัลเฟตไอออน (SO_4^{2-}) ที่ได้จากการแตกตัวของกรดซัลฟิวริกจะทำหน้าที่เป็นลิแกนด์เข้าทำปฏิกิริยากับโลหะกลุ่มแลนทาไนด์ที่อุณหภูมิสูง โดยการเกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังสมการ [1]



กระบวนการย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นนี้มีขั้นตอนในการสกัดไม่มาก และมีค่าใช้จ่ายต่ำ แต่ข้อเสียของวิธีการนี้คือการใช้ภาวะในสภาวะที่รุนแรง กล่าวคือการใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้นและอุณหภูมิในการย่อยสูง ($\approx 200\text{-}250^\circ\text{C}$) อาจก่อให้เกิดอันตรายกับผู้ทำการทดลองได้

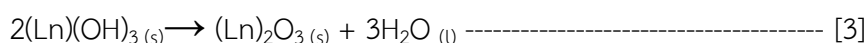
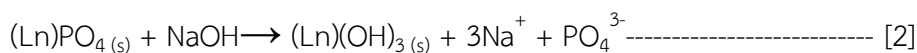
1.4.2 การย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และกรดไฮโดรคลอริก

การย่อยแร่โมนาไซต์ในวิธีนี้เริ่มด้วยกระบวนการย่อยแร่ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ จากนั้นตามด้วยการย่อยแร่ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก อธิบายขั้นตอนได้ตามรูปที่ 2

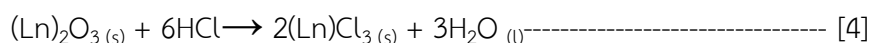


รูปที่ 2 กระบวนการย่อยแร่โมนาไซต์โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และสารละลายกรดไฮโดรคลอริก

ในการย่อยแรมอนาไซต์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เข้มข้นนี้เบสจะเข้าทำปฏิกิริยากับเกลือฟอสเฟตของแลนทาไนด์ซึ่งไม่ละลายน้ำ ทำให้แลนทาไนด์แยกตัวจากฟอสเฟตไอออน และกลายเป็นสารประกอบไฮดรอกไซด์ของแลนทาไนด์ตามสมการ [2] จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการย่อยด้วยเบสมากรองด้วยน้ำร้อน ในขั้นนี้สารประกอบไฮดรอกไซด์ของแลนทาไนด์จะเปลี่ยนเป็นสารประกอบออกไซด์ของแลนทาไนด์ตามสมการ [3]



จากกระบวนการย่อยด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ จะได้ผลิตภัณฑ์พลอยได้คือสารละลายเกลือโซเดียมฟอสเฟต ซึ่งสามารถนำมาตกผลึกเพื่อนำฟอสเฟตไปใช้ประโยชน์ในด้านอื่น ๆ ได้ เช่น การผลิตปุ๋ยสำหรับเกษตรกร เป็นต้น หลังจากนั้นนำของแข็งที่ได้จากการย่อยด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ไปย่อยต่อด้วยสารละลายกรดเข้มข้น เช่น กรดไฮโดรคลอริก กรดไนตริก เป็นต้น เพื่อย่อยสารประกอบออกไซด์ของแลนทาไนด์ให้ออกมาอยู่ในรูปของสารละลายดังสมการ [4]



การย่อยแร่ด้วยวิธีนี้ต้องใช้กรดและเบสที่มีความเข้มข้นสูง และทำการทดลองในระบบที่มีอุณหภูมิสูง วิธีนี้จึงอาจก่อให้เกิดอันตรายแก่ผู้ทดลองจากความร้อนรวมถึงกรดและเบสที่เข้มข้นได้ นอกจากนี้วิธีนี้มีขั้นตอนในการทดลองที่มากขึ้นอาจส่งผลให้ค่าใช้จ่ายในการทดลองเพิ่มขึ้นด้วย แต่อย่างไรก็ตามข้อดีของวิธีนี้คือ ผลิตภัณฑ์พลอยได้คือเกลือโซเดียมฟอสเฟต ซึ่งสามารถนำไปใช้ผลิตปุ๋ยฟอสเฟตได้ เป็นการเพิ่มมูลค่าให้แก่การย่อยแร่

1.5 หม้อหนึ่งความดัน (teflon lined autoclave)

หม้อหนึ่งความดันมีลักษณะเป็นภาชนะทรงกระบอก 2 ชั้น โดยชั้นในเป็นภาชนะที่ทำมาจากเทฟลอน (teflon) ใช้สำหรับบรรจุสารเคมีที่ต้องการทำปฏิกิริยา และภาชนะชั้นนอกทำมาจากเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel) ได้รับความร้อนจะทำให้อุณหภูมิและความดันภายในหม้อหนึ่งสูงกว่าอุณหภูมิและความดันภายนอก โดยหม้อหนึ่งความดันถูกออกแบบมาให้เหมาะสมกับปฏิกิริยาที่รุนแรง หรือปฏิกิริยาที่ใช้ความร้อนและความดันสูง¹⁸ โดยการใช้หม้อหนึ่งความดันในงานวิจัยนี้สามารถย่อยแร่ที่อุณหภูมิสูงซึ่งได้อาจส่งผลให้การย่อยแรมอนาไซต์มีประสิทธิภาพมากขึ้น ในงานวิจัยของ Rehim¹¹ ได้ใช้หม้อหนึ่งความดันเช่นกันแต่เป็นชนิดที่ใช้ในอุตสาหกรรมและมีลูกโมช่วยในการบดแร่ให้มีขนาดเล็กลงด้วย ซึ่งช่วยให้การย่อยแร่มีประสิทธิภาพ

1.6 วัตถุประสงค์ของโครงการ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อเป็นพื้นฐานเบื้องต้นในการศึกษาการแยกโลหะกลุ่มแลนทาไนด์ โดยมีประเด็นหลักคือศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการย่อยโลหะกลุ่มแลนทาไนด์จากแร่ด้วยสารละลายเบสและกรด เพื่อย่อยให้โลหะกลุ่มแลนทาไนด์ออกมาละลายอยู่ในสารละลาย

ในงานวิจัยนี้มีการพัฒนาวิธีย่อยแร่โดยการนำหม้อนึ่งความดัน (teflon lined autoclave) มาใช้ในการทดลองทั้งเพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการย่อยที่เพิ่มขึ้น

1.7 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถกำหนดสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการย่อยโลหะแลนทาไนด์จากแร่ต้นกำเนิดที่เป็นของแข็งให้อยู่ในรูปสารละลาย



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

วิธีการทดลอง

2.1 อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

2.1.1 เครื่องแก้วและวัสดุที่ใช้ในการทดลอง

- หม้อนึ่งความดัน (teflon lined autoclave)
- บีกเกอร์ขนาด 50, 100, 250 และ 600 มิลลิลิตร
- กรวยบुकเนอร์
- กรวยแก้ว
- กระจกนาฬิกา
- แท่งแก้วคนสาร
- หลอดหยด
- กระจกตวง
- ขวดกำหนดปริมาตรขนาด 50 และ 100 มิลลิลิตร
- เทอร์โมมิเตอร์
- กระจกทรง
- ขวดกรองสุญญากาศ
- กระจกยูนิเวอร์แซลอินดิเคเตอร์

2.1.2 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

- เครื่องชั่งน้ำหนัก 4 ตำแหน่ง (Metler – Torledo รุ่น AB804-S)
- เตาให้ความร้อน (hot plate) (Clifton รุ่น Cerastir Heating Plate)
- ตู้อบความร้อน (oven) (Memmert รุ่น UM400)
- เครื่องกรองสุญญากาศ (Sibata)
- เครื่อง x-ray diffraction (Rigaku รุ่น DMAX 2200)
- เครื่อง x-ray fluorescence ของบริษัท สินแร่สาร จำกัด

2.2 สารเคมี

2.2.1 ตัวอย่างที่ใช้ในการทดลอง

แร่โมนาไซต์ขนาด 200 mesh จากบริษัท สิ้นแร่สาคร จำกัด

2.2.2 สารเคมีที่ใช้ในการย่อยแร่ด้วยสารละลายกรด และเบส

- โซเดียมไฮดรอกไซด์ จากบริษัท Merck (analytical grade)
- กรดไฮโดรคลอริก 37% v/v จากบริษัท Merck (analytical grade)
- กรดไนตริก 65% v/v จากบริษัท Merck (analytical grade)

2.3 ขั้นตอนการทดลอง

2.3.1 การย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์

ในการย่อยแร่ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์แบ่งออกเป็น 2 วิธี คือการย่อยแร่ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และการย่อยแร่ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์เหลว

2.3.1.1 การย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

เตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (30-50% w/v) โดยละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ตามปริมาณที่ต้องการด้วยน้ำปราศจากไอออนในภาชนะที่อยู่ในอ่างน้ำแข็ง เพื่อลดความร้อนที่เกิดขึ้นจากการละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน เทใส่ขวดกำหนดปริมาตร 50 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำ

ดีไอออนซ์จนถึงขีดกำหนดปริมาตร จากนั้นทำการย่อยตามขั้นตอนดังนี้

1. นำแร่โมนาไซต์ที่ผ่านการอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ชั่งน้ำหนักให้ได้ 5.00xx กรัม
2. บรรจุแร่ลงในหม้อนิ่งความดัน เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 30, 40 หรือ 50% w/v ปริมาตร 20 มิลลิลิตร จากนั้นปิดหม้อนิ่งความดันให้แน่น
3. นำไปให้ความร้อนในตู้อบที่อุณหภูมิที่ต้องการศึกษา (80, 110, 150 หรือ 180 °C) และตามเวลาที่ศึกษา (4 หรือ 24 ชั่วโมง)
4. เมื่อครบกำหนดเวลา นำหม้อนิ่งความดันออกจากตู้อบแล้วนำมาหล่อเย็นด้วยน้ำเพื่อลดความร้อนของหม้อนิ่งความดัน
5. นำสารละลายมากรองสุญญากาศโดยใช้กรวยบุคเนอร์และกระดาษกรองที่ชั่งน้ำหนักแล้ว ล้างของแข็งด้วยน้ำร้อนที่อุณหภูมิ 90 °C จนน้ำที่ใช้ล้างเป็นกลาง (pH) ทดสอบการเปลี่ยนสีด้วยกระดาษยูนิเวอร์แซลอินดิเคเตอร์

6. เก็บส่วนกระดาษกรองที่มีแร่ที่เหลือจากการย่อยไปอบที่ 100 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมงเพื่อขจัดความชื้น นำมาชั่งน้ำหนักและนำไปคำนวณหาค่า % loss ตามสมการ [5] ในหน้า 12
7. เก็บผงแร่ที่ได้จากการย่อยด้วยเบสไว้เพื่อนำไปทดลองย่อยด้วยกรดในขั้นถัดไป ส่วนสารละลายนำไปเก็บในภาชนะบรรจุของเสียที่จัดเตรียมไว้

2.3.1.2 ขั้นตอนการย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์เหลว

1. นำแร่โมนาไซต์ที่ผ่านการอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ชั่งน้ำหนักให้ได้ 5.00xx กรัม
2. ชั่งน้ำหนักโซเดียมไฮดรอกไซด์ของแข็งเป็นจำนวน 1, 2 หรือ 4 เท่าของน้ำหนักแร่โมนาไซต์ (5.00xx กรัม) กล่าวคือใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์หนัก 5, 10 หรือ 20 กรัม ตามลำดับ
3. นำโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ชั่งน้ำหนักแล้วมาหลอมละลายโดยใช้น้ำดีไอออไนซ์ 3 มิลลิลิตรต่อโซเดียมไฮดรอกไซด์ 5.0 กรัม บนเตาความร้อน (hot plate) เนื่องจากจุดหลอมเหลวของโซเดียมไฮดรอกไซด์สูงกว่าอุณหภูมิที่ใช้ย่อยแร่ (318 °C) จึงต้องใช้น้ำอุ่นเตรียมโซเดียมไฮดรอกไซด์เหลว
4. บรรจุแร่และโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่หลอมละลายแล้วลงในหม้อหนึ่งความดัน จากนั้นปิดหม้อหนึ่งความดันให้แน่น นำไปให้ความร้อนในตู้อบที่อุณหภูมิที่ 180 °C ตามเวลาที่ต้องการศึกษา (4 หรือ 24 ชั่วโมง)
5. เมื่อครบกำหนดเวลา นำหม้อหนึ่งความดันออกจากตู้อบแล้วนำมาหล่อเย็นด้วยน้ำเพื่อลดความร้อนของหม้อหนึ่งความดัน
6. นำสารละลายมากรองสุญญากาศโดยใช้กรวยบุคเนอร์และกระดาษกรองที่ชั่งน้ำหนักแล้ว ล้างของแข็งด้วยน้ำร้อนที่อุณหภูมิ 90 °C จนน้ำที่ใช้ล้างเป็นกลาง (pH) ทดสอบการเปลี่ยนสีด้วยกระดาษยูนิเวอร์แซลอินดิเคเตอร์
7. เก็บส่วนกระดาษกรองที่มีแร่ที่เหลือจากการย่อยไปอบที่ 100 °C เป็นเวลา 1 คืน เพื่อขจัดความชื้น นำมาชั่งน้ำหนักและนำไปคำนวณหาค่า % loss ตามสมการ [5] ในหน้า 12
8. เก็บผงแร่ที่ได้จากการย่อยด้วยเบสไว้เพื่อนำไปทดลองย่อยด้วยกรดในขั้นถัดไป ส่วนสารละลายนำไปเก็บในภาชนะบรรจุของเสียที่จัดเตรียมไว้

2.3.2 การย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยสารละลายกรด

เตรียมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 และ 9 M โดยนำกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นมาเจือจางด้วยน้ำปราศจากไอออนในขนาดกำหนดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำดีไอออไนซ์จนถึงขีดกำหนดปริมาตร จากนั้นทำการทดลองตามขั้นตอนดังนี้

1. นำแร่ที่ผ่านการย่อยด้วยเบสในขั้นตอนที่ 2.3.1 มาผสมรวมกัน นำไปอบที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อขจัดความชื้น จากนั้นนำแร่ที่อบไล่ความชื้นแล้วไปชั่งน้ำหนักให้อยู่ที่ 5.00x กรัม
2. บรรจุแร่ลงในหม้อนึ่งความดัน เต็มกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้นที่ต้องการ (6, 9 หรือ 12.1 M) หรือกรดไนตริก (14.4 M) ปริมาตร 20 มิลลิลิตร จากนั้นปิดหม้อนึ่งความดันให้แน่น
3. นำไปให้ความร้อนในตู้อบที่อุณหภูมิที่ต้องการศึกษา (50, 80 หรือ 120 °C) และตามเวลาที่ศึกษา (1, 2 หรือ 3 ชั่วโมง)
4. เมื่อครบกำหนดเวลา นำหม้อนึ่งความดันออกจากตู้อบแล้วนำมาหล่อเย็นด้วยน้ำเพื่อลดความร้อนของหม้อนึ่งความดัน
5. นำสารละลายมากรองสูญญากาศโดยใช้กรวยบุคเนอร์และกระดาษกรองที่ชั่งน้ำหนักแล้ว ล้างของแข็งด้วยน้ำร้อนที่อุณหภูมิ 90 °C จนน้ำที่ใช้ล้างเป็นกลาง (pH) ทดสอบการเปลี่ยนสีด้วยกระดาษยูนิเวอร์แซลอินดิเคเตอร์
6. เก็บส่วนกระดาษกรองที่มีแร่ที่เหลือจากการย่อยไปอบที่ 100 °C เป็นเวลาอย่างน้อย 1 คืน เพื่อขจัดความชื้น นำมาชั่งน้ำหนักและนำไปคำนวณหาค่า % loss ตามสมการ [5] ในหน้า 12
7. เก็บผงแร่ที่ได้และสารละลายที่ได้จากการย่อย เพื่อนำไปวิเคราะห์ต่อไป

2.3.3 การประเมินและตรวจวัดปริมาณของสารประกอบในแร่

2.3.3.1 การคำนวณหาร้อยละของน้ำหนัที่หายไป

ในเบื้องต้นหลังจากการย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยเบสหรือกรด สามารถประเมินประสิทธิภาพในการย่อยด้วยการคำนวณหาร้อยละของน้ำหนัที่หายไป หรือ % loss สามารถคำนวณได้จากผลต่างของน้ำหนักก่อนการย่อยและหลังการย่อยเทียบกับน้ำหนักตัวอย่างก่อนย่อยแร่ ซึ่งสรุปเป็นความสัมพันธ์ได้ดังสมการ [5]

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละของน้ำหนัที่หายไป (\% loss)} &= \frac{\text{ผลต่างของน้ำหนัที่แร่}}{\text{น้ำหนัที่แร่เริ่มต้น}} \times 100\% \\ &= \frac{g_{\text{ini}} - g_{\text{final}}}{g_{\text{ini}}} \times 100\% \quad \text{[5]} \end{aligned}$$

2.3.3.2 การประเมินปริมาณของสารประกอบในแร่ด้วยเทคนิค XRF

นำแร่โมนาไซต์เริ่มต้นที่ยังไม่ผ่านการย่อยด้วยกรดและเบส แร่ที่ผ่านการย่อยด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์อย่างเดียว และแร่ที่ผ่านการย่อยด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์และกรดเข้มข้นแล้ว ประมาณ 10.0 กรัม มาวัดปริมาณขององค์ประกอบในแร่ด้วยเทคนิค XRF (ได้รับความอนุเคราะห์จาก บริษัท สินแร่สาร จำกัด) นำข้อมูลที่ได้มาประเมินปริมาณฟอสเฟต (P_2O_5) ที่เหลืออยู่ในแร่และปริมาณของโลหะที่ถูกย่อยออกมาอยู่ในสารละลายนี้

$$[Ln] = \frac{\text{น้ำหนักแร่เริ่มต้น (g)} \times \text{น้ำหนักของสารประกอบที่ถูกย่อย (g)} \times \text{โมลของธาตุแลนทาไนด์}}{\text{น้ำหนักโมเลกุลของสารประกอบ} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) \times \text{น้ำหนักแร่ 100 กรัม}}$$

$$[Ln] = \frac{g_{\text{ore}} \times g_{\text{compounds}} \times \text{mole}_{Ln}}{g_{M.W.} \times 100 g_{\text{ore}}} \text{ ---- [6]}$$

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

3.1 การย่อยสลายแรมโนนาไซด์

ในส่วนของการทดลองย่อยแรมโนนาไซด์ตัวอย่างด้วยสารละลายเบสและกรด ผู้วิจัยได้นำกระบวนการทดลองของอำนาจ สุขเปียและคณะ¹⁷ (ภาวะที่ดีที่สุดแสดงโดยการขีดเส้นใต้) และของ Soe และคณะ¹⁴ มาปรับใช้ โดยปฏิบัติตามกระบวนการย่อยแรมโนนาไซด์และตัดแปลงภาวะในการทดลองตามความเหมาะสมดังนี้

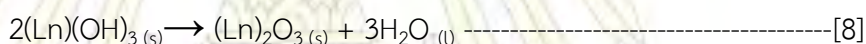
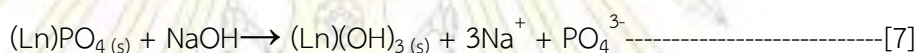
ตารางที่ 1 ภาวะในการทดลองย่อยแรมโนนาไซด์เปรียบเทียบระหว่างงานวิจัยชิ้นนี้และงานวิจัยอ้างอิง

ภาวะในการทดลอง	งานวิจัยนี้	วิธีของอำนาจและคณะ ¹⁷	วิธีของ Soe และคณะ ¹⁴
อุปกรณ์ที่ใช้	หม้อนึ่งความดัน	ชุดรีฟลักซ์ในระบบเปิด	ขวดรูปกรวยตั้งบน กระบอกทราย
ความเข้มข้นของเบส (%w/v)	30, 40, 50 (สารละลาย), โซเดียมไฮดรอกไซด์ ของแข็ง	40, 50, 60, <u>70</u>	73
อุณหภูมิในการย่อยแร่ด้วย เบส (°C)	110, 150, 180	100	140
เวลาในการย่อยแร่ด้วยเบส (ชั่วโมง)	4, 24	1, 2, <u>4</u> , 6, 8	3
ชนิดของกรด	HCl HNO ₃	HCl HNO ₃	HCl
ความเข้มข้นของกรด (M)	6, 9, 12.1 (HCl) 14.4 (HNO ₃)	6, 9, <u>12.1</u> (HCl) 14.4 (HNO ₃)	12.1
อุณหภูมิในการย่อยแร่ด้วย กรด (°C)	50, 80, 120	80	79
เวลาในการย่อยแร่ด้วยกรด (ชั่วโมง)	1, 2, 3	0.5, 1, 2, 3	1
ขนาดของผงแร่ (mesh)	200	200	325

สังเกตได้ว่าเวลาและอุณหภูมิที่ผู้วิจัยเลือกศึกษานั้น แตกต่างจากงานวิจัยที่อ้างอิงอยู่บ้าง ทั้งนี้เนื่องจากงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาและพัฒนาต่อจากงานวิจัยในปีการศึกษา 2557 ซึ่งเป็นการรีฟลักซ์ในระบบเปิด เปลี่ยนมาใช้หม้อนิ่งความดันในงานวิจัยนี้ ทั้งนี้ในการทำการย่อยแต่ละครั้งนั้นประกอบด้วยหลายขั้นตอน การทำการทดลองที่เวลา 4 ชั่วโมงนั้น เพื่อให้สามารถทำการทดลองทุกขั้นตอนให้เสร็จสิ้นภายใน 1 วันได้

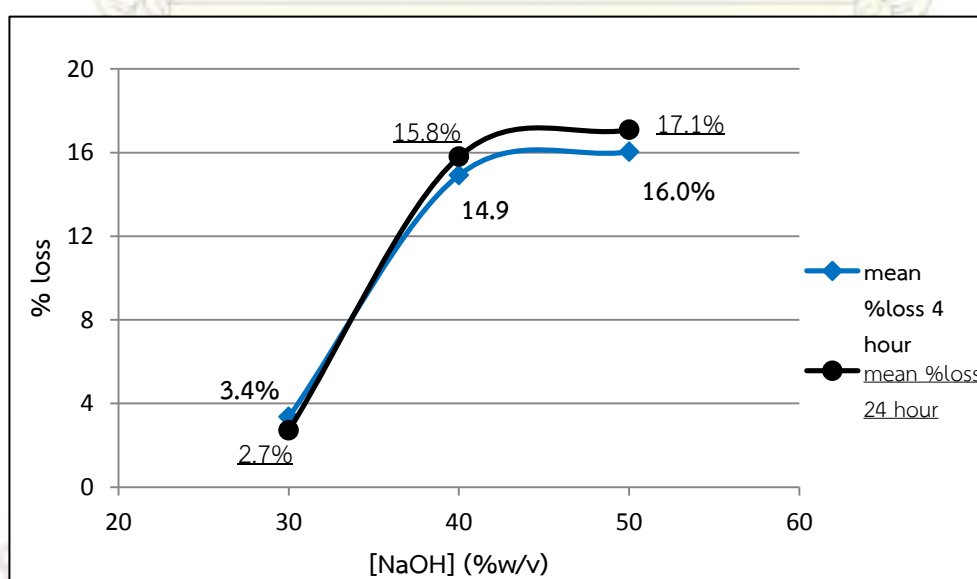
3.1.1 การย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยเบส

แร่โมนาไซต์ที่ใช้ในการทดลองเป็นตัวอย่างแร่จากบริษัท สินแร่สาคร จำกัด มีขนาดเม็ดแร่ 200 mesh และมีปริมาณฟอสเฟตที่เป็นองค์ประกอบในแร่เท่ากับ 27.2% โดยน้ำหนัก ซึ่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ทำปฏิกิริยากับเกลือฟอสเฟตของแลนทาไนด์ซึ่งไม่ละลายน้ำ ทำให้แลนทาไนด์แยกตัวจากฟอสเฟตไอออนและกลายเป็นสารประกอบไฮดรอกไซด์ของแลนทาไนด์ จากนั้นนำของแข็งที่ได้จากการย่อยด้วยเบสมากรองด้วยน้ำร้อน ในขั้นนี้สารประกอบไฮดรอกไซด์ของแลนทาไนด์จะเปลี่ยนเป็นสารประกอบออกไซด์ของแลนทาไนด์ดังสมการ



3.1.1.1 ผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ย่อยแร่โมนาไซต์

จากการทดลองย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยสารละลายเบสโดยเอาใส่ตุ้บที่ตั้งอุณหภูมิไว้ 110 °C โดยเปรียบเทียบผลของเวลาที่ใช้อยู่ระหว่าง 4 และ 24 ชั่วโมง และความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้อยู่ระหว่าง 30, 40 และ 50% w/v สามารถแสดงผลการทดลองที่ได้เป็นความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของน้ำหนักที่หายไป (% loss) จากผลการทดลองเฉลี่ยอย่างน้อย 2 ครั้งกับเวลาที่ใช้อยู่และความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ได้ดังรูปที่ 3



รูปที่ 3 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของน้ำหนักที่หายไป (% loss) และความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่เวลาต่างๆ โดยใช้อุณหภูมิ 110 °C ในการย่อย

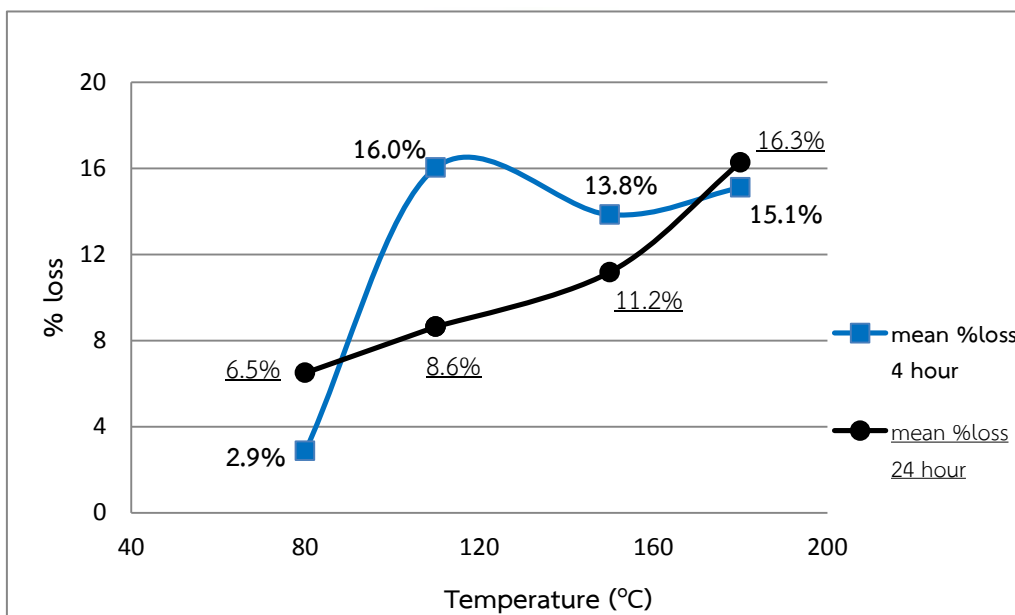
รูปที่ 3 แสดงให้เห็นว่าการย่อยแร่โดยใช้เวลา 4 และ 24 ชั่วโมงนั้นมีแนวโน้มของประสิทธิภาพในการย่อยแร่ซึ่งพิจารณาจาก % loss ที่เป็นไปในทิศทางเดียวกัน กล่าวคือประสิทธิภาพในการย่อยเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่สูงขึ้น และมีค่า % loss เฉลี่ยสูงสุด $17.1 \pm 0.3\%$ ความเข้มข้นสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 50% w/v โดยใช้เวลาในการย่อย 24 ชั่วโมง เมื่อสังเกตผลของเวลาที่ใช้อย่างไรทั้งสองเวลาพบว่าผลการย่อยไม่ได้แตกต่างกันมากนัก จึงเลือกให้การย่อยแร่โดยใช้เวลา 4 ชั่วโมงเป็นภาวะที่เหมาะสม เพื่อเป็นการลดระยะเวลาในการทดลองและลดการใช้พลังงาน

จากผลการทดลอง ค่าสูงสุดของ % loss ที่ได้มีค่าต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณฟอสเฟตที่ลดลงกับงานวิจัยที่นำมาอ้างอิงที่ระบุว่าสามารถกำจัดฟอสเฟตออกจากแรมโนนาไซด์ออกไปได้เกือบทั้งหมด^{7,14} อาจเป็นเพราะงานวิจัยนี้ใช้หม้อนิ่งความดัน (teflon lined autoclave) ซึ่งแม้ว่าเป็นอุปกรณ์ที่มีความดันสูง แต่เป็นระบบปิดที่ไม่สามารถควบคุมการหมุนเวียนของสารละลายได้ เนื่องจากไม่สามารถใส่แท่งแม่เหล็กคนสาร (magnetic stirrer bar) หรือท่อใบพัดลงไปในการละลายได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้อย่างไรแรมโนนาไซด์มีลักษณะเป็นของเหลวหนืดเพราะเป็นสารละลายที่มีความเข้มข้นสูง (50% w/v) และแรมโนนาไซด์มีความถ่วงจำเพาะมาก จึงอาจไม่มีการหมุนเวียนอย่างทั่วถึง ทั้งนี้แนวทางแก้ไขอาจทำได้โดยเพิ่มความละเอียดของผงแร่ที่นำมาย่อยให้มีขนาดเล็กลง (เพิ่มค่า mesh) เป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวของผงแร่ที่สัมผัสกับสารละลาย รวมทั้งทำการทดลองในหม้อนิ่งความดันที่มีใบพัดเพื่อให้แร่ได้สัมผัสกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ตลอดเวลา น่าจะเป็นวิธีที่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการย่อยให้สูงกว่านี้ได้

3.1.1.2 ผลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้อย่างไรแรมโนนาไซด์

จากการทดลองเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ใช้ในการย่อยแรมโนนาไซด์ที่ 80, 110, 150 และ 180 °C และเปรียบเทียบเวลาที่ใช้ในการย่อยแร่ระหว่าง 4 และ 24 ชั่วโมง โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 50% w/v ซึ่งเป็นความเข้มข้นที่ดีที่สุดจากการทดลองที่ 3.1.1.1 สามารถแสดงผลการทดลองที่ได้เป็นความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของน้ำหนักที่หายไป (% loss) จากผลการทดลองเฉลี่ยอย่างน้อย 2 ครั้งกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการย่อยแรมโนนาไซด์ได้ดังรูปที่ 4

เมื่อพิจารณาการย่อยที่แต่ละอุณหภูมิ อาจกล่าวได้ว่าการย่อยเมื่อใช้เวลา 4 ชั่วโมงโดยทั่วไปให้ผลดีกว่าเมื่อใช้เวลานาน 24 ชั่วโมง ยกเว้นที่อุณหภูมิต่ำ (80 °C) โดยที่อุณหภูมิสูงขึ้นความแตกต่างจะยิ่งน้อยลง ทั้งนี้อาจเป็นเพราะการใช้เวลาที่ย่อยแร่นานเกินไปทำให้ฟอสเฟตหรือโลหะที่ถูกย่อยออกมาแล้วไปทำปฏิกิริยากับโลหะและจับตัวกันเกิดเป็นสารประกอบอื่น ๆ ซึ่งไม่สามารถละลายในสารละลายได้ อย่างไรก็ตามหม้อนิ่งความดันที่ใช้ในการทดลองมีข้อจำกัดในการใช้อุณหภูมิได้ไม่ควรเกิน 200 °C¹⁸ เพื่อความปลอดภัยในการทดลองเนื่องจากอุปกรณ์ที่ใช้มีความดันสูงอาจทำให้เกิดอันตรายได้

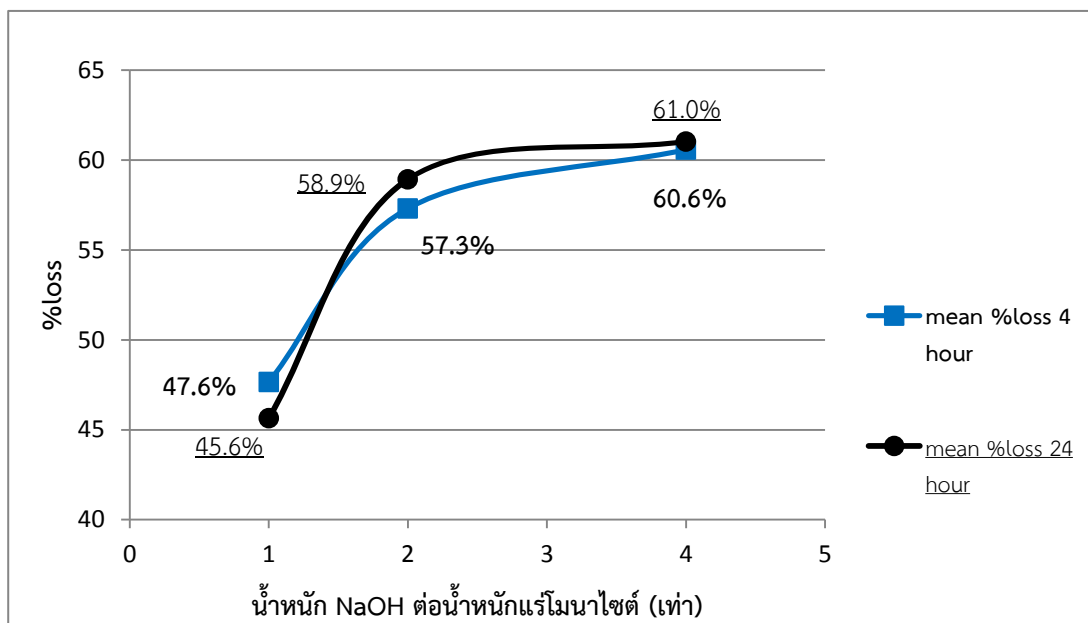


รูปที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของน้ำหนักที่หายไป (% loss) ที่อุณหภูมิและเวลาต่าง ๆ โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 50% w/v

จากรูปที่ 4 สำหรับผลการทดลองโดยใช้เวลา 4 ชั่วโมงในการย่อยแร่ นั้น แสดงให้เห็นว่าความสามารถในการย่อยแร่โมนาไซต์เพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิ 110 °C จากนั้นประสิทธิภาพในการย่อยจะลดลงเล็กน้อยที่อุณหภูมิ 150 °C และมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเล็กน้อยที่อุณหภูมิ 180 °C โดยมีค่า % loss เฉลี่ยสูงสุด 16.0±1.0% ที่อุณหภูมิ 110 °C สำหรับผลการทดลองเมื่อใช้เวลา 24 ชั่วโมงในการย่อยแร่ นั้น พบว่าประสิทธิภาพการย่อยมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นตามอุณหภูมิที่สูงขึ้น โดยผลการทดลองมีค่า % loss เฉลี่ยสูงสุดคือ 16.3±2.4% ที่อุณหภูมิของการย่อยเท่ากับ 180 °C เนื่องจาก % loss เฉลี่ยสูงสุดของการย่อยทั้งสองเวลา 4 และ 24 ชั่วโมงคือ 16% (4 hr, 110 °C) และ 16.3% (24 hr, 180 °C) ไม่ได้มีค่าแตกต่างกันมากนัก จึงเลือกให้อุณหภูมิ 110 °C นาน 4 ชั่วโมงเป็นภาวะที่เหมาะสมในการย่อยแร่โมนาไซต์ เพื่อเป็นการลดการใช้พลังงาน

3.1.1.3 ผลของความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เหลวที่ใช้ย่อยแร่โมนาไซต์

จากผลการทดลองย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เป็นรูปแบบของสารละลายในส่วนที่ 3.1.1.1 ได้ประสิทธิภาพในการย่อยไม่สูงมากนัก จึงได้ทำการทดลองเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการย่อยแร่ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์เหลว โดยทดลองที่อุณหภูมิ 180 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงพอที่ทำให้โซเดียมไฮดรอกไซด์นั้นหลอมเหลวอยู่ตลอดเวลาที่ทดลอง ในการทดลองนี้มีการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ย่อยแร่ระหว่าง 4 และ 24 ชั่วโมง และศึกษาผลของน้ำหนักโซเดียมไฮดรอกไซด์ของแข็งที่ใช้ปริมาณเป็น 1, 2 และ 4 เท่าของน้ำหนักแร่โมนาไซต์ ซึ่งสามารถแสดงผลการทดลองที่ได้เป็นความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของน้ำหนักที่หายไป (% loss) กับเวลาที่ใช้ย่อยแร่โมนาไซต์ และอัตราส่วนของน้ำหนักโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อผงแร่ (NaOH:ore) ได้ดังรูปที่ 5



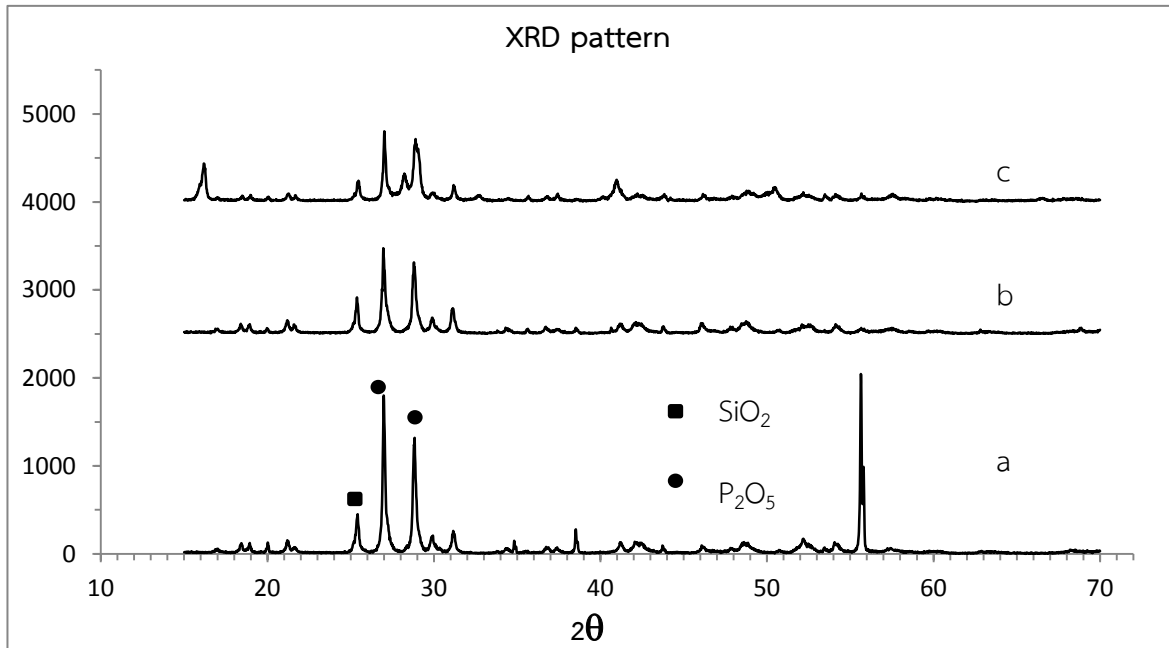
รูปที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของน้ำหนัที่หายไป (% loss) และอัตราส่วนของน้ำหนักโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อน้ำหนักผงแร่ (NaOH:ore) เวลาต่าง ๆ โดยใช้อุณหภูมิ 180 °C ในการย่อย

จากผลการทดลองสามารถสังเกตได้ว่าประสิทธิภาพในการย่อยแร่โมนาไซต์เพิ่มสูงขึ้นตามปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มากขึ้น โดยมีค่า % loss เฉลี่ยสูงสุด 61.0±0.2% จากการย่อยแร่โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ของแข็งหนักเป็น 4 เท่าของน้ำหนักแร่โมนาไซต์ (20g NaOH:5g ore) ที่อุณหภูมิ 180 °C นาน 24 ชั่วโมง เมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองเวลาที่ใช้อย่าง 4 และ 24 ชั่วโมง ประสิทธิภาพของการย่อยไม่ได้แตกต่างกันมากนัก จะเห็นว่า % loss ที่ได้จากการทดลองในขั้นนี้มีค่าสูงมากเกินไปจากปริมาณฟอสเฟตที่เป็นองค์ประกอบในแร่โมนาไซต์เริ่มต้น (27%) อาจเป็นไปได้ว่าการย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์เหลวที่มีความเข้มข้นสูงทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปของสารประกอบที่ละลายน้ำได้มากขึ้น

3.1.1.4 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

จากการทดลองย่อยแร่ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมไฮดรอกไซด์เหลว พบว่า % loss ที่ได้ นั้นมีความแตกต่างกันมาก จึงนำของแข็งที่ผ่านการย่อยด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD เพื่อเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงธาตุองค์ประกอบต่าง ๆ ในแร่ได้ดังรูปที่ 6

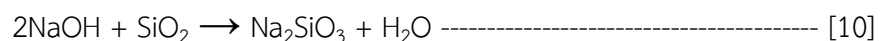
ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 6 ผลการวิเคราะห์ XRD ของ a) แร่โมนาไซต์ b) ของแข็งที่ผ่านการย่อยด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 50% w/v 110 °C เวลา 4 ชั่วโมง c) ของแข็งที่ผ่านการย่อยด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์เหลว

เมื่อพิจารณารูปแบบของพีกต่าง ๆ ของแร่โมนาไซต์ตั้งต้น เทียบกับการย่อยแร่ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 50% w/v และโซเดียมไฮดรอกไซด์เหลว สังเกตได้ว่าความสูงของพีกที่ตำแหน่ง $2\theta = 27$ และ $2\theta = 29$ ซึ่งเป็นพีกของสารประกอบฟอสเฟตของของแข็งที่ผ่านการย่อยด้วยเบสแล้ว ลดลงอย่างเห็นได้ชัด แต่ยังคงปรากฏพีกอยู่ แสดงว่าไม่สามารถกำจัดฟอสเฟตออกจากของแข็งได้หมด ทั้งนี้ สังเกตได้ว่าการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เหลวให้พีกที่มีความเข้มข้นน้อยกว่าเล็กน้อย แสดงให้เห็นว่าสามารถย่อยฟอสเฟตออกมาได้มากกว่า

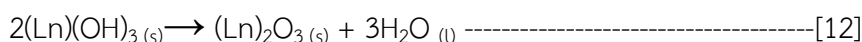
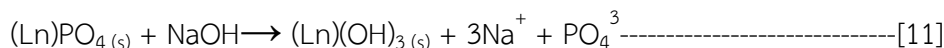
อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาพีกของ $2\theta = 25.5$ ซึ่งเป็นพีกของสารประกอบซิลิเกต (SiO_2) พบว่าความสูงของพีกที่ได้จากการย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 50% w/v ลดลงน้อยมาก ในขณะที่ความสูงพีกที่ได้จากการย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์เหลวลดลงอย่างเห็นได้ชัด ผลการทดลองนี้ชี้แนะว่าการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เหลวสามารถกำจัดซิลิเกตออกจากแร่ได้มากกว่า ดังสมการปฏิกิริยา [9] เนื่องจากปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ในการย่อยด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์หลอมเหลวนั้น เข้าทำปฏิกิริยากับสารประกอบซิลิเกตในแร่โมนาไซต์ด้วยปริมาณที่มากกว่าการย่อยด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ จึงทำให้สารประกอบซิลิเกตถูกละลายออกมาจากแร่ในปริมาณที่มาก



นอกจากนั้น เมื่อพิจารณารูปแบบของสัญญาณ จะเห็นว่าของแข็งที่ผ่านการย่อยด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์มีพีกที่ $2\theta \approx 16$ เพิ่มขึ้น แม้ว่าผู้วิจัยจะยังไม่สามารถระบุได้ว่าสัญญาณนี้เป็นสัญญาณของสารใด เนื่องจากไม่พบพีก XRD pattern ในฐานข้อมูลที่ตรงกับพีกที่ $2\theta \approx 16$ แต่รูปแบบที่เปลี่ยนไปอย่างเห็นได้ชัดนี้ สอดคล้องกับข้อสันนิษฐานว่าการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เหลวทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงที่ทำให้เกิดสารประกอบที่ละลายได้มากขึ้น จึงทำให้ % loss สูงขึ้นมาก^{7, 19}

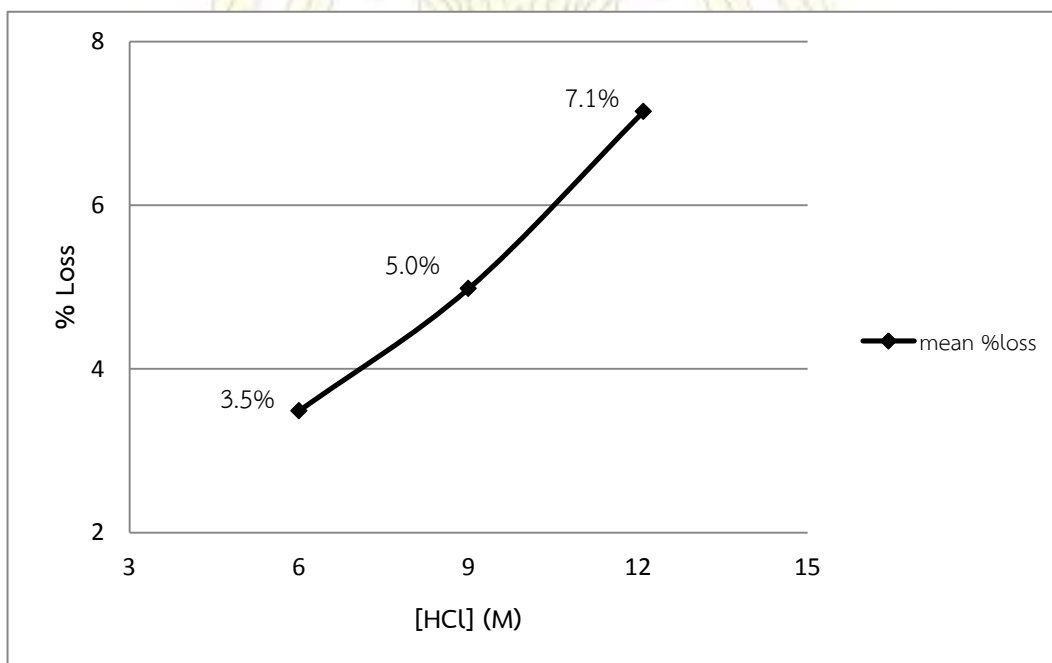
3.1.2 การย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยกรด

จากการทดลองในขั้นที่ 3.1.1 ได้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ คือเกลือออกไซด์และไฮดรอกไซด์ของโลหะแลนทาไนด์ดังแสดงในสมการปฏิกิริยา [11] และ [12] ซึ่งสามารถละลายได้ดีในสารละลายกรด ในขั้นนี้จึงเป็นการทดลองย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยกรดเพื่อให้โลหะแลนทาไนด์ออกมาอยู่ในรูปสารละลาย โดยภาวะที่ใช้ในการศึกษา ได้แก่ ผลของความเข้มข้นกรด อุณหภูมิ เวลาและชนิดของกรด ซึ่งสามารถแสดงผลการทดลองได้ดังนี้



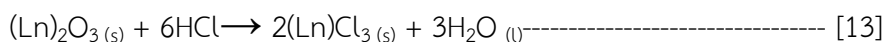
3.1.2.1 ผลของความเข้มข้นของกรดที่ใช้ย่อยแร่โมนาไซต์

จากการย่อยแร่โมนาไซต์ที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยเปลี่ยนความเข้มข้นของกรด ไฮโดรคลอริกที่ใช้ย่อยระหว่าง 6, 9 และ 12 M สามารถแสดงผลการทดลองที่ได้เป็นความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของน้ำหนักที่หายไป (% loss) จากผลการทดลองเฉลี่ยอย่างน้อย 2 ครั้ง และความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกได้ดังรูปที่ 7



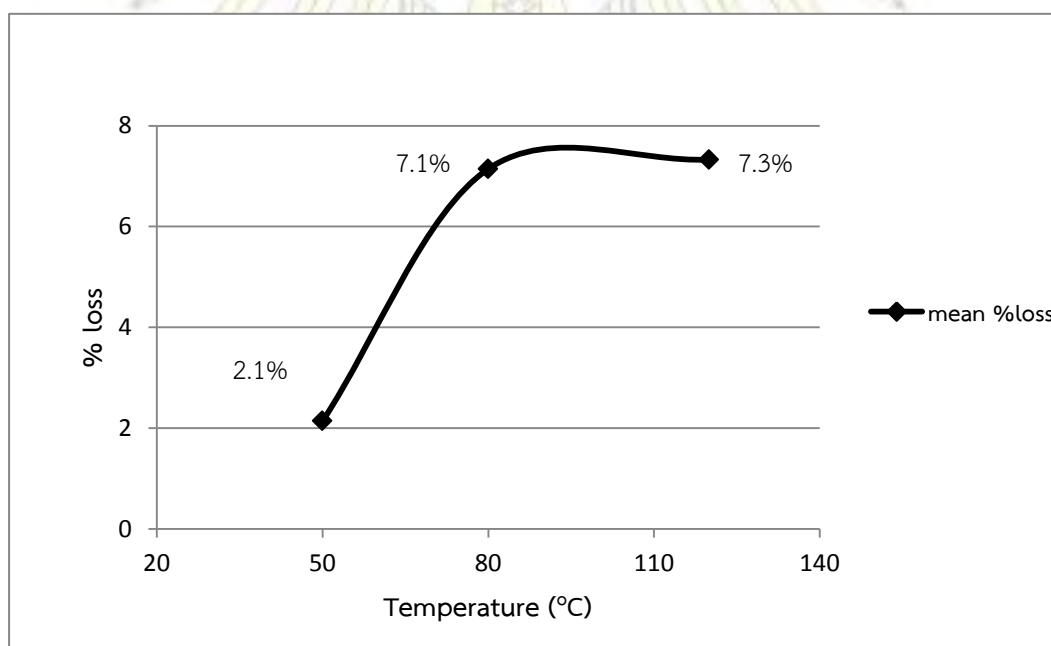
รูปที่ 7 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของน้ำหนักที่หายไป (% loss) และความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก ที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากผลการทดลองเห็นได้ว่าประสิทธิภาพของการย่อยด้วยกรดไฮโดรคลอริกเพิ่มสูงขึ้นเมื่อความเข้มข้นของกรดเพิ่มขึ้น โดยค่า % loss เฉลี่ยสูงสุดคือ $7.1 \pm 0.7\%$ ที่ความเข้มข้นกรดไฮโดรคลอริก 12 M (37% w/v) เนื่องจากความเข้มข้นกรดสูงทำให้ในสารละลายมีปริมาณไฮโดรเจนไอออนที่จะช่วยละลายสารประกอบออกไซด์หรือไฮดรอกไซด์ของโลหะแลนทาไนด์ได้มากยิ่งขึ้น ดังสมการปฏิกิริยา [13]



3.1.2.2 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ย่อยแร่โมนาไซต์

จากการทดลองเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยกรดระหว่าง 50, 80 และ 120 °C โดยใช้กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นเข้มข้น 12 M และใช้เวลาในการย่อย 2 ชั่วโมง สามารถแสดงผลการทดลองที่ได้เป็นความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของน้ำหนักที่หายไป (% loss) จากผลการทดลองเฉลี่ยอย่างน้อย 2 และอุณหภูมิได้ดังรูปที่ 8

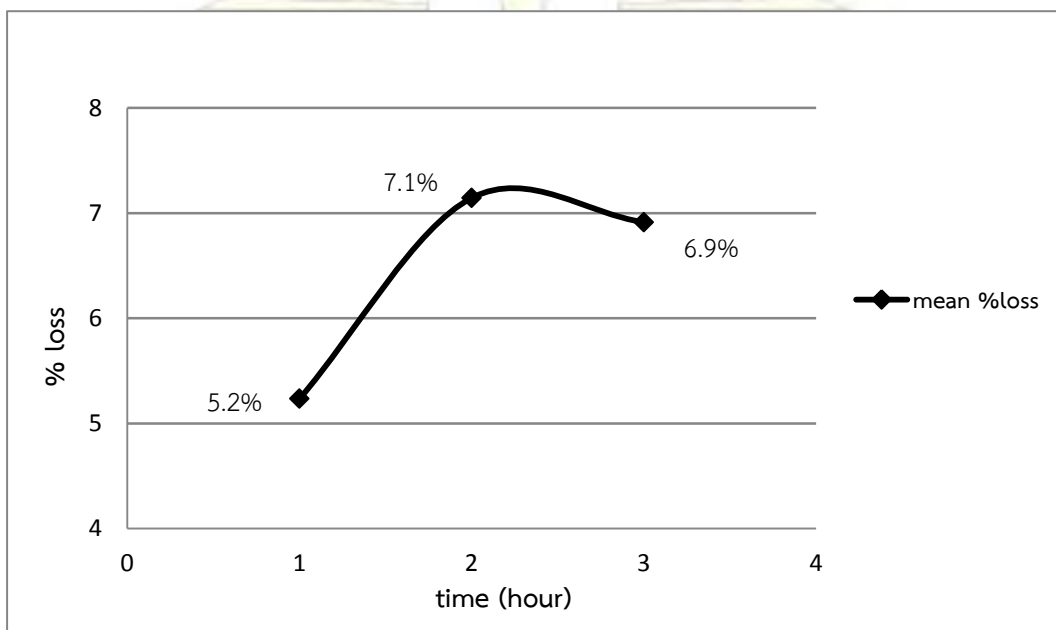


รูปที่ 8 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของน้ำหนักที่หายไป (% loss) และอุณหภูมิที่ใช้ย่อยแร่ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และใช้กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 12 M

รูปที่ 8 แสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพในการย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยกรดเพิ่มสูงขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้ย่อยแร่สูงขึ้น โดยค่า % loss เฉลี่ยสูงสุดคือ $7.30 \pm 0.01\%$ ที่อุณหภูมิ 120 °C สังเกตได้ว่าผลการทดลองที่อุณหภูมิ 80 °C ไม่ได้แตกต่างจากที่อุณหภูมิ 120 °C มากเท่าใดนัก จึงเลือกอุณหภูมิ 80 °C เป็นภาวะที่เหมาะสมในการย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยกรดไฮโดรคลอริก เนื่องจากปฏิกิริยาการย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยกรดเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน หากใช้อุณหภูมิในการย่อยสูงเกินไปอาจส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดในทิศทางตรงกันข้ามได้⁷

3.1.2.3 ผลของเวลาที่ใช้อย่างไรก็ตาม

จากการทดลองย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 12 M ที่อุณหภูมิ 80 °C โดยได้ศึกษาผลของเวลาโดยการเปลี่ยนแปลงเวลาที่ใช้อย่างไรก็ตามระหว่าง 1, 2 และ 3 ชั่วโมง สามารถแสดงผลการทดลองที่ได้เป็นความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของน้ำหนักที่หายไป (% loss) จากผลการทดลองเฉลี่ยอย่างน้อย 2 ครั้งและอุณหภูมิได้ดังรูปที่ 9

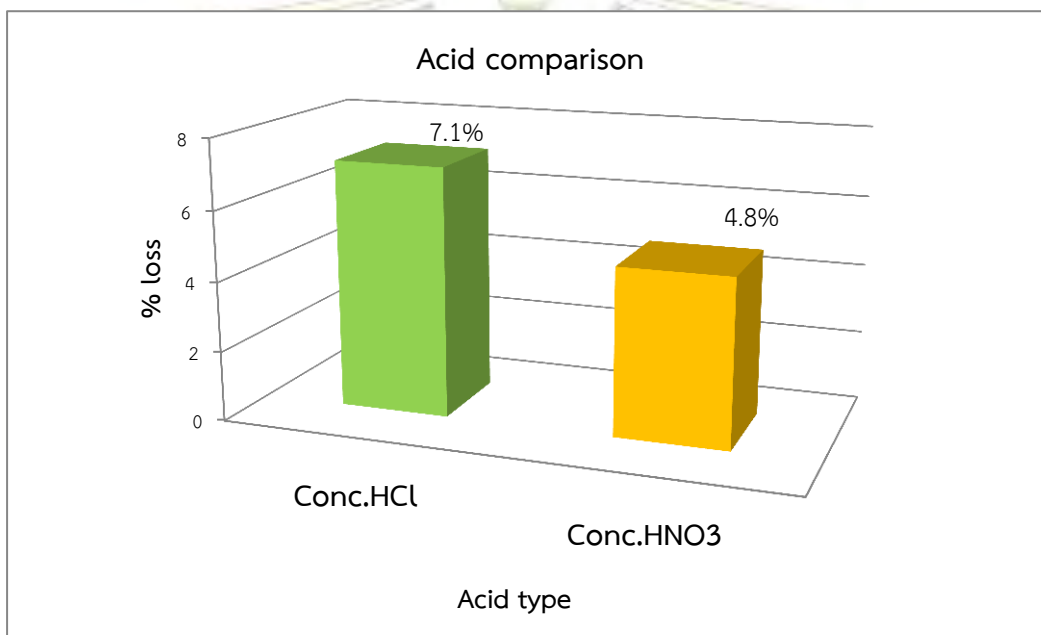


รูปที่ 9 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของน้ำหนักที่หายไป (% loss) และเวลาที่ใช้อย่างไรก็ตาม ที่อุณหภูมิ 80 °C และใช้กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 12 M

จากผลการทดลองเห็นว่าประสิทธิภาพในการย่อยแร่หรือค่า % loss เฉลี่ยสูงสุดคือ 7.1±0.7% เมื่อใช้เวลาในการย่อยแร่ 2 ชั่วโมง จากนั้นประสิทธิภาพในการย่อยลดลงมาเล็กน้อยที่เวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าออกไซด์ของโลหะแลนทาไนด์ส่วนมากได้ละลายออกมาอยู่ในสารละลาย เมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองในงานวิจัยของ Panda และคณะ⁷ ซึ่งได้ทำการทดลองย่อยแร่ด้วยกรดไฮโดร-คลอริกโดยใช้ภาวะในการทดลองที่คล้ายกันกับงานวิจัยนี้ คือใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 M ย่อยแร่โมนาไซต์ที่อุณหภูมิ 90 °C นาน 2 ชั่วโมง สามารถละลายโลหะแลนทาไนด์ให้ออกมาอยู่ในรูปของสารละลายได้ถึง 95% โดยเฉลี่ย สังเกตได้ว่าที่ประสิทธิภาพในการย่อยสูงเป็นเพราะในขั้นตอนย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์สามารถกำจัดฟอสเฟตออกมาได้ 99% โดย Panda และคณะ ในขณะที่งานวิจัยนี้ไม่สามารถใช้เบสย่อยฟอสเฟตออกมาได้มากเท่าใดนัก ส่งผลให้การละลายโลหะแลนทาไนด์ออกจากแร่ด้วยกรดทำได้ไม่ดีตามไปด้วย นอกจากนี้อาจเป็นเพราะ Panda และคณะ⁷ ใช้ glass reactor เป็นเครื่องมือในการย่อยแร่ในงานวิจัย ซึ่งสามารถทำการทดลองแบบรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิสูง 150 – 200 °C และมีระบบการหมุนเวียนสารภายใน glass reactor จึงทำให้ประสิทธิภาพในการย่อยเพิ่มสูงขึ้นด้วย

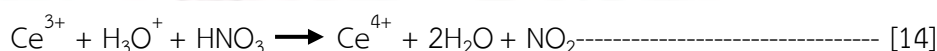
3.1.2.4 ผลของชนิดของกรดที่ใช้อย่างไรก็ตาม

จากการทดลองเปรียบเทียบประสิทธิภาพของการย่อยโดยใช้กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (12 M) และกรดไนตริกเข้มข้น (14 M) ที่อุณหภูมิ 80 °C ใช้เวลา 2 ชั่วโมง สามารถแสดงผลการทดลองที่ได้เป็นความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของน้ำหนักที่หายไป (% loss) จากผลการทดลองเฉลี่ยอย่างน้อย 2 ครั้งและชนิดของกรดที่ใช้อย่างไรก็ตามได้ดังรูปที่ 10



รูปที่ 10 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของการย่อย (% loss) และชนิดของกรดที่ใช้อย่างไรก็ตาม โดยใช้อุณหภูมิ 80 °C และใช้เวลาในการย่อย 2 ชั่วโมง

จากผลการทดลองจะเห็นการย่อยด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (12 M) มีค่า %loss เฉลี่ย $7.1 \pm 0.7\%$ แสดงถึงประสิทธิภาพในการย่อยที่ดีกว่ากรดไนตริกเข้มข้น (14 M) มีค่า %loss เฉลี่ย $4.8 \pm 0.1\%$ การที่กรดไฮโดรคลอริกซึ่งเป็นกรดที่มีความเข้มข้นต่ำกว่ากรดไนตริกแต่สามารถย่อยโลหะแลนทาไนด์ออกมาได้มีประสิทธิภาพสูงกว่า อาจเป็นเพราะกรดไนตริกสามารถออกซิไดซ์ (oxidize) ซีเรียมที่อยู่ในสารละลาย โดยจะเปลี่ยนเลขออกซิเดชันของซีเรียมในสารละลายจาก Ce(III) เป็น Ce(IV) ดังสมการ [14] ซึ่งสามารถเกิดเป็นสารประกอบ CeO_2 ที่ละลายในสารละลายกรดได้น้อย²⁰ ทำให้ประสิทธิภาพในการย่อยลดลง



3.1.2 การวิเคราะห์หาปริมาณของโลหะแลนทาไนด์ด้วยเทคนิค XRF

การตรวจสอบปริมาณธาตุองค์ประกอบจากการทดลองย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยเบสเพื่อกำจัดฟอสเฟตที่เป็นองค์ประกอบในแร่ซึ่งไม่ละลายน้ำให้ออกจากรู สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี (XRF) ซึ่งได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท สินแร่สาคร จำกัด ในการตรวจวัดปริมาณธาตุองค์ประกอบในแร่โมนาไซต์ โดยทำการวิเคราะห์แร่โมนาไซต์เริ่มต้น รวมถึงแร่โมนาไซต์ที่ผ่านการย่อยด้วยเบส และแร่โมนาไซต์ที่ผ่านการย่อยด้วยเบสและกรด ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้แสดงเป็นปริมาณของสารประกอบออกไซด์ดังตารางที่ 2 เพื่อให้เปรียบเทียบปริมาณขององค์ประกอบที่เปลี่ยนแปลงจากการย่อยด้วยเบสและกรดได้อย่างชัดเจน จึงนำร้อยละของน้ำหนักที่หายไป (%loss) มาประกอบการพิจารณาด้วยในท้ายตารางที่ 2

ทั้งนี้การวิเคราะห์ปริมาณธาตุกลุ่ม rare earth oxide ด้วยเทคนิค XRF นั้นให้ผลการวิเคราะห์ที่ใกล้เคียงกับปริมาณธาตุที่มีอยู่จริง เนื่องจากใช้เครื่องมือชนิด energy dispersive x-ray fluorescence ในการวิเคราะห์ซึ่งเหมาะสำหรับการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุหนักที่ได้มีการวิเคราะห์พร้อมกับเก็บข้อมูลเป็นเส้นโค้งมาตรฐาน (standard curve) ไว้แล้ว แต่สำหรับผลการวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบที่เป็นฟอสเฟต (P_2O_5) นั้นอาจมีความคลาดเคลื่อนอยู่บ้างเนื่องจากไม่ได้มีการสร้างเส้นโค้งมาตรฐานไว้สำหรับการวิเคราะห์ฟอสเฟต

ตารางที่ 2 ปริมาณธาตุองค์ประกอบต่างๆ (% w/w) ในแร่เริ่มต้นและที่ผ่านการย่อยด้วยเบสและกรด

elements	Initial monazite	after base treatment		after acid treatment	
		NaOH Solution	NaOH molten	HCl	HNO ₃
CeO ₂	27.43	26.23	29.16	26.26	26.85
La ₂ O ₃	17.85	16.00	18.00	17.34	17.50
Nd ₂ O ₃	10.81	10.08	11.18	10.39	10.57
ThO ₂	5.81	5.65	6.28	5.61	5.70
Pr ₆ O ₁₁	3.48	4.06	4.51	3.50	3.46
Sm ₂ O ₃	1.08	1.06	1.18	1.03	1.05
Gd ₂ O ₃	1.11	1.02	1.13	1.05	1.11
U ₃ O ₆	0.31	0.32	0.36	0.30	0.31
Dy ₂ O ₃	0.06	0.02	0.03	0.08	0.17
Tm ₂ O ₃	0.12	0.06	0.07	0.15	0.13
Y ₂ O ₃	0.96	0.96	1.07	0.90	0.97
P ₂ O ₅	27.22	22.00	17.00	-	-
TREO+ThO ₂	68.06	64.48	71.9	65.61	66.85
% loss		16.0%	60.5%	7.1%	4.8%

หมายเหตุ TREO = total rare earth oxide, - = ไม่มีผลการทดลอง

เมื่อพิจารณาปริมาณฟอสเฟตซึ่งแสดงอยู่ในรูปของสารประกอบ P_2O_5 ในตารางที่ 2 พบว่าในแร่โมนาไซต์เริ่มต้นมีปริมาณฟอสเฟตอยู่ 27.2% w/w หลังจากย่อยแร่ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 50% w/v ที่อุณหภูมิ 110 °C ใช้เวลา 4 ชั่วโมง พบว่าปริมาณฟอสเฟตในของแข็งลดลงเหลือ 22.0% w/w และหลังจากย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์เหลวที่อุณหภูมิ 180 °C ใช้เวลา 4 ชั่วโมง ปริมาณฟอสเฟตในของแข็งลดลงเหลือ 17.0% w/w ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบปริมาณฟอสเฟตที่ลดลงนั้น พบว่าการย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์เหลวสามารถกำจัดฟอสเฟตออกไปได้มากกว่าการย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ แต่เมื่อพิจารณาผลการทดลองในการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เหลวในการย่อยแร่จากผลการทดลองตอนที่ 3.1.1.3 นั้นจะเห็นได้ว่าการทดลองย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์เหลวมีค่า %loss ที่สูงมาก (60%) มีความเป็นไปได้ว่าในการย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์เหลวที่มีความเข้มข้นสูงอาจทำให้นอกจากจะมีการชะฟอสเฟตและซิลิกาออกไปแล้ว ยังอาจทำให้เกิดการเปลี่ยนรูปเป็นสารประกอบที่ละลายได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกวิธีการย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ในรูปของสารละลายเป็นภาวะที่เหมาะสมในการทดลอง

เมื่อพิจารณาผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของของแข็งที่ผ่านการย่อยด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และการย่อยด้วยกรดไฮโดรคลอริกหรือกรดไนตริกด้วยเทคนิค XRF พบว่าของแข็งที่ผ่านการย่อยด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นมีองค์ประกอบของแลนทาไนด์ในปริมาณที่น้อยกว่าของแข็งที่ผ่านการย่อยด้วยกรดไนตริกเข้มข้น ยืนยันได้ว่าการย่อยด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นนั้นช่วยให้แลนทาไนด์ละลายจากร่างของแข็งอยู่ในสารละลายได้ดีกว่าการย่อยด้วยกรดไนตริก (แลนทาไนด์เหลืออยู่ในของแข็งในปริมาณที่น้อยกว่า) ซึ่งสอดคล้องกับร้อยละของน้ำหนักที่หายไป (%loss) ในการย่อยด้วยกรดไฮโดรคลอริกที่มีค่ามากกว่ากรดไนตริก

ทั้งนี้ผลการวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบในตัวอย่างด้วยเทคนิค XRF อาจเกิดความคลาดเคลื่อนได้ เนื่องจากในงานวิจัยนี้ทำการทดลองเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการย่อยด้วยเบส เมื่อได้ภาวะที่เหมาะสมในการย่อยด้วยเบสแล้วนำตัวอย่างของแข็งที่ได้จากการทดลองไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF ทั้งหมด จากนั้นทำการทดลองในขั้นการย่อยด้วยเบสด้วยภาวะที่เหมาะสมเพิ่มเติมเพื่อสะสมของแข็งให้มีปริมาณเพียงพอที่จะนำไปใช้ในการทดลองย่อยด้วยกรดในขั้นถัดไป จากที่กล่าวมาของแข็งตัวอย่างที่นำไปวิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRF กับของแข็งที่ใช้ในการทดลองย่อยด้วยกรดเป็นกลุ่มตัวอย่างคนละกลุ่มกันจึงทำให้ผลการวิเคราะห์ที่ได้ไม่ตรงกัน ทั้งนี้สามารถแก้ไขได้โดยเมื่อได้ภาวะที่เหมาะสมในการย่อยด้วยเบสแล้ว ควรทำการทดลองด้วยภาวะที่เหมาะสมเพิ่มเติมเพื่อสะสมของแข็งให้มีปริมาณเพียงพอในการทดลองขั้นถัดไป จากนั้นนำของแข็งที่ได้จากการย่อยด้วยเบสในภาวะที่เหมาะสมมาวิเคราะห์รวมเพื่อให้เป็นตัวอย่างเดียวกัน ส่งไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF และนำไปทดลองในขั้นตอนการย่อยด้วยกรดต่อไป

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองย่อยโลหะแลนทาไนด์ออกจากแรมโนนาไซด์ตัวอย่างแร่จากบริษัท สิ้นแร่สาคร จำกัด สามารถทำได้โดยใช้เบสเพื่อชะเอาฟอสเฟต (PO_4^{3-}) ออกจากแร่ และตามด้วยการย่อยด้วยกรดเพื่อละลายโลหะแลนทาไนด์ให้ออกมาอยู่ในสารละลาย จากการทดลองสามารถสรุปผลการทดลองหาภาวะที่เหมาะสมในการย่อยแร่ด้วยเบสและกรดได้ดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ภาวะที่เหมาะสมในการย่อยแรมโนนาไซด์โดยใช้เบสและกรด

	ภาวะที่เหมาะสม	
	ย่อยด้วยเบส	ย่อยด้วยกรด
ชนิดของเบสหรือกรดที่ใช้ย่อย	NaOH	HCl
ความเข้มข้น	50% w/v	12.1 M
เวลาในการย่อย	4 ชั่วโมง	2 ชั่วโมง
% loss	16.0	7.1

นับว่าในงานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จจากการนำหัตถ์ความดันมาใช้ย่อยแรมโนนาไซด์ โดยเฉพาะในขั้นการย่อยแร่ด้วยเบสที่มีค่า % loss เพิ่มขึ้นจากงานวิจัยในปีการศึกษา 2557 ที่ผ่านมาจาก 5.6% เพิ่มขึ้นเป็น 16%

ข้อเสนอแนะเพิ่มเติม

1. ใช้อุปกรณ์ในการย่อยด้วยเบสที่ทำให้เกิดการหมุนเวียนเพื่อให้สารละลายทำปฏิกิริยากับแร่ของแข็งได้อย่างทั่วถึง
2. ศึกษาการย่อยด้วยกรดที่อุณหภูมิที่สูงขึ้น
3. ศึกษาการย่อยด้วยกรดที่อุณหภูมิ 80-90 °C สามารถทดลองโดยใช้การตั้งรีฟลักซ์และใส่แท่งแม่เหล็กคนสาร (magnetic stirrer bar) เพื่อให้สารละลายมีการหมุนเวียน

เอกสารอ้างอิง

1. Cotton, S., *Lanthanide and Actinide Chemistry*. 1 ed.; John Wiley & Sons: Rutland, 2006.
2. El-Nadi, Y. A., Lanthanum and Neodymium from Egyptian Monazite: Synergistic Extractive Separation using Organophosphorus Reagents. *Hydrometallurgy*. **2012**, *119-120*, 23-29.
3. Agrawal, Y. K., Liquid-Liquid Extraction, Separation, Preconcentration, and ICP-AES Determination of Lanthanum and Cerium with N-Phenyl-(1,2-methanofullerene C₆₀)₆₁-formohydroxamic Acid. *Fuller. Nanotub. Car. N.* **2004**, *12* (3), 545-570.
4. Soo Kim, J.; Nagaphani Kumar, B.; Lee, J. Y.; Lakshmi Kantam, M.; Ramachandra Reddy, B., Separation and Recovery of Light Rare-Earths from Chloride Solutions Using Organophosphorus Based Extractants. *Separ. Sci. Technol.* **2012**, *47* (11), 1644-1650.
5. Rabie, K. A., A group separation and purification of Sm, Eu and Gd from Egyptian beach monazite mineral using solvent extraction. *Hydrometallurgy*. **2007**, *85* (2-4), 81-86.
6. Rabie, K. A.; Sayed, S. A.; Lasheen, T. A.; Salama, I. E., Europium Separation from a Middle Rare Earths Concentrate Derived from Egyptian Black Sand Monazite. *Hydrometallurgy*. **2007**, *86* (3-4), 121-130.
7. Panda, R.; Kumari, A.; Jha, M. K.; Hait, J.; Kumar, V.; Rajesh Kumar, J.; Lee, J. Y., Leaching of Rare Earth Metals (REMs) from Korean Monazite Concentrate. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20* (4), 2035-2042.
8. Xing, P.-f.; Zhuang, Y.-x.; Tu, G.-f.; Guo, J., High Temperature Dephosphorization Behavior of Monazite Concentrate with Charred Coal. *T. Nonferr. Metal. Soc.* **2010**, *20* (12), 2392-2396.
9. Morais, C. A.; Ciminelli, V. S. T., Recovery of Europium by Chemical Reduction of a Commercial. *Hydrometallurgy*. **2001**, *60*, 247-253.

10. Wannachod, T.; Phuphaibul, P.; Mohdee, V.; Pancharoen, U.; Phatanasri, S., Optimization of Synergistic Extraction of Neodymium Ions from Monazite Leach Solution Treatment via HFSLM Using Response Surface Methodology. *Miner. Eng.* **2015**, *77*, 1-9.
11. Abdel-Rehim, A. M., An Innovative Method for Processing Egyptian Monazite. *Hydrometallurgy*. **2002**, *67*, 9-17.
12. http://www.dmr.go.th/ewt_news.php?nid=581&filename=m (accessed Apr. 11, 2016).
13. Barghusen, J.; Smutz, M. *Processing of Monazite Sands* Institute for Atomic Research and Department of Chemical Engineering, Iowa State College, Ames, Iowa: 1958; pp 1754-1755.
14. Soe, N. N.; Shwe, L. T.; Lwin, K. T., Study on Extraction of Lanthanum Oxide from Monazite Concentrate. *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*. **2008**, *2* (10), 226-229.
15. Abdelfattah, N. A.; Abdou, A. A.; Bakry, A. R., A Novel Procedure for Recovery of Rosetta Monazite Metal Values Through its Acid Treatment. *J. Appl. Sci. Res.* **2014**, *1*, 22-29.
16. Egorov, N. B.; Dyachenko, A. N.; Akimov, D. V.; Kiselev, A. D.; Obmud, K. V.; Chalov, S. A., Extraction of REE by Using Solutions of H₂SO₄ and NH₄F. *Procedia. Chem.* **2014**, *11*, 15-19.
17. Sukpia, A. Lanthanide extraction from ores. Chulalongkorn university, Bangkok, 2015.
18. <http://chemsafety.chem.oregonstate.edu/content/osp-autoclave-hydrothermal-experiments> (accessed Apr. 10, 2016).
19. Kim, W.; Bae, I.; Chae, S.; Shin, H., Mechanochemical Decomposition of Monazite to Assist the Extraction of Rare Earth Elements. *J. Alloy. Compd.* **2009**, *486* (1-2), 610-614.
20. Johnson, R. W.; D.S. Martin, J., Kinetics of the Oxidation of Cerium(III) by Concentrated Nitric Acid. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1959**, *10*, 94-102.



ภาคผนวก

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

ข้อมูลการทดลอง

ตาราง ก-1 ผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีผลต่อร้อยละของน้ำหนักที่หายไป (% loss) เมื่อใช้ภาวะในการทดลองเป็นดังนี้: digestion time = 4 hr, 110 °C, Ore:Base ratio = 1.0 g:4 mL, grain size = 200 mesh

[NaOH] (% w/v)	Ore _{ini} (g)	Ore _{left} (g)	Ore _{dissolve} (g)	% loss	Mean _{% loss}	SD _{% loss}
30	5.0693	4.8437	0.2256	4.45	3.3	1.6
	5.0206	4.9078	0.1128	2.25		
40	5.0055	4.2527	0.7528	15.04	14.9	0.2
	5.0128	4.2713	0.7415	14.79		
50	5.2864	4.4006	0.8858	16.76	16.0	1.0
	4.9764	4.2149	0.7615	15.30		

ตาราง ก-2 ผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีผลต่อร้อยละของน้ำหนักที่หายไป (% loss) เมื่อใช้ภาวะในการทดลองเป็นดังนี้: digestion time = 24 hr, 110 °C, Ore:Base ratio = 1.0 g:4 mL, grain size = 200 mesh

[NaOH] (% w/v)	Ore _{ini} (g)	Ore _{left} (g)	Ore _{dissolve} (g)	% loss	Mean _{% loss}	SD _{% loss}
30	5.0023	4.8552	0.1471	2.94	2.7	0.3
	5.0011	4.8776	0.1235	2.47		
40	5.0004	4.2034	0.797	15.94	15.8	0.2
	5.0003	4.2173	0.783	15.66		
50	5.0045	4.1589	0.8456	16.90	17.1	0.3
	5.0059	4.1416	0.8643	17.27		

ตาราง ก-3 ผลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ของแข็งต่อน้ำหนักผงแร่ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ที่มีผลต่อร้อยละของน้ำหนักที่หายไป (% loss) เมื่อใช้ภาวะในการทดลองเป็นดังนี้: digestion time = 4 hr, 180 °C, grain size = 200 mesh

NaOH:Ore	Ore _{ini} (g)	Ore _{left} (g)	Ore _{dissolve} (g)	% loss	Mean _{% loss}	SD _{% loss}
1:1	5.0393	2.6718	2.3675	46.98	47.6	0.9
	5.0349	2.6021	2.4328	48.32		
2:1	5.0013	2.1512	2.8501	56.99	57.3	0.5
	5.0022	2.1195	2.8827	57.63		
4:1	5.0435	1.9884	3.0551	60.575	60.54	0.04
	5.0321	1.9871	3.045	60.512		

ตาราง ก-4 ผลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ของแข็งต่อน้ำหนักผงแร่ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ที่มีผลต่อร้อยละของน้ำหนักที่หายไป (% loss) เมื่อใช้ภาวะในการทดลองเป็นดังนี้: digestion time = 24 hr, 180 °C, grain size = 200 mesh

NaOH:Ore	Ore _{ini} (g)	Ore _{left} (g)	Ore _{dissolve} (g)	% loss	Mean _{% loss}	SD _{% loss}
1:1	5.0049	2.5869	2.418	48.31	45.6	3.8
	5.0035	2.8543	2.1492	42.95		
2:1	5.0115	2.0455	2.966	59.18	58.9	0.4
	5.0134	2.0721	2.9413	58.67		
4:1	5.0036	1.9564	3.0472	60.90	61.0	0.2
	5.0027	1.9428	3.0599	61.16		

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ก-5 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการย่อยแร่ที่มีผลต่อร้อยละของน้ำหนัที่หายไป (% loss) เมื่อใช้ภาวะ
ในการทดลองเป็นดังนี้: digestion time = 4 hr, 50% w/v NaOH, Ore:Base ratio =
1.0 g:4 mL, grain size = 200 mesh

Temperature (°C)	Ore _{ini} (g)	Ore _{left} (g)	Ore _{dissolve} (g)	% loss	Mean _{% loss}	SD _{% loss}
80	5.0030	4.8632	0.1398	2.79	2.9	0.1
	5.0027	4.8553	0.1474	2.95		
110	5.2864	4.4006	0.8858	16.76	16.0	1.0
	4.9764	4.2149	0.7615	15.30		
150	5.0037	4.3089	0.6948	13.89	13.8	0.1
	5.0020	4.3115	0.6905	13.80		
180	5.0016	4.2082	0.7934	15.86	15.1	1.1
	5.0047	4.2867	0.7180	14.35		

ตาราง ก-6 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการย่อยแร่ที่มีผลต่อร้อยละของน้ำหนัที่หายไป(% loss) เมื่อใช้ภาวะ
ในการทดลองเป็นดังนี้: digestion time = 24 hr, 50% w/v NaOH, Ore:Base ratio =
1.0 g:4 mL, grain size = 200 mesh

Temperature (°C)	Ore _{ini} (g)	Ore _{left} (g)	Ore _{dissolve} (g)	% loss	Mean _{% loss}	SD _{% loss}
80	5.0022	4.6736	0.3286	6.57	6.5	0.1
	5.0017	4.6802	0.3215	6.43		
110	5.0045	4.6089	0.3956	7.90	8.6	1.0
	5.0059	4.5416	0.4643	9.28		
150	5.0065	4.4482	0.5583	11.15	11.2	0.04
	5.0033	4.4427	0.5606	11.20		
180	5.0069	4.2777	0.7292	14.56	16.3	2.4
	5.0048	4.1044	0.9004	17.99		

ตาราง ก-7 ผลการความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกที่มีผลต่อร้อยละของน้ำหนัที่หายไป (% loss) เมื่อใช้ภาวะในการทดลองเป็นดังนี้: digestion time = 2 hr, 80 °C, Ore:Base ratio = 1.0 g:4 mL, grain size = 200 mesh

[HCl] (M)	Ore _{ini} (g)	Ore _{left} (g)	Ore _{dissolve} (g)	% loss	Mean _{% loss}	SD _{% loss}
6	5.0019	4.8341	0.1678	3.36	3.5	0.2
	5.0023	4.8214	0.1809	3.62		
9	5.0033	4.7654	0.2379	4.76	5.0	0.3
	5.0077	4.7471	0.2606	5.20		
12.1	5.0062	4.6243	0.3819	7.63	7.1	0.7
	5.0058	4.6724	0.3334	6.66		

ตาราง ก-8 ผลของอุณหภูมิในการย่อยที่มีผลต่อร้อยละของน้ำหนัที่หายไป (% loss) เมื่อใช้ภาวะในการทดลองเป็นดังนี้: digestion time = 2 hr, 12.1 M HCl, Ore:Base ratio = 1.0 g:4 mL, grain size = 200 mesh

Temperature (°C)	Ore _{ini} (g)	Ore _{left} (g)	Ore _{dissolve} (g)	% loss	Mean _{% loss}	SD _{% loss}
50	5.0018	4.9415	0.0603	1.21	2.1	1.3
	5.0016	4.8474	0.1542	3.08		
80	5.0062	4.6243	0.3819	7.63	7.1	0.7
	5.0058	4.6724	0.3334	6.66		
120	5.0050	4.6383	0.3667	7.33	7.3	0.01
	5.0056	4.6379	0.3677	7.35		

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ก-9 ผลของเวลาในการย่อยที่มีผลต่อร้อยละของน้ำหนัที่หายไป (% loss) เมื่อใช้ภาวะในการทดลองเป็นดังนี้: 80 °C, 12.1 M HCl, Ore:Base ratio = 1.0 g:4 mL, grain size = 200 mesh

Time (hr)	Ore _{ini} (g)	Ore _{left} (g)	Ore _{dissolve} (g)	% loss	Mean _{% loss}	SD _{% loss}
1	5.0026	4.7389	0.2637	5.27	5.2	0.04
	5.0018	4.7411	0.2607	5.21		
2	5.0062	4.6243	0.3819	7.63	7.1	0.7
	5.0058	4.6724	0.3334	6.66		
3	5.0034	4.6524	0.3510	7.02	6.9	0.1
	5.0035	4.6627	0.3408	6.81		

ตาราง ก-10 ผลของชนิดของกรดที่มีผลต่อร้อยละของน้ำหนัที่หายไป (% loss) เมื่อใช้ภาวะในการทดลองเป็นดังนี้: 80 °C, 12.1 M HCl, 14.4 M HNO₃, Ore:Base ratio = 1.0 g:4 mL, grain size = 200 mesh

Acid type	Ore _{ini} (g)	Ore _{left} (g)	Ore _{dissolve} (g)	% loss	Mean _{% loss}	SD _{% loss}
HCl	5.0062	4.6243	0.3819	7.63	7.1	0.7
	5.0058	4.6724	0.3334	6.66		
HNO ₃	5.0040	4.7674	0.2366	4.73	4.8	0.1
	5.0014	4.7586	0.2428	4.86		

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

การคำนวณเชิงสถิติ

ข-1 การคำนวณค่าเฉลี่ย \bar{X}

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=0}^n X_i}{n}$$

เมื่อ X_i = ข้อมูลที่ได้จากการทดลอง

n = จำนวนข้อมูลการทดลอง

\bar{X} = ค่าเฉลี่ย

ข-2 การคำนวณส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

เมื่อ X_i = ข้อมูลที่ได้จากการทดลอง

n = จำนวนข้อมูลการทดลอง

\bar{X} = ค่าเฉลี่ย

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้วิจัย

นายกิตติพนธ์ แก้วแท้ เกิดเมื่อวันที่ 6 ธันวาคม พ.ศ. 2536 ที่จังหวัดสงขลา สำเร็จการศึกษาระดับชั้นมัธยมศึกษาตอนปลาย สายสามัญ แผนการเรียนวิทยาศาสตร์และคณิตศาสตร์ จากโรงเรียนมหาวิทยาลัยราชภัฏ จังหวัดสงขลา เมื่อปีการศึกษา 2554 เข้าศึกษาต่อระดับปริญญาตรี หลักสูตร วิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยในปีการศึกษา 2555

ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้หลังจบการศึกษาระดับปริญญาตรี เลขที่ 654/72 หมู่บ้านศรีวนา หมู่ 2 ถนนกาญจนวนิช ตำบลพะวง อำเภอเมืองสงขลา จังหวัดสงขลา 90100

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย