

อิทธิพลของสารออกซิไดส์ต่อการสกัดไอออนซีเรียมออกจากธาตุหายากผสม

โดยใช้สารสกัด D2EHPA ในน้ำมันก๊าด

*วิชชีรีณี อูร์ตัน¹ ประกร รามกุล¹ พิพัฒน์ พิเชษฐพงษ์² และวีรวัฒน์ ปัตถวิคองคา¹

¹ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร นครปฐม 73000

โทรศัพท์ 0-3425-3910-19 E-mail: mintty1325@hotmail.com

²สถาบันเทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ (องค์การมหาชน) 16 ถ.วิภาวดีรังสิต ลาดยาว จตุจักร กรุงเทพฯ 10900

โทรศัพท์ 02 596 7600 Email: pipat55@gmail.com

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของการใช้สารออกซิไดส์ในการสกัดแยกซีเรียมออกจากสารละลายธาตุหายากผสมที่มาจากแร่โมนาไซต์ โดยใช้สารออกซิไดส์ที่มีความแรงสามชนิดคือ โพแทสเซียมเปอร์มังกาเนต แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เติมน้ำในสารป้อน โดยสารป้อนเป็นสารละลายที่ได้จากการละลายธาตุหายากผสมด้วยกรดไนตริก มีความเข้มข้นของกรดไนตริกอิสระ 0.40 M ตัวสกัดที่ใช้เป็น D2EHPA ในน้ำมันก๊าด ความเข้มข้น 0 - 100 % และทำการสกัดที่อุณหภูมิ 30 50 60 และ 70°C

จากผลการศึกษาพบว่าแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตสามารถทำให้ได้ผลการสกัดซีเรียมเพิ่มสูงขึ้นมากถึงร้อยละ 78 เมื่อใช้ปริมาณ 4.4 mmol เติมน้ำในสารป้อน 5 mL เมื่อใช้ตัวสกัด D2EHPA ความเข้มข้น 90% ในน้ำมันก๊าด ทำการสกัดที่อุณหภูมิ 70°C และใช้ความเร็วรอบในการกวนผสมที่ 800 rpm โดยหากใช้ปริมาณสารออกซิไดส์มากกว่าปริมาณดังกล่าวจะทำให้เกิดตะกอนขาว ทำให้ทำการสกัดไม่ได้ นอกจากนี้ยังพบว่าหากใช้ความเข้มข้นของ D2EHPA สูงกว่า 90% จะทำให้ตัวสกัดมีความหนืดสูงมาก ทำให้ประสิทธิภาพของการสกัดซีเรียมลดลง

คำสำคัญ: ซีเรียม การสกัด ตัวทำละลาย สารออกซิไดส์

Effects of Oxidizing Agent in the Extraction of Cerium from Mixed Rare Earths Using D2EHPA in Kerosene

*Wichchirini Urat¹, Prakorn Ramkul¹, Pipat Pichestapong² and Weerawat Patthaveekongka¹

¹Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology Silpakorn University

E-mail: mintty1325@hotmail.com

²Thailand Institute of Nuclear Technology (Public Organization)

E-mail: pipat55@gmail.com

Abstract

In this research, the effects of strong oxidizing agents on cerium extraction from mixed rare earths were studied. Three strong oxidizing agents namely potassium permanganate, ammonium persulfate and hydrogen peroxide were used. Feed solution was prepared by dissolving mixed rare earths separated from monazite in nitric

acid and adjusting the acid concentration to 0.4 M. The extractant is di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) in kerosene at concentration 0 – 100%. The extraction was carried out at the temperatures of 30, 50, 60 and 70°C. It was found that ammonium persulfate provided the highest extraction yield of cerium at 78% for the addition of 1 g of this oxidizing agent into 5 ml of feed for the extraction by 90% D2EHPA in kerosene at 70°C and 800 rpm agitation. The utilization of D2EHPA with a concentration higher than 90% reduced the extraction efficiency.

Key words: cerium, extraction, solvent, oxidizing agent

1. บทนำ

ปัจจุบันนี้ธาตุหายาก (rare earths) มีบทบาทสำคัญต่อการพัฒนาเทคโนโลยีเป็นอย่างมาก และได้นำไปใช้ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ มากมาย อาทิเช่น อุตสาหกรรมเซรามิก อุปกรณ์การแพทย์ สารเร่งปฏิกิริยา อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ พลังงาน อวกาศ หรือเทคโนโลยีอาวุธทำลายล้างสูง เป็นต้น โดยเฉพาะซีเรียมซึ่งเป็นธาตุหายากที่มีความสำคัญมาก เนื่องจากการนำไปใช้อย่างกว้างขวาง เช่น ผสมในเหล็กหล่อชนิดพิเศษ การผลิตผงขัดเลนส์ การเติมในแก้วให้เกิดสีและทนแสงยูวี การผลิตสารเร่งปฏิกิริยาในการกลั่นน้ำมัน และการลดมลพิษจากท่อไอเสียรถยนต์ ใช้สารประกอบซีเรียมเป็นอิเล็กโทรไลต์ และขั้วไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (solid oxide fuel cell) และการผลิตสารเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ในการแยกไฮโดรเจนจากสารไฮโดรคาร์บอน เพื่อใช้ป้อนเซลล์เชื้อเพลิง เป็นต้น^{1,2,3} ดังนั้นจะเห็นได้ว่าธาตุซีเรียมมีความสำคัญอย่างมากต่อการพัฒนาเทคโนโลยีในอนาคตและเศรษฐกิจของประเทศ แหล่งแร่ธาตุหายากมีกระจายเกือบทั่วโลก และในประเทศไทยพบธาตุหายากได้ในรูปแร่โมนาไซต์มากที่สุด ซึ่งเป็นผลพลอยได้จากการถลุงแร่ดีบุกบริเวณภาคใต้ของประเทศ

งานวิจัยนี้ได้ทำการสกัดซีเรียมออกจากสารละลายธาตุหายากผสมที่ได้จากแร่โมนาไซต์ด้วยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย โดยใช้สารสกัด D2EHPA และมีการเติมสารออกซิไดส์ลงในสารละลายป้อนเริ่มต้น ก่อนทำการสกัดไอออนซีเรียมและตรวจวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบของธาตุหายากด้วยเครื่อง ICP-OES

2. วิธีการดำเนินการทดลอง

2.1 การเตรียมสารละลายป้อนเริ่มต้น

เตรียมสารละลายธาตุหายากผสมเพื่อเป็นสารป้อนเริ่มต้น โดยนำก้อนธาตุหายากผสมแบบเปียกมาละลายในน้ำจืดไอออนแล้ว พร้อมทั้งปั่นด้วยเครื่องปั่น เติม 65% HNO_3 จนสารละลายธาตุหายากผสมมี pH ประมาณ 5.5 นำไปกวนผสมให้เข้ากันด้วยความเร็วรอบ 800 rpm ที่อุณหภูมิ 50 °C

นำมารองเอาส่วนที่ไม่ละลายออก เพื่อนำมาละลายด้วย 65% HNO_3 อีกครั้ง ซึ่งจะได้สารละลายธาตุหายากที่จะใช้เป็นสารละลายป้อนเริ่มต้น นำไปวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบของธาตุหายากด้วยเครื่อง ICP-OES

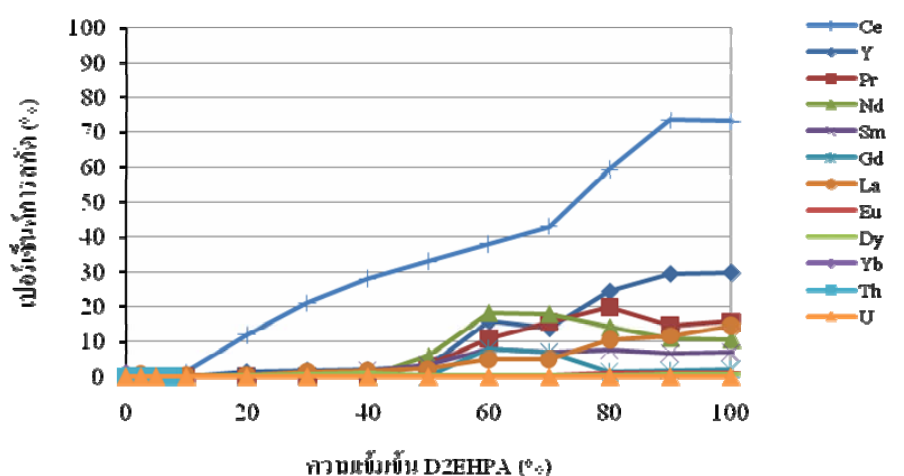
2.2 ขั้นตอนการสกัด

นำสารละลายป้อนเริ่มต้นที่เตรียมได้มาเติมสารออกซิไดส์ ซึ่งสารออกซิไดส์ที่ใช้มี 3 ชนิด คือ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO_4) แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) และนำไปสกัดด้วยสารสกัด D2EHPA ที่เตรียมในน้ำมันก๊าด และกวนผสมด้วยอัตราเร็ว 800 rpm เป็นเวลา 15 นาที พร้อมให้ความร้อน นำไปใส่กรวยแยกและปล่อยให้แยกชั้นและนำไปตรวจวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบของธาตุหายากด้วยเครื่อง ICP-OES

3. ผลการทดลองและวิจารณ์

3.1 ความเข้มข้นของสารสกัด D2EHPA

ผลการศึกษาการสกัดซีเรียมจากสารละลายธาตุหายากด้วยสารสกัด D2EHPA ที่ความเข้มข้น 0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 และ 100% กวนผสมด้วยความเร็วรอบ 800 rpm เป็นเวลา 15 นาที ที่อุณหภูมิห้อง จากผลการทดลองพบว่าความเข้มข้นของ D2EHPA เท่ากับ 0 และ 10% ไม่สามารถสกัดไอออนซีเรียมออกจากสารละลายธาตุหายากผสมได้ แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นเป็นร้อยละ 20 พบว่าเริ่มสามารถสกัดไอออนซีเรียมได้เล็กน้อย และเมื่อความเข้มข้นสารสกัดเพิ่มขึ้น ค่าเปอร์เซ็นต์การสกัดเพิ่มขึ้นตาม โดยที่ความเข้มข้นของ D2EHPA เท่ากับ 90% พบว่า ค่าเปอร์เซ็นต์การสกัดไอออนซีเรียมมีค่าสูงที่สุดซึ่งเท่ากับ 73.40% แต่ความเข้มข้นของ D2EHPA ที่ 100% จะมีค่าลดลง ดังแสดงในรูปที่ 1

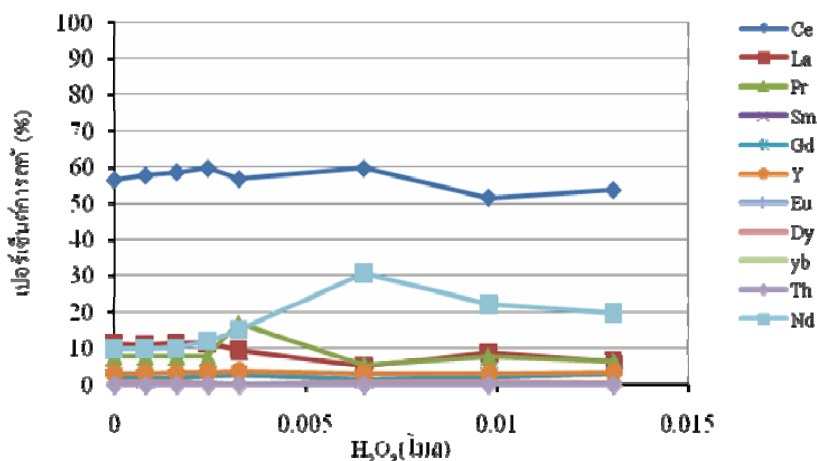


รูปที่ 1 กราฟแสดง
ความสัมพันธ์ระหว่าง
เปอร์เซ็นต์การสกัด
ของธาตุหายากกับ
ความเข้มข้นสารสกัด
D2EHPA กวน ด้วย
ความเร็ว 800 rpm เป็น
เวลา 15 นาที ที่
อุณหภูมิห้อง

3.2 การเติมสารออกซิไดส์

3.2.1 สารออกซิไดส์ H_2O_2

ผลการศึกษาการใช้สารออกซิไดส์ H_2O_2 โดยใช้ 50% H_2O_2 เติมนลงในสารละลายธาตุหายากผสม และนำมาสกัดด้วยสารสกัด 90% D2EHPA กวนผสมด้วยความเร็วรอบ 800 rpm เป็นเวลา 15 นาที ที่อุณหภูมิห้อง เมื่อเติม 50% H_2O_2 ที่ปริมาตร 0.8 1.6 2.4 3.3 6.5 9.8 และ 13.1 mmol พบว่าค่าเปอร์เซ็นต์การสกัดของไอออนซีเรียมเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย และมีค่าใกล้เคียงกับการสกัดที่ไม่ได้เติม H_2O_2 ดังแสดงในกราฟรูปที่ 2 ทั้งนี้เนื่องจากว่า ถึงแม้ว่า H_2O_2 จะเป็นสารออกซิไดส์ที่รุนแรง แต่ไม่สามารถที่จะเปลี่ยน Ce^{3+} ให้เป็น Ce^{4+} ได้ และไม่มีคุณสมบัติ⁴ จะเห็นได้จากผลการวิเคราะห์เพื่อตรวจสอบประจุ Ce^{3+} ที่เปลี่ยนไป ซึ่งจะเห็นได้ว่า ไม่ว่าจะเติม H_2O_2 ลงไปมากเท่าใด ผลของ Ce^{3+} ที่เปลี่ยนไปไม่สูงขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการสกัดที่ไม่เพิ่มขึ้นตามไปด้วย

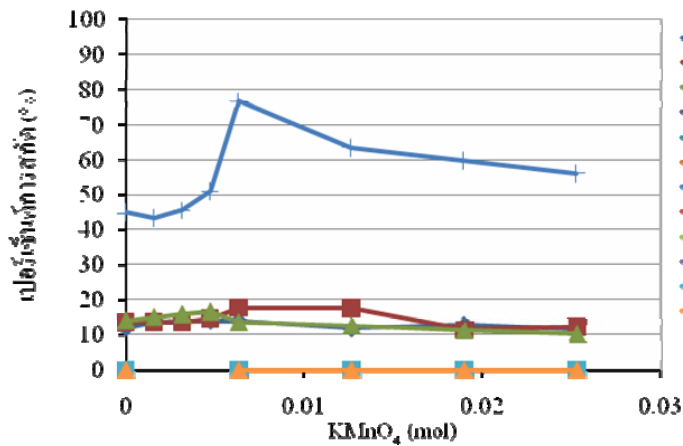


รูปที่ 2 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การสกัดของซีเรียมกับปริมาณสารออกซิไดส์ H_2O_2 ที่สกัดด้วย 90% D2EHPA กวนด้วยความเร็ว 800 rpm เป็นเวลา 15 นาที ที่อุณหภูมิห้อง

3.2.2 สารออกซิไดส์ KMnO_4

ผลการศึกษาการใช้สารออกซิไดส์ KMnO_4 ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 1.6 3.2 4.7 6.3 12.7 19.0 และ 25.3 mmol เติมนลงในสารละลายธาตุหายากผสม และทำการสกัดด้วยสารสกัด 90% D2EHPA กวนผสมด้วยความเร็วรอบ 800 rpm เป็นเวลา 15 นาที ที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้ KMnO_4 ปริมาณ 6.3 mmol ต่อสารละลายธาตุซีเรียมผสม 13 mmol ซึ่งเป็นปริมาณที่เหมาะสม ถ้าหากใช้ปริมาณที่มากกว่านี้จะทำให้สารละลายป้อนตกตะกอน และเมื่อสกัดแล้วนำไปแยกชั้นจะพบว่า บริเวณรอยต่อระหว่างเฟสเกิดตะกอนเป็นเกล็ดสีม่วง ทำให้ไม่สามารถสังเกตเห็นการแยกเฟสออกจากกันที่ชัดเจน จึงส่งผลต่อการแยกสารละลายเพื่อที่จะนำมาทำการสกัด ซึ่งการเติม KMnO_4 พบว่าค่าเปอร์เซ็นต์การสกัดของไอออนซีเรียมมีค่าสูงสุดเท่ากับ 79.42% ซึ่งสูงกว่าเมื่อไม่มีการเติม และจะลดลงเมื่อเติมเพิ่มขึ้น ดังแสดงในกราฟรูปที่ 3 ซึ่งสอดคล้องกับผลการตรวจสอบประจุการเปลี่ยนไปของ Ce^{3+} ไปเป็น Ce^{4+}

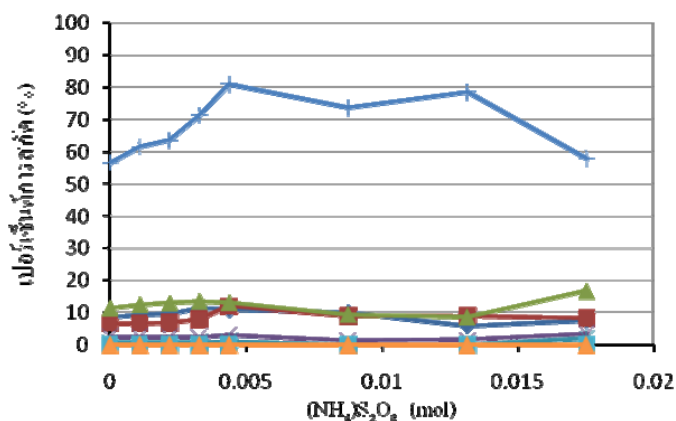
ด้วยการไทเทรต พบว่าเมื่อเติมสารต่างหับหิมมากขึ้น Ce^{4+} จะสูงขึ้นตาม ทำให้เปอร์เซ็นต์การสกัดสูงขึ้นตามไปด้วย แต่ข้อจำกัดคือ ถึงแม้ว่าการเติม $KMnO_4$ ในปริมาณมากจะทำให้ Ce^{4+} สูงขึ้น แต่มีตะกอนเกิดขึ้น จึงทำให้เปอร์เซ็นต์การสกัดไม่สูงตามไปด้วย



รูปที่ 3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การสกัดของไอออนซีเรียมกับปริมาณสารออกซิไดส์ $KMnO_4$ สกัดด้วยสารสกัด 100% D2EHPA กวนด้วยความเร็ว 800 rpm เป็นเวลา 15 นาที ที่อุณหภูมิห้อง

3.2.3 สารออกซิไดส์ $(NH_4)_2SO_4$

ผลการศึกษาสารออกซิไดส์ที่เป็น $(NH_4)_2S_2O_8$ โดยเติมตั้งแต่ความเข้มข้น 1.1 2.2 3.3 4.4 8.8 13.1 17.5 และ 21.9 mmol ลงในสารละลายธาตุหายากผสม และทำการสกัดด้วยสารสกัด 90% D2EHPA กวนผสมด้วยความเร็วรอบ 800 rpm เป็นเวลา 15 นาที ที่อุณหภูมิห้อง พบว่าปริมาณ $(NH_4)_2S_2O_8$ 4.4 mmol สามารถสกัดไอออนซีเรียมออกมาได้สูงที่สุดเท่ากับ 75.41% และมีความบริสุทธิ์สูงถึง 70% และเริ่มคงที่เมื่อปริมาณ $(NH_4)_2S_2O_8$ เพิ่มขึ้น แต่เนื่องจากการเติม $(NH_4)_2S_2O_8$ มากกว่า 4.4 mol ขึ้นไป จะเกิดตะกอนสีขาวขึ้น ซึ่งทำให้ไม่สามารถทำการสกัดไอออนซีเรียมได้ แต่เมื่อพยายามนำมาสกัด พบว่าค่าเปอร์เซ็นต์การสกัดสูงขึ้น ดังแสดงในกราฟรูปที่ 4 การเกิดตะกอนนี้จะส่งผลให้ค่าเปอร์เซ็นต์การสกัดที่ได้มีค่าคลาดเคลื่อนจากความเป็นจริงมากขึ้น



รูปที่ 4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การสกัดของไอออนซีเรียมกับปริมาณสารออกซิไดส์ $(NH_4)_2S_2O_8$ สกัดด้วยสารสกัด 90% D2EHPA กวนด้วยความเร็ว 800 rpm เป็นเวลา 15 นาที ที่อุณหภูมิห้อง

4. สรุป

จากการศึกษาผลของการเติมสารออกซิไดส์ลงในสารละลายป้อนเริ่มต้น ก่อนการสกัด ไอออนซีเรียมออกจากสารละลายธาตุหายากผสมที่เตรียมจากแร่โมนาไซต์ ด้วยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลายโดยใช้สารสกัด D2EHPA พบว่าสารออกซิไดส์ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{O}_8$ ปริมาณ 4.4 mmol เติมลงในสารละลายป้อนปริมาตร 5 ml ที่มีกรดไนตริกอิสระ 0.40 M และสกัดด้วย D2EHPA ที่ความเข้มข้น 90% ในน้ำมันก๊าด จะทำให้สามารถสกัดไอออนซีเรียมได้มากที่สุด ซึ่งเท่ากับ 78%

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ ดร. พัทธน์ พิเชษฐพงษ์ คุณเขวเลข ชัยวัฒน์นุกร และนางสาวกัลยา ช่างเครื่อง ที่ให้คำแนะนำตลอดทำการวิจัย ขอขอบคุณนายรักไทย ชูศรี ที่ช่วยนำตัวอย่างไปวิเคราะห์ และนางสาวสุสติ ช่วยแก้ว ที่ช่วยเหลือการเตรียมเครื่อง ICP-OES ในการวิเคราะห์ ขอขอบคุณภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ที่เอื้อให้สถานที่และเครื่องมืออุปกรณ์ในการทำการทดลอง

6. เอกสารอ้างอิง

1. Greenwood N.N. and Earnshaw A. Chemistry of the Elements .Oxford : Peramon Press, 1989
2. Mellor, J.W. A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. London :Longman Green, 1924.
3. Molycorp., 1995. Cerium : A Guide to its Role in Chemical Technology. Molycorp, Inc.
4. K.A. Gschneidner, J.-C.G. Bunzli and V.K. Pecharsky., 2006 Handbook on the physics and chemistry of rare earths 36, Elsevier B.V, p.28.