

การกู้คืนนีโอติเมียมจากของเสียในกระบวนการผลิตแม่เหล็ก
นีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอน ด้วยกระบวนการโลหวิทยาไฮบริด



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ปีการศึกษา 2564

RECOVERY OF NEODYMIUM FROM MANUFACTURING
NEODYMIUM - IRON - BORON MAGNET WASTES
VIA HYBRID – METALLURGICAL PROCESS



WORANITTHA KRITSARIKAN

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Engineering in Materials Engineering
Suranaree University of Technology
Academic Year 2021

การกู้คืนนี้โอติเมียมจากของเสียในกระบวนการผลิตแม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอน
ด้วยกระบวนการโลหวิทยาไฮบริด

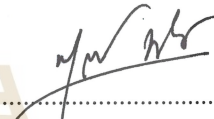
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



(ผศ. ดร.อุษณีย์ กิตกัณธร)

ประธานกรรมการ




(ผศ. ดร.ฐาปนีย์ พัชรวิษัญ)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)



(ผศ. ดร.สงบ คำค้อ)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม)



(ดร.ธีรรุช ตันนุกิจ)

กรรมการ



(รศ. ดร.ฉัตรชัย โชติษฐียงกูร)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและประกันคุณภาพ



(รศ. ดร.พรศิริ จงกล)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

วณิชฐา กริตสาริกัน : การกู้คืนนีโอดีเมียมจากของเสียในกระบวนการผลิตแม่เหล็ก
นีโอดีเมียม-เหล็ก-โบรอน ด้วยกระบวนการโลหวิทยาไฮบริด (RECOVERY OF NEODYMIUM
FROM MANUFACTURING NEODYMIUM - IRON - BORON MAGNET WASTES VIA
HYBRID – METALLURGICAL PROCESS)

อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ฐาปนีย์ พัชรวิชัย, 147 หน้า

คำสำคัญ : การรีไซเคิล/กระบวนการโลหวิทยาไฮบริด/แม่เหล็กนีโอดีเมียม-เหล็ก-โบรอน/
นีโอดีเมียมออกไซด์

งานวิจัยนี้ศึกษาการกู้คืนนีโอดีเมียมจากของเสียในกระบวนการผลิตแม่เหล็กนีโอดีเมียม-เหล็ก-โบรอน 2 ชนิด คือ ของเสียชนิดก่อนจากกระบวนการเผาผนึกและของเสียชนิดผงจากกระบวนการผลิตผงแม่เหล็กด้วยกระบวนการโลหวิทยาไฮบริด (โลหวิทยาสารละลายและโลหวิทยาความร้อน) การทดลองแบ่งออกเป็น 2 แนวทาง คือ แนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด และแนวทางที่ 2 คือ การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย โดยแนวทางที่ 1 ประกอบไปด้วยการบดลดขนาด การชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2.5 โมลาร์ เวลา 24 ชั่วโมง การย่างแร่ การตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิกเข้มข้น 1 โมลาร์ และสุดท้ายการเผาแคลซินเนชันที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง ส่วนแนวทางที่ 2 เพิ่มขั้นตอนการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ ก่อนการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกเช่นเดียวกับแนวทางที่ 1 เพื่อศึกษาผลกระทบของการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟต่อประสิทธิภาพการรีไซเคิล ในส่วนของการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กชนิดก่อนพบว่าเริ่มต้นมีองค์ประกอบเป็นเหล็กร้อยละ 59.81 นีโอดีเมียมร้อยละ 23.97 เพอร์ซิโอดีเมียมร้อยละ 7.12 และโบรอนร้อยละ 0.26.โดยน้ำหนัก เมื่อผ่านการรีไซเคิลในแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมดด้วยกรดซัลฟิวริกจะทำให้ได้สารประกอบซัลเฟตของนีโอดีเมียม โลหะหายากและเหล็ก ส่วนการย่างแร่ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง ในขั้นตอนถัดมาจะเปลี่ยนเหล็กซัลเฟตให้อยู่ในรูปของออกไซด์และสามารถแยกออกจากสารประกอบซัลเฟตของนีโอดีเมียมและโลหะหายากเมื่อผ่านการชะละลายด้วยน้ำ จากนั้นการตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิกทำให้ได้สารประกอบนีโอดีเมียมออกซาลेटและเมื่อเผาแคลซินเนชันจะได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นนีโอดีเมียมออกไซด์ที่ร้อยละการกู้คืน 31.62 มีองค์ประกอบนีโอดีเมียมร้อยละ 63.16 เพอร์ซิโอดีเมียมร้อยละ 21.32 และโคบอลต์ร้อยละ 0.02 โดยน้ำหนัก ส่วนแนวทางที่ 2 พบว่าการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟสามารถทำให้เกิดการเลือกชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกที่ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด เนื่องจากการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เวลา 1 ชั่วโมง ทำให้เกิดเฟสของเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3 และ Fe_3O_4) และลดการเกิดนีโอดีเมียมเหล็กออกไซด์ ($NdFeO_3$) ซึ่งถูกชะละลายได้ยาก จึงส่งผลให้

ได้การกักเก็บสูงกว่าที่ร้อยละ 76.03 ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นนีโอดีเมียมออกไซด์ที่ทำให้การกักเก็บสูงกว่า โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้มีองค์ประกอบของนีโอดีเมียมร้อยละ 65.09 เพอร์ซิโอดีเมียม 19.83 และโคบอลต์ ร้อยละ 0.03 โดยน้ำหนัก นอกจากนี้ เมื่อพิจารณาในส่วนของสารรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กชนิดผงโดย เริ่มต้นมีองค์ประกอบของเหล็กร้อยละ 66.33 นีโอดีเมียมร้อยละ 21.66 และเพอร์ซิโอดีเมียมร้อยละ 4.76 โดยน้ำหนัก เมื่อเข้าสู่การรีไซเคิลในแนวทางที่ 1 คือ การชะละลายทั้งหมดด้วยกรดซัลฟิวริก ตามด้วยการย่างแร่ที่ 750 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง ก่อนตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิกแล้วเผาแคลซิ เนชัน ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นนีโอดีเมียมออกไซด์ที่ร้อยละการกักเก็บ 59.36 มีองค์ประกอบของ นีโอดีเมียมร้อยละ 61.23 เพอร์ซิโอดีเมียมร้อยละ 13.83 และโคบอลต์ร้อยละ 0.04 โดยน้ำหนัก ส่วน แนวทางที่ 2 พบว่าการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟสามารถเพิ่มความสามารถในการเลือกชะละลายด้วย กรดซัลฟิวริกได้ดีเหมือนกับกรณีของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน ทำให้ได้นีโอดีเมียมออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ สุดท้ายที่ร้อยละการกักเก็บ 75.46 ซึ่งผลิตภัณฑ์มีองค์ประกอบของนีโอดีเมียมร้อยละ 68.11 เพอร์ซิโอดีเมียมร้อยละ 14.93 และโคบอลต์ร้อยละ 0.02 โดยน้ำหนัก ดังนั้น จากการรีไซเคิลของเสีย แม่เหล็กนีโอดีเมียม-เหล็ก-โบรอนทั้งชนิดก้อนและชนิดผงที่เกิดขึ้นในกระบวนการผลิตด้วย กระบวนการโลหวิทยาไฮบริดสามารถได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นนีโอดีเมียมออกไซด์ที่ต้องการ ซึ่งการย่าง แร่แบบออกซิเดทีฟทำให้เกิดการเลือกชะละลายได้ดี เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการชะละลายของ พบว่าแนวทางที่ 2 ให้ร้อยละการชะละลายสูงกว่า คือ 92.11 และ 95.73 ของเสียทั้งชนิดก้อนและผง ส่วนแนวทางที่ 1 ให้ร้อยละการชะละลายเท่ากับ 66.00 และ 89.00 ตามลำดับ ส่งผลให้ประสิทธิภาพ การรีไซเคิลสูงขึ้นเมื่อพิจารณาจากร้อยละการกักเก็บ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชา วิศวกรรมโลหการ
ปีการศึกษา.....2564.....

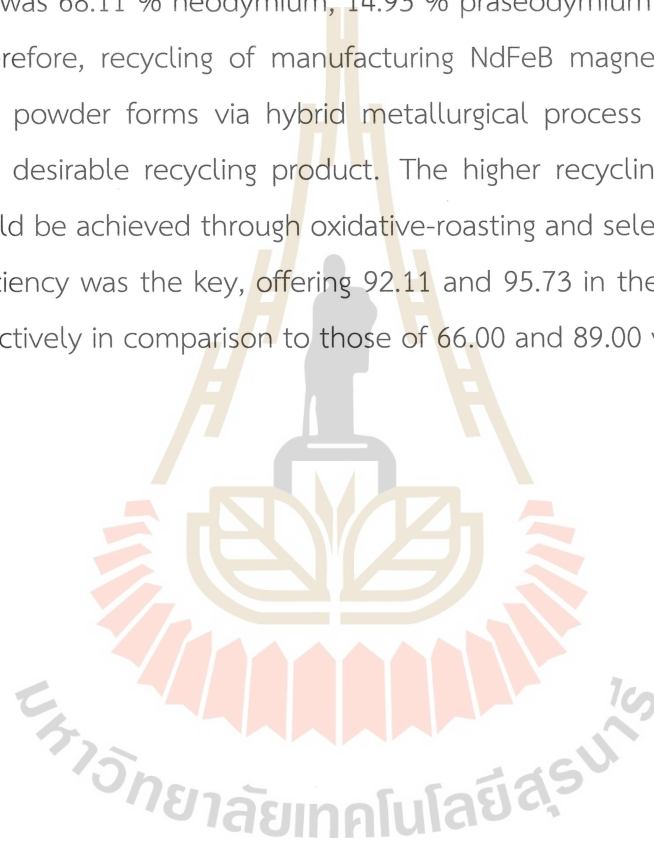
ลายมือชื่อนักศึกษา วาณิชชา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ชัยวัฒน์
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม สอน คำต่อ

WORANITTHA KRITSARIKAN : RECOVERY OF NEODYMIUM FROM MANUFACTURING NEODYMIUM - IRON - BORON MAGNET WASTES VIA HYBRID – METALLURGICAL PROCESS. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. TAPANY PATCHARAWIT, Ph. D., 147 PP.

Keyword : hybrid metallurgical process/NdFeB magnet/neodymium oxide/recycling

This research studied the recovery of manufacturing NdFeB magnet wastes in the sintered solid and powder forms via hybrid (pyro-hydro) metallurgical process. Experimental consisted of two recycling routes, namely 1) route I: whole leaching and 2) route II: oxidative-roasting and selective-leaching. Route I: whole leaching process, started with sulfuric acid leaching at 2.5 M for 24 hours, followed by roasting, precipitation using 1 M oxalic acid and finally calcination at 1000 °C for 2 hours. Route II: oxidative-roasting and selective-leaching included oxidative roasting before proceeding to the next step of sulfuric leaching in a similar manner to that of the whole leaching to study the influence of oxidative roasting on recycling efficiency. For recycling of sintered magnet waste, as-received composition consisted of 59.81 % iron, 23.97 % neodymium, 7.12 % praseodymium and 0.26 % boron by weight. Through route 1, whole leaching using sulfuric acid gave sulfates of neodymium, rare earth and iron. Roasting at 800 °C for 2 hours in the succeeding step resulted in conversions of iron sulfates to iron oxides, which can be separated out during water leaching step, while neodymium and rare earth sulfates remained in the solution. Following the precipitation by oxalic acid to give neodymium oxalates, calcination finally provided neodymium oxide as the final recycling product, having 31.62 % recovery. The product contained 63.16 % neodymium, 21.32 % praseodymium, and 0.02 % cobalt by weight. By means of route II: oxidative-roasting and selective-leaching, it was found that oxidative roasting at 600 °C for 2 hours resulted in the formation of iron oxides (Fe_2O_3 and Fe_3O_4) with reduced amount of neodymium iron oxide (NdFeO_3), which were not readily leached. Consequently, higher recovery of 76.03 % was achieved in comparison to that obtained via route I. The recycling product contained 65.09 % neodymium, 19.83 % praseodymium and 0.03 % cobalt by weight. Furthermore, by considering the recycling of magnet waste in the powder form, its as-received composition was 66.33

% iron, 21.66 % neodymium and 4.76 % praseodymium. According to route I: whole leaching using sulfuric acid, followed by roasting at 750 °C for 2 hours, oxalic acid precipitation and calcination, neodymium oxide was obtained as the final recycling product with 59.36 % recovery. The product contained 61.23 % neodymium, 13.83 % praseodymium and 0.04 cobalt by weight. Recycling via route II has also demonstrated that oxidative roasting enabled selective leaching by sulfuric acid, resembling to that of sintered waste recycling. Recovery was obtained at 75.46 % and the product composition was 68.11 % neodymium, 14.93 % praseodymium and 0.02 % cobalt by weight. Therefore, recycling of manufacturing NdFeB magnet wastes both in the sintered and powder forms via hybrid metallurgical process provided neodymium oxide as the desirable recycling product. The higher recycling efficiency based on recovery could be achieved through oxidative-roasting and selective-leaching. Greater leaching efficiency was the key, offering 92.11 and 95.73 in the sintered and powder wastes respectively in comparison to those of 66.00 and 89.00 via whole leaching.



School of Metallurgical Engineering
Academic Year2021.....

Student's Signature.....*วณิชญ์*.....
Advisor's Signature.....*ยงกมล*.....
Co - Advisor's Signature.....*Sam*.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี เนื่องจากได้รับความช่วยเหลือ และคำแนะนำเป็นอย่างดีจากกลุ่มบุคคล หน่วยงานต่าง ๆ ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ซึ่งผู้ศึกษารู้สึกซาบซึ้ง และเป็นพระคุณอย่างยิ่ง จึงขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ผู้ศึกษาขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ฐาปณีย์ พัชรวิชัย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้กรุณาให้โอกาส ความรู้ และคำปรึกษาในทุก ๆ ด้าน ทำให้งานวิจัยฉบับนี้สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สงบ คำค้อ ที่กรุณาให้ความรู้ คำแนะนำทางด้านวิชาการ นอกจากนี้ยังเอื้ออำนวยอุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบพระคุณบริษัท แม็กนิคอนซ์ (โคราช) จำกัด ที่ได้สนับสนุนวัสดุดิบเริ่มต้น นอกจากนี้ยังให้คำแนะนำ และความช่วยเหลือเป็นอย่างดีตลอดมา

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อุษณีย์ กิตกัณธ และคณาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมโลหการทุกท่านที่เป็นผู้ให้ความรู้ คำปรึกษาชี้แนะ ที่เป็นประโยชน์ต่อการวิจัยครั้งนี้

คุณเอมอร ก่อเกียรติสกุล เจ้าหน้าที่บริหารงานทั่วไป สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ ที่ชี้แจงและให้คำแนะนำที่เป็นประโยชน์ในการติดต่อประสานงานกับหน่วยงานต่าง ๆ ตลอดระยะเวลาเรียน และในการทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ประจำอาคารเครื่องมือต่าง ๆ ได้แก่ F6 F10 และ F11 ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ซึ่งให้คำแนะนำในการใช้เครื่องมือต่าง ๆ ตลอดการทำวิจัยครั้งนี้เป็นอย่างดี และขอขอบคุณผู้ให้ความช่วยเหลืออีกหลายท่าน ซึ่งไม่สามารถกล่าวนามในที่นี้ได้หมด

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ที่ให้การอบรมเลี้ยงดูและส่งเสริมการศึกษาเป็นอย่างดีเสมอมา และเป็นกำลังใจที่ดีในการทำวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้ให้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

วรนิษฐา กริตสาริกัน

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ค
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญรูป.....	ฐ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	8
1.3 ขอบเขตของการศึกษา.....	8
1.3.1 วัตถุประสงค์เริ่มต้น.....	8
1.3.2 ตัวแปรในการทดลอง.....	8
1.3.3 การวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะ.....	9
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	9
2 ทัศนัวรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	10
2.1 ประเภทของแม่เหล็กถาวร.....	10
2.1.1 แม่เหล็กเฟอร์ไรต์ (ferrite magnet).....	10
2.1.2 แม่เหล็กนีโอติเมียม (neodymium magnet).....	10
2.1.3 แม่เหล็กซาแมเรียมโคบอลต์ (SmCo magnet).....	10
2.1.4 แม่เหล็กแอลนิโค (alnico magnet).....	11
2.1.5 แม่เหล็กซาแมเรียม-เหล็ก-ไนโตรเจน (Sm-Fe-N magnet).....	11
2.2 กระบวนการผลิตแม่เหล็ก.....	12
2.3 ลักษณะของเสียชนิดแม่เหล็ก.....	13

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.4	กระบวนการสกัดนีโอติเมียมจากแร่..... 14
2.5	การรีไซเคิลโลหะหายากจากแม่เหล็กกำลังสูง (rare earth magnet recycling)..... 16
2.6	การศึกษากระบวนการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กกำลังสูง..... 18
2.6.1	การรีไซเคิลแม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอน ด้วยกระบวนการชะละลายทั้งหมด (whole leaching)..... 20
2.6.2	การรีไซเคิลแม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอน ด้วยกระบวนการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching)..... 30
3	วิธีดำเนินการวิจัยและผลการวิเคราะห์เบื้องต้น..... 34
3.1	วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย..... 35
3.1.1	วัสดุ..... 35
3.1.2	สารเคมี..... 35
3.1.3	ชุดอุปกรณ์และเครื่องมือ..... 36
3.1.4	เครื่องมือวิเคราะห์ขั้นสูง..... 36
3.2	การวิเคราะห์ทางความร้อนของของเสียแม่เหล็กหลังการชะละลาย..... 37
3.2.1	การเตรียมตัวอย่าง..... 37
3.2.2	การวิเคราะห์ทางความร้อน..... 37
3.3	ขั้นตอนการรีไซเคิล..... 37
3.3.1	แนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching)..... 38
3.3.2	แนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ – การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching)..... 39
3.4	การบ่งลักษณะของวัสดุ (Characterization)..... 43
3.4.1	การวิเคราะห์ด้วย Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer..... 43
3.4.2	การวิเคราะห์ด้วย X-Ray Diffraction analyzer..... 43

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.4.1	การวิเคราะห์ด้วย Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive x-ray Spectroscopy.....	43
3.4.2	การวิเคราะห์ด้วย Thermogravimetric Analysis.....	44
3.4.3	การวิเคราะห์ด้วย X-Ray Fluorescence analyzer.....	44
3.5	ผลการวิเคราะห์เบื้องต้น.....	44
3.5.1	องค์ประกอบทางเคมี (Chemical composition).....	45
3.5.2	ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD.....	46
3.5.3	ผลการวิเคราะห์ทางความร้อน.....	47
4	ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองการรีไซเคิลของเสีย	
	แม่เหล็กชนิดก้อน.....	50
4.1	ผลการทดลองรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน (แนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด: whole leaching).....	53
4.1.1	ผลการชะละลายของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน.....	53
4.1.2	ผลการย่างแร่ของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน.....	53
4.1.3	ผลการตกตะกอนของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน.....	54
4.1.4	ผลการเผาแคลซิเนชันของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน.....	57
4.2	ผลการทดลองรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน (แนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting – selective leaching).....	57
4.2.1	ผลการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน.....	57
4.2.2	ผลการชะละลายของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน.....	59
4.2.3	ผลการย่างแร่ของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน.....	60
4.2.4	ผลการตกตะกอนของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน.....	61
4.2.5	ผลการเผาแคลซิเนชันของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน.....	64
4.3	ของกร่างแร่แบบออกซิเดทีฟต่อการกู้คืนนีโอดีเมียออกไซด์ ออกจากของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน.....	65

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.4	สมดุลวัสดุและผังการไหลตัวของกระบวนการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอนชนิด	68
4.4.1	สมดุลวัสดุและผังการไหลตัวของกระบวนการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอนชนิดก่อนแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching)	68
4.4.2	สมดุลวัสดุและผังการไหลตัวของกระบวนการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอนชนิดก่อน แนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting – selective leaching)	69
4.5	เปรียบเทียบประสิทธิภาพกระบวนการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอนชนิดก่อน แนวทางที่ 1 และ แนวทางที่ 2	70
5	ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กชนิดผง	75
5.1	ผลการทดลองแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching) สำหรับการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กชนิดผง	79
5.1.1	ผลการชะละลายของเสียแม่เหล็กชนิดผง	79
5.1.2	ผลการย่างแร่ของของเสียแม่เหล็กชนิดผง	79
5.1.3	ผลการตกตะกอนของเสียแม่เหล็กชนิดก่อน	80
5.1.4	ผลการเผาแคลซิเนชันของเสียแม่เหล็กชนิดผง	81
5.2	ผลการทดลองรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กชนิดก่อน (แนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting – selective leaching)	82
5.2.1	ผลการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟของเสียแม่เหล็กชนิดผง	82
5.2.2	ผลการชะละลายของเสียแม่เหล็กชนิดผง	84
5.2.3	ผลการย่างแร่ของของเสียแม่เหล็กชนิดผง	85
5.2.4	ผลการตกตะกอนของเสียแม่เหล็กชนิดก่อน	87
5.2.5	ผลการเผาแคลซิเนชันของเสียแม่เหล็กชนิดผง	88

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
5.3 สมดุลวัสดุและผังการไหลตัวของกระบวนการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็ก นีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอนชนิดผง.....	89
5.3.1 สมดุลวัสดุและผังการไหลตัวของกระบวนการรีไซเคิลของเสีย แม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอนชนิดผง แนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching).....	89
5.3.2 สมดุลวัสดุและผังการไหลตัวของกระบวนการรีไซเคิลของเสีย แม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอนชนิดผง แนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting – selective leaching).....	90
5.4 เปรียบเทียบประสิทธิภาพกระบวนการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็ก นีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอนชนิดผง แนวทางที่ 1 และ แนวทางที่ 2.....	90
6 สรุปผลการทดลอง.....	94
รายการอ้างอิง.....	98
ภาคผนวก.....	105
ภาคผนวก การศึกษาเพิ่มเติมสำหรับการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กนีโอติเมียม- เหล็ก-โบรอนชนิดก้อน ในแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching).....	106
ภาคผนวก ข ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค XRF ของ การรีไซเคิลของเสียชนิดก้อน (sintered waste).....	107
ภาคผนวก ค ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค XRF เบื้องต้น ของการรีไซเคิลของเสียชนิดผง (powder waste).....	110
ภาคผนวก ง เครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้สำหรับการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็ก นีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอน.....	113
ภาคผนวก จ บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ใน ระหว่างการศึกษา.....	116
ประวัติผู้เขียน.....	146

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า	
1.1	ข้อสมมติหลัก (key assumptions) ของแหล่งโลหะหายากจากแม่เหล็กนีโอติเมียม- เหล็ก-โบรอนที่สิ้นอายุการใช้งานแล้ว (Rita Schulze et al, 2016).....	5
1.2	บริษัทในประเทศไทยที่ผลิต นำเข้า และส่งออกแม่เหล็กในประเทศไทย (ไทยแลนด์ เอลโล่เพจเจส, 2565).....	7
2.1	องค์ประกอบทางเคมีโดยทั่วไปของแม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอน (ร้อยละโดยน้ำหนัก).....	12
2.2	องค์ประกอบทางเคมีของแม่เหล็กกำลังสูงจากฮาร์ดดิสก์ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF.....	21
2.3	องค์ประกอบทางเคมีของตะกอนที่ได้หลังจากการตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์และภายหลังการกำจัดซัลเฟอร์ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF.....	21
2.4	องค์ประกอบทางเคมีของกระบวนการรีไซเคิลแม่เหล็กกำลังสูงจากฮาร์ดดิสก์ที่หมดอายุการใช้งาน วิเคราะห์ด้วยเทคนิค WD-XRF หน่วย: เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักโดย Panya Buahombura et al. (2020).....	23
3.1	ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของของเสียแม่เหล็กทั้งชนิดก้อนและผง ด้วยเทคนิค ICP – OES.....	45
4.1	ผลิตภัณฑ์ที่ได้ในแต่ละขั้นตอนของการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน เปรียบเทียบแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching) และ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching).....	50
4.2	ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค XRF ของของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน.....	74
4.3	ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค ICP-OES ของของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน.....	74

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่		หน้า
5.1	ผลิตภัณฑ์ที่ได้ในแต่ละขั้นตอนของการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กชนิดผง เปรียบเทียบแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching) และ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching).....	75
5.2	ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค XRF ของของเสียแม่เหล็ก ชนิดผง.....	93
5.3	ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค ICP-OES ของของเสียแม่เหล็ก ชนิดผง.....	93

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1	ประมาณการการเติบโตของตลาดแม่เหล็กถาวรในปี ค.ศ. 2013 ถึง 2024 (กิโลตัน)..... 2
1.2	ประเภทแม่เหล็กถาวรที่นิยมใช้งานในตลาดโลกปี ค.ศ. 2016..... 2
1.3	การเติบโตของการใช้งานแม่เหล็กถาวรในตลาดประเทศจีนปี ค.ศ. 2016 -2027 (พันล้านเหรียญสหรัฐ)..... 4
1.4	วงจรการเกิดของชนิดเสียแม่เหล็ก..... 6
2.1	โครงสร้างจุลภาคของแม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอน ถ่ายด้วย SEM (ซ้าย)..... 12
2.2	กระบวนการผลิตแม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอน..... 13
2.3	กระบวนการรีไซเคิลแม่เหล็กกำลังสูง..... 14
2.4	แผนผังกระบวนการของ Bayan Obo ที่ประเทศจีน..... 16
2.5	กระบวนการแยกส่วนประกอบและกู้คืนแม่เหล็กกำลังสูงจากฮาร์ดดิสก์ไดรฟ์ โดย Yongxiang Yang et al. (2016)..... 17
2.6	กระบวนการรีไซเคิลแม่เหล็กกำลังสูงจากฮาร์ดดิสก์ โดยกรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่..... 20
2.7	กระบวนการรีไซเคิลแม่เหล็กกำลังสูงจากฮาร์ดดิสก์ที่หมดอายุการใช้งานแล้ว โดย Panya Buahombura et al. (2020)..... 22
2.8	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของสารประกอบนีโอติเมียมหลังจากกำจัดเหล็ก โดย Panya Buahombura et al. (2020)..... 23
2.9	ขั้นตอนการรีไซเคิลแม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอน ให้ได้เป็นสารละลายซัลเฟตของโลหะหายาก โดย Tanongsak Yingnakorn et al. (2020)..... 24
2.10	อิทธิพลของอุณหภูมิที่ต่างกันของกระบวนการย่างแร่ โดย Tanongsak Yingnakorn et al. (2020)..... 25
2.11	การสกัดโลหะโดยการชะละลายที่อุณหภูมิการย่างแร่ที่แตกต่างกัน (a) ประสิทธิภาพของการสกัดโลหะ, (b) การสกัดโลหะหายากและความบริสุทธิ์ โดย Tanongsak Yingnakorn et al. (2020)..... 25

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
2.12	แผนภาพกระบวนการรีไซเคิลแม่เหล็กนีโอติเมียม ด้วยวิธีซัลเฟชัน การ ย่างแร่และชะละลาย โดย Mehmet Ali Recai Önal et al. (2015).....	26
2.13	ผลวิเคราะห์ทางความร้อน (DSC-TGA) ของตะกอนแห้งที่ได้หลังจากการ ชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น โดย Mehmet Ali Recai Önal et al. (2015).....	27
2.14	อิทธิพลของอุณหภูมิการย่างแร่ต่อประสิทธิภาพของการสกัดโลหะ โดย Mehmet Ali Recai Önal et al. (2015).....	28
2.15	กระบวนการทางโลหวิทยาของการกู้คืนนีโอติเมียมและดีสโพรเซียม จากตะกอนแม่เหล็ก โดย Jan Pana Rabatho et al. (2013).....	29
2.16	ผลการวิเคราะห์ XRD ของนีโอติเมียมออกไซด์ที่ได้จากการเผาเนโอติเมียม ออกซาเลทไฮเดรต ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดย Jan Pana Rabatho et al. (2013).....	29
2.17	ผลกระทบของการลดขนาดของอนุภาคแม่เหล็กต่อการย่างแร่ โดย Fupeng Liu et al. (2020).....	31
2.18	ประสิทธิภาพการชะละลายของโลหะหายาก เหล็ก โบรอน และโคบอลต์ โดย Fupeng Liu et al. (2020).....	32
3.1	ลักษณะของเสียแม่เหล็กกำลังสูงชนิดก้อน (ก) และของเสียชนิดผง (ข).....	35
3.2	แผนภูมิแสดงอุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในกระบวนการย่างแร่.....	40
3.3	แผนภูมิแสดงอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในกระบวนการเผาแคลซิเนชัน.....	41
3.4	แผนภูมิแสดงอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในกระบวนการย่างแร่แบบ ออกซิเดทีฟ.....	41
3.5	ขั้นตอนการศึกษาการกู้คืนนีโอติเมียมจากของเสียในกระบวนการผลิตแม่เหล็ก นีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอน ชนิดก้อน และชนิดผง.....	42
3.6	ผลวิเคราะห์ XRD วัตถุเริ่มต้นของแม่เหล็ก a) ชนิดก้อน และ b) ชนิดผง.....	46
3.7	ผลการวิเคราะห์ทางความร้อนของของเสียแม่เหล็ก a) ชนิดก้อน และ b) ชนิด ผงภายหลังขั้นตอนการชะละลายแล้วทำให้แห้ง ด้วยใช้เทคนิค TGA - DSC.....	49

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
4.1	ผลวิเคราะห์ XRD ของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน หลังกระบวนการชะละลาย ในแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching).....	53
4.2	ผลวิเคราะห์ XRD ของตะกอนหลังจากการย่างแร่ที่อุณหภูมิ 700 และ 800 องศาเซลเซียส ของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน ในแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching).....	54
4.3	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ขั้นตอนการตกตะกอนของเสียชนิดก้อน ในแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching).....	55
4.4	ความเข้มข้นของโลหะภายหลังการตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิกเข้มข้น 1 โมลาร์ ในสารละลายโลหะหายาก 100 มิลลิลิตร ของแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching).....	56
4.5	แสดงเปอร์เซ็นต์การตกตะกอนของนีโอติเมียมต่อสัดส่วนของออกซาลิก ต่อนีโอติเมียม ในแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching).....	56
4.6	ผลวิเคราะห์ XRD ของของเสียชนิดก้อนหลังจากการเผาแคลซิเนชัน 1000 องศาเซลเซียส ในแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching).....	57
4.7	ผลวิเคราะห์ XRD ของของเสียชนิดก้อนหลังการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟที่ อุณหภูมิ 550 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส ในแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching).....	58
4.8	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDS แบบแผนที่ ภายหลังการย่างแร่ แบบออกซิเดทีฟ 600 องศาเซลเซียส ในแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบ ออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching).....	59
4.9	ผลวิเคราะห์ของ XRD ของของเสียชนิดก้อนในกระบวนการชะละลายภาย หลังการย่างแร่ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ในแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบ ออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching).....	60

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.10 ผลวิเคราะห์ XRD ของของเสียชนิดก้อนหลังจากการย่างแร่ที่อุณหภูมิ (i) 700 (ii) 800 และตะกอนที่ได้จากการชะละลายด้วยน้ำภายหลัง การย่างแร่ที่อุณหภูมิ (iii) 800 องศาเซลเซียส ในแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching).....	61
4.11 ผลวิเคราะห์ XRD ของของเสียชนิดก้อนภายหลังการตกตะกอนด้วยกรด ออกซาลิก ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ในแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ - การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching).....	62
4.12 ความเข้มข้นของโลหะภายหลังการตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิกเข้มข้น 1 โมลาร์ ในสารละลายโลหะหายาก 100 มิลลิลิตร แนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching).....	63
4.13 แสดงเปอร์เซ็นต์การตกตะกอนของนีโอดีเมียมต่อสัดส่วนโมลของ ออกซาลิกต่อนีโอดีเมียม ในแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ- การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching).....	64
4.14 ผลวิเคราะห์ XRD ของของเสียชนิดก้อนหลังจากการเผาแคลซิเนชัน 1000 องศาเซลเซียส ในแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือก ชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching).....	65
4.15 แผนภาพการไหลตัวของวัสดุและสมมูลวัสดุสำหรับการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็ก ชนิดก้อนในแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching).....	72
4.16 แผนภาพการไหลตัวของวัสดุและสมมูลวัสดุสำหรับการรีไซเคิลของเสีย แม่เหล็กชนิดก้อนในแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือก ชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching).....	73
5.1 ผลวิเคราะห์ XRD ของเสียแม่เหล็กชนิดผง หลังกระบวนการชะละลาย ในแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching).....	79

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
5.2 ผลวิเคราะห์ XRD ของตะกอนหลังจากการย่างแร่ที่อุณหภูมิ 750 และ 775 องศาเซลเซียส ของเสียแม่เหล็กชนิดผง ในแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching).....	80
5.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ขั้นตอนการตกตะกอนของเสียชนิดผง ในแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching).....	81
5.4 ผลวิเคราะห์ XRD ของของเสียชนิดผงหลังจากการเผาแคลซิเนชัน 1000 องศาเซลเซียส ในแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching).....	82
5.5 ผลวิเคราะห์ XRD ของของเสียชนิดผงหลังจากการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟที่อุณหภูมิ 600 และ 700 องศาเซลเซียส ในแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching).....	83
5.6 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDS แบบแผนที่ ภายหลังจากการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ 600 องศาเซลเซียสของของเสียชนิดผง ในแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching).....	84
5.7 ผลวิเคราะห์ของ XRD ของของเสียชนิดผงในกระบวนการชะละลายภายหลังจากการย่างแร่ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ในแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching).....	85
5.8 ผลวิเคราะห์ XRD ของของเสียชนิดผงหลังจากการย่างแร่ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ในแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching).....	86
5.9 ผลวิเคราะห์ XRD ภายหลังจากการตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิก ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ของของเสียชนิดผงที่ผ่านการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ในแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching).....	87
5.10 ผลวิเคราะห์ XRD ของของเสียชนิดผงหลังจากการเผาแคลซิเนชัน 1000 องศาเซลเซียส ในแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching).....	88

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
5.11	แผนภาพการไหลตัวของวัสดุและสมดุวัสดุสำหรับการรีไซเคิลของเสีย แม่เหล็กชนิดผงในแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching).....	91
5.12	แผนภาพการไหลตัวของวัสดุและสมดุวัสดุสำหรับการรีไซเคิลของเสีย แม่เหล็กชนิดผงในแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ- การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching).....	92



บทที่ 1

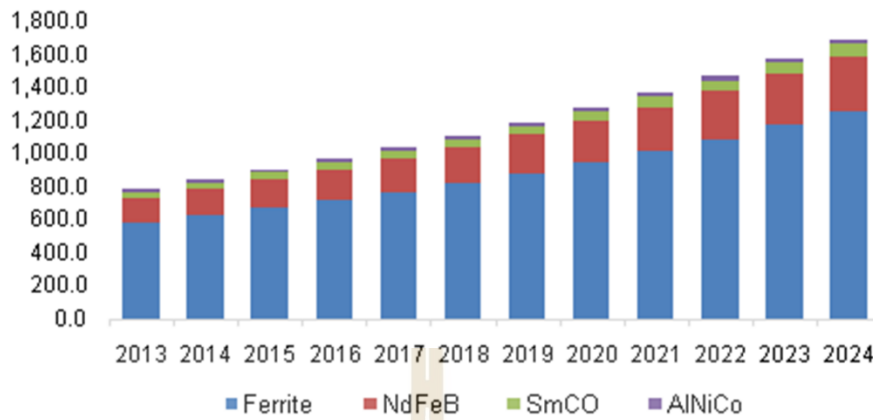
บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

ในปัจจุบันมีการใช้งานแม่เหล็ก (magnet) กันอย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมยานยนต์ อิเล็กทรอนิกส์ ทางการแพทย์ และอื่น ๆ ทั้งในรูปส่วนประกอบของเครื่องมือสื่อสาร ฮาร์ดดิสก์ ไมโครโฟน รวมถึงอุปกรณ์ทางการแพทย์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในปี พ.ศ. 2563 มีการแพร่ระบาดของใหญ่ของเชื้อไวรัส COVID-19 ส่งผลกระทบต่อ การดำเนินชีวิตในทุก ๆ ด้านของมนุษย์ ซึ่งเหตุการณ์ดังกล่าวส่งผลให้การดำเนินชีวิตของมนุษย์แตกต่างจากที่เคยเป็น มีการทำงานหรือการเรียนจากที่บ้านเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการแพร่ระบาด จึงทำให้ความต้องการของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ เพิ่มขึ้น รวมถึงอุปกรณ์ทางการแพทย์สำหรับช่วยเหลือผู้ที่ได้รับผลกระทบจากการแพร่ระบาดของเชื้อไวรัสดังกล่าว ส่งผลให้มีการใช้งานแม่เหล็กเพิ่มขึ้นตามลำดับ ดังเห็นได้จากข้อมูลรายงาน Global Market Research Insights Report ปี ค.ศ. 2016 (Global Market Research Insights, 2016) ซึ่งแสดงประมาณการการเติบโตของตลาดแม่เหล็กถาวรชนิดต่าง ๆ ในปี ค.ศ. 2013 ถึง 2024 ดังรูปที่ 1.1 จะเห็นได้ว่า ทั่วโลกมีแนวโน้มการใช้งานแม่เหล็กถาวรเพิ่มมากขึ้นตั้งแต่ปี ค.ศ. 2013 เป็นต้นไป

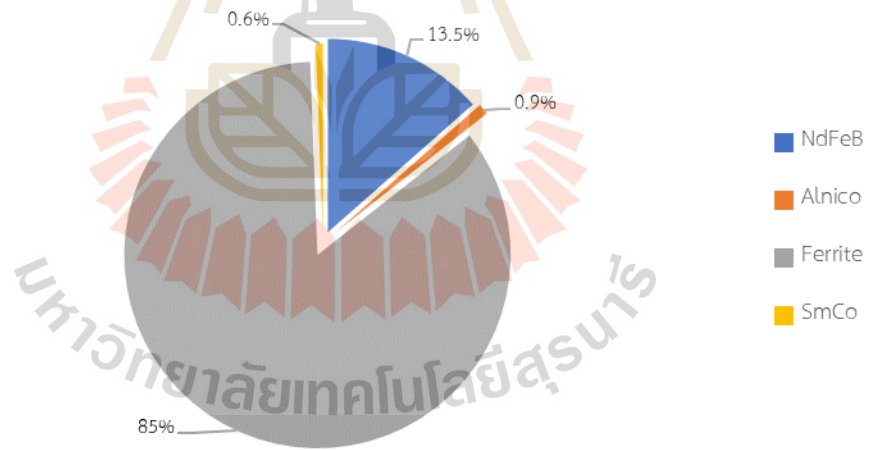
ประเภทของแม่เหล็กถาวรที่นำไปใช้งานมีอยู่ 4 ประเภทหลัก (SDM Magnetics Co, Ltd., 2017) ได้แก่ เฟอร์ไรต์ (Ferrite) มีการใช้งานถึง 85 เปอร์เซ็นต์ , นีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอน (Nd-Fe-B) 13.5 เปอร์เซ็นต์, แอลนิโค (Alnico) 0.9 เปอร์เซ็นต์ และซาแมเรียม-โคบอลต์ (SmCo) 0.6 เปอร์เซ็นต์ ดังแสดงในรูปที่ 1.2 ซึ่งแม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอน เป็นหนึ่งในแม่เหล็กหายากที่สำคัญในการขับเคลื่อนเศรษฐกิจ เนื่องจากเป็นแม่เหล็กที่มีแรงดูดสูง มีคุณสมบัติและประสิทธิภาพสูงสุดในประเภทของแม่เหล็กถาวร จึงนิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย อย่างไรก็ตามในปัจจุบันได้มีการพัฒนาแม่เหล็กชนิดใหม่ขึ้นมาด้วย เช่น แม่เหล็กแซมมาเรียม-เหล็ก-ไนโตรเจน (Sm-Fe-N) เพื่อการใช้งานที่หลากหลายมากขึ้น

Global Permanent Magnet Market volume, by material, 2013 – 2024 (Kilo Tons)



รูปที่ 1.1 ประมาณการการเติบโตของตลาดแม่เหล็กถาวรในปี ค.ศ. 2013 ถึง 2024 (กิโลตัน) (Global Market Research Insights, 2016)

2016 Global permanent magnet production base on weight



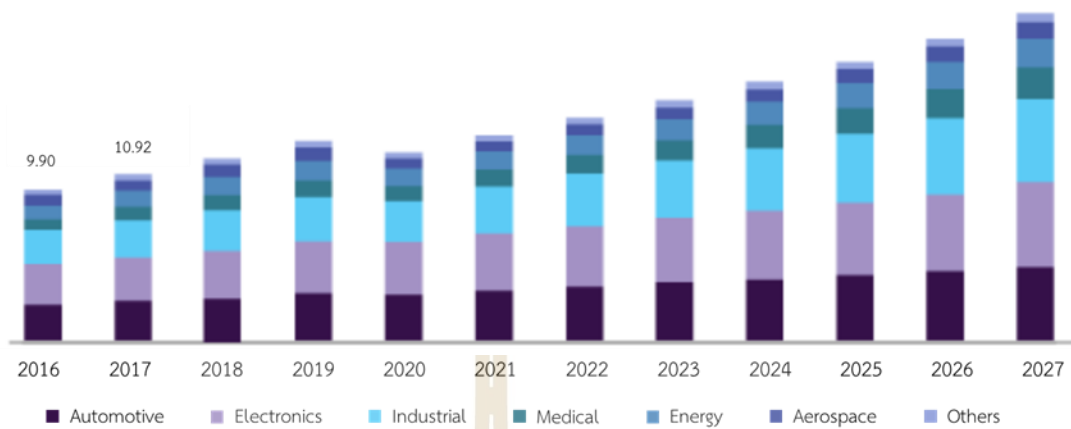
รูปที่ 1.2 ประเภทแม่เหล็กถาวรที่นิยมใช้งานในตลาดโลกปี ค.ศ. 2016 (SDM Magnetics Co, Ltd., 2017)

ปัจจัยเกื้อหนุนในการใช้งานแม่เหล็กถาวรที่มากขึ้นในภาคอุตสาหกรรมต่าง ๆ (Global Market Research Insights, 2016) ได้แก่

- อุตสาหกรรมยานยนต์คาดว่าจะเติบโตสูงกว่า 7.0 เปอร์เซ็นต์ จากปี ค.ศ. 2016 ถึง 2024 เนื่องจากการใช้ผลิตภัณฑ์ในมอเตอร์ (motors) กระจุกเกียร์ (gearboxes) และ ไดชาร์จ หรือ อัลเทอร์เนเตอร์ (alternator) เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ความต้องการรถยนต์ที่เพิ่มขึ้นตามจำนวนประชากรที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องคาดว่าจะผลักดันการเติบโตของอุตสาหกรรมยานยนต์ ซึ่งคาดว่าจะเพิ่มความต้องการแม่เหล็กถาวร
- อุตสาหกรรมทางการแพทย์จะมีสัดส่วนการเติบโตมากกว่า 11.0 เปอร์เซ็นต์ ในปี ค.ศ. 2015 การใช้ผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น เช่น ใช้เป็นส่วนประกอบของเครื่อง MRI และ CT-Scanners เป็นต้น
- อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ ส่วนใหญ่จะมีแม่เหล็กถาวรเป็นส่วนประกอบในชิ้นส่วนต่าง ๆ เช่น ฮาร์ดดิสก์ (hard disk drive : HDD) ไมโครโฟน ลำโพงประสิทธิภาพสูง เป็นต้น
- นอกจากนี้ยังใช้ในอุตสาหกรรมไฟฟ้า และอุตสาหกรรมอื่น ๆ อีกด้วย ยกตัวอย่างการใช้งานเช่น ในเครื่องใช้ไฟฟ้า เครื่องแยกเศษเหล็ก เครื่องจักรต่าง ๆ เครื่องกำเนิดไฟฟ้า เซนเซอร์ ฯลฯ

แนวโน้มการใช้งานแม่เหล็กถาวรในภาคอุตสาหกรรมต่าง ๆ ในประเทศจีน ตั้งแต่ปี ค.ศ. 2016 ถึง 2027 แสดงดังรูปที่ 1.3 จะเห็นได้ว่าทั้งอุตสาหกรรมยานยนต์ อิเล็กทรอนิกส์ ทางทางการแพทย์ และอื่น ๆ มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งชิ้นส่วนของอุปกรณ์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมดังกล่าวมีอายุการใช้งานที่แตกต่างกัน ตัวอย่างเช่น ฮาร์ดดิสก์ไดรฟ์ ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ มีอายุการใช้งานเฉลี่ย 3 - 5 ปี (ATL DATA TECHNOLOGY, 2016) ส่วนมอเตอร์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมยานยนต์ มีอายุการใช้งานเฉลี่ย 15 ปี (S. Orlova, A. Rassölkin, A. Kallaste, T. Vaimann และ A. Belahcen, 2016) และ ไดชาร์จหรืออัลเทอร์เนเตอร์ มีอายุการใช้งานเฉลี่ยอยู่ที่ 10 ปี (ศุภสรศ สิริธิกุล และเกรียงศักดิ์ ปันสม, 2562) เป็นต้น เมื่อสิ้นสุดอายุการใช้งานก็จะกลายเป็นขยะของเสียเกิดขึ้น

China permanent magnets market size, by application, 2016 – 2027 (USD Billion)



รูปที่ 1.3 การเติบโตของการใช้งานแม่เหล็กถาวรในตลาดประเทศจีนปี ค.ศ. 2016 -2027 (พันล้าน เหรียญสหรัฐ) (Magnequench (Thailand) Co., Ltd., 2020)

จากการศึกษาวัฏจักรอายุการใช้งานของของเสีย (Life Cycle Analysis : LCA) โดย Rita Schulze และ Matthias Buchert (2016) ดังแสดงในตารางที่ 1.1 ซึ่งได้ตั้งข้อสมมติหลัก (key assumptions) ของแหล่งโลหะหายากจากแม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอนที่สิ้นอายุการใช้งานแล้ว ยกตัวอย่าง เช่น ฮาร์ดดิสก์ไดรฟ์นั้นมีอายุการใช้งานเฉลี่ย 6 ปี มีอัตราการรวบรวมของเสีย (collection rate) ร้อยละ 60 มีประสิทธิภาพการแยกประกอบชิ้นส่วนของเสีย (efficiency rate disassembly) ร้อยละ 60 มีประสิทธิภาพการรีไซเคิล (efficiency rate recycling) ร้อยละ 90 โดยมีประสิทธิภาพการสกัดโลหะหายากรวม (overall REE extraction efficiency) ร้อยละ 32 ทั้งนี้ เนื่องจากการแยกชิ้นแม่เหล็กที่มีขนาดเล็กออกจากอุปกรณ์นั้นทำได้ค่อนข้างยาก อีกทั้งยังเกิดการสูญหายระหว่างขั้นตอนต่าง ๆ ในระหว่างกระบวนการรีไซเคิล ไม่ว่าจะเป็นการรีไซเคิลโลหะหายากจากแม่เหล็กกำลังสูงโดยตรง และโดยเฉพาะอย่างยิ่งเกิดการสูญหายระหว่างการผลิตในเส้นทางอื่นที่ไม่ได้มีจุดประสงค์เพื่อการกู้คืนโลหะหายาก จึงทำให้ประสิทธิภาพโดยรวมในการรีไซเคิลไม่สูงมากนัก ดังนั้นจะเห็นได้ว่าการรีไซเคิลแม่เหล็กกำลังสูงในส่วนอุปกรณ์ต่าง ๆ ยังคงต้องได้รับการพัฒนาเพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพให้ดียิ่งขึ้น

ตารางที่ 1.1 ข้อสมมติหลัก (key assumptions) ของแหล่งโลหะหายากจากแม่เหล็กนีโอไดเมียม-เหล็ก-โบรอนที่สิ้นอายุการใช้งานแล้ว (Rita Schulze et al, 2016)

	Product Lifetime	Standard Deviation	Collection Rate	Efficiency Rate Disassembly	Efficiency Rate Recycling	Overall REE extraction efficiency
Electric Two-Wheelers	5	1.25	80%	90%	92%	66%
Air Conditioners (H)EV	12	3	60%	90%	92%	50%
MRI Scanners	15	3.75	90%	90%	92%	75%
Wind Generators	12	3	80%	90%	92%	66%
	22	5.5	90%	90%	92%	75%
HDD	10/6	2.5/1.5	60%	60%	90%	32%
Acoustic Transducers	8	2	50%	50%	92%	23%
Separators	10	2.5	80%	80%	92%	59%
Other generators	20	5	80%	90%	92%	66%
Other motors	13	3.25	80%	40%	92%	29%
Others	10	2.5	30%	10%	92%	3%

การเกิดของเสียแม่เหล็กนีโอไดเมียม-เหล็ก-โบรอน สามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท โดยประเภทแรกเป็นของเสียชนิดที่เกิดจากกระบวนการผลิต เช่น ในระหว่างขั้นตอนการผลิตเป็นโลหะผงของเสียชนิดก่อนจากกระบวนการเผาผนึก รวมถึงของเสียที่เกิดจากกระบวนการขัด/ชุบผิว และประกอบชิ้นส่วน ส่วนประเภทที่สอง คือ ของเสียที่หมดอายุการใช้งานหรือเสื่อมสภาพจากอุปกรณ์เครื่องมือต่าง ๆ ซึ่งส่วนใหญ่มีองค์ประกอบของผิวชั้นเคลือบ เช่น นิกเกิล เป็นต้น ของเสียที่กล่าวมาทั้งหมดนี้มีองค์ประกอบของธาตุโลหะหายาก (Rare Earth, RE) เช่น นีโอไดเมียม (Nd) ซึ่งเป็นโลหะที่มีราคาแพง (ราคาโลหะนีโอไดเมียมของวันที่ 1 กุมภาพันธ์ 2564 อยู่ที่ 65,037 CNY/T) จึงจำเป็นต้องนำของเสียเหล่านี้กลับมารีไซเคิล เพื่อนำกลับมาใช้ประโยชน์ใหม่ ทดแทนการทำเหมืองและการนำเข้าจากต่างประเทศ วงจรการเกิดของเสียแม่เหล็กชนิดนีโอไดเมียม-เหล็ก-โบรอน จากกระบวนการผลิต ดังแสดงในรูปที่ 1.4 ซึ่งจะเห็นว่าของเสียที่เกิดจากกระบวนการผลิตหากแบ่งตามลักษณะทางกายภาพมี 2 ชนิด ได้แก่ ผงแม่เหล็ก (grinding sludge) โดยมีของเสียเกิดขึ้นโดยเฉลี่ยร้อยละ 20 ถึง 30 (Ming Yue, Xiaowen Yin, Xiantao Li, Meng Li, et al., 2018) ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ และชนิดก้อน (bulk solid waste) ซึ่งเกิดจากกระบวนการเผาผนึก โดยปริมาณของเสียชนิดก้อนที่เกิดขึ้นโดยเฉลี่ยคิดเป็นร้อยละ 25 (Xiaowen Yin, Ming Yue, Qingmei Lu, Min Liu, et al., 2019) ของผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้ ของเสียจากกระบวนการผลิตดังกล่าวควรที่จะนำมาเข้าสู่กระบวนการรีไซเคิล นอกจากนี้ยังมีของเสียที่หมดอายุการใช้งานหรือเสื่อมสภาพอีกด้วย ซึ่งมีลักษณะทางกายภาพเป็นก้อนที่มีชั้นผิวเคลือบติดอยู่กับอุปกรณ์ หรือเครื่องมือต่าง ๆ ซึ่งต้องอาศัยการถอดแยกส่วนออกมาผ่านการคัดแยกประเภทก่อนนำเข้าสู่กระบวนการรีไซเคิลต่อไป



รูปที่ 1.4 วงจรการเกิดของชนิดเสียแม่เหล็ก

ในปัจจุบันประเทศไทยมีบริษัทจำนวนหนึ่งที่ทำเนิธุรกิจเกี่ยวกับการผลิต นำเข้า จำหน่าย และส่งออกแม่เหล็ก ดังแสดงในตารางที่ 1.2 (ไทยแลนด์ เอลโล่เพจเจส, 2565) ส่งผลให้ในหนึ่งปีมีการผลิตและใช้งานชิ้นส่วนอุปกรณ์ต่าง ๆ ที่มีแม่เหล็กเป็นองค์ประกอบจำนวนมาก และในจังหวัดนครราชสีมาเองมีบริษัท แม็กนิควอนซ์ (โคราช) จำกัด ซึ่งเป็นบริษัทที่ประกอบธุรกิจเกี่ยวกับการผลิต และส่งออกผงแม่เหล็ก และนอกจากนี้ยังมีบริษัทอื่นที่ผลิตชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ เช่น บริษัท ทีดีเค (ประเทศไทย) จำกัด ประกอบธุรกิจเกี่ยวกับการขายส่งอุปกรณ์และชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ โดยสรุปในประเทศไทยในแต่ละปีมีการผลิตและใช้งานแม่เหล็กจำนวนมาก ส่งผลให้เกิดของเสียในปริมาณที่สูงขึ้นตามความต้องการในการผลิต ดังนั้นงานวิจัยจึงมีความสนใจที่จะศึกษาในการรีไซเคิลของเสียที่เกิดจากกระบวนการผลิตแม่เหล็กถาวร ด้วยกระบวนการโลหวิทยาไฮบริด (โลหวิทยาสารละลายร่วมกับโลหวิทยาความร้อน)

ตารางที่ 1.2 บริษัทในประเทศไทยที่ผลิต นำเข้า และส่งออกแม่เหล็กในประเทศไทย (ไทยแลนด์ เยลโล่เพจเจส, 2565)

ชื่อบริษัท	ทำเกี่ยวกับ	จังหวัด
บริษัท ไอคอน ริช เอ็นจิเนีย จำกัด	นำเข้าและจำหน่ายแม่เหล็กทุกชนิด	กรุงเทพมหานคร
บริษัท เจ.ที.อี จำกัด	ตัวแทนจำหน่ายแม่เหล็กที่ใช้ในงานอุตสาหกรรม	กรุงเทพมหานคร
กิตติแสง พลาสติก	จำหน่ายและรับผลิตแม่เหล็กถาวรตามสั่ง	กรุงเทพมหานคร
บริษัท เหล็ก หมุนเวียน จำกัด	จำหน่ายแม่เหล็กไฟฟ้า	กรุงเทพมหานคร
บริษัท เอ็ม.เค.ที. แม็กเนติก จำกัด	ผลิต นำเข้า ส่งออกแม่เหล็ก	กรุงเทพมหานคร
บริษัท มาร์ค แม็กเนติก จำกัด	ผลิตและจำหน่ายแม่เหล็กทุกชนิด	กรุงเทพมหานคร
บริษัท เอ็น.พี.แม็กเน็ท จำกัด	ผลิต จำหน่าย นำเข้า ส่งออก แม่เหล็ก	กรุงเทพมหานคร
บริษัท จี แม็กเนติก (ประเทศไทย) จำกัด	ผู้ผลิต นำเข้า ส่งออก แม่เหล็ก ทุกประเภท	กรุงเทพมหานคร
บริษัท ไทยหัวสกายอินเตอร์เนชั่นแนล จำกัด	จำหน่าย ผลิต แม่เหล็กถาวรทุกประเภท	กรุงเทพมหานคร
บริษัท สยามแมค เทค จำกัด	จำหน่ายและรับสั่งทำแม่เหล็กทุกชนิด และ แม่เหล็กในอุตสาหกรรมทุกชนิด (MAGNETIC) และแม่เหล็กลำเลียงไฟฟ้าและถาวร	กรุงเทพมหานคร
บริษัท เจ ที อี จำกัด	นำเข้าแม่เหล็ก	กรุงเทพมหานคร
บริษัท บีโพลมาติก จำกัด	นำเข้าและตัวแทนจำหน่ายแม่เหล็ก	กรุงเทพมหานคร
บริษัท ไทยหัวสกายอินเตอร์เนชั่นแนล จำกัด	จำหน่าย แม่เหล็ก Magnet แม่เหล็กถาวร, Ferrite Magnet, Ferrite Core เรารับผลิตแม่เหล็กถาวรทุกชนิด	กรุงเทพมหานคร
บริษัท ญาณธร แมกเนติก จำกัด	ผลิต-จำหน่าย-นำเข้า-ส่งออก-ซ่อม แม่เหล็กไฟฟ้าและแม่เหล็กถาวรทุกชนิด	กรุงเทพมหานคร
บริษัท มาร์ค แม็กเนติก จำกัด	จำหน่ายแม่เหล็กสำหรับอุตสาหกรรมทุกชนิด สินค้าพรีเมียม การ์ดแม่เหล็ก	กรุงเทพมหานคร
บริษัท เอ็น พี แม็กเน็ท จำกัด	จำหน่าย-ผลิต แม่เหล็กถาวรและ แม่เหล็กไฟฟ้าเกี่ยวกับงานพรีเมียม อุตสาหกรรมอาหาร งานอุตสาหกรรมทั่วไป	กรุงเทพมหานคร
บริษัท ฮิตาชิ เมทัลส์ (ประเทศไทย) จำกัด	ผลิตแม่เหล็กไฟฟ้า	ปทุมธานี
บริษัท ไทยแม็กเน็ท ออโต้พาร์ท จำกัด	จำหน่ายแม่เหล็กทุกชนิด	ปทุมธานี
บริษัท สเปเชียลตี้ เทคโนโลยี คอร์ปอเรชั่น จำกัด	แผ่นกันแม่เหล็กและไฟฟ้าสถิต	ปทุมธานี
บริษัท เอส.เอ็ม.ที. จำกัด	ผลิตแม่เหล็กประกอบลำโพง	ปทุมธานี
บริษัท แมงซ์เวล จำกัด	ผลิตแม่เหล็ก	สมุทรปราการ
บริษัท ไอซ์แลนด์ดิก จำกัด	จำหน่าย ซ่อม และส่งออก แม่เหล็กไฟฟ้า แม่เหล็กถาวรทุกชนิด	สมุทรปราการ
บริษัท ไพรมัส แมกเนติก อินดัสเทรียล จำกัด	จำหน่ายแม่เหล็ก	นนทบุรี
บริษัท บางกอก แม็กเนติก จำกัด	จำหน่ายค้ำปลีก แม่เหล็ก	นนทบุรี
บริษัท เอ็มเอสเอ็ม (ประเทศไทย) จำกัด	ผลิตแม่เหล็ก สำหรับอุปกรณ์ไฟฟ้า อิเล็กทรอนิกส์	ชลบุรี
บริษัท เคพีเอส นิวแมชชีนเนอร์รี่ จำกัด	จำหน่ายแม่เหล็กไฟฟ้าติดแบ็คโฮ และติดเครน	ชลบุรี
บริษัท แม็กนิควอนซ์ (โคราช) จำกัด	ผลิตผงแม่เหล็ก	นครราชสีมา

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กกำลังสูงนีโอดีเมียม-เหล็ก-โบรอน จากกระบวนการผลิต 2 ชนิด คือ ของเสียชนิดผงจากกระบวนการผลิตผงแม่เหล็ก และของเสียชนิดก้อนจากกระบวนการเผาผนึก เพื่อทำให้เป็นนีโอดีเมียมออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง ด้วยกระบวนการโลหวิทยาไฮบริด (โลหวิทยาสารละลายและโลหวิทยาความร้อน)

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 วัตถุประสงค์เริ่มต้น

วัตถุประสงค์เริ่มต้นมี 2 ประเภท ได้แก่

- ของเสียชนิดผงจากกระบวนการผลิตผงแม่เหล็ก
- ของเสียชนิดก้อนจากกระบวนการเผาผนึกชิ้นงานแม่เหล็ก

1.3.2 ตัวแปรในการทดลอง

วิธีการทดลองในการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กนีโอดีเมียม-เหล็ก-โบรอน แบ่งออกเป็น 5 วิธีหลัก ๆ ได้แก่ การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ การชะละลาย การย่างแร่ การตกตะกอนทางเคมี และการเผาแคลซิเนชัน

1.3.2.1 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ (oxidative roasting)

- เผาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 550, 600, 700, 800 องศาเซลเซียส/1 ชั่วโมง

1.3.2.2 การชะละลาย (leaching)

- กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ความเข้มข้น 2.5 โมลาร์
- สัดส่วนของแข็งต่อของเหลว (S/L) ที่ 50 กรัม/500 มิลลิลิตร
- เวลาในการชะละลาย 24 ชั่วโมง

1.3.2.3 การย่างแร่ (roasting)

- เผาที่อุณหภูมิ 700 – 800 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง

1.3.2.4 การตกตะกอนทางเคมี (chemical precipitation)

- ตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิก (oxalic acid)

1.3.2.5 การเผาแคลซิเนชัน (calcination)

- เผาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส/2 ชั่วโมง

1.3.3 การวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะ

- การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง Thermogravimetric Analysis (TGA) / Differential Scanning Calorimetry (DSC)
- การวิเคราะห์ลักษณะและองค์ประกอบของวัสดุด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) พร้อมอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุ Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence (WD-XRF), X-Ray Diffractometer (XRD), X-Ray Photoemission spectroscopy (XPS), Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer (ICP-OES)
- การวิเคราะห์ขนาดและการกระจายตัวของผงด้วยเครื่อง Laser particle size distribution analysis (PSD)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1 ทราบถึงวิธีการรีไซเคิลเพื่อกู้คืนนีโอดีเมียมจากของเสียแม่เหล็กกำลังสูง กลับมาใช้ประโยชน์ใหม่
- 1.4.2 ทราบถึงอุณหภูมิการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ (oxidative roasting) ในช่วง 550-800 องศาเซลเซียส ที่เหมาะสมสำหรับการเลือกชะละลายในขั้นตอนถัดมา
- 1.4.3 ทราบถึงอุณหภูมิการย่างแร่ (roasting) ในช่วง 700-800 องศาเซลเซียส ที่เหมาะสมในการกำจัดเหล็กออกไซด์ได้ในขั้นตอนการชะละลายด้วยน้ำที่เหมาะสมสำหรับการทำให้เกิดนีโอดีเมียมออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์มากที่สุด
- 1.4.4 ทราบถึงอิทธิพลของกระบวนการเตรียมวัตถุดิบ (crushing, oxidative roasting) ก่อนนำเข้าสู่ขั้นตอนชะละลาย ร้อยละการกู้คืนและความบริสุทธิ์ของนีโอดีเมียมออกไซด์

บทที่ 2

ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ประเภทของแม่เหล็กถาวร

ประเภทของแม่เหล็กถาวรที่ใช้งานในปัจจุบันมีอยู่ 5 ประเภท ได้แก่ แม่เหล็กเฟอร์ไรต์ (ferrite magnet), แม่เหล็กนีโอดีเมียม (neodymium magnet), แม่เหล็กซาแมเรียม-โคบอลต์ (SmCo magnet), แม่เหล็กแอลนิโค (alnico magnet) และแม่เหล็กซาแมเรียม-เหล็ก-ไนโตรเจน (Sm-Fe-N magnet) (John Croat และ John Ormerod, 2022) ซึ่งมีรายละเอียดแสดงดังต่อไปนี้

2.1.1 แม่เหล็กเฟอร์ไรต์ (ferrite magnet)

แม่เหล็กเฟอร์ไรต์ มีแรงแม่เหล็กต่ำ ค่า coercivity สูงเมื่อเทียบกับแร่อื่น จึงเป็นวัสดุที่สูญเสียสภาพความเป็นแม่เหล็กได้ง่าย มีความแข็งแรงเชิงกลต่ำและแตกหักง่ายจึงจำเป็นต้องใช้งานอย่างระมัดระวัง ผลิตจากออกไซด์ของเหล็กและเติมสตอนเทียมคาร์บอเนต (SrCO_3) หรือแบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) มีขนาดและรูปร่างต่าง ๆ สำหรับการใช้งานในมอเตอร์ไฟฟ้า ไดนาโม เครื่องกำเนิดไฟฟ้า ระบบโทรคมนาคม และแม่เหล็กเครื่องคัดแยกโลหะ เป็นต้น

2.1.2 แม่เหล็กนีโอดีเมียม (neodymium magnet)

แม่เหล็กนีโอดีเมียมเป็นวัสดุที่มีแรงแม่เหล็กสูงที่สุดในปัจจุบัน มีจุดเด่นที่แม่ขนาดเล็กแต่มีแรงแม่เหล็กมาก ข้อเสียคือเป็นสนิมง่าย จัดเป็นแม่เหล็กที่ทำจากแร่หายากเช่นเดียวกับแม่เหล็กชนิดโคบอลต์ (cobalt magnet) โดยแม่เหล็กนีโอดีเมียมนี้ผลิตจากนีโอดีเมียม เหล็ก และโบรอน (NdFeB) ใช้เป็นส่วนประกอบอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เซ็นเซอร์ ฮาร์ดดิสก์ และมอเตอร์ไฟฟ้า เป็นต้น

2.1.3 แม่เหล็กซาแมเรียมโคบอลต์ (SmCo magnet)

แม่เหล็กซาแมเรียมโคบอลต์ เป็นวัสดุที่มีแรงแม่เหล็กสูงรองจากแม่เหล็กนีโอดีเมียม ข้อดีคือเป็นสนิมได้ยาก และใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูง แต่เนื่องจากมีความแข็งแรงเชิงกลต่ำและแตกหักง่ายมากจึงจำเป็นต้องใช้งานอย่างระมัดระวัง แม่เหล็กถาวรที่มีแรงสูง ใช้ในอุปกรณ์ทรานสดิวเซอร์ เครื่องมือวัด นาฬิกา ไดนาโม และมอเตอร์ไฟฟ้า เป็นต้น

2.1.4 แม่เหล็กแอลนิโค (alnico magnet)

แม่เหล็กแอลนิโค ทนต่ออุณหภูมิสูงดีมากและมีความแข็งแรงเชิงกลที่สูง ข้อเสียคือสูญเสียสภาพความเป็นแม่เหล็กได้ง่ายมาก ผลิตจากอะลูมิเนียม นิกเกิล โคบอลต์ และเหล็ก มีความเสถียรของสนามแม่เหล็กสูง ทนการกัดกร่อนแต่มีความเปราะ ใช้ในงานที่มีอุณหภูมิสูง เช่น แม่เหล็กเครื่องคัดแยก แม่เหล็กลำโพง มิเตอร์ และมอเตอร์ เป็นต้น

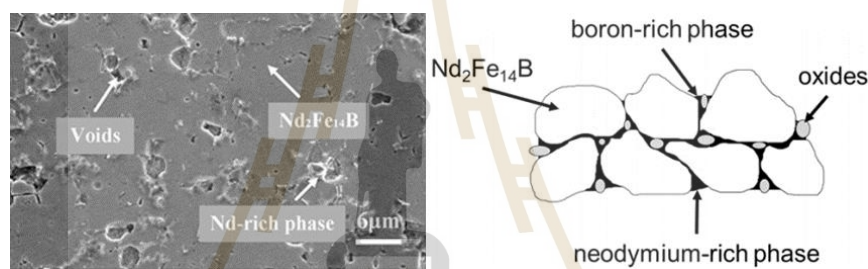
2.1.5 แม่เหล็กซาแมเรียม-เหล็ก-ไนโตรเจน (Sm-Fe-N magnet)

แม่เหล็กซาแมเรียม-เหล็ก-ไนโตรเจน ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$) นั้นเป็นแม่เหล็กที่ถูกพัฒนาขึ้นมาใหม่ โดยเฟสไนโตรนั้นเตรียมได้จากการใช้แก๊สแอมโมเนียหรือไนโตรเจนเพื่อทำให้เกิดการปรับปรุงโครงสร้างโดยการแทรกที่ (interstitial modification) มีสมบัติที่ดีเทียบเคียงกับแม่เหล็กที่ถูกพัฒนามาก่อนหน้านี้ แต่มีข้อจำกัดคือเฟสที่มีองค์ประกอบของไนโตรเจนจะเป็นเฟสที่เสถียรจึงเกิดการสลายที่อุณหภูมิประมาณ 600 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นข้อจำกัดในการเผาผนึกให้ได้ความหนาแน่นสูง แต่ข้อดีคือ สามารถขึ้นรูปโดยใช้พอลิเมอร์หรือโบรอนเป็นสารยึดได้ดี (bonded magnet) อีกทั้งมีค่า coercivity มาก รวมถึงมีอุณหภูมิคูรี (curie temperature) สูง และยังทนต่อการกัดกร่อนและออกซิเดชันได้ดีหากเปรียบเทียบกับแม่เหล็กชนิดนีโอดีเมียม

ในงานวิจัยนี้ มีความสนใจในแม่เหล็กกำลังสูงนีโอดีเมียม-เหล็ก-โบรอน ซึ่งมีองค์ประกอบทางเคมีโดยทั่วไป ดังตารางที่ 2.1 (Stanford Magnets, 2021) โดยมีนีโอดีเมียมในช่วงร้อยละ 29-32 เหล็กร้อยละ 64.2-68.5 และ โบรอนร้อยละ 1.0-1.2 เป็นต้น ซึ่งโครงสร้างจุลภาคโดยทั่วไปของแม่เหล็กดังกล่าวนี้มีเนื้อพื้นเป็นเฟสนีโอดีเมียม-เหล็ก-โบรอน ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) และส่วนบริเวณขอบเกรนจะประกอบไปด้วยเฟสที่มีนีโอดีเมียมมาก (neodymium-rich), เฟสที่มีโบรอนมาก (boron-rich) และออกไซด์ (oxides) ดังแสดงจากภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคและภาพสเก็ทในรูปที่ 2.1 (Cui Luo, Xiaoming Qiu, Yuxin Xu, Yuzhen Lu and Fei Xin (2020) และ Stephanie Kruse, Karoline Raulf, Anna Trentmann, Thomas Pretz and Bernd Friedrich, 2015)

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบทางเคมีโดยทั่วไปของแม่เหล็กนีโอดีเมียม-เหล็ก-โบรอน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)(Stanford Magnets, 2021)

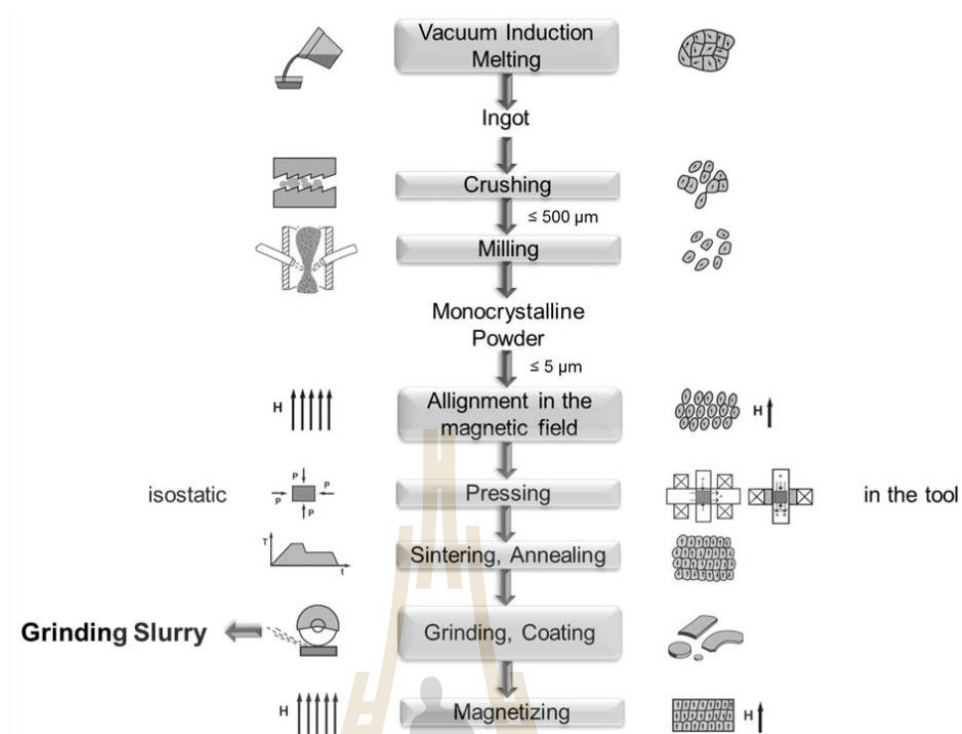
Main elements within NdFeB	Percentage by weight
Neodymium (Nd)	29 – 32
Iron (Fe)	64.2 – 68.5
Boron (B)	1.0 – 1.2
Aluminum (Al)	0.2 – 0.4
Niobium (Nb)	0.5 - 1
Dysprosium (Dy)	0.8 - 1.2



รูปที่ 2.1 โครงสร้างจุลภาคของแม่เหล็กนีโอดีเมียม-เหล็ก-โบรอน ถ่ายด้วย SEM (ซ้าย) (Cui Luo et al., 2020) และภาพสเก็ตโครงสร้างจุลภาค (ขวา) (Stephanie Kruse et al., 2015)

2.2 กระบวนการผลิตแม่เหล็ก

กระบวนการผลิตแม่เหล็กกำลังสูงมีขั้นตอนแสดงดังรูปที่ 2.2 เริ่มจากนำวัตถุดิบเริ่มต้นมาทำการหลอมถลุงโดยใช้เตาหลอมเหนี่ยวนำสุญญากาศ (vacuum induction melting) และหล่อเป็นก้อนอินกอต (ingot) นำก้อนอินกอตมาลดขนาดหยาบ (crushing) ตามด้วยบดละเอียด (milling) จนมีขนาดเล็กกว่า 5 ไมครอน จากนั้นนำมาปรับทิศทางตามสนามแม่เหล็ก (alignment in the magnet field) ตามด้วยการอัดขึ้นรูป (pressing) ให้มีขนาดและรูปร่างตามต้องการ ก่อนนำมาเข้าสู่ขั้นตอนการเผาขึ้นและอบอ่อน (sintering and annealing) ต่อมาจึงทำการขัดปรับแต่งรูปร่างให้มีรูปร่างพร้อมนำไปใช้งานและเคลือบผิว สุดท้ายเข้าสู่กระบวนการทำให้เกิดสภาพความเป็นแม่เหล็ก (magnetizing) และนำไปประกอบเป็นชิ้นส่วนของอุปกรณ์ต่าง ๆ ต่อไป



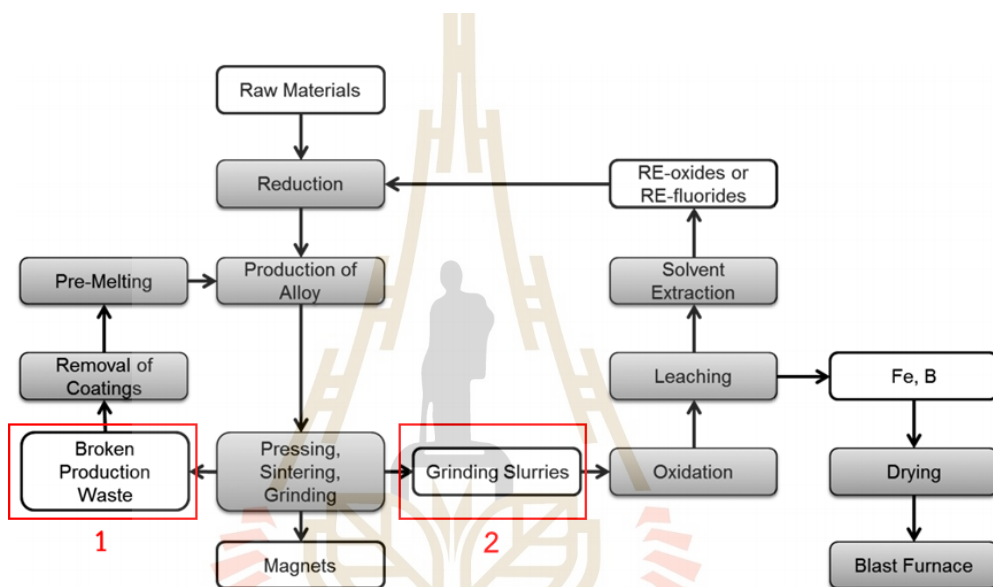
รูปที่ 2.2 กระบวนการผลิตแม่เหล็กนีโอดีเมียม-เหล็ก-โบรอน (Stephanie Kruse et al., 2015)

2.3 ลักษณะของเสียชนิดแม่เหล็ก

หากพิจารณาประเภทของเสียแม่เหล็กกำลังสูงที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการผลิตแม่เหล็ก พบของเสียอยู่ 2 ประเภท ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ได้แก่ ชนิดก่อนที่เกิดความเสียหายภายหลังการเผาพูนิก (broken production waste) และของเสียที่เกิดจากกระบวนการขัดปรับแต่งรูปร่าง (grinding sludge)

ประเภทแรกเป็นของเสียชนิดก่อนที่เกิดความเสียหายภายหลังการเผาพูนิก (broken production waste) เป็นของเสียที่มีขนาดไม่เป็นไปตามมาตรฐาน อาจเกิดการแตกหักเสียหาย ชิ้นงานที่เผาพูนิกแล้วต้องค้ประกอบทางเคมีที่ไม่เป็นไปตามมาตรฐาน หรือชิ้นงานที่ตัดแต่งขนาดรูปร่างแล้วนำไปชุบเคลือบผิว แต่ไม่ได้มาตรฐาน หรืออาจมีค่าสมบัติทางแม่เหล็กไม่เป็นไปตามเกณฑ์ที่กำหนด เป็นต้น ซึ่งของเสียเหล่านี้สามารถนำกลับมารีไซเคิลผลิตเป็นแม่เหล็กกำลังสูงใหม่ได้ โดยนำของเสียที่เกิดขึ้นมาทำการกำจัดชิ้นเคลือบออก จากนั้นนำเข้าสู่กระบวนการหลอม แล้วก็นำมาเข้าสู่กระบวนการผลิตเป็นแม่เหล็กกำลังสูงใหม่อีกครั้งดังรูปที่ 2.3 อย่างไรก็ตาม การรีไซเคิลในลักษณะดังกล่าว จำเป็นต้องมีการแยกชนิดองค์ประกอบของแม่เหล็ก ก่อนนำเข้าสู่ขั้นตอนการนำไปหลอมใหม่ เพื่อไม่ให้เกิดการปนเปื้อน

ประเภทที่สองเป็นของเสียที่เกิดจากกระบวนการขัดปรับแต่งรูปร่าง (grinding sludge) ซึ่งของเสียชนิดนี้มีลักษณะเป็นผงเนื่องจากถูกเจียร ขัดปรับแต่งขนาดให้มีรูปร่างที่พร้อมนำไปประกอบเป็นชิ้นส่วนของอุปกรณ์ต่าง ๆ ของเสียประเภทนี้สามารถนำรีไซเคิลได้เช่นเดียวกัน โดยนำของเสียมาทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) เพื่อทำให้องค์ประกอบทางเคมีอยู่ในรูปของออกไซด์ จากนั้นนำเข้าสู่กระบวนการชะละลาย และกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction) เพื่อสกัดให้ได้เป็นโลหะหายากที่อยู่ในรูปของออกไซด์ หรือ ฟลูออไรด์ แล้วนำกลับเข้าสู่กระบวนการผลิตแม่เหล็กด้วยกระบวนการรีดักชันดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 กระบวนการรีไซเคิลแม่เหล็กกำลังสูง (Stephanie Kruse et al., 2015)

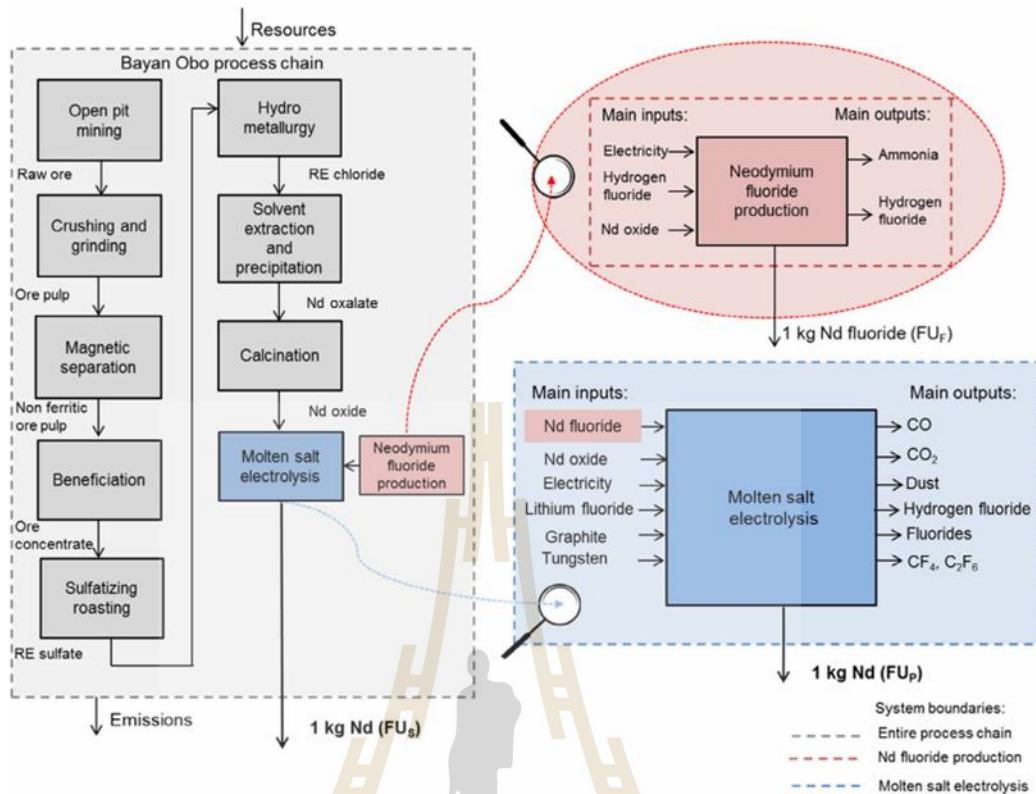
2.4 กระบวนการสกัดนีโอติเมียมจากแร่

ในปัจจุบันแหล่งแร่ที่เป็นโลหะหายาก (Rare Earth Element: REE) ที่สำคัญของโลกคือแหล่ง Bayan Obo ที่ประเทศจีน (Andrea Schreiber, Josefine Marx, Petra Zapp and Wilhelm Kuckshinrichs, 2020) มีปริมาณสำรอง 3 ใน 4 ของโลก แหล่งนี้เริ่มแรกทำเหมืองแร่เหล็กในปี 1940 จนกระทั่งปี 1965 เริ่มมีการผลิตแบสต์นีไซต์ (bastnaesite) และโมนาไซต์ (monazite)

- แบสต์นีไซต์ (bastnaesite) เป็นแร่คาร์บอเนตฟลูออสิน มีออกไซด์ของโลหะหายาก (Rare Earth Oxide, REO) ร้อยละ 75 โดยมากเป็นโลหะธาตุหายากน้ำหนักเบา แหล่งแร่ที่ให้แร่นี้ก็คือนักคาร์บอเนไทต์ เช่น Mountain Pass แคลิฟอร์เนีย สหรัฐอเมริกา และ Bayun Obo ในมองโกเลีย ประเทศจีน

- โมนาไซต์ (monazite) เป็นแร่ฟอสเฟตที่มีธาตุโลหะหายากน้ำหนักเบา โดยทฤษฎี มี REO ร้อยละ 70 เป็นแร่ที่เกิดอยู่ในหินแกรนิต เนื่องจากเป็นแร่หนักสูง จึงมักไปรวมตัวในลานแร่ เป็นแร่พลอยได้จากการทำเหมืองแร่หนักจากลานแร่พวก อิลเมไนต์ รูไทต์ และ เซอร์คอน เป็นต้น

โดยเริ่มจากการทำเหมืองเปิด (open pit mine) คือ เหมืองแร่ที่จะต้องขุดและขนเปลือกดินหรือหิน (overburden) ที่ปิดทับบนชั้นแร่ออกไปทีละชั้นก่อนที่จะขุดผลิตแร่ได้ มีลักษณะการทำงานอยู่บนผิวดินโดยไม่ต้องขุดเจาะอุโมงค์ ซึ่งจะได้เป็นแร่ดิบ (raw ore) แล้วนำไปทำการบดและลดขนาดจนกระทั่งมีขนาดเล็กกว่า 70 ไมครอน ก่อนนำไปแยกด้วยแม่เหล็ก จากนั้นนำเข้าสู่กระบวนการแต่งแร่ เช่น การลอยแร่ จะได้แร่แบสทีไนต์ และโมนาไซต์ ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 55.6 และ 34.1 ของ REO ตามลำดับ หลังจากลอยแร่จะถูกนำไปอย่างแร่โดยใช้กรดซัลฟิวริกในเตาเผาแบบหมุน ทำให้ได้เป็นซัลเฟตของโลหะหายาก (rare earth sulfate) แล้วนำไปชะละลายด้วยน้ำและทำการกรอง หลังจากนั้นเติมน้ำและแอมโมเนียมไบคาร์บอเนต จะทำให้เกิดการตกตะกอนคาร์บอเนตของโลหะหายาก (RE carbonates) เมื่อเติมน้ำและกรดไฮโดรคลอริกจะทำให้เปลี่ยน RE carbonates ที่ตกตะกอนไปอยู่ในรูปสารละลาย RE chloride นอกจากนี้ยังมีขั้นตอนการสกัดตัวทำละลายหลายขั้นตอนเพื่อแยกเป็นนีโอติเมียมออกซาลาต (Nd oxalate) โดยการตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิก แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส จะได้เป็นนีโอติเมียมออกไซด์ (Nd₂O₃) ดังแสดงในแผนภาพที่ 2.4 ในกรอบสี่เหลี่ยมทางซ้ายมือ โดยต่อมานีโอติเมียมออกไซด์จะถูกนำมาทำให้อยู่ในรูปของฟลูออไรด์ เพื่อให้ได้เป็นโลหะนีโอติเมียมด้วยกระบวนการอิเล็กโทรไลซิสโดยใช้เกลือโลหะหลอมเหลว (molten salt electrolysis) ดังแสดงในแผนภาพด้านขวามือ

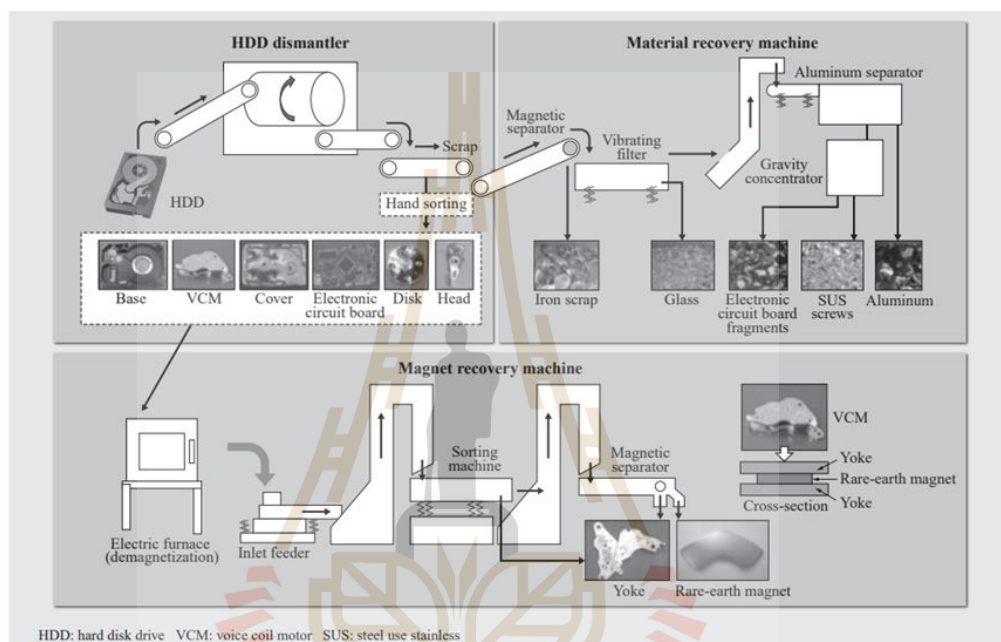


รูปที่ 2.4 แผนผังกระบวนการของ Bayan Obo ที่ประเทศจีน (Andrea Schreiber et al., 2020)

2.5 การรีไซเคิลโลหะหายากจากแม่เหล็กกำลังสูง (Rare earth magnet recycling)

ในสถานการณ์ปัจจุบันที่โลหะหายากมีความต้องการใช้งานสูง การผลิตโลหะจากแร่จึงไม่อาจเพียงพอต่อความต้องการบริโภค ดังนั้นการรีไซเคิลโลหะหายากจากของเสียจากกระบวนการผลิตหรือที่สิ้นอายุการใช้งาน จึงเป็นอีกหนทางหนึ่งที่จะสามารถอนุรักษ์แหล่งทรัพยากรและลดผลกระทบทางด้านสิ่งแวดล้อม ซึ่งต้องอาศัยระบบการบริหารจัดการของเสียที่มีประสิทธิภาพ เริ่มต้นจากการเก็บรวบรวม การแยกชิ้นส่วนประกอบ และการใช้เทคโนโลยีรีไซเคิลที่เหมาะสมในการกู้คืนโลหะหายาก ซึ่งในส่วนของการแยกชิ้นส่วนประกอบของของเสียนั้น บริษัทอิตาซี (Yongxiang Yang, Allan Walton, Richard Sheridan, Konrad Güth, et al., 2016) ได้มีการพัฒนาเทคโนโลยีที่สามารถคัดแยกชิ้นส่วนแม่เหล็กโลหะหายากออกจากผลิตภัณฑ์ที่ใช้แล้วได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งระบบดังกล่าวถูกนำมาใช้ในเชิงพาณิชย์ โดยเครื่องจักรได้ถูกออกแบบมาเพื่อใช้กับผลิตภัณฑ์เฉพาะอย่าง เช่น ฮาร์ดดิสก์ หรือคอมเพรสเซอร์เครื่องปรับอากาศ เป็นต้น สำหรับกระบวนการที่ใช้เครื่องจักรในการแยกชิ้นส่วนประกอบของฮาร์ดดิสก์ไดรฟ์ (HDD dismantler) ดังแสดงดังรูปที่ 2.5 เริ่มต้นโดยนำ

ฮาร์ดดิสก์ไดรฟ์เข้าเครื่องแยกชิ้นส่วน เพื่อแยก Voice Coil Motors (VCM), base, cover, electronic circuit board, disk และ head ออกจากฮาร์ดดิสก์ไดรฟ์ โดยวัสดุที่ติดแม่เหล็ก เช่น เหล็ก จะถูกแยกออกจากวัสดุอื่น ๆ เช่น แก้ว อะลูมิเนียม ด้วยเครื่องแยกวัสดุ ส่วน VCM ซึ่งภายในมีแม่เหล็กอยู่จะถูกนำมาทำลายสภาพความเป็นแม่เหล็ก (demagnetization) ด้วยเตาเผาไฟฟ้า จากนั้นนำเข้าสู่ขั้นตอนการคัดแยกแม่เหล็กออกจากตัวประกบ (yoke)



รูปที่ 2.5 กระบวนการแยกส่วนประกอบและกู้คืนแม่เหล็กกำลังสูงจากฮาร์ดดิสก์ไดรฟ์ โดย Yongxiang Yang et al. (2016)

การทำลายสภาพความเป็นแม่เหล็กมีความจำเป็นอย่างยิ่ง ในกระบวนการคัดแยกชิ้นส่วนจากอุปกรณ์ต่าง ๆ ที่สิ้นอายุการใช้งาน เนื่องจากหากชิ้นงานผ่านเข้าสู่ขั้นตอนการบดลดขนาดโดยไม่ได้ผ่านการทำลายสภาพความเป็นแม่เหล็ก ก็จะทำให้แม่เหล็กเข้าไปติดอยู่กับเครื่องบด รวมถึงติดอยู่กับตะแกรงคัดขนาด โดยทั่วไปแม่เหล็กนีโอไดเมียม-เหล็ก-โบรอนจะสิ้นสภาพความเป็นแม่เหล็กที่อุณหภูมิประมาณ 350 องศาเซลเซียส (Mikiya Tanaka, Tatsuya Oki, Kazuya Koyama, Hirokazu Narita and Tetsuo Oishi (2013) และ Ching-Hwa Lee, Yu-Jung Chen, Ching-Hua Liao, Srinivasa R. Popuri, Shang-Lin Tsai, et al., 2013) แต่จะทำให้เกิดปริมาณของเสียตามมาด้วยจากในขั้นตอนการให้ความร้อน นอกจากนี้ได้มีการศึกษาและสร้างเครื่องมือในการทำลายสภาพความเป็นแม่เหล็กโดยการให้สนามแม่เหล็กในทิศทางตรงกันข้ามได้เช่นเดียวกัน

2.6 การศึกษากระบวนการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กกำลังสูง

จากการศึกษารวบรวมข้อมูลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กนีโอดีเมียม-เหล็ก-โบรอน สามารถรีไซเคิลโดยใช้กระบวนการโลหวิทยาสารละลาย (hydrometallurgy) ร่วมกับกระบวนการโลหวิทยาทางความร้อน (pyrometallurgy) มีรายละเอียดดังนี้

โลหวิทยาสารละลาย ประกอบด้วยขั้นตอนหลัก ๆ ดังต่อไปนี้

- การล้างทำความสะอาด (washing) เป็นขั้นตอนที่กำจัดสิ่งปนเปื้อนมากับของเสียก่อนนำเข้าสู่กระบวนการถัดไป
- การชะละลาย (leaching) เป็นขั้นตอนที่ชะละลายโลหะที่ต้องการสกัดออกมาจากแม่เหล็กกำลังสูงให้อยู่ในสารละลายด้วยตัวชะละลายที่เหมาะสม ซึ่งอาจจะเป็นกรดหรือด่าง ที่นิยมใช้ส่วนมากจะเป็นกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ไนตริก (HNO_3) หรือไฮโดรคลอริก (HCl) เป็นต้น โดยประสิทธิภาพการชะละลายขึ้นอยู่กับลักษณะทางกายภาพของของเสีย ความเข้มข้นกรด อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว อุณหภูมิและเวลาการชะละลาย รวมถึงเป็นความเร็วรอบในการกวน
- การสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction) เป็นขั้นตอนต่อจากการชะละลายด้วยกรด โดยจะเลือกให้มีการใช้กรดที่เหมาะสมกับโลหะที่ต้องการจะให้เกิดขึ้นในสารละลาย กระบวนการนี้มีการดำเนินงานที่ง่าย ใช้พลังงานต่ำ และโลหะที่แยกได้มีความบริสุทธิ์ที่ดี แต่ข้อเสียคือ เป็นกระบวนการที่มีต้นทุนที่สูง ยกตัวอย่างเช่น การใช้ undiluted ionic liquid trihexyl (tetradecyl) phosphonium chloride (Cyphos® IL 101) ในการสกัดโลหะ เหล็ก ทองแดง สังกะสี และโคบอลต์ออกมา แต่ไม่สามารถสกัดโลหะจำพวก นิกเกิล และโลหะหายากได้ เป็นต้น (Tom Vander Hoogerstraete, Bart Blanpain, Tom Van Gerven and Koen Binnemans, 2014)
- การตกตะกอน (precipitation) ทำได้โดยใช้สารที่ทำปฏิกิริยากับโลหะที่ละลายอยู่ในสารละลาย จะทำให้เกิดเกลือหรือตะกอนสารประกอบที่ไม่สามารถละลายได้ ทำให้ได้ปริมาณโลหะที่กู้คืนได้สูง ด้วยต้นทุนของกระบวนการที่ต่ำ แต่ต้องเลือกชนิดของสารที่จะทำให้เกิดการตกตะกอน อุณหภูมิ และ pH ของสารละลายที่เหมาะสม
- การเพิ่มความเข้มข้นสารละลาย (solution concentration) และการทำให้บริสุทธิ์ (purification) เป็นการทำให้สารละลายที่มีโลหะที่ต้องการสกัดละลายอยู่เข้มข้นสูงขึ้น หรือทำให้มีความบริสุทธิ์มากขึ้น

โลหวิทยาทางความร้อน ประกอบด้วยขั้นตอนหลัก ๆ ดังต่อไปนี้

- การทำให้แห้ง (drying) เป็นขั้นตอนการให้ความร้อนเพื่อกำจัดความชื้น หรือน้ำในโมเลกุลของของเสียที่ผ่านกระบวนการชะละลายก่อนที่จะนำเข้าสู่กระบวนการถัดไป
- การเผาที่อุณหภูมิสูง (calcination) มักทำในบรรยากาศที่มีการควบคุม เพื่อให้เกิดการสลายตัวของสารบางชนิดที่สลายตัวได้เมื่อได้รับความร้อน เช่น การเผากำจัดวัสดุหรือสารที่มีจุดเดือดต่ำหรือสารระเหย เป็นต้น และอาจจะเป็นการเผาเพื่อทำให้เกิดออกไซด์ หรือทำให้มีลักษณะเป็นผง
- การย่างแร่ (roasting) เป็นการเผาให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างก๊าซและของแข็ง เช่น การย่างแร่ที่มีองค์ประกอบของซัลไฟด์ จะทำให้ซัลไฟด์เปลี่ยนเป็นออกไซด์ ส่วนซัลเฟอร์จะเกิดเป็นก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เป็นต้น หรืออาจใช้กับการย่างแร่ที่มีความเข้มข้นสูง โดยการให้ความร้อนจนเผากำจัดสารระเหยออกไปโดยไม่เกิดการหลอม
- การหลอมถลุง (smelting) เป็นการให้ความร้อนกับแร่ร่วมกับการใช้สารรีดิวซ์ เพื่อช่วยในการสกัดเอาโลหะออกมา ทำให้เกิดเฟสหลอมเหลวอย่างน้อย 1 เฟส ในส่วนผสม และได้องค์ประกอบอื่นที่อาจจะเป็นก๊าซ หรือสแลก

ในปัจจุบันได้มีการศึกษาวิจัยเพื่อรีไซเคิลโลหะหายากจากของเสียแม่เหล็กกำลังสูงหลากหลายเทคนิคด้วยกัน (Mikiya Tanaka et al., 2013) โดยในแนวทางแรกเป็นการใช้แนวทางโลหวิทยาสารละลาย โดยใช้กระบวนการชะละลายทั้งหมด (whole leaching process) ซึ่งอาจใช้กรดซัลฟิวริก ไฮโดรคลอริกและไนตริก เป็นต้น โดยจากการชะละลายด้วยกรดนั้นจะทำให้ทั้งนีโอดีเมียมและเหล็กถูกชะละลายจนหมด แล้วตามด้วยการตกตะกอน (precipitation) แนวทางที่ 2 เป็นการประยุกต์ใช้แนวทางโลหวิทยาความร้อนโดยอาศัยการย่างแร่และชะละลาย (selective roasting-leaching) ซึ่งการย่างแร่ที่ควบคุมแก๊สไฮโดรเจนและไอน้ำ (H_2 - water vapor) นั้นมีจุดมุ่งหมายทำให้นีโอดีเมียมอยู่ในรูปของออกไซด์ (Nd_2O_3) ส่วนเหล็กจะอยู่ในรูปโลหะหลอมเหลวและจะถูกแยกออกมา โดยควบคุมกระบวนการตามหลักเทอร์โมไดนามิกส์ แล้วจึงทำการชะละลายและตกตะกอน เป็นต้น ส่วนแนวทางที่ 3 เรียกว่าการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting-selective leaching) เริ่มต้นจากการย่างแร่ในบรรยากาศปกติ จากนั้นชะละลายด้วยกรด แล้วจึงตามด้วยการตกตะกอน โดยการย่างแร่ในขั้นตอนแรกนั้น มีวัตถุประสงค์เพื่อทำให้เหล็กอยู่ในรูปของออกไซด์ (Fe_2O_3) จึงทำให้นีโอดีเมียมนั้นถูกชะละลายได้ดีกว่า อย่างไรก็ตาม ในแต่ละเทคนิควิธีการนั้นสามารถให้ประสิทธิภาพของการสกัดโลหะ ความบริสุทธิ์และชนิดของผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกันออกไป ซึ่งในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงการศึกษาวิจัยที่เกี่ยวข้องดังต่อไปนี้

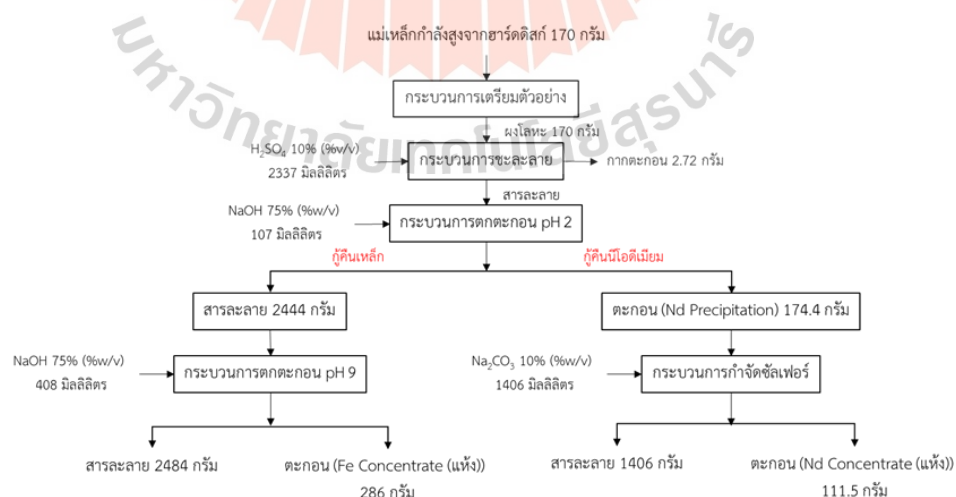
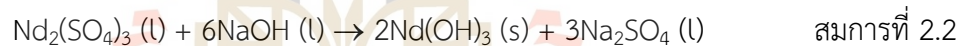
2.6.1 การรีไซเคิลแม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอน ด้วยกระบวนการชะละลายทั้งหมด (whole leaching)

กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ (กพร.) ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับเทคโนโลยีรีไซเคิลโลหะหายากจากซากแม่เหล็กกำลังสูงซึ่งเป็นชิ้นส่วนในฮาร์ดดิสก์ (กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่, 2562) ที่มีองค์ประกอบของเหล็กและนีโอติเมียมร้อยละ 60.2 และ 30 ตามลำดับ ดังตารางที่ 2.2 เริ่มต้นจากการเตรียมวัตถุดิบโดยเผาเพื่อทำลายความเป็นแม่เหล็กที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นบดให้เป็นผง (< 0.5 มิลลิเมตร) ก่อนนำไปชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก เข้มข้นร้อยละ 10 โดยปริมาตร (%v/v) แล้วนำมาตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ที่ความเข้มข้นร้อยละ 75 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร (%w/v) ต่อจากนั้นเข้าสู่กระบวนการกู้คืนนีโอติเมียม โดยเริ่มจากนำตะกอนมากำจัดซัลเฟอร์ด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต (Na₂CO₃) ที่ pH = 2 จนได้เป็นตะกอนของนีโอติเมียมความเข้มข้นสูง (Nd concentrate) ซึ่งมีขั้นตอนและสภาวะการทดลองดังรูปที่ 2.6 และมีปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องดังสมการที่ 2.1 – 2.3

ปฏิกิริยาการชะละลาย :



ปฏิกิริยาการตกตะกอนด้วย NaOH :



รูปที่ 2.6 กระบวนการรีไซเคิลแม่เหล็กกำลังสูงจากฮาร์ดดิสก์ โดยกรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ (ปรับปรุงมาจากเอกสารกรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่, 2562)

จากผลการทดลองพบว่า หลังจากชะละลายแล้วตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ ตะกอนที่ได้มีนีโอดีเมียมออกไซด์ (Nd_2O_3) ร้อยละ 49.8 เหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) ร้อยละ 2.33 และซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO_3) ร้อยละ 36.8 จากนั้น เมื่อทำการกำจัดซัลเฟอร์ พบว่า ปริมาณของ นีโอดีเมียมออกไซด์เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 63.7 และซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ลดลงเหลือร้อยละ 17.2 ดัง แสดงเปรียบเทียบในตารางที่ 2.3 ดังนั้นจะเห็นได้ว่า กระบวนการดังกล่าวสามารถกู้คืนนีโอดีเมียมใน รูปของออกไซด์เป็นหลัก และสามารถลดปริมาณของเหล็กได้เป็นเหล็กออกไซด์ร้อยละ 2.53 รวมถึงลด ปริมาณซัลเฟอร์ให้น้อยลงได้

ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบทางเคมีของแม่เหล็กกำลังสูงจากฮาร์ดดิสก์ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF (กรม อุตสาหกรรมพื้นฐานและการเมืองแร่, 2562)

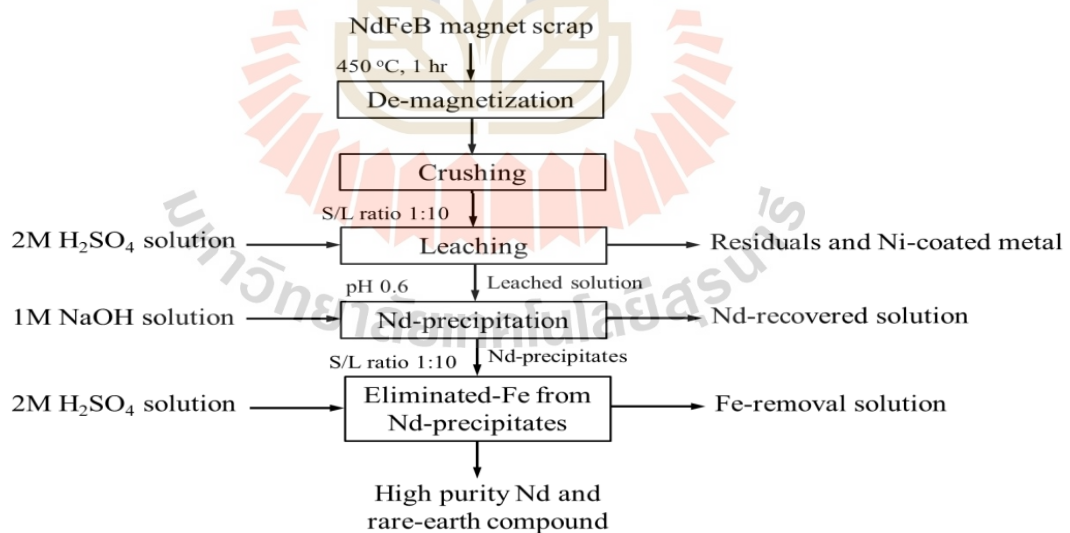
ธาตุ	Fe	Nd	Si	Dy	Eu	Pr	Pd	Other
สัดส่วน (%)	60.2	30.0	2.19	1.82	1.54	0.49	0.18	3.58

ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบทางเคมีของตะกอนที่ได้หลังจากการตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ และภายหลังการกำจัดซัลเฟอร์ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF (กรมอุตสาหกรรมพื้นฐาน และการเมืองแร่, 2562)

ธาตุ กระบวนการ	ธาตุ								
	Nd_2O_3	SO_3	Na_2O	Fe_2O_3	Dy_2O_3	Eu_2O_3	Pr_6O_{11}	Pd	Other
หลังการ ตกตะกอนด้วย NaOH	49.8	36.8	6.82	2.33	1.11	0.916	0.809	0.173	1.242
หลังการ กำจัดซัลเฟอร์	63.7	17.2	10.9	2.53	1.41	1.38	1.00	0.207	1.673

งานวิจัยโดย Panya Buahombura, Anuthai Kareram, Waraporn Piyawit and Sarum Boonmee (2020) ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการรีไซเคิลโลหะหายากจากซากแม่เหล็กกำลังสูง ในฮาร์ดดิสก์ที่เสื่อมสภาพหรือหมดอายุการใช้งานแล้วด้วยกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย ที่มี องค์ประกอบของนีโอดีเมียม (Nd) ร้อยละ 25.37 เพอร์ซีโอดีเมียม (Pr) ร้อยละ 6.53 โคบอลต์ (Co) ร้อยละ 0.90 โบรอน (B) ร้อยละ 3.63 และเหล็ก (Fe) ร้อยละ 63.57 โดยน้ำหนัก ดังแสดงในตารางที่ 2.4 เริ่มต้นจากการเตรียมวัตถุดิบโดยเผาทำลายความเป็นแม่เหล็กที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็น

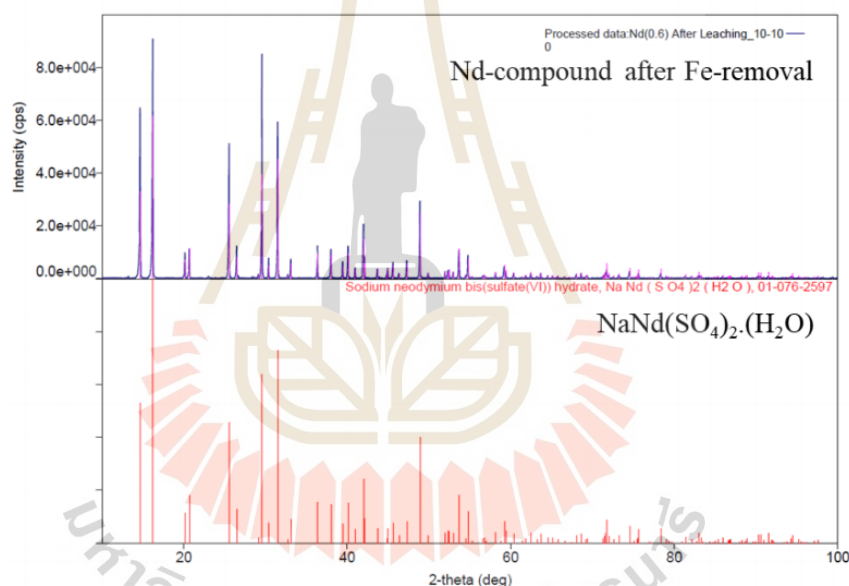
เวลา 1 ชั่วโมงจากนั้นลดขนาด (10-20 มิลลิเมตร) ก่อนนำไปชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2 โมลาร์ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วทำการตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 1 โมลาร์ ที่ pH = 6 ต่อจากนั้นนำเข้าสู่กระบวนการชะละลายเพื่อกำจัดเหล็กออกจากตะกอน (Nd-precipitates) ด้วยกรดซัลฟิวริก เข้มข้น 2 โมลาร์ จนได้เป็นสารประกอบของโลหะหายาก ดังแผนภาพในรูปที่ 2.8 จากผลการวิจัย พบว่า สามารถทำให้ได้นีโอติเมียมอยู่ในรูปของสารประกอบ $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ดังแสดงในผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ในรูปที่ 2.8 นอกจากนี้ผลวิเคราะห์ WD-XRF พบว่า มีองค์ประกอบของนีโอติเมียมร้อยละ 26.36 เพอร์ซีโอติเมียมร้อยละ 8.13 โบรอนร้อยละ 5.00 และเหล็กร้อยละ 0.14 รวมถึงพบปริมาณของโซเดียม (Na) ร้อยละ 4.36 ซัลเฟอร์ (S) ร้อยละ 14.62 และออกซิเจน (O) ร้อยละ 38.29 โดยน้ำหนัก อย่างไรก็ตาม ใดๆก็ดี คณะผู้วิจัยได้ทำการศึกษาเพิ่มเติมเพื่อที่จะทำให้สารประกอบนีโอติเมียมมีความบริสุทธิ์มากขึ้น โดยเพิ่มขั้นตอนการล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 2.5 โมลาร์ และเผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผลที่ได้ พบว่า ทำให้ได้ตะกอนหลังจากการเผาที่อุณหภูมิสูงเปลี่ยนรูปจากสารประกอบนีโอติเมียมไฮดรอกไซด์ไปเป็นสารประกอบนีโอติเมียมออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูงร้อยละ 90.5 (วิเคราะห์ด้วย XRD) ส่วนที่เหลือเป็นนีโอติเมียมไฮดรอกไซด์ (Nd hydroxide) ร้อยละ 8.54 และแทบไม่มีเหล็กเหลือเจือปนอยู่



รูปที่ 2.7 กระบวนการรีไซเคิลแม่เหล็กกำลังสูงจากฮาร์ดดิสก์ที่หมดอายุการใช้งานแล้ว โดย Panya Buahombura et al. (2020)

ตารางที่ 2.4 องค์ประกอบทางเคมีของกระบวนการรีไซเคิลแม่เหล็กกำลังสูงจากฮาร์ดดิสก์ที่หมดอายุ
การใช้งาน วิเคราะห์ด้วยเทคนิค WD-XRF หน่วย: เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดย Panya
Buahombura et al. (2020)

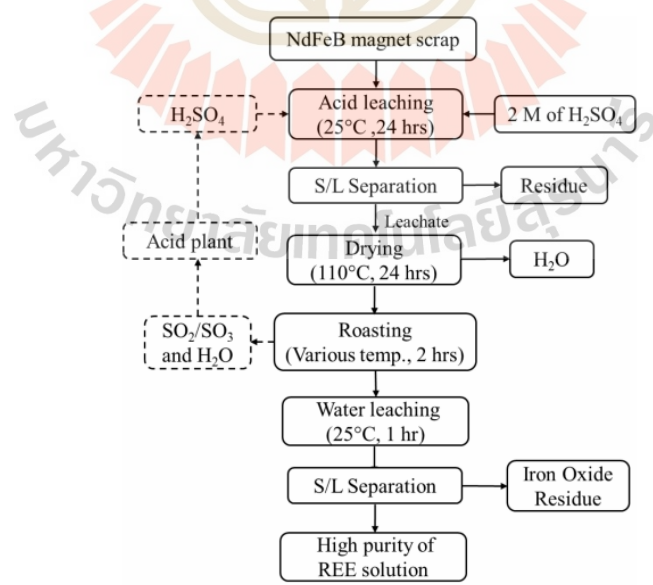
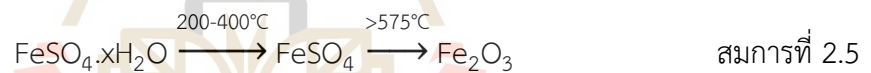
Condition	Nd	Pr	Co	B	Fe	Na	S	O
NdFeB magnet scrap	25.37	6.53	0.90	3.63	63.57	-	-	-
Residuals	19.96	5.85	0.17	4.49	3.65	-	10.24	45.03
Nd-precipitates at pH 0.6	26.50	8.46	-	4.18	1.19	4.09	14.16	38.29
Nd-compound after remove Fe	26.36	8.13	-	5.00	0.14	4.36	14.62	38.29



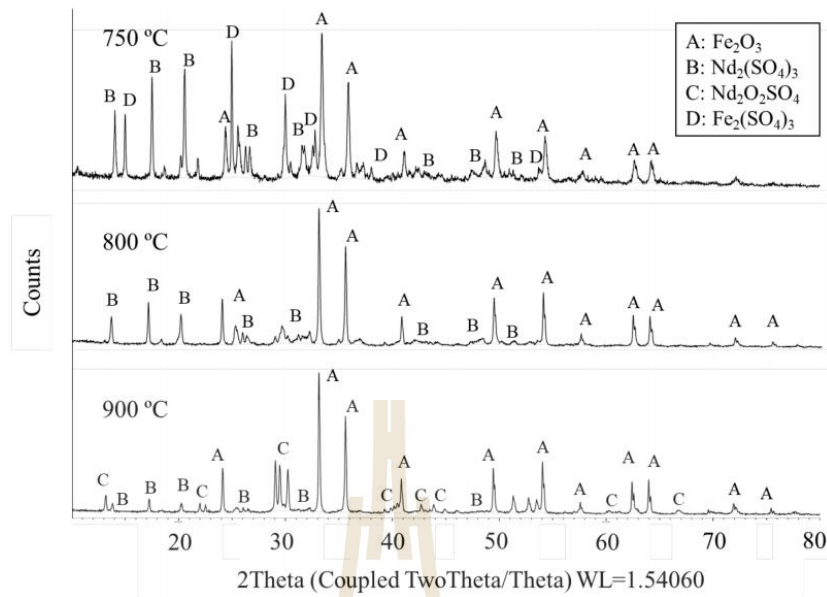
รูปที่ 2.8 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของสารประกอบนีโอดีเมียมหลังจากกำจัดเหล็ก โดย
Panya Buahombura et al. (2020)

งานวิจัยโดย Tanongsak Yingnakorn, Piamsak Laokhen, Loeslakhana Sriklang, Tapany Patcharawit และ Sakhob Khumkoa (2020) ได้ศึกษาการกู้คืนโลหะหายากจากของเสียแม่เหล็กนีโอดีเมียม-เหล็ก-โบรอน ด้วยกระบวนการเลือกชะละลาย (selective leaching) โดยงานวิจัยมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในขั้นตอนการย่างแร่ (roasting) ภายหลังจากขั้นตอนการชะละลาย เพื่อกำจัดเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) ได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยมีขั้นตอนเริ่ม

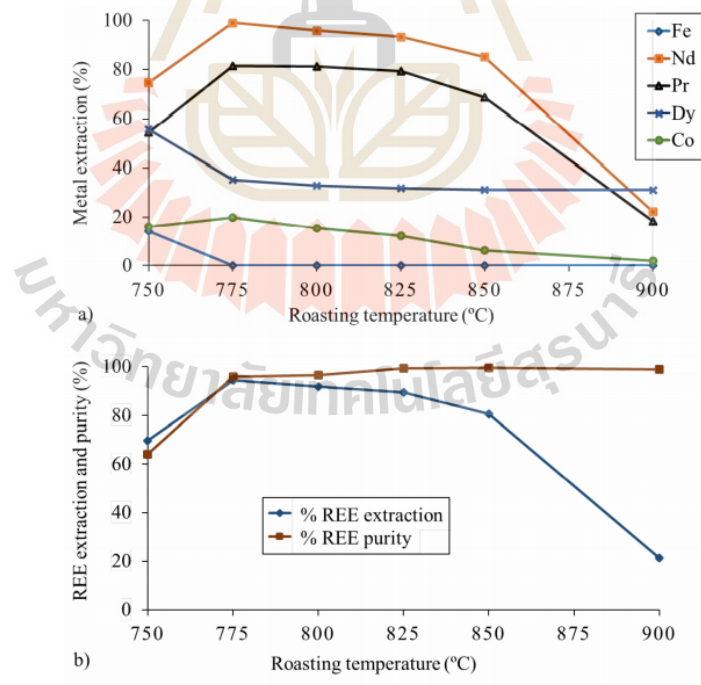
จากนำของเสียมาชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก เข้มข้น 2 โมลาร์ แล้วทำให้แห้ง อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ซึ่งจะได้สารประกอบซัลเฟตของนีโอติเมียมและเหล็ก จากนั้นนำมาผ่านการย่างแร่ (roasting) ที่อุณหภูมิ 750 – 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อเปลี่ยนเหล็กซัลเฟตให้อยู่ในรูปของเหล็กออกไซด์ (Fe₂O₃) ซึ่งไม่ละลายน้ำ จากนั้นจะนำตะกอนที่ผ่านการย่างแร่แล้วมาชะละลายด้วยน้ำ (water leaching) ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อแยกตะกอนเหล็กออกไซด์ออกจากสารละลายที่มีนีโอติเมียมและโลหะหายากอื่น ๆ ในปริมาณสูง ซึ่งมีขั้นตอนการทดลองแสดงดังรูปที่ 2.9 จากผลการวิจัย พบว่า การย่างแร่ที่อุณหภูมิ 775 องศาเซลเซียส จะทำให้ได้ผงที่ยังคงองค์ประกอบของนีโอติเมียมซัลเฟต และสามารถเปลี่ยนเหล็กซัลเฟตให้อยู่ในรูปของเหล็กออกไซด์ได้ ดังผลวิเคราะห์ XRD ในรูปที่ 2.10 โดยสารประกอบซัลเฟตของเหล็ก (Fe₂O(SO₄)₂, FeSO₄·xH₂O) นั้นสามารถเปลี่ยนให้เป็นเหล็กออกไซด์ซึ่งไม่ละลายน้ำได้ โดยอ้างอิงจากสมการที่ 2.4 (Ranjani V. Siriwardane, James A. Poston Jr., Edward P. Fisher, Ming-Shing Shen and Angela L. Miltz, 1999) – 2.5 (M.S.R. Swamy and T.P. Prasad, 1983) และเมื่อนำมาผ่านการชะละลายด้วยน้ำ จะทำให้สามารถได้สารละลายซัลเฟตที่มีปริมาณและความบริสุทธิ์ของนีโอติเมียมสูงที่สุด ดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.9 ขั้นตอนการรีไซเคิลแม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอน ให้ได้เป็นสารละลายซัลเฟตของโลหะหายาก โดย Tanongsak Yingnakorn et al. (2020)

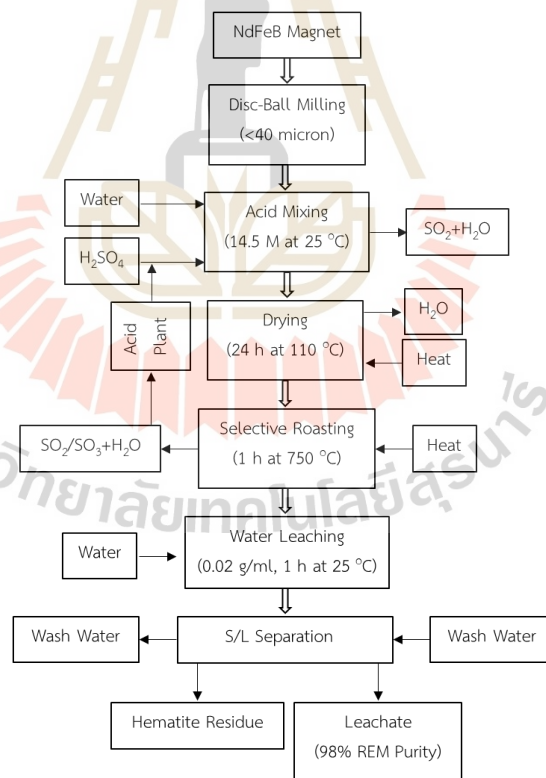


รูปที่ 2.10 อิทธิพลของอุณหภูมิที่ต่างกันของกระบวนการย่างแร่ โดย Tanongsak Yingnakorn et al. (2020)

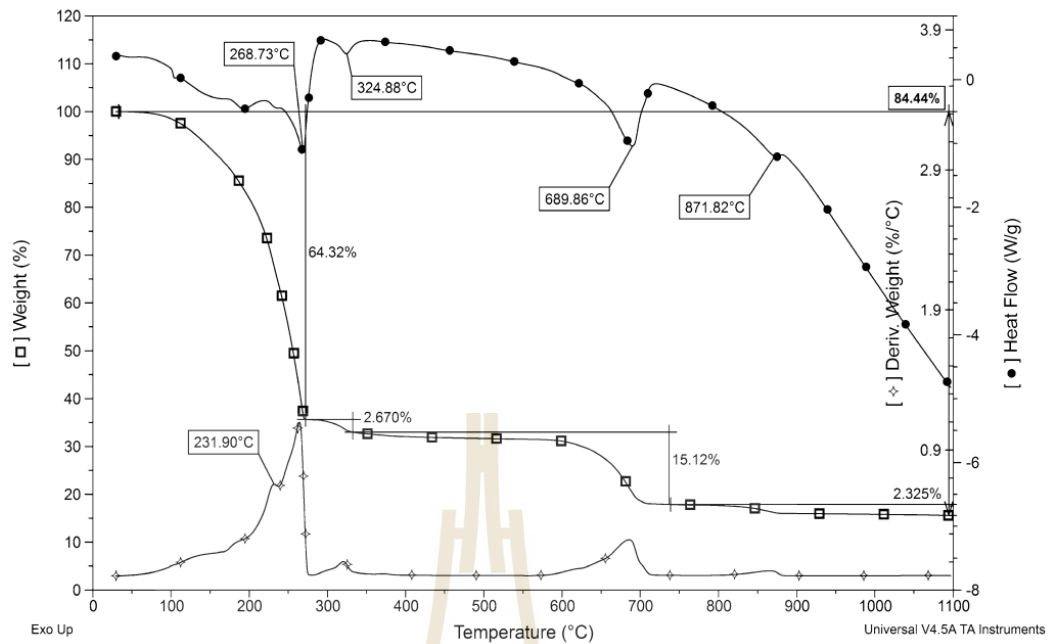


รูปที่ 2.11 การสกัดโลหะโดยการชะละลายที่อุณหภูมิการย่างแร่ที่แตกต่างกัน (a) ประสิทธิภาพของการสกัดโลหะ, (b) การสกัดโลหะหายากและความบริสุทธิ์ โดย Tanongsak Yingnakorn et al. (2020)

งานวิจัยโดย Mehmet Ali Recai Önal, Chenna Rao Borra, Muxing Guo, Bart Blanpain และ Tom Van Gerven (2015) ได้ศึกษาการรีไซเคิลแม่เหล็กกำลังสูงนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอนด้วยวิธีซัลเฟชัน (sulfation) การย่างแร่ และการชะละลายด้วยน้ำ ดังแสดงในแผนภาพรูปที่ 2.12 จากผลการวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเทคนิค thermogravimetric analysis - differential scanning calorimetry (TGA - DSC) ของตะกอนแห้งที่ได้หลังจากการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นสูงดังรูปที่ 2.13 พบว่า ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงสารประกอบซัลเฟตของโลหะหายากและของเหล็ก มีดังนี้คือ ลำดับแรกความชื้นและน้ำในโมเลกุลจะถูกกำจัดออกได้หมดที่อุณหภูมิไม่เกิน 300 องศาเซลเซียส และที่อุณหภูมิ 325 องศาเซลเซียส น่าจะเกิดการฟอร์มตัวของเหล็กซัลเฟต (anhydrous ferrous sulphate: FeSO_4) หรือ $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ จากนั้นในช่วงอุณหภูมิ 600 – 700 องศาเซลเซียส สารประกอบซัลเฟตของเหล็กจะเปลี่ยนเป็นเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) และสุดท้ายที่อุณหภูมิประมาณ 870 องศาเซลเซียส เกิดการฟอร์มเป็นสารประกอบออกซิซัลเฟตของโลหะหายาก ($\text{REE}_2\text{O}_2\text{SO}_4$)



รูปที่ 2.12 แผนภาพกระบวนการรีไซเคิลแม่เหล็กนีโอติเมียม ด้วยวิธีซัลเฟชัน การย่างแร่และชะละลาย โดย Mehmet Ali Recai Önal et al. (2015)



รูปที่ 2.13 ผลวิเคราะห์ทางความร้อน (DSC-TGA) ของตะกอนแห้งที่ได้หลังจากการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น โดย Mehmet Ali Recai Önal et al. (2015)

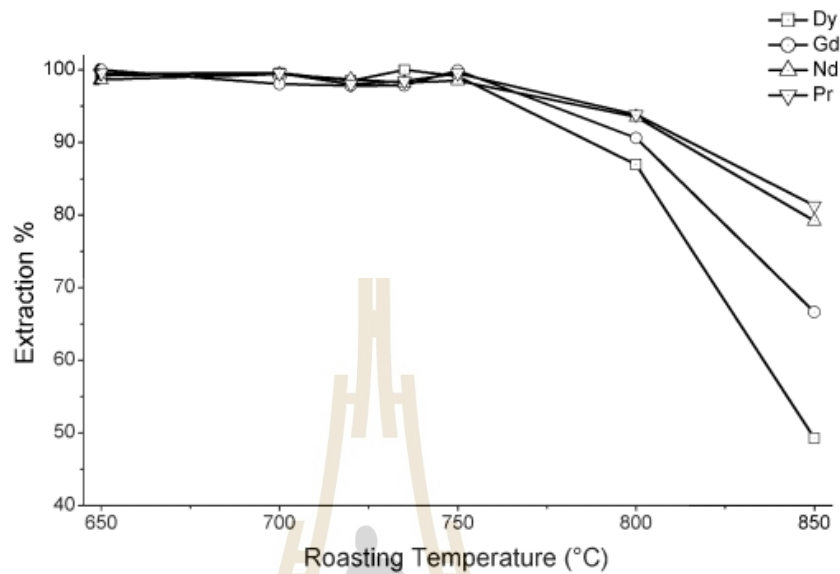
จากงานวิจัยดังกล่าวพบว่าสภาวะการทดลองที่ดีที่สุด เริ่มจากนำวัตถุดิบเริ่มต้นมาบดให้เป็นผงขนาด < 40 ไมครอน ก่อนนำไปชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 14.5 โมลาร์ แล้วทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำเข้าสู่กระบวนการย่างแร่ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ต่อจากนั้นนำไปชะละลายด้วยน้ำในหม้อบด เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จนกระทั่งได้เป็นตะกอนหลังการชะละลาย ดังแผนภาพในรูปที่ 2.13 โดยที่สภาวะการทดลองดังกล่าวทำให้ได้สารชะละลาย (leachate) ที่มีความบริสุทธิ์ของโลหะหายากถึงร้อยละ 98 จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Inductively Coupled Plasma (ICP) โดยคำนวณได้จากสมการที่ 2.6 ส่วนประสิทธิภาพในการสกัดโลหะ (% extraction efficiency) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.7

$$\text{Purity of solution (\%)} = \left[\frac{\sum \text{REM in solution (ppm)}}{\sum \text{M in solution (ppm)}} \right] \times 100 \quad \text{สมการที่ 2.6}$$

$$\text{Extraction efficiency (\%)} = \left[\frac{\text{M in solution (ppm)} \times \text{water in leaching (ml)}}{\text{M in magnet (\%)} \times \text{magnet amount in acid mixing}} \right] \times 100 \quad \text{สมการที่ 2.7}$$

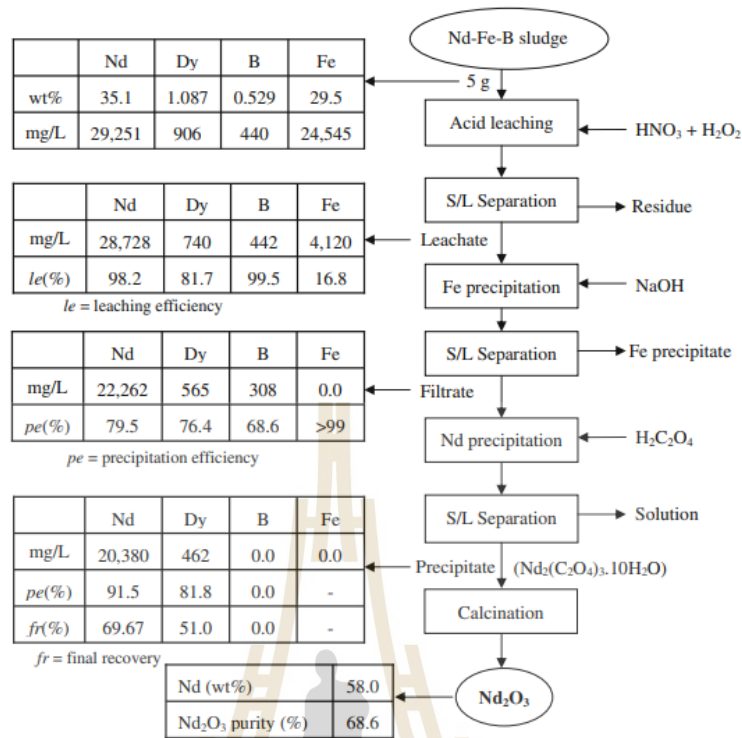
ดังนั้น จากผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 2.15 จะเห็นได้ว่า อุณหภูมิที่ใช้ในการย่างแร่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการสกัดโลหะหายาก โดยในช่วงอุณหภูมิ 650 - 750 องศาเซลเซียส เป็นช่วงที่มีประสิทธิภาพในการสกัดโลหะหายากได้เกือบร้อยละ 100 ได้แก่ นีโอดีเมียม (Nd), แกโดลิเนียม

(Gd), และดิสโพรเซียม (Dy) เป็นต้น และที่อุณหภูมิประมาณ 800 องศาเซลเซียส เริ่มส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการสกัดโลหะหายากลดลงเหลือร้อยละ 90

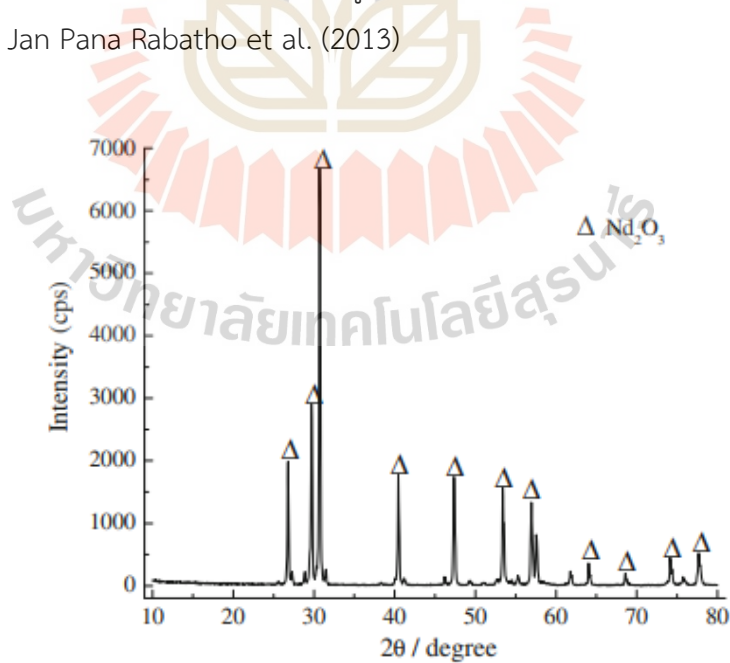


รูปที่ 2.14 อิทธิพลของอุณหภูมิการย่างแร่ต่อประสิทธิภาพของการสกัดโลหะ โดย Mehmet Ali Recai Önal et al. (2015)

งานวิจัยของ Jan Pana Rabatho, William Tongamp, Yasushi Takasaki, Kazutoshi Haga and Atsushi Shibayama (2013) ศึกษาการกู้คืนนีโอติเมียม และดิสโพรเซียม จากตะกอนแม่เหล็กด้วยวิธีโลหวิทยาสารละลาย โดยนำมาชะละลายด้วยกรดไนตริก เข้มข้น 1 โมลาร์ ร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เข้มข้น 0.3 โมลาร์ เป็นสารออกซิแดนต์ จากนั้นตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่ pH 2-3 เพื่อกำจัดเหล็กออกจากสารละลาย ก่อนทำการตกตะกอนนีโอติเมียมด้วยกรดออกซาลิก ($H_2C_2O_4$) เข้มข้น 1.1 โมลต่อลิตร เพื่อให้ได้เป็นตะกอนของนีโอติเมียมออกซาเลทไฮเดรต ($Nd_2(C_2O_2)_3 \cdot 10H_2O$) และเมื่อเผา (calcination) ที่ 800 องศาเซลเซียส จะทำให้ได้นีโอติเมียมออกไซด์ ที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 68.6 โดยมีกระบวนการแสดงดังรูปที่ 2.16 และนีโอติเมียมออกไซด์ที่ได้มีผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD เมื่อเผาที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ดังแสดงในรูปที่ 2.17

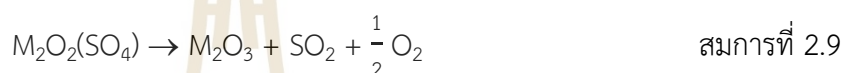
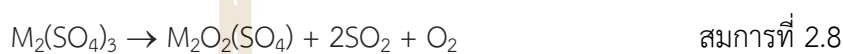


รูปที่ 2.15 กระบวนการทางโลหวิทยาของการกู้คืนนีโอดีเมียมและดิสโพรเซียมจากตะกอนแม่เหล็ก โดย Jan Pana Rabatho et al. (2013)



รูปที่ 2.16 ผลการวิเคราะห์ XRD ของนีโอดีเมียมออกไซด์ที่ได้จากการเผาเนโอดีเมียมออกไซด์ไฮดรอกไซด์ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดย Jan Pana Rabatho et al. (2013)

ในส่วนของขั้นตอนการทำให้นีโอติเมียมอยู่ในรูปของออกไซด์นั้น อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาถือว่ามีความสำคัญอย่างยิ่ง โดยบทความของ Nathans, M.W. และ W.W. Wendlandt (1962) ได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงสารประกอบซัลเฟตของโลหะหายาก ซึ่งรวมถึงนีโอติเมียมด้วย โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ทางความร้อน TGA - DSC ที่อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน พบว่าสารประกอบซัลเฟตจะเกิดการเปลี่ยนเป็นสารประกอบออกซิซัลเฟต ($M_2O_2(SO_4)$) ในช่วงอุณหภูมิ 855 – 946 องศาเซลเซียส จากนั้นหากเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นก็จะเกิดปฏิกิริยาให้ได้สารประกอบออกไซด์ในช่วงอุณหภูมิ 1090 – 1250 องศาเซลเซียส ดังสมการที่ 2.8 และ 2.9 ตามลำดับ

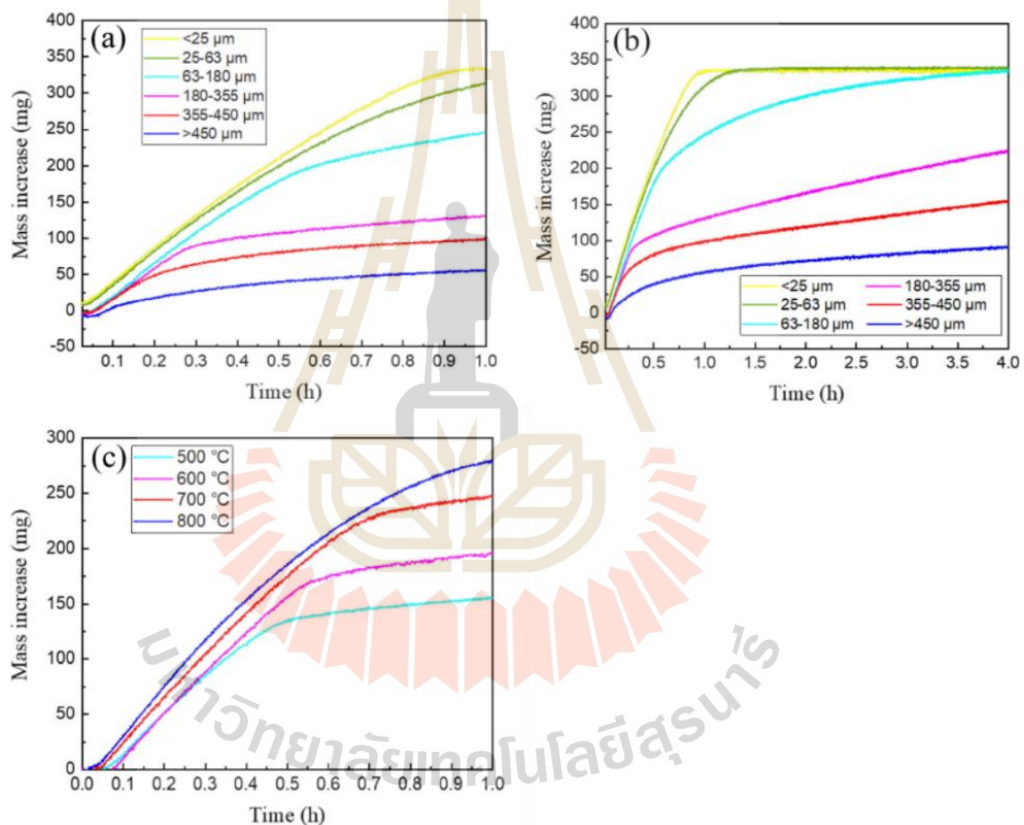


จะเห็นได้ว่า จากงานวิจัยต่าง ๆ ที่ได้กล่าวมาข้างต้น โดย Jan Pana Rabatho et al. (2013) และอ้างอิงจากกระบวนการผลิตนีโอติเมียมออกไซด์จากแร่ด้วยกระบวนการ Bayan Obo (Andrea Schreiber et al., 2020) พบว่ามีการใช้อุณหภูมิการเผาอยู่ในช่วงตั้งแต่ 800 - 1000 องศาเซลเซียส โดยการทำให้ได้นีโอติเมียมออกไซด์ที่บริสุทธิ์สูงนั้น นอกจากจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิการเผาและสภาวะบรรยากาศแล้วยังขึ้นอยู่กับขั้นตอนก่อนหน้าเพื่อลดปริมาณของเหล็กให้ได้มากที่สุดอีกด้วย

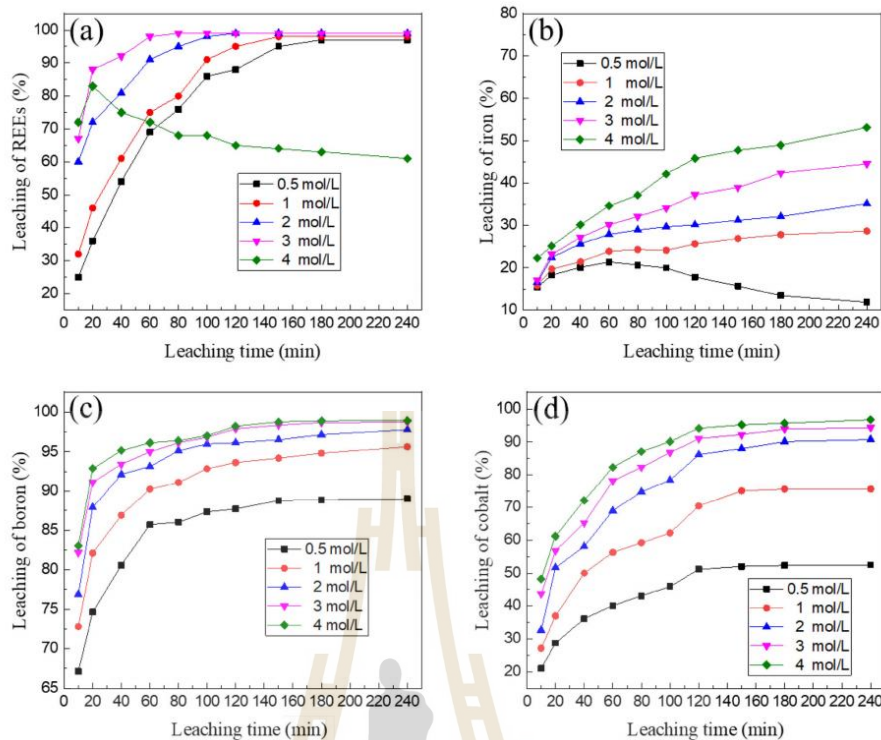
2.6.2 การรีไซเคิลแม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอน ด้วยกระบวนการอย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching)

แนวทางการอย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (Tom Vander Hoogerstraete et al., 2014 และ Fupeng Liu, Antti Porvali, Petteri Halli, Benjamin P. Wilson and Mari Lundström, 2020) นี้ เริ่มจากการย่างแร่ในบรรยากาศปกติแล้วจึงชะละลายด้วยกรด เช่น ซัลฟิวริก ไนตริก และไฮโดรคลอริก เป็นต้น ก่อนนำไปเข้าสู่ขั้นตอนการตกตะกอน แล้วเผา (calcination) ในขั้นตอนสุดท้ายเพื่อให้ได้นีโอติเมียมออกไซด์ โดยวัตถุประสงค์ในการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟก่อนนำไปชะละลายด้วยกรดนั้น เพื่อให้เหล็กอยู่ในรูปของออกไซด์ (Fe_2O_3) ซึ่งก็จะทำให้นีโอติเมียมถูกชะละลายด้วยกรดได้ง่ายขึ้น และตกตะกอนออกมาเป็นนีโอติเมียมซัลเฟต ($Nd_2(SO_4)_3$) อย่างไรก็ตาม การย่างแร่ที่อุณหภูมิสูงเกินไปอาจทำให้เกิดเป็นสารประกอบของนีโอติเมียมเหล็กออกไซด์ ($NdFeO_3$) ซึ่งก็จะทำให้ประสิทธิภาพในการชะละลายลดลง จากงานวิจัยของ Fupeng Liu et al. (2020) เกี่ยวกับผลกระทบของการย่างแร่ต่อประสิทธิภาพการชะละลาย โดยนำของเสียแม่เหล็กมาผ่านการลดขนาด ให้มีอนุภาคขนาดตั้งแต่ < 25 ไมครอน จนถึง > 450 ไมครอน แล้วนำมาย่างแร่ที่อุณหภูมิ 500 – 800 องศาเซลเซียส สรุปได้ว่า ผงแม่เหล็กที่มีอนุภาคขนาดเล็กกว่า 200

ไมครอน รวมถึงการย่างแร่ที่อุณหภูมิ 700 – 800 องศาเซลเซียส น่าจะเหมาะสมต่อการทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (เกิดเป็น Fe_2O_3) ดังแสดงจากน้ำหนักที่เพิ่มขึ้น (mass increase) ในรูปที่ 2.17 โดยภายหลังจากนำผงแม่เหล็กที่ผ่านการย่างแร่มาทำการชะละลายด้วยกรดไฮโดรคลอริก ที่ความเข้มข้น 0.5 – 4 โมลาร์ อัตราส่วนของเหลวต่อของแข็ง (L/S) เท่ากับ 10 ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส พบว่า ประสิทธิภาพการชะละลายโลหะหายากได้สูงถึง > ร้อยละ 99 ส่วนเหล็กมีประสิทธิภาพการชะละลายที่ต่ำที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 2.18 จากนั้นสารละลายจะนำมาผ่านขั้นตอนการตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิก แล้วตามด้วยขั้นตอนการเผาเพื่อให้ได้นีโอดีเมียมออกไซด์ในที่สุด

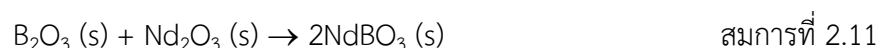
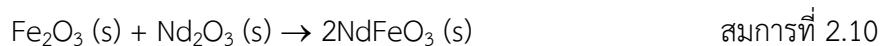


รูปที่ 2.17 ผลกระทบของการลดขนาดของอนุภาคผงแม่เหล็กต่อการย่างแร่ โดย Fupeng Liu et al. (2020)



รูปที่ 2.18 ประสิทธิภาพการชะละลายของโลหะหายาก เหล็ก โบรอน และโคบอลต์ โดย Fupeng Liu et al. (2020)

อย่างไรก็ดี จากงานวิจัยของ Wenbin Xin, Yongchun Deng, Yinju Jiang, Ye Yuan และ Pengyu Wang (2020) ได้แสดงให้เห็นว่าการย่างแร่เพื่อให้เกิดสถานะออกซิเดชันโดยสมบูรณ์ (full oxidation) ที่อุณหภูมิสูงเกิน 800 องศาเซลเซียส จะทำให้เกิด NdFeO_3 และ NdBO_3 ดังสมการที่ 2.10 และ 2.11 ซึ่งจะส่งผลทำให้การชะละลายยากขึ้นในขั้นตอนถัดมา (Mikiya Tanaka et al., 2013) จึงควรเลือกอุณหภูมิที่เหมาะสมในการย่างแร่ โดยอุณหภูมินั้นจะต้องสูงพอที่จะทำให้เกิดเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) แต่ไม่ควรสูงเกินไปจนทำให้เกิด NdFeO_3 และ NdBO_3 ดังกล่าว



ดังนั้นจะเห็นได้ว่าทั้งสองแนวทางที่กล่าวมาข้างต้น คือ กระบวนการชะละลายทั้งหมด (whole leaching) และการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching) เป็นแนวทางที่น่าสนใจในการนำมาประยุกต์ใช้เพื่อรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กกำลังสูงชนิดนีโอไดเมียม-เหล็ก-โบรอน โดยงานวิจัยนี้ สนใจที่จะนำของเสียแม่เหล็กกำลังสูงจาก

กระบวนการผลิต ทั้งชนิดผงและก้อนมาผ่านขั้นตอนการรีไซเคิลต่าง ๆ โดยเลือกแนวทางชะละลายทั้งหมด ซึ่งพัฒนาแนวทางมาจากงานวิจัยของ Tanongsak Yingnakorn et al. (2020) ดังนี้ คือ การชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้นต่ำ การย่างแร่ การชะละลายด้วยน้ำ การตกตะกอน และการเผาแคลซิเนชันเพื่อให้ได้นีโอติเมียมออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่มีความบริสุทธิ์สูง นอกจากนี้จะทำการเปรียบเทียบกับแนวทางกร่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย เพื่อศึกษาผลกระทบของขั้นตอนการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟก่อนการชะละลายต่อประสิทธิภาพการชะละลายและความบริสุทธิ์ของนีโอติเมียมออกไซด์ ทั้งนี้ของเสียแม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอนที่นำมาศึกษานั้น พบว่ามีปริมาณของคาร์บอนสูงจึงไม่สามารถนำไปรีไซเคิลโดยการหลอมใหม่ได้ (รูปที่ 2.3) อย่างไรก็ตาม ยังมีวิธีการรีไซเคิลอีกแนวทางหนึ่งคือ สามารถนำมาผ่านกระบวนการลดคาร์บอน แล้วจึงนำเข้าสู่กระบวนการรีดักชัน (reduction –diffusion: RD method) โดยการใช้แคลเซียม (Ca) และแคลเซียมคลอไรด์ (CaCl_2) (A. Saguchi, K. Asabe, T. Fukuda, W. Takahashi and R.O. Suzuki, 2006) แต่อาจมีความยุ่งยาก ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้แนวทางดังที่ได้กล่าวมาข้างต้น



บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัยและผลการวิเคราะห์เบื้องต้น

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการกู้คืนนีโอติเมียมจากของเสียในกระบวนการผลิตแม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอน ด้วยกระบวนการโลหวิทยาไฮบริด โดยแบ่งลักษณะของเสียแม่เหล็กเป็น 2 ประเภท คือ ของเสียชนิดก้อน (sintered waste) และของเสียชนิดผง (powder waste) โดยเบื้องต้นได้ทำการวิเคราะห์ทางความร้อนของของเสียชนิดแม่เหล็กภายหลังการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก เพื่อระบุคุณสมบัติการย่างแร่ที่เหมาะสมก่อน จากนั้นจึงนำของเสียแม่เหล็กทั้ง 2 ชนิดเข้าสู่กระบวนการรีไซเคิล โดยใช้แนวทางการกู้คืน 2 แนวทาง คือ แนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching) และแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ - การเลือกชะละลาย (oxidative roasting -selective leaching) โดยมีขั้นตอนหลัก ๆ ดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 การบดลดขนาดของเสียชนิดแม่เหล็ก (crushing)

ขั้นตอนที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ (oxidative roasting)

ขั้นตอนที่ 3 การล้างทำความสะอาดด้วยน้ำ (water rinsing)

ขั้นตอนที่ 4 การชะละลาย (leaching)

ขั้นตอนที่ 5 การย่างแร่ (roasting)

ขั้นตอนที่ 6 การชะละลายด้วยน้ำ (water leaching)

ขั้นตอนที่ 7 การตกตะกอน (precipitation)

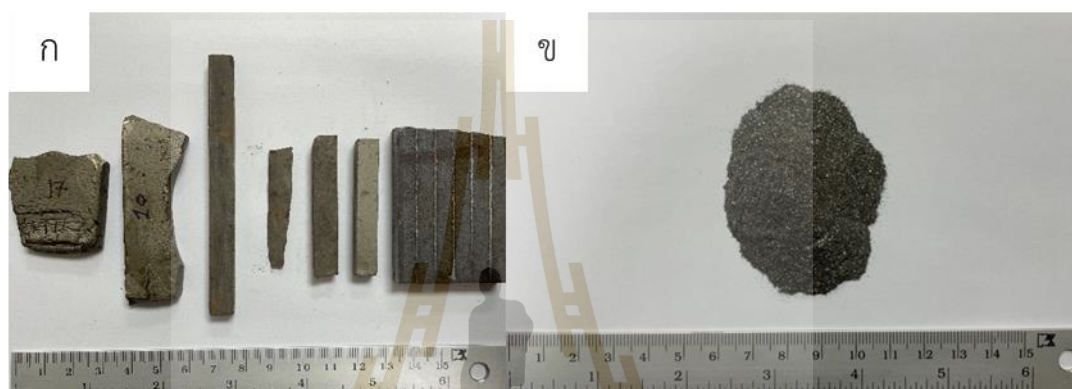
ขั้นตอนที่ 8 การเผาแคลซิเนชัน (calcination)

โดยจะกล่าวถึงรายละเอียดของวัสดุอุปกรณ์ ขั้นตอน และวิธีดำเนินการทดลองดังต่อไปนี้

3.1 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

3.1.1 วัสดุ

ของเสียแม่เหล็กกำลังสูงชนิดก้อนจากกระบวนการเผาผนึกมีลักษณะเป็นก้อนหรือแท่งขนาดความยาวประมาณ 4 - 10 เซนติเมตร ส่วนของชนิดผงแม่เหล็กจากกระบวนการผลิตผงแม่เหล็กมีลักษณะเป็นเกล็ดขนาดเล็กกว่า 1 มิลลิเมตร ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ลักษณะของเสียแม่เหล็กกำลังสูงชนิดก้อน (ก) และของเสียชนิดผง (ข)

3.1.2 สารเคมี

- กรดซัลฟิวริก (sulfuric acid) 98 เปอร์เซ็นต์ สูตรทางเคมี : H_2SO_4
- กรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric acid) 37 เปอร์เซ็นต์ สูตรทางเคมี : HCl
- กรดไนตริก (Nitric acid) 65 เปอร์เซ็นต์ สูตรทางเคมี : HNO_3
- กรดออกซาลิก (oxalic acid) 99.5–102.5 เปอร์เซ็นต์ สูตรทางเคมี : $C_2H_2O_4$
- โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide) 98 เปอร์เซ็นต์ : สูตรทางเคมี : $NaOH$
- น้ำดีไอ (deionized water)
- แอลกอฮอล์ (alcohol)

3.1.3 ชุดอุปกรณ์และเครื่องมือ

- ชุดอุปกรณ์เครื่องแก้วทดลองที่ใช้กับสารเคมี
- เครื่องกวนแม่เหล็ก (magnetic stirrer) พร้อมแผ่นให้ความร้อน (hot plate)
- เครื่องมือลดขนาด เช่น ครกหิน ตะแกรงคัดขนาด mesh no.70 (210 ไมครอน)
- กระดาษกรอง ยี่ห้อ WhatmanTH เบอร์ 42 เส้นผ่านศูนย์กลาง 110 มิลลิเมตร
- ชุดเครื่องกรอง
- ปีมสุญญากาศ
- ตู้ดูดควันและโอระเหย
- เครื่องชั่งละเอียดทศนิยม 3 ตำแหน่ง
- อุปกรณ์สำหรับความปลอดภัยต่าง ๆ เช่น ถุงมือ หน้ากาก แว่นตา เป็นต้น
- เตาเผาชนิดมuffle (muffle furnace)
- ชุดตะเกียงแอลกอฮอล์สำหรับย่อยตัวอย่าง

3.1.4 เครื่องมือวิเคราะห์ขั้นสูง

- เครื่องมือสำหรับวิเคราะห์ปริมาณธาตุ Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer; ICP-OES รุ่น Optima 8000 ยี่ห้อ Perkin Elmer
- เครื่องมือสำหรับวิเคราะห์สมบัติพลังงานและปริมาณ Thermogravimetric Analysis; TGA รุ่น TGA/DSC1 ยี่ห้อ Mettler Toledo
- เครื่องมือสำหรับวิเคราะห์และศึกษาคุณสมบัติบริเวณพื้นผิวของวัสดุ X-ray Photoemission Spectroscopy; XPS
- เครื่องมือสำหรับวิเคราะห์สารประกอบด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction analyzer; XRD รุ่น D2 Phaser ยี่ห้อ Bruker
- เครื่องมือสำหรับวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence analyzer; WD-XRF รุ่น AXIOS MAX ยี่ห้อ Panalytical
- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Scanning Electron Microscope; SEM พร้อมเครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค Energy Dispersive x-ray Spectroscopy : EDS รุ่น JSM-6010LV ยี่ห้อ JEOL

3.2 การวิเคราะห์ทางความร้อนของของเสียแม่เหล็กหลังการชะละลาย

การศึกษาเบื้องต้นก่อนนำของเสียทั้ง 2 ชนิด เข้าสู่กระบวนการรีไซเคิล จำเป็นต้องนำของเสียแม่เหล็กมาผ่านการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกแล้วนำไปวิเคราะห์ทางความร้อนเพื่อระบุอุณหภูมิที่เหมาะสมในขั้นตอนการย่างแร่ โดยมีขั้นตอนการทดลองเบื้องต้นดังนี้

3.2.1 การเตรียมตัวอย่าง

สำหรับของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน

- เริ่มต้นจากการนำของเสียแม่เหล็กชนิดก้อนมาทำการชะละลาย (leaching) ด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2.5 โมลาร์ อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 50 กรัม ต่อ 500 มิลลิลิตร เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ความเร็วในการกวน ~ 150 รอบต่อนาที จากนั้นกรองด้วยชุดเครื่องกรอง
- นำสารละลายที่ผ่านการกรองมาให้ความร้อนบนแผ่นให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส จนกว่าสารละลายจะแห้ง ก่อนนำไปอบไล่ความชื้นด้วยเตาเผาชนิดมuffle ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส

สำหรับของเสียแม่เหล็กชนิดผง

- ส่วนของเสียชนิดผง นำมาทำการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2.5 โมลาร์ อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 50 กรัม ต่อ 500 มิลลิลิตร เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ความเร็วในการกวน ~ 150 รอบต่อนาที จากนั้นนำมากรองด้วยชุดเครื่องกรอง
- นำสารละลายมาให้ความร้อนบนแผ่นให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส จนกว่าสารละลายจะแห้ง และนำไปอบไล่ความชื้นด้วยเตาเผาชนิดมuffle ที่อุณหภูมิ ~ 220 องศาเซลเซียส

3.2.2 การวิเคราะห์ทางความร้อน

รายละเอียดแสดงไว้ในหัวข้อที่ 3.4.4

3.3 ขั้นตอนการรีไซเคิล

ในขั้นตอนการกู้คืนนีโอดีเมียมจากของเสียในกระบวนการผลิตแม่เหล็กนีโอดีเมียม-เหล็ก-โบรอนชนิดก้อน (sintered waste) และชนิดผง (powder waste) สามารถแบ่งออกเป็นสองแนวทางคือแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching) และแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting-selective leaching) โดยทั้งสองแนวทางมีรายละเอียดดังนี้

3.3.1 แนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching)

สำหรับของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน

- เริ่มต้นจากการชะละลาย (leaching) ด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2.5 โมลาร์ อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 50 กรัม ต่อ 500 มิลลิลิตร เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ความเร็วในการกวน ~ 150 รอบต่อนาที จากนั้นนำมากรองด้วยชุดเครื่องกรอง

- นำสารละลายที่ผ่านการกรองมาทำการให้ความร้อนบนแผ่นให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส จนกว่าสารละลายจะแห้ง ก่อนนำไปอบไล่ความชื้นด้วยเตาเผาชนิดมuffle ที่อุณหภูมิ ~ 220 องศาเซลเซียส เรียกขั้นตอนนี้ว่าการทำให้แห้ง หรือ Drying

- นำตะกอนที่อบจนแห้งแล้วมาเข้าสู่ขั้นตอนการย่างแร่ (roasting) ที่อุณหภูมิ 700 และ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาปล่อยให้เย็นตัวในเตา ดังรูปที่ 3.2

- การชะละลายด้วยน้ำ (water leaching) ใช้อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 1 กรัม ต่อ 30 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ความเร็วในการกวน ~ 250 รอบต่อนาที แล้วนำมากรอง โดยสารละลายที่กรองได้นี้จะเรียกว่าสารละลายโลหะหายาก หรือ RE solution

- นำสารละลายดังกล่าวมาเข้าสู่ขั้นตอนการตกตะกอน (precipitation) ด้วยกรดออกซาลิก (oxalic acid) ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ในปริมาณ 10 20 30 และ 45 มิลลิลิตร ต่อสารละลายโลหะหายาก 100 มิลลิลิตร ความเร็วในการกวน ~ 150 รอบต่อนาที หลังจากทำการตกตะกอนเสร็จ นำสารละลายที่ได้มากรองด้วยชุดเครื่องกรอง แล้วนำตะกอนที่ได้มาล้างทำความสะอาดด้วยน้ำดีไอ โดยใช้ความเร็วในการกวน ~ 250 รอบต่อนาที จากนั้นตั้งบนเครื่องกวนที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เพื่อให้แห้งเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นนำมากรองอีกครั้ง และนำตะกอนที่ได้ไปอบแห้งด้วยเตาเผาชนิดมuffle ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส

- ขั้นตอนสุดท้ายนำตะกอนที่อบแห้งแล้วมาเผาแคลซิเนชันที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ปล่อยให้เย็นตัวในเตาดังรูปที่ 3.3 จะได้เป็นนีโอติเมียมออกไซด์ (Nd_2O_3) ออกมาเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย

สำหรับของเสียแม่เหล็กชนิดผง

แนวทางการรีไซเคิลของเสียชนิดชนิดผงมีความแตกต่างจากของเสียชนิดก้อน คือ ใช้ อุณหภูมิในการย่างแร่ โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

- ชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2.5 โมลาร์ อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 50 กรัม ต่อ 500 มิลลิลิตร เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ความเร็วในการกวน ~ 150 รอบต่อนาที จากนั้นนำมากรองด้วยชุดเครื่องกรอง

- นำสารละลายที่ผ่านการกรองมาให้ความร้อนบนแผ่นให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส จนกว่าสารละลายจะแห้ง ก่อนนำไปอบไล่ความชื้นด้วยเตาเผาชนิดมัพเฟิลที่อุณหภูมิ ~ 220 องศาเซลเซียส
- นำตะกอนที่อบจนแห้งแล้วมาเข้าสู่ขั้นตอนการย่างแร่ที่อุณหภูมิ 750 และ 775 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาปล่อยให้เย็นตัวในเตา
- การชะละลายด้วยน้ำอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 1 กรัม ต่อ 30 มิลลิลิตร อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยใช้ความเร็วในการกวน ~ 250 รอบต่อนาที แล้วนำมากรอง
- นำสารละลายมาตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิก ความเข้มข้น 1 โมลาร์ 45 มิลลิลิตร ต่อ RE solution 100 มิลลิลิตร ความเร็วในการกวน ~ 150 รอบต่อนาที แล้วนำตะกอนมาล้างทำความสะอาดด้วยน้ำดีไอ โดยความเร็วในการกวน ~ 150 รอบต่อนาที จากนั้นตั้งบนเครื่องกวนเป็นเวลา 10 นาที แล้วกรองอีกครั้ง แล้วนำตะกอนที่ได้ไปอบแห้งด้วยเตาเผาชนิดมัพเฟิล ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส
- ขั้นตอนสุดท้ายนำตะกอนที่อบแห้งแล้วมาเผาแคลซิเนชันที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ปล่อยให้เย็นตัวในเตา จะได้นีโอดีเมียมออกไซด์ออกมาเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย

3.3.2 แนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ - การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching)

แนวทางที่ 2 จะแตกต่างกับแนวทางที่ 1 ตรงที่เพิ่มขั้นตอนการบดลดขนาด (crushing) และย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ (oxidative roasting) ซึ่งจะทำให้สามารถเลือกชะละลาย (selective leaching) เนื่องจากเหล็กบางส่วนจะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของออกไซด์ โดยมีรายละเอียดดังนี้

ของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน

- เริ่มต้นจากนำของเสียชนิดก้อนมาทำการบดลดขนาด (crushing) โดยการตำด้วยครกหินแล้วกรองผ่านตะแกรงขนาด 70 เมช (210 ไมครอน)
- จากนั้นนำผงแม่เหล็กที่กรองผ่านตะแกรงมาทำการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ (oxidative roasting) ที่อุณหภูมิ 500 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ปล่อยให้เย็นตัวในเตา ดังรูปที่ 3.4
- จากนั้นนำมาล้างทำความสะอาดด้วยน้ำดีไอ (water rinsing) ที่อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 1 กรัม ต่อ 30 มิลลิลิตร ความเร็วในการกวน ~ 250 รอบต่อนาที ไล่ความชื้นด้วย

เตาเผาชนิดมัลทิเพิลที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส จนกว่าจะแห้ง ก่อนนำเข้าสู่กระบวนการชะละลาย ดังที่กล่าวมาในแนวทางที่ 1 แสดงดังรูปที่ 3.5

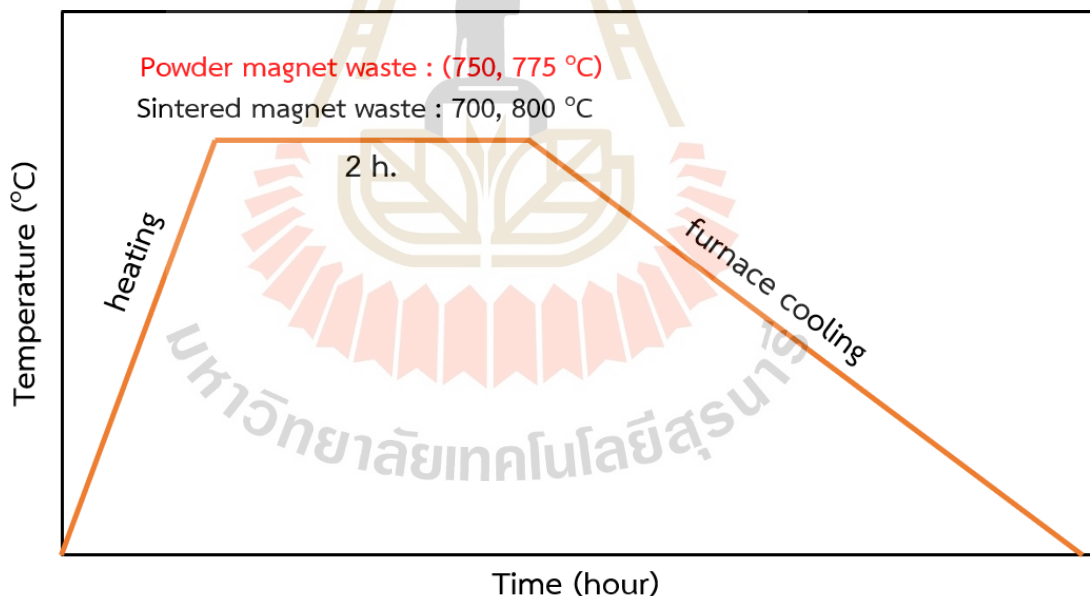
ของเสียแม่เหล็กชนิดผง

แนวทางการรีไซเคิลของเสียชนิดชนิดผงมีความแตกต่างจากของเสียชนิดก้อน คือ ใช้ อุณหภูมิในการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟที่ 600 – 700 องศาเซลเซียส โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

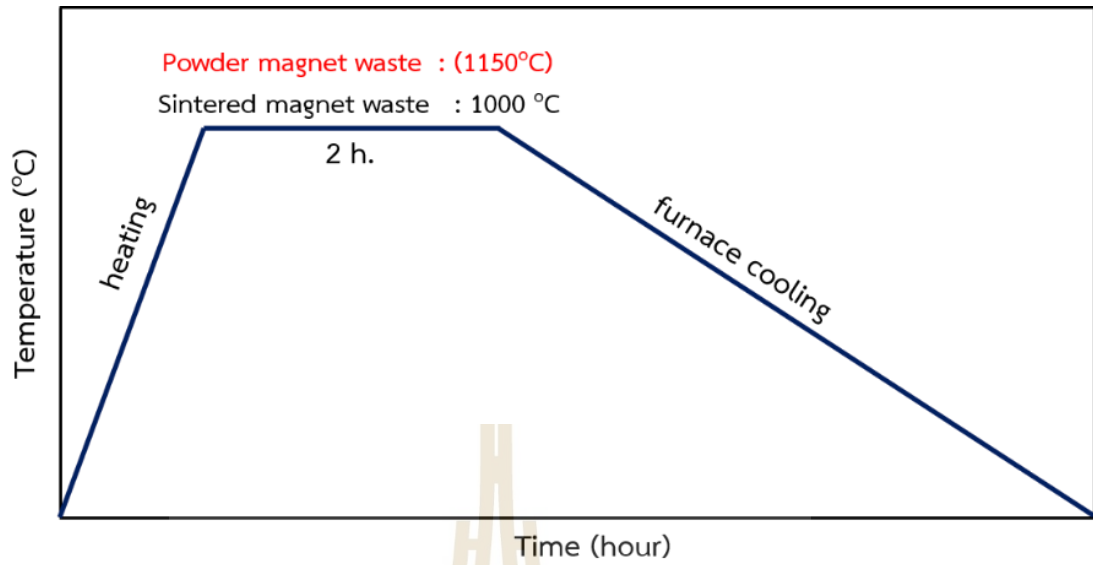
- เริ่มต้นจากนำของเสียชนิดผงมาทำการบดลดขนาด แล้วกรองผ่านตะแกรงขนาด 70 เมช

- นำผงแม่เหล็กที่ผ่านตะแกรงมาอย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ ที่อุณหภูมิ 600 และ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ปล่องให้เย็นตัวในเตา

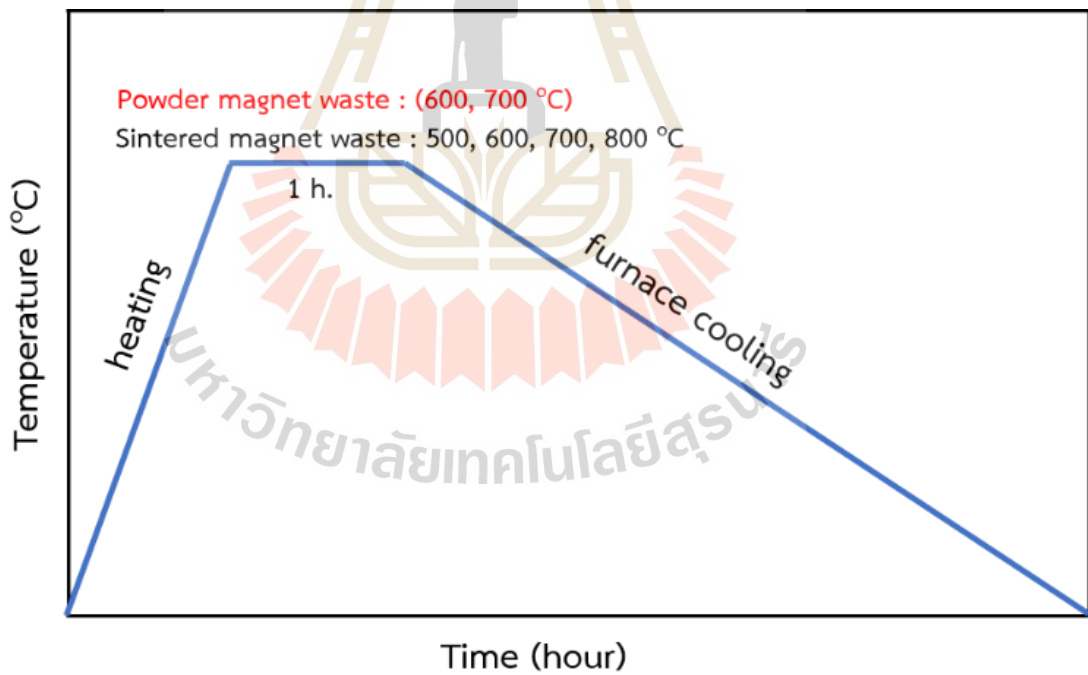
- จากนั้นล้างทำความสะอาดด้วยน้ำดีไอ ที่อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 1 กรัม ต่อ 30 มิลลิลิตร ความเร็วในการกวน ~ 250 รอบต่อนาที ปล่อยให้ความชื้นด้วยเตาเผาชนิดมัลทิเพิลที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ก่อนนำเข้าสู่กระบวนการดังที่กล่าวมาในแนวทางที่ 1



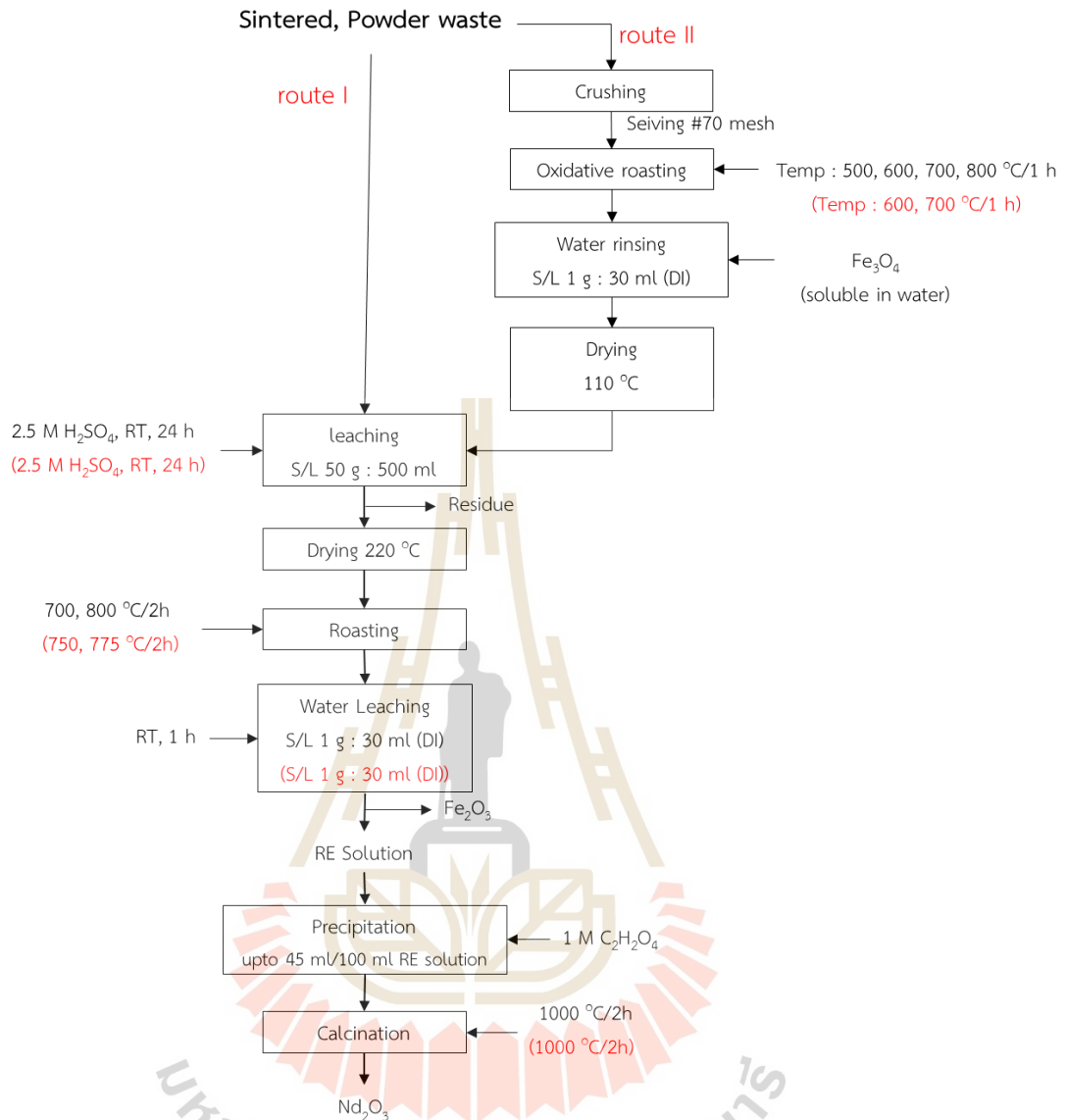
รูปที่ 3.2 แผนภูมิแสดงอุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในกระบวนการย่างแร่



รูปที่ 3.3 แผนภูมิแสดงอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในกระบวนการเผาแคลซิเนชัน



รูปที่ 3.4 แผนภูมิแสดงอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในกระบวนการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ



*หมายเหตุ : รายละเอียดในวงเล็บเป็นของของเสียแม่เหล็กชนิดผง
: Route I = whole leaching
: Route II = oxidative roasting -selective leaching

รูปที่ 3.5 ขั้นตอนการศึกษากู้คืนนีโอติเมียมจากของเสียในกระบวนการผลิตแม่เหล็ก นีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอน ชนิดก้อน และชนิดผง

3.4 การบ่งลักษณะของวัสดุ (Characterization)

ในแต่ละขั้นตอนการกู้คืนนีโอติเมียมจากของเสียในกระบวนการผลิตแม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอน จำเป็นต้องมีการบ่งลักษณะของวัสดุเนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความแตกต่างกัน และเพื่อให้ทราบองค์ประกอบหรือเฟสที่เกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์ที่ได้แต่ละขั้นตอน โดยนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 3.5 และมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

3.4.1 การวิเคราะห์ด้วย Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer

สำหรับวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วย Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer รุ่น Optima 8000 ยี่ห้อ Perkin Elmer ใช้วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากขั้นตอนการบดลดขนาด (crushing) การทำให้แห้ง (Drying) และสารละลาย RE solution ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้ในขั้นตอนบดลดขนาด และอบแห้ง จะอยู่ในรูปของของแข็ง จึงจำเป็นต้องทำให้อยู่ในรูปสารละลาย โดยเริ่มต้นจากนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาย่อยด้วยกรดไฮโดรคลอริกร่วมกับกรดไนตริก อัตราส่วน 3 ต่อ 1 จากนั้นให้ความร้อนด้วยตะเกียงแอลกอฮอล์ ทิ้งไว้จนกว่าจะละลายหมด ถัดไปเตรียมตัวอย่างสารละลายที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ ได้แก่ 100 เท่า 1000 เท่า และ 10,000 เท่า เพื่อนำไปวิเคราะห์ธาตุที่ต้องการ ได้แก่ เหล็ก นีโอติเมียม เพอร์ซีโอติเมียม โบรอน ดิสโพรเซียม และอื่น ๆ เป็นต้น ส่วนสารละลาย RE solution เตรียมตัวอย่างที่มีความเข้มข้น 100 เท่า 1000 เท่า และ 10,000 เท่า เช่นเดียวกัน

3.4.2 การวิเคราะห์ด้วย X-Ray Diffraction analyzer

การวิเคราะห์สารประกอบด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction analyzer รุ่น D2 Phaser ยี่ห้อ Bruker ซึ่งจะใช้วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากขั้นตอนการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ การทำให้แห้ง การย่างแร่ การตกตะกอน และเผาโดยใช้ความร้อนสูง ทำการวิเคราะห์โดยใช้รังสี Cu K α ที่มุม (2theta) 10 - 80 องศา สเต็ปไทม์ (step time) 1 วินาที และสเต็ปไซส์ (step size) 0.02 องศา ทำการวิเคราะห์ตัวอย่างในรูปแบบของแข็งชนิดผงโดยบดละเอียด แล้วอัดใส่แท่นใส่ตัวอย่าง (sample holder) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2.5 เซนติเมตร

3.4.3 การวิเคราะห์ด้วย Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive x-ray Spectroscopy

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope) พร้อมเครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค Energy Dispersive x-ray Spectroscopy รุ่น JSM-6010LV ยี่ห้อ JEOL ซึ่งเทคนิคนี้จะใช้วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากขั้นตอนการ

อย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ ซึ่งจะใช้โหมด secondary electron image (SEI) ในการถ่ายภาพ ใช้ความต่างศักย์ 15 กิโลโวลต์ ระยะทำงาน (working distance) 15 มิลลิเมตร เนื่องจากชิ้นงานตัวอย่างไม่นำไฟฟ้าจึงเตรียมชิ้นงานบนแผ่นเทปคาร์บอน แล้วเคลือบผิวตัวอย่างด้วยทอง

3.4.4 การวิเคราะห์ด้วย Thermogravimetric Analysis

สำหรับวิเคราะห์สมบัติพลังงานและปริมาณ Thermogravimetric Analysis รุ่น TGA/DSC1 ยี่ห้อ Mettler Toledo เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ความเสถียรของวัสดุเมื่อได้รับความร้อน โดยการวัดมวลของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง นอกจากมวลตัวอย่างแล้ว ระบบ TGA/DSC ยังวัดการไหลของความร้อนในตัวอย่างพร้อมกัน ซึ่งช่วยให้เครื่องมือสามารถตรวจจับความร้อนพร้อมกับการเปลี่ยนแปลงของมวล เช่น การเปลี่ยนสถานะของแข็ง-ของแข็ง เป็นต้น ซึ่งเทคนิคนี้จะใช้วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากขั้นตอนการทำให้แห้ง (Drying) เนื่องจากจะได้ทราบช่วงอุณหภูมิที่จะใช้ในการทดลองในขั้นตอนการย่างแร่ โดยทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 25 – 1200 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศออกซิเจนและไนโตรเจน และใช้อัตราการไหลของอากาศ 20 มิลลิลิตรต่อนาที

3.4.5 การวิเคราะห์ด้วย X-Ray Fluorescence analyzer

เครื่องมือสำหรับวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence analyzer; WD-XRF รุ่น AXIOS MAX ยี่ห้อ Panalytical แหล่งกำเนิดไฟฟ้ามีค่าความต่างศักย์ 50 กิโลโวลต์ และ 20 มิลลิแอมแปร์ สามารถรักษาการทำงานได้เมื่อมีการเบี่ยงเบนของระดับแรงดัน 220 โวลต์ อยู่ในช่วง $\pm 10\%$ หรือมากกว่า เป็นหลอดรังสีเอ็กซ์แบบช่องปล่อยรังสีที่ปลายของหัวหลอด (End Window Tube) โดยใช้วัสดุ Beryllium (Be) มีความหนาไม่มากกว่า 75 ไมโครเมตรเป็นช่องหน้าต่าง หัวหลอด (Anode) ทำด้วย Rhodium (Rh) ฉนวนเป็นแบบเซรามิก หรือวัสดุที่มีสมบัติเหมือนกัน มีระบบหล่อเย็นภายในเพื่อระบายความร้อนให้กับ Anode และระบบความปลอดภัยสำหรับหลอดรังสีเอ็กซ์ เครื่องจะตัดการทำงานโดยอัตโนมัติเมื่อระบบผิดปกติ

3.5 ผลการวิเคราะห์เบื้องต้น

ผลการวิเคราะห์เบื้องต้นประกอบไปด้วย ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี และเฟสของของเสียแม่เหล็กกำลังสูงชนิดก้อนและชนิดผง เพื่อระบุองค์ประกอบและจำแนกชนิดของเสีย และการวิเคราะห์ทางความร้อนของของเสียแม่เหล็กทั้งสองชนิดโดยผ่านขั้นตอนการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกแล้วทำให้แห้ง เพื่อระบุช่วงอุณหภูมิในขั้นตอนการย่างแร่ ดังรายละเอียดต่อไปนี้

3.5.1 องค์ประกอบทางเคมี (Chemical composition)

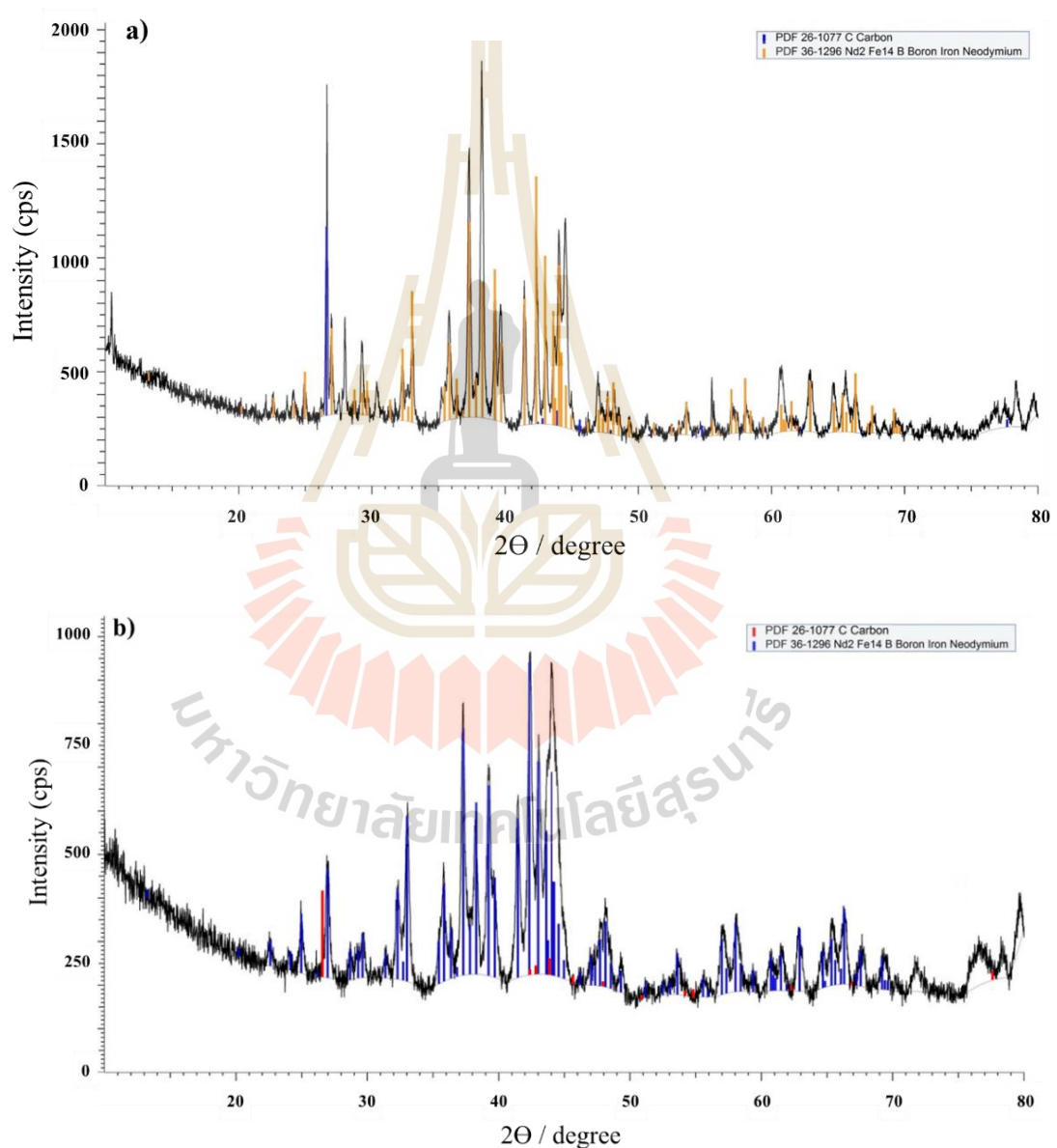
ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของของเสียแม่เหล็กชนิดก้อนและชนิดผง ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วยเทคนิค Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer โดยทำการวิเคราะห์ของเสียทั้งสองชนิดที่ผ่านการบดและลดขนาด ผ่านการกรองด้วยตะแกรง ขนาด 70 เมช หรือ 212 ไมครอน ได้ผลดังตารางที่ 3.1 จากผลการวิเคราะห์พบว่าของเสียแม่เหล็กชนิดก้อนมีปริมาณของเหล็กร้อยละ 59.81 โดยน้ำหนัก รองลงมาคือนีโอดีเมียมร้อยละ 23.97 โดยน้ำหนัก และอื่น ๆ ส่วนของเสียแม่เหล็กชนิดผงมีปริมาณเหล็กมากกว่า คือ ร้อยละ 66.33 โดยน้ำหนัก นีโอดีเมียมร้อยละ 21.66 โดยน้ำหนัก และอื่น ๆ ดังแสดงในตารางที่ 3.1 ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับองค์ประกอบทางเคมีโดยทั่วไปของแม่เหล็กกำลังสูงนีโอดีเมียม-เหล็ก-โบรอน (NdFeB) (Stanford Magnets, 2021) พบว่ามีปริมาณของเหล็ก และนีโอดีเมียมสูงกว่าของเสียแม่เหล็กชนิดก้อนและชนิดผงเล็กน้อย ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการที่ของเสียเกิดเป็นออกไซด์ของเหล็กและนีโอดีเมียมบางส่วน

ตารางที่ 3.1 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของของเสียแม่เหล็กทั้งชนิดก้อนและผง ด้วยเทคนิค ICP – OES (*Stanford Magnets, 2021)

Types	Compositions (wt.%)					
	Fe	Nd	Pr	B	Dy	Other
Sintered	59.81	23.97	7.124	0.261	0.062	balanced
Powder	66.33	21.66	4.76	-	0.056	balanced
NdFeB*	64.2 - 68.5	29 - 32	-	1.0 - 1.2	0.8 - 1.2	balanced

3.5.2 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD

โดยจากการวิเคราะห์วัตถุดิบเริ่มต้นของของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน (sintered waste) ด้วยเทคนิค XRD พบว่า สเปกตร้าของนีโอติเมียมเหล็กโบรอน ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) นั้นค่อนข้างเด่นชัด ดังรูปที่ 3.6 และพบสเปกตร้าของคาร์บอนเล็กน้อย ซึ่งสอดคล้องกับผลวิเคราะห์ ICP-OES ในตารางที่ 3.1 เพื่อยืนยันชนิดของเสียที่เป็นแม่เหล็กนีโอติเมียมเหล็กโบรอน

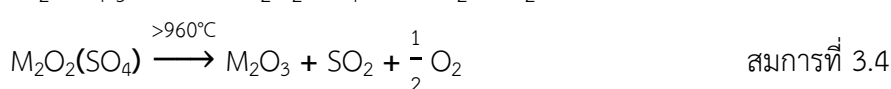
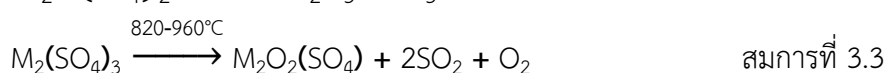
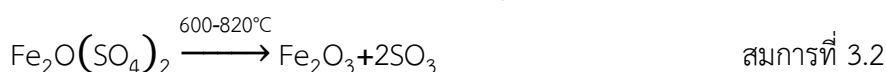
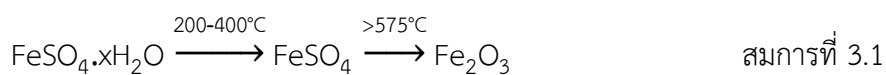


รูปที่ 3.6 ผลวิเคราะห์ XRD วัตถุดิบเริ่มต้นของแม่เหล็ก a) ชนิดก้อน และ b) ชนิดผง

3.5.3 ผลการวิเคราะห์ทางความร้อน

ของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน

ผลการวิเคราะห์ทางความร้อนของของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน ด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis (TGA) โดยทำการวิเคราะห์ของเสียที่ผ่านขั้นตอนการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วทำให้แห้ง ได้ผลดังรูปที่ 3.7 (a) ซึ่งแกน x แสดงอุณหภูมิ (temperature, °C) ที่เปลี่ยนแปลงไปในแต่ละช่วงเวลา ส่วนแกน y (ซ้าย) แสดงร้อยละโดยน้ำหนักที่หายไป (% weight loss) ซึ่งแสดงผลข้อมูล TGA ส่วนแกน y (ขวา) แสดงการไหลของความร้อน (heat flow) แสดงผลข้อมูล DSC โดยจะเห็นว่าในช่วงแรกที่อุณหภูมิ 65 - 150 องศาเซลเซียส เส้นกราฟ TGA ลดต่ำลง เกิดการสูญเสียน้ำหนัก เนื่องจากความชื้น (moisture) และน้ำที่ถูกดูดซับ (absorbed water) ถูกกำจัดไป สอดคล้องกับการเกิดปฏิกิริยาดูดความร้อน (endothermic reaction) จากเส้นกราฟ DSC จากนั้นน้ำในโมเลกุลจะถูกกำจัดออกได้หมดที่อุณหภูมิถึง 400 องศาเซลเซียส ดังสมการที่ 3.1 (M.S.R. Swamy et al., 1983) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิถึงช่วง 600 - 820 องศาเซลเซียส พบว่าเกิดปฏิกิริยาดูดความร้อนอีกครั้งหนึ่ง ซึ่งสอดคล้องกับกราฟ TGA แสดงน้ำหนักที่หายไป โดยคาดว่าสารประกอบซัลเฟตของเหล็กจะเปลี่ยนเป็นเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) และก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ดังสมการที่ 3.2 (Ranjani V. Siriwardane et al., 1999) ส่วนที่อุณหภูมิ 820 - 960 องศาเซลเซียส เกิดปฏิกิริยาดูดความร้อน ซึ่งน่าจะสอดคล้องกับการฟอร์มเป็นสารประกอบออกซิซัลเฟตของโลหะหายาก ($\text{REE}_2\text{O}_2\text{SO}_4$) นอกจากนี้เส้น TGA แสดงน้ำหนักที่หายไป ซึ่งคาดว่าเกิดเป็นก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) และก๊าซออกซิเจน (O_2) ดังสมการที่ 3.3 (Nathans, M.W. et al., 1962) และสุดท้ายหากเพิ่มอุณหภูมิมากกว่า 960 องศาเซลเซียส คาดว่าจะเกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ ดังสมการที่ 3.4 (Nathans, M.W. et al., 1962) ดังนั้นหากสามารถเลือกอุณหภูมิการย่างแรมที่เหมาะสม ก็สามารถทำให้เกิดเฟสของเหล็กออกไซด์ ที่สามารถแยกออกจากรูปนี้โอดีเมียมซัลเฟต โดยการชะละลายด้วยน้ำในขั้นตอนถัดมา ซึ่งจะได้ซัลเฟตในรูปของสารละลาย ส่วนเหล็กออกไซด์ถูกแยกออกเป็นตะกอน

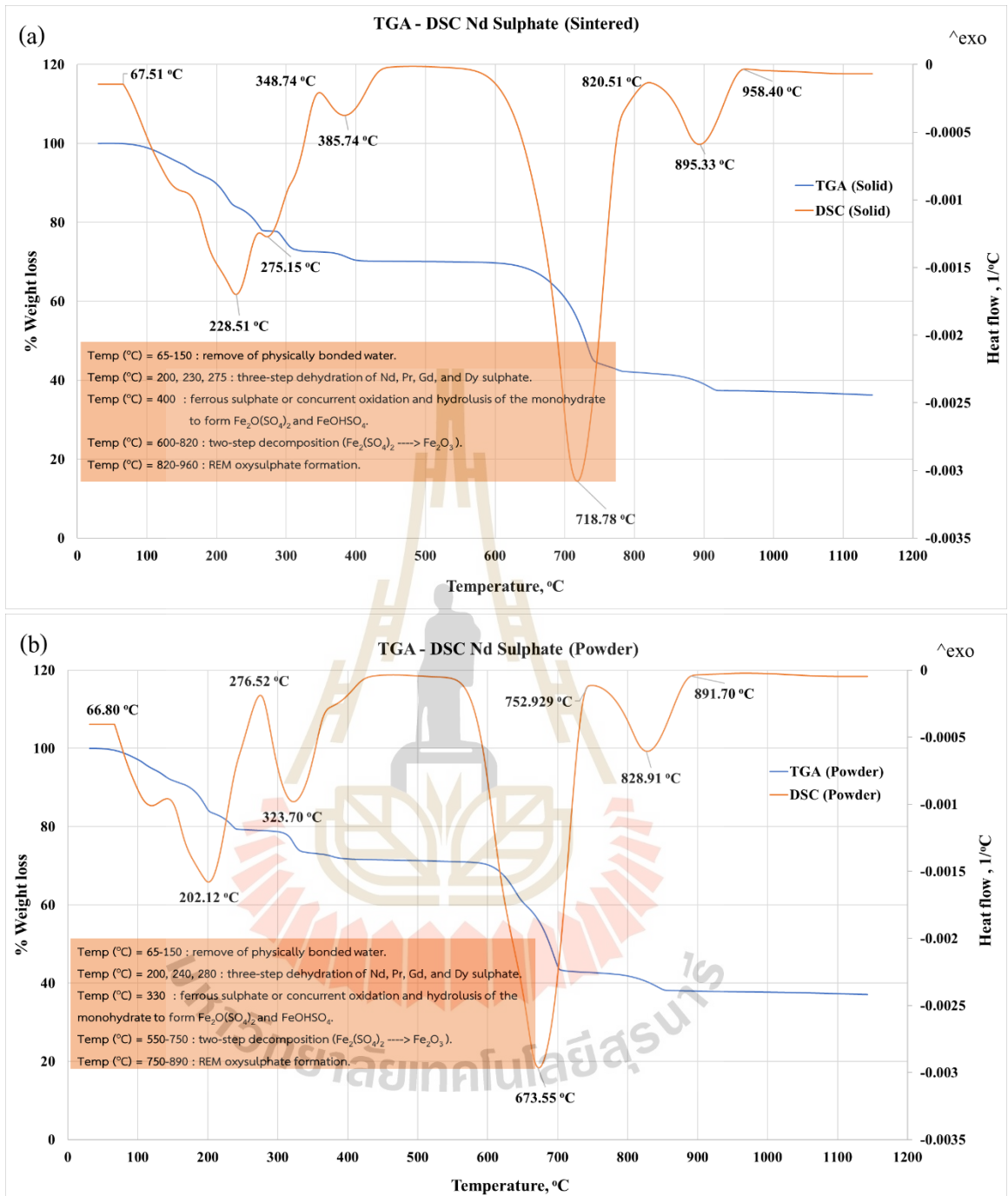


ของเสียแม่เหล็กชนิดผง

ผลการวิเคราะห์ทางความร้อนของของเสียแม่เหล็กชนิดผง ดังรูปที่ 3.7 (b) แสดงให้เห็นการเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ คล้ายคลึงกับของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน แต่มีช่วงอุณหภูมิที่แตกต่างกันออกไปดังนี้ หากพิจารณาถึงการเปลี่ยนแปลงจากสารประกอบซิลเฟตของเหล็กไปเป็นเหล็กออกไซด์ของของเสียชนิดผงจะเกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่าของเสียชนิดก้อน คือ อุณหภูมิในช่วง 550 - 750 องศาเซลเซียส และสุดท้ายจะการฟอร์มเป็นสารประกอบออกซิซิลเฟตของโลหะหายากในช่วงอุณหภูมิ 750 - 890 องศาเซลเซียส

ดังนั้นจากผลการวิเคราะห์ทางความร้อนพบว่าอุณหภูมิที่จะทำให้สามารถเปลี่ยนเหล็กซิลเฟตให้เป็นเหล็กออกไซด์สำหรับของเสียชนิดก้อน คือ 600 - 820 องศาเซลเซียส และสำหรับชนิดผง คือ 550 - 750 องศาเซลเซียส โดยจะทำการเลือกช่วงอุณหภูมิในการย่างแร่ ที่ 700 - 800 องศาเซลเซียส สำหรับของเสียชนิดก้อน และ 750 - 775 องศาเซลเซียส สำหรับของเสียชนิดผง เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับขั้นตอนการย่างแร่






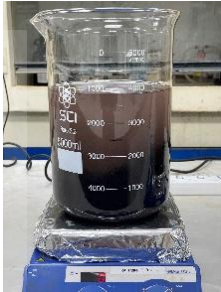
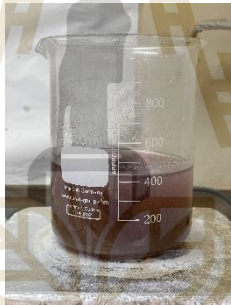

รูปที่ 3.7 ผลการวิเคราะห์ทางความร้อนของของเสียแม่เหล็ก a) ชนิดก้อน และ b) ชนิดผง ภายหลังจากขั้นตอนการชะละลายแล้วทำให้แห้ง ด้วยใช้เทคนิค TGA - DSC

บทที่ 4
ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง
การรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน

การทดลองรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน จะแบ่งออกเป็นสองแนวทางด้วยกัน โดยแนวทางแรกจะมีขั้นตอนหลัก ๆ ตามลำดับดังนี้ คือการชะละลาย การย่างแร่ การตกตะกอน การเผาแคลซิเนชัน ส่วนแนวทางที่สองจะต่างจากแนวทางแรกตรงขั้นตอนก่อนกระบวนการชะละลาย คือ จะมีขั้นตอนการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟเพิ่มเข้ามาดังรูปที่ 3.5 ส่วนตารางที่ 4.1 แสดงผลิตภัณฑ์ที่ได้ในแต่ละขั้นตอนโดยแสดงเปรียบเทียบระหว่างแนวทางที่ 1 และ 2 ซึ่งจะเห็นได้ว่าเมื่อนำก้อนแม่เหล็กมาบดลดขนาด จะได้ผงแม่เหล็กสีเทาดำขนาดเล็กกว่า 212 ไมครอน และเมื่อผ่านขั้นตอนการรีไซเคิลทั้งสองแนวทางจะได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นผงสีเทาที่มีองค์ประกอบของนีโอดีเมียออกไซด์เป็นหลัก รวมถึงออกไซด์ของเพอร์ซิโอดีเมีย ซึ่งผลการทดลองที่ได้จะกล่าวโดยละเอียดดังต่อไปนี้

ตารางที่ 4.1 ผลิตภัณฑ์ที่ได้ในแต่ละขั้นตอนของการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน เปรียบเทียบแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching) และ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching)

Step	Route 1	Route 2
1) Crushing of sintered		

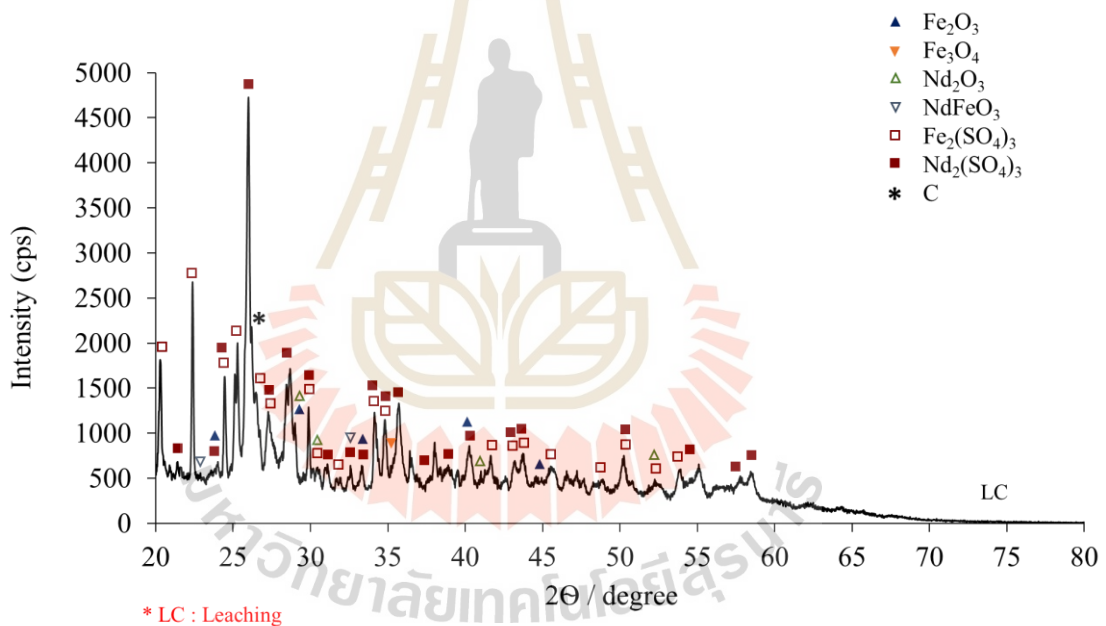
Step	Route 1	Route 2
2) Oxidative roasting	-	
3) Water rinsing	-	
4) Leaching		
5) Drying		
		

Step	Route 1	Route 2
6) Roasting		
7) Water leaching		
8) Precipitation		
9) Calcination		

4.1 ผลการทดลองรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน (แนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด: whole leaching)

4.1.1 ผลการชะละลายของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน

เมื่อนำผงแม่เหล็กมาผ่านการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก จะได้เป็นสารละลายที่มีสีแดงอิฐ (brick red) และพบตะกอนเหลืออยู่ที่ก้นภาชนะ เมื่อกรองตะกอนออกแล้วนำสารละลายมาทำให้แห้งจะได้เป็นผลิตภัณฑ์สีออกชมพูเทา ซึ่งผลการวิเคราะห์ตะกอนด้วยเทคนิค XRD พบสเปกตร้าของนีโอดีเมียมซัลเฟต ($\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$) และเหล็กซัลเฟต ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) เป็นสเปกตร้าหลัก ดังรูปที่ 4.1 นอกจากนี้ยังคงพบสเปกตร้าของเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3 และ Fe_3O_4) นีโอดีเมียมออกไซด์ (Nd_2O_3) และคาร์บอน (C) เพียงเล็กน้อย จากนั้นนำเข้าสู่ขั้นตอนการย่างแร่ต่อไป

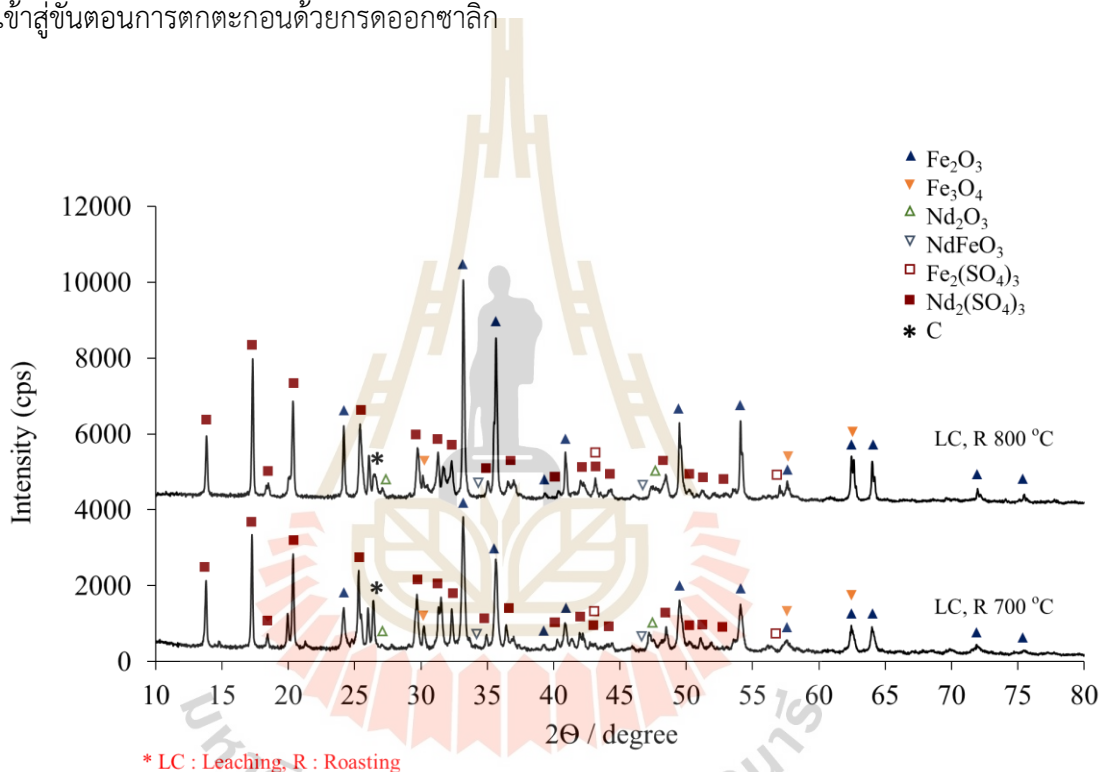


รูปที่ 4.1 ผลวิเคราะห์ XRD ของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน หลังกระบวนการชะละลาย ในแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching)

4.1.2 ผลการย่างแร่ของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน

การชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกในขั้นตอนก่อนหน้าทำให้ได้สารประกอบในรูปของซัลเฟต จากนั้นเมื่อทำการย่างแร่เปรียบเทียบที่อุณหภูมิ 700 และ 800 องศาเซลเซียส ทำให้เหล็กซัลเฟตเปลี่ยนเป็นเหล็กออกไซด์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสีออกน้ำตาลแดง ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ด้วย XRD

ดังรูปที่ 4.2 พบสเปกตร้าของเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) แต่ ณ อุณหภูมิการย่างแร่ดังกล่าวยังคงปรากฏสเปกตร้าของนีโอไดเมียมซัลเฟตและยังคงเป็นสเปกตร้าหลัก นอกจากนี้ จะสังเกตได้ว่าการย่างแร่ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ส่งผลให้สเปกตร้าของเหล็กออกไซด์ และนีโอไดเมียมซัลเฟตสูงกว่าการย่างแร่ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ดังนั้นการย่างแร่ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส น่าจะเป็นอุณหภูมิการย่างแร่ที่เหมาะสม อย่างไรก็ตาม การย่างแร่ทั้ง 2 อุณหภูมินั้นยังคงพบสเปกตร้าของเหล็กซัลเฟต นีโอไดเมียมออกไซด์ และคาร์บอนเพียงเล็กน้อย ส่วนในขั้นตอนถัดไปจะทำการชะละลายด้วยน้ำ ซึ่งนีโอไดเมียมซัลเฟตที่พบในขั้นตอนการย่างแร่นั้นจะถูกชะละลายกลับไปอยู่ในรูปของสารละลายก่อนเข้าสู่ขั้นตอนการตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิก



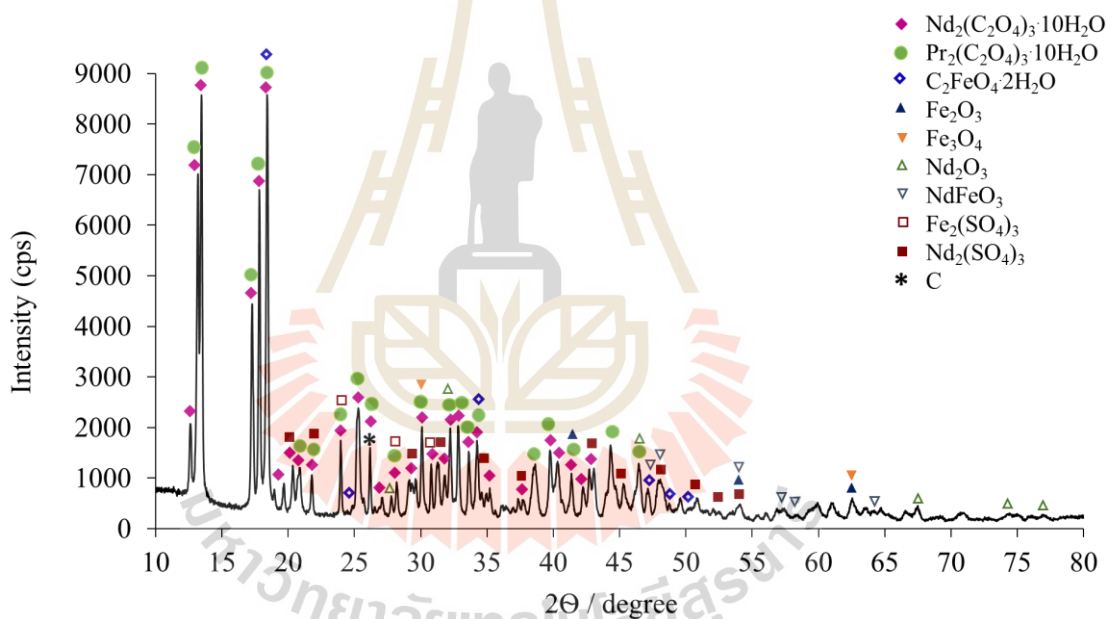
รูปที่ 4.2 ผลวิเคราะห์ XRD ของตะกอนหลังจากการย่างแร่ที่อุณหภูมิ 700 และ 800 องศาเซลเซียส ของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน ในแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching)

4.1.3 ผลการตกตะกอนของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน

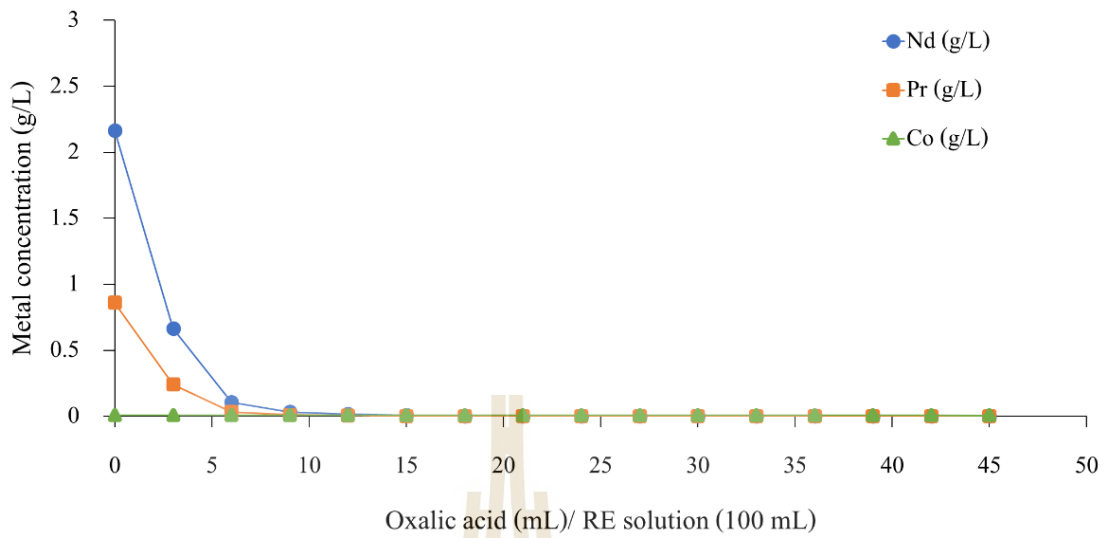
จากการตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิกทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสีขาวดังแสดงในตารางที่ 4.1 และเมื่อนำวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่ามีสเปกตร้าของนีโอไดเมียมออกซาลेटไฮเดรตเป็นหลัก รวมถึงเพอร์ซิโอไดเมียมออกซาลेटไฮเดรต นอกจากนี้ยังพบเหล็กออกซาลेटไฮเดรต ดังแสดงในรูปที่ 4.3

ผลการวิเคราะห์ ICP-OES ของสารละลายโลหะหายากก่อนและหลังการตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิกความเข้มข้น 1 โมลาร์ ในสารละลายโลหะหายาก 100 มิลลิลิตร ซึ่งมีปริมาณของนีโอติเมียมเริ่มต้นอยู่ในสารละลายเท่ากับ 2.167 กรัมต่อลิตร แสดงดังรูปที่ 4.4 จะเห็นได้ว่าเมื่อเติมกรดออกซาลิกปริมาณ 3 มิลลิลิตร ทำให้ปริมาณของนีโอติเมียมในสารละลายลดลงอย่างรวดเร็วจนมีค่าต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้เท่ากับ 0.009 กรัมต่อลิตร เมื่อเติมกรดออกซาลิก 15 มิลลิลิตร

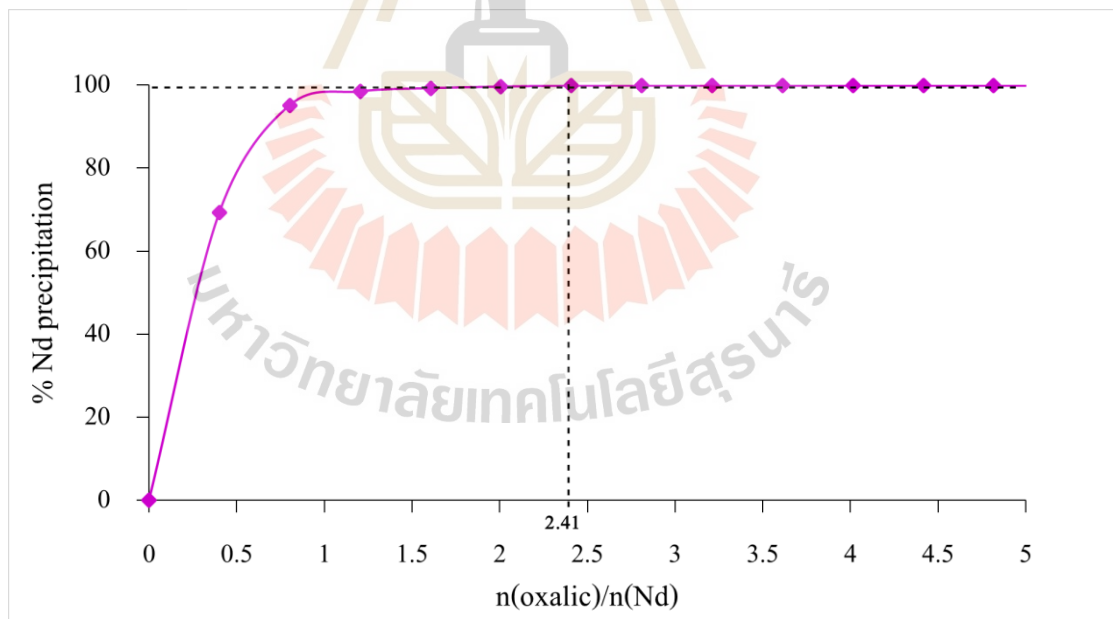
ส่วนร้อยละการตกตะกอนของนีโอติเมียมในแนวทางที่ 1 ขึ้นอยู่กับสัดส่วนโมลของกรดออกซาลิกต่อนีโอติเมียม ($n(\text{oxalic})/n(\text{Nd})$) พบว่าร้อยละการตกตะกอนของนีโอติเมียมค่อย ๆ เพิ่มขึ้นในช่วงแรกจนเข้าใกล้ร้อยละ 99.84 เมื่อสัดส่วนของกรดออกซาลิกต่อนีโอติเมียมมีค่าเข้าใกล้ประมาณ 2.41 ดังแสดงในรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ขั้นตอนการตกตะกอนของเสียชนิดก้อน ในแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching)



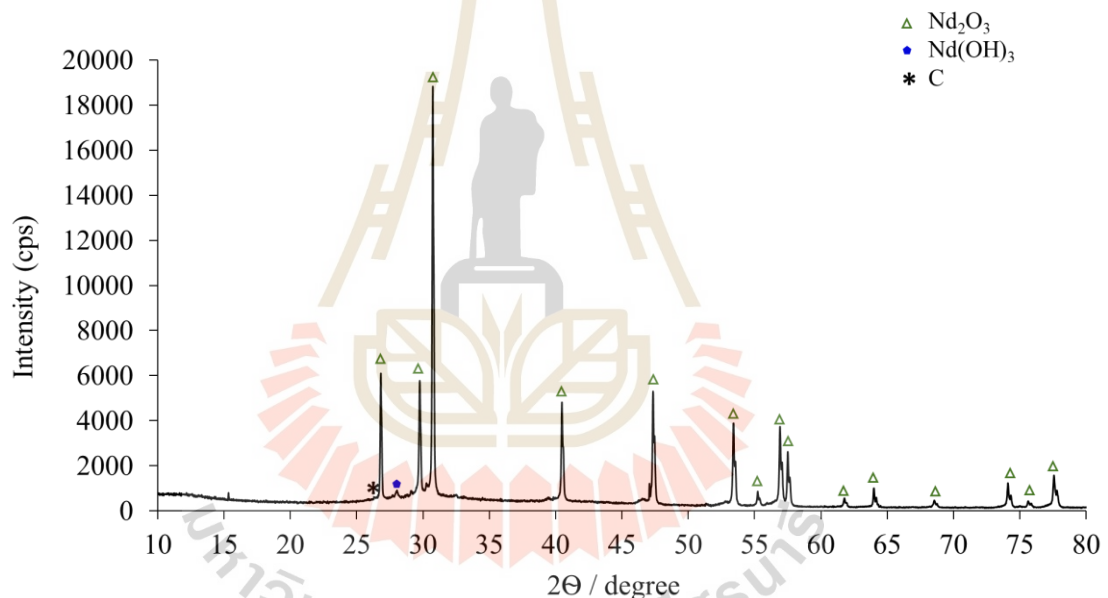
รูปที่ 4.4 ความเข้มข้นของโลหะภายหลังการตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิกเข้มข้น 1 โมลาร์ ในสารละลายโลหะหายาก 100 มิลลิลิตร ของแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching)



รูปที่ 4.5 แสดงเปอร์เซ็นต์การตกตะกอนของนีโอดีเมียมต่อสัดส่วนของออกซาลิกต่อนีโอดีเมียม ในแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching)

4.1.4 ผลการเผาแคลซิเนชันของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน

ภายหลังจากการเผาแคลซิเนชันที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทำให้ได้ผงที่มีสีออกเทาเข้ม เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบสเปกตรานของนีโอดีเมียมออกไซด์เป็นหลัก อย่างไรก็ตามจากการวิเคราะห์สเปกตรานของเพอร์ซิโอดีเมียมออกไซด์ซ้อนทับในตำแหน่งเดียวกันกับสเปกตรานของนีโอดีเมียมออกไซด์อยู่ด้วย ดังแสดงในรูปที่ 4.6 นอกจากนี้ไม่พบสเปกตรานของคาร์บอนที่เคยปรากฏในขั้นตอนการตกตะกอนก่อนหน้านี้ ดังนั้น ในขั้นการเผาแคลซิเนชันนี้จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายคือนีโอดีเมียมออกไซด์ที่ต้องการ รวมถึงสามารถเผากำจัดคาร์บอนซึ่งเป็นมลทินออกไปได้ด้วย



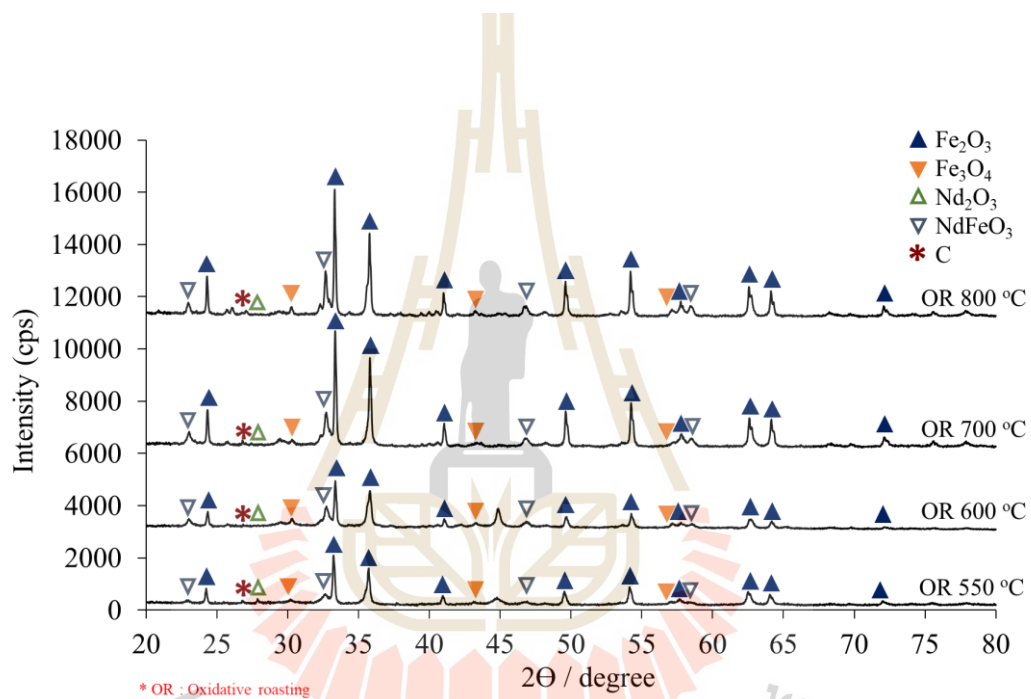
รูปที่ 4.6 ผลวิเคราะห์ XRD ของของเสียชนิดก้อนหลังจากการเผาแคลซิเนชัน 1000 องศาเซลเซียส ในแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching)

4.2 ผลการทดลองรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน (แนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching))

4.2.1 ผลการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน

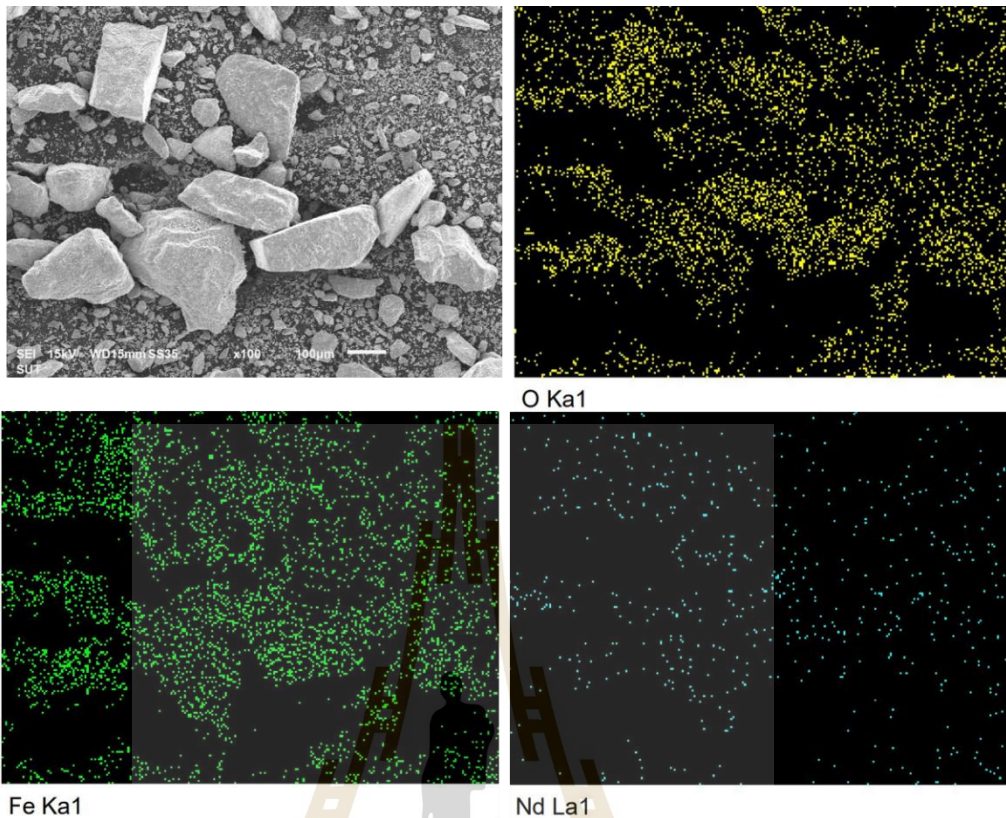
เมื่อนำก้อนแม่เหล็กผ่านการบดลดขนาด (< 212 ไมครอน) มาทำการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟที่อุณหภูมิ 500 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส ได้เป็นผงที่มีสีออกเทาดำ เมื่อวิเคราะห์ด้วย

เทคนิค XRD ดังรูปที่ 4.7 พบว่าสเปกตรากของเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3 และ Fe_3O_4) สูงขึ้นตามอุณหภูมิการย่างแร่ที่เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด นอกจากนี้ยังพบสเปกตรากของนีโอติเมียมออกไซด์และคาร์บอนเล็กน้อย อย่างไรก็ตาม ผลการวิเคราะห์แสดงสเปกตรากของนีโอติเมียมเหล็กออกไซด์ (NdFeO_3) ที่เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิการย่างแร่ที่สูงขึ้นด้วย ซึ่งถ้ามีปริมาณของนีโอติเมียมเหล็กออกไซด์ที่มากนั้นจะส่งผลต่อกระบวนการชะละลายในขั้นตอนถัดไป กล่าวคือ นีโอติเมียมเหล็กออกไซด์นี้จะถูกชะละลายได้ยาก ดังนั้นที่อุณหภูมิไม่เกิน 600 องศาเซลเซียส น่าจะเหมาะสมสำหรับการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ โดยทำให้เกิดเฟสเหล็กออกไซด์ แต่เกิดนีโอติเมียมเหล็กออกไซด์ในปริมาณที่น้อยกว่า



รูปที่ 4.7 ผลวิเคราะห์ XRD ของของเสียชนิดก้อนหลังการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟที่อุณหภูมิ 550 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส ในแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching)

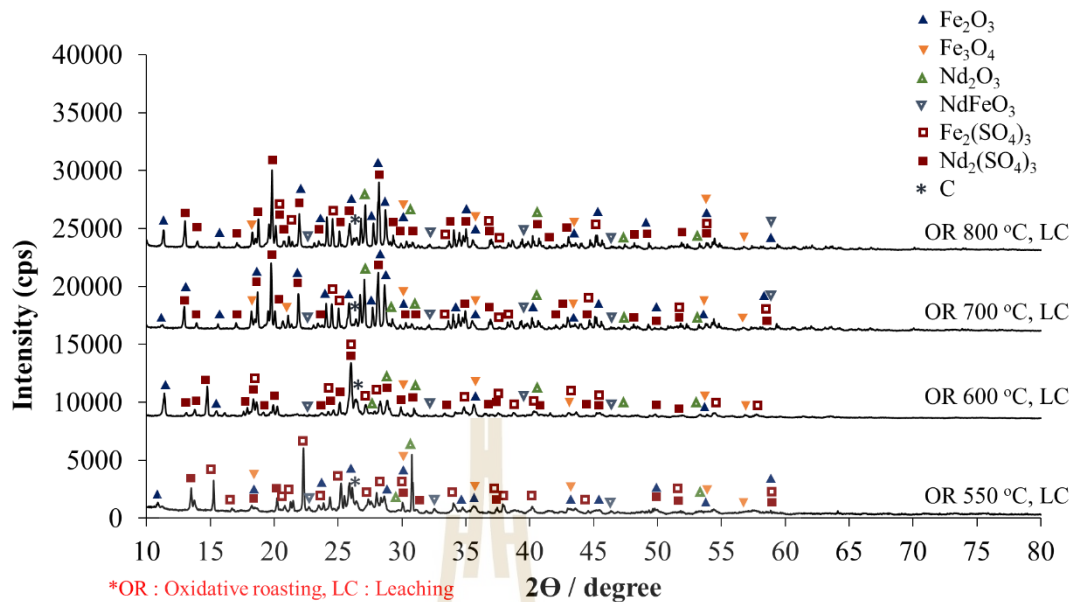
นอกจากนี้ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM หลังจากการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่าอนุภาคมีทั้งขนาดหยาบและละเอียด โดยผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS แบบแผนที่ แสดงการกระจายตัวของธาตุออกซิเจน เหล็ก และนีโอติเมียม ดังรูปที่ 4.8 ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ที่กล่าวมาแล้ว



รูปที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDS แบบแผนที่ ภายหลังจากย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ 600 องศาเซลเซียส ในแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching)

4.2.2 ผลการชะละลายของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน

ภายหลังจากย่างแร่แบบออกซิเดทีฟที่อุณหภูมิ 550 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส ทำการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกจะได้สารละลายออกไซด์แองไธม จากนั้นกรองตะกอนออก แล้วจึงทำให้สารละลายแห้งจะได้ผลิตภัณฑ์สีออกชมพูเทา เมื่อนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบสเปกตรานของนีโอดีเมียมซัลเฟต และเหล็กซัลเฟตเป็นสเปกตรานหลัก รองลงมา คือ เหล็กออกไซด์ นีโอดีเมียมออกไซด์ นีโอดีเมียมเหล็กออกไซด์ (NdFeO_3) และคาร์บอนตามลำดับ ดังรูปที่ 4.9 โดยสังเกตได้ว่าเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟเพิ่มสูงขึ้นจะพบสเปกตรานของนีโอดีเมียมซัลเฟตสูงขึ้น แต่ก็พบสเปกตรานของนีโอดีเมียมเหล็กออกไซด์สูงขึ้นเช่นกัน โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่อุณหภูมิ 700 และ 800 องศาเซลเซียส ซึ่งจุดประสงค์ของขั้นตอนนี้ต้องการให้สารประกอบอยู่ในรูปซัลเฟตก่อนนำไปเข้าสู่ขั้นตอนการย่างแร่ต่อไป ดังนั้นผลการวิเคราะห์ดังกล่าว จึงสนับสนุนว่าที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสนั้นเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ

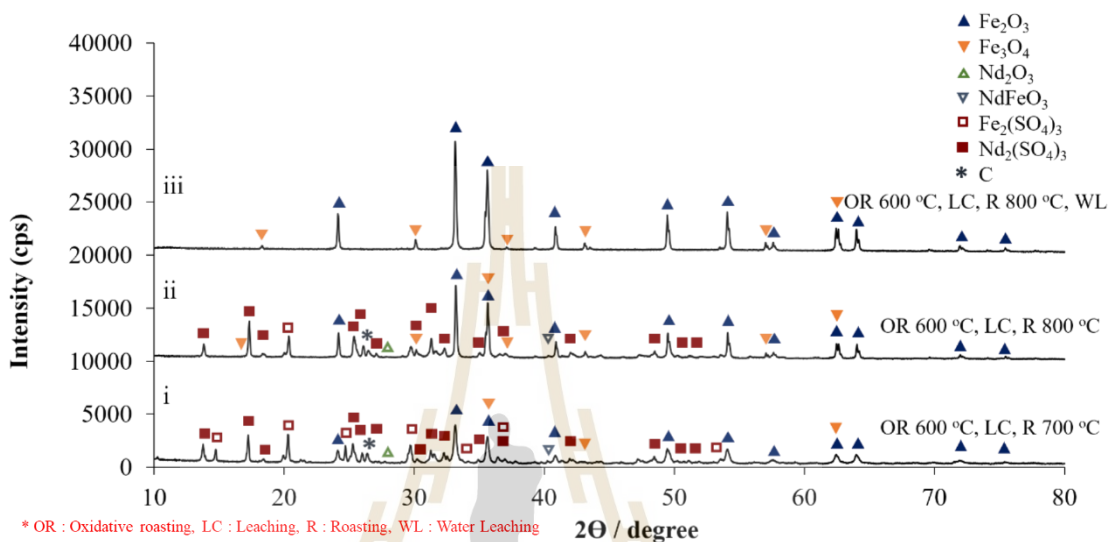


รูปที่ 4.9 ผลวิเคราะห์ของ XRD ของของเสียชนิดก้อนในกระบวนการชะละลายภายหลังการย่างแร่ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ในแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching)

4.2.3 ผลการย่างแร่ของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน

ผลิตภัณฑ์ที่ได้ภายหลังการย่างแร่ที่อุณหภูมิ 700 และ 800 องศาเซลเซียส มีสีออกสีน้ำตาลแดง ซึ่งนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD สามารถบ่งชี้ได้ว่าเหล็กซัลเฟต ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) จะถูกเปลี่ยนเป็นเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3 และ Fe_3O_4) ดังรูปที่ 4.10 โดยจะเห็นว่าสเปกตร้าของเหล็กออกไซด์นั้นเด่นชัดเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการย่างแร่จาก 700 เป็น 800 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังพบนีโอติเมียมซัลเฟตทั้งสองอุณหภูมิการย่างแร่ สังเกตว่าสเปกตร้าของเหล็กซัลเฟตยังคงปรากฏอยู่เมื่อทำการย่างแร่ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ส่วนการย่างแร่ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบเหล็กซัลเฟตเพียงเล็กน้อย โดยการชะละลายด้วยน้ำในขั้นตอนถัดมาจะทำให้นีโอติเมียมซัลเฟต ($\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$) รวมถึงโลหะหายากอื่น ๆ เช่น เพอร์ซิโอติเมียมที่อยู่ในรูปของซัลเฟตที่พบในขั้นตอนการย่างแร่ถูกชะละลายกลับไปอยู่ในรูปของสารละลาย ส่วนตะกอนของแข็งที่เหลืออยู่นั้นจะถูกกรองออกและทำให้แห้ง ซึ่งตะกอนที่ได้จะมีสีแดงอิฐ จากนั้นเมื่อวิเคราะห์ด้วย XRD พบว่ามีองค์ประกอบของเหล็กออกไซด์ ดังแสดงเปรียบเทียบในรูป 4.10 ซึ่งหมายความว่า การชะละลายด้วยน้ำสามารถกำจัดเหล็กออกไซด์หลังจากกระบวนการย่างแร่ได้แล้ว

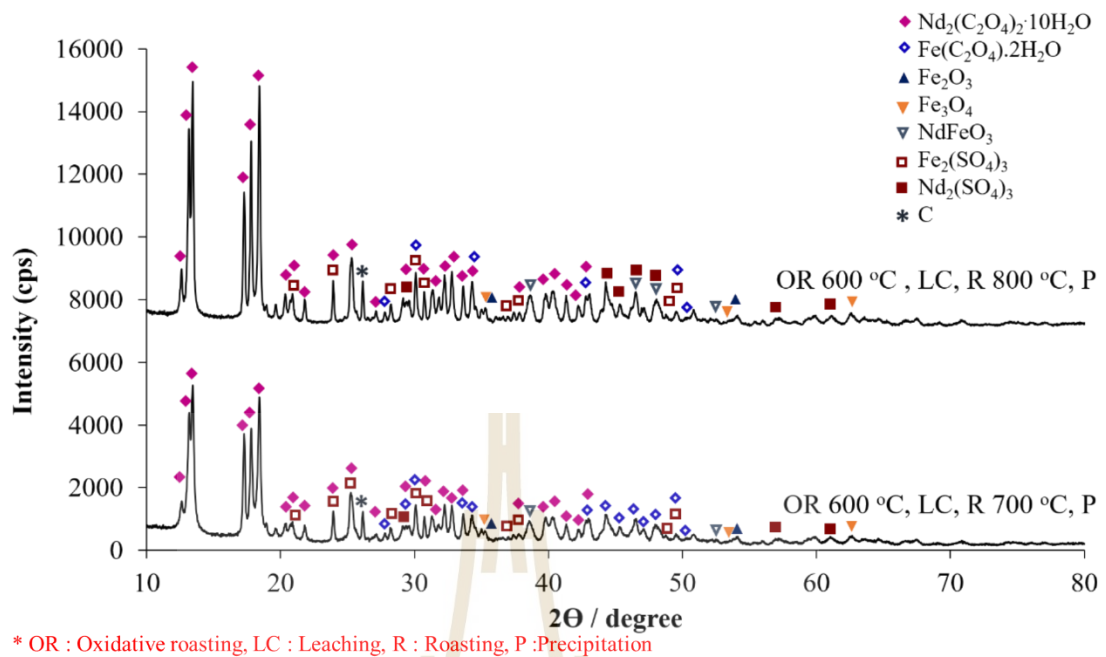
ส่วนสารละลายที่ได้ภายหลังจากการชะละลายด้วยน้ำจะมีสีใส ๆ ซึ่งมีโลหะหายาก อยู่ในรูปของสารละลายซัลเฟต จะถูกนำไปใช้สำหรับขั้นตอนถัดไป คือ การตกตะกอนด้วยกรด ออกซาลิก ดังนั้น จากผลการทดลองดังกล่าวจึงได้เลือกใช้อุณหภูมิการย่างแร่ที่ 800 องศาเซลเซียส เนื่องจากสามารถเปลี่ยนเหล็กซัลเฟตให้เป็นเหล็กออกไซด์ก่อนถูกกำจัดออกด้วยการชะละลายด้วยน้ำ



รูปที่ 4.10 ผลวิเคราะห์ XRD ของของเสียชนิดก้อนหลังจากการย่างที่อุณหภูมิ (i) 700 (ii) 800 และ ตะกอนที่ได้จากการชะละลายด้วยน้ำภายหลังจากการย่างที่อุณหภูมิ (iii) 800 องศาเซลเซียส ในแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching)

4.2.4 ผลการตกตะกอนของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน

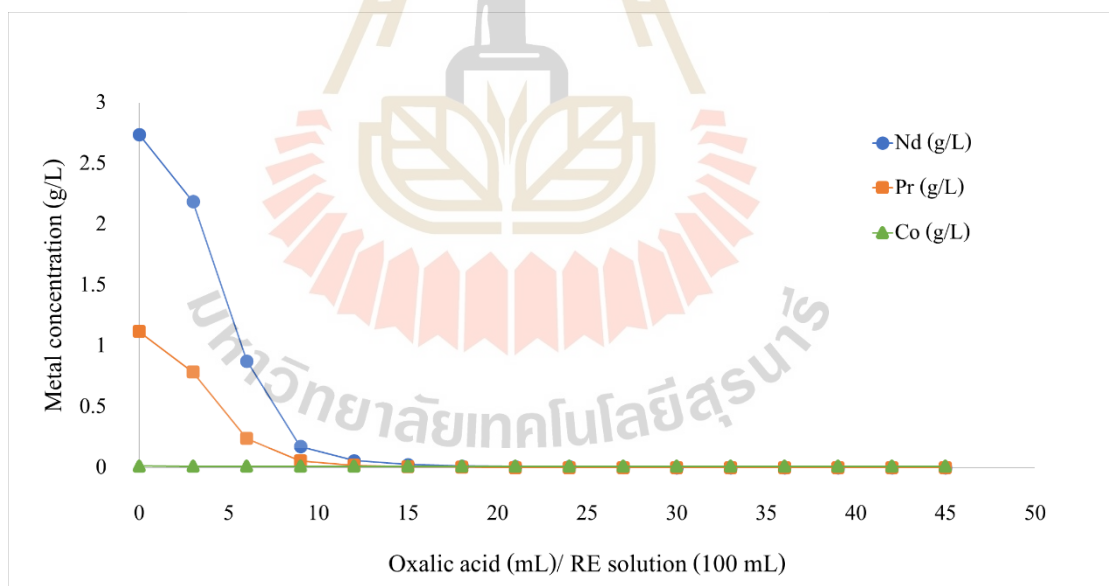
หลังจากนำสารละลายจากขั้นตอนการชะละลายด้วยน้ำซึ่งมีองค์ประกอบของ ซัลเฟตของนีโอติเมียมและแร่หายาก (RE solution) มาผ่านการตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิกความเข้มข้น 1 โมลาร์ 30 มิลลิลิตร ในสารละลายโลหะหายาก 100 มิลลิลิตร จะได้เป็นตะกอนสีขาวอมชมพู ดังแสดงในตารางที่ 4.1 เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบสเปกตรานของนีโอติเมียมออกซาลेटไฮเดรต ($\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) และเหล็กออกซาลेटไฮเดรต ($\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) เป็นสเปกตรานหลัก ดังแสดงในรูปที่ 4.11 นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิการย่างแร่นั้นส่งผลกระทบต่อขั้นตอนการตกตะกอน เนื่องจากที่อุณหภูมิการย่างแร่ที่ 800 องศาเซลเซียส นั้นส่งผลให้พบสเปกตรานของนีโอติเมียมออกซาลेटค่อนข้างสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับการย่างที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส



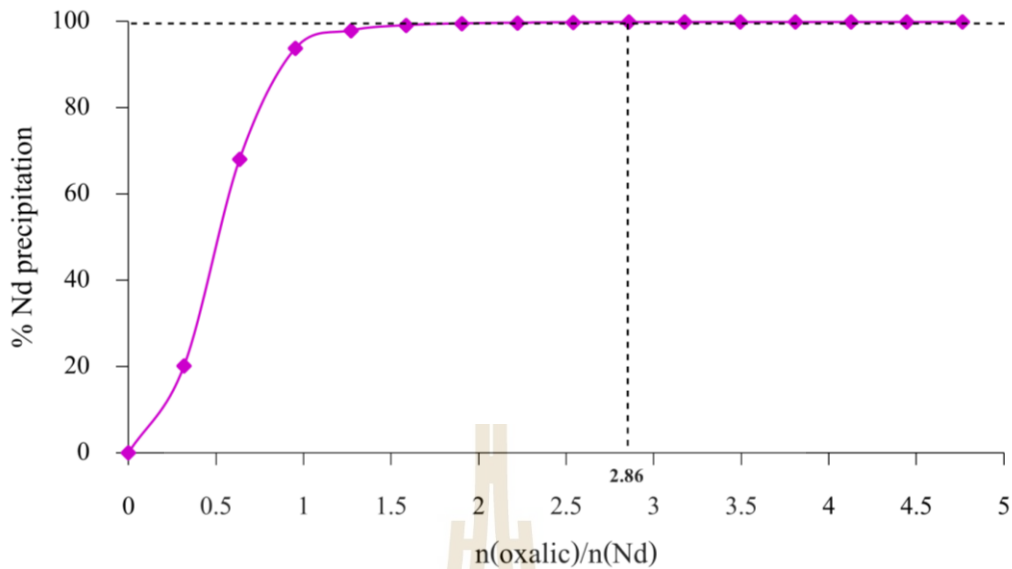
รูปที่ 4.11 ผลวิเคราะห์ XRD ของของเสียชนิดก้อนก่อนการตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิก ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ในแนวทางที่ 2 การย่ำแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching)

อย่างไรก็ดีพบสเปกตรานี้โอติเมียมซัลเฟตในสัดส่วนที่ค่อนข้างน้อย เมื่อเปรียบเทียบกับสเปกตรหลักของนีโอติเมียมออกซาลेटไฮเดรต ซึ่งอาจเป็นผลมาจากปริมาณของกรดออกซาลิกที่เติมลงไปยังทำปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ ดังนั้นจึงได้ทำการทดลองเพิ่มเติมเพื่อศึกษาปริมาณของกรดออกซาลิกที่เหมาะสมในการตกตะกอนให้ได้นีโอติเมียมออกซาลेट ทำการตกตะกอนโดยการเติมกรดออกซาลิกเข้มข้น 1 โมลาร์ ที่ละ 3 มิลลิลิตร ในสารละลายโลหะหายาก 100 มิลลิลิตร จนกระทั่งเติมไปในปริมาณ 45 มิลลิลิตร แล้วไม่พบการตกตะกอนเพิ่มเติมเมื่อสังเกตด้วยตาเปล่า แสดงผลการทดลองดังรูปที่ 4.12 โดยแกน x แสดงปริมาณการเติมกรดออกซาลิก (ml) ในสารละลายโลหะหายาก 100 มิลลิลิตร ส่วนแกน y แสดงปริมาณของโลหะนีโอติเมียม เพอร์ซิโอติเมียมและโคบอลต์เหลือในสารละลายโลหะหายากในหน่วย กรัมต่อลิตร วิเคราะห์ด้วย ICP-OES จะเห็นได้ว่าความเข้มข้นของนีโอติเมียมในสารละลายโลหะหายาก (RE Solution) เริ่มต้นมีนีโอติเมียมอยู่ประมาณ 2.74 กรัมต่อลิตร จากนั้นเมื่อเติมกรดออกซาลิกลงไป 3 มิลลิลิตร ปริมาณของนีโอติเมียมในสารละลายลดลงเหลือ 2.19 กรัมต่อลิตร และเมื่อเติมออกซาลิกลงไปเรื่อย ๆ คราวละ 3 มิลลิลิตร จนถึง 15 มิลลิลิตร คงเหลือนีโอติเมียมในสารละลายเพียง 0.03 กรัม ส่วนโลหะหายากชนิดอื่น เช่น เพอร์ซิโอติเมียม ซึ่งเริ่มต้นมีปริมาณ 1.12 กรัมต่อลิตร และคงเหลือในสารละลายน้อยกว่า 0.002

กรัมต่อลิตร ส่วนปริมาณของโคบอลต์ในสารละลายเปลี่ยนแปลงน้อยมาก ซึ่งเริ่มต้นมีปริมาณ 0.013 กรัมต่อลิตร และคงเหลือในสารละลายน้อยกว่า 0.012 กรัมต่อลิตร ส่วนปริมาณเหล็กในสารละลายนั้นมีปริมาณที่น้อยมากไม่สามารถวิเคราะห์ได้ด้วย ICP-OES ดังรูปที่ 4.12 เมื่อเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตะกอนที่ได้จากการเติมกรดออกซาลิกปริมาณ 30 และ 45 มิลลิลิตร พบว่า ตะกอนที่ได้จากการเติมกรดออกซาลิก 45 มิลลิลิตร ยังคงปรากฏสเปกตรัมของนีโอติเมียมซัลเฟต นอกจากนี้หากพิจารณาจากรูปที่ 4.13 ซึ่งแสดงร้อยละการตกตะกอนของนีโอติเมียมที่ขึ้นอยู่กับสัดส่วนโมลของกรดออกซาลิกต่อนีโอติเมียม ($n(\text{oxalic})/n(\text{Nd})$) พบว่าร้อยละการตกตะกอนของนีโอติเมียมค่อย ๆ เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดในช่วงแรก และจากนั้นพบร้อยละการตกตะกอนของนีโอติเมียมเข้าใกล้ร้อยละ 99.75 เมื่อสัดส่วนโมลของกรดออกซาลิกต่อนีโอติเมียมมีค่าเข้าใกล้ประมาณ 2.86 หรือที่ปริมาณการเติมกรดออกซาลิก 27 มิลลิลิตร ซึ่งจากผลการทดลองที่กล่าวมาจะเห็นได้ว่าไม่สามารถตกตะกอนนีโอติเมียมซัลเฟตให้เป็นนีโอติเมียมออกซาลेटได้ทั้งหมด ดังนั้นหากอ้างอิงจากรูปที่ 4.13 การตกตะกอนโดยใช้ปริมาณกรดออกซาลิก 15 มิลลิลิตร ต่อสารละลายโลหะหายาก 100 มิลลิลิตร น่าจะเป็นปริมาณที่เหมาะสม



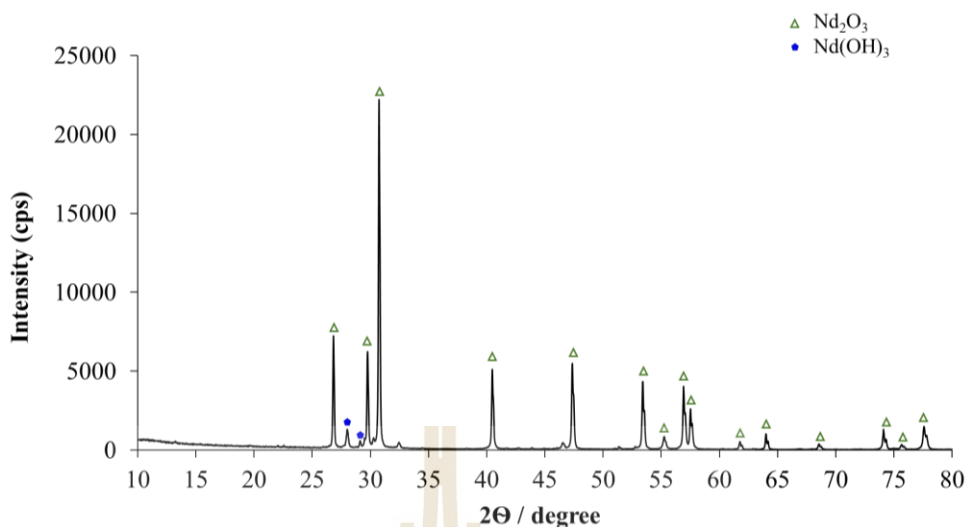
รูปที่ 4.12 ความเข้มข้นของโลหะภายหลังการตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิกเข้มข้น 1 โมลาร์ ในสารละลายโลหะหายาก 100 มิลลิลิตร แนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching)



รูปที่ 4.13 แสดงเปอร์เซ็นต์การตกตะกอนของนีโอติเมียมต่อสัดส่วนโมลของออกซาลิกต่อนีโอติเมียม ในแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching)

4.2.5 ผลการเผาแคลซิเนชันของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน

ขั้นตอนถัดมาเป็นการเปลี่ยนตะกอนนีโอติเมียมออกซาลेटให้เป็นนีโอติเมียมออกไซด์ ที่ต้องการโดยการเผาแคลซิเนชันที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยผลวิเคราะห์ ด้วยเทคนิค XRD แสดงดังรูปที่ 4.14 พบว่าได้ผลิตภัณฑ์นีโอติเมียมออกไซด์เป็นเฟสหลัก และพบ นีโอติเมียมไฮดรอกไซด์ ($\text{Nd}(\text{OH})_3$) ปรากฏเป็นสเปกตรานขนาดเล็กซึ่งอาจเนื่องมาจากความชื้น อย่างไรก็ตาม นีโอติเมียมไฮดรอกไซด์นี้แม้ว่าจะไม่ใช่เฟสหรือองค์ประกอบที่ต้องการ แต่สามารถเปลี่ยนเป็น นีโอติเมียมออกไซด์ได้ด้วยการเผาซ้ำที่อุณหภูมิสูงกว่า 650 องศาเซลเซียส (N. Ekthammathat, A. Phuruangrat, B. Kuntalue, S. Thongtem and T. Thongtem, 2015)

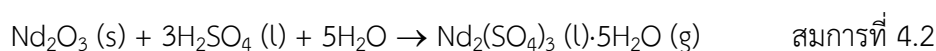
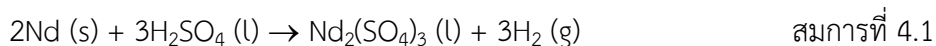


รูปที่ 4.14 ผลวิเคราะห์ XRD ของของเสียชนิดก้อนหลังจากการเผาแคลซิเนชัน 1000 องศาเซลเซียส ในแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching)

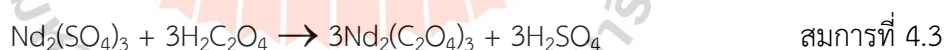
4.3 ผลกระทบของการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟต่อการกู้คืนนีโอดีเมียมออกไซด์ออกจากของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน

จากการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน โดยเริ่มต้นจากการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟที่อุณหภูมิ 550 – 800 องศาเซลเซียส ตามด้วยการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก และการย่างแร่ที่อุณหภูมิ 700 – 800 องศาเซลเซียส ก่อนทำการชะละลายด้วยน้ำ หลังจากนั้นทำการตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิก และสุดท้ายเผาแคลซิเนชัน 1000 องศาเซลเซียส ซึ่งสามารถอธิบายเพิ่มเติมได้ด้วยปฏิกิริยาดังต่อไปนี้

ภายหลังจากการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟนั้นเหล็กบางส่วนจะถูกเปลี่ยนเป็นเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3 และ Fe_3O_4) ดังผลวิเคราะห์ XRD ในรูปที่ 4.7 ได้เป็นผงที่มีสีออกเทาดำ ก่อนที่จะนำเข้าสู่ขั้นตอนการชะละลายโดยมีปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องดังแสดงในสมการที่ 4.1 (แนวทางที่ 1) และ 4.2 (แนวทางที่ 2) (Namil Um and Tetsuji Hirato, 2013) ส่งผลทำให้เกิดการเลือกชะละลาย (selective leaching) นีโอดีเมียมได้ง่ายกว่าแนวทางการชะละลายโดยตรง (whole leaching) โดยจากสมการจะเห็นได้ว่าภายหลังจากการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกนีโอดีเมียมจะถูกเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของนีโอดีเมียมซัลเฟต ได้ตะกอนสีชมพูเทาภายหลังทำให้แห้ง นอกจากนี้เหล็กจะถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของสารประกอบซัลเฟตเช่นเดียวกัน



นอกจากนี้ แนวทางการชะละลายโดยตรงโดยไม่ผ่านขั้นตอนการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟนั้นจะสังเกตพบปริมาณของตะกอนที่ไม่สามารถชะละลายเป็นเวลา 24 – 48 ชั่วโมง ได้หมด โดยผลการวิเคราะห์ตะกอนดังกล่าวด้วยเทคนิค XRF ดังตารางที่ 4.2 พบว่ามีปริมาณนีโอติเมียมค่อนข้างสูงถึงร้อยละ 67.12 ในตะกอน ซึ่งแสดงถึงการสูญเสียนีโอติเมียมไปในตะกอนดังกล่าว และหากทำการเปรียบเทียบกับตะกอนหลังจากการชะละลายในแนวทางที่ 2 ที่ผ่านการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟจะพบว่า ตะกอนประกอบไปด้วยเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) เป็นหลักและพบนีโอติเมียมค่อนข้างน้อยมาก ซึ่งเมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF พบว่ามีเหล็กอยู่ร้อยละ 94.93 และนีโอติเมียมร้อยละ 1.72 ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าขั้นตอนการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟนี้ ส่งเสริมทำให้เกิดการชะละลายของนีโอติเมียมได้ดีกว่าแนวทางที่ 1 ในขั้นตอนถัดไปเป็นการย่างแร่ที่อุณหภูมิ 700 – 800 องศาเซลเซียส อ้างอิงจากผลการวิเคราะห์ทางความร้อนดังรูป 3.7 โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อเปลี่ยนเหล็กซัลเฟตที่ได้จากขั้นตอนการชะละลายให้เป็นเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3 และ Fe_3O_4) และถูกกำจัดออกไปในขั้นตอนการชะละลายด้วยน้ำ โดยพบว่าที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส จะสามารถทำให้ได้สเปกตรัมของเหล็กออกไซด์ที่สูงกว่า 700 องศาเซลเซียส ผลลัพธ์ที่ได้จะมีสีน้ำตาลแดง และกำจัดออกด้วยการชะละลายด้วยน้ำดังแสดงในผลการวิเคราะห์ XRD รูปที่ 4.10 จากนั้นนำสารละลายที่ได้ภายหลังการชะละลายด้วยน้ำมาตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิกจะเปลี่ยนนีโอติเมียมซัลเฟตเป็นนีโอติเมียมออกซาลेटไฮเดรตที่มีสีขาวอมชมพู ดังแสดงในสมการที่ 4.2 สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ดังรูปที่ 4.11

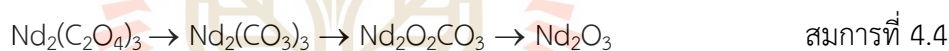


จากสมการที่ 4.3 จะเห็นได้ว่าการตกตะกอนให้นีโอติเมียมออกซาลेटจะใช้สัดส่วนโมลของกรดออกซาลิกต่อนีโอติเมียมเท่ากับ 3 โดยผลการตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิกโดยใช้สารละลายโลหะหายากจากแนวทางที่ 2 (รูปที่ 4.13) จะได้ค่าสัดส่วนโมลเท่ากับ 2.86 ซึ่งน้อยกว่าค่าทางทฤษฎีเล็กน้อย อาจจะเป็นเนื่องด้วยประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาที่ไม่สามารถทำให้เกิดการตกตะกอนได้ทั้งหมด รวมถึงความสามารถในการวิเคราะห์ปริมาณโลหะที่มีปริมาณน้อยมาก ๆ ที่ต่ำกว่าค่าที่สามารถวัดได้และให้ค่าที่แม่นยำเชื่อถือได้ด้วยเทคนิค ICP-OES นั้นเอง อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบการตกตะกอนในแนวทางที่ 1 และแนวทางที่ 2 พบว่า แนวทางที่ 1 มีค่าสัดส่วนโมลเท่ากับ 2.41 (รูปที่ 4.5) ซึ่งน้อยกว่าในแนวทางที่ 2 หมายความว่า สารละลายโลหะหายากจากแนวทางที่ 2 ใช้ปริมาณกรดออกซาลิกที่มากกว่า ซึ่งอาจอธิบายได้ว่าในสารละลายโลหะหายากที่ได้

จากแนวทางที่ 2 นั้นมีโลหะหายากชนิดอื่น ๆ อาทิ เพอร์ซิโอดีเมียมมากกว่า เป็นต้น จึงสามารถแย่งตกตะกอนได้เป็นสารประกอบออกซาเลตได้เช่นกัน

นอกจากนี้ เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบองค์ประกอบทางเคมีของตะกอนที่ได้จากทั้ง 2 แนวทางวิเคราะห์ด้วย XRF พบว่า มีปริมาณของนีโอดีเมียม (ร้อยละ 71.89 – 73.80 โดยน้ำหนัก) และเหล็ก (ร้อยละ 0.45 - 0.50 โดยน้ำหนัก) ที่ค่อนข้างใกล้เคียงกัน แต่อย่างไรก็ดีหากเปรียบเทียบปริมาณของตะกอนนีโอดีเมียมออกซาเลตจากสารละลายโลหะหายากปริมาณ 200 มิลลิลิตร พบว่า ปริมาณของตะกอนที่ได้จากแนวทางที่ 2 นั้น เท่ากับ 3.14 กรัม ซึ่งมากกว่าแนวทางที่ 1 ซึ่งได้ตะกอน 1.40 กรัม ดังนั้นจะเห็นได้ว่าแนวทางที่ 2 โดยการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟนั้นส่งผลให้ได้ตะกอนในปริมาณที่มากกว่า

และขั้นตอนสุดท้ายการเผาแคลซิเนชันที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนนีโอดีเมียมออกซาเลตไฮเดรตให้เป็นนีโอดีเมียมออกไซด์ ซึ่งผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้จะมีสีน้ำตาลเทา ดังแสดงในตารางที่ 4.1 ซึ่งเมื่อเริ่มให้ความร้อนน้ำในโมเลกุลจะเริ่มถูกกำจัดออกในช่วงอุณหภูมิ 90-350 องศาเซลเซียส (Lucie De Almeida, Stephane Grandjean, Nicolas Vigier and Fabrice Patisson, 2012) จากนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นไปนีโอดีเมียมออกซาเลต ($\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$) จะเปลี่ยนเป็นนีโอดีเมียมคาร์บอเนต ($\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$) นีโออดีเมียมออกซิคาร์บอเนต ($\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) และเปลี่ยนเป็นนีโอดีเมียมออกไซด์ (Nd_2O_3) ในที่สุด ดังแสดงในสมการที่ 4.4



อย่างไรก็ดีผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาในขั้นตอนต่าง ๆ ทั้งที่อยู่ในรูปของนีโอดีเมียมซัลเฟต นีโออดีเมียมออกซาเลต และนีโอดีเมียมออกไซด์นั้นมักพบโมเลกุลของน้ำร่วมด้วย (hydrophilic) ดังนั้นการเก็บรักษาเพื่อไม่ให้ผลิตภัณฑ์เกิดความชื้นจึงค่อนข้างสำคัญต่อการรีไซเคิลของแม่เหล็กนีโอดีเมียม เหล็ก โบรอน เพื่อให้ได้นีโออดีเมียมออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์มากขึ้น และจากผลการทดลองที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นได้ว่าการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กนีโอดีเมียม-เหล็ก-โบรอนชนิดก้อนจากขั้นตอนการเผาผืนิกเปรียบเทียบโดยใช้ 2 แนวทาง คือ การชะละลายทั้งหมด และการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลายนั้นให้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นนีโอดีเมียมออกไซด์เช่นเดียวกัน อย่างไรก็ตามพบว่าการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ ในแนวทางที่ 2 ส่งผลให้เกิดการชะละลายได้ดีกว่า หลงเหลือตะกอนภายหลังการชะละลายน้อยกว่าในแนวทางที่ 1 ดังรายละเอียดเปรียบเทียบในหัวข้อที่ 4.4

4.4 สมดุลวัสดุและผังการไหลตัวของกระบวนการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็ก นีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอนชนิดก้อน

การรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอนชนิดก้อน ให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นนีโอติเมียมออกไซด์ สำหรับเป็นสารตั้งต้นนำไปใช้ในกระบวนการทางไฟฟ้าของเกลือหลอมเหลว (molten salt electrolysis) เพื่อผลิตนีโอติเมียม โดยเปรียบเทียบ 2 แนวทาง 1) การชะละลายทั้งหมด (whole leaching) และ 2) การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting-selective leaching) สามารถสรุปได้ดังนี้ คือ

4.4.1 สมดุลวัสดุและผังการไหลตัวของกระบวนการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอนชนิดก้อน แนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching)

หากพิจารณาเริ่มต้นโดยนำของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน 1 กิโลกรัม ที่ผ่านการบดลดขนาดจนมีขนาดเล็กกว่า 212 ไมครอน (70 เมช) ผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES ประกอบไปด้วย นีโอติเมียมร้อยละ 23.97 โดยน้ำหนัก มาผ่านการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก 10 ลิตร เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ใช้สัดส่วนของแข็งต่อของเหลว 50 กรัมต่อ 500 มิลลิลิตร แล้วกรองจะได้ตะกอนหลังการชะละลาย 0.34 กิโลกรัม โดยน้ำหนัก พบปริมาณเหล็กร้อยละ 0.92 นีโอติเมียมร้อยละ 67.12 และเพอร์ซิโอติเมียมร้อยละ 20.79 เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF คิดเป็นร้อยละของการชะละลายเท่ากับ 66.00 ซึ่งคำนวณจากสมการที่ 4.5 โดยที่ W_i คือน้ำหนักกากตะกอนเริ่มต้น และ W_f คือน้ำหนักกากตะกอนสุดท้าย ซึ่งหมายถึงไม่สามารถชะละลายนีโอติเมียมได้หมดในขั้นตอนดังกล่าว จากนั้นเมื่อนำสารละลายที่ได้จากขั้นตอนการชะละลายมาทำให้แห้งด้วยแผ่นให้ความร้อนได้น้ำหนัก 2.31 กิโลกรัม เมื่อทำการย่างแร่ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้น้ำหนักลดลงเหลือ 1.17 กิโลกรัม จากนั้นนำมาทำการชะละลายด้วยน้ำโดยใช้สัดส่วนของแข็งต่อของเหลวเท่ากับ 1 กรัมต่อ 30 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายหลังจากกรองจะได้เป็นตะกอนของเหล็กออกไซด์น้ำหนัก 0.92 กิโลกรัม ผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF พบว่าเป็นเหล็กออกไซด์ มีปริมาณของเหล็กร้อยละ 93.14 และออกซิเจนร้อยละ 0.26 โดยน้ำหนัก ส่วนสารละลายโลหะหายาก (RE solution) ปริมาณ 33.98 ลิตร ที่ได้จากการชะละลายด้วยน้ำ มีปริมาณของนีโอติเมียมเริ่มต้นอยู่ที่ 2.167 กรัมต่อลิตร และเพอร์ซิโอติเมียม 0.86 กรัมต่อลิตร จากผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES (รูปที่ 4.4) จากนั้นนำมาตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิก 1 โมลาร์ 5.10 ลิตร จะได้เป็นตะกอน 0.24 กิโลกรัม ที่ประกอบไปด้วย นีโอติเมียมออกไซด์ไฮเดรตเป็นหลัก โดยผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF พบว่ามีปริมาณของเหล็กลดลงเหลือเพียงร้อยละ 0.45 นีโอติเมียมร้อยละ 73.80 และเพอร์ซิโอติเมียมร้อยละ 24.47 โดยน้ำหนัก สุดท้ายการเผาแคลซิเนชัน 1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้นีโอติเมียมออกไซด์เป็น

ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่มีน้ำหนัก 0.12 กิโลกรัม และจากผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF พบว่ามีนีโอติเมียมร้อยละ 72.59 และเพอร์ซิโอติเมียมร้อยละ 23.22 โดยน้ำหนัก ดังแสดงสรุปสมมูลวัสดุและผังการไหลตัวของกระบวนการรีไซเคิลในรูปที่ 4.15

ดังนั้น โดยเริ่มต้นจากปริมาณของเสียแม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอนชนิดก้อน 1 กิโลกรัม มีปริมาณนีโอติเมียมเริ่มต้นร้อยละ 23.97 โดยน้ำหนัก เมื่อผ่านขั้นตอนการรีไซเคิลในแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด จะได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นนีโอติเมียมออกไซด์ปริมาณ 0.12 กิโลกรัม มีปริมาณนีโอติเมียมร้อยละ 63.16 โดยน้ำหนัก (วิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES ดังตารางที่ 4.3) คิดเป็นร้อยละการกู้คืนของนีโอติเมียม 31.62 โดยคำนวณได้จากสมการที่ 4.6

$$\frac{W_i - W_f}{W_i} \times 100 = \%Leaching \quad \text{สมการที่ 4.5}$$

$$\frac{\text{ปริมาณสุดท้าย}}{\text{ปริมาณเริ่มต้น}} \times 100 = \%Recovery \quad \text{สมการที่ 4.6}$$

4.4.2 สมมูลวัสดุและผังการไหลตัวของกระบวนการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอนชนิดก้อน แนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting – selective leaching)

เมื่อพิจารณาแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลายเริ่มต้นด้วยของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน 1 กิโลกรัม ที่ผ่านการบดลดขนาดเช่นเดียวกับแนวทางแรก แต่จะแตกต่างกันตรงที่แนวทางที่สองเพิ่มขั้นตอนการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก่อนการเลือกชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก โดยน้ำหนักของของเสียแม่เหล็กเมื่อผ่านการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟคงเหลือ 1.15 กิโลกรัม จากนั้นเมื่อล้างด้วยน้ำ ทำให้แห้ง และเลือกชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทำการกรองแยกส่วนที่เป็นสารละลาย และตะกอนออกจากกัน โดยในส่วนของตะกอนนั้นเมื่อนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิค XRF พบว่ามีปริมาณเหล็กร้อยละ 94.93 นีโอติเมียมร้อยละ 1.72 และมีเพอร์ซิโอติเมียมร้อยละ 0.58 โดยน้ำหนัก สังเกตได้ว่าปริมาณของนีโอติเมียม และเพอร์ซิโอติเมียมที่อยู่ในตะกอนของแนวทางที่ 2 นั้นมีปริมาณน้อยกว่าแนวที่ 1 ค่อนข้างมาก (มีปริมาณของนีโอติเมียมร้อยละ 67.12 โดยน้ำหนัก) คิดเป็นร้อยละของการชะละลายเท่ากับ 92.11 แสดงให้เห็นว่าแนวที่ 2 โดยอาศัยขั้นตอนการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟสามารถเลือกชะละลายนีโอติเมียมได้มากกว่าแนวทางที่ 1 ส่วนสารละลายที่ทำให้แห้งแล้วมีน้ำหนัก 2.84 กิโลกรัม เมื่อนำมาผ่านการย่างแร่ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง น้ำหนักคงเหลือ 1.36

กิโลกรัม แล้วชะละลายด้วยน้ำก่อนกรองแยกส่วนที่เป็นตะกอน และสารละลายออกจากกัน ซึ่งตะกอนที่แยกออกมานั้นมีน้ำหนัก 0.83 กิโลกรัม ผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF มีเหล็กอยู่ร้อยละ 92.15 นีโอติเมียมร้อยละ 0.41 และเพอร์ซิโอติเมียมร้อยละ 0.11 โดยน้ำหนัก สามารถใช้เป็นวัตถุดิบเริ่มต้นในอุตสาหกรรมผลิตเม็ดสีได้ ในส่วนสารละลายโลหะหายากมี 39.7 ลิตร นั้นเมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค ICP- OES ก่อนการตกตะกอนพบว่าปริมาณนีโอติเมียม 2.74 กรัมต่อลิตร และเพอร์ซิโอติเมียม 1.12 กรัมต่อลิตร จากนั้นเมื่อตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิก 1 ความเข้มข้นโมลาร์ จะได้เป็นนีโอติเมียมออกซาลेट 0.62 กิโลกรัมซึ่งมีปริมาณมากกว่าที่ได้รับในแนวทางที่ 1 โดยผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้ภายหลังการเผาแคลซิเนชันที่ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าได้เป็นออกไซด์ของนีโอติเมียมและเพอร์ซิโอติเมียม น้ำหนัก 0.28 กิโลกรัม ดังแสดงในรูปที่ 4.16 โดยผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF มีนีโอติเมียมร้อยละ 73.81 เพอร์ซิโอติเมียมร้อยละ 23.80 และออกซิเจนร้อยละ 0.83 โดยน้ำหนัก ดังแสดงในรูป 4.16

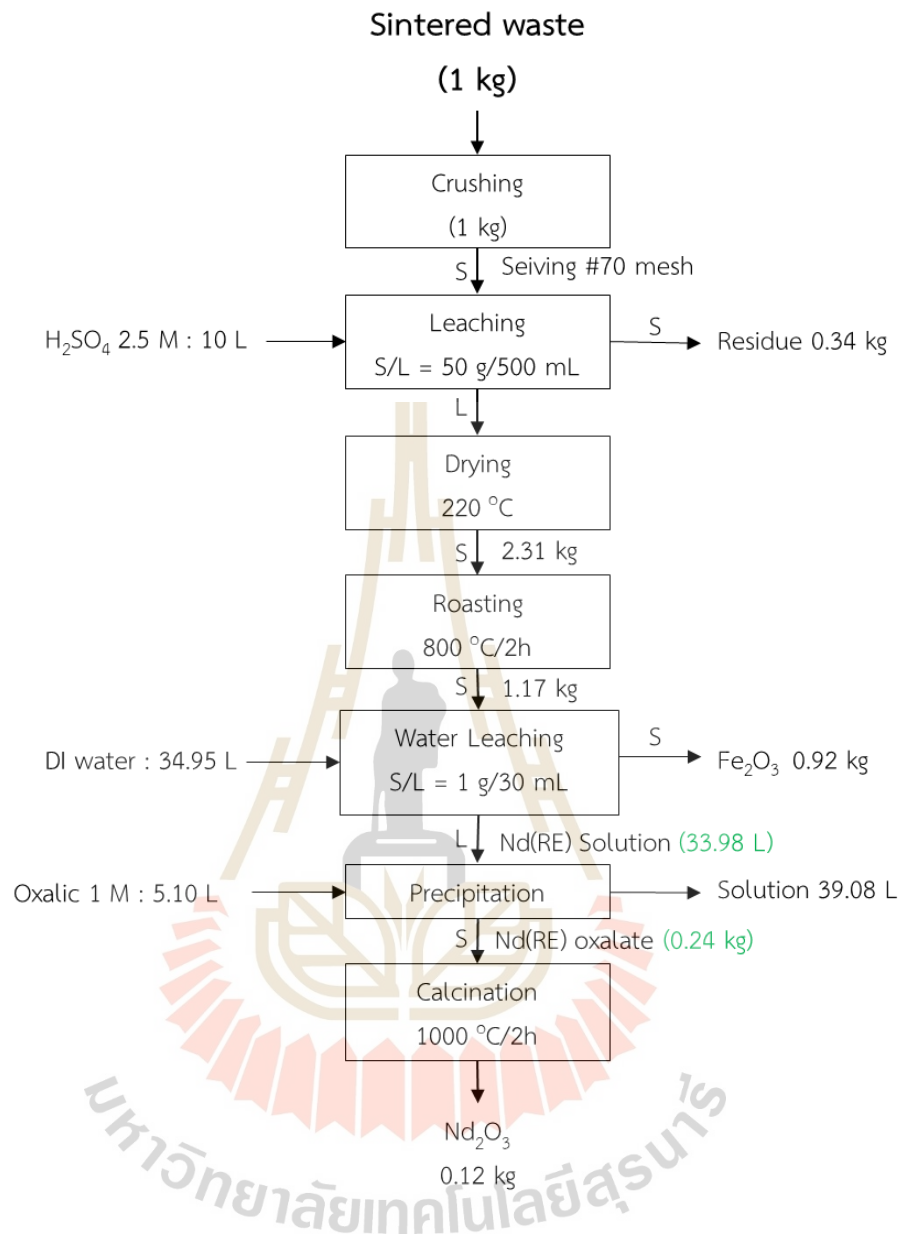
ดังนั้น โดยเริ่มต้นจากปริมาณของเสียแม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอนชนิดก้อน 1 กิโลกรัม มีปริมาณนีโอติเมียมเริ่มต้นร้อยละ 23.97 โดยน้ำหนัก เมื่อผ่านขั้นตอนการรีไซเคิลในแนวทางที่ 2 การชะละลายทั้งหมดจะได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นนีโอติเมียมออกไซด์ 0.28 กิโลกรัม มีนีโอติเมียมอยู่ร้อยละ 65.09 โดยน้ำหนัก (วิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES ดังตารางที่ 4.3) คิดเป็นร้อยละการกู้คืนของนีโอติเมียม 76.03

4.5 เปรียบเทียบประสิทธิภาพกระบวนการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอนชนิดก้อน แนวทางที่ 1 และ แนวทางที่ 2

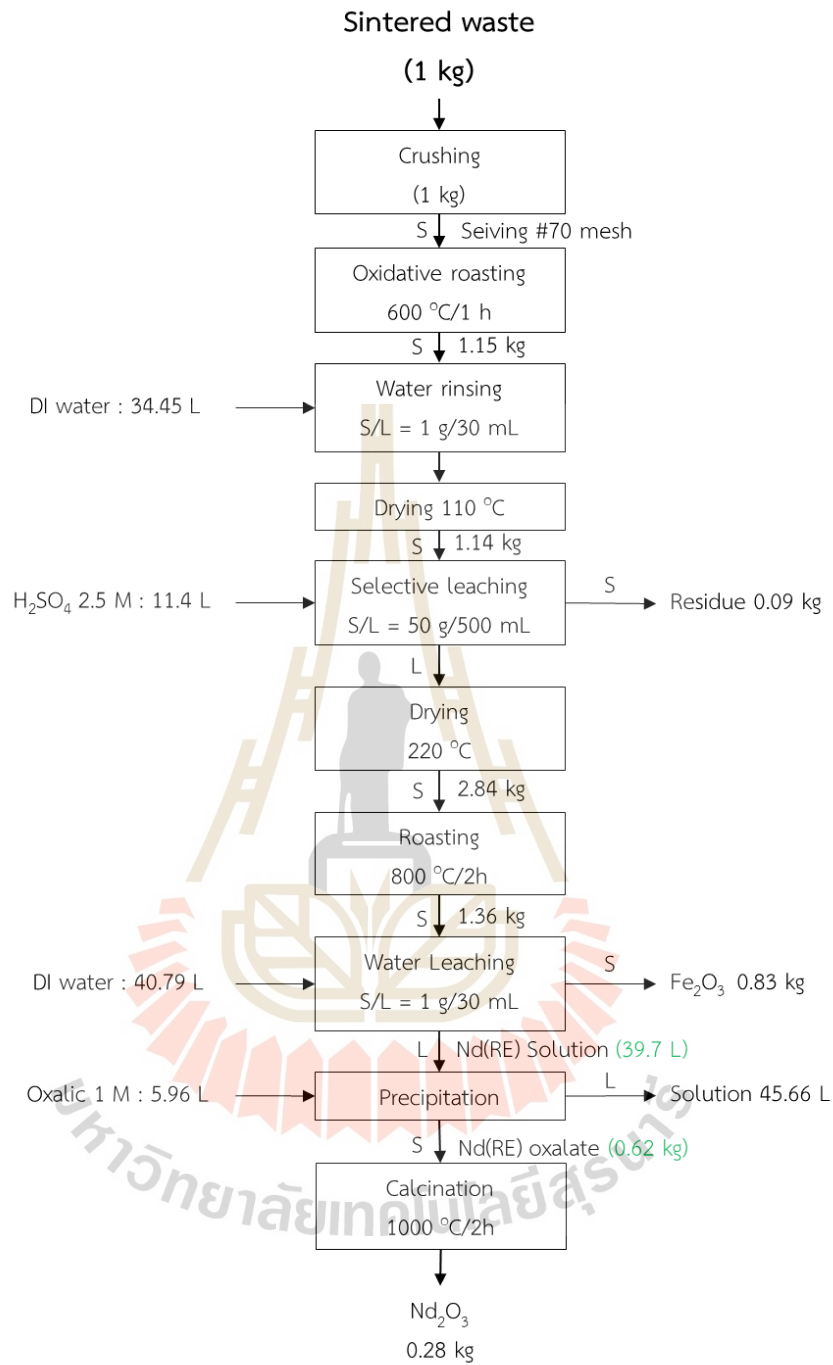
หากเปรียบเทียบประสิทธิภาพการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน แนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด และแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย บนพื้นฐานของร้อยละการกู้คืน และความบริสุทธิ์ของนีโอติเมียมออกไซด์ที่เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการรีไซเคิลเมื่อพิจารณาจากของเสียเริ่มต้นในปริมาณ 1 กิโลกรัม เท่ากัน พบว่า ในแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมดนั้นได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายน้ำหนัก 0.12 กิโลกรัม ที่มีองค์ประกอบของนีโอติเมียมร้อยละ 63.16 และเพอร์ซิโอติเมียมร้อยละ 21.32 โดยน้ำหนัก ที่ร้อยละการกู้คืน 31.62 ส่วนแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายน้ำหนัก 0.28 กิโลกรัม มีองค์ประกอบของนีโอติเมียมร้อยละ 65.09 และเพอร์ซิโอติเมียมร้อยละ 19.83 โดยน้ำหนัก ที่ร้อยละการกู้คืน 76.03 ซึ่งจะเห็นได้ว่าทั้งสองแนวทางนั้นให้ร้อยละของนีโอติเมียมและเพอร์ซิโอติเมียมที่ใกล้เคียงกัน แต่ถ้าหากเปรียบเทียบร้อยละการกู้คืนหรือน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้น พบว่าใน

แนวทางที่ 2 สามารถให้ร้อยละการกู้คืนที่มากกว่า ดังนั้น สำหรับการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน จึงสามารถสรุปได้ว่าแนวทางที่ 2 ให้ผลดีกว่าแนวทางที่ 1 โดยพิจารณาจากร้อยละการกู้คืนเป็นสำคัญ ดังนั้นจากผลการทดลองจึงสามารถบ่งชี้ได้ว่า ขั้นตอนการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟนั้นส่งผลให้เหล็กถูกออกซิไดซ์ให้อยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ก้อน จึงสามารถเลือกชะละลายนี้โอติเมียมจากของเสียแม่เหล็กชนิดก้อนได้ดีกว่าหากเปรียบเทียบในกรณีการนำของเสียแม่เหล็กชนิดก้อนมาทำการชะละลายทั้งหมดโดยตรง





รูปที่ 4.15 แผนภาพการไหลตัวของวัสดุและสมมูลวัสดุสำหรับการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กชนิดก้อนใน
แนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching)



รูปที่ 4.16 แผนภาพการไหลตัวของวัสดุและสมดุลวัสดุสำหรับการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กชนิดก้อนในแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching)

ตารางที่ 4.2 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค XRF ของของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน

Conditions (Sintered waste)	Element (%)						
	Fe	Nd	Pr	Co	O	S	Other
Route I: Whole leaching							
As received sintered waste	67.50	18.705	6.29	3.85	0.63	0.02	balanced
LC	71.49	7.65	2.40	4.33	0.69	13.06	balanced
LC, filter	0.92	67.12	20.79	-	0.87	8.70	balanced
LC, R 800 °C	83.81	7.40	2.45	5.03	-	1.06	balanced
LC, R 800 °C, WL	93.14	0.71	0.21	5.42	0.26	0.07	balanced
LC, R 800 °C, WL, P	0.45	73.80	24.47	-	0.56	0.12	balanced
LC, R 800 °C, WL, P, C	1.20	72.59	23.22	-	1.45	0.13	balanced
Route II: Oxidative roasting-selective leaching							
OR 600 °C	74.75	14.80	4.66	3.39	0.85	0.02	balanced
OR, LC	68.42	10.37	3.31	4.65	1.34	11.17	balanced
OR, LC, Filter	94.93	1.72	0.58	0.74	0.327	1.01	balanced
OR, LC, R 700 °C	44.84	12.06	3.98	2.74	22.87	12.75	balanced
OR, LC, R 800 °C	77.07	11.28	3.68	5.45	0.79	1.40	balanced
OR, LC, R 800 °C, WL	92.15	0.41	0.11	6.31	0.61	0.17	balanced
OR, LC, R 800 °C, WL, P	0.50	71.89	22.63	-	3.19	0.18	balanced
OR, LC, R 800 °C, WL, P, C	0.31	73.81	23.80	-	0.83	0.07	balanced

*LC: Leaching, R: Roasting, OR: Oxidative roasting, WL: Water leaching P: Precipitation, C: Calcination

ตารางที่ 4.3 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค ICP - OES ของของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน

Conditions (Sintered waste)	Element (%)						
	Fe	Nd	Pr	Co	Dy	Na	Other
Route I: Whole leaching							
LC, R 800 °C, WL, P, C	-	63.16	21.32	0.02	0.15	-	balanced
Route II: Oxidative roasting-selective leaching							
OR, LC, R 800 °C, WL, P, C	-	62.09	19.83	0.03	0.15	-	balanced


บทที่ 5

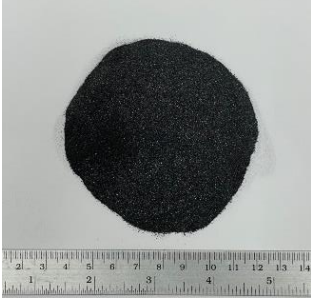

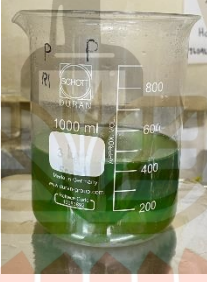
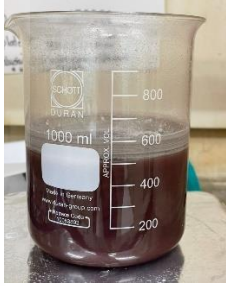


ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง



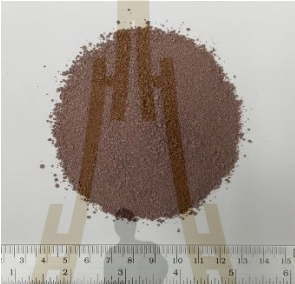



การรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กชนิดผง

การทดลองรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กชนิดผง จะแบ่งออกเป็นสองแนวทางเช่นเดียวกับของเสียชนิดก้อน โดยแนวทางแรกจะมีขั้นตอนหลัก ๆ ดังแสดงในรูปที่ 3.5 (บทที่ 3) ส่วนตารางที่ 5.1 แสดงผลิตภัณฑ์ที่ได้ในแต่ละขั้นตอนโดยแสดงเปรียบเทียบระหว่างแนวทางที่ 1 และ 2 เริ่มต้นจาก การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ การชะละลาย การย่างแร่ การตกตะกอน และการเผาแคลซิเนชัน (โดยแนวทางที่ 1 ไม่ทำการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ) ซึ่งการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กชนิดผงจะแตกต่างจากของเสียชนิดก้อนตรงที่อุณหภูมิที่ใช้ในขั้นตอนการย่างแร่ จะใช้ที่ 750 และ 775 องศาเซลเซียส ส่วนของเสียชนิดก้อนจะใช้ที่ 700 และ 800 องศาเซลเซียส และเมื่อนำของเสียชนิดผงมาผ่านกระบวนการรีไซเคิลทั้งสองแนวทางผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้จะเป็นนีโอดีเมียมออกไซด์เป็นหลัก รวมถึงออกไซด์ของโลหะหายากอื่น ๆ เช่น เพอร์ซิโอดีเมียม เป็นต้น ซึ่งผลการทดลองที่ได้จะกล่าวโดยละเอียดดังต่อไปนี้

ตารางที่ 5.1 ผลิตภัณฑ์ที่ได้ในแต่ละขั้นตอนของการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กชนิดผงเปรียบเทียบแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching) และ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching)

Step	Route 1	Route 2
1) Crushing of powder		

Step	Route 1	Route 2
2) Oxidative roasting	-	
3) Water rinsing	-	
4) Leaching		
5) Drying		

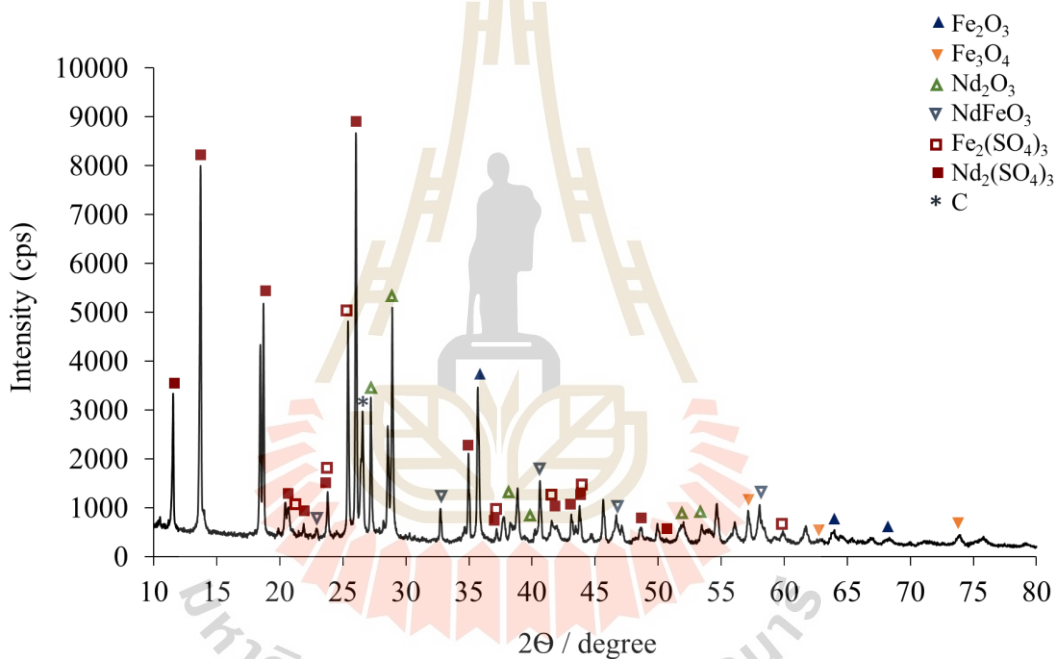
Step	Route 1	Route 2
		
6) Roasting		
7) Water leaching		

Step	Route 1	Route 2
8) Precipitation	 	 
9) Calcination		

5.1 ผลการทดลองแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching) สำหรับ การรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กชนิดผง

5.1.1 ผลการชะละลายของเสียแม่เหล็กชนิดผง

การรีไซเคิลของเสียชนิดผงจะเริ่มต้นจากนำของเสียมาทำการชะละลายด้วยกรด ซัลฟิวริก ความเข้มข้น 2.5 โมลาร์ เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง จะได้สารละลายที่มีสีเขียวใส จากนั้นนำ สารละลายมากรองและทำให้แห้ง ตะกอนที่ได้มีสีเทา แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ดังรูปที่ 5.1 พบว่ามีสเปกตรานี้โอติเดียมซัลเฟต และเหล็กซัลเฟตเป็นหลัก นอกจากนี้ยังคงพบสเปกตรานี้โอติเดียมออกไซด์ และอื่น ๆ เช่น เหล็กออกไซด์ และคาร์บอน เพียงเล็กน้อย

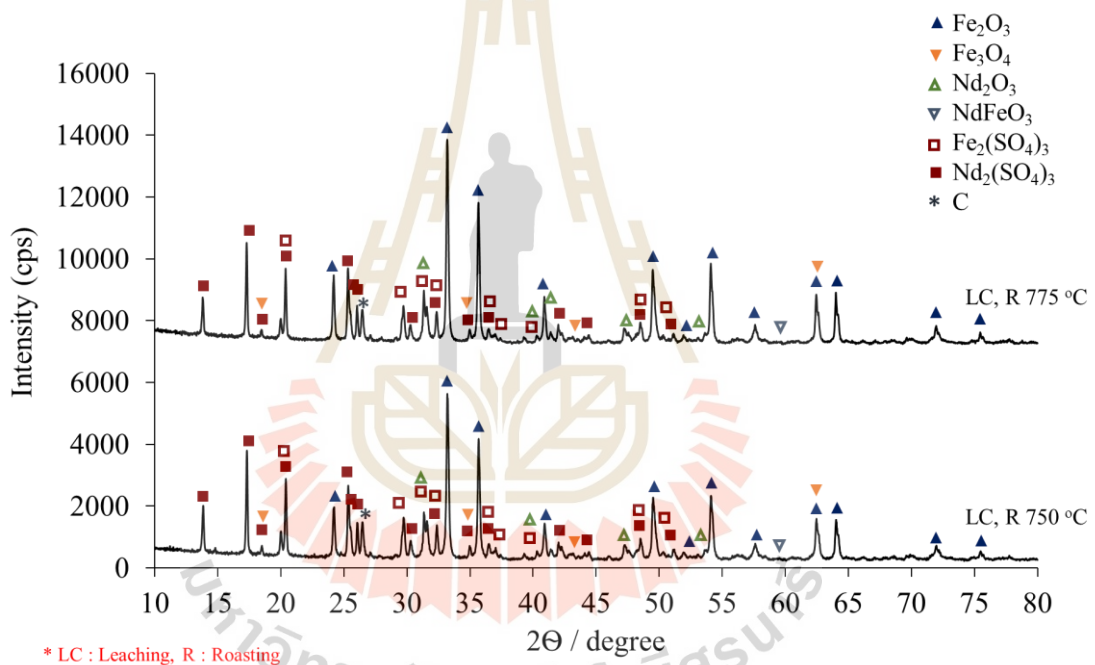


รูปที่ 5.1 ผลวิเคราะห์ XRD ของเสียแม่เหล็กชนิดผง หลังกระบวนการชะละลาย ในแนวทางที่ 1 การ ชะละลายทั้งหมด (whole leaching)

5.1.2 ผลการแย่งแร่ของของเสียแม่เหล็กชนิดผง

ภายหลังจากการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกทำให้ได้สารประกอบอยู่ในรูปของ ซัลเฟต หลังจากนั้นนำมาเข้าสู่ขั้นตอนการแย่งแร่ที่อุณหภูมิ 750 และ 775 องศาเซลเซียส เพื่อให้ สารประกอบซัลเฟตเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีสีออกน้ำตาลแดง จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบสเปกตรานี้โอติเดียมออกไซด์ (Fe_2O_3) แต่ก็ยังคงปรากฏ

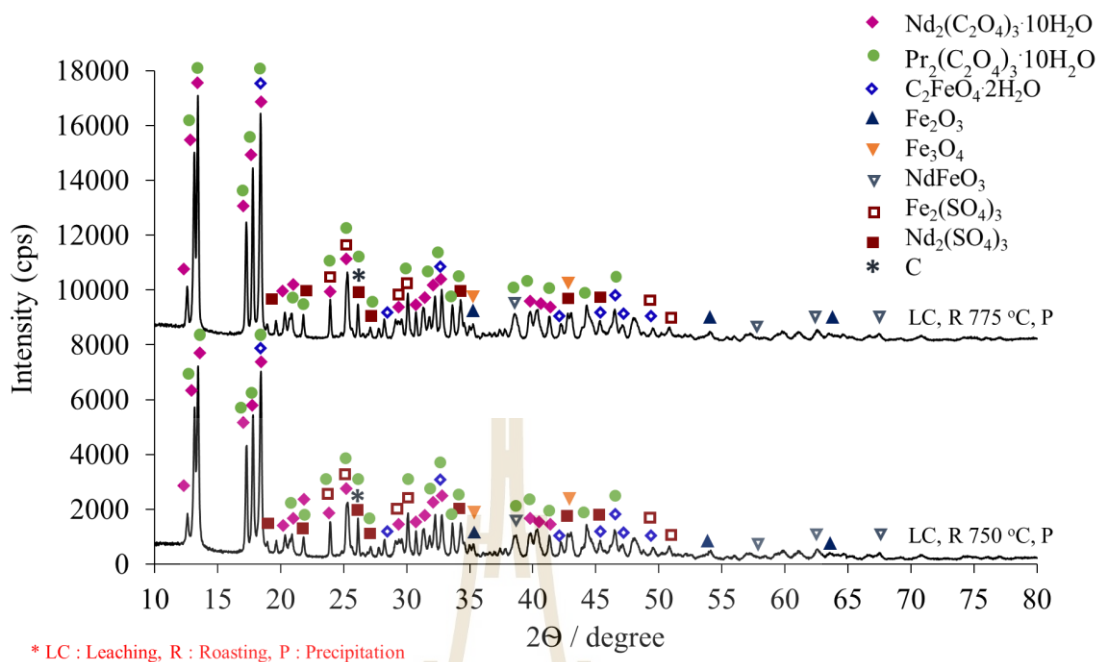
สเปกตร้าของนีโอดีเมียมซัลเฟตและเหล็กซัลเฟตดังแสดงในรูปที่ 5.2 อย่างไรก็ตามก็สังเกตเห็นว่าอุณหภูมิการย่างแร่ทั้งสองอุณหภูมินี้ ให้ผลที่ค่อนข้างใกล้เคียงกันแต่จากการทดลองเบื้องต้นเมื่อเปรียบเทียบผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF ของการย่างแร่ที่ 750 องศาเซลเซียส มีนีโอดีเมียมร้อยละ 14.72 และเพอร์ซิโอดีเมียมร้อยละ 3.64 โดยน้ำหนัก ส่วนการย่างแร่ที่ 775 องศาเซลเซียส ให้ร้อยละของนีโอดีเมียม และเพอร์ซิโอดีเมียมที่ต่ำกว่า คือ 14.01 และ 3.40 โดยน้ำหนัก ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าการย่างแร่ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส น่าจะเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสม หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ภายหลังจากกระบวนการย่างแร่มาเข้าสู่ขั้นตอนการชะละลายด้วยน้ำ แล้วนำมากรองเพื่อแยกส่วนที่เป็นตะกอน และสารละลายออกจากกัน จากนั้นนำสารละลายที่ได้มาทำการตกตะกอนในขั้นตอนถัดไป



รูปที่ 5.2 ผลวิเคราะห์ XRD ของตะกอนหลังจากการย่างแร่ที่อุณหภูมิ 750 และ 775 องศาเซลเซียส ของเสียแม่เหล็กชนิดผง ในแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching)

5.1.3 ผลการตกตะกอนของเสียแม่เหล็กชนิดก้อน

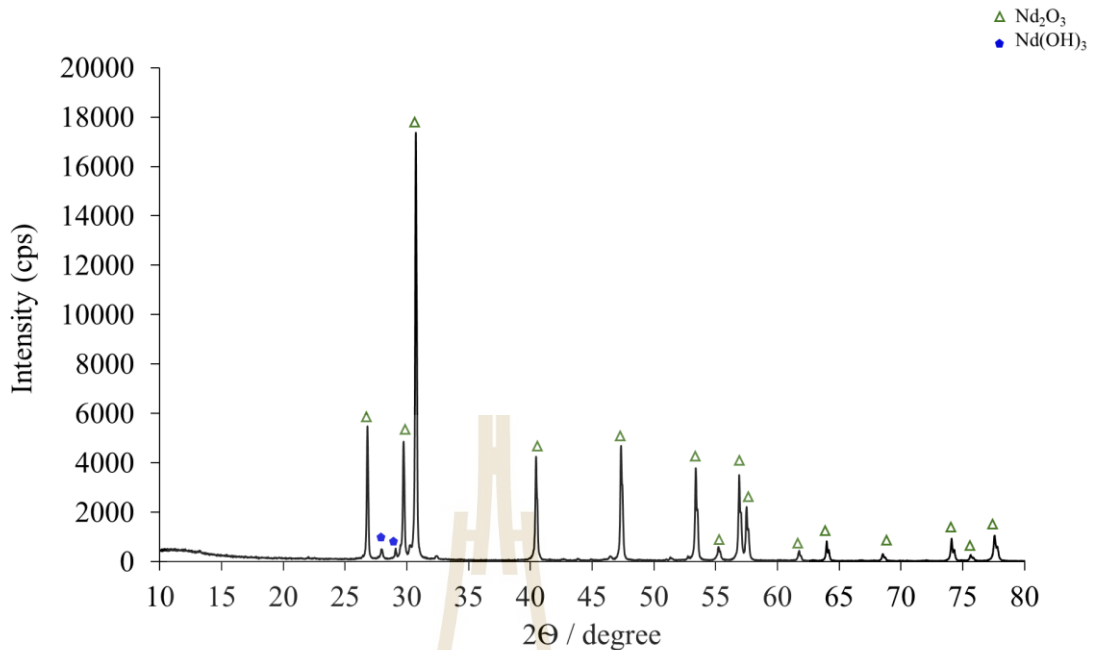
จากการตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิกจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสีขาวอมชมพู ดังแสดงในตารางที่ 5.1 ซึ่งเมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบสเปกตร้าของนีโอดีเมียมออกซาลेटไฮเดรตเป็นหลัก รวมถึงเพอร์ซิโอดีเมียมออกซาลेटไฮเดรต นอกจากนี้ยังมีสเปกตร้าของเหล็กออกซาลेटไฮเดรต ดังรูปที่ 5.3



รูปที่ 5.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ขั้นตอนการตกตะกอนของเสียชนิดผง ในแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching)

5.1.4 ผลการเผาแคลซิเนชันของเสียแม่เหล็กชนิดผง

ในขั้นตอนสุดท้ายการเผาแคลซิเนชันที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เพื่อเปลี่ยนสารประกอบออกไซด์ไฮดรอกไซด์ของนีโอติเมียมที่ได้จากขั้นตอนการตกตะกอนให้อยู่ในรูปของออกไซด์ ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้จะมีสีออกน้ำตาลเทา ดังตารางที่ 5.1 ซึ่งเมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF พบสเปกตรานของนีโอติเมียมออกไซด์เป็นหลัก นอกจากนี้ ไม่พบสเปกตรานของคาร์บอนที่เคยปรากฏในขั้นตอนการตกตะกอน จึงอาจเป็นไปได้ว่าการเผาแคลซิเนชันสามารถเผากำจัดคาร์บอนออกไปได้ ดังรูปที่ 5.4

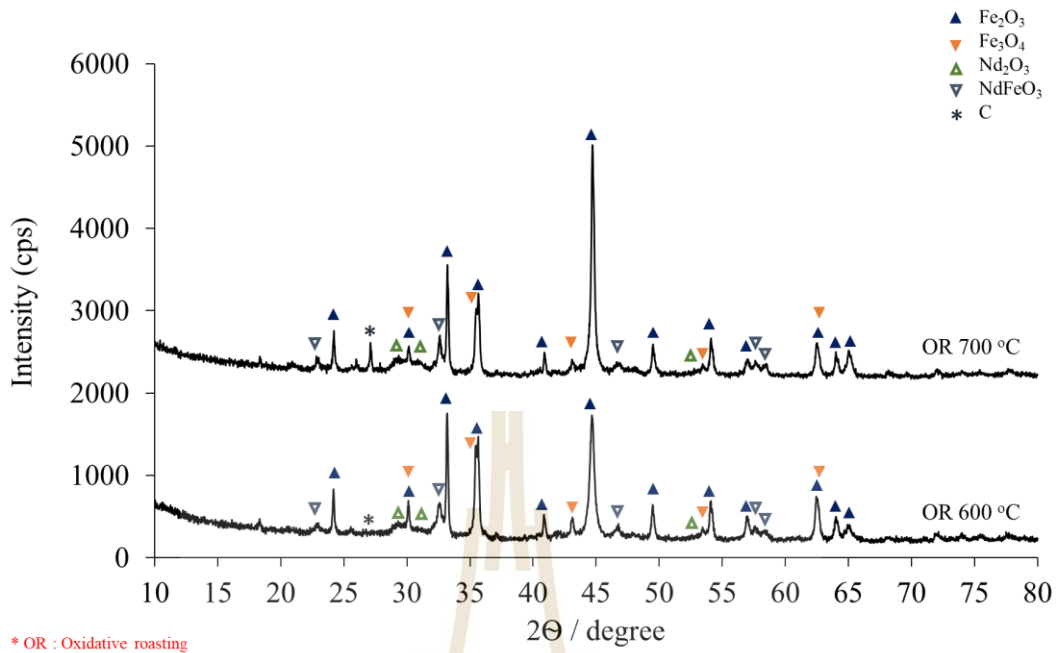


รูปที่ 5.4 ผลวิเคราะห์ XRD ของของเสียชนิดผงหลังจากการเผาแคลซิเนชัน 1000 องศาเซลเซียส ในแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching)

5.2 ผลการทดลองรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กชนิดผง (แนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching))

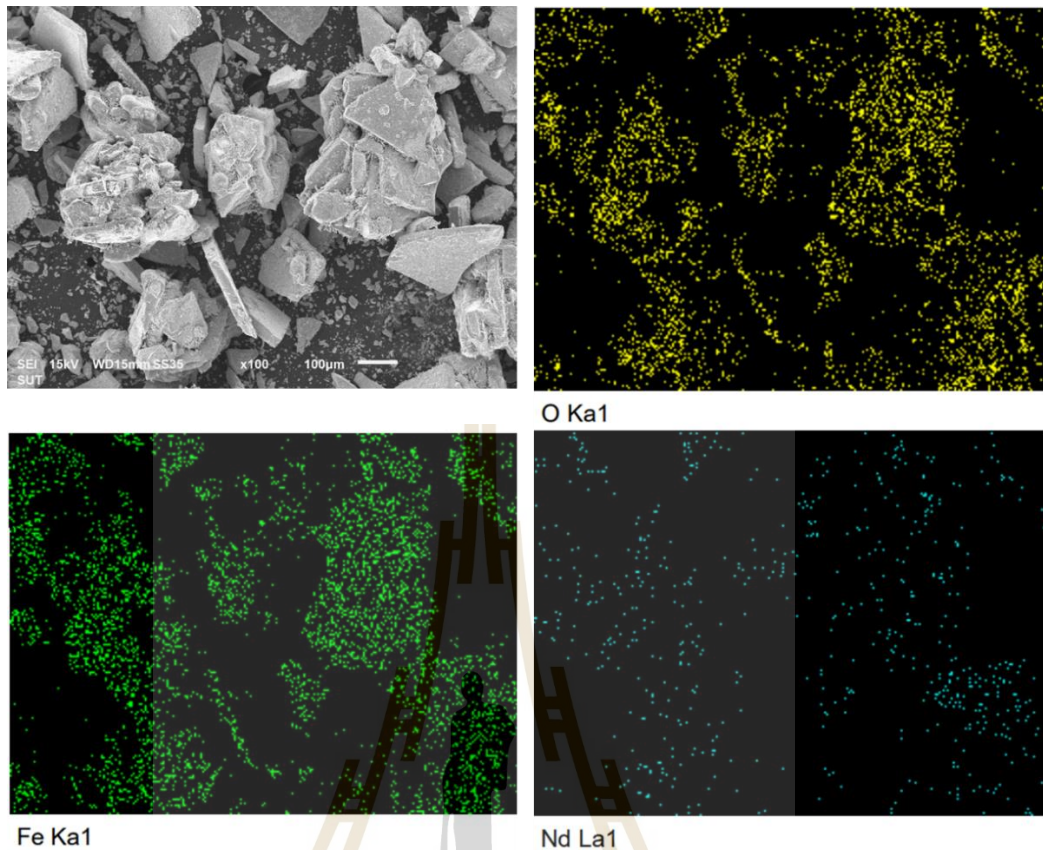
5.2.1 ผลการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟของเสียแม่เหล็กชนิดผง

โดยเริ่มต้นจากการนำของเสียชนิดผงมาทำการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟที่อุณหภูมิ 600 และ 700 องศาเซลเซียส จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสีออกเทาดำ เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบสเปกตร้าของเหล็กออกไซด์เป็นหลัก โดยจะสังเกตว่าที่อุณหภูมิการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ 600 องศาเซลเซียส จะได้สัดส่วนของเหล็กออกไซด์ Fe_2O_3 และ Fe_3O_4 ที่ค่อนข้างใกล้เคียงกัน แต่หากเพิ่มอุณหภูมิการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟเป็น 700 องศาเซลเซียส ส่งผลให้สเปกตร้าของ Fe_2O_3 นั้นสูงขึ้นมากกว่าของ Fe_3O_4 อย่างเห็นได้ชัด นอกจากนี้ยังพบสเปกตร้าของนีโอดีเมียมออกไซด์ นีโอดีเมียมเหล็กออกไซด์ และคาร์บอน ดังแสดงในรูปที่ 5.5 ดังนั้นจากขั้นตอนการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟนั้น แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส นั้นน่าจะเป็นอุณหภูมิเหมาะสมเนื่องจากทำให้เกิด Fe_3O_4 ในสัดส่วนที่มากกว่าและน่าจะสามารรถถูกล้างด้วยน้ำก่อนเข้าสู่การชะละลาย



รูปที่ 5.5 ผลวิเคราะห์ XRD ของของเสียชนิดผงหลังการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟที่อุณหภูมิ 600 และ 700 องศาเซลเซียส ในแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching)

นอกจากนี้ นำผลิตภัณฑ์ที่ผ่านขั้นตอนการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟที่ 600 องศาเซลเซียส ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM พบว่าอนุภาคมีทั้งหยาบและละเอียด เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS แบบแผนที่ แสดงให้เห็นการกระจายตัวของธาตุออกซิเจน เหล็ก และนีโอดีเมียม ดังรูปที่ 5.6

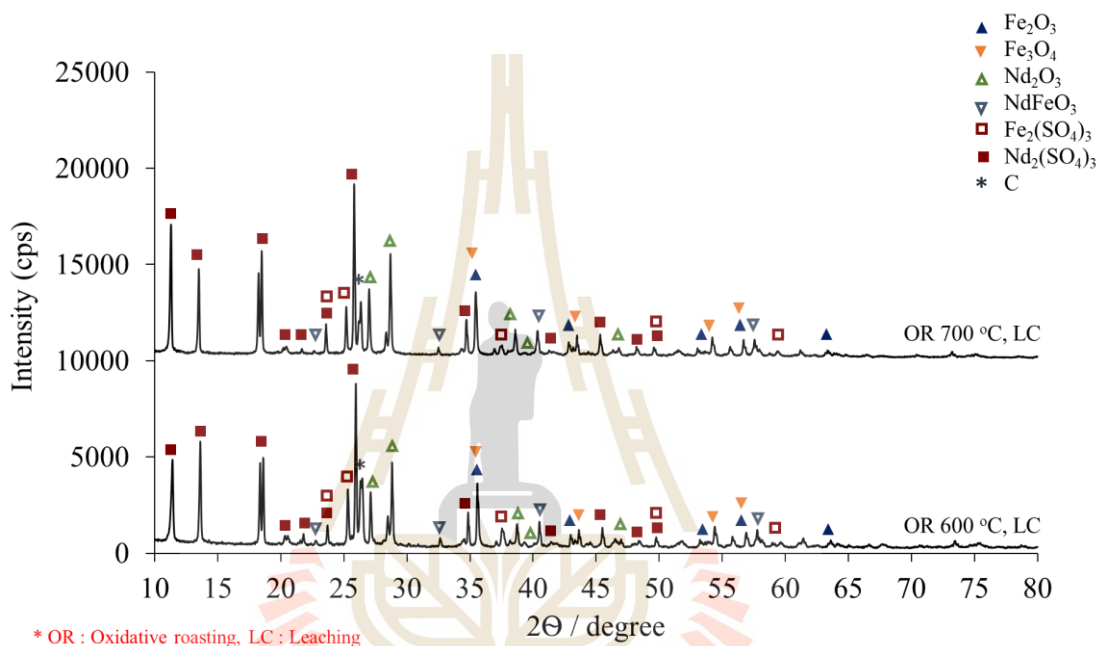


รูปที่ 5.6 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDS แบบแผนที่ ภายหลังจากย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ 600 องศาเซลเซียสของของเสียชนิดผง ในแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching)

5.2.2 ผลการชะละลายของเสียแม่เหล็กชนิดผง

ภายหลังจากย่างแร่แบบออกซิเดทีฟที่ 600 และ 700 องศาเซลเซียส นำผงที่ได้มาชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกจะได้สารละลายภายหลังการชะละลายเป็นสีแดงอิฐ พบตะกอนเล็กน้อย และเมื่อผ่านการกรองแยกตะกอนออกได้สารละลายสีเขียว-เหลืองใส ดังแสดงในตารางที่ 5.1 นำสารละลายภายหลังกรองแล้วมาทำให้แห้งจะได้เป็นผลิตภัณฑ์สีออกชมพูเทา เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบสเปกตรานของนีโอติเมียมซัลเฟตเป็นหลัก รองลงมาคือ เหล็กซัลเฟต และนีโอติเมียมออกไซด์ นอกจากนี้ยังพบสเปกตรานอื่น ๆ เช่น นีโอติเมียมเหล็กออกไซด์ และคาร์บอนเพียงเล็กน้อย ดังแสดงในรูปที่ 5.7 ซึ่งจะสังเกตว่าผลการชะละลายของการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟที่ 600 และ 700 องศาเซลเซียส ให้ผลที่ใกล้เคียงกัน แต่เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF พบว่าการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟที่ 600 องศาเซลเซียส มีนีโอติเมียมร้อยละ 9.90 และเพอร์ซิโอติเมียมร้อยละ 2.40 โดย

น้ำหนัก ส่วนที่ 700 องศาเซลเซียส มีร้อยละของนีโอติเมียม 2.44 และเพอร์ซิโอติเมียม 0.59 โดยน้ำหนัก ซึ่งจะเห็นว่าการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ให้ปริมาณของ นีโอติเมียม และเพอร์ซิโอติเมียมน้อยกว่าการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟที่ 600 องศาเซลเซียส ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟที่ 600 องศาเซลเซียส น่าจะเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมแก่การนำมา ทำการชะละลายที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับอุณหภูมิการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ 700 องศาเซลเซียส

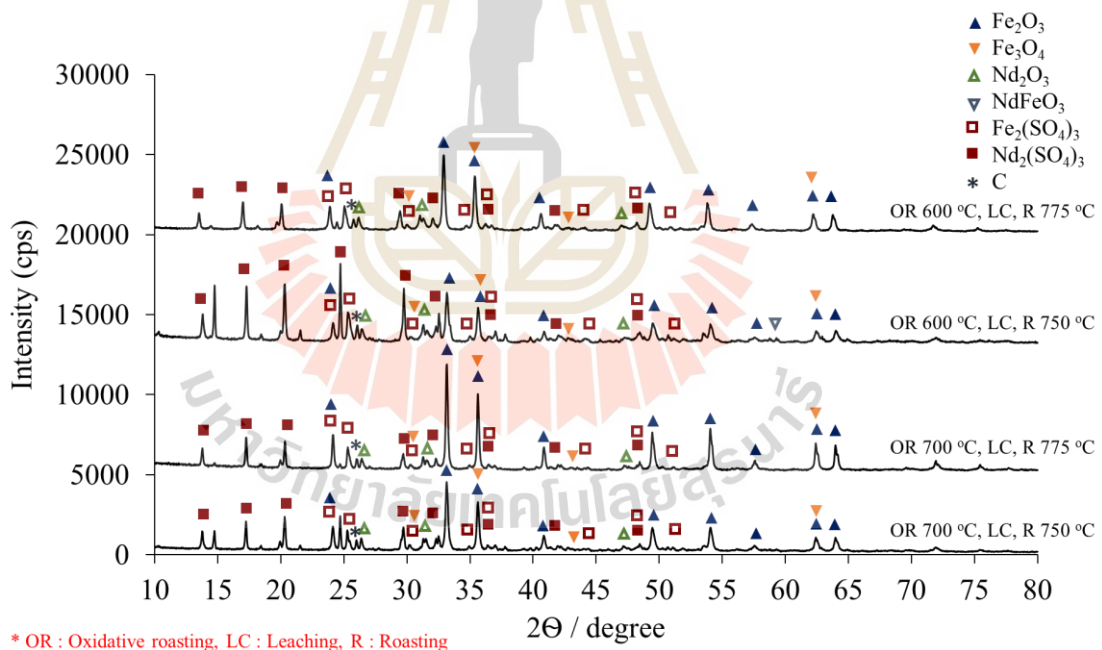


รูปที่ 5.7 ผลวิเคราะห์ของ XRD ของของเสียชนิดผงในกระบวนการชะละลายภายหลังการย่างแร่ที่ อุณหภูมิต่าง ๆ ในแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching)

5.2.3 ผลการย่างแร่ของเสียแม่เหล็กชนิดผง

ผลิตภัณฑ์ที่ได้ภายหลังการย่างแร่ที่อุณหภูมิ 750 และ 775 องศาเซลเซียส มีสีออก น้ำตาลแดง เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD สามารถบ่งชี้ได้ว่าเหล็กซัลเฟตจะถูกเปลี่ยนไปเป็น เหล็กออกไซด์ นอกจากนี้ยังมีสเปกตร้าของเฟสอื่น ๆ ได้แก่ เหล็กซัลเฟต นีโอติเมียมซัลเฟต นีโอติเมียมออกไซด์ และคาร์บอน ดังรูปที่ 5.8 เมื่อเปรียบเทียบผลของอุณหภูมิการย่างแร่แบบ ออกซิเดทีฟต่อเฟสที่ได้รับภายหลังการชะละลายและย่างพบว่า การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟที่ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดเป็นเหล็กออกไซด์ชนิด Fe_3O_4 ที่สามารถถูกล้างออกด้วยน้ำใน

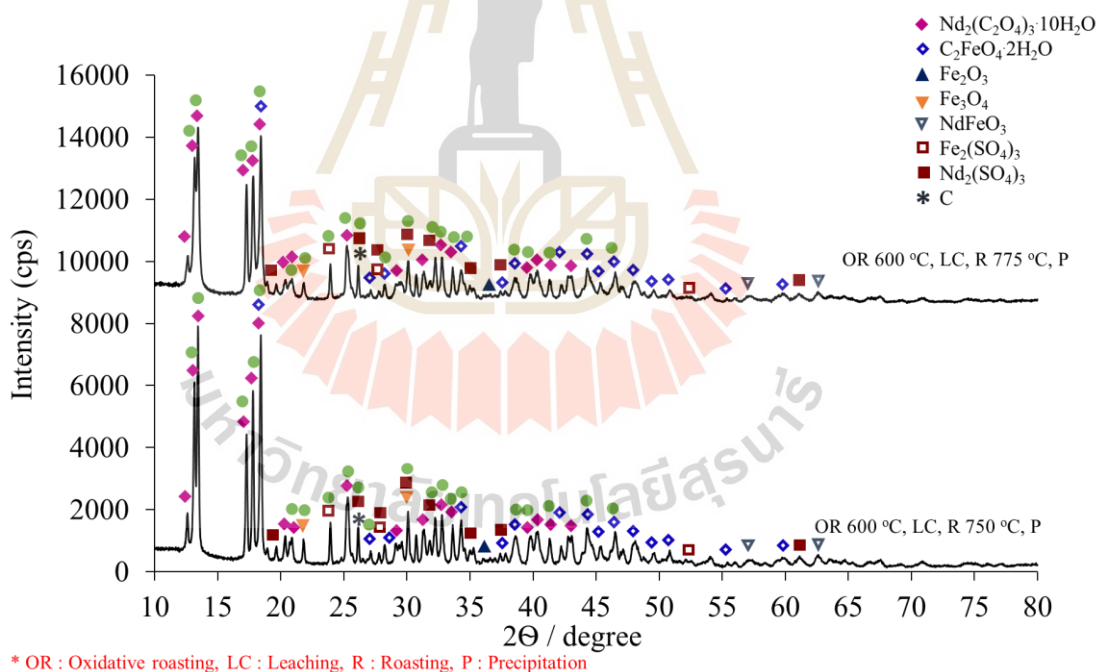
สัดส่วนที่มากกว่า จึงทำให้สามารถกำจัดเหล็กที่อยู่ในรูปของออกไซด์ออกไปได้มากกว่า ส่งผลให้เมื่อนำมาชะละลายและย่างแร่โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ 750 องศาเซลเซียส จะได้สเปกตรานี้โอติเมียมซัลเฟตที่สูงขึ้นใกล้เคียงกับเหล็กออกไซด์ ซึ่งแตกต่างจากกรณีของการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟที่ 700 องศาเซลเซียส ซึ่งเมื่อนำมาชะละลายและย่างแร่จะยังคงให้สเปกตรานี้โอติเมียมซัลเฟตที่เด่นชัด แต่ได้สัดส่วนของนีโอติเมียมซัลเฟตที่น้อยกว่า นอกจากนี้ ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF ในการทดลองเบื้องต้นพบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากการย่างแร่เมื่อผ่านการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟที่ 600 องศาเซลเซียส มีปริมาณนีโอติเมียมร้อยละ 12.69 – 13.99 โดยน้ำหนัก ส่วนการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟที่ 700 องศาเซลเซียส จะให้ปริมาณนีโอติเมียมน้อยกว่าที่ร้อยละ 8.52 – 9.89 โดยน้ำหนัก ดังนั้น จากขั้นตอนการย่างแร่สามารถบอกได้ว่าอุณหภูมิการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟที่เหมาะสมคือ 600 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิการย่างแร่ภายหลังการชะละลายที่เหมาะสมคือที่ 750 องศาเซลเซียส สำหรับขั้นตอนการตกตะกอนและการเผาแคลซิเนชันให้นีโอติเมียมออกไซด์ในหัวข้อถัดไป



รูปที่ 5.8 ผลวิเคราะห์ XRD ของของเสียชนิดผงหลังจากการย่างแร่ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ในแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching)

5.2.4 ผลการตกตะกอนของเสียแม่เหล็กชนิดผง

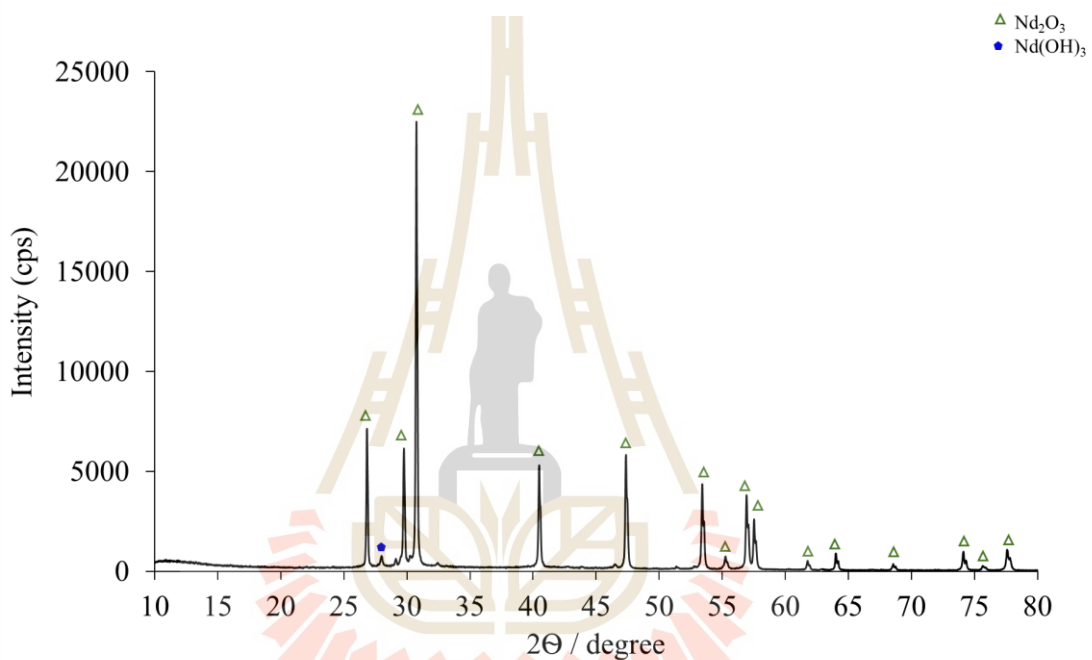
เมื่อนำมาทำการตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิก ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีสีขาวอมชมพู ดังตารางที่ 5.1 เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบสเปกตรานีโอติเมียมออกซาลेटไฮเดรต และเหล็กออกซาลेटไฮเดรตเป็นสเปกตรานหลัก ดังแสดงในรูปที่ 5.9 โดยจะเห็นว่าอุณหภูมิในขั้นตอนการอย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ และการอย่างแร่มีผลกระทบต่อขั้นตอนการตกตะกอน เนื่องจากการอย่างแร่แบบออกซิเดทีฟที่ 600 องศาเซลเซียส และอย่างแร่ที่ 750 องศาเซลเซียส นั้นส่งผลให้สเปกตรานของนีโอติเมียมออกซาลेटไฮเดรตค่อนข้างสูงมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับการอย่างแร่ที่ 775 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองดังกล่าวสามารถบอกได้ว่าการอย่างแร่ที่ 750 องศาเซลเซียส น่าจะเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสม จึงนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ภายหลังการตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิกและผ่านขั้นตอนการการอย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ 600 องศาเซลเซียส และอย่างแร่ที่ 750 องศาเซลเซียส มาเข้าสู่ขั้นตอนถัดไป คือ การเผาแคลซิเนชัน 1000 องศาเซลเซียส



รูปที่ 5.9 ผลวิเคราะห์ XRD ภายหลังการตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิก ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ของเสียชนิดผงที่ผ่านการอย่างแร่แบบออกซิเดทีฟที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ในแนวทางที่ 2 การอย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching)

5.2.5 ผลการเผาแคลซิเนชันของเสียแม่เหล็กชนิดผง

สุดท้ายการเผาแคลซิเนชันที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เพื่อเปลี่ยนนีโอติเมียมออกไซด์ไฮดรอกไซด์ไปเป็นนีโอติเมียมออกไซด์ จะได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นสีออกน้ำตาลเทา เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบนีโอติเมียมออกไซด์เป็นสเปกตรากหลัก อย่างไรก็ตามก็ยังคงพบนีโอติเมียมไฮดรอกไซด์ปรากฏเป็นสเปกตรานขนาดเล็ก ดังแสดงในรูปที่ 5.10



รูปที่ 5.10 ผลวิเคราะห์ XRD ของของเสียชนิดผงหลังจากการเผาแคลซิเนชัน 1000 องศาเซลเซียส ในแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching)

5.3 สมดุลวัสดุและผังการไหลตัวของกระบวนการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็ก นีโอดีเมียม-เหล็ก-โบรอนชนิดผง

การรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กกำลังสูงนีโอดีเมียม-เหล็ก-โบรอนชนิดผง เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นนีโอดีเมียมออกไซด์ โดยเปรียบเทียบ 2 แนวทาง คือ 1) การชะละลายทั้งหมด (whole leaching) และ 2) การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting-selective leaching) สามารถสรุปได้ดังนี้ คือ

5.3.1 สมดุลวัสดุและผังการไหลตัวของกระบวนการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กนีโอดีเมียม-เหล็ก-โบรอนชนิดผง แนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching)

โดยเริ่มต้นจากของเสียแม่เหล็กชนิดผง 1 กิโลกรัม นำมาผ่านการบดลดขนาดจนมีขนาดเล็กกว่า 212 ไมครอน นำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES พบว่ามีนีโอดีเมียมร้อยละ 21.66 โดยน้ำหนัก จากนั้นนำมาผ่านการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก 10 ลิตร เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เช่นเดียวกับของเสียชนิดก่อน แล้วกรองแยกได้ตะกอน 0.11 กิโลกรัม พบร้อยละของนีโอดีเมียม 68.91 และเพอร์ซิโอดีเมียม 16.63 โดยน้ำหนัก เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF ดังแสดงในตารางที่ 5.2 คิดเป็นร้อยละของการชะละลายเท่ากับ 89.00 ซึ่งหมายความว่าไม่สามารถชะละลายนีโอดีเมียมได้หมดในขั้นตอนดังกล่าว ถัดไปนำสารละลายที่ได้จากขั้นตอนการชะละลายมาทำให้แห้งจะได้น้ำหนัก 2.99 กิโลกรัม ก่อนเข้าสู่การย่างที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้น้ำหนักลดลงเหลือ 1.39 กิโลกรัม จากนั้นนำมาทำการชะละลายด้วยน้ำเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายหลังกรองจะได้เป็นตะกอนของเหล็กออกไซด์น้ำหนัก 0.98 กิโลกรัม ซึ่งผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF พบว่าเป็นเหล็กออกไซด์ มีปริมาณของเหล็กร้อยละ 98.93 และออกซิเจนร้อยละ 0.30 โดยน้ำหนัก ส่วนสารละลายโลหะหายากที่ได้ภายหลังจากการชะละลายด้วยน้ำมีปริมาณ 41.31 ลิตร จากนั้นนำมาตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิก 1 โมลาร์ 6.20 ลิตร จะได้เป็นตะกอน 0.40 กิโลกรัม ที่ประกอบไปด้วยนีโอดีเมียมออกไซด์ไฮเดรตเป็นหลัก โดยผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF พบว่ามีปริมาณของเหล็กลดลงเหลือเพียงร้อยละ 0.57 นีโอดีเมียมร้อยละ 77.19 และเพอร์ซิโอดีเมียมร้อยละ 19.79 โดยน้ำหนัก สุดท้ายการเผาแคลซิเนชัน 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้นีโอดีเมียมออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่มีน้ำหนัก 0.21 กิโลกรัม และจากผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF พบว่ามีนีโอดีเมียมร้อยละ 78.16 และเพอร์ซิโอดีเมียมร้อยละ 19.42 โดยน้ำหนัก ดังแสดงสรุปสมดุลวัสดุและผังการไหลตัวของกระบวนการรีไซเคิลในรูปที่ 5.11

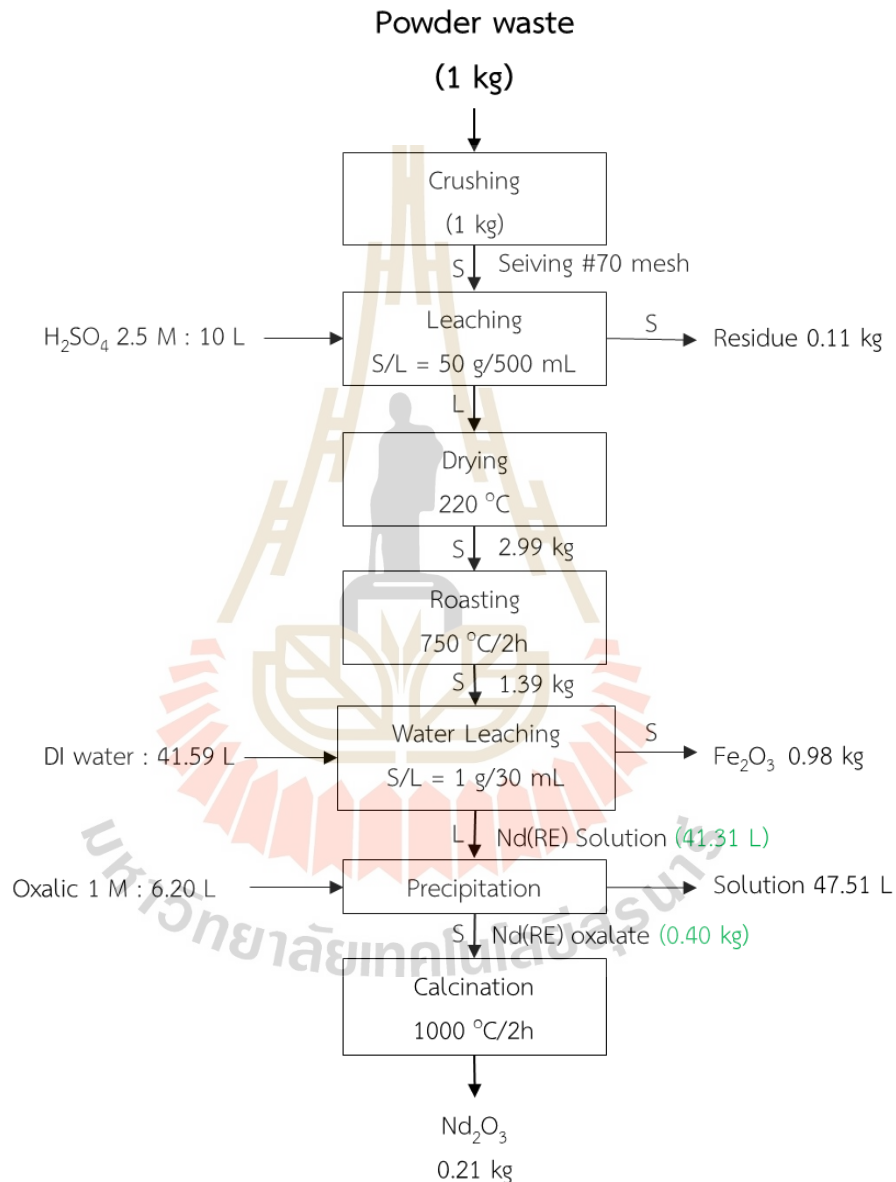
5.3.2 สมดุลวัสดุและผังการไหลตัวของกระบวนการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอนชนิดผง แนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting – selective leaching)

หากพิจารณาการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กชนิดผงในแนวทางที่ 2 จะใช้ของเสียเริ่มต้น 1 กิโลกรัม นำมาบดลดขนาด ภายหลังจากการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟจะได้ 1.18 กิโลกรัม นำมาล้างด้วยน้ำและทำให้แห้ง ก่อนเข้าสู่ขั้นตอนการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก 11.67 ลิตร เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ตะกอนภายหลังจากการชะละลาย 0.05 กิโลกรัม เมื่อนำตะกอนไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF พบว่ามีเหล็กร้อยละ 94.91 และนีโอติเมียมร้อยละ 1.40 โดยน้ำหนัก คิดเป็นร้อยละของการชะละลายเท่ากับ 95.73 ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับแนวทางที่ 1 จะเห็นว่าในแนวทางที่สองนี้มีปริมาณนีโอติเมียมเหลืออยู่ในตะกอนภายหลังจากชะละลายค่อนข้างน้อยกว่า ส่วนสารละลายภายหลังจากทำให้แห้งด้วยแผ่นให้ความร้อนจะได้น้ำหนัก 3.24 กิโลกรัม นำมาผ่านการย่างแร่ที่ 750 องศาเซลเซียส น้ำหนักตะกอนคงเหลือ 1.34 กิโลกรัม แล้วนำมาทำการชะละลายด้วยน้ำ จากนั้นกรองแยกจะได้เป็นสารละลายของโลหะหายาก 39.48 ลิตร และตะกอนของเหล็กออกไซด์ 0.94 กิโลกรัม เมื่อนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF พบเหล็กร้อยละ 98.88 และนีโอติเมียม 0.41 โดยน้ำหนัก ส่วนการตกตะกอนใช้กรดออกซาลิก 5.92 ลิตร แล้วจะได้ตะกอน 0.47 กิโลกรัม สุดท้ายการเผาแคลซิเนชัน 1000 องศาเซลเซียส จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นนีโอติเมียมออกไซด์น้ำหนัก 0.24 กิโลกรัม ดังรูปที่ 5.12 ซึ่งเมื่อนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF พบนีโอติเมียมร้อยละ 80.00 และเพอร์ซิโอติเมียม 18.42 โดยน้ำหนัก

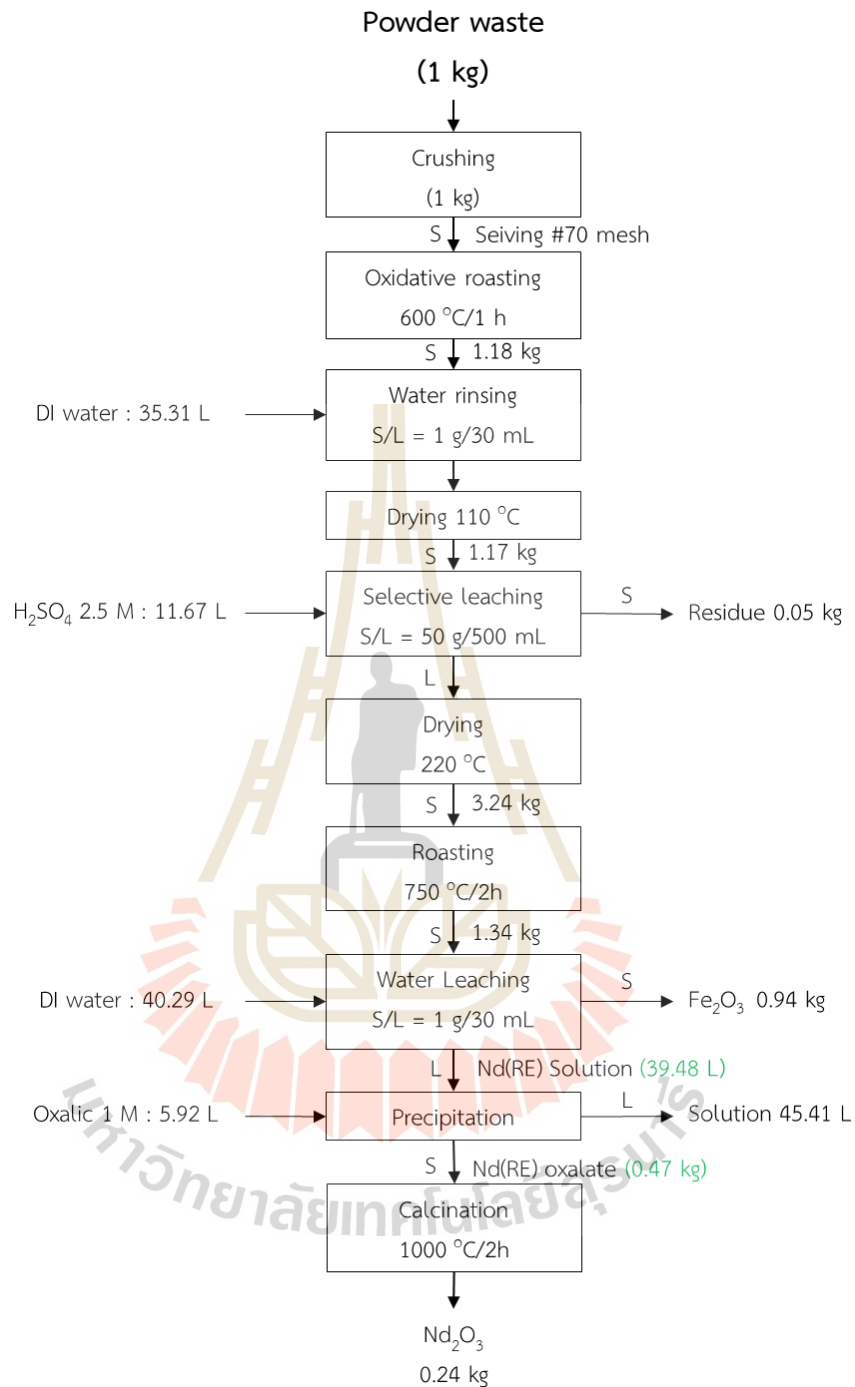
5.4 เปรียบเทียบประสิทธิภาพกระบวนการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอนชนิดผง แนวทางที่ 1 และ แนวทางที่ 2

ผลการทดลองของการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กชนิดผง หากเปรียบเทียบประสิทธิภาพการรีไซเคิลในแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด และแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย บนพื้นฐานของร้อยละการกู้คืน และความบริสุทธิ์ของนีโอติเมียมออกไซด์ที่เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการรีไซเคิล หากพิจารณาจากของเสียเริ่มต้นในปริมาณ 1 กิโลกรัม เท่ากัน พบว่า ในแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมดนั้นได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายน้ำหนัก 0.21 กิโลกรัม ที่มีองค์ประกอบของนีโอติเมียมร้อยละ 61.23 และเพอร์ซิโอติเมียมร้อยละ 13.83 โดยน้ำหนัก (วิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES ดังตารางที่ 5.3) ที่ร้อยละการกู้คืน 59.36 ส่วนแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายน้ำหนัก 0.24 กิโลกรัม มีองค์ประกอบของนีโอติเมียมร้อยละ 68.11 และเพอร์ซิโอติเมียมร้อยละ 14.93 โดยน้ำหนัก ที่ร้อยละการกู้คืน 75.46 ซึ่งจะเห็นว่าทั้งสองแนวทางให้ร้อยละของนีโอติเมียม และเพอร์ซิโอติเมียม ค่อนข้างใกล้เคียงกัน แต่ถ้าหากเปรียบเทียบร้อยละ

ละการกู้คืน หรือน้ำหนักของผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้ พบว่าในแนวทางที่ 2 ให้อัตราการกู้คืนเท่ากับ 75.46 ซึ่งมากกว่าแนวทางที่ 1 จึงสรุปได้ว่าการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กนีโอดีเมียม-เหล็ก-โบรอนโดยใช้แนวทางที่ 2 กระบวนการอย่างเร่งแบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลายให้ประสิทธิภาพที่ดีกว่า



รูปที่ 5.11 แผนภาพการไหลตัวของวัสดุและสมมูลวัสดุสำหรับการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กชนิดผงในแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching)



รูปที่ 5.12 แผนภาพการไหลตัวของวัสดุและสมมูลวัสดุสำหรับการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กชนิดผงใน
แนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting -
selective leaching)

ตารางที่ 5.2 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค XRF ของของเสียแม่เหล็กชนิดผง

Conditions (Powder waste)	Element (%)						
	Fe	Nd	Pr	Co	O	S	Other
Route I: Whole leaching							
As received powder waste	78.01	17.14	4.09	-	0.33	0.01	balanced
LC	74.32	9.08	2.11	-	0.89	13.19	balanced
LC, filter	4.36	68.91	16.63	-	0.97	8.59	balanced
LC, R 750 °C	81.73	12.17	3.02	0.25	0.40	1.98	balanced
LC, R R 750 °C, WL	98.93	0.47	0.11	-	0.30	0.09	balanced
LC, R 750 °C, WL, P	0.57	77.19	19.79	-	1.27	0.16	balanced
LC, R 750 °C, WL, P, C	0.51	78.16	19.42	-	0.66	0.07	balanced
Route II: Oxidative roasting-selective leaching							
OR 600 °C before rinsing	81.60	14.21	3.45	-	0.39	0.01	balanced
OR 600 °C After rinsing	82.55	13.35	3.20	-	0.38	0	balanced
OR, LC	67.31	10.93	2.89	0.31	1.10	16.91	balanced
OR, LC, Filter	94.91	1.40	0.34	-	0.62	2.59	balanced
OR, LC, R 750 °C	84.55	10.74	2.61	-	0.37	1.63	balanced
OR, LC, R 750 °C, WL	98.88	0.41	0.08	-	0.42	0.08	balanced
OR, LC, R 750 °C, WL, P	0.33	78.45	19.76	-	0.76	0.11	balanced
OR, LC, R 750 °C, WL, P, C	0.30	80.00	18.42	-	0.92	0.10	balanced

*LC: Leaching, R: Roasting, OR: Oxidative roasting, WL: Water leaching P: Precipitation, C: Calcination

ตารางที่ 5.3 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค ICP - OES ของของเสียแม่เหล็กชนิดผง

Conditions (Powder waste)	Element (%)						
	Fe	Nd	Pr	Co	Dy	Na	Other
Route I: Whole leaching							
LC, R 750 °C, WL, P, C	-	61.23	13.83	0.04	0.15	-	balanced
Route II: Oxidative roasting-selective leaching							
OR, LC, R 750 °C, WL, P, C	-	68.11	14.93	0.02	0.16	-	balanced

บทที่ 6

สรุปผลการทดลอง

6.1 การรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอนชนิดก้อน

ของเสียแม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอนชนิดก้อนที่ได้จากกระบวนการเผาผนึก เริ่มต้นมีเหล็กร้อยละ 59.81 นีโอติเมียมร้อยละ 23.97 เพอร์ซิโอติเมียมร้อยละ 7.124 และโบรอนร้อยละ 0.261 โดยน้ำหนัก เมื่อนำมาผ่านกระบวนการรีไซเคิลเปรียบเทียบใน 2 แนวทาง คือ แนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching) และแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย (oxidative roasting - selective leaching)

โดยในแนวทางที่ 1 เริ่มต้นจากการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2.5 โมลาร์ เวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นย่างแร่ที่อุณหภูมิ 700 – 800 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง ก่อนชะละลายด้วยน้ำ แล้วตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิกความเข้มข้น 1 โมลาร์ สุดท้ายเผาแคลซิเนชันที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง ส่วนแนวทางที่ 2 จะเพิ่มขึ้นขั้นตอนของการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟที่อุณหภูมิ 550 – 800 องศาเซลเซียส เวลา 1 ชั่วโมง ก่อนเข้าสู่การชะละลาย สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

6.1.1 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟในแนวทางที่ 2 ช่วยส่งเสริมทำให้เกิดการเลือกชะละลายนีโอติเมียมได้ดีกว่าในแนวทางที่ 1 ซึ่งจากการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟในช่วงอุณหภูมิ 550 - 800 องศาเซลเซียส พบว่าที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ให้ผลที่ดีกว่า เนื่องจากทำให้ผงแม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอนเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสเป็นเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3 และ Fe_3O_4) รวมถึงสามารถลดการเกิดนีโอติเมียมเหล็กออกไซด์ ($NdFeO_3$) ซึ่งจะถูกระบายได้ยาก จึงส่งเสริมให้เกิดการเลือกชะละลายนีโอติเมียมด้วยกรดซัลฟิวริกได้ดีในขั้นตอนถัดไป

6.1.2 การย่างแร่ที่อุณหภูมิ 700 – 800 องศาเซลเซียส จะช่วยเปลี่ยนเหล็กซัลเฟตจากขั้นตอนการชะละลายให้เป็นเหล็กออกไซด์ซึ่งประกอบด้วยเฟสเฟอร์ริกออกไซด์เป็นหลัก (Fe_2O_3) สามารถกรองแยกออกเป็นตะกอนภายหลังการชะละลายด้วยน้ำ ซึ่งสามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมผลิตเม็ดสีได้ ส่วนนีโอติเมียมซัลเฟตเมื่อนำมาชะละลายด้วยน้ำจะละลายกลับไปอยู่ในรูปของสารละลายร่วมกับโลหะหายากชนิดอื่น ได้เป็นสารละลายโลหะหายาก โดยพบว่าการย่างแร่ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ให้ผลที่ดีกว่าเนื่องจากได้เหล็กออกไซด์มากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับกร่างแร่ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

6.1.3 การตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิก 1 โมลาร์ ปริมาณ 15 มิลลิลิตร ในสารละลายโลหะหายาก 100 มิลลิลิตร จะเปลี่ยนนีโอติเมียมและโลหะหายากชนิดอื่นให้อยู่ในรูปของสารประกอบออกซาลेट และสามารถเผาแคลซิเนชันที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นนีโอติเมียมออกไซด์รวมถึงออกไซด์ของโลหะหายากอื่น ๆ เช่น เพอร์ซิโอติเมียม เป็นต้น

6.1.4 เมื่อเปรียบเทียบองค์ประกอบทางเคมีของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการรีไซเคิลพบว่ามีองค์ประกอบทางเคมีที่ใกล้เคียงกัน โดยในแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด ได้ผลิตภัณฑ์เป็นนีโอติเมียมออกไซด์เป็นหลัก ประกอบไปด้วยนีโอติเมียมร้อยละ 63.16 และเพอร์ซิโอติเมียมร้อยละ 21.32 ส่วนแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ - การเลือกชะละลาย ได้เป็นผลิตภัณฑ์เป็นนีโอติเมียมออกไซด์เป็นหลักประกอบไปด้วยนีโอติเมียมร้อยละ 65.09 และเพอร์ซิโอติเมียมร้อยละ 19.83 โดยน้ำหนัก

6.1.5 เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการรีไซเคิลบนพื้นฐานของร้อยละการกู้คืน พบว่าแนวทางที่ 2 คือ การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลายให้ประสิทธิภาพที่ดีกว่าการรีไซเคิลโดยใช้แนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด นั่นคือ แนวทางที่ 2 ให้ร้อยละการกู้คืน 76.03 ส่วนแนวทางที่ 1 ให้ร้อยละการกู้คืนเพียง 31.62 ซึ่งเนื่องมาจากไม่สามารถทำการชะละลายได้หมดด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2.5 โมลาร์ โดยสูญเสียนีโอติเมียมไปในรูปแบบของตะกอนจากขั้นตอนการชะละลาย คิดเป็นร้อยละการชะละลาย 66.00

6.2 การรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กนีโอดีเมียม-เหล็ก-โบรอนชนิดผง

ของเสียแม่เหล็กนีโอดีเมียม-เหล็ก-โบรอนชนิดผงที่ได้จากกระบวนการผลิตโลหะผง เริ่มต้นมีเหล็กร้อยละ 66.33 นีโอดีเมียมร้อยละ 21.66 และเพอร์ซิโอดีเมียมร้อยละ 4.76 โดยน้ำหนัก เมื่อนำมาเข้าสู่กระบวนการรีไซเคิล โดยเปรียบเทียบการรีไซเคิลในแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด และแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย เช่นเดียวกับของเสียชนิดก่อน

โดยแนวทางที่ 1 เริ่มต้นจากการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2.5 โมลาร์ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำมาย่างแร่ที่อุณหภูมิ 750 และ 775 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง ก่อนชะละลายด้วยน้ำ แล้วตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิกที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ และสุดท้ายการเผาแคลซิเนชันที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ส่วนแนวทางที่ 2 จะเพิ่มขึ้นขั้นตอนการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟที่อุณหภูมิ 600 และ 700 องศาเซลเซียส เวลา 1 ชั่วโมง แล้วนำมาเข้าสู่ขั้นตอนการชะละลาย และขั้นตอนอื่น ๆ เหมือนกับแนวทางที่ 1 โดยสามารถสรุปได้ดังนี้

6.2.1 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟในแนวทางที่ 2 นั้นช่วยส่งเสริมทำให้เกิดการเลือกชะละลายได้ดีกว่าแนวทางที่ 1 สำหรับของเสียชนิดผงทำการย่างแร่แบบออกซิเดทีฟที่อุณหภูมิ 600 และ 700 องศาเซลเซียส โดยพบว่าที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสให้ผลที่ดีกว่า เนื่องจากให้สัดส่วนของเหล็กออกไซด์ Fe_2O_3 และ Fe_3O_4 ที่ใกล้เคียงกัน โดยหากเปรียบเทียบกับที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส จะให้เฟส Fe_2O_3 ในสัดส่วนที่มากกว่า ซึ่ง Fe_3O_4 นี้จะสามารถถูกล้างออกด้วยน้ำก่อนเข้าสู่ขั้นตอนการชะละลาย

6.2.2 การย่างแร่ที่อุณหภูมิ 750 และ 775 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนจากสารประกอบซัลเฟต ให้อยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบสเปกตรัมของเหล็กออกไซด์เป็นหลัก ซึ่งสามารถกรองแยกออกเป็นตะกอนภายหลังจากการชะละลายด้วยน้ำ พบว่าย่างแร่ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ให้ผลที่ดีกว่าเนื่องจากได้ปริมาณนีโอดีเมียมที่มากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับการย่างแร่ที่อุณหภูมิ 775 องศาเซลเซียส

6.2.3 การตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิก 1 โมลาร์ ปริมาณ 15 มิลลิลิตร ในสารละลายโลหะหายาก 100 มิลลิลิตร และเผาแคลซิเนชันที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นนีโอติเมียมออกไซด์ และออกไซด์ของโลหะหายากตัวอื่น เช่น เพอร์ซิโอติเมียม เป็นต้น

6.2.4 เมื่อเปรียบเทียบองค์ประกอบทางเคมีของผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้จากการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กชนิดผงพบว่า ในแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นนีโอติเมียมออกไซด์เป็นหลักที่มีนีโอติเมียมร้อยละ 61.23 และเพอร์ซิโอติเมียมร้อยละ 13.83 โดยน้ำหนัก ส่วนแนวทางที่ 2 การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลาย ได้นีโอติเมียมออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย ที่มีนีโอติเมียมร้อยละ 68.11 และเพอร์ซิโอติเมียมร้อยละ 14.93 โดยน้ำหนัก

6.2.5 เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการรีไซเคิลบนพื้นฐานของร้อยละการกู้คืน พบว่าแนวทางที่ 2 คือ การย่างแร่แบบออกซิเดทีฟ-การเลือกชะละลายให้ประสิทธิภาพที่ดีกว่าการรีไซเคิลโดยใช้แนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด นั่นคือ แนวทางที่ 2 ให้ร้อยละการกู้คืน 75.46 ส่วนแนวทางที่ 1 ให้ร้อยละการกู้คืนเพียง 59.36 ซึ่งเนื่องมาจากไม่สามารถทำการชะละลายได้หมดด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2.5 โมลาร์ โดยสูญเสียนีโอติเมียมไปในรูปแบบของตะกอนจากขั้นตอนการชะละลาย คิดเป็นร้อยละการชะละลาย 89.00





รายการอ้างอิง

รายการอ้างอิง

- กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเมืองแร่ (2562). เทคโนโลยีรีไซเคิลโลหะหายากจากซากแม่เหล็กกำลังสูง
- ไทยแลนด์ เยลโล่เพจเจส. (2565). สินค้าและบริการที่แนะนำสำหรับ แม่เหล็ก [ออนไลน์]. สืบค้นจาก <https://www.yellowpages.co.th/heading/%E0%B9%81%E0%B8%A1%E0%B9%88%E0%B9%80%E0%B8%AB%E0%B8%A5%E0%B9%87%E0%B8%81?page=0>
- ศุภสรรด สิทธิกุล และเกรียงศักดิ์ ปันสม. (2562). ไตชาร์จ คืออะไร [ออนไลน์]. สืบค้นจาก https://www.autoinfo.co.th/article/284849/?fbclid=IwAR2CRITxgE2NQ8K693nnc6RHtkyAIB93G7sDlhLdkY_1qtOF9gifgjFECvs
- Andrea Schreiber, Josefine Marx, Petra Zapp and Wilhelm Kuckshinrichs. (2020). Comparative Life Cycle Assessment of Neodymium Oxide Electrolysis in Molten Salt. *Advanced Engineering Materials*, 2020(6).
doi: 10.1002/adem.201901206
- ATL DATA TECHNOLOGY. (2016). MTBF: อายุการใช้งาน harddisk? [online]. Retrieved from <https://www.atlrecovery.net/%E0%B8%AD%E0%B8%B2%E0%B8%A2%E0%B8%B8%E0%B8%81%E0%B8%B2%E0%B8%A3%E0%B9%83%E0%B8%8A%E0%B9%89%E0%B8%87%E0%B8%B2%E0%B8%99-harddisk/>
- A. Saguchi, K. Asabe, T. Fukuda, W. Takahashi and R.O. Suzuki. (2006). Recycling of rare earth magnet scraps: Carbon and oxygen removal from Nd magnet scraps. *Journal of Alloys and Compounds*, 408: p. 1377-1381.
doi: 10.1016/j.jallcom.2005.04.178

- Cui Luo, Xiaoming Qiu, Yuxin Xu, Yuzhen Lu and Fei Xin. (2020). Microstructure and Interfacial Evolution of Sintered NdFeB Permanent Magnet/Steel Joint Soldered with Zn-Sn Alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 29(5) May 2020-3373.
doi: <https://doi.org/10.1007/s11665-020-04854-2>
- Ching-Hwa Lee, Yu-Jung Chen, Ching-Hua Liao, Srinivasa R. Popuri, Shang-Lin Tsai and Chi-En Hung. (2013). Selective Leaching Process for Neodymium Recovery from Scrap Nd-Fe-B Magnet. *Metallurgical & Materials Transactions. Part A*, 44(12): p. 5825-5833.
doi: [10.1007/s11661-013-1924-3](https://doi.org/10.1007/s11661-013-1924-3)
- Fupeng Liu, Antti Porvali, Petteri Halli, Benjamin P. Wilson and Mari Lundström. (2020). Comparison of Different Leaching Media and Their Effect on REEs Recovery from Spent Nd-Fe-B Magnets. *JOM*, Vol. 72, No. 2 p. 806-815.
doi: <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03844-7>
- Global Market Research Insights. (2016). *Global Market Research Insights Report* [online]. Retrieved from <https://globalmarketresearchinsight.blogspot.com/2016/08/permanent-magnet-market-is-expected-to.html>
- Jan Pana Rabatho, William Tongamp, Yasushi Takasaki, Kazutoshi Haga and Atsushi Shibayama. (2013). Recovery of Nd and Dy from rare earth magnetic waste sludge by hydrometallurgical process. *The Journal of Material Cycles and Waste Management*, 15(2): p. 171-178.
doi: [10.1007/s10163-012-0105-6](https://doi.org/10.1007/s10163-012-0105-6)
- John Croat and John Ormerod (2022). *Modern Permanent Magnets*. Retrieved from <https://www.elsevier.com/books/modern-permanent-magnets/croat/978-0-323-88658-1>

- Lucie De Almeida, Stephane Grandjean, Nicolas Vigier and Fabrice Patisson. (2012). Insights into the Thermal Decomposition of Lanthanide (III) and Actinide (III) Oxalates – from Neodymium and Cerium to Plutonium. *European Journal of Inorganic Chemistry*, p.4986–4999
doi: 10.1002/ejic.201200469
- Magnequench (Thailand) Co., Ltd. (2020). Permanent Magnet Market Will Rise to Nearly \$37 Billion by 2027 [online]. Retrieved from <https://magneticsmag.com/permanent-magnet-market-will-rise-to-nearly-37-billion-by-2027/>
- Mehmet Ali Recai Önal, Chenna Rao Borra, Muxing Guo, Bart Blanpain and Tom Van Gerven. (2015). Recycling of NdFeB Magnets Using Sulfation, Selective Roasting, and Water Leaching. *J. Sustain. Metall*, 1: p. 199–215.
doi: 10.1007/s40831-015-0021-9
- Mikiya Tanaka, Tatsuya Oki, Kazuya Koyama, Hirokazu Narita and Tetsuo Oishi. (2013). Chapter 255 - Recycling of Rare Earths from Scrap, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, J.-C.G. Bünzli and V.K. Pecharsky, Editors. Elsevier. p. 159-211.
doi: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-59536-2.00002-7>
- Ming Yue, Xiaowen Yin, Xiantao Li, Meng Li, Xuliang Li, Weiqiang Liu, Yufeng Wu, Dongtao Zhang, Jingwu Chen, Xiaofei Yi and Tiejong Zuo. (2018). Recycling of Nd-Fe-B Sintered Magnets Sludge via the Reduction-Diffusion Route to Produce Sintered Magnets with Strong Energy Density. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6(5): p. 6547-6553.
doi: 10.1021/acssuschemeng.8b00358
- M.S.R. Swamy and T.P. Prasad. (1983). Kinetics of the thermal decomposition of iron (II) sulphate heptahydrate in air. *Thermochimica Acta*, 62(2): p. 229-236.
- Namil Um and Tetsuji Hirato. (2013). Dissolution Behavior of La_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , CaO and Al_2O_3 in Sulfuric Acid Solutions and Study of Cerium Recovery from Rare Earth Polishing Powder Waste via Two-Stage Sulfuric Acid Leaching. *Materials Transactions*, Vol. 54, No. 5 pp. 713-719.

- Nathans, M.W. and W.W. Wendlandt. (1962). The thermal decomposition of the rare-earth sulphates. Thermogravimetric and differential thermal analysis studies up to 1400°C. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 24(7): p. 869-879.
- N. Ekthammathat, A. Phuruangrat, B. Kuntalue, S. Thongtem and T. Thongtem. (2015). Preparation of neodymium hydroxide nanorods and neodymium oxide nanorods by a hydrothermal method. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, Vol. 10, No. 2, p. 715 -719.
- Panya Buahombura, Anuthai Kareram, Waraporn Piyawit and Sarum Boonmee. (2020). Hydrometallurgical Process for Selective Extraction of Nd and Rare-Earth Metals from End-of-Life Hard Disk Drives NdFeB Magnet Scrap. *Trans Tech Publications Ltd, Switzerland*. ISSN: 1662-9795, Vol. 845, pp. 81-86.
doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.845.81
- Ranjani V. Siriwardane, James A. Poston Jr., Edward P. Fisher, Ming-Shing Shen and Angela L. Miltz. (1999). Decomposition of the sulfates of copper, iron (II), iron (III), nickel, and zinc: XPS, SEM, DRIFTS, XRD, and TGA study. *Applied Surface Science*, 152(3): p. 219-236.
- Rita Schulze and Matthias Buchert. (2016). Estimates of global REE recycling potentials from NdFeB magnet material. *Resources, Conservation & Recycling*, 113: p. 12-27.
doi: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.05.004>
- SDM Magnetics Co, Ltd. (2017). After Rare Earth and Cobalt, why are now Ferrite Magnet costs also increasing? [online]. Retrieved from <https://www.magnet-sdm.com/2017/11/23/rare-earth-cobalt-now-ferrite-magnet-costs-also-increasing/>.
- S. Orlova, A. Rassölkin, A. Kallaste, T. Vaimann and A. Belahcen (2016). Lifecycle Analysis of Different Motors from the Standpoint of Environmental Impact. *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, 53(6): p. 37-46.
doi: 10.1515/lpts-2016-0042

- Stanford Magnets. (2021). How Neodymium Magnets are made [online]. Retrieved from <https://www.stanfordmagnets.com/neodymium-magnets-made.html?fbclid=IwAR2nlgwpsNKuNkOMefwwAxJ-S2yrmtAOCLCseYSAfcbSZZWV0Pd3YLZOylQ4>
- Stephanie Kruse, Karoline Raulf, Anna Trentmann, Thomas Pretz and Bernd Friedrich. (2015). Processing of Grinding Slurries Arising from NdFeB Magnet Production. *Chem. Ing. Tech.* 87, No. 11, 1589–1598.
doi: 10.1002/cite.201500070
- Tanongsak Yingnakorn, Piamsak Laokhen, Loeslakhana Sriklang, Tapany Patcharawit and Sakhob Khumkoa. (2020). Study on Recovery of Rare Earth Elements from NdFeB Magnet Scrap by Using Selective Leaching. *Trans Tech Publications Ltd, Switzerland.* ISSN: 1662-9752, Vol. 1009, pp. 149-154.
doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1009.149
- Tom Vander Hoogerstraete, Bart Blanpain, Tom Van Gerven and Koen Binnemans. (2014). From NdFeB magnets towards the rare-earth oxides: a recycling process consuming only oxalic acid. *RSC Publishing: Great Britain.* p. 64099–64111.
doi: 10.1039/c4ra13787f
- Wenbin Xin, Yongchun Deng, Yinju Jiang, Ye Yuan and Pengyu Wang. (2020). Phase evolution and oxidation characteristics of the Nd–Fe–B and Ce–Fe–B magnet scrap powder during the roasting process. *High Temperature Materials and Processes*, 39(1): p. 477-488.
doi: <https://doi.org/10.1515/htmp-2020-0025>
- Xiaowen Yin, Ming Yue, Qingmei Lu, Min Liu, Feng Wang, Yubing Qiu, Weiqiang Liu, Tiejong Zuo, Shanshun Zha, Xuliang Li and Xiaofei Yi. (2019). An Efficient Process for Recycling Nd–Fe–B Sludge as High-Performance Sintered Magnets *Engineering*, 6(2): p. 165-172.
doi: <https://doi.org/10.1016/j.eng.2019.11.007>

Yongxiang Yang, Allan Walton, Richard Sheridan, Konrad GÜth, Roland Gauß, Oliver Gutfleisch, Matthias Buchert, Britt-Marie Steenari, Tom Van Gerven, Peter Tom Jones and Koen Binnemans. (2016). REE Recovery from End-of-Life NdFeB Permanent Magnet Scrap: A Critical Review. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2017. 3.

doi: 10.1007/s40831-016-0090-4





ภาคผนวก ก



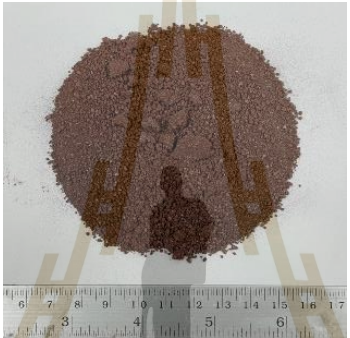
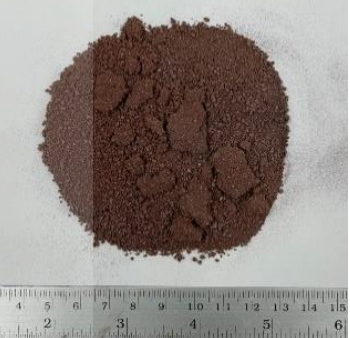


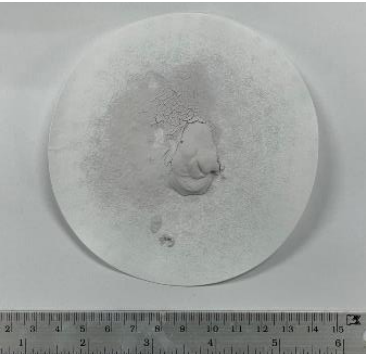

การศึกษาเพิ่มเติมสำหรับการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอนชนิดก้อน ในแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ภาคผนวก ก

ตาราง ก-1 การศึกษาเพิ่มเติมสำหรับการรีไซเคิลของเสียแม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-โบรอนชนิดก้อน
ในแนวทางที่ 1 การชะละลายทั้งหมด (whole leaching)

Step	Route 1	
	Sintered with crushing	Sintered without crushing
1) Sintered		
2) Leaching		
3) Drying		

Step	Route 1	
	Sintered with crushing	Sintered without crushing
		
4) Roasting		
5) Water leaching		
6) Precipitation		



ภาคผนวก ข

ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค XRF ของการรีไซเคิลของเสีย

ชนิดก้อน (sintered waste)

ภาคผนวก ข

ตาราง ข-1 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค XRF .(สารประกอบ) ของการรีไซเคิลของ
เสียชนิดก้อน (sintered waste)

Conditions (Sintered waste)	Compound (%)					
	Fe ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	SO ₃	Other
Route I: Whole leaching (with crushing)-C						
As received sintered waste	70.08	16.41	5.55	3.80	0.03	balanced
LC 48h	64.38	5.41	1.88	3.98	24.06	balanced
LC, filter	36.66	28.52	8.59	2.23	16.05	balanced
LC, R 800 °C	83.32	6.91	2.33	4.50	1.95	balanced
LC, R 800 °C, WL	92.61	1.41	0.48	5.20	0.12	balanced
LC, R 800 °C, P (90 ml: RE 200 ml)	-	73.65	25.41	-	0.25	balanced
Route I: Whole leaching (without crushing)-S						
LC 48h	64.16	5.79	1.86	3.90	24.04	balanced
LC, filter	40.95	30.12	9.31	2.48	16.60	balanced
LC, R 800 °C	84.37	6.32	2.07	4.96	2.01	balanced
LC, R 800 °C, WL	92.44	1.28	0.41	5.24	0.105	balanced
LC, R 800 °C, P (90 ml: RE 200 ml)	-	73.74	25.27	-	0.23	balanced

*LC: Leaching, R: Roasting, OR: Oxidative roasting, WL: Water leaching P: Precipitation, C: Calcination

ตาราง ข-2 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค XRF (ธาตุ) ของการรีไซเคิลของเสียชนิด
ก้อน (sintered waste)

Conditions (Sintered waste)	Element (%)						
	Fe	Nd	Pr	Co	O	S	Other
Route I: Whole leaching (with crushing)-C							
As received sintered waste	67.50	18.705	6.29	3.85	0.63	0.02	balanced
LC 48h	71.34	6.90	2.39	4.65	0.82	13.52	balanced
LC, filter	37.33	34.36	10.29	2.40	0.93	8.58	balanced
LC, R 800 °C	82.29	7.97	2.68	4.68	0.40	1.01	balanced
LC, R 800 °C, WL	91.92	1.62	0.54	5.43	0.25	0.06	balanced
LC, R 800 °C, P (90 ml: RE 200 ml)	-	73.39	25.21	-	0.65	0.11	balanced
Route I: Whole leaching (without crushing)-S							
LC 48h	71.06	7.39	2.35	4.55	0.82	13.51	balanced
LC, filter	40.63	35.53	10.91	2.59	1.00	8.71	balanced
LC, R 800 °C	83.43	7.30	2.38	5.16	0.41	1.04	balanced
LC, R 800 °C, WL	91.68	1.47	0.46	5.46	0.39	0.06	balanced
LC, R 800 °C, P (90 ml: RE 200 ml)	-	73.42	25.05	-	0.70	0.10	balanced

*LC: Leaching, R: Roasting, OR: Oxidative roasting, WL: Water leaching P: Precipitation, C: Calcination



ภาคผนวก ค

ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค XRF เบื้องต้นของการรีไซเคิล
ของเสียชนิดผง (powder waste)

ภาคผนวก ค

ตาราง ค-1 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค XRF (สารประกอบ) เบื้องต้นของการรีไซเคิลของเสียชนิดผง (powder waste)

Conditions (Powder waste)	Compound (%)				
	Fe ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	Other
Route I: Whole leaching					
As received powder waste	80.65	15.041	3.75	-	balanced
LC	67.53	6.08	1.61	0.18	balanced
LC, R 750 °C	79.65	12.75	3.17	-	balanced
LC, R 775 °C	81.28	12.15	2.97	-	balanced
Route II: Oxidative roasting-selective leaching					
OR 550 °C	83.59	12.63	3.05	-	balanced
OR 600 °C	83.18	12.35	3.07	0.27	balanced
OR 700 °C	83.55	12.52	2.98	-	balanced
OR 600 °C, LC	65.45	7.72	1.886	-	balanced
OR 700 °C, LC	79.52	1.98	0.48	-	balanced
OR 600 °C, LC, R 750 °C	75.33	11.82	2.93	-	balanced
OR 600 °C, LC, R 775 °C	81.37	10.97	2.70	0.26	balanced
OR 700 °C, LC, R 750 °C	83.69	8.47	2.05	-	balanced
OR 700 °C, LC, R 775 °C	87.81	7.37	1.91	-	balanced
OR 700 °C, LC, R 750 °C, P	1.55	77.57	19.43	-	balanced
OR 700 °C, LC, R 775 °C, P	0.318	78.85	19.87	-	balanced

*LC: Leaching, R: Roasting, OR: Oxidative roasting, WL: Water leaching P: Precipitation, C: Calcination

ตาราง ค-2 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค XRF (ธาตุ) เบื้องต้นของการรีไซเคิลของเสีย
ชนิดผง (powder waste)

Conditions (Powder waste)	Element (%)					
	Fe	Nd	Pr	Co	O	Other
Route I: Whole leaching						
As received powder waste	77.39	17.04	4.23	-	0.85	balanced
LC	75.14	7.78	2.05	0.21	0.68	balanced
LC, R 750 °C	78.29	14.72	3.64	-	0.85	balanced
LC, R 775 °C	79.86	14.01	3.40	-	0.78	balanced
Route II: Oxidative roasting-selective leaching						
OR 550 °C	81.10	14.42	3.46	-	0.37	balanced
OR 600 °C	80.60	14.08	3.49	0.271	0.63	balanced
OR 700 °C	80.91	14.26	3.38	-	0.71	balanced
OR 600 °C, LC	72.70	9.90	2.40	-	0.60	balanced
OR 700 °C, LC	85.53	2.44	0.59	-	1.36	balanced
OR 600 °C, LC, R 750 °C	76.26	13.99	3.45	-	0.11	balanced
OR 600 °C, LC, R 775 °C	80.23	12.69	3.11	0.27	0.91	balanced
OR 700 °C, LC, R 750 °C	83.78	9.89	2.38	-	0.82	balanced
OR 700 °C, LC, R 775 °C	86.96	8.52	2.19	-	0.68	balanced
OR 700 °C, LC, R 750 °C, P	1.25	75.70	18.88	-	3.06	balanced
OR 700 °C, LC, R 775 °C, P	0.26	78.57	19.71	-	0.72	balanced

*LC: Leaching, R: Roasting, OR: Oxidative roasting, WL: Water leaching P: Precipitation, C: Calcination





ภาคผนวก ง

เครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้สำหรับการรีไซเคิลของสียแม่เหล็กนีโอติเมียม-เหล็ก-
โบรอน

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ภาคผนวก ง

ตาราง ง-1 เครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์เคิลของสียแม่เหล็กนีโอดิเมียม-เหล็ก-โบรอน

รูปเครื่องมือ	รายละเอียด
 A Bruker D2 Phaser X-ray diffractometer is shown on a white lab bench. It consists of a computer workstation with a monitor and keyboard on the left, and the diffractometer unit on the right. The unit is white with a blue panel and has 'D2 PHASER' printed on its side. The background shows a laboratory setting with windows and other equipment.	<p>เครื่องมือสำหรับวิเคราะห์สารประกอบด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction analyzer; XRD รุ่น D2 Phaser ยี่ห้อ Bruker</p>
 A Panalytical AXIOS MAX Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence (WD-XRF) analyzer is shown. It is a tall, grey, floor-standing instrument with a glass-enclosed sample area at the top. The brand name 'AXIOS MAX' is visible on the front panel. The background includes a periodic table of elements poster and a blue gas cylinder labeled '10% + AIR BALANCE'.	<p>เครื่องมือสำหรับวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence analyzer; WD-XRF รุ่น AXIOS MAX ยี่ห้อ Panalytical</p>

รูปเครื่องมือ	รายละเอียด
	<p>เครื่องมือสำหรับวิเคราะห์ปริมาณธาตุ Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer; ICP-OES รุ่น Optima 8000 ยี่ห้อ Perkin Elmer</p>
	<p>กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง กราด Scanning Electron Microscope; SEM พร้อมเครื่อง วิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค Energy Dispersive x-ray Spectroscopy : EDS รุ่น JSM-6010LV ยี่ห้อ JEOL</p>
	<p>เครื่องมือสำหรับวิเคราะห์สมบัติ พลังงานและปริมาณ Thermogravimetric Analysis; TGA รุ่น TGA/DSC1 ยี่ห้อ Mettler Toledo</p>



รายชื่อบทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

T. Patcharawit, C. Kansomket, N. Wongnaree, **W. Kritsrikan**, T. Yingnakorn, S. Khumkoa (2022). **Hybrid Recovery of Copper and Silver from PV Ribbon and Ag finger of EOL Solar Panels**, International Conference on Environment and Natural Science (ICENS 2022), 14-15 January 2022, Zurich, Switzerland.

W. Kritsrikan, T. Patcharawit, T. Yingnakorn, S. Khumkoa (2021). **Recycling of Sintered NdFeB Magnet Waste via Oxidative Roasting and Selective Leaching**. World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Materials and Metallurgical Engineering Vol:15, No:8, 2021.

Natcha Wongnaree, **Woranittha Kritsarikun**, Natthicha Ma-ud, Chatisa Kansomket, Tapany Patcharawit and Sakhob Khumkoa (2020). **Recovery of Silver from Solar Panel Waste: An Experimental Study**. Materials Science Forum ISSN: 1662-9752, Vol. 1009, pp 137-1.

Kitti Laungsakulthai, Thanapon Chandakhiaw, Natcha Wongnaree, Jirapracha Thampiriyanon, **Woranittha Kritsarikun** and Sakhob Khumkoa (2020). **Smelting Reduction of Spent Catalyst Containing Nickel: A Preliminary Study**. Materials Science Forum ISSN: 1662-9752, Vol. 1009, pp 162-16.

CERTIFICATE OF BEST PRESENTATION AWARD

ICENS 2022: XVI. International Conference on Environment and Natural Science

hereby certifies that

TAPANY PATCHARAWIT

has presented an outstanding work entitled

Hybrid Recovery of Copper and Silver from Photovoltaic Ribbon and Ag finger of End-Of-Life Solar Panels

T. Patcharawit, C. Kansomket, N. Wongnaree, W. Kritsrikan, T. Yingnakorn, S. Khumkoa

ZURICH, SWITZERLAND

JANUARY 14-15, 2022



The Document Verification Service - Fast, Secure, Trusted Verify by <https://waset.org/verification>
or by QR Code Reader Verify Code: 5872-5924-4241-0379

Hybrid Recovery of Copper and Silver from PV Ribbon and Ag Finger of EOL Solar Panels

T. Patcharawit, C. Kansomket, N. Wongnaree, W. Kritsrikan, T. Yingnakorn, S. Khumkoa

Abstract— Recovery of pure copper and silver from end-of-life photovoltaic (PV) panels was investigated in this paper using an effective hybrid pyro-hydrometallurgical process. In the first step of waste treatment, solar panel waste was first dismantled to obtain a PV sheet to be cut and calcined at 500°C, to separate out PV ribbon from glass cullet, ash, and volatile while the silicon wafer containing silver finger was collected for recovery. In the second step of metal recovery, copper recovery from photovoltaic ribbon was via 1-3 M HCl leaching with SnCl₂ and H₂O₂ additions in order to remove the tin-lead coating on the ribbon. The leached copper band was cleaned and subsequently melted as an anode for the next step of electrorefining. Stainless steel was set as the cathode with CuSO₄ as an electrolyte, and at a potential of 0.2 V, high purity copper of 99.93% was obtained at 96.11% recovery after 24 hours. For silver recovery, the silicon wafer containing silver finger was leached using HNO₃ at 1-4 M in an ultrasonic bath. In the next step of precipitation, silver chloride was then obtained and subsequently reduced by sucrose and NaOH to give silver powder prior to oxy-acetylene melting to finally obtain pure silver metal. The integrated recycling process is considered to be economical, providing effective recovery of high purity metals such as copper and silver while other materials such as aluminum, copper wire, glass cullet can also be recovered to be reused commercially. Compounds such as PbCl₂ and SnO₂ obtained can also be recovered to enter the market.

Keywords—Electrorefining, leaching, calcination, PV ribbon, silver finger, solar panel.

I. INTRODUCTION

PHOTOVOLTAIC or PV panels have been increasingly used for decades and in recent years have been recognized world-wide towards circular economy, not only in developed countries but also in developing and undeveloped countries due to energy dependence on economic growth. For renewable electricity generating capacity, solar cell is taking the lead, accounting for 57% of total renewable energy capacity, followed by wind, hydro and bio power. Installation of 22.5% (115 GW) was reported in 2019 [1], due to government support schemes and policies on the grid connection in most countries

ranging from self-consumers to large scale systems. Despite the decline in China, India and Japan, Asian countries are the majority for new PV installation around 50% of the global addition. This indicates great amounts of end-of-life (EOL) PV panels piling up in the following 20-25 years.

Directives concerning waste management and recycling of EOL solar panels have become effective across Europe and America, along with Asian countries particularly in Japan and China [2]–[5]. In Europe, first enforced in 2003, the WEEE directive has been the most comprehensive scheme especially in Germany and UK to drive EOL solar waste management through producer responsibility from the take back, recovery and recycling, regardless of manufacturing facility locations, along with environmental impact and public health safety [2]. The policies also encourage product development based on easy recycle with less raw materials used and simpler design for dismantling as well as boosting up awareness of cost factor on collection and recycling of EOL panels. In the USA, regulations for EOL solar wastes have been treated differently depending on each state such as California and Washington in particular [3]. Various schemes have been exercised to promote PV recycling awareness through all stakeholders. Japan's regulations include Specified Home Appliances Recycling Law (SHARL) and Law for Promotion of Effective Utilization of Resources, 2000, raising the awareness to increase recycling ratio of materials used for electrical and electronics devices. Japan's roadmap for PV recycling announced in 2016 [4], concerns guidelines for collection, dismantling, logistics, pretreatment and suitable recycling. In China, Waste Electrical Electronics Product Recycling Management Regulation has been mandatorily effective since 2011 [5] for collection and recycling by qualified institutions coupled with special rules and regulations for EOL PV panel recycling to boost up recycling rates. In Thailand, a new draft WEEE law approved by the cabinet in 2015 is based on a hybrid scheme of Extended Producer Responsibility: EPR and governmental-fund model through the Ministry of Finance [6]. If enacted, that would

T. Patcharawit, is with the School of Metallurgical Engineering, Suranaree University of Technology, 111 University Avenue, Saranree Subdistrict, Muang, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand (phone: +66-4422-4483; fax: +66-4422-4482; e-mail: tapany@sut.ac.th).

C. Kansomket is with the School of Metallurgical Engineering, Suranaree University of Technology, 111 University Avenue, Saranree Subdistrict, Muang, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand (phone: +66-4422-4483; fax: +66-4422-4482; e-mail: k.chatisa@gmail.com).

N. Wongnaree is with the School of Metallurgical Engineering, Suranaree University of Technology, 111 University Avenue, Saranree Subdistrict, Muang, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand (phone: +66-4422-4483; fax: +66-4422-4482; e-mail: Natcha.Wongnaree@outlook.com).

W. Kritsrikan is with the School of Metallurgical Engineering, Suranaree University of Technology, 111 University Avenue, Saranree Subdistrict, Muang, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand (phone: +66-4422-4483; fax: +66-4422-4482; e-mail: m6200527@g.sut.ac.th).

T. Yingnakorn is with the School of Metallurgical Engineering, Suranaree University of Technology, 111 University Avenue, Saranree Subdistrict, Muang, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand (phone: +66-4422-4480; fax: +66-4422-4482; e-mail: tanongsak@sut.ac.th).

S. Khumkoa is with the School of Metallurgical Engineering, Suranaree University of Technology, 111 University Avenue, Saranree Subdistrict, Muang, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand (phone: +66-4422-4485; fax: +66-4422-4482; e-mail: sakhob@sut.ac.th).

facilitate collection, dismantling and recycling of the PV waste more systematically by stakeholders involving governmental bodies, private partners and public participation. Besides, the PV waste is not yet clarified as hazardous waste according to the Notification of Ministry of Industry, Subject: List of hazardous substances B.E. 2556 (2013). With the Alternative Energy Development Plan: AEDP2015 to boost up PV installation in the country being 2,983 MW in 2019 and to reach 6,000 MW in 2036, the annual installation since 2011 till 2019 has been fluctuated depending on government support policies, giving the average annual installation of approximately 380 MW [7]-[9]. Hence, PV waste of significant value has been collected and accumulated gradually. Measures should therefore be undertaken in order to prevent PV waste to be end up in unauthorized recycle markets.

As the PV panel management and recycling schemes have not yet been fully developed or administrated in most Asian countries (except for Japan and China), it is also unlikely that EOL PV panels will be treated systematically and ecofriendly. Upon unawareness of local communities on solar panel recycling and perhaps related regulations have not yet come into effect, there is more chance of illegal household disposal and later where valuable materials such as aluminum frame is deliberately taken off and sold to the market, leaving behind the solar cell sheet to be ended up in the landfill. This will eventually cause economic-environmental issues within the countries. Therefore, in order to solve the foreseen problems, PV panel recycling scheme adaptable through local social context would help to lead the way towards sustainability, in complied with technological and economical feasibilities. This paper therefore focuses on solar panel recycling via hybrid - metallurgical process in order to obtain valuable metals such as copper and silver to circulate back for re-fabrication or other markets available domestically. The Department of Primary Industry and Mine (DPIM) collaborative with the Innovative Production and Recycling of Metals Research Center (IPRMRC) have initiated the first sustainable recycling of EOL PV panels in order to motivate local producers, consumers and collectors involved in the scheme by the recovery of high valued metal such as pure copper and pure silver along with other materials such as aluminum and glass cullet that can enter back to the market. General steps of mechanical dismantling of the PV panel followed by thermal separation of the PV cells [10] have been adopted in order to proceed to the recovery of copper and silver from PV cells. Selective acid leaching of similar kind of wastes from variable sources in many investigations relied on HNO_3 , HCl , and H_2SO_4 , depending on waste compositions (Ag, Cu, Sn, Pb containing wastes) followed by solvent extraction and precipitation processes [11]-[16], were generally found to be the case. In the purifying step, electrorefining [17]-[19] is considered to be effective to give electrical grade copper where high purity silver can be achieved by means of precipitation. Therefore, in this research, following the mechanical and thermal waste separation, hydrometallurgical process, electrochemical processes and precipitation were selected as the feasible means of metal and materials recycling with potential revenues, and sustainability.

II. EXPERIMENTAL

A. Waste Pretreatment

As the architecture of PV panel is rather complicated, as simplified in Fig. 1, one of the most important aspects of PV recycling to start with is to effectively dismantle the whole PV structure while still containing highly concentrated valuable wastes for subsequent recovery processes. Recycling of PV panels is known to start from mechanical dismantling to separate aluminum frame and corner joints used for encapsulating the PV cell sheet and these frame and joint can go directly to secondary markets. The cable (junction box) is then detached, leaving a PV cell sheet to be cut and processed in subsequent recycling route. The PV cell sheet consists of PV cells laminated with EVA layer on both sides, which were enclosed with tempered glass on the top layer and attached with protective backsheet on the bottom side.

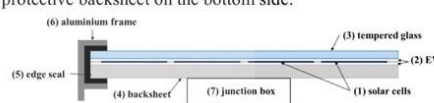


Fig. 1 Simplified architecture of PV panel (crystalline silicon)

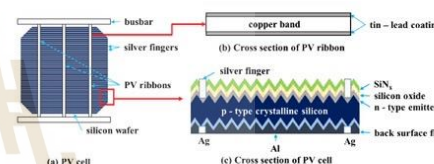


Fig. 2 PV cell architecture showing PV ribbon and Ag finger functioning as electricity harvesting components

TABLE I
CONSTITUENTS AFTER PV CELL SHEET CALCINATION

Constituent	Weight	Weight %
PV ribbon and busbars	18.77	0.81
Ag containing Si wafer debris	96.41	4.17
Glass cullet	1,824.30	78.95
Ashes	38.48	1.67
Volatile	332.86	14.40
Total	2,310.82	100.00

According to a previous study [20], the whole EOL solar panel weighed 21.4 kg, for example, giving the laminated PV cell sheet of 19 kg (88.78 wt.%), aluminum frame of 2 kg (9.35 wt.%), aluminum joint of 0.2 kg (0.935 wt.%) and cable of 0.2 kg (0.935 wt.%). On the laminated PV cell sheet of interest, laid PV cells containing high valued metals and materials, having architecture of PV ribbon and silver finger are as illustrated through Fig. 2a to Fig. 2c. On solar harvesting of electricity, photon reaction at the p-n junction once directing to the sunlight originates electrons traveling through fine parallel line metal finger, then crossed with the PV ribbon and through the bigger bands of busbars, heading for energy storage. The busbars are particularly of similar composition to that of PV

ribbon but appears in a bigger size. Both are usually composed of electrical grade copper band coated with thin layer of soldering alloy such as Pb-Sn or lead free Sn-Ag for electrical contacts as shown in Fig. 2b. Ag finger however appears as very tiny parallel lines running normal to the PV ribbon. The Ag finger is positioned on the spiky surfaces of multi-coated layers of crystalline silicon layer as illustrated in Fig. 2c. With the complicated structure of PV cells, each recovery step should be taken with care to conserve these valuable metals in order to achieve final recycling products of high purity and percentage recovery. Table 1 lists constituents in weight percentage after PV cell sheet calcination giving PV ribbon and busbar of 0.81 wt.%, along with Si wafer debris lined with Ag finger of 4.17 wt.%.

The purpose of this research is the recovery of copper and silver of high purity from end-of-life PV panels through pyrohydrometallurgical processing or a hybrid process. The EOL PV panels locally and regionally obtained, were mechanically dismantled to separate the aluminum frames/joints and junction boxes, leaving the PV sheets to be cut into 15 cm x 15 cm pieces, designated as cut PV cells. The cut PV cells were calcined at 500°C for 1 hour and the PV ribbon and busbar together with silicon wafer debris were retrieved from glass cullet and ashes. The PV ribbon and busbar are of similar composition, being the first type of waste to be recovered as pure copper. The silicon wafer debris lined with Ag finger are considered as the second type of waste to be recovered as pure silver and silicon fragments.

B. Copper Recovery from PV Ribbon

Acid leaching was first applied for Cu recovery, followed by anode melting and electrorefining of pure copper. The calcined PV ribbon obtained was subject to leaching using 1-3 M HCl at 70°C over 15, 30, 45 and 60 minutes, and 400 rpm stirring speed. The S/L ratio remained at 50 g/L, with additions of 2 wt.% H₂O₂ and SnCl₂ at 5 g Sn²⁺/L. After leaching, leached copper was sieved, rinsed with DI water and alcohol and blown dried. The leachate was subject to cooling at 5°C for PbCl₂ precipitation. After filtering, the precipitates were dried while the solution was subject to precipitation using NaOH in order to obtain Sn(OH)₂ precipitates. Precipitates were heated above 105°C to obtain tin oxides. Best selected leaching condition was employed for further refining of leached copper through electrorefining. Therefore, the leached copper was melted using oxy-acetylene around 1200°C and cast to prepare copper anode. The electrolytic cell was set up using cast copper as an anode and stainless-steel plate as the cathode while CuSO₄ solution was used as electrolyte. The applied voltage was in a range of 0.2 – 0.3 V for 24 hours to obtain the copper cathode of high purity. Characterization of the calcined, leaching and electrorefining products has been carried out via SEM coupled with EDS and EXD analyses. ICP-OES technique was utilized to obtain wet composition analysis of the leached copper and to confirm the purity of the copper cathode after electrorefining.

C. Silver Recovery from Silver Finger on Silicon cells

For Ag finger recovery, the silicon wafer debris containing Ag on its surface was subjected to HNO₃ leaching at concentration of 2 – 4 M with the applications of ultrasonic vibration using solid to liquid ratio at 100 g/L, 40 - 45°C for 2 hours. Leaching by using magnetic stirring at 250 rpm, room temperature for 2 hours has also been performed for comparison. Precipitation using NaCl solution prepared at NaCl : H₂O at 300 g/L was carried out to achieve silver chloride (AgCl) prior to reduction using sucrose (C₆H₁₂O₆) and NaOH to obtain silver precipitate. Finally, recovery of pure silver was conducted through melting of the obtained silver precipitate via oxy-acetylene heating. ICP-OES was operated to analyze the purity of leached products, and silver after refining.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Calcination of PV Cell Sheets

The first step of waste treatment included PV panel mechanical dismantling, PV sheet size reduction and finally, PV cell calcination, to obtain PV ribbon and silicon wafer debris containing Ag finger on its surface as shown in Fig. 3a to Fig. 3d. The surface of calcined PV ribbon appeared rough and dull due to oxide formation during calcination, as compared with bright surface PV ribbon obtained by hand dismantling.

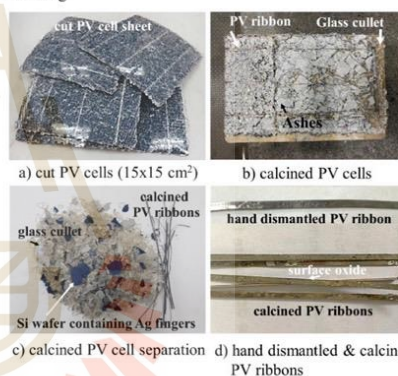


Fig. 3 Calcination of PV cells to obtain PV ribbon and silicon wafer debris lined with Ag finger.

Cross sections of both calcined and hand dismantled PV ribbon are comparatively shown in Fig. 4a and Fig. 4b. It can be seen that the cross section of PV ribbon originally contains a thin layer of approximately 20-30 μm with Sn-Pb coating on Cu band of approximately 0.2 mm. Analyzed by SEM coupled with EDS, this section has changed into different interlayers after calcination due to thermal diffusion designated as cracked Cu-Sn layer and Pb oxide at the outmost layer respectively. The thickness of the Cu band has also significantly reduced.

Silver fingers on the Si wafer substrate before and after

calcination are compared, according to Fig. 5a to Fig. 5d. Ag finger underneath the fractured glass on top surface can be seen as very fine deposits lining in a parallel direction and crossing the PV ribbon in Fig 5a. Silicon wafer, found as debris after calcination, had the remaining Ag finger on its surface with contamination being observed as shown in SEM and EDS result, while the intact one showed clean surface of both Si wafer and Ag finger, as illustrated in Fig. 5b to Fig. 5d.

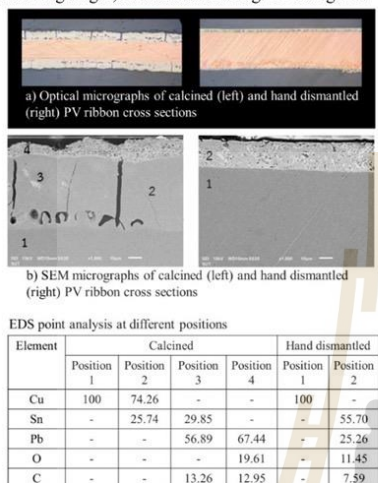


Fig. 4 Phase analysis of intact and calcined PV ribbon.

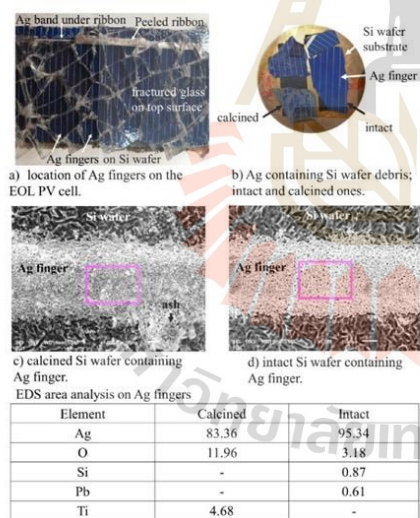


Fig. 5 Structure analysis of intact and calcined Ag finger on Si wafer.

B. Recovery of Pure Copper from Calcined PV ribbon

1. Leaching of calcined PV ribbon

The oxide layer of Pb – Sn on the calcined PV ribbon was leached out by using HCl solutions at 0.5 – 3 M, leaving the Cu bands as shown in Fig. 6a, with some precipitate being clearly observed. SEM investigation, as demonstrated in Fig. 6b to Fig. 6c, shows different structures of precipitates and plate residue. EDS analyses showed spectrums 1 - 3 consisting of mainly copper with small traces of Sn and Pb. Plate residue as in spectrum 4 revealed composition being mainly of Ag. This silver band attached to the PV ribbon for electrical conduction has not been completely etched by HCl, leaving it in the form of Ag bands, which could be easily filtered out for further recovery.

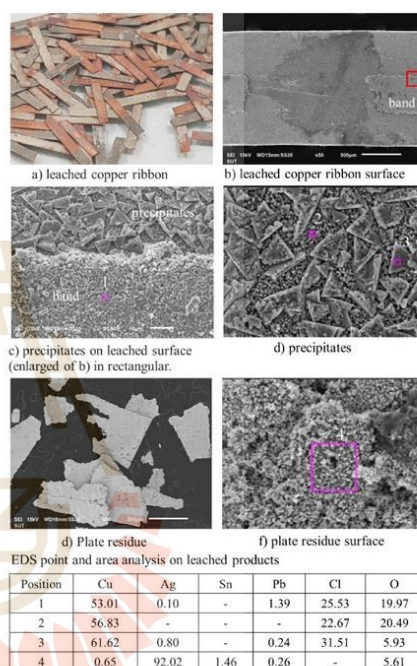


Fig. 6 Morphology and phase analysis of leached products.

Influences of leaching time on leaching efficiency are demonstrated in Fig. 7a to Fig. 7c for Pb, Sn and Cu, respectively. According to experimental results, rapid leaching was observed from the first 1-15 minutes and then became stable until 60 minutes. ICP-OES results showed that Cu has been leached out giving the greatest concentration of metal left in the leached solution, followed by Sn and Pb while Ag has also been detected in minor amounts. Higher HCl concentration gave more leaching efficiency, as shown in Fig. 7d. However,

leaching at the greatest HCl concentration of 3 M resulted in rough surfaces evident on the leached samples. SEM investigation revealed various leached products left as precipitates. Leaching at lower acid concentration offered cleaner copper surfaces. It is therefore appropriate to select 2 M HCl leaching as the optimum condition for further step of electrorefining.

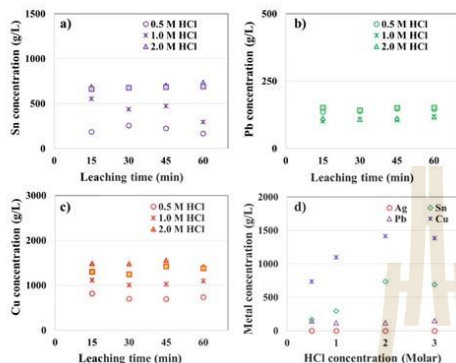
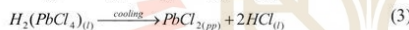
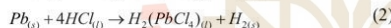
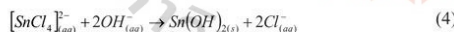


Fig. 7 Concentration of Pb, Sn and Cu in leached solution in a), b) and c) respectively, and d) effect of acid concentration on leaching of Ag, Pb, Sn and Cu for 60 min of leaching time.

As the leached solution contained Sn and Pb in significant amounts, it was then subjected to a low-temperature precipitation approaching 5°C to obtain Cu and Pb chlorides in the flake-typed and needle-like morphologies, respectively, as demonstrated in Fig. 8a to Fig. 8b. XRD spectra confirmed the existing phases in Fig. 8c. The possible precipitation reactions can be explained according to (1) – (3) in the present of H_2O_2 as an oxidant.



After filtering of the leached solution to get rid of precipitates previously mentioned, tin oxide can be further obtained via precipitation using NaOH at pH = 2.0–3.0. Other Cu and Ag compounds were also obtained. The related reactions are expressed in Equation 4 and Equation 5 to obtain hydroxides of tin and copper. Tin hydroxide is known to be subsequently heated to finally achieve tin oxide, that is ready for the market.



2. Electrorefining of copper

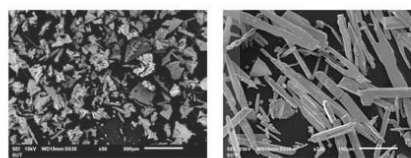
The leached PV ribbon was subjected to melting to make Cu anode for electrorefining and 304 stainless steel is for cathode. Electrolytic cell was set using $CuSO_4$ solution as electrolyte and controlled the potential at 0.2 and 0.3 V for 24 hours.

Comparison was made between the calcined and the leached PV ribbon to study the effect of Sn - Pb oxide layer on the recovery and purity of copper in the step of electrorefining.

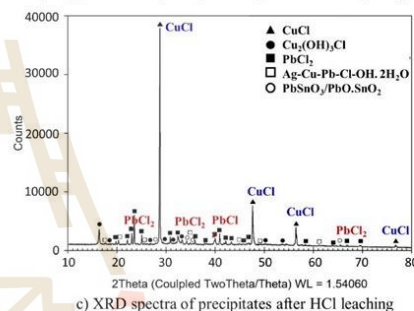
ICP – OES result of the deposited copper cathode is listed in Table 2. Electrorefining of the calcined PV ribbon led to precipitation of $PbSO_4$ in the electrolyte, calling for a halt after proceeded for 20 hours. Recovery defined in (6) is obtained at 94.01%. On the other hand, electrorefining of the leached PV ribbon performed well and no precipitation was obtained, giving 96.11% recovery (%R) according to (6) when the potential was controlled at 0.2 V. Increasing potential to 0.3 V gave a little lower recovery at 96.03%.

$$\%R = \left[\frac{W_{gc}}{W_{la}} \right] \times 100 \quad (6)$$

where W_{gc} is weight gained at cathode and W_{la} is weight loss at anode.



a) Copper chloride ($CuCl$) b) Lead chloride ($PbCl_2$)



c) XRD spectra of precipitates after HCl leaching

TABLE II
RECOVERY AND PURITY OF COPPER

Condition	Voltage (V)	Time (h)	% Recovery	% Purity
Leached PV ribbon	0.2	24	96.11	99.931
	0.3	24	96.03	99.917
Calcined	0.3	20	94.01	98.580

TABLE III
COMPOSITION OF COPPER (METAL IMPURITY)

Condition	ICP – OES (% element)								
	Ag	Pb	Sn	Fe	Zn	Mn	As	Sb	Ni
Leached (0.2V)	0.000	0.000	0.011	0.045	-	-	0.000	-	0.013
Leached (0.3V)	0.015	0.000	0.010	0.053	-	-	0.000	-	0.014
Calcined (0.3V)	0.000	0.000	0.200	0.050	-	-	0.017	-	0.000
C10100	0.0025	0.0005	0.0002	0.0010	0.0001	0.0005	0.0005	0.0004	0.001

Purity of Cu deposited at the cathode analyzed by ICP - OES is summarized in Table 3. Comparison has been made between the Cu cathodes after electrorefining using the calcined PV ribbons with and without acid leaching. When using cast calcined PV ribbon without leaching as the anode, elements such as Sn and As were found in greater amounts than the composition limit when compared with C10100 grade, yielding lower purity of 98.580%. This indicated that it is necessary to get rid of Sn - Pb oxide layer formed during calcination of the PV sheet via acid leaching prior to electrorefining. In the case of leached PV ribbon, electrorefining at 0.2 V potential gave the maximum copper purity of 99.931% whereas higher potential at 0.3 V led to deposition of Ag at the cathode, giving the purity of 99.917%. XRD and EDS analyses of Cu cathode recovered after electrorefining and anode slime are illustrated in Fig. 9. Only Cu peaks were detected for the obtained Cu cathode. Anode slime contained mainly Ag and Ag - Sn according to XRD results and consisted of around 89 - 95% of Ag analyzed by EDS. This Ag anode slime could then be subjected to further refining to achieve Ag of higher purity.

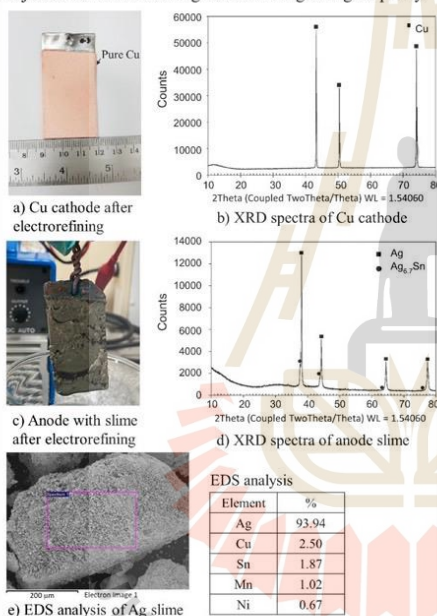


Fig. 9 Cu cathode recovered after electrorefining and anode slime with XRD and EDS analyses.

C. Recovery of Pure Silver from Silicon Wafer Containing Silver Finger

1. Leaching of Ag from Si wafer containing Ag finger

Concentrations of Ag along with other metals in the leached solution are listed in Table 3. First, comparison of leaching via mechanical stirring and ultrasonic vibration was discussed

when using 2 M HNO₃. Generally, ultrasonic vibration provided superior leaching efficiency to that of mechanical stirring. Greater amount of Ag at 89.23 g/L dissolved in the leached solution using ultrasonic vibration was evident in comparison to a value of 0.720 g/L attained from stir - leaching. Furthermore, ultrasonic vibration leaching showed Ag leaching efficiency dependence on acid concentration. HNO₃ concentration at 4 M gave the greatest amount of Ag in the leached solution at 110.73 g/L, and where Cu, Si and Pb were detected in much lesser amounts in the range of 1.56 - 4.84 g/L. It is also noted that Cu and Pb were leached out possibly from the remaining PV - ribbon still attached on the Si cell. Amount of Al is quite prevalent in this case as it was used as the back surface shield according to the PV cell architecture previously shown in Fig. 2.

TABLE IV
METAL CONCENTRATION IN NITRIC ACID LEACHED SOLUTION

Leaching technique	HNO ₃ concentration	Metal concentration (g/L) by ICP - OES				
		Ag	Al	Cu	Si	Pb
Stirring	2 M	0.720	38.86	1.52	1.62	3.22
	2 M	89.23	640.58	3.18	3.65	4.18
Ultrasonic vibration	3 M	96.28	699.82	3.61	4.84	4.34
	4 M	110.73	722.92	2.80	4.59	4.64

SEM investigation on the leached Si wafer surfaces also confirmed the leaching efficiency dependence on acid concentration mentioned previously, as illustrated in Fig. 10a to Fig. 10d. Lesser Ag left on the Si wafer was observed when using higher acid concentration. By using 2 M HNO₃, traces of unleached Ag finger were evident, while one using 4 M HNO₃ gave much less Ag left on the Si wafer surface and with very small Ag traces observed at high magnification. It is therefore appropriate to select the acid concentration at 4 M at this leaching step for further Ag recovery through precipitation and reduction.

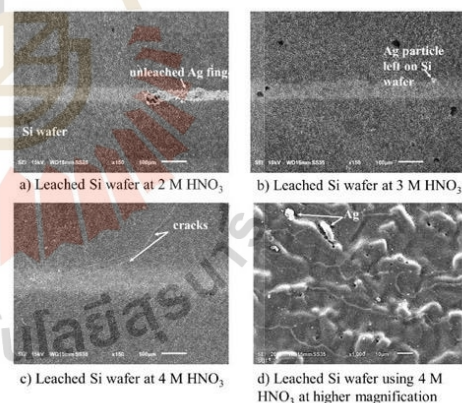
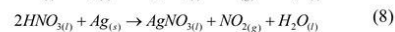
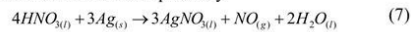


Fig. 10 Leached Si wafer using 2 - 4 M HNO₃ under SEM.

Related reactions are expressed in (7) and (8) for low and high acid concentrations respectively.

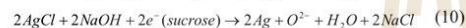


2. Precipitation and Reduction of AgCl

After ultrasonic leaching, the leached solution containing silver nitrate (AgNO_3) was then subjected to precipitation using NaCl to produce AgCl appearing as opaque white precipitate, as shown in Fig. 11a to Fig. 11b while the solution remained as sodium nitrate (NaNO_3). The related reaction is expressed in (9).



Fig. 11 Ag recovery; a) ultrasonic leaching, b) precipitation of AgCl and c) Ag metal.



NaOH together with sucrose ($\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$) were used [21] in the later step to reduce AgCl to Ag powder. The reduction reaction is given in (10). Then the obtained NaCl can be reused in the previous step of precipitation. Further melting of Ag powder provided Ag metal of high purity. Composition of the recovered Ag by EDS analysis showed 100% purity.

IV. DISCUSSION

The recycling routes to recover Cu and Ag from PV ribbon and Si wafer containing Ag respectively can be summarized as follows and are illustrated in Fig.12. In the first step, the process starts from PV panel dismantling to give aluminum frame and junction box for the recycling market. The PV sheet is then cut before calcination at 500°C. Glass cullet can be separated and reused in small addition in the float glass industry while ash and volatile are collected and neutralized. Then in the later step of recovery, first in the case of copper recovery from PV ribbon (left hand side route), the calcined PV ribbon was leached using 4 M HCl with H_2O_2 and SnCl_2 prior to being filtered and cleaned to make anode material for electrorefining purification in the next step. The solution is then through 2-step precipitation; first, cooling to 5°C to obtain PbCl_2 and CuCl , then followed by NaOH addition to precipitate out $\text{Sn}(\text{OH})_2$ that requires heating > 105°C to give SnO_2 . The impure Cu is then set as the anode in electrorefining cell and stainless steel is used as the cathode in CuSO_4 electrolyte. The potential at 0.2 V was set for 24 hours to finally achieve Cu of 99.92% purity.

For Ag recovery (right hand side route) the Si wafer containing Ag finger is leached in 4 M HNO_3 for 2 hours in the ultrasonic bath. The leached solution is subjected to precipitation using NaCl to give AgCl, which is then reduced using sucrose and NaOH to finally obtain Ag powder. Via melting, the high purity of Ag metal is obtained. The leached

Si wafer can be leached with NaOH to remove the remaining element and can be further reused.

Preliminary feasibility study for local investment on pure copper and silver recovery from EOL PV panel of 1,200 tons per year, will arrive at the breakeven point in 2 years with the internal rate of return or IRR of 100.37. By year 2060, local accumulated PV panel waste predicted due to AEDP2015 will be over 700,000 tons [22], [23]. Therefore, it is feasible via the integrated recycling technique employed to recover valuable copper and silver of high purity. The process can be sustained by using accumulated domestic waste within the country and also from neighboring countries. Collection centers should be decided where logistics cost is minimized. Furthermore, panel dismantling can be handled manually by local skilled labors along with automated machines. Metal and material concentration in the waste can be increased and in turn raises the efficiency and recovery of those high valuable metals and materials.

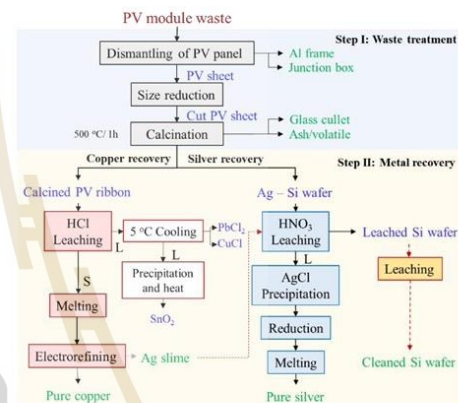


Fig. 12 Flow chart of EOL PV panels recycling to obtain Cu and Ag from PV ribbon and Ag finger

V. CONCLUSION

According to the hybrid pyro-hydrometallurgical process, recovery of pure copper and silver can be achieved via the first step of waste preparation through dismantling and calcination of the PV sheet. In the second step, leaching of the PV ribbon by using 2 M HCl with H_2O_2 and SnCl_2 was found effective to recover pure copper of 99.93% via electrorefining. Pure silver was recovered from silicon wafer containing silver finger by HNO_3 leaching followed by AgCl precipitation and reduction to obtain Ag powder, and finally by melting.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to thank Suranaree University of Technology for great facilities and services. Thanks are also due to the Department of Industrials and Mines (DPIM), Ministry of Industry, Thailand for supportive funding.

REFERENCES

- [1] Renewables 2020 Global Status Report, (Paris: REN21 Secretariat). ISBN 978-3-948393-00-7.
- [2] Directive 2012/19/Eu of The European Parliament and of the Council of 4 July 2012 on waste electrical and electronic equipment (WEEE) (recast).
- [3] V. Fthenakis, "Management / Recycling –US Status" Columbia University and Brookhaven National Laboratory PV Waste, IEA-PVPS /IRENA PV End-of-Life Management Workshop EUPVSEC, Munich, June 22 2016.
- [4] A. Sharma, S. Pandey, M. Kolhe, "Global review of policies & guidelines for recycling of solar PV modules", *International Journal of Smart Grid and Clean Energy*, vol. 8, no. 5, pp. 597-610, Sep. 2019.
- [5] K. Komoto, PV Recycling in Japan, IEA PVPS Task12: Industry Workshop, 29 Nov. 2018.
- [6] P. Manomaivibool, S. Vassanadumrongdee, "A hybrid law model for the management of waste electrical and electronic equipment: a case of the new draft law in Thailand", *Applied Environmental Research*, vol. 38, no. 1, 2016, pp. 1-10.
- [7] Performance on Alternative Energy Policy: October 2019 - September 2020 Report, Department of Alternative Energy Development and Efficiency, Ministry of Energy, Thailand.
- [8] Alternative Energy Development Plan: AEDP2015, Department of Alternative Energy Development and Efficiency, Ministry of Energy, Thailand.
- [9] Thailand PV status report 2016-2017, Department of Alternative Energy Development and Efficiency, Ministry of Energy, Thailand.
- [10] J. R. Bohland, Oregon; I. I. Anisimov *Recycling Silicon Photovoltaic Modules*, 6063995, United States Patent, 2000.
- [11] G. Moon, K. Yoo, "Separation of Cu, Sn, Pb from photovoltaic ribbon by hydrochloric acid leaching with stannic ion followed by solvent extraction", *Hydrometallurgy*, vol. 171, 2017, pp. 123-127.
- [12] W.-S. Chen, Y.-J. Chen and K.-C. Yueh, "Separation of valuable metal from waste photovoltaic ribbon through extraction and precipitation", *Journal of Korean Institute of Resources Recycling*, vol. 29, no. 2, 2020, pp. 69-77.
- [13] S. Kim, J.-chun Lee, K.-sek Lee, K. Yoo, R. D. Alorro, "Separation of tin, silver and copper from waste Pb-free solder using hydrochloric acid leaching with hydrogen peroxide", *Materials Transactions*, vol. 55, no. 12, 2014, pp. 1885-1889.
- [14] S.-hun Lee, K. Yoo, M. K. Jha, J.-chun Lee, "Separation of Sn from waste Pb-free Sn-Ag-Cu solder in hydrochloric acid solution with ferric chloride", *Hydrometallurgy*, vol. 157, 2015, pp. 184-187.
- [15] Y. K. Yi, H. S. Kim, T. Tran, S. K. Hong, M. J. Kim, "Recovering valuable metals from recycled photovoltaic modules", *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 64, no. 7, 2014, pp. 797-807.
- [16] G. Rimaszeki, T. Kulesar, T. Kekesi, "Application of HCl solutions for recovering the high purity metal from tin scrap by electrorefining", *Hydrometallurgy*, vol. 125-126, 2012, pp. 55-63.
- [17] M. Stelter, H. Bombach, "Process optimization in copper electrorefining", *Advanced Engineering Materials*, 2004, vol. 6, no. 7, pp. 558 - 562.
- [18] R. Marković, B. Friedrich, J. Stajić-Trošić, B. Jordović, B. Jugović, M. Gvozdenović, J. Stevanović, "Behaviour of non-standard composition copper bearing anodes from the copper refining process", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 182, 2010, pp. 55-63.
- [19] L.L.Martinez, M. Segarra, M. Fernández, F. Espiell, "Kinetics of the dissolution of pure silver and silver-gold alloys in nitric acid solution", *Metallurgical Transaction B*, Vol. 24, 1993, p. 827 - 837.
- [20] N. Wongnaree, W. Kritsarikun, N. Ma-ud, C.Kansomket, T. Patcharawit, and S. Khumkoa, "Recovery of Silver from Solar Panel Waste: An Experimental Study", *Materials Science Forum*, vol. 1009, 2020, pp. 137-142.
- [21] M.B. Mooiman, L. Simpson, "Refining of gold- and silver bearing doré, Gold processing", edited by M. D. Adams, Elsevier, 2016, p.595-615.
- [22] P. Rachdawong, et. al, *Management of expired solar PV panels*, Thailand Research Fund Report, 2016, pp.105.
- [23] S. Khumkoa, *Recycling Technology Implementation Boost-up Project for Sustainably Renewable Resources towards the Development of an Eco-Industrial Town in ECC (Rayong, Chonburi and Prachinburi) Full Report*, 2019, p.504.

Recycling of Sintered NdFeB Magnet Waste via Oxidative Roasting and Selective Leaching

W. Kritsarikan, T. Patcharawit, T. Yingnakorn, S. Khumkoa

Abstract—Neodymium-iron-boron (NdFeB) magnets classified as high-power magnets are widely used in various applications such as automotive, electrical and medical devices. Because significant amounts of rare earth metals will be subjected to shortages in the future, therefore domestic NdFeB magnet waste recycling should therefore be developed in order to reduce social and environmental impacts towards a circular economy. Each type of wastes has different characteristics and compositions. As a result, these directly affect recycling efficiency as well as types and purity of the recyclable products. This research, therefore, focused on the recycling of manufacturing NdFeB magnet waste obtained from the sintering stage of magnet production and the waste contained 23.6% Nd, 60.3% Fe and 0.261% B in order to recover high purity neodymium oxide (Nd_2O_3) using hybrid metallurgical process via oxidative roasting and selective leaching techniques. The sintered NdFeB waste was first ground to under 70 mesh prior to oxidative roasting at 550–800 °C to enable selective leaching of neodymium in the subsequent leaching step using H_2SO_4 at 2.5 M over 24 h. The leachate was then subjected to drying and roasting at 700–800 °C prior to precipitation by oxalic acid and calcination to obtain Nd_2O_3 as the recycling product. According to XRD analyses, it was found that increasing oxidative roasting temperature led to an increasing amount of hematite (Fe_2O_3) as the main composition with a smaller amount of magnetite (Fe_3O_4) found. Peaks of Nd_2O_3 were also observed in a lesser amount. Furthermore, neodymium iron oxide ($NdFeO_3$) was present and its XRD peaks were pronounced at higher oxidative roasting temperatures. When proceeded to acid leaching and drying, iron sulfate and neodymium sulfate were mainly obtained. After the roasting step prior to water leaching, iron sulfate was converted to form Fe_2O_3 as the main compound, while neodymium sulfate remained in the ingredient. However, a small amount of Fe_2O_3 was still detected by XRD. The higher roasting temperature at 800 °C resulted in a greater Fe_2O_3 to $Nd_2(SO_4)_3$ ratio, indicating a more effective roasting temperature. Iron oxides were subsequently water leached and filtered out while the solution contained mainly neodymium sulfate. Therefore, low oxidative roasting temperature not exceeding 600 °C followed by acid leaching and roasting at 800 °C gave the optimum condition for further steps of precipitation and calcination to finally achieve Nd_2O_3 .

Keywords—NdFeB magnet waste, oxidative roasting, recycling, selective leaching.

1. INTRODUCTION

RARE earth elements are currently on increasing demands and also being predicted to be scarce in the future. Specifically, rare earth element magnets are responsible for 21% of all rare element use in terms of volume [1]. Further, among four types of permanent magnets; ferrite, NdFeB,

Alnico and SmCo magnets, NdFeB magnet is commercially used in automotive, electronics, and medical industries, accounting for 13.5% of the magnet production based on weight [2]. Its hard magnetic field offers one of the most efficient permanent magnet types. The typical composition is of around 29-32% Nd, 64.2-68.5% Fe and 1-1.2% B [3]. Because the magnets contain rare earth elements such as neodymium and also praseodymium which are expensive and unexpendable, disposal of such magnet wastes is uneconomical and environmentally harmful. Recycling of NdFeB magnet wastes is therefore in necessity towards circular economy.

There are two types of NdFeB magnet wastes; i) one generated from manufacturing process such as in magnet powder manufacturing, after sintering process, in assembly line, etc., and ii) one obtained after uses or end of life (EOL) products. In manufacturing process particularly in the sintering step, 30% of sintered NdFeB magnets turn into wastes in the powder and solid forms [2]. This might be due to contamination such as high carbon content, undesirable shapes and sizes, fractured or cracked parts, etc. Reusing these sintered wastes back in the process might cause contamination that reduce the magnetic strength and so on. This research therefore focused on recycling of this sintered NdFeB manufacturing waste via pyrohydro metallurgical process in order to recover neodymium in the form of oxide.

Recycling of neodymium stemmed from the extraction of rare earth (Nd) from Bayan Obo, China based on a mixed bastnaesite and monazite raw ores [3]. The process can be simplified as crushing & grinding, magnetic separation, sulfatizing roasting, prior to hydrometallurgy process consisting solvent extraction and precipitation, along with calcination to obtain Nd_2O_3 . The oxide will then be subjected to electrolysis to finally achieve neodymium metal for reuse or resale back in the market. Önal et al. [4] investigated recycling of NdFeB magnet waste using sulfation using 14.5 M H_2SO_4 , selective roasting at 750 °C and water leaching, leachate of about 98% REM (Nd, Dy, Pr, Gd, Tb and Eu) purity while Fe remained as marketable Fe_2O_3 . Rabatho et al. [5] recovered Nd and Dy from manufacturing rare earth magnet waste sludge by hydrometallurgy process using 1 M HNO_3 plus H_2O_2 as an oxidant, followed by Fe precipitation using NaOH at pH 3 to get rid of iron prior to precipitation by oxalic acid and calcination at 800 °C to obtain Nd_2O_3 of 68% purity, with 69.7% recovery of Nd and 51% recovery of Dy. Investigation

W. Kritsarikan is with the School of Metallurgical Engineering, Suranaree University of Technology, 111 University Avenue, Saranree Subdistrict, Muang, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand (phone: +66-4422-4483; fax: +66-4422-4482; e-mail: m6200527@g.sut.ac.th).

on calcination of neodymium oxalate using TGA-DSC under argon by [6] also confirmed the calcination temperature to obtain Nd₂O₃ is up to 850 °C. The oxidative roasting – selective leaching was also studied by [7] and [8]. The magnet waste made into the powder form is first oxidative roasting to convert iron into iron oxides. This will later aid the selective leaching of neodymium in before going through further step of precipitation and calcination. The oxidative roasting temperature was found effective in the range of 700-800 °C [8] prior to leaching using HCl, while [9] showed that at oxidative temperature higher than 800°C results in NdFeO₃ which is difficult to leach. Therefore, this research applied the oxidative roasting – selective leaching using H₂SO₄, followed by roasting, water leaching, oxalic acid precipitation and calcination to recover Nd₂O₃ as the final product from the sintered NdFeB manufacturing waste with high carbon. The effects of oxidative roasting temperature and roasting temperature on Nd₂O₃ purity were studied.

II. EXPERIMENTAL

A. Materials

The sintered NdFeB waste was obtained from manufacturing process in a bulk form. Its composition analyzed by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer (ICP-OES) consisted of 59.81 wt.% Fe and 23.97 wt.% Nd as shown in Table I and its X-Ray Diffraction (XRD) pattern indicating Nd₂Fe₁₄B as the main phase, as demonstrated in Fig. 1. Carbon was also detected as contaminant.

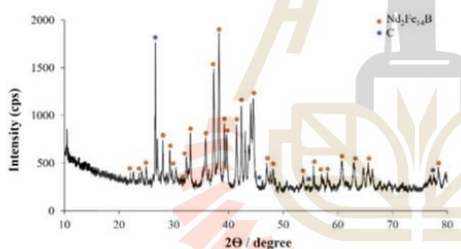


Fig. 1 XRD pattern of the sintered NdFeB waste.

TABLE I
CHEMICAL COMPOSITION OF NdFeB MAGNETS WASTE BY ICP-OES

Element	Fe	Nd	Pr	B	Dy	Other
wt.%	59.81	23.97	7.124	0.261	0.062	balance

B. Recycling Process

Oxidative roasting and selective leaching techniques were selected as the key recycling route for the obtained NdFeB waste as illustrated in Fig. 2. In the primary step of waste preparation, the bulk NdFeB magnet was crushed to under 70 mesh (212 μm) prior to oxidative roasting in a muffle furnace at 550, 600, 700 and 800 °C for 1 h. After oxidative roasting, water rinsing was carried out to remove iron oxide before leaching with 2.5 M sulfuric acid (solid/liquid ratio of 1:10 g.ml⁻¹) at room temperature for 24 h. The leached solution was

filtered and left to dry on a hot plate at 110 °C. In the secondary step, roasting was done at 700 and 800 °C for 2 h prior to water leaching to remove iron oxide. The obtained RE solution was subjected to precipitation using oxalic acid. Finally, calcination at 800, 900, 1000 and 1100 °C was carried out to obtain Nd₂O₃ as the recycling product.

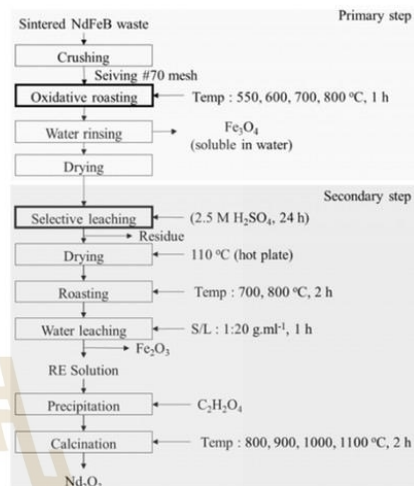


Fig. 2 NdFeB magnets waste recycling process flow chart

C. Characterization

Chemical composition of the sintered NdFeB waste was characterized by ICP-OES model optima 8000. XRD analysis was operated using model D2 Phaser to confirm the products obtained from each step.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Oxidative Roasting

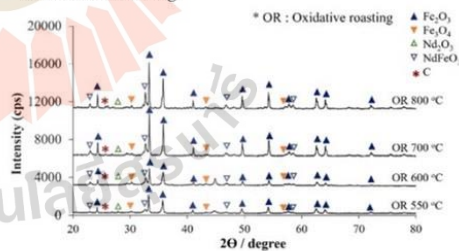


Fig. 3 XRD pattern of oxidative roasting at various temperatures.

Result on XRD after oxidative roasting at 550, 600, 700, and 800 °C is illustrated in Fig. 3. The intensity of Fe₂O₃ and Fe₃O₄ peaks increases as the temperature rises. NdFeO₃ peaks are also

Open Science Index, Materials and Metallurgical Engineering, Vol:15, No:8, 2021, publications.waset.org/10012237/pdf

enhanced by increasing temperature, but in a lesser extent. However, the presence of NdFeO_3 could result in a reduction in leaching efficiency in the later step. Nd_2O_3 peaks are also detected and with the remained carbon in relatively small amount.

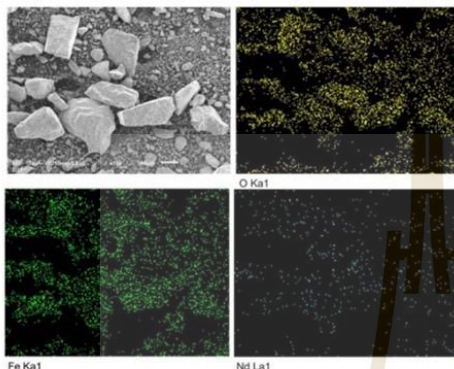


Fig. 4 EDS mapping of NdFeB after oxidative roasting at 600 °C

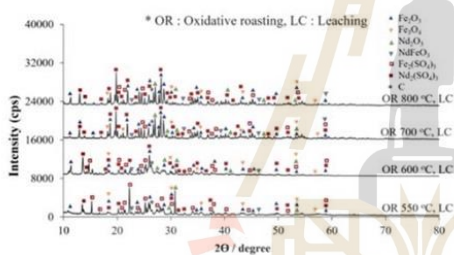


Fig. 5 XRD patterns after leaching process of oxidative roasted powder at 550-800 °C

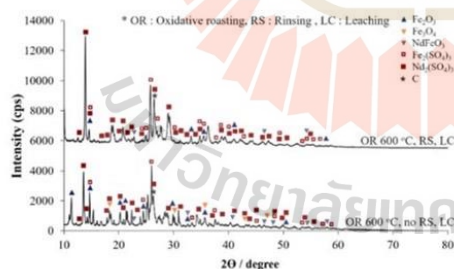


Fig. 6 XRD patterns after selective leaching showing effects of water rinsing following oxidative roasting at 600 °C

SEM and EDS analyses of NdFeB after oxidative roasting at 600 °C are shown in Fig. 4. Large and fine particles are

generally iron, neodymium, and oxygen concentrations, corresponding to the XRD results previously stated in Fig. 2.

B. Selective Leaching

The effect of oxidative roasting temperature on the leaching efficiency by using 2.5 M H_2SO_4 for 24 h is shown in XRD analysis in Fig. 5. H_2SO_4 leaching gave $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ as the main phases when oxidative roasting was carried out at 600–800 °C. Lower oxidative roasting at 550 °C however seemed to give lesser amounts of $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ while the Fe_2O_3 and Fe_3O_4 are evident. It is noted that the presence of NdFeO_3 still remained and it is known not to be readily leached by H_2SO_4 . This phase appeared more apparent when oxidative roasting was applied at high temperatures of 700 and 800 °C. Therefore, 600 °C oxidative roasting temperature is preferred. Furthermore, effect of water rinsing after oxidative roasting at 600 °C on selective leaching was also studied. Greater intensity of $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ peaks were detected when water rinsing was applied after oxidative roasting in comparison to that without water rinsing as depicted in XRD patterns in Fig. 6. Without water rinsing, there are NdFeO_3 peaks together with Fe_2O_3 and Fe_3O_4 peaks detected. If water rinsing was applied after oxidative roasting, the Fe_3O_4 could be rinsed off as it is water soluble. Therefore, no Fe_3O_4 peak was observed from XRD obtained from the leached sample when water rinsing was applied after oxidative roasting. It is then implied that the water rinsing step is important to get rid of some of the iron oxides. Minor phases such as sulfates of praseodymium and cobalt are difficult to detect at this step and also in the subsequent step of roasting.

C. Roasting and Water Leaching

Since the selected oxidative roasting was at 600 °C, the XRD results after leaching and roasting at 700 and 800 °C are depicted in Fig. 7. The roasting step aimed for converting $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ into iron oxides (Fe_2O_3 and Fe_3O_4) that will later be get rid of after proceeding to water leaching. It is seen that Fe_2O_3 and Fe_3O_4 peaks were increasingly observed when the roasting temperature raised from 700 to 800 °C. XRD patterns also confirmed the remaining $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ as the desirable phase at both roasting temperatures. It is noted that $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ still remained after roasting at 700 °C while roasting at 800 °C did not give $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. After water leaching (WL) using S/L ratio at 5 g/100 ml of DI water plus stirring for 1 h, the RE sulfates dissolved back to the solution while the residue containing iron oxides were filtered and dried. XRD patterns of dried residue showed particularly Fe_2O_3 and Fe_3O_4 phases, which means that WL can remove iron oxides after the roasting process and leave the solution containing rare earth (RE) for the next step of precipitation. Therefore, roasting at 800 °C is preferred because $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ has been converted to iron oxides and then removed by WL.

D. Precipitation

After precipitation by using 1 M oxalic acid at 20 ml/100 ml RE solution till the pH reaching ~ 0.9, white oxalate precipitate was obtained. XRD patterns confirm neodymium oxalate hydrate ($\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) and iron oxalate hydrate

(Fe(C₂O₄)₂·2H₂O) peaks as the main phases as shown in Fig. 8.

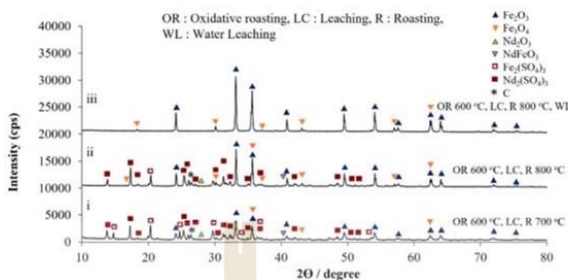


Fig. 7 XRD patterns of residues after roasting at i) 700 °C, ii) 800 °C, and iii) roasting at 800 °C plus WL

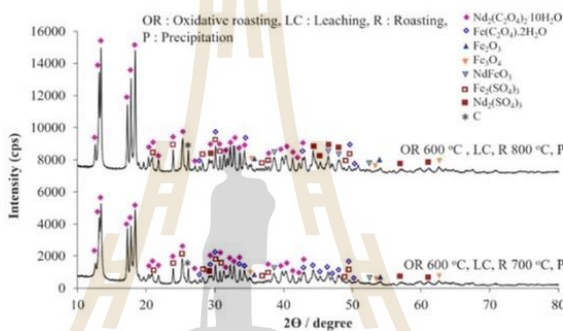


Fig. 8 XRD patterns of precipitate obtained by using oxalic acid

It is noted that there are still Nd₂(SO₄)₃ peaks found in smaller intensities. Therefore, the amount of oxalic acid added might not be adequate. Furthermore, the XRD results also indicated the effects of roasting temperature on phase evolution of the precipitates where the existence of Fe(C₂O₄)₂·2H₂O seemed to be quite lower when roasting was at 800 °C in comparison to that obtained when roasting was at 700 °C. It is worth to note that up to this point, peaks of carbon still remained in the precipitates, but have been much reduced since oxidative roasting in comparison to that of the waste originally obtained. It should be noted that praseodymium oxalate hydrate was also detected where its XRD peaks co-existed where those of neodymium oxalate hydrate are.

E. Calcination

The final step to convert neodymium oxalate to Nd₂O₃ is via calcination at 1000 °C for 2 h. The XRD results showed that Nd₂O₃ was obtained as the main phase illustrated in Fig. 9. Effect of roasting temperature prior to precipitation and calcination can also be obviously seen. Roasting at 800 °C gave the calcined product with higher intensity of Nd₂O₃ peaks in comparison to that obtained by roasting at 700 °C. Nevertheless, fairly small peaks of Nd(OH)₃ were detected, due to its

hydrophilic nature. Although Nd(OH)₃ is not the desirable phase, it can be converted to Nd₂O₃ after calcination at temperature higher than 650 °C.

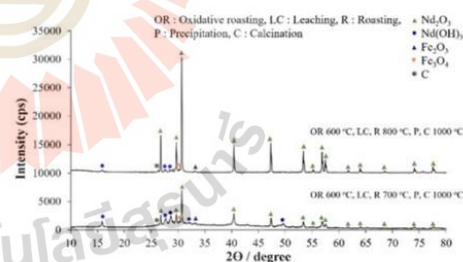


Fig. 9 XRD pattern after calcination at 1000 °C

Investigation after calcination at 1000 °C (roasting at 800 °C) under SEM showed irregular shaped Nd₂O₃ powder of approximately finer than 5 μm, as demonstrated in Fig. 10 (a). EDS analysis revealed Nd, Pr and O elements to be 61.65%, 16.96% and 21.39% respectively, as listed in Fig. 10 (b). When

Open Science Index, Materials and Metallurgical Engineering Vol:15, No:8, 2021 publications.waset.org/10012237/pdf

roasting was at 700 °C, as shown in Figs. 10 (c) and (d), Fe element was observed in very small content of 0.43 wt.%, that is consistent with XRD result shown in Fig. 9 where iron oxides

still remained. Therefore, this is to confirm that calcination at 1000 °C following roasting at 800 °C is preferable.

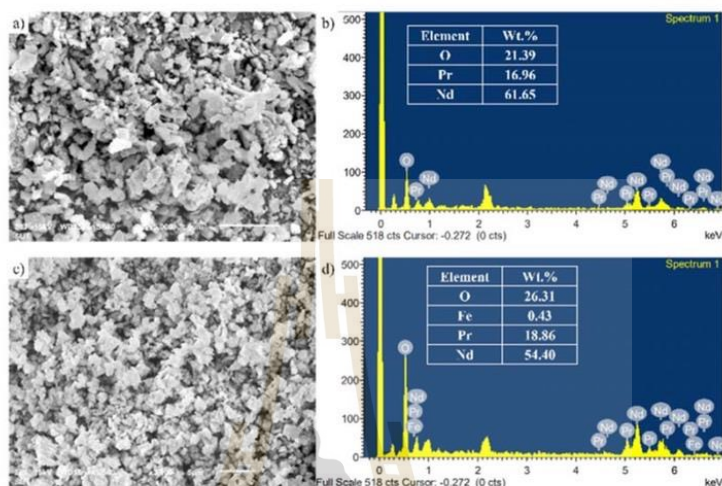


Fig. 10 SEM - EDS results after calcination at 1000 °C with prior step of roasting at a) and b) 800 °C, c) and d) roasting at 700 °C

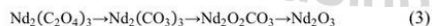
According to the NdFeB magnet recycling route investigated starting from 550-800 °C oxidative roasting, followed by H₂SO₄ selective leaching, 700-800 °C roasting, then water leaching, precipitation and 1000 °C calcination, the related reactions can be further discussed at this point. After oxidative roasting when iron was converted to iron oxides then the following step of selective leaching involves related reactions as shown in (1):



Iron sulfate in the form of Fe₂(SO₄)₃ was also obtained at this step and was transformed into iron oxides in the form of Fe₂O₃ and Fe₃O₄ and be rid of in the WL process. Then oxalic acid precipitation turned neodymium sulfate into neodymium oxalate hydrate as shown in (2):



Finally, in the calcination step this neodymium oxalate hydrate has gone through dehydration and oxidation at higher temperature to achieve Nd₂O₃ [6] in (3):



The products obtained through various reactions such as neodymium sulfate, oxalate and oxide are noted to be rather hydrophilic, then the storage is quite critical. The carbon previously present as contaminant has been much reduced. The obtained Nd₂O₃ was analyzed to have around 61.65% Nd,

16.96% Pr and 21.39% O.

IV. CONCLUSION

In summary, the sintered NdFeB waste can be recycled through oxidative roasting – selective leaching hybrid metallurgical process as follows:

- 1) The preferred recycling route was via 600 °C/1 h oxidative roasting of under 70 mesh crushed sintered magnet wastes, followed by 2.5 M H₂SO₄ leaching over 24 h, 800 °C/2 h roasting prior to precipitation by 1 M oxalic acid and 1000 °C/2 h calcination to finally obtain Nd₂O₃ as the recycling product.
- 2) Oxidative roasting at 600 °C was effective to convert iron to iron oxides prior to selective leaching of neodymium.
- 3) Roasting at 800 °C was more effective than roasting at 700 °C in that iron sulfate is completely converted to iron oxides to be separated out in the WL step. This also led to better results in the later steps of precipitation and calcination at 1000 °C where Nd₂O₃ of higher purity was obtained.

ACKNOWLEDGMENT

Authors would like to thank, Suranaree University of Technology, the Department of Primary Industries and Mines (DPIM) and Magnequench (Korat) Co., Ltd. for great supports.

REFERENCES

- [1] J. H. Rademaker, et al., "Recycling as a Strategy against Rare Earth

- Element Criticality: A Systemic Evaluation of the Potential Yield of NdFeB Magnet Recycling," *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47, 10129–10136.
- [2] W. Benecki, "2016 Global Permanent Magnet Production in Magnetics 2017 the international forum on magnetic applications, technologies & materials January 18-19 Orlando, FL, USA."
- [3] A. Schreiber, et al., "Comparative Life Cycle Assessment of Neodymium Oxide Electrolysis in Molten Salt," *Advanced Engineering Materials*, 2020(6).
- [4] M.A. Önal, et al., "Recycling of NdFeB Magnets Using Sulfation, Selective Roasting, and Water Leaching 2015," Springer Science + Business Media: Germany. p. 199.
- [5] J.P. Rabatho, et al., "Recovery of Nd and Dy from rare earth magnetic waste sludge by hydrometallurgical process." *The Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2013, 15(2): p. 171-178.
- [6] L. D. Almeida, et al., "Insights into the Thermal Decomposition of Lanthanide (III) and Actinide (III) Oxalates – from Neodymium and Cerium to Plutonium," *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012, 4986–4999.
- [7] T.V. Hoogerstraete, et al., "From NdFeB magnets towards the rare-earth oxides: a recycling process consuming only oxalic acid. 2014," RSC Publishing: Great Britain. p. 64099.
- [8] F. Liu, et al., "Comparison of Different Leaching Media and Their Effect on REEs Recovery from Spent Nd-Fe-B Magnets," *JOM*, 2020, 72(2): p. 806-815.
- [9] Xin, W., et al., "Phase evolution and oxidation characteristics of the Nd-Fe-B and Ce-Fe-B magnet scrap powder during the roasting process," *High Temperature Materials and Processes*, 2020, 39(1): p. 477-488.

Open Science Index, Materials and Metallurgical Engineering, Vol:15, No:8, 2021, publications.waset.org/10012237/pdf



Recovery of Silver from Solar Panel Waste: An Experimental Study

Natcha Wongnaree^{1,a}, Woranittha Kritsarikun^{1,b}, Natthicha Ma-ud^{1,c},
 Chatisa Kansomket^{1,d}, Tapany Patcharawit^{1,e} and Sakhob Khumkoa^{1,f}

¹School of Metallurgical Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology,
 Nakhon Ratchasima, Thailand

^anan_of_yuya@hotmail.com, ^bworanittha1997@gmail.com, ^cnatthicha.12@gmail.com,
^dk.chatisa@gmail.com, ^etapany@sut.ac.th, ^fsakhob@sut.ac.th

Keywords: Solar panel waste, Recycling, Hydrometallurgy, Silver metal

Abstract. The aim of this study was to develop a recycling process to recover silver metal from solar panel waste. Experimental procedure consisted of mechanical/physical separation, leaching of silver from silicon wafer and precipitation to retrieve silver chloride (AgCl) precipitate. The precipitated AgCl was reduced to silver precipitate form which was subsequently heated up to produce silver metal. The leaching process was first conducted by using 4 M of nitric acid for 24 hrs. The silver-containing leached solution would then be added by sodium chloride solution to precipitate AgCl. The precipitate was filtrated out from the solution and was rinsed with water ready for further step. The rinsed precipitate was dissolved in water, then sucrose and sodium hydroxide were added to achieve precipitated silver. Finally, the precipitated silver was burned with acetylene gas to finally obtain silver metal. Base on the experiment the purity of silver metal of 99.98% can be achieved and by considering recycling of solar panel of 1,000 kg the recycling product of pure silver of 0.23 kg could be acquired.

Introduction

Electricity generation by solar cells is recognizably acceptable as clean renewable energy with no emission in services. Currently, there are three main types of solar cells available, crystalline silicon, thin film and new concept solar cells. Generally, a useful lifespan of solar cells/panels is up to 25 years. After service, when it fails to function efficiently, the end-of-life solar panel then becomes undesirable waste, and could be quite problematic if there is no appropriate waste management integration as shows in Fig. 1 will however result is an example of End-of-life solar panels become undesirable waste and can be quite problematic if there is no appropriate integrated management. Suitable recycling technology and management is however required not only to suppress burden cost on disposal and environmental issues, but also to give value added to the recycled products. Recycling of end-of-life solar cells can be conceptually divided into two distinct ways; i) recycling for reuse in the solar manufacturing process and ii) recycling for other purpose. The first concept aims for retrieving crystalline silicon to be reuse in the manufacturing process. This comprises long recycling steps such as 1) mechanical/physical separatio, i.e. crushing, magnetic separatio, floatation, 2) hydrometallurgy process including acid leaching and solvent extraction, 3) pyrometallurgy process including roasting, smelting, melting and slag forming, and 4) disposal [1-4]. In Thailand, 85% of solar panels are crystalline silicon typed and will account for cumulative amount of waste in great number. It is therefore worthy to aim for recycling of end-of-life crystalline silicon solar panels.

Recycling of end-of-life solar panel as shows in Fig. 2 starts with panel dismantling by mechanical/physical means, giving aluminium frame, bus bar and junction box as well as silicon wafer with plastic coating on the back end with glass laminate on the top. Aluminium frame and bus bar can be directly recycled/sold to the market, leaving the cells to be rid of glass cullet, which can again be directly recycled/sold. However, Plastic backsheet and EVA have to be rid of from the ripped cells in order to readily extract silver for recovery [5-6]. Experimentation on silver extraction from such solar cells involves mainly chemical precipitation. Research on extracton of silver from solar panel has been published [7-13], however, the purity of acquired silver has not been reported.

The objective of this research is to develop the recycling process and study its feasibility to extract silver from end-of-life solar panels.

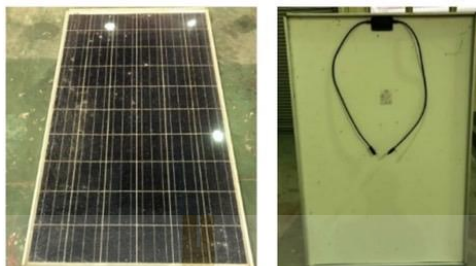


Fig. 1. Example of end-of-life of c-Si solar panel (front and back cover).

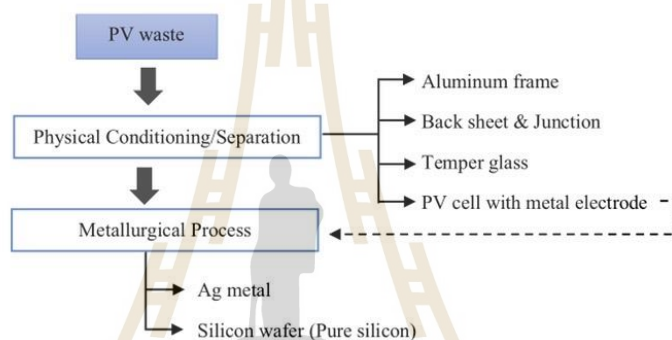


Fig. 2. Recycling process of solar panel.

Experimental

Experimental procedure consisted of mechanical/physical separation of the solar panel and metallurgical extraction of silver from solar cells. The later process consisted of leaching out of Ag from silicon wafer, precipitation of AgCl, reduction of AgCl and finally produce silver metal. The experiment flow chart is shown in Fig. 3. The solar panel waste used as raw material in this study was a c-Si type and was supported by a solar farm located nearby Suranaree University of Technology in Thailand.

The experiment started with the separation of aluminum frame, wire and glass from the solar cells, leaving the cells attached to EVA at one ends and plastic back-sheet at the other end. Then, EVA from the cells was separated by submerging in acetone. After EVA is removed, the cell was cut into the size of $1 \times 1 \text{ cm}^2$. The sample was further leached with solid-leachate ratio of 200 g/L by 2-4 M of nitric acid at room temperature for 24 hrs. Stirring of leaching is required in order to accelerate the leaching reaction. The silver containing leached solution was then be subjected to further extraction.

The extraction of silver was performed by adding sodium chloride solution (300 g of NaCl in 1 L of water) to precipitate silver chloride (AgCl) seen as white precipitate. The ratio of silver leached solution to sodium chloride solution was 1:1. Then the mixing solution was filtrated and the precipitate was rinsed well with water. The rinsed precipitate of AgCl was then dissolved in water, then sucrose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) and sodium hydroxide were subsequently added to finally achieve silver as dark precipitate. In this experiment the weight ratio of sucrose to AgCl precipitate was 2:1 and the weight ratio of NaOH to AgCl precipitate was 2.5:1. The solution containing dark precipitate was then filtrated to separate out the silver precipitate, which is then subjected to cleansing and drying.

The dried silver precipitate or silver powder was then burned with acetylene gas to finally obtain silver metal.

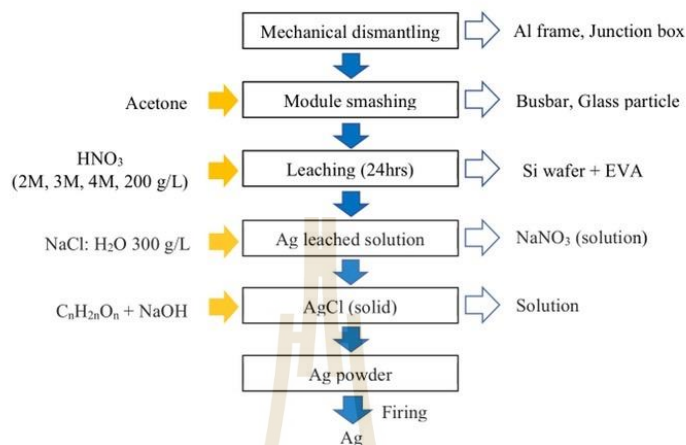


Fig. 3. Recovery process of silver from PV waste.

Results and discussion

Mechanical Dismantling. Recycling product of this experiment is shown in Fig.4. It was found based on this study that the main component of solar panel is glass weighing 16.2 kg of 21.4 kg of the whole panel and other product of mechanical separation is shown in Table 1.

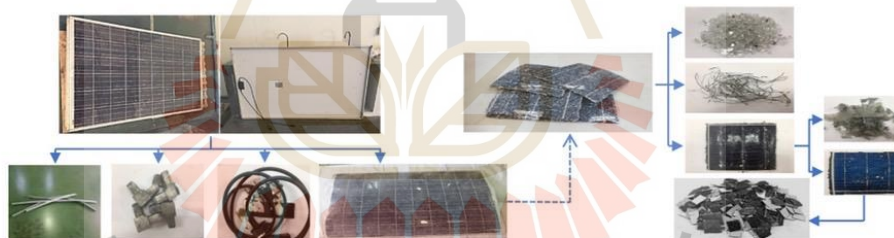


Fig. 4. Recycling product in this study.

Table 1. Component of the solar panel.

Component	Weight (kg)
Glass	16.22
Aluminum frame	2.00
PV adhere back sheet	1.90
Cable	0.20
EVA	0.67
Bus bar	0.21
Aluminum joint	0.20
Total	21.40

Leaching of Silver. The chemical leaching of silver with nitric acid can be represented by chemical reaction as shown in eq. (1). For leaching process, silver from solar cell will be dissolved into the leached solution in the form of AgHNO_3 . The leaching accompanying with stirring was performed at room temperature for 24 hrs. The effect of acid concentration of 2 M, 3 M and 4 M on extraction of silver was investigated. It was found as shown in Table 2 that leaching with 4 M of nitric acid gave the better results than using 2 M and 3 M. Based on this study nitric acid of 4 M was proposed for leaching process.



Table 2. Effect of leaching concentration on extraction of silver from solar cell.

Concentratio of HNO_3	Silver in solution (ppm)
2 M	12,348
3 M	134,176
4 M	208,040

Precipitation of AgCl. Extraction of silver from solution can be carried out by adding sodium chloride solution to obtain AgCl precipitate. The chemical reaction of AgCl precipitation can be represented in chemical reaction (2). From the reaction, the white AgCl precipitate is obtained. The NaCl solution was prepared by dissolving 300 g of NaCl in 1 L of water. In order to precipitate AgCl from AgNO_3 leached solution, the ratio of NaCl to AgNO_3 of 1:1 was used.



The precipitated AgCl was analyzed by using XRD technique. The analytical result is shown in Fig.5. It was found based on this experiment procedure that the precipitate composed of nearly 100% of AgCl.

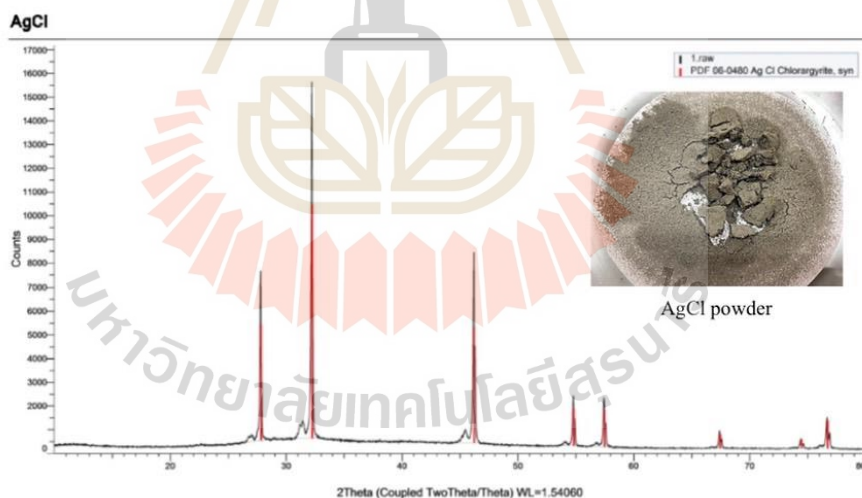
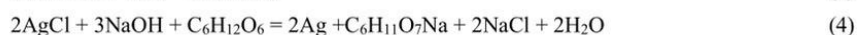


Fig. 5. XRD spectrum of AgCl powder.

Reduction of AgCl. The precipitated AgCl was rinsed with water and then dissolved in water. After dissolving in water, sucrose and NaOH was subsequently added to achieve silver powder. The chemical reactions of reduction of silver are shown in equation (3) and (4).



From reaction (4) the dark precipitate of silver will be achieved and contained in the solution. The dark silver was separated from solution by filtration and then was cleaned and dried. The silver powder was then burned with acetylene gas to finally obtain silver metal. The silver metal was analyzed by using XRD technique and the analytical results is shown in Fig. 6. It was indicated that the metal consisted mainly of silver. Moreover, it was confirmed by XRF analysis that the purity of silver was 99.98%. By considering recycling of one solar panel according to laboratory experimentation, silver weighing 4.9 g is obtained together with silicon wafer weighing 19.27 g.

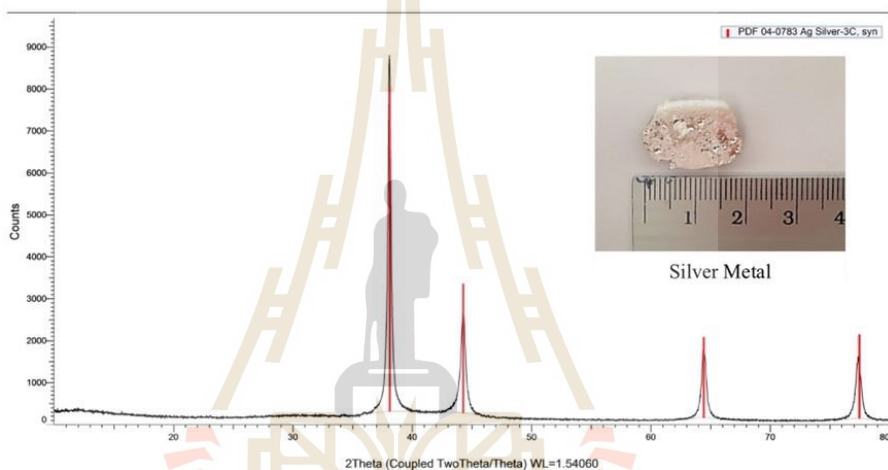


Fig. 6. XRD spectra of Ag powder.

By considering recycling of end-of-life solar panels of 1,000 kg, aluminum frame weighing 102.8 kg, copper wire of 9.35 kg, glass cullet of 757.8 kg as well as EVA 31.2 kg and bus bar of 9.77 kg will be obtained. The tedlar of 79.12 kg and silicon of 10.11 kg are also achievable. The desirable recycling product of pure silver metal weighing 0.230 kg is acquired.

Conclusions

The experiment of recycling of solar panel consisted of mechanical/physical separation, leaching of silver from silicon wafer, precipitation of AgCl and reduction of silver. It was found that leaching with 4 M of nitric acid gave the better results than using 2 M and 3 M. The precipitation of AgCl from the solution can be done by using NaCl. The reduction of AgCl to silver powder can be achieved by using sucrose and NaOH. Finally, the silver powder is burned to obtain silver metal with purity of 99.98%. By considering recycling of end-of-life solar panels of 1,000 kg, the silver metal of 0.23 kg can be acquired.

Acknowledgement

The authors would like to acknowledge the Department of Primary Industries and Mine (DPIM) Thailand and Innovative Processing and Recycling of Metal Reacher Center (IPRMRC) Suranaree University of Technology for support of this study under the recycling technology implementation boost-up project for sustainably renewable resources towards the development of an eco-industrial town.

References

- [1] F. Ardenete, C.E.L. Latunssa and G.A. Blengini: Resource efficiency of critical and precious metals from waste silicon PV panel recycling. *Waste Management*, 91 (2019), pp.156-167.
- [2] R. Deng, N.L. Chang, Z. Ouyang and C.M. Chong: A techno-economic review of silicon photovoltaic module recycling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 109 (2019), pp. 532-550.
- [3] M.F. Azeumo, C. Germana, N.M. Ippolito, M. Franco, P. Luigi and S. Settimio: Photovoltaic module recycling, a physical and a chemical recovery process. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 193 (2019), pp. 314-319
- [4] M. Chakankar, C.H. Su and H. Hocheng: Leaching of metals from end-of-life solar cells. *Environmental Science and Pollution Research*, 26 (2019), pp.29524-29531.
- [5] S. Kang, S. Yoo, J. Lee, B. Boo and H. Ryu: Experimental investigations for recycling of silicon and glass from waste photovoltaic modules. *Renewable Energy*, 47(11) (2012), pp. 152–159.
- [6] Y.K. Yi, H.S. Kim, T. Tran, S.K. Hong and M.J. Kim: Recovering valuable metals from recycled photovoltaic modules. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 64(7) (2014), pp.797–807.
- [7] J. Tao and S. Yu: Review on feasible recycling pathways and technologies of solar photovoltaic modules. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 141 (2015), pp. 108-124.
- [8] P. Dias, S. Javimczik, M. Benevit, H. Veit and A.M. Bernardes: Recycling WEEE: Extraction and concentratio of silver from waste crystalline silicon photovoltaic modules. *Waste Management*, 57 (2016), pp. 220–225.
- [9] E-H Yang, J-K Lee, J.-S. Lee, Y.-S. Ahn, G.-H Kang and C.-H Cho: Environmentally friendly recovery of Ag from end-of-life c-Si solar cell using organic acid and its electrochemical purification. *Hydrometallurgy*, 167 (2017), pp.129-133.
- [10] J. Shin, J. Park and N. Park: A method to recycle silicon wafer from end-of-life photovoltaic module and solar panels by using recycled silicon wafers. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 162 (2017), pp. 1-6.
- [11] A. Kuczyńska-Lażewska, E. Klugmann-Radziemska, Z. Sobczak and T. Klimczuk: Recovery of silver metallization from damaged silicon cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 176 (2018), pp. 190–195.
- [12] S. Yousef, M. Tatariants, J. Denafas, V. Makarevicius, S.-R. Lukošiuūtė and J. Kroupienė: Sustainable industrial technology for recovery of Al nanocrystals, Si microparticles and Ag from solar cells wafer production waste. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 191 (2019), pp. 493-501.
- [13] S.-Y. Cho, T.-Y. Kim and P.-P. Sun: Recovery of silver from leachate of silicon solar cells by solvent extraction with TOPO. *Separation and Purification Technology*, 215 (2019), pp.516-520.

Smelting Reduction of Spent Catalyst Containing Nickel: A Preliminary Study

Kitti Laungsakulthai^{1,a}, Thanapon Chandakhiaw^{1,b}, Natcha Wongnaree^{1,c},
 Jiraprasa Thampiriyanon^{1,d}, Woranittha Kritsarikun^{1,e}
 and Sakhob Khumkoa^{1,f}

¹School of Metallurgical Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand

^aleo8055@hotmail.com, ^bthanapon2459@gmail.com, ^cD6200299@g.sut.ac.th,
^djiraprasa@gmail.com, ^eworanittha1997@gmail.com, ^fsakhob@sut.ac.th

Keywords: Ferronickel, Nickel alloy, Nickel catalyst, Mill scale, Smelting reduction

Abstract. The aim of this research was to study the recycling process and the feasibility to smelt the spent nickel catalyst for the production of nickel alloy or ferronickel. The smelting process was carried out in a laboratory induction furnace. The effects of SiO₂/CaO for slag forming on metal recovery and smelting time were investigated. Petroleum coke was used as reductant. Mill scale was used as an iron resource for ferro-alloy production, while CaO was used as slag forming agent. The raw materials were mixed together and put into a graphite crucible, which was then placed in the induction furnace. After the melt was completed, the melt was poured into a mold to solidify. The chemical composition of the product was analyzed by XRF and XRD. It was found that the smelting time was decreased with increasing SiO₂/CaO from 1.0 to 2.3. For nickel alloy production, increasing of SiO₂/CaO increased the weight of metal product. For the ferronickel production, however, the weight of metal product was found not to vary with different ratio of SiO₂/CaO.

Introduction

Nickel is commercially important as being mainly used as high performance alloys, key alloying element for stainless steel production and electroplating to improve tribological properties and decoration on many types of material surfaces. While nickel consumption is still in high demand, extraction of nickel from ore called 'laterite' however finds some drawback. The ore is classified to 'limonite' containing 0.8-1.5 wt.% Ni and 'saprolite' containing 1.8-3.0 wt.% Ni [1,2]. With such low content of nickel, the extraction requires high amount of ores and fluxing materials. Therefore, nickel recycling from industrial wastes offers alternative solutions for engineering applications and environmental issues.

One type of commercial catalysts used in sweeteners industry is nickel containing catalyst with its good performance for addition and removal of hydrogen in the hydrogenolysis to synthesis aspartame. After deteriorated in service by the formation of coke, which leads to deactivation [3], the deactivated nickel catalyst has to be eliminated as industrial waste. The spent catalyst contains significantly high amount of nickel of almost 30 wt% and some contains up to 40 wt.% of aluminium and some has 10 wt.% of silicon [4, 5]. Due to high nickel content in the spent catalyst, it is therefore suitable for recycling as the renewal resources with value-added, and can reduce disposal by incineration as hazardous waste and landfill. As a result, this study initiated recycling process to recover nickel from spent catalyst as nickel metal or ferronickel.

From the literature survey, extraction of nickel from spent nickel catalysts could be performed via hydrometallurgical and pyrometallurgical processes. The hydrometallurgy process involves acid leaching to obtain nickel in the solution prior to extraction by using different techniques, giving mostly nickel compounds [6-9]. Pyrometallurgical process involves smelting of the spent catalyst from the petroleum refinery resembling that of nickel smelting from ores in submerged arc reaction furnace in the iron ore smelting. The attained product is nickel in the form of ferroalloy [10]. In this work spent nickel catalysts waste from aspartame production were used in the smelting reduction

process via induction furnace to produce nickel alloy and ferronickel. In order to produce a ferronickel, mill scale waste from the hot rolling process of steel which mainly contains iron oxides was the source of iron.

Materials and methods

Raw materials. Spent nickel catalysts waste generated from aspartame Production Company in Thailand was used as one of the raw materials for smelting in this study. The chemical composition is shown in Table 1.

Table 1. Chemical composition of spent nickel catalyst.

Element	Ni	C	O	Si	Al	Fe	Mo	P	S	Other
mass%	22.3	22.1	40.2	11.3	1.8	0.32	0.33	0.4	0.06	balance

Calcium oxide was used as fluxing material. The addition of CaO is required depending on the content of SiO₂ contained in spent catalyst. However, the ratio of SiO₂/CaO of 1, 1.6 and 2.3 was adjusted. Petroleum coke with the chemical composition as shown in Table 2 was used as reductant. Petroleum coke is used at equivalent to amount required by stoichiometry. Petroleum coke is not required when the carbon content in the waste is sufficient high. In order to produce ferronickel, mill scale waste from the hot rolling process of steel was used as the resource of iron. Mill scale is added according to stoichiometry for the production of ferronickel of various commercial grades. In this study, ferronickel grade FeNi40 was taken into consideration. The chemical composition of mill scale composed of 80 wt.% of Fe₂O₃ and 20% of Fe₃O₄ is shown in Table 3.

Table 2. Properties of petroleum coke.

Type of reductant	Fixed carbon [%]	Moisture [%]	Volatile matter [%]	Ash [%]
Petroleum coke	98.72	0.08	0.43	0.85

Table 3. Chemical composition of mill scale.

Element	Fe	O	Si	Mn	Ca	Al	Other
[mass%]	70.43	27.45	0.41	0.32	0.29	0.14	balance

Analytical Methods. The chemical compositions of the raw materials and products were analyzed by WD-XRF technique (Rigaku model ZSX Primus IV, 10 mm. beam size, and scan time 18 min.). X-ray diffractometer was used to determine phases and compounds (Using Bruker model D8 ADVANCE Cu K α at condition 40 kV, 40mA).

Smelting Reduction Process. The smelting reduction of spent catalyst was carried out in laboratory induction furnace. All of the raw materials were crushed and ground with a jaw crusher machine to obtain particle size of 2-3 mm. Spent catalyst of 1 kg was used for each of smelting condition. The raw materials were mixed together according to the stoichiometry calculation (based on 1 kg of spent catalyst) and SiO₂/CaO ratios were specified for each condition before putting into a graphite crucible. Then, the graphite crucible was placed in induction furnace. The smelting reduction of raw materials took place during heating up the furnace. Smelting was completed in about 50-58 min. and the melt attained at temperatures of about 1500-1550°C. The melt was later poured into the steel mold. The solidified metal and slag were collected, weighed and analyzed. The experimental procedure flow chart is illustrated in Fig. 1.

Results and Discussion

SiO_2 and CaO are the common slag's components. These components determine the properties of slag, e.g. melting point and viscosity, which correspond to refining of the melt. High ratio of SiO_2/CaO results in lower melting temperature of slag. For this preliminary study, the ratio of SiO_2/CaO of 1, 1.6 and 2.3 was selected. Based on this study, the effect of SiO_2/CaO on the recovery of metal and smelting time were investigated. The chemical composition of metal product and slag would be discussed.

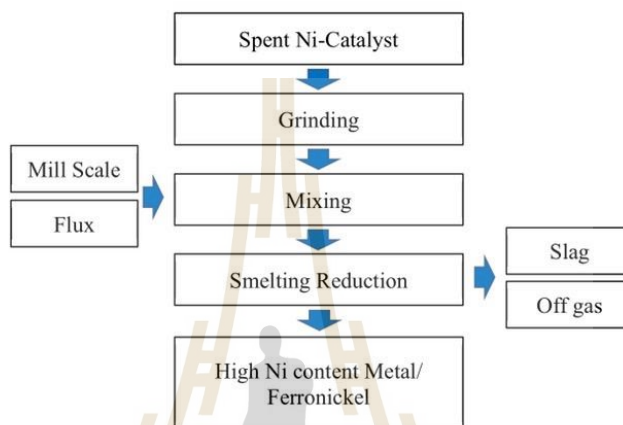


Fig. 1. Experimental flow chart of smelting reduction of spent nickel catalyst.

Effect of SiO_2/CaO on Metal Yield. The effect of SiO_2/CaO on weight of metal product is shown in Fig.2. It was found that the weight of ferronickel production grade FeNi40 was not effected by SiO_2/CaO ratio. For nickel alloy grade, increasing of SiO_2/CaO increased the weight of the metal product. However, the weight of metal product was not significantly different for SiO_2/CaO ratio at 1.6 and 2.3.

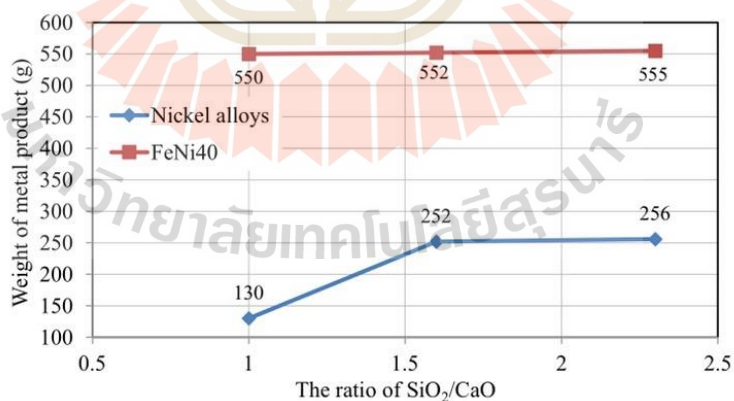


Fig. 2. Effect of SiO_2/CaO on weight of metal production.

Effect of SiO₂/CaO on Smelting Time. The effect of SiO₂/CaO on smelting time is shown in Fig.3. For both nickel alloy and ferronickel production, the smelting time decreased with increasing SiO₂/CaO. It may be therefore interpreted that high fraction of SiO₂ might influence the decreasing of slag melting point. That means, the smelting time of raw materials containing slag component with high SiO₂/CaO decreased. For nickel alloy production, the smelting temperature of 1480-1500°C was reached with the smelting time of 50 min. For ferronickel production the smelting temperature of 1500-1550°C was reached with the smelting time of 52 min.

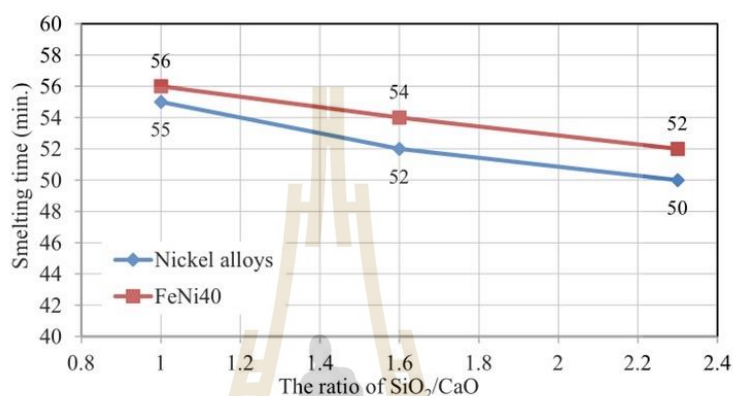


Fig. 3. Effect of SiO₂/CaO on smelting time.

Effect of SiO₂/CaO on refining of metal and slag. The chemical compositions of the metal product and slag were analyzed by the WD-XRF and shown in Table 4 and 5, respectively. For nickel alloy production as specified in, trial conditions 1-3, the high content of nickel of up to 89 wt.% was achieved. High nickel recovery increased with increasing SiO₂/CaO. For ferronickel grade FeNi40 production, as stated in trial conditions 4-6, the content of nickel contained in ferronickel alloy was approximately 40 wt.%, which is in good agreement with ferronickel grade FeNi40. Moreover, the recovery of nickel of more than 98% has received.

Table 4. Chemical compositions of the metal product of each smelting condition.

Conditions	Targets	Elements [mass %]										%recovery	
		Ni	Fe	C	Si	Al	Mo	P	S	Others	Ni	Fe	
1	Ni	86.00	1.12	2.00	3.60	0.09	1.36	1.20	0.06	4.57	97.8	89.6	
2	Ni	87.40	1.13	1.90	2.80	0.08	1.33	1.10	0.08	4.18	98.8	89.0	
3	Ni	89.00	1.55	1.40	3.10	0.15	1.24	1.30	0.07	2.19	55.2	63.0	
4	FeNi40	39.50	56.00	1.20	0.12	0.09	0.82	0.41	0.21	1.65	99.2	90.0	
5	FeNi40	39.70	56.00	1.00	0.14	0.08	0.84	0.39	0.22	1.63	98.8	89.5	
6	FeNi40	39.80	55.00	1.00	0.21	0.06	0.86	0.42	0.20	2.45	98.5	87.6	

The slag composition of smelting reduction to produce nickel alloy and ferronickel is shown in Table 5. For nickel alloy production, trial conditions 1-3, the main slag system is SiO₂-CaO-Al₂O₃. Typical slag composition contained of approximately 41.6 %SiO₂, 42.3 %CaO, 11.0 %Al₂O₃, by weight with SiO₂/CaO = 0.98. Such a slag system has a 1350-1450°C melting range. For ferroalloy production, trial conditions 4-6, the main slag system is SiO₂-CaO-Fe₂O₃-Al₂O₃. Typical slag composition contained of approximately 38.6 %SiO₂, 27.4 %CaO, 18.2 %Fe₂O₃ and 10.5 %Al₂O₃, by weight with SiO₂/CaO = 1.41. The slag has a 1400-1450°C melting range.

Table 5. Chemical compositions of slag of each smelting condition.

Conditions	Elements [mass %]											
	Ni	Fe	Si	Ca	O	Al	Mg	Na	Mn	P	S	Others.
1	0.12	0.08	23.0	25.79	44.98	3.7	0.64	1.08	n/d	0.01	0.12	0.48
2	0.16	0.06	21.0	28.32	44.71	3.3	0.62	1.07	n/d	0.09	0.08	0.59
3	0.18	0.2	17.0	33.3	44.32	2.6	0.66	0.69	n/d	0.3	0.06	0.69
4	0.18	7.1	21.8	22.0	43.0	2.7	0.51	1.25	0.29	0.32	0.02	0.83
5	0.14	6.2	18.8	26.0	43.2	2.3	0.51	1.3	0.6	0.31	0.02	0.62
6	0.11	5.8	15.2	30.58	43.0	1.8	0.52	1.3	0.8	0.24	0.06	0.59

Morphologies of metal product and slag are shown in Fig. 4. The weight and amount of metal of nickel alloy were lesser than that of ferronickel due to the addition of iron concerted mill scale. The characteristic of slag was shiny black, dense, and brittle.

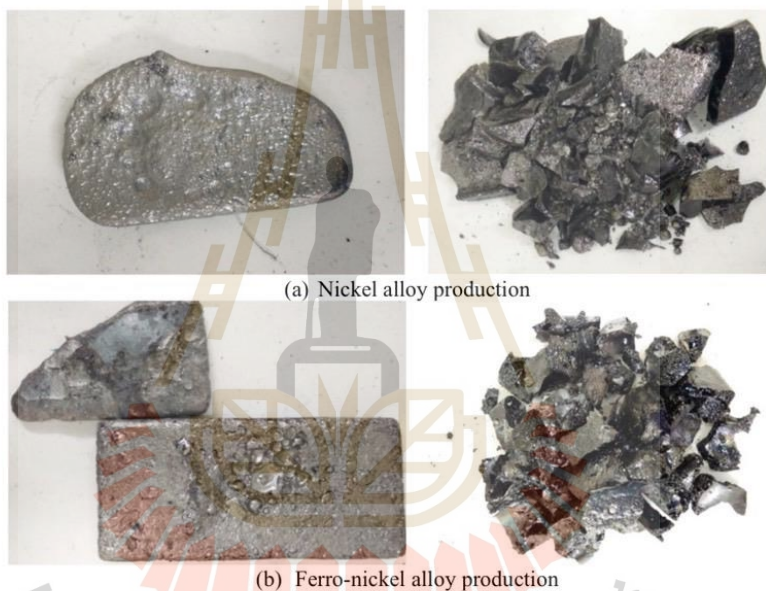


Fig. 4. Recycling product (a) nickel alloy production, (b) ferro-nickel production.

Conclusions

The experiment on smelting reduction of spent nickel catalyst to produce nickel alloy and ferronickel was carried out in laboratory induction furnace. Effect of SiO_2/CaO contained in raw materials on metal recovery and smelting time were investigated. It was found that increasing of the SiO_2/CaO ratio increased the weight and %recovery of the metal. In addition, smelting time decreased with increasing SiO_2/CaO . Based on this experiment, it was feasible to smelt nickel from spent nickel catalyst in the induction furnace to produce nickel alloy. Ferronickel can be produced when smelting spent nickel catalyst together with mill scale in the induction furnace.

Acknowledgement

The authors would like to acknowledge the Department of Primary Industries and Mine (DPIM) Thailand and Innovative Processing and Recycling of Metal Reacher Center (IPRMRC) Suranaree University of Technology for support of this study under the recycling technology implementation boost-up project for sustainably renewable resources towards the development of an eco-industrial town.

References

- [1] D.R. SWINBOURNE, Understanding ferronickel smelting from laterites through computational thermodynamics modelling, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 123(3) (2014), 127-140.
- [2] Z. WANG, M. CHU, Z. LIU, H. WANG, W. ZHAO, H. GAO, Preparing ferro-nickel alloy from low-grade laterite nickel ore based on metallized reduction - magnetic separation, *Metals*, 7(8) (2017), 313-327.
- [3] D.L. TRIMM, The formation and removal of coke from nickel catalyst, *Catalysis Reviews*, 16(1) (1977), 155-189.
- [4] F.F. WONG, C.-M. LIN, C.-P. CHANG, J.-R. HUANG, M.-Y. YEH, J.-J. HUANG, Recovery and reduction of spent nickel oxide catalyst via plasma sintering technique, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 26(6) (2006), 585-595.
- [5] E.A. ABDEL-AAL, M.M. RASHAD, Kinetic study on the leaching of spent nickel oxide catalyst with sulfuric acid, *Hydrometallurgy*, 74(3-4) (2004), 189-194.
- [6] N.M. AL-MANSI, N.M.A. MONEM, Recovery of nickel oxide from spent catalyst, *Waste Management*, 22 (2002), 85-90.
- [7] K.K. SAHU, A. AGARWAL, B.D. PANDEY, Nickel recovery from spent nickel catalyst. *Waste Management Research*, 23(2) (2005), 148-54.
- [8] R.N. OZA, N. SHAH, S. PATEL, Recovery of nickel from spent catalysts using ultrasonication-assisted leaching, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86(10) (2011), 1276-1281.
- [9] K.R. VUYYURU, K.K. PANT, V.V. KRISHNAN, K.D.P. Nigam, Recovery of nickel from spent industrial catalysts using chelating agent, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49 (2010), 2014-2024.
- [10] J.-J. PAK, D.-H. KIM, M.-K. PAEK, Y.-D. KIM, Ferroalloy production from spent petroleum catalysts by reductive smelting and selective oxidation processes, *REWAS*, (2019), 167-175.

ประวัติผู้เขียน

นางสาวรณิษฐา กริตสาริกัน เกิดเมื่อวันที่ 1 มกราคม พ.ศ. 2540 สำเร็จการศึกษาระดับชั้นมัธยมศึกษาจากโรงเรียนชุมแสงชนูทิศ จังหวัดนครสวรรค์ เมื่อปี พ.ศ. 2558 และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา เมื่อปี พ.ศ. 2562 ภายหลังจากสำเร็จการศึกษาในระดับปริญญาตรี ได้เข้าศึกษาต่อระดับปริญญาโท สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา เมื่อปี พ.ศ. 2562 ภายใต้อาจารย์ที่ปรึกษาของ ผศ. ดร. ฐาปนีย์ พัชรวิชญ์ โดยได้รับทุนการศึกษาแก่นักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาที่คณาจารย์ได้รับทุนวิจัยจากแหล่งทุนภายนอกจากกองทุนสนับสนุนการวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี (OROG) ในระหว่างการศึกษาได้มีโอกาสทำงานเป็นผู้ช่วยสอนรายวิชาปฏิบัติการของสาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ ได้แก่ ปฏิบัติการโลหการกายภาพ (PHYSICAL METALLURGY LABORATORY) ปฏิบัติการการฉีดขึ้นรูปโลหะผง (METAL INJECTION MOULDING) และปฏิบัติการโลหการเครื่องกล (MECHANICAL METALLURGY LABORATORY)

นอกจากนี้ได้เข้าร่วมนำเสนอผลงานเรื่อง Recycling of Sintered NdFeB Magnet Waste via Oxidative Roasting and Selective Leaching ในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ International Conference on Environmental Impacts of Metal Recycling (ICEIMR001 2021) ณ กรุงเทพมหานคร ประเทศไทย ระหว่างวันที่ 19 - 20 สิงหาคม พ.ศ. 2564

โดยมีบทความทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์และเผยแพร่ดังนี้

T. Patcharawit, C. Kansomket, N. Wongnaree, **W. Kritsrikan**, T. Yingnakorn, S. Khumkoa (2022). **Hybrid Recovery of Copper and Silver from PV Ribbon and Ag finger of EOL Solar Panels**. International Conference on Environment and Natural Science (ICENS 2022), 14-15 January 2022, Zurich, Switzerland.

W. Kritsrikan, T. Patcharawit, T. Yingnakorn, S. Khumkoa (2021). **Recycling of Sintered NdFeB Magnet Waste via Oxidative Roasting and Selective Leaching**. World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Materials and Metallurgical Engineering Vol:15, No:8, 2021.

Natcha Wongnaree, **Woranittha Kritsarikun**, Natthicha Ma-ud, Chatisa Kansomket, Tapany Patcharawit and Sakhob Khumkoa (2020). **Recovery of Silver from Solar Panel Waste: An Experimental Study**. Materials Science Forum ISSN: 1662-9752, Vol. 1009, pp 137-1.

Kitti Laungsakulthai, Thanapon Chandakhiaw, Natcha Wongnaree, Jirapricha Thampiriyanon, **Woranittha Kritsarikun** and Sakhob Khumkoa (2020). **Smelting Reduction of Spent Catalyst Containing Nickel: A Preliminary Study**. Materials Science Forum ISSN: 1662-9752, Vol. 1009, pp 162-16.

