



TH9800078

603

E-7

การศึกษาการสกัดแยกแร่เอิร์ทโดยวิธีสกัดแบบ Cross-Current

และวิธีสกัดแบบ Counter-Current with Reflux

โดยใช้ 50% ไตรบิวทิลฟอสเฟตในน้ำมันก๊าดเป็นตัวสกัด

พิพัฒน์ พิษขจรพงษ์ และ นิตยา สุภฤทธิ

กองเคมี สำนักงานพลังงานปรมาณูเพื่อสันติ โทรศัพท์ 579-5230 โทรสาร 561-4081

บทคัดย่อ

ได้ศึกษาการใช้วิธีสกัดด้วยของเหลวในการสกัดแยกแร่เอิร์ทผสมจากกระบวนการแปรสภาพแร่โมนาไซต์ โดยใช้การเขย่าในกรวยแยกจำลองด้วยวิธีการสกัดแบบ Cross-current และวิธีการสกัดแบบ Counter-current with reflux การใช้ 50% ไตรบิวทิลฟอสเฟตเป็นตัวสกัดแยกแร่เอิร์ท ซึ่งอยู่ในรูปสารละลายแร่เอิร์ทในเตรท พบว่าวิธีการสกัดแบบหลังสามารถสกัดแร่เอิร์ทได้ดีกว่าวิธีการสกัดแบบแรก

Study of Rare Earths Separation by Cross-Current Extraction and Counter-Current with Reflux Extraction Using 50% Tributyl-Phosphate in Kerosene as the Solvent

Pipat Pichatpong and Nitaya Suparit

Chemistry Division, Office of Atomic Energy for Peace, Tel. 579-5230, Fax 561-4081

ABSTRACT

The study of rare earths separation by solvent extraction, which is a part of monazite breakdown process, has been done by shaking in separatory funnel to initiate the cross-current and the counter-current with reflux technique. Rare earths in the aqueous nitrate solution were extracted by 50% tributyl phosphate (TBP) in kerosene. The results show the preferable separation of the latter to the former technique.

1. บทนำ

โมนาไซต์ นอกจากจะมีธาตุทอเรียมและยูเรเนียมเป็นองค์ประกอบย่อยอยู่ ยังมีธาตุในกลุ่มแรเอิร์ทเป็นองค์ประกอบที่สำคัญอยู่ด้วย เช่น ซีเรียม แลนทานัม นีโอดีเมียม และ เพอร์ซิโอดีเมียม Table 1.1 จะแสดงปริมาณความเข้มข้นของธาตุต่าง ๆ ที่เป็นองค์ประกอบของแร่โมนาไซต์ภายในประเทศ⁽¹⁾

ในกระบวนการแปรสภาพแร่โมนาไซต์ เมื่อทำการย่อยสลายแยกเอาทอเรียม ยูเรเนียม และ ซีเรียม โดยวิธีควบคุมการตกตะกอนออกมาแล้ว ส่วนที่เหลือเป็นแรเอิร์ทผสม ซึ่งธาตุแต่ละตัวยังมีคุณค่าความสำคัญ สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมต่าง ๆ ได้ แต่เนื่องจากธาตุแรเอิร์ทเหล่านี้มีโครงสร้างของอะตอมที่คล้ายคลึงกัน ทำให้มีคุณสมบัติทางเคมีคล้ายคลึงกันด้วย จึงเป็นการยากที่จะแยกธาตุแรเอิร์ทแต่ละตัวออกมาให้มีความบริสุทธิ์สูง จึงได้มีการนำเทคนิควิธีการสกัดด้วยของเหลว (solvent extraction) มาใช้ในการสกัดแยกแรเอิร์ทเฉพาะตัวให้มีความบริสุทธิ์

โดยปกติการสกัดด้วยของเหลวจะเป็นการสกัดแบบหลายขั้นตอน (multistage extraction) ซึ่งสามารถแบ่งการทำงานตามลักษณะของการไหลได้อีกหลายแบบคือ co-current, cross-current และ counter-current ดังแสดงใน Figure 1.1 การทำงานตามขั้นตอนแบบ co-current นั้น ของเหลวที่ถูกนำมาสกัด (feed) และของเหลวที่ใช้เป็นตัวสกัด (solvent) จะไหลไปทางเดียวกัน เป็นการเพิ่มเวลาในการสกัด ((residence time) แต่ไม่ได้เพิ่มปริมาณการแยกสกัดเกินไปกว่าการแยกสกัดเพียงขั้นตอนเดียว (single stage) การสกัดแบบ cross-current นั้น ตัวสกัดใหม่ (fresh) จะถูกเติมเข้าไปเพื่อสกัดในแต่ละขั้นตอน แล้วไหลแยกออกไป ทำให้สามารถสกัดแยกสารออกได้ปริมาณมากกว่าการสกัดแบบขั้นตอนเดียว ส่วนแบบ counter-current ตัวสกัดจะไหลสวนทางกับของเหลวที่ถูกนำมาสกัด ทำให้สามารถสกัดแยกสารออกมาได้ปริมาณมากและมีความเข้มข้นสูง โดยทั่วไปจะใช้วิธีการสกัดแบบนี้มาใช้ในการสกัดสารให้มีความบริสุทธิ์สูง แต่ในบางครั้งสารละลายที่นำมาสกัดจะมีองค์ประกอบของสารที่ต้องการสกัดแยกมากกว่าสองชนิดขึ้นไปหรือบางชนิดมีคุณสมบัติคล้ายคลึงกันมาก และไม่สามารถหาตัวสกัดที่มีประสิทธิภาพสูงในการสกัดแยกได้ หรืออาจทำได้แต่ต้องใช้ขั้นตอนการสกัดจำนวนมากมาย เทคนิคการ reflux จึงถูกนำมาใช้เพื่อแก้ไขปัญหาล่าช้าควบคู่กับการสกัดให้ของเหลวที่ไหลออกมาจากการสกัดแบบ counter-current ทั้งตอนต้นและตอนท้ายหรือตอนใดตอนหนึ่ง หลังจากถูกเปลี่ยนสถานะและความเข้มข้นให้ใกล้เคียงกับของเหลวที่ถูกนำมาสกัดเริ่มแรกแล้ว การ reflux จะกลับเข้ามาในขั้นตอนสกัดตอนต้น ๆ หรือตอนท้าย ๆ ของระบบสกัด

ใหม่ และย้ายของเหลวที่ถูกนำมาสกัดเริ่มแรกเข้าไปตอนกลาง ๆ ของระบบการสกัดแทน ดังแสดงใน Figure 1.2

ในการศึกษานี้ จะทำการทดลองสกัดแยกแเรเอิร์ทจากกระบวนการแปรสภาพแร่โมนาไซต์ ด้วยวิธีสกัดแบบ cross-current เปรียบเทียบกับวิธีสกัดแบบ counter-current with reflux โดยการเขย่าด้วยกรวยแยกในห้องทดลอง เพื่อจำลองการสกัดทั้งสองแบบ เป็นการศึกษาขั้นต้นก่อนการนำไปสกัดจริงโดยใช้เครื่องมือสกัดอื่น ๆ เช่น หอสกัด (extraction column) และการทดลองนี้ได้ใช้ 50% ไตรบิวทิลฟอสเฟต (TBP) ในน้ำมันก๊าดเป็นตัวสกัดโดยตลอด

2. วัสดุอุปกรณ์และวิธีการ

2.1 สารละลายที่ใช้ในการทดลอง

แเรเอิร์ทที่นำมาทดลองสกัดแยกนี้ ได้จากกระบวนการแปรสภาพแร่โมนาไซต์ ภายหลังจากขั้นตอนการแยกเอาทอเรียม ยูเรเนียม และซีเรียมออกไปแล้ว โดยจะเหลือเป็นแเรเอิร์ทผสมในรูปตะกอนไฮดรอกไซด์ (hydroxide cake) นำมาละลายให้อยู่ในรูปของสารละลายแเรเอิร์ทในเตรทโดยใช้กรดไนตริกปริมาณพอดี เพื่อให้มีปริมาณกรดอิสระต่ำ (low free acid) แล้กรองสารละลายให้ใส จากนั้นนำมาระเหยให้ได้ความเข้มข้นของแเรเอิร์ทผสมทั้งหมดวัดในรูปออกไซด์ประมาณ 500 กรัมต่อลิตร สารละลายแเรเอิร์ทในเตรทนี้บางครั้งจะเรียกเป็น aqueous phase หรือชั้นน้ำ ส่วน 50% ไตรบิวทิลฟอสเฟตในน้ำมันก๊าดที่ใช้เป็นตัวสกัดในการทดลองนี้ บางครั้งจะเรียกเป็น organic phase หรือชั้นน้ำมัน เตรียมได้จากการผสมสารละลายไตรบิวทิลฟอสเฟตและน้ำมันก๊าดในปริมาณที่เท่าๆกัน แล้วเขย่าล้างด้วยน้ำก่อนนำไปใช้ในการสกัด

2.2 วิธีการสกัด

ในการทดลองสกัดแยกแเรเอิร์ทโดยการเขย่าในกรวยแยก ได้ใช้กรวยแยกขนาด 1 ลิตร สำหรับการเขย่าสารละลายในแต่ละครั้งประมาณ 200-400 มิลลิลิตร เวลาที่ใช้ในการเขย่าประมาณ 10 นาที โดยใช้เครื่อง (shaker) การแยกชั้นจะใช้เวลาประมาณ 2-3 นาที ชั้นน้ำเมื่อแยกออกมาแล้วสามารถนำไปวิเคราะห์แเรเอิร์ทต่าง ๆ ได้เลย แต่ชั้นน้ำมันหลังจากการเขย่าสกัดแยกแเรเอิร์ทออกมาแล้วจะนำมาเขย่ากับน้ำกลั่นในปริมาณที่เท่ากันอีก 3 ครั้ง เพื่อล้างเอาแเรเอิร์ทให้กลับออกมาอยู่ในชั้นน้ำจนหมด แล้วนำชั้นน้ำนี้ไปวิเคราะห์แเรเอิร์ทต่อไป

2.2.1 วิธีการสกัดแบบ cross-current

ได้ทำการทดลองเขย่าสกัดแยกแเรเอิร์ทจำนวน 5 ครั้ง ตามขั้นตอนการสกัดดังแสดงใน Figure 2.1 โดยในการสกัดแต่ละครั้งจะใช้ 50% ไตรบิวทิลฟอสเฟตในน้ำมันก๊าดใหม่ (fresh) ส่วนสารละลายแเรเอิร์ทในเตรทจะถูกสกัดซ้ำ 5 ครั้ง ในการสกัดแต่ละครั้งจะใช้อัตราส่วนโดยปริมาตรของชั้นน้ำและชั้นน้ำมันที่เท่ากัน คือ 1:1 แล้วมีการเก็บตัวอย่างเพื่อนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบของแเรเอิร์ทในแต่ละขั้นตอน และหาความเข้มข้นของแเรเอิร์ทผสมทั้งหมดที่เปลี่ยนไปในชั้นน้ำด้วย

2.2.2 วิธีการสกัดแบบ counter-current with reflux

โดยปกติวิธีการสกัดแบบ counter-current with reflux นี้ จะเป็นการสกัดแบบต่อเนื่องแต่ในการทดลองนี้ได้จำลองวิธีการสกัดแบบนี้ขึ้นมา โดยใช้การเขย่าสกัดในกรวยแยกจำนวน 3 ครั้ง ตามขั้นตอนการสกัดดังแสดงใน Figure 2.2 ในการสกัดแต่ละครั้งจะใช้อัตราส่วนโดยปริมาตรของชั้นน้ำและชั้นน้ำมัน เป็น 1:3 สารละลายแเรเอิร์ทในเตรทที่นำมาใช้ในการสกัดแต่ละขั้นตอนจะมีองค์ประกอบของแเรเอิร์ทเปลี่ยนไปตามลำดับ เช่น องค์ประกอบของแเรเอิร์ทตัวแรกในขั้นตอนแรก ๆ จะสูงแล้วค่อยลดต่ำลงมา ในขณะที่เดียวกันองค์ประกอบของแเรเอิร์ทตัวอื่นในขั้นตอนแรก ๆ จะต่ำแล้วค่อยๆ สูงขึ้นมา แต่ความเข้มข้นของแเรเอิร์ทผสมทั้งหมดต้องใกล้เคียงกัน เพื่อให้สัมประสิทธิ์การกระจายตัวมีค่าคงที่และเป็นการจำลองวิธีการสกัดแบบ counter-current with reflux มากที่สุด ส่วนชั้นน้ำมันหรือ 50% ไตรบิวทิลฟอสเฟตในน้ำมันก๊าด จะถูกใช้สกัดซ้ำทั้ง 8 ครั้ง และในการสกัดแต่ละครั้งจะมีการเก็บตัวอย่างทั้งชั้นน้ำและชั้นน้ำมัน เพื่อนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุแเรเอิร์ท พร้อมกับหาความเข้มข้นของแเรเอิร์ทผสมทั้งหมดในชั้นน้ำที่เปลี่ยนไปด้วย

2.3 วิธีการวิเคราะห์

การวิเคราะห์หาองค์ประกอบของแเรเอิร์ทในสารละลายจะวิเคราะห์ด้วยวิธี X-ray fluorescence (XRF) โดยใช้เทคนิคการหยดสารละลายตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ลงบนกระดาษกรอง (thin specimen on filter paper)⁽²⁾ ส่วนความเข้มข้นของแเรเอิร์ทผสมทั้งหมดในสารละลายหาได้จากการตกตะกอนแเรเอิร์ทผสมทั้งหมด ในสารละลายด้วยกรดออกซาลิก (oxalic acid) จากนั้น

เผาตะกอนที่กรองได้ที่อุณหภูมิประมาณ 800°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อให้แร่เอิร์ทเปลี่ยนรูปเป็นออกไซด์ทั้งหมด แล้วชั่งน้ำหนักมาคำนวณเป็นความเข้มข้นได้

จากผลการวิเคราะห์นี้สามารถนำมาคำนวณหาสัมประสิทธิ์การกระจายตัว (distribution coefficient) ของแร่เอิร์ทแต่ละตัว แล้วนำไปคำนวณหาตัวประกอบในการสกัดแยก (separation factor) ของแร่เอิร์ทที่ต้องการสกัดแยกได้ โดยตัวประกอบในการสกัดแยกนี้จะเป็นตัวบอกความยากง่ายในการสกัดแยกสัมประสิทธิ์การกระจายตัวของสารใด ๆ นั้น หาได้จากอัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นของสารนั้นในชั้นน้ำมัน และความเข้มข้นของสารนั้นในชั้นน้ำ ที่สภาวะสมดุล (equilibrium) หรือภายหลังการเขย่านั่นเอง แล้วตัวประกอบในการสกัดแยกของสารใด ๆ สามารถหาได้จากอัตราส่วนระหว่างสัมประสิทธิ์การกระจายตัวของสารแรกที่มีค่าสัมประสิทธิ์นี้มากกว่า และสัมประสิทธิ์การกระจายตัวของสารหลังที่มีค่าสัมประสิทธิ์นี้ต่ำกว่าภายใต้สภาวะเดียวกัน

3. ผลการศึกษาวิจัย

3.1 องค์ประกอบของแร่เอิร์ทในสารละลาย

โดยปกติสารละลายแร่เอิร์ทในเครื่องที่ใช้เป็นสารละลายเริ่มต้นในการสกัดนั้น จะมีองค์ประกอบดังแสดงด้วยสารตัวอย่างรหัส FO ใน Table 2.1 จะเห็นว่าองค์ประกอบของธาตุแร่เอิร์ทส่วนใหญ่ คือ แลนทานัม ประมาณ 45% และนีโอดีเมียม ประมาณ 32% แร่เอิร์ทที่มีองค์ประกอบรองลงมาได้แก่ เพอร์ซีโอดีเมียม ประมาณ 10% แร่เอิร์ทนอกจากนี้จะมีองค์ประกอบลดลงมาก โดยจะมีอิตเทรียมและซาแมเรียม ปริมาณใกล้เคียงกัน คือ 4% ส่วนแกโดลิเนียมและดีสโพรเซียม จะมีธาตุละประมาณ 1% องค์ประกอบนอกจากแร่เอิร์ทเหล่านี้แล้วอาจจะมีธาตุแร่เอิร์ทตัวอื่นซึ่งมีปริมาณน้อยมาก และอาจเป็นสิ่งเจือปนต่าง ๆ เช่น แคลเซียม และโซเดียม ซึ่งมีปะปนอยู่ในปริมาณเล็กน้อย

3.2 ผลการสกัดแบบ cross-current

Table 2.1 จะแสดงผลการสกัดแบบ cross-current ซึ่งผลการทดลองนี้สามารถนำมาเขียนเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของแร่เอิร์ทผสมในชั้นน้ำ และความเข้มข้นของแร่เอิร์ทผสมในชั้นน้ำมัน เพื่อแสดงลักษณะการกระจายตัวของแร่เอิร์ทในชั้นสารละลายทั้งสอง

ภายหลังการเขย่าสกัดในแต่ละครั้ง ดังแสดงใน Figure 3.1 และจากผลการทดลองนี้ได้นำมาคำนวณหาสัมประสิทธิ์การกระจายตัวของแเรเอิร์ทแต่ละตัว แล้วคำนวณหาตัวประกอบในการสกัดแยกระหว่างคู่แเรเอิร์ทที่มีสัมประสิทธิ์การกระจายตัวใกล้เคียงกัน ดังแสดงใน Table 2.3

จาก Figure 3.1 จะเห็นว่าปริมาณแเรเอิร์ทผสมที่ถูกสกัดเข้าไปในชั้นน้ำมันจะมีค่าสูงขึ้นตามความเข้มข้นของแเรเอิร์ทผสมในชั้นน้ำ แต่เมื่อความเข้มข้นของแเรเอิร์ทผสมในชั้นน้ำมีค่าสูงประมาณ 400 กรัมต่อลิตรขึ้นไป ความเข้มข้นของแเรเอิร์ทผสมในชั้นน้ำมันค่อย ๆ มีค่าคงที่ประมาณ 110 กรัมต่อลิตร ส่วนค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัวและค่าตัวประกอบในการสกัดแยกจะไม่คงที่ โดยเปลี่ยนแปลงไปตามขั้นตอนการสกัดแยก จะเห็นว่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัวของแเรเอิร์ทแต่ละตัวมีค่าสูงขึ้นตามขั้นตอนการสกัด (คือเมื่อความเข้มข้นของแเรเอิร์ทผสมก่อนสกัดมีค่าลดลง) แต่ในทางกลับกันตัวประกอบในการสกัดแยกจะมีค่าลดลง

นอกจากนี้ จะพบว่าธาตุแเรเอิร์ทในกลุ่ม ซาแมเรียม แกโดลิเนียมและดิสโพรเซียม มีความสามารถในการกระจายตัวเข้าไปในชั้นน้ำมันสูง ในขณะที่ธาตุแเรเอิร์ทอิตเทรียม นีโอดีเมียม และเพอร์ซีโอดีเมียม มีความสามารถลดลงตามลำดับ ส่วนแลนทานัมจะน้อยที่สุด ดังนั้นเมื่อใช้ 50% ไตรบิวทิลฟอสเฟตในน้ำมันก๊าดแยกแเรเอิร์ทในสารละลายแเรเอิร์ทในเตรท ปริมาณแลนทานัมจะถูกสกัดออกมาได้น้อย ทำให้องค์ประกอบของแลนทานัมที่เหลือในชั้นน้ำมันมีค่าสูงขึ้นจากประมาณ 45% ในเริ่มแรกเป็น 74% ภายหลังการสกัดในขั้นที่ 3 แต่ในการสกัดอีก 2 ขั้นถัดไป ปริมาณแลนทานัมจะถูกสกัดออกไปมากขึ้น ทำให้องค์ประกอบของแลนทานัมที่เหลือในชั้นน้ำมันมีค่าไม่สูงขึ้นอีก

3.3 ผลการสกัดแบบ counter-current with reflux

ผลการสกัดแบบ counter-current with reflux นี้แสดงใน Table 2.2 ส่วนค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัวของแเรเอิร์ทแต่ละตัวและค่าตัวประกอบในการสกัดแยกนั้นแสดงใน Table 2.4

ในการทดลองสกัดโดยแบบนี้ จะพบว่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัวและตัวประกอบในการสกัดแยกนี้มีค่าไม่คงที่เช่นกัน โดยเปลี่ยนแปลงไปในทิศทางตรงกันข้ามกับการสกัดแบบแรก เมื่อขั้นตอนการสกัดเปลี่ยนไป ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัวจะลดลงในขณะที่ค่าตัวประกอบในการสกัดแยกจะเพิ่มขึ้น แต่ความสามารถในการกระจายตัวของแเรเอิร์ทแต่ละตัวในชั้นน้ำมันยังคงเรียงลงมาตามลำดับ จากกลุ่มซาแมเรียมและแกโดลิเนียม ลงมาจนถึงเพอร์ซีโอดีเมียมและแลนทานัม เช่นเดียวกับในการทดลองสกัดแบบแรก ในการสกัดแบบนี้จะเห็นว่าสามารถสกัดแยกทำให้องค์

ประกอบของแลนทานัมที่เหลือในชั้นน้ำหลังการสกัดในขั้นตอนที่ 1 สูงขึ้นถึง 83% นอกจากนั้นยังสามารถลดองค์ประกอบของแลนทานัมและเพอร์ซีโอติเมียม ในชั้นน้ำมันลงจนไม่สามารถวิเคราะห์ได้ เมื่อผ่านมาถึงการสกัดขั้นตอนที่ 6 และ 7 การสกัดแยกของแเรเอิร์ทในกลุ่มแลนทานัมและเพอร์ซีโอติเมียม กับกลุ่มแเรเอิร์ทที่เหลือชัดเจนขึ้นกว่าการสกัดแบบแรก

4. บทวิจารณ์และสรุปผล

จากผลการทดลองนี้สรุปได้ว่า

1. 50% ไตรบิวทิลฟอสเฟตในน้ำมันก๊าดที่ใช้เป็นตัวสกัดนี้ สามารถสกัดแเรเอิร์ทที่มีเลขอะตอมสูงได้ดีกว่าแเรเอิร์ทที่มีเลขอะตอมต่ำ จะเห็นได้จากกลุ่มแเรเอิร์ทนี้คือแลนทานัม เพอร์ซีโอติเมียม นีโอติเมียม และซาแมเรียม ซึ่งมีเลขอะตอม 57, 59, 60 และ 62 ตามลำดับ จะมีค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัวเรียงจากน้อยไปหามากเช่นกัน คุณสมบัติของแเรเอิร์ทนี้ตรงกับที่ Bochinski และคณะ⁽³⁾ ได้เคยรายงานไว้จากการศึกษาสภาวะสมดุลย์ของแเรเอิร์ทในสารละลายในเตรท กับสารละลายไตรบิวทิลฟอสเฟต

2. ความยากง่ายของการสกัดแยกแเรเอิร์ทซึ่งดูได้จากตัวประกอบในการสกัดแยก โดยในการสกัดแยกสารคู่ใดคู่หนึ่งจะทำได้ง่าย เมื่อตัวประกอบในการสกัดแยกของสารคู่นั้นมีค่าสูงมาก ๆ ซึ่งปกติในการสกัดแยกสารควรจะต้องทำให้ได้ค่าตัวประกอบนี้อย่างน้อยที่สุดประมาณ 1.5 ขึ้นไป ในการทดลองนี้พบว่าตัวประกอบในการสกัดแยกแเรเอิร์ทนี้มีค่าสูงขึ้นเมื่อความเข้มข้นของแเรเอิร์ทในการสกัดมีค่าสูง ดังนั้นในการสกัดแยกแเรเอิร์ทควรจะต้องเลือกใช้ความเข้มข้นของแเรเอิร์ทในการสกัดให้มีค่าสูง แต่ความสามารถในการละลายของแเรเอิร์ท และความหนืดของสารละลายจะเป็นข้อจำกัดในการเตรียมสารละลายแเรเอิร์ทให้มีความเข้มข้นสูงมากๆ นอกจากนั้นองค์ประกอบของแเรเอิร์ทในตอนที่สกัดจะมีผลต่อการสกัดแยกด้วยเช่นกัน

3. ในการสกัดแยกทั้งสองวิธีนี้จะพบว่า วิธีสกัดแบบ counter-current with reflux สามารถทำการสกัดแยกแเรเอิร์ทได้ดีกว่าวิธีสกัดแบบ cross-current ดังนั้นในการที่จะสกัดแยกแเรเอิร์ทให้ได้แเรเอิร์ทแต่ละตัวที่มีความบริสุทธิ์สูง ควรจะใช้วิธีสกัดแบบ counter-current with reflux โดยเพิ่มขั้นตอนการสกัดให้มากขึ้น แต่วิธีสกัดแบบนี้จะมีความยุ่งยากในตอนเตรียมสารละลายสำหรับกลับเข้ามาเป็นตัว reflux อย่างไรก็ตามวิธีการสกัดแบบนี้สามารถอาศัยเครื่องมือในการสกัดแบบต่าง ๆ

ได้ เช่น หอสกัด และเครื่องสกัด แบบ mixer-settler ซึ่งสามารถเพิ่มจำนวนขั้นตอนการสกัดให้มากขึ้น และทำการสกัดแบบต่อเนื่องได้

5. เอกสารอ้างอิง

1. Unpublished Data, chemistry Division, Office of Atomic Energy for Peace.
2. Leenanupan, V., and Kewsuwan, K. (1986), X-ray fluorescence analysis using the filter paper method for the determination of La, Pr and Nd in solution. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters* 108 (5) : 289-295.
3. Bochinski, J., Smutz, M., and Spedding, F.H. (1958). Separation of monazite rare earths by solvent extraction. *Industrial and Engineering Chem.*, 50 (2) : 157-160.

Table 1.1 composition of domestic monazite ⁽¹⁾

Composition	%
Thorium oxide (ThO ₂)	4.5 - 10.6
Uranium oxide (U ₃ O ₈)	0.24 - 0.79
Total rare earths oxide (RE ₂ O ₃)	47 - 58
Cerium oxide (CeO ₂)	19 - 23
Lanthanum oxide (La ₂ O ₃)	7 - 15
Neodymium oxide (Nd ₂ O ₃)	6 - 11
Praseodymium oxide (Pr ₆ O ₁₁)	1.6 - 3.4
Samarium oxide (Sm ₂ O ₃)	0.7 - 1.6
Gadolinium oxide (Gd ₂ O ₃)	1.0 - 1.4
Dysprosium oxide (Dy ₂ O ₃)	0.4 - 1.9

Table 2.1 Results of rare earths separation by cross-current extraction

Sample code	Total Rare Earths Conc. (gm/l)	Composition of Rare Earths (%w/w)						
		La ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃
FO	488	45.84	10.84	32.21	4.10	4.47	1.56	1.11
F1	393	55.37	10.55	28.17	2.78	2.94	1.35	0.65
F2	314	63.34	8.38	22.12	2.23	1.77	-	0.22
F3	232	74.16	8.50	18.16	2.33	1.14	-	0.13
F4	167	72.30	6.28	14.89	2.33	0.63	-	0.11
F5	118	69.58	6.86	16.95	3.05	0.42	-	-
S1	110	12.53	8.77	42.45	8.47	8.18	6.06	1.23
S2	106	21.96	11.29	39.38	4.65	6.17	3.83	0.70
S3	87	38.65	11.22	30.91	3.32	4.44	2.64	0.43
S4	71	54.83	9.53	27.70	2.66	2.27	-	0.21
S5	58	64.90	7.23	24.02	2.72	1.47	-	0.08

- = non detectable

Table 2.2 Results of rare earths separation by counter-current with reflux extraction

Sample code	Total Rare Earths Conc. (gm/lt)	Composition of Rare Earths (%w/w)					
		La ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
R2	510	68.09	6.17	5.98	1.49	-	-
R1	508	57.48	7.04	19.97	2.74	3.28	3.32
F	510	37.60	9.28	33.48	3.42	4.62	5.96
S1	528	21.28	8.71	38.24	7.36	7.96	7.28
S2	528	5.32	8.03	40.13	9.24	17.14	13.82
Φ0	68	71.86	8.66	1.72	3.03	-	-
Φ1	82	56.27	11.24	13.19	3.37	-	-
Φ2	87	31.37	14.38	47.48	5.98	-	-
Φ3	90	10.10	9.93	37.89	8.55	8.01	16.22
Φ4	91	3.20	5.90	37.21	10.79	15.85	15.35
Φ5	92	-	4.80	32.92	12.50	19.11	15.37
Φ6	92	-	-	26.94	14.27	20.09	20.05
Φ7	92	-	-	25.34	15.58	21.85	20.44
A0	341	66.60	2.78	7.79	-	-	-
A1	481	83.26	3.52	-	1.16	-	-
A2	499	68.06	6.18	16.52	1.64	-	3.70
A3	503	50.96	10.27	20.57	1.92	-	-
A4	525	24.72	9.75	41.86	5.97	4.69	3.70
A5	526	5.82	7.64	43.90	7.22	11.14	11.44
A6	527	3.82	6.88	46.89	8.66	13.68	14.42
A7	528	3.99	8.25	43.40	8.66	14.07	15.56

- = non detectable

Table 2.3 Distribution coefficient of individual rare earth (D) and its separation factor (SF) in cross-current extraction

Distribution coefficient(D)	Extraction step				
	FO+SO→F1+S1	F1+SO→F2+S2	F2+SO→F3+S3	F3+SO→F4+S4	F4+SO→F5+S5
La ₂ O ₃	0.019	0.042	0.075	0.137	0.229
Pr ₆ O ₁₁	0.069	0.162	0.190	0.285	0.255
Nd ₂ O ₃	0.127	0.213	0.247	0.349	0.349
Y ₂ O ₃	0.256	0.248	0.207	0.213	0.216
Sm ₂ O ₃	0.188	0.316	0.417	0.445	0.483
Gd ₂ O ₃	0.304	-	-	-	-
Dy ₂ O ₃	0.126	0.270	0.375	0.276	-
Separation factor (SF)	Extraction step				
	FO+SO→F1+S1	F1+SO→F2+S2	F2+SO→F3+S3	F3+SO→F4+S4	F4+SO→F5+S5
La-Pr	3.63	3.86	2.53	2.08	1.11
Pr-Nd	1.84	1.31	1.30	1.22	1.37
Nd-Y	2.02	1.16	0.84	0.61	0.62
Y-Sm	0.73	1.27	2.01	2.09	2.24
Sm-Gd	-	-	-	-	-
Gd-Dy	-	-	-	-	-

$$D(\text{La}_2\text{O}_3) = \frac{\text{Concentration of La}_2\text{O}_3 \text{ in organic phase}}{\text{Concentration of La}_2\text{O}_3 \text{ in aqueous phase}}$$

$$\text{SF}(\text{La}_2\text{O}_3) = \frac{D(\text{La}_2\text{O}_3)}{D(\text{Pr}_6\text{O}_{11})}$$

- = unable to calculate

Table 2.4 Distribution coefficient of individual rare earth (D) and its separation factor (SF) in counter-current with reflux extraction

Extraction step	Distribution coefficient (D)					
	La ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
φ+R2→φ0+A0	0.143	0.411	0.029	-	-	-
φ0+R2→φ1+A1	0.061	0.289	-	0.264	-	-
φ1+R1→φ2+A2	0.043	0.214	0.265	0.336	-	-
φ2+F→φ3+A3	0.019	0.094	0.179	0.434	-	-
φ3+S1→φ4+A4	0.012	0.056	0.081	0.165	0.309	0.380
φ4+S2→φ5+A5	-	0.049	0.069	0.159	0.157	0.123
φ5+S2→φ6+A6	-	-	0.053	0.152	0.135	0.128
φ6+S2→φ7+A7	-	-	0.053	0.165	0.142	0.120
Extraction step	Separation factor(SF)					
	La-Pr	Pr-Nd	Nd-Y	Y-Sm	Sm-Gd	
φ+R2→φ0+A0	2.87	0.07	-	-	-	
φ0+R2→φ1+A1	4.74	-	-	-	-	
φ1+R1→φ2+A2	4.98	1.24	1.27	-	-	
φ2+F→φ3+A3	4.95	1.90	2.43	-	-	
φ3+S1→φ4+A4	4.58	1.47	2.04	1.87	1.23	
φ4+S2→φ5+A5	-	1.41	2.30	0.99	0.78	
φ5+S2→φ6+A6	-	-	2.87	0.89	0.95	
φ6+S2→φ7+A7	-	-	3.11	0.86	0.85	

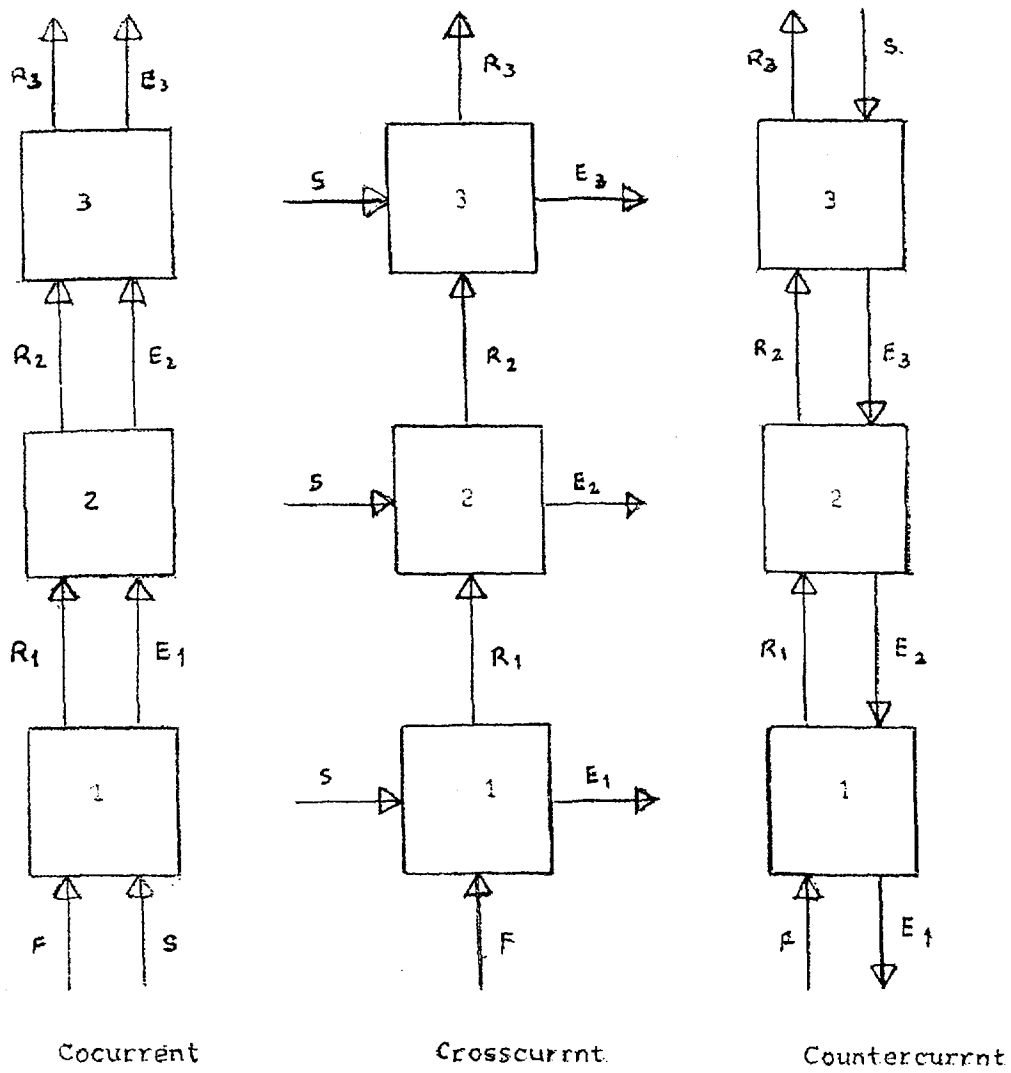
$$D(\text{La}_2\text{O}_3) = \frac{\text{Concentration of La}_2\text{O}_3 \text{ in organic phase}}{\text{Concentration of La}_2\text{O}_3 \text{ in aqueous phase}}$$

Concentration of La₂O₃ in aqueous phase

$$SF(\text{La}_2\text{O}_3) = \frac{D(\text{La}_2\text{O}_3)}{D(\text{Pr}_6\text{O}_{11})}$$

D(Pr₆O₁₁)

- = unable to calculate



F = Feed
 S = Solvent
 R = Raffinate
 E = Extract

Fig 1.1 Characteristic of multistage extraction.

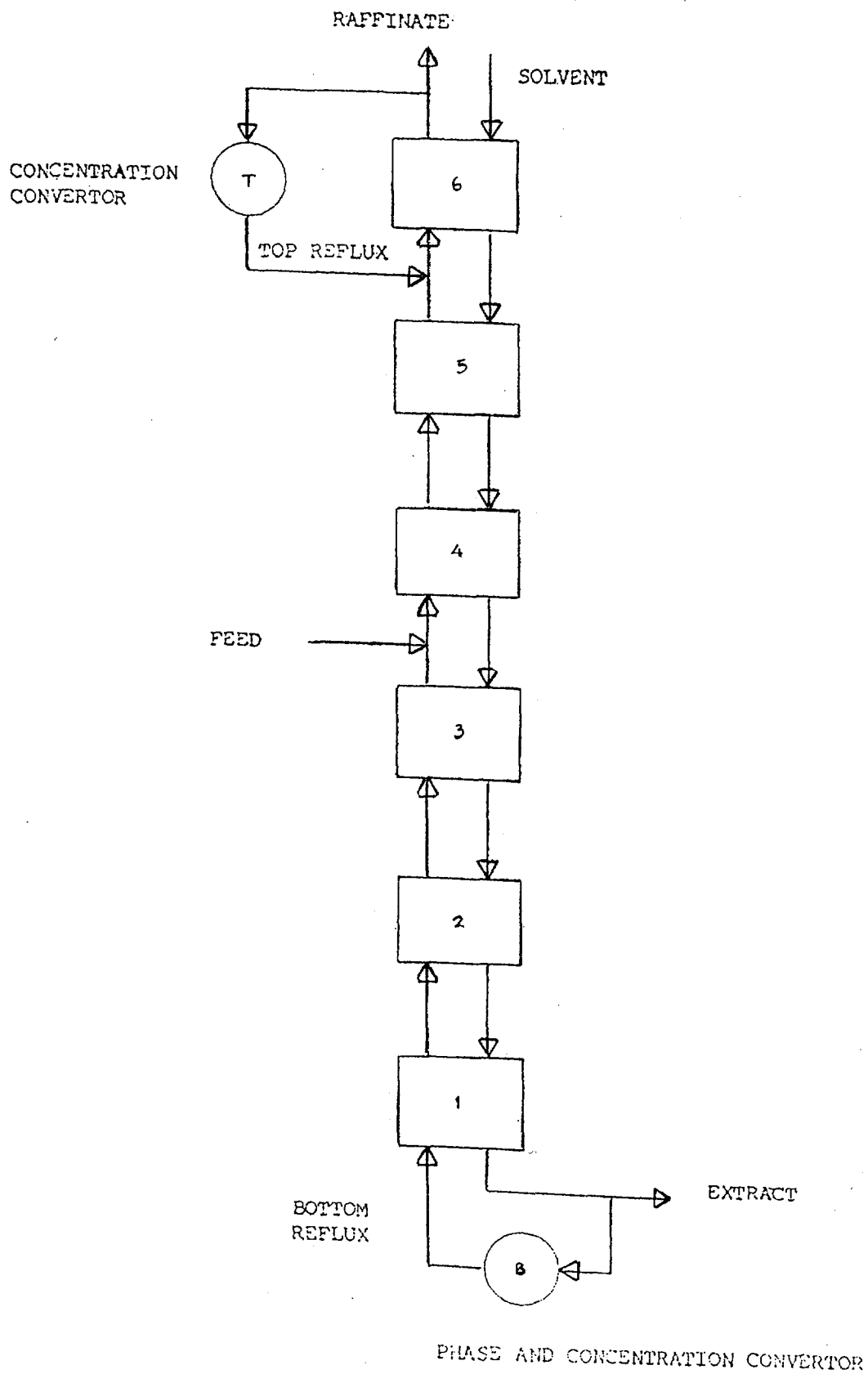
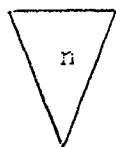
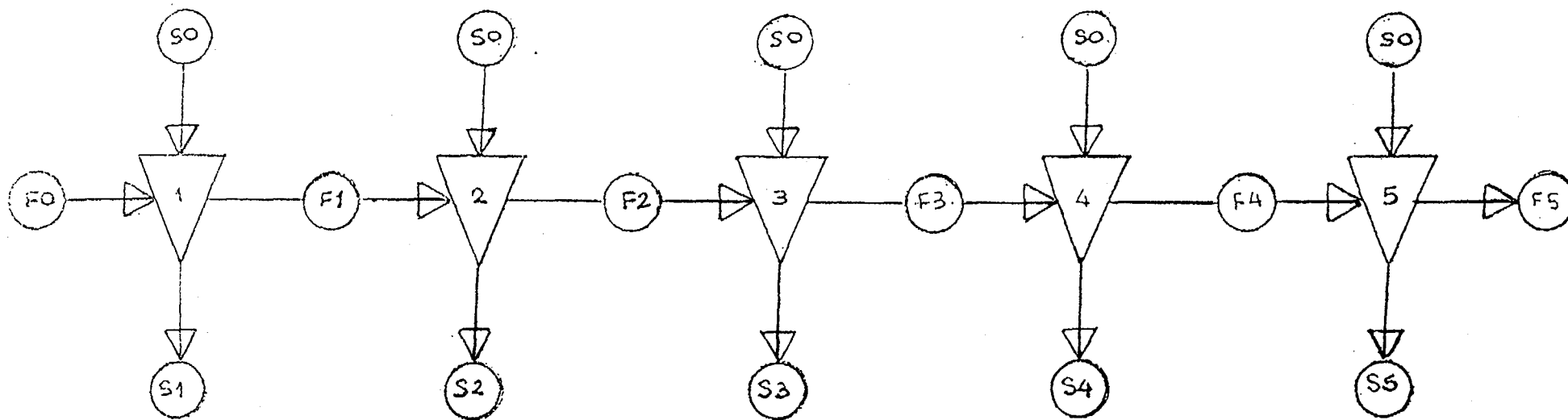


Fig.1.2 Diagram of countercurrent with reflux extraction



= Extraction by separatory funnel step n where $n = 1, 2, 3, 4,$ or 5



= Fresh 50% tributyl phosphate in kerosene

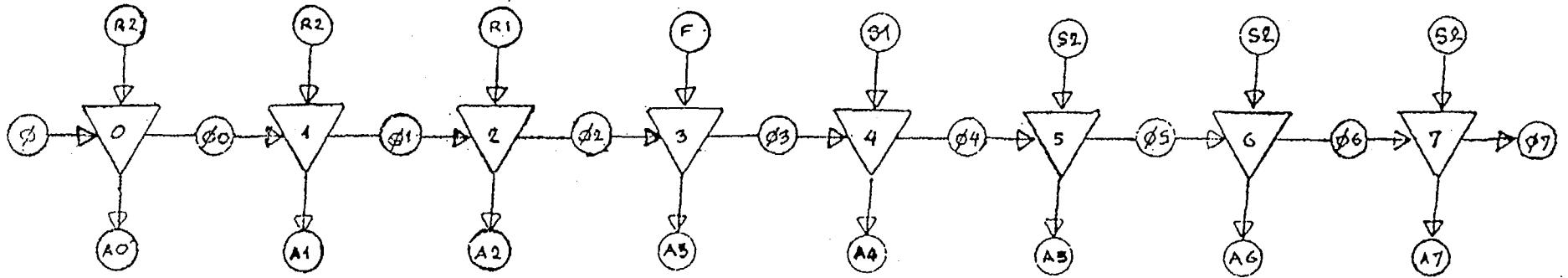


= Extracted 50% tributyl phosphate in kerosene



= Raffinate rare earths nitrate solution

Fig 2.1 Crosscurrent extraction diagram.



= Extraction step n where $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \text{ or } 7$



= Fresh 50% tributyl phosphate in kerosene



= Extracted 50% tributyl phosphate in kerosene



= Feed rare earths nitrate solution



= Raffinate rare earths nitrate solution

Fig. 2.2 Countercurrent with reflux extraction diagram

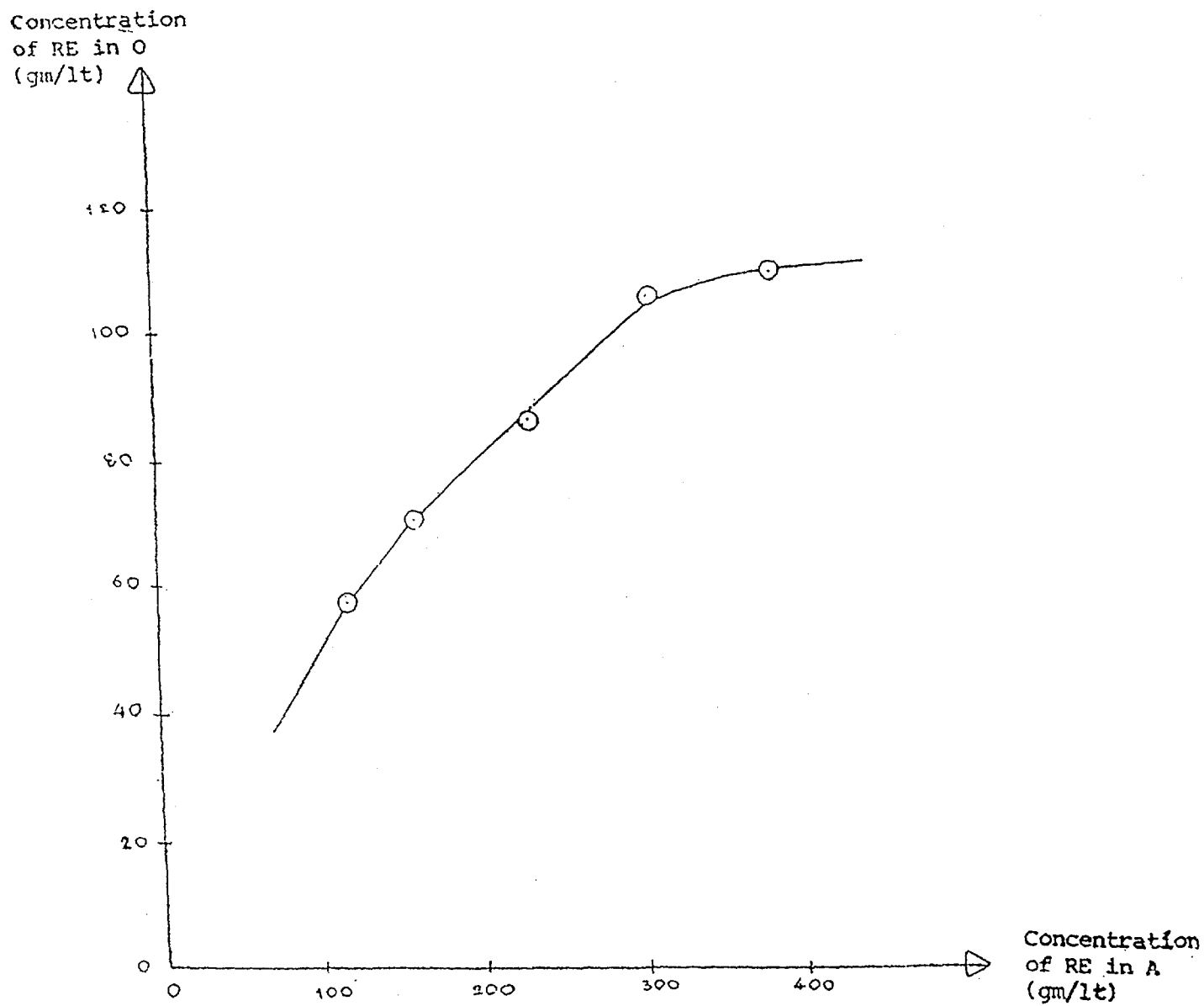


Fig. 3.1 Equilibrium curve of mixed rare earths (RE) in nitrate solution (A) and 50% tributyl phosphate in kerosene solution (O)