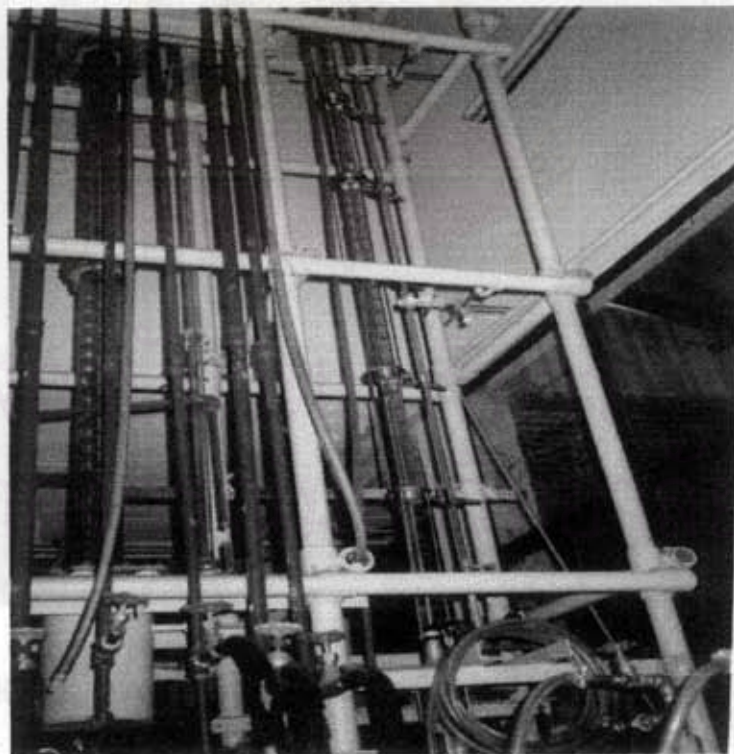


## บทที่ 3

### อุปกรณ์และขั้นตอนการทดลอง

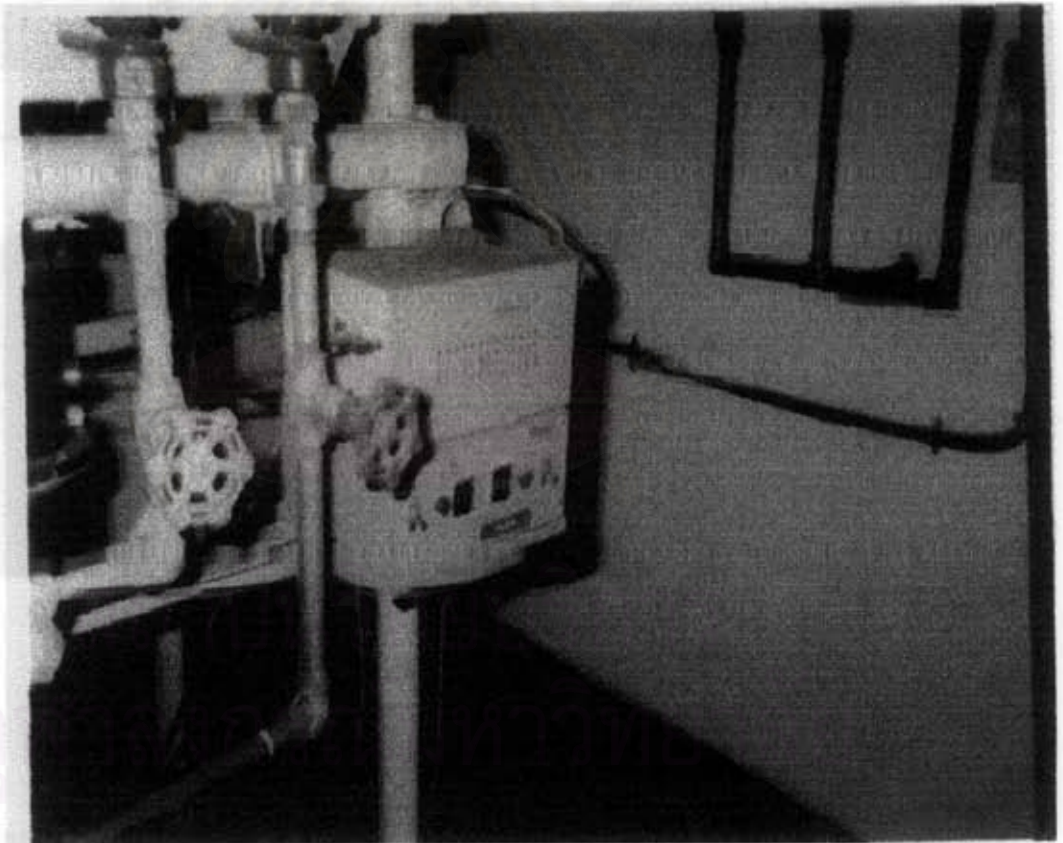
#### 3.1 อุปกรณ์การทดลอง

1. Pulsed perforated – plate Column จำนวน 1 ชุด แสดงดังรูปที่ 3.1 โดยเพลทภายในคอลัมน์ ทำจากเหล็กไร้สนิมเบอร์ 304 ตัวคอลัมน์ ทำจากแก้วสูง 2.8 เมตร ตัวคอลัมน์ มีตำแหน่งสำหรับป้อนสาร และเก็บตัวอย่าง 5 ตำแหน่ง เส้นผ่านศูนย์กลางภายในคอลัมน์เท่ากับ 6.5 ซม. ความหนาของคอลัมน์ 3 มม. ส่วนปลายบนสุดและล่างสุดของคอลัมน์จะใช้ท่อแก้วขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 12 ซม. ยาว 40 ซม. หนา 3 มม. เส้นผ่านศูนย์กลางของเพลท 6.5 ซม. หนา 2 มม. ขนาดรู 3 มม. และพื้นที่ของรูที่เจาะบนเพลท เท่ากับ 30 % ต่อพื้นที่ของเพลท 1 แผ่น (30 % Void/แผ่น) เพลทแต่ละอันห่างกัน (plate spacing) 5 ซม. และในคอลัมน์หนึ่ง ๆ จะมีเพลทรวมทั้งสิ้น 50 แผ่น



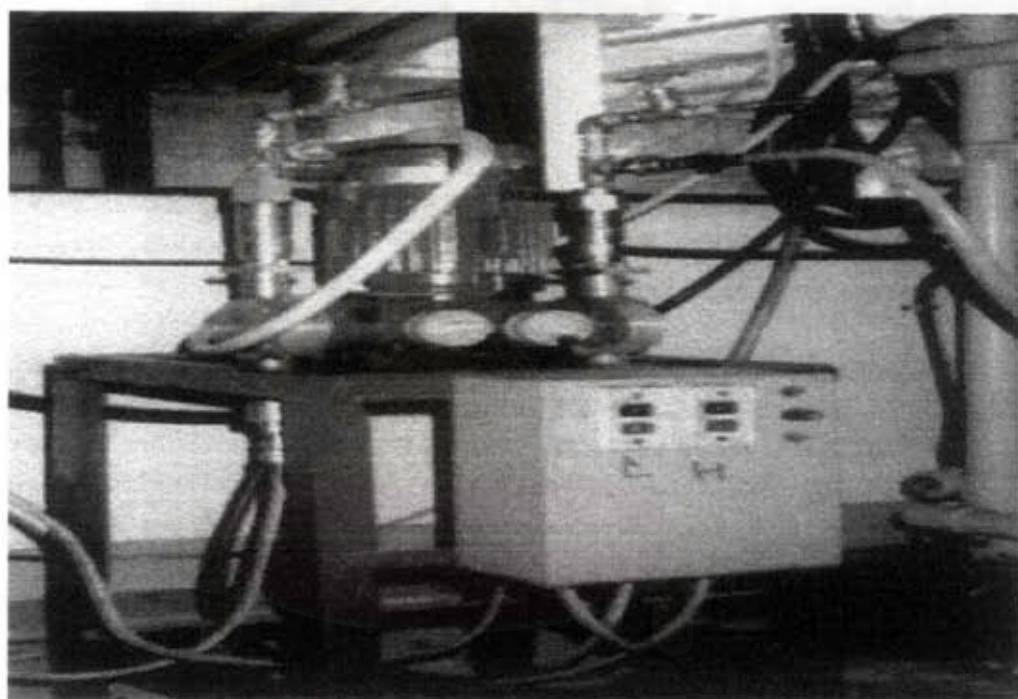
รูปที่ 3.1 เครื่องสกัดแยกแบบพัลส์คอลัมน์ ( Pulsed Perforated - Plate Column )

2. Air compressor เป็นอุปกรณ์สำหรับผลิตลมความดันสูงที่ใช้ในระบบ pulser
3. ระบบ pulser ประกอบด้วย
  - pressure regulator เป็นอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับควบคุมความดันลมที่ใช้สำหรับพัดของเหลวในคอลัมน์
  - Electronic timer แสดงดังรูปที่ 3.2 เป็นอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับตั้งค่า ความถี่และคาบที่ใช้สำหรับทำการพัดของเหลวภายในคอลัมน์
  - Three – way – solenoid valve เป็นอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับ เปิด – ปิด ให้ความดันเข้า – ออกในคอลัมน์ เพื่อพัดของเหลวภายในคอลัมน์ตามสัญญาณไฟฟ้าที่ส่งมาควบคุมจาก Electronic timer เพื่อสร้างพัดภายในคอลัมน์ตามสัญญาณความถี่ที่ได้รับ



รูปที่ 3.2 อุปกรณ์ในการควบคุมความถี่ในการพัด ( Electronic Timer )

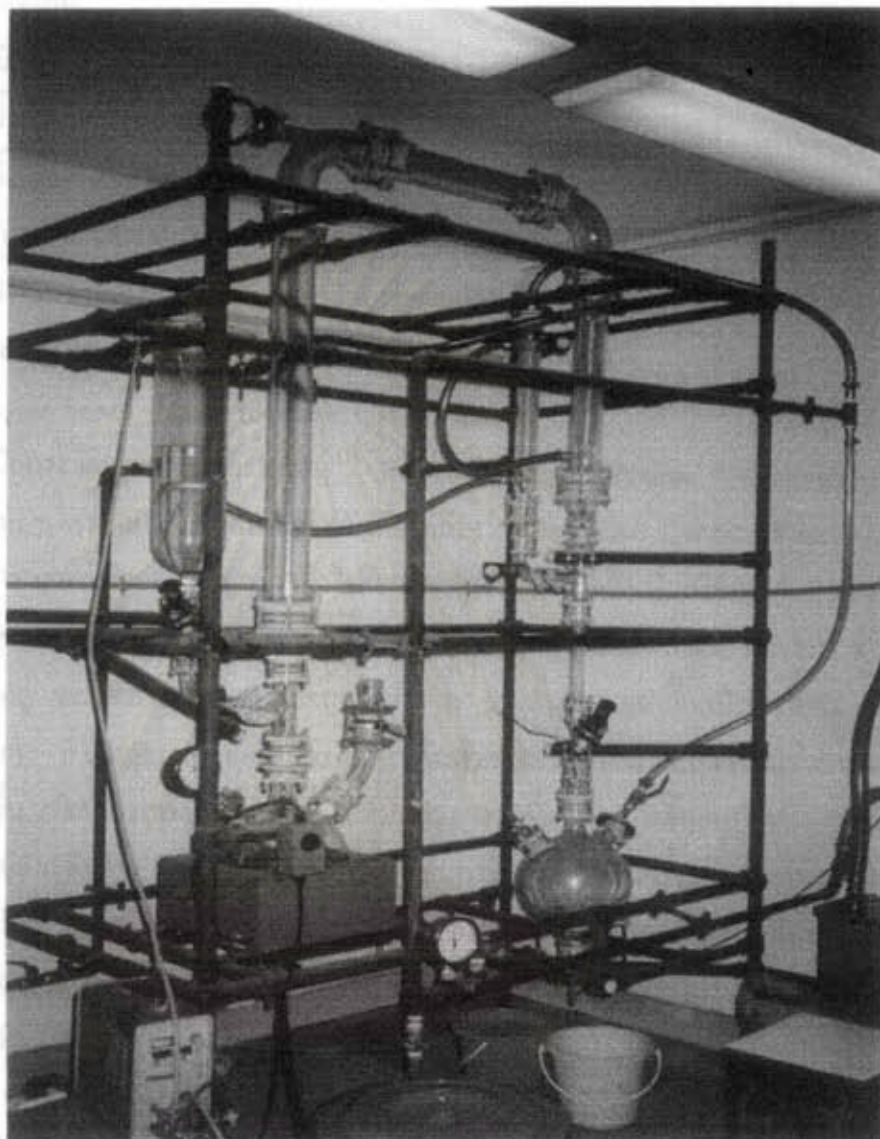
4. Metering pump แสดงดังรูป 3.3 ใช้สำหรับปั๊มส่งของเหลวเข้าสู่คอลัมน์ Metering pump ที่ใช้นี้จะเป็นชนิด 2 หัว (Double head) ซึ่งในการทดลองนี้ใช้ 2 ตัว โดยที่หัวหนึ่งของปั๊มจะใช้สำหรับส่งของเหลวชั้น aqueous phase และอีกหัวหนึ่งของปั๊มจะใช้สำหรับส่งของเหลวชั้น Organic phase การทำงานของ Metering pump จะทำงานได้ 2 ระบบขึ้นอยู่กับความเร็วหรือ stroke ของปั๊ม คือ ระบบความเร็ว stroke ต่ำ (Low speed) ซึ่งจะให้อัตราการไหลของของเหลวขาออกจากปั๊มต่ำ และระบบความเร็ว stroke สูง (High speed) ซึ่งจะให้อัตราการไหลของของเหลวขาออกจากปั๊มสูง การปรับอัตราการไหลของของเหลวของ Metering pump จะทำได้โดยการตั้งค่าเลขที่อยู่หน้า pump head



รูปที่ 3.3 Metering pump

5. ชุดอุปกรณ์สำหรับวัดอัตราการไหลของของเหลว ประกอบด้วย กระบอกตวง ขนาด 1000 ม.ล. และ 2000 ม.ล. พร้อมทั้งนาฬิกาจับเวลา

6. ชุดอุปกรณ์เครื่องระเหย (Evaporator) แสดงดังรูปที่ 3.4 ใช้สำหรับระเหยสารละลาย ที่ความดันต่ำกว่าความดันบรรยากาศเพื่อให้มีความเข้มข้นที่สูงขึ้น ในช่วงเวลาที่สั้นกว่าการระเหยที่ความดันบรรยากาศ ซึ่งในระบบต้องอาศัย pump vacuum เพื่อลดความดันของระบบ



รูปที่ 3.4 เครื่องระเหยที่ความดันต่ำ ( Evaporator )

7. ชุดอุปกรณ์ห้องปฏิบัติการเคมีทั่วไป สำหรับตรวจสอบและวิเคราะห์ % TBP น้ำมันก๊าด และ วัด Normality ของ กรดไนตริก ( $\text{HNO}_3$ )
8. เครื่อง pH meter เป็นอุปกรณ์สำหรับวัดค่าความเป็นกรด - ด่าง ในขณะที่มีการตกตะกอน แร่เอิร์ทไนเตรท

9. เครื่องกรองแบบถัง (filter tank) แสดงรูปที่ 3.5 เป็นอุปกรณ์สำหรับกรองตะกอนสำหรับการเตรียม feed ในการทดลอง

10. สารเคมี

10.1 น้ำมันก๊าด (Commercial grade)

10.2 น้ำ deionized

10.3 Tributyl phosphast (TBP , Commercial grade)

10.4 Nitric acid ( $\text{HNO}_3$  , Commercial grade 36%)

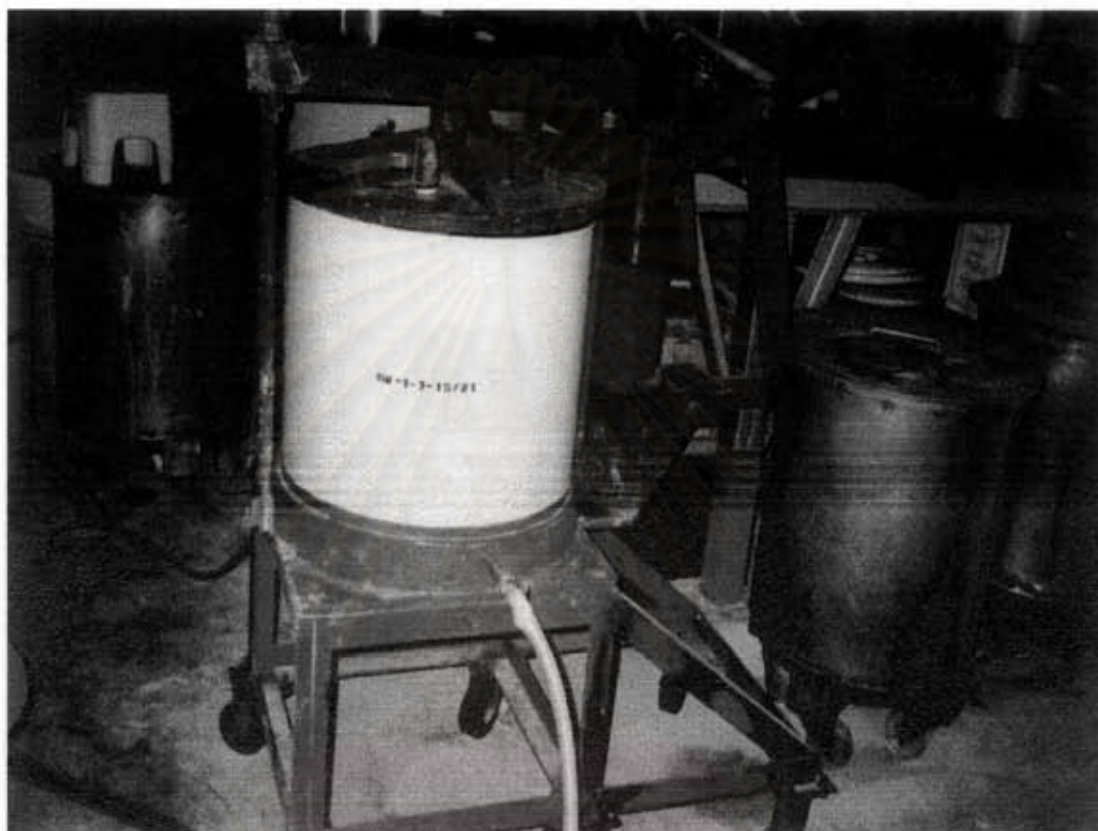
10.5 Sodium hydroxide (NaOH , Commercial grade 50%)

10.6 Brom kersol purpur Indicator (pH 5.2-6.8)

11. เครื่องมือการวิเคราะห์แร่เอิร์ทแบบ<sup>(10)</sup> Inductive Coupled Plasma Spectrometry (ICP)

แสดงดังรูปที่ 3.6 สเปกโตรมิเตอร์แบบอินดักทีฟคัปเปิลพลาสมา (Inductive Coupled Plasma Spectrometry) มีการทำงาน โดยสารละลายตัวอย่างจะถูกปั๊มเข้าไปฉีดเป็นฝอยในส่วนที่เป็นนิวบิลไลเซอร์ (Nebulizer) แล้วจึงถูกส่งไปยังเปลวพลาสมาของก๊าซอาร์กอน ส่วนนี้เรียกว่า ไอซีพีทอร์ช (ICP-Torch) ซึ่งถูกสปาร์ก (Spark) ด้วยคลื่นวิทยุ จะเกิดการระเหยน้ำและกลายเป็นไอ จากนั้นจะถูกเปลี่ยนเป็นอะตอม และในที่สุดจะถูกเปลี่ยนเป็นไอออน ทั้งอะตอมและไอออน จะถูกกระตุ้นด้วยเปลวพลาสมา (อุณหภูมิประมาณ  $6000^\circ\text{C}$ ) ให้มีพลังงานให้สูงขึ้น (อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นจนระดับพลังงานสูงขึ้นไปอยู่ในชั้นเอกไซต์ (excited state) จนกระทั่งเมื่ออะตอมและไอออน เหล่านี้กลับเข้ามาอยู่ในชั้นกาวด์ (ground state) เช่นเดิม จะมีการคายพลังงานออกมา ซึ่งมีลักษณะเป็น characteristic radiation แสดงในรูปของความยาวคลื่น ความเข้มข้นของแสงจะเปลี่ยนเป็นสัญญาณไฟฟ้าและผ่านเข้าเครื่องขยายสัญญาณ (PMT) แล้วจึงผ่านหน่วยประมวลผลทางอิเล็กทรอนิกส์ต่อไป

ซึ่งเทคนิคการวิเคราะห์แบบนี้สามารถวัดค่าความเข้มข้นของแร่เอิร์ทที่ทำการสกัดได้ ซึ่งเทคนิคนี้ให้ค่าที่รวดเร็วและมีความแม่นยำสูง



รูปที่ 3.5 เครื่องกรองแบบถัง ( Filter Tank )

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.6 เครื่อง Inductive Coupled Plasma Spectrometry ( ICP )

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## 3.2 ขั้นตอนการทดลอง

### 3.2.1 ขั้นตอนการเตรียม แร่เอิร์ทไนเตรด เพื่อใช้ในการสกัดแยก

1 นำวัตถุดิบ ซึ่งเป็นแร่เอิร์ทไฮดรอกไซด์ ดังรูปที่ 3.7 จะต้องมาทำการวิเคราะห์หาองค์ประกอบ ซึ่งธาตุที่จำเป็นต้องทำการสกัดแยกออกไปก่อน จากวัตถุดิบคือยูเรเนียม (U), ทอเรียม (Th) ซึ่งเป็นสารรังสี ซึ่งจากวัตถุดิบที่นำมาใช้จะมีธาตุ 2 ตัวนี้จำนวนน้อยมาก จึงไม่จำเป็นต้องมีกระบวนการสกัดแยกเอา ยูเรเนียมและทอเรียมออก (โดยปกติยูเรเนียม และทอเรียมต้องมีจำนวนน้อยกว่า 300 ppm) แต่ธาตุที่เป็น ปัญหาในการสกัดแยกแร่เอิร์ทออกเป็นกลุ่ม คือ ซีเรียม (Ce) และมีปริมาณสูงในวัตถุดิบ จึงจำเป็นต้อง กำจัดธาตุซีเรียม โดยกระบวนการตกตะกอน



รูปที่ 3.7 ตัวอย่างของแร่เอิร์ทไนเตรดที่ยังไม่ได้ทำการสกัดแยก ยูเรเนียม , ทอเรียม และ ซีเรียม



2. ถ้างวดดูดซับ (แรร์เอิร์ทไฮดรอกไซด์) ด้วยน้ำที่กำจัดอิมอนแล้ว (Demineralized water) และ กวนประมาณ 2 ชั่วโมง แล้วตั้งทิ้งไว้เพื่อให้เกิดการเซตตัวแยกชั้น แล้วแยกส่วนน้ำทิ้งไป จึงเติมน้ำที่กำจัด อิมอนเข้าใหม่ ทำเช่นนี้ประมาณ 3-4 ครั้ง แล้วจึงนำไปแยกน้ำด้วยถังกรอง (Filter tank)

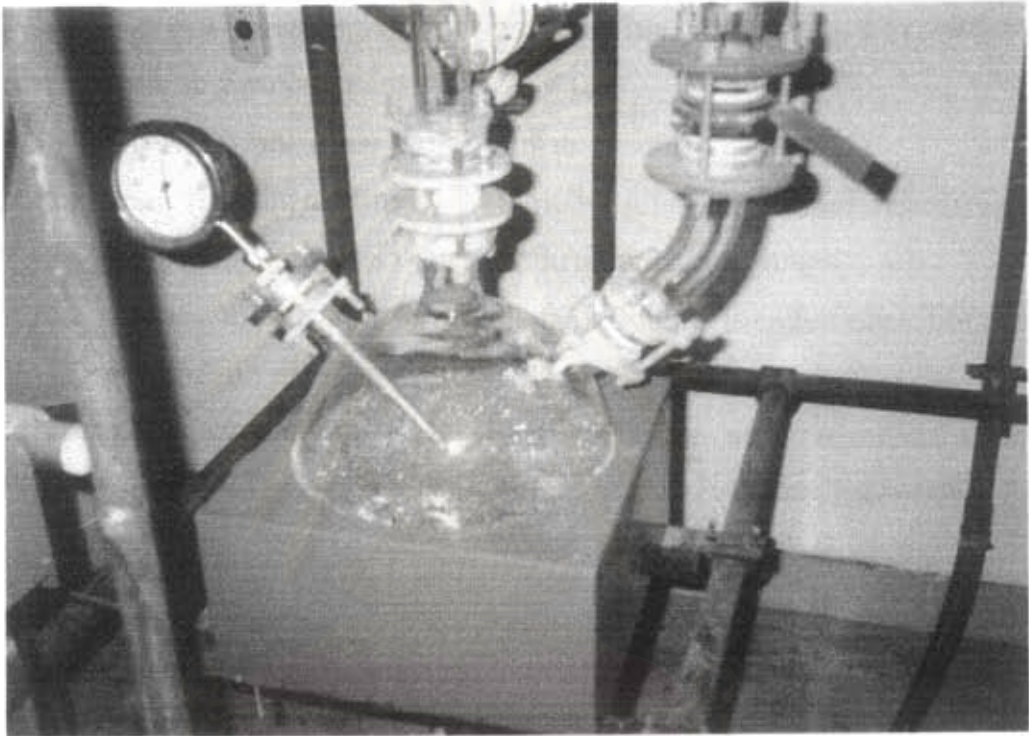
3. กระบวนการซีเรียม (Ce) เริ่มจากนำสารที่กรองน้ำออกจากข้อ 2 ใส่อ่างกวน แล้วเติมน้ำที่ กำจัดอิมอนลงไปเล็กน้อยเพื่อให้สามารถกวนได้แล้วค่อยๆ เติมน้ำ 68% กรดไนตริก ( $\text{HNO}_3$ ) ครึ่งละ 300 มิลลิลิตร วัดค่า pH ให้อยู่ในช่วง 4-4.5 จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปกรองด้วยถังกรอง (Filter tank) เติงที่ ได้จะเป็นซีเรียม (Ce) ส่วนสารละลายที่ได้ (Filtrated) นำมาดกซีเรียม (Ce) ซ้ำอีกครั้งหนึ่งด้วย 20% โซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NaOH}$ ) ที่ pH ประมาณ 4.5 พร้อมให้ความร้อนที่  $50 - 60^\circ\text{C}$  และเติมไฮโดรเจน เปอรออกไซด์ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) เพื่อให้รักษาค่า pH ประมาณ 4.5

4. นำสารละลายที่ได้จากข้อ 3 ไปกรองด้วยถังกรอง (Filter tank) ส่วนของสารละลายจึงนำไป ทำปฏิกิริยากับกรดไนตริก ( $\text{HNO}_3$ ) เพื่อเปลี่ยนให้เป็นแรร์เอิร์ทไนเตรดคั่งรูปที่ 3.8 ใช้เป็นวัตถุดิบในการ ตกตะกอนแรร์เอิร์ทด้วยอุปกรณ์ฟลตคอตัมน์ต่อไป



รูปที่ 3.8 ตัวอย่างสารละลายแรร์เอิร์ทไนเตรดคั่งรูปที่ใช้เป็น FEED ในการตก

5. ก่อนที่จะนำสารละลายที่ได้ จากข้อ 4 ไปใช้จะต้องปรับค่าความเข้มข้นของสารละลายให้ได้ ที่ความเข้มข้น 450 กรัม/ลิตร ก่อนโดยการนำสารละลายที่ได้จากข้อ 4 ไประเหยด้วยเครื่องระเหย ดังรูป ที่ 3.9 แล้วเช็คค่าความเข้มข้นด้วยการชั่งน้ำหนักและปริมาตรสารละลาย เปรียบเทียบกับค่าความหนาแน่นที่ ต้องการ



รูปที่ 3.9 เครื่องระเหย ( Evaporator ) ขณะทำการระเหยแรรี่เอิร์ทในเครด

### 3.2.2 ขั้นตอนการเตรียมตัวสกัด (Extractant) คือ 50% TBP ในน้ำมันก๊าด

โดยการเตรียมปริมาตรของ TBP (TRI BUTYL PHOSPHATE) จำนวน 200 ลิตร ใส่เข้าในถังผสมที่มีน้ำมันก๊าดในจำนวนปริมาตร 200 ลิตร กวนในผสมเป็นเนื้อเดียวกัน

### 3.2.3 ขั้นตอนเตรียมความพร้อมของอุปกรณ์ในการสกัดแยกแร่เอิร์ทด้วยอุปกรณ์พัลส์คอลลัมน์

1. ทำการเปรียบเทียบอัตราการไหลที่ต้องการจาก metering pump โดยการวัดอัตราการไหลของสารที่ได้จากการปรับค่าที่ metering pump ที่ค่าต่าง ๆ เช่น ที่ค่า 10,20,30,40,50 แล้วดูว่าที่ปรับค่าต่างๆ นั้นได้อัตราการไหลเท่าใด แล้วทำมาพลอตกราฟ ระหว่างค่าที่ปรับกับค่าอัตราการไหลที่ได้ ซึ่งจากการใช้งานต้องการอัตราการไหลของ 50% TPB ที่ 25 ลิตร/ชั่วโมง ต้องปรับ pump ที่ 25 และอัตราการไหลของแร่เอิร์ทไนเตรตที่ 10 ลิตร/ชั่วโมง ต้องปรับ pump ที่ 14
2. ทำการตรวจเช็คระบบ pulser ซึ่งประกอบด้วย
  - 2.1 Timer เป็นอุปกรณ์ สำหรับปรับค่าความถี่ของลมเข้าออกที่ป้อนเข้าในคอลัมน์ตลอดการทดลองนี้จะปรับค่า ลมเข้า – ออก ที่ 2 วินาทีต่อลมเข้าและลมออก 1 ครั้ง
  - 2.2 Regulator เป็นอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับปรับความดันลมเข้าในคอลัมน์ เพื่อทำให้เกิดการพัลส์ ที่ความดัน -0.5 บาร์
3. ทำการป้อนน้ำเข้าในคอลัมน์ให้ได้ระดับความสูงประมาณ 90% ของคอลัมน์ หลังจากนั้นจึงป้อน 50% TBP แยกชั้นกันเรียกว่า เกิด interphase กัน ดังนั้นคอลัมน์ก็จะอยู่ในสภาพพร้อมที่จะทำการสกัดแยก

### 3.2.4 ขั้นตอนการศึกษาผลการสกัดแยกแร่เอิร์ท

#### 3.2.4.1 กรณีที่ไม่มีการป้อนสารเวียนรอบ

1. ทำการป้อนสารละลายแร่เอิร์ทไนเตรต ( $\text{Re}(\text{NO}_3)_3$ ) ด้วยอัตราการไหล 10 ลิตร/ช.ม. โดย - การปรับค่าที่ metering pump ที่ค่า 14 พร้อมกับทำการ 50% TBP อัตราการไหล 25 ลิตร/ช.ม โดยการปรับค่าที่ metering pump ที่ค่า 25
2. เปิดระบบ pulser ซึ่งประกอบด้วย
  - 2.2 เปิด timer ที่ความถี่เปิด – ปิดลม 2 วินาที/ ครั้ง
  - 2.3 เปิด regulator ปรับความดันเข้าที่ 0.5 บาร์
 ระบบการสกัดแยกก็จะเริ่มขึ้น โดยขณะทำการสกัดแยกตำแหน่ง interphase จะต้องคงที่
3. ทำการเก็บตัวอย่างที่ตำแหน่ง  $F_0, F_1, F_2, F_3, F_4, F_5, F_6$  เมื่อระบบเข้าสู่สภาวะคงที่ (Steady state) โดยนำตัวอย่างไปวิเคราะห์ค่า
  - total rare earths ในสารละลาย และ 50% TBP
  - ค่า composition ของธาตุ La, Pr, Nd, Y, heavy - RE (heavy - RE ได้จากการรวมค่าของ Gd, Sm, Dy)

#### 4. บันทึกผลการวิเคราะห์ที่ได้ทั้งหมด

##### 3.2.4.2 ขั้นตอนการศึกษาผลการสกัดแยกแร่เอิร์ท กรณีที่มีการป้อนสารเวียนรอบ โดย เปลี่ยน ค่าความเข้มข้นที่ค่าต่างๆ

1. นำ Refined ที่ได้จากขั้นตอนการสกัดแร่เอิร์ทโดยไม่มีการป้อนสารเวียนรอบมาทำการระเหยด้วยเครื่องระเหย (Evaporator) ที่ความดัน 0.5 บาร์ เพื่อให้ได้ค่าความเข้มข้นของ Total rare earths ที่ได้เป็น 320,345,370,395 และ 420 gm/it

2. ดำเนินขั้นตอนสกัดเหมือนขั้นตอนการสกัดแยกแร่เอิร์ทในหัวข้อ 4 แต่มีการป้อนสารเวียนรอบที่ตำแหน่ง  $F_1$  ที่ความเข้มข้นต่างๆ ของ total rare earths ที่ได้จากข้อ 1 ด้วยอัตราการไหล 5 ลิตร/ช.ม.

3. ทำการเก็บตัวอย่างที่ตำแหน่ง  $F_6$  เมื่อระบบเข้าสู่สภาวะคงที่ (Steady state) โดยนำตัวอย่างไปวิเคราะห์หาค่า

- Total rare earths ในสารละลาย
- ค่า Composition ของธาตุ La, Pr, Nd, Y, heavy-RE (heavy-RE ได้จากการรวมค่าของ Gd, Sm, Dy)

4. ทำการทดลองซ้ำตาม ข้อ 2 แต่เปลี่ยนตำแหน่งป้อนสารเป็นที่ตำแหน่ง  $F_2, F_3, F_4, F_5$  ตามลำดับแล้วจึงการเก็บตัวอย่างวิเคราะห์ค่าต่างๆ เหมือนข้อ 3

5. บันทึกผลการวิเคราะห์ที่ได้ทั้งหมด

##### 3.2.4.3 ขั้นตอนการศึกษาผลการสกัดแยกแร่เอิร์ทโดยที่มีการป้อนสารเวียนรอบ โดยเปลี่ยนตำแหน่งที่ป้อนสารเวียนรอบ

1. นำ Refined ที่ได้จากขั้นตอนการสกัดแร่เอิร์ทโดยไม่มีการป้อนสารเวียนรอบมาทำการระเหยด้วยเครื่องระเหย (Evaporator) ที่ความดัน -0.5 บาร์ เพื่อให้ได้ค่าความเข้มข้นของ total rare earths ที่ได้เป็น 320, 345, 370, 395 และ 420 gm/it.

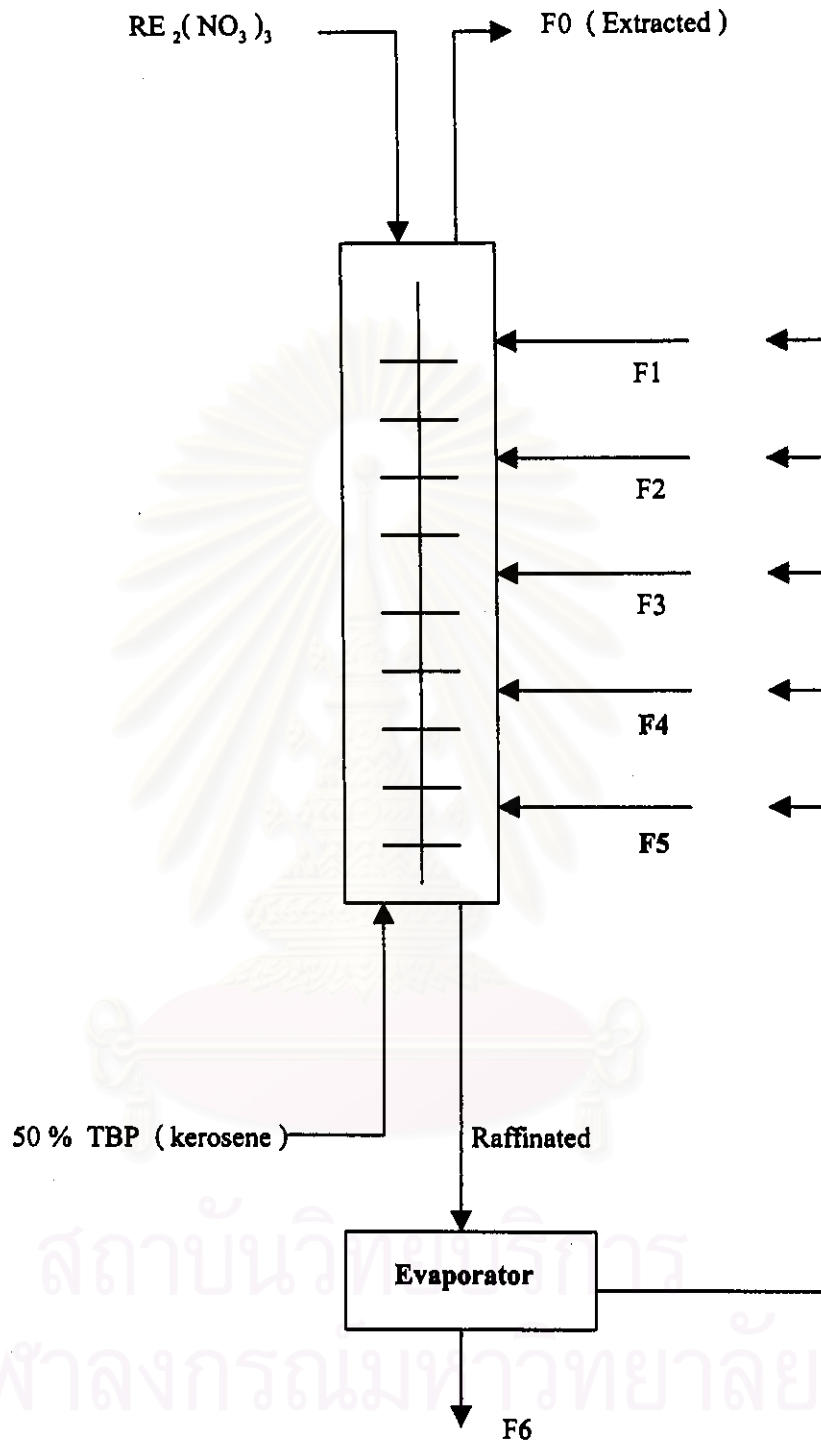
2. ดำเนินขั้นตอนการสกัดเหมือนขั้นตอนการสกัดแยกแร่เอิร์ท ในหัวข้อ 4 แต่มีการป้อนสารเวียนรอบที่ความเข้มข้นของ total rare earths 320 gm/it. ที่ตำแหน่ง ด้วยอัตราการไหล 5 ลิตร/ช.ม.

3. ทำการเก็บตัวอย่างที่ตำแหน่ง  $F_6$  เมื่อระบบเข้าสู่สภาวะคงที่ (Steady state) โดยนำตัวอย่างไปวิเคราะห์หาค่า

- total rare earths ในสารละลาย
  - ค่า Composition ของธาตุ La, Pr, Nd, Y, heavy - RE (heavy -RE ได้จากการรวมค่าของ bd, Sm, Dy)
4. ทำการทดลองซ้ำตามข้อ 2 แต่เปลี่ยนค่าความเข้มข้นของ total rare earths คือ 345, 370, 395 และ 420 ตามลำดับแล้วจึงเก็บตัวอย่างวิเคราะห์หาค่าต่างๆ เหมือนข้อ 3
  5. บันทึกผลการวิเคราะห์ที่ได้ทั้งหมด

### 3.2.5 ขั้นตอนการวิเคราะห์แร่เอิร์ทด้วยเทคนิค ICP

1. เตรียมสารละลายมาตรฐานของซีเรียม (Ce), ดิสโพรเซียม (Dy), ยูโรเปียม (Eu), แกดโดลิเนียม (Gd), แลนทานัม (La), นีโอติเมียม (Nd), พรานซีโอติเมียม (Pr), ซาแมเรียม (Sm), อิตเทรียม (Y) และอิตเทอร์เบียม (Yb) ความเข้มข้นธาตุละ 5, 10 และ 20 ppm  
ตัวอย่างการเตรียมสารละลายมาตรฐาน Ce  
ซึ่ง  $(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  0.1 g. เติม conc.  $\text{HNO}_3$  2-3 ml. นำไปอุ่นบน hot plate จนกลายเป็นสารละลายทิ้งไว้ให้เย็น จะได้ Ce ที่มีความเข้มข้นประมาณ 1000 ppm dilute ให้มีความเข้มข้น 5, 10, และ 20 ppm โดยใช้ 5%  $\text{HNO}_3$
2. การเตรียมสารละลายตัวอย่าง
  - ถ้าสารตัวอย่างเป็นของแข็ง ซึ่งสารตัวอย่างประมาณ 0.1 g. ละลายด้วย conc.  $\text{HNO}_3$  2-3 ml. ถ้าไม่ละลายนำไปอุ่นบน hot plate ทิ้งให้เย็น นำมาปรับปริมาตรเป็น 100 ml. โดยใช้ 5%  $\text{HNO}_3$
  - ถ้าสารตัวอย่างเป็นของเหลว นำเข้าเครื่องได้เลย
3. นำสารละลายมาตรฐานมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ICP โดยใช้ความยาวคลื่นดังนี้ Ce 418.66 nm, La 389.852 nm., Eu 381.967 nm., Y 371.029 nm., Sm 359.26 nm., Dy 353.17 nm., Gd 342.247 nm., Yb 328.937 nm., Nd 430.358 nm., Pr 422.533 nm. และใช้ blank เป็น 5%  $\text{HNO}_3$  ทำ calibration curve ของแร่เอิร์ทแต่ละชนิดในช่วงความเข้มข้น 5-20 ppm  
นำสารตัวอย่างมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ICP ถ้าหากสารตัวอย่างมีความเข้มข้นมากให้ dilute ด้วย 5%  $\text{HNO}_3$
4. ค่าความเข้มข้นจากเครื่องจะออกมาเป็นหน่วย ppm



รูปที่ 3.10 แสดงขั้นตอนการทดลอง