

การศึกษาเปรียบเทียบการสกัดซีเรียมเข้มข้นโดยวิธีแลกเปลี่ยนไอออน และวิธีตกตะกอน

*ชาวเลข ชยวัฒนางกูร¹ ผุสดี ช่วยแก้ว¹ หทัยการ มิละโฮ¹ และนมมือเส้าะ สะมะแอ²

¹สถาบันเทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ (องค์การมหาชน) 29 หมู่ 3 ตำบลคลองห้า อำเภอลองหลวง จังหวัด

ปทุมธานี 12120 โทรศัพท์ 02 577 4162 โทรสาร 02 577 2384 E-mail: yaimai388@hotmail.com

²มหาวิทยาลัยทักษิณ 222 หมู่ 2 ตำบล บ้านพร้าว อำเภอป่าพะยอม จังหวัด พัทลุง 93110

โทรศัพท์ 02 693 887 E-mail: suechem_037@hotmail.com

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะศึกษาเปรียบเทียบการสกัดแยกธาตุซีเรียม ออกจากธาตุหายากหรือแร่เอิร์ทผสมที่ได้จากกระบวนการแปรสภาพแร่โมนาไซด์ ด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออน โดยใช้คอลัมน์ที่บรรจุเรซิน DOWEXTM HCR-S ขนาดระหว่าง 50 – 16 เมช และใช้ ethylene diaminetetra acetic acid (EDTA) ความเข้มข้น 0.015 M ช่วง pH 8.2-8.4 เป็นตัวชะล้างสารละลายแร่เอิร์ทที่แยกด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนจากคอลัมน์นี้ ด้วยอัตราการไหล 1 ลิตรต่อชั่วโมง จากนั้นได้วิเคราะห์ธาตุซีเรียมเชิงคุณภาพและปริมาณโดยเครื่องวิเคราะห์ปริมาณธาตุ พบว่าซีเรียมมีความเข้มข้นสูงสุด 1,650 ppm หรือความบริสุทธิ์ 90 % ขึ้นไปหลังการสกัดแยก สำหรับการตกตะกอนแยกซีเรียมออกจากแร่เอิร์ทผสม โดยใช้กรดไนตริกเข้มข้น pH 4.5-5.0 และใช้ 10% ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ พบว่า สามารถแยกซีเรียมได้ความบริสุทธิ์ 60 % จากผลการศึกษา การสกัดแยกธาตุซีเรียมนี้ พบว่าการสกัดแยกซีเรียมด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนจะได้ความบริสุทธิ์ของซีเรียมมากกว่าวิธีตกตะกอน แต่เนื่องจากวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน ใช้เวลานานกว่า 6 เดือน การศึกษานี้สามารถนำไปขยายผลในการสกัดแยกซีเรียม โดยการตกตะกอนซีเรียมก่อนแล้วจึงผ่านคอลัมน์แลกเปลี่ยนไอออน เพื่อเพิ่มความบริสุทธิ์ให้สูงขึ้น

คำสำคัญ: แร่เอิร์ทผสม ซีเรียม การแลกเปลี่ยนไอออน การตกตะกอน

A Comparative Study Between Ion Exchange Technique and Precipitation

Technique for the Separation of Enriched Cerium

* C. Chayavadhanangkur¹, P. Chuoykaew¹, H. MilaHo¹ and K. Samaair²

¹ Nuclear Research and Development Division, Thailand Institute of Nuclear Technology (Public Organization),

29 Mu 3, Technopolis, Amphoe Klong Luang, Pathum Thani 12120

Phone: 02 577 4162, Fax: 02 577 2384, E-mail: yaimai388@hotmail.com

² Faculty of Science, Thaksin University Phatthalung Campus

222 Mu 2, Tambon Ban Phrao, Amphoe Pa Phayom, Phatthalung, 93110

Phone: 02 693 887, E-mail: suechem_037@hotmail.com

Abstract

The aim of this research is to investigate the methods of ion exchange technique and precipitation technique of enriched cerium from mixed rare earths cake. The ion exchange technique was studied by using ion exchange columns filled with DOWEXTM HCR-S resins. The eluant consisted of an ammonia buffered solution of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA). The purity of cerium was analyzed by Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy (ICP-AES). Results showed that the purity of cerium obtained from ion exchange technique was higher than 90%. In comparison, the precipitation of mixed rare earths using HNO₃ and 10% H₂O₂ as an oxidizing agent at pH 4.5-5.0 was also studied. It was found that the purity of cerium could only be in the range of 60%. Thus, the precipitation technique at pH 4.5-5.0 yielded a poorer separation of enriched cerium compared to the ion exchange technique. However, this study concluded that it could modify for separation of enriched cerium by precipitation of cerium first and then used the ion exchange technique to obtain high purity of cerium.

Keywords: mixed rare earths, cerium, ion exchange technique, precipitation technique

1. บทนำ

แร่โมนาไซต์ประกอบด้วย ยูเรเนียม ทอเรียม และธาตุหายากหรือแรเอิร์ทประมาณ 15 ธาตุ แรเอิร์ทหรือธาตุหายากเป็นธาตุในอนุกรมแลนทาไนด์ (หมายเลขอะตอมตั้งแต่ 57-71 และรวมอิตเทรียมด้วย) ซึ่งได้แก่ธาตุ อิตเทรียม (Yttrium, Y) ดิสโพรเซียม (Dysprosium, Dy) ยูโรเพียม (Europium, Eu) แกโดลิเนียม (Gadolinium, Gd) ซาแมเรียม (Samarium, Sm) นีโอไดเมียม (Neodymium, Nd) เพรซีโอดีเมียม (Praseodymium, Pr) ซีเรียม (Cerium, Ce) อิตเทอร์เบียม (Ytterbium, Yb) และแลนทานัม (Lanthanum, La)¹ แรเอิร์ทเป็นธาตุที่มีประโยชน์ในอุตสาหกรรมหลายด้าน อาทิเช่น อุตสาหกรรมแก้วและเซรามิก อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ อุตสาหกรรมเคมี อุตสาหกรรมโลหะ ใช้ในการการผลิตเหล็กหล่อเหนียว การหลอมแก้ว การขัดและเคลือบเลนส์ และแคตะลิสต์ ในส่วนของธาตุซีเรียม (Cerium) คือแรเอิร์ทที่มีหมายเลขอะตอม 58 เป็นธาตุที่อยู่ในกลุ่มแลนทาไนด์ (lanthanide group) การใช้ประโยชน์ธาตุซีเรียมในอุตสาหกรรมเคมี-แคตะลิสต์ โดยใช้ซีเรียมเป็นส่วนผสมของแคตะลิสต์ในกระบวนการสังเคราะห์แอมโมเนีย เพื่อลดอุณหภูมิของปฏิกิริยาจาก 450-550 องศาเซลเซียส เป็น 400-470 องศาเซลเซียส และใช้ซีเรียมเป็นสารกันน็อกแทนสารตะกั่วได้ดีและช่วยลดมลพิษ ส่วนในอุตสาหกรรมแก้วและเซรามิก ใช้ซีเรียมออกไซด์และยูโรเพียมออกไซด์ ผสมในเลนส์ที่มีสีเข้มเมื่อถูกแสงแดดและใสเมื่ออยู่ในที่ร่ม (phototropic lens) ใช้ซีเรียมออกไซด์และนีโอไดเมียมออกไซด์ผสมในแก้วที่ดูดแสงในช่วงคลื่นอัลตราไวโอเลต เพื่อทำภาชนะบรรจุเบียร์ อาหาร และยาที่ไวต่อแสงในช่วงคลื่นนี้ และมีการผสมซีเรียมออกไซด์ในแก้วสำหรับผลิต

จอโทรทซ์ส์ เพื่อป้องกันมิให้จอเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลเนื่องจากถูกออกซิไดซ์ นอกจากนี้ยังใช้ซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) ในอุตสาหกรรมขัดเลนส์และใช้เป็นแคตาลิสต์ในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล เป็นต้น

ในการแยกซีเรียมออกจากแรเอิร์ทผสม เพื่อให้มีความบริสุทธิ์สูงนั้นนิยมใช้วิธีการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) การตกตะกอน (precipitation) ด้วยกรดไนตริก และการสกัดของเหลวด้วยของเหลว (solvent extraction) ซึ่งวิธีการตกตะกอนและการสกัดนั้น จะได้ซีเรียมที่มีความบริสุทธิ์ไม่สูงมากเท่ากับวิธีแลกเปลี่ยนไอออน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับการใช้ซีเรียมในอุตสาหกรรมประเภทต่าง ๆ เช่น อุตสาหกรรมการขัดเลนส์ซึ่งใช้ซีเรียมที่มีความบริสุทธิ์ไม่เกิน 70% แต่ถ้าใช้ในอุตสาหกรรมแคตาลิสต์ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องใช้ซีเรียมที่มีความบริสุทธิ์ไม่น้อยกว่า 90% ขึ้นไป

เทคนิคการแลกเปลี่ยนไอออน มีหลักการโดยทั่วไปคืออาศัยขนาดที่แตกต่างกันของสารที่จะนำมาแยก โดยทั่วไปจะนำไปใช้กับสารประกอบไอออนิก สารประกอบที่แตกตัวได้ และสารประกอบที่สามารถเกิดอันตรกิริยากับหมู่ไอออนิก การแยกแรเอิร์ทโดยเทคนิคการแลกเปลี่ยนไอออนนั้นแบ่งได้เป็น 2 ขั้นตอน ขั้นแรกเป็นส่วนของการดูดซับเกิดขึ้นเมื่อให้สารละลายแรเอิร์ทในกรดเจือจางไหลผ่าน แคตไอออนในคอลัมน์ ไอออนของแรเอิร์ทจะไปไล่ที่ไอออนบวกของเรซิน แล้วถูกดูดซับไว้ในคอลัมน์ ขั้นที่สองเป็นขั้นชะล้าง เกิดขึ้นเมื่อให้สารละลายชะล้างซึ่งในที่นี้คือสารละลาย EDTA ไหลผ่านเข้าคอลัมน์เมื่อสารละลาย EDTA สัมผัสกับแรเอิร์ท จะเกิดปฏิกิริยาให้ rare earth EDTA complex ซึ่งจะหลุดจากการเกาะกุมกับเรซิน โดยมี NH_4^+ เข้าไปแทนที่ ดังปฏิกิริยา



เมื่อ r คือ วัฏภาคของเรซิน (resin phase)

s คือ วัฏภาคของสารละลาย (solution phase)

Y⁻ คือ EDTA

เทคนิคการตกตะกอนซีเรียมเข้มข้น (enriched cerium hydroxide) โดยการนำเอาแรเอิร์ทผสมมาเติมกรดไนตริกเข้มข้น ควบคุม pH ที่ 4-4.5 แรเอิร์ทตัวอื่น ๆ จะละลาย คงเหลือซีเรียมส่วนใหญ่ที่ไม่ละลาย วิธีการนี้ซีเรียมที่ได้จะมีความบริสุทธิ์สูง 60-70%

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะศึกษาเปรียบเทียบการสกัดแยกธาตุซีเรียม ออกจากธาตุหายากหรือแรเอิร์ทผสมที่ได้จากกระบวนการแปรสภาพแร่โมนาไซต์ ระหว่างวิธีแลกเปลี่ยนไอออนกับวิธีการตกตะกอนด้วยกรดไนตริกเข้มข้น

2. วัสดุอุปกรณ์

2.1 เครื่องมือ

- ชุดหอยเกล็ดเปลี่ยนไอออน ที่ใช้ในการแยกแร่เอิร์ทจะมีหลอดแก้วเรียงกันเป็นระเบียบ 7 คอลัมน์ ๆ ละ 3 แถว รวมหลอดแก้วทั้งหมด 21 หลอด ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 เซนติเมตร สูง 100 เซนติเมตร โดยทุกหลอดจะเชื่อมต่อกันและมีวาล์วเปิดปิด ด้านข้างของชุดหอยเกล็ดเปลี่ยนไอออนมีท่อนำสารเข้าสู่คอลัมน์ที่สามารถปรับอัตราการไหล ภายในบรรจุเรซินชนิด Cation ยี่ห้อ DOWEXTM HCR-H ขนาดระหว่าง 50 – 16 mesh

- เครื่องวิเคราะห์ Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES)

- เครื่องแก้วชนิดต่าง ๆ เช่น ปีกเกอร์ ขวดวัดปริมาตร ขวดรูปชมพู่ ปิเปต เครื่องชั่ง

2.2 สารเคมี

- | | |
|---|--|
| - กรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 4 % | - ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ |
| - สารละลายแอมโมเนียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 0.5 M | - แรเอิร์ทผสม |
| - สารละลายแรเอิร์ทคลอไรด์ผสม ความเข้มข้น 0.5 M | - กรดไนตริกเข้มข้น 65 % |
| - สารละลาย ethylene diaminetetra acetic acid ความเข้มข้น 0.015 M pH 8.2-8.4 | - สารละลายคอปเปอร์ซัลเฟต ความเข้มข้น 0.5 M |
| - สารละลายกรดออกซาลิก ความเข้มข้น 10 % | - ซีเรียมาตรฐาน ความเข้มข้น 1,000 ppm |

3. วิธีการ

1. การแยกซีเรียด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน

1.1 ทำให้ไอออนอิ่มตัวด้วยไอออนบวก (H^+) โดยโหลด 4 % HCl ต่อเนื่องด้วยอัตราการไหล 1 ลิตร/ชั่วโมง เมื่อโหลดกรด HCl จนอิ่มตัวแล้ว ล้างทุกคอลัมน์ด้วยน้ำที่ปราศจากไอออน ให้มี pH เป็นกลางประมาณ 5.0-6.0

1.2 โหลด $RECl_3$ 0.5 โมลาร์ ด้วยอัตราการไหล 1 ลิตร/ชั่วโมง ที่คอลัมน์ที่ 1 ของทุกแถว และทดสอบการไหลออกมาของแรเอิร์ทคลอไรด์ด้วยการหยดกรดออกซาลิก (oxalic acid) จะเห็นเป็นตะกอนสีขาว

1.3 โหลด $CuSO_4$ 0.5 โมลาร์ ต่อเนื่องด้วยอัตราการไหล 1 ลิตร/ชั่วโมงผ่านคอลัมน์ที่ 2-6 ของทุกแถว

1.4 โหลด NH_4Cl 0.5 โมลาร์ ต่อเนื่องด้วยอัตราการไหล 1 ลิตร/ชั่วโมง ผ่านคอลัมน์ที่ 7 ของทุกแถว

1.5 เมื่อเรซินอิ่มตัวด้วย $RECl_3$, $CuSO_4$ และ NH_4Cl แล้วล้างชุดคอลัมน์ด้วยน้ำปราศจากไอออนจน pH อยู่ระหว่าง 5.0-6.0

1.6 โหลดสารละลาย ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) 0.015 โมลาร์ pH 8.2-8.4 ผ่านตั้งแต่คอลัมน์ที่ 1 ถึงคอลัมน์ที่ 6 ด้วยอัตราการไหล 1 ลิตร/ชั่วโมง เพื่อให้มีการแยกของซีเรียม และเมื่อคอลัมน์ที่ 6 มีการไล่ Cu^{2+} ออกมาจนเกือบหมดจึงเปิดให้สารไหลเข้าคอลัมน์ที่ 7³

1.7 เก็บตัวอย่างเรเอิร์ทที่ผ่านคอลัมน์ที่ 7 แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES)

2. การตกตะกอนซีเรียมด้วยกรดไนตริก

2.1 ชั่งตะกอนเรเอิร์ทผสม จำนวน 200 กรัม เติมน้ำปราศจากไอออน ประมาณ 1 เท่าตัว

2.2 กรองตะกอนและอุ่นสารละลายตะกอนเรเอิร์ทในข้อ 2.1 ให้เข้ากัน

2.3 เติมกรดไนตริกเข้มข้น ประมาณ 1 ส่วนต่อสารละลายเรเอิร์ทผสม 10 ส่วนโดยปริมาตร สังเกตสารละลายเมื่อเติมกรดจะเปลี่ยนจากสีน้ำตาลแดงจางลงเป็นสีขา ต้มไล่ไนตริกออกไซด์ (NO) จนหมด ทำให้สารละลายเจือจางลงประมาณ 2 เท่า และปรับ pH ของสารละลายเป็น 4.5 โดยใช้ H_2O_2 เป็นตัวออกซิไดส์ กวนจนวัด pH ได้คงที่

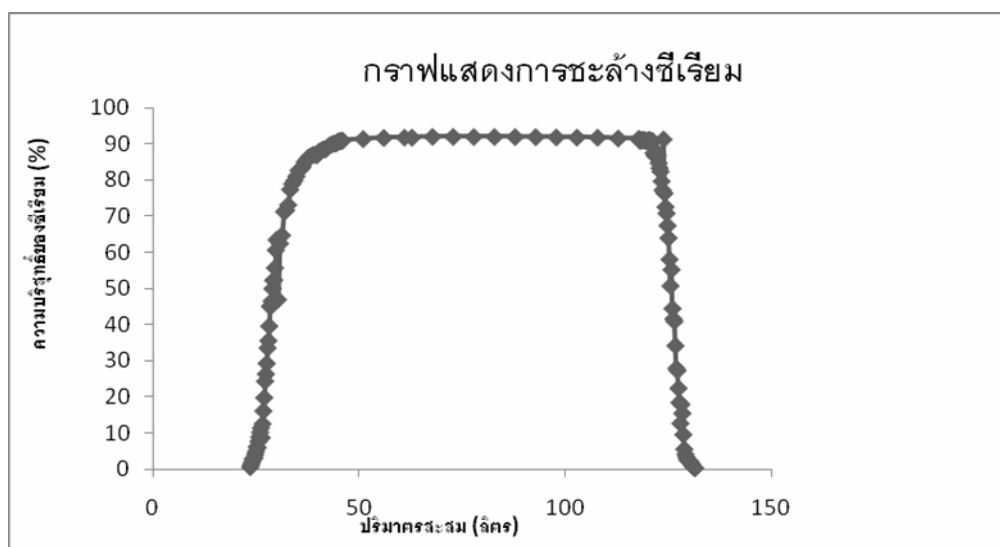
2.4 กรองตะกอน และอบตะกอนให้แห้ง แล้วนำไปชั่งน้ำหนักแห้ง

2.5 ละลายตะกอน แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES)

4. ผลการทดลองและวิจารณ์

4.1 ผลการแยกซีเรียมด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน

จากการทดลองพบว่าสามารถแยกซีเรียม (Ce) ออกจากสารละลายเรเอิร์ทคลอไรด์ผสม ได้ ความบริสุทธิ์ 90% ขึ้นไป จากความบริสุทธิ์ของสารละลายเรเอิร์ทคลอไรด์ผสมตั้งต้น 60%



รูปที่ 1 กราฟแสดงการชะล้างซีเรียม

4.2 ผลการตกตะกอนซีเรียม ด้วยกรดดินประสิว

การตกตะกอนซีเรียม พบว่าสามารถแยกซีเรียม จากแร่เอิร์ทผสมที่มีความบริสุทธิ์ของซีเรียมประมาณ 45 % ให้มีความบริสุทธิ์สูงขึ้นเป็น 60%

5. สรุป

การแยกซีเรียมให้มีความบริสุทธิ์สูงด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนนั้น เป็นวิธีการที่สามารถแยกสารให้มีความบริสุทธิ์สูงได้ดีมาก แต่มีข้อเสียคือ ใช้เวลาในการแยกแต่ละวัฏจักรนานกว่า 6 เดือน แต่วิธีนี้สามารถแยกซีเรียมได้บริสุทธิ์กว่าวิธีการตกตะกอน ส่วนวิธีการตกตะกอนมีข้อดีคือใช้เวลาน้อย แต่ได้ความบริสุทธิ์ประมาณ 60-70% แต่วิธีการตกตะกอนนี้ก็สามารถได้ซีเรียมที่มีความบริสุทธิ์สูงถึง 90% แต่ประสิทธิภาพการแยกซีเรียมจะต่ำ กล่าวคือซีเรียมจะเหลืออยู่ในสารละลายแร่เอิร์ทมากขึ้น ซึ่งจะต้องนำกลับมาทำซ้ำหลาย ๆ ครั้ง จึงจะสามารถแยกซีเรียมออกมาได้หมด การศึกษานี้สามารถนำไปขยายผลในการสกัดแยกซีเรียม โดยการตกตะกอนซีเรียมก่อนแล้วจึงผ่านคอลัมน์แลกเปลี่ยนไอออน เพื่อเพิ่มความบริสุทธิ์ให้สูงขึ้น และใช้เวลาน้อยลง

6. กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ นายครูณ ชัยวัฒน์ นายสุเมธ ศีลาศาสน์ นายนาม เสาะแสวง ที่ช่วยอนุเคราะห์อำนวยความสะดวกในการติดตั้งชุดหอแลกเปลี่ยนไอออน

ขอขอบคุณนางสาวอัญชลี แสงแก้ว นักศึกษาฝึกงานจากมหาวิทยาลัยทักษิณ ในการช่วยโหลดสารเข้าคอลัมน์

7. เอกสารอ้างอิง

1. เกษราภรณ์ แสงสืบชาติ, 2534. การศึกษาการแยกอิทธิพล แกลโคลิเนียม ซาแมเรียม และนีโอดีเมียม. ปรินซ์วิทย์วิทยาศาสตร์บัณฑิต มหาวิทยาลัยบูรพา, หน้า 1-2
2. คณะทำงานประชาสัมพันธ, 2540. ศูนย์วิจัยและพัฒนาธาตุหายาก. สำนักงานปรมาณูเพื่อสันติ กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, หน้า 1-12

3. อำนวย อรุณรุ่งอารีย์, 2519. การศึกษาวิธีการแยกแร่เอิร์ทในระดับกึ่งห้องทดลองโดยวิธีไอออนเอกซ์เชนจ์.วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย หน้า 20-32