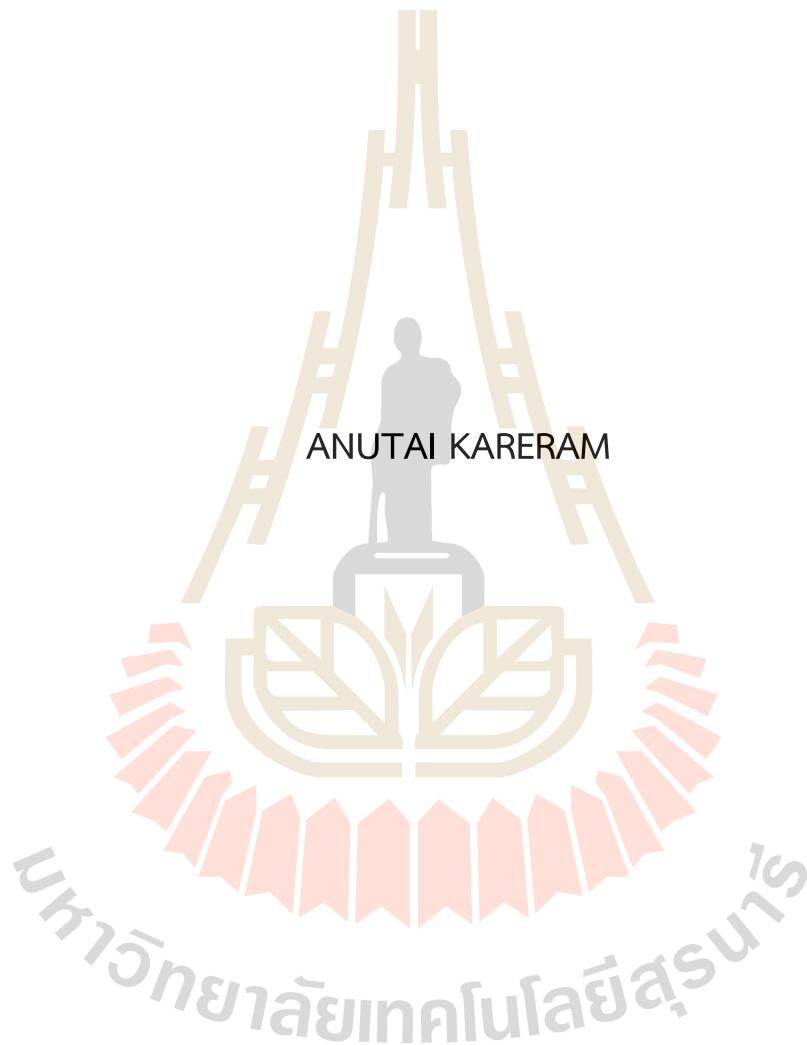


การสกัดนีโอดีเมียมจากซากแม่เหล็กนีโอดีเมียม



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ปีการศึกษา 2565

EXTRACTION OF NEODYMIUM FROM NEODYMIUM MAGNET
SCRAP



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of
Master of Engineering in Material Engineering
Suranaree University of Technology
Academic Year 2022

การสกัดนี้โอดีเมียมจากซากแม่เหล็กนีโอดีเมียม

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



(ผศ. ดร.อุษณีย์ กิตกำจร)

ประธานกรรมการ



(ผศ. ดร.ปัญญา บัวสมบุร่า)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)



(รศ. ดร.พรวิสา วงศ์ปัญญา)

กรรมการ



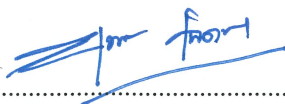
(ผศ. ดร.วราภรณ์ ปิยวิทย์)

กรรมการ



(ผศ. ดร.กิตติชัย พิภพพันธุ์)

กรรมการ



(รศ. ดร.ยุพาพร รักสกุลพิวัฒน์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและ

ประกันคุณภาพ



(รศ. ดร.พรศิริ จงกล)

รักษาการแทนคณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

อนุทิน คณะเรขาคณิต : การสกัดนีโอดีเมียมจากซากแม่เหล็กนีโอดีเมียม (EXTRACTION OF NEODYMIUM FROM NEODYMIUM MAGNET SCRAP)

อาจารย์ที่ปรึกษา: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ดร.ปัญญา บัวสมบุรา, 96 หน้า.

คำสำคัญ : การรีไซเคิลโลหะหายาก/แม่เหล็กนีโอดีเมียม/โลหวิทยาสารละลาย

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาวิธีการที่ใช้ในการสกัดโลหะนีโอดีเมียมจากซากแม่เหล็กนีโอดีเมียมในชิ้นส่วนฮาร์ดดิสก์ไดรฟ์ที่ใช้งานแล้วโดยใช้กระบวนการทางโลหวิทยา การดำเนินงานประกอบด้วยการศึกษาวิธีการเตรียมตัวอย่างแม่เหล็กนีโอดีเมียมที่จะใช้ในการสกัดด้วยกรรมวิธีทางโลหวิทยา ได้แก่ การอบเพื่อสลายความเป็นแม่เหล็ก การบดแม่เหล็กเพื่อลดขนาด การชะละลายแม่เหล็กด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก โดยศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นสารละลายกรดซัลฟิวริกและอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวในการชะละลาย การตกตะกอนของแข็งจากสารละลายด้วยวิธีการปรับค่า pH โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยศึกษาอิทธิพลของค่า pH ที่มีผลต่อการแยกสกัดเอานีโอดีเมียมและโลหะหายากออกจากสารละลาย จากนั้นนำตะกอนของแข็งที่ได้ไปผ่านกระบวนการเพื่อให้อยู่ในรูปสารประกอบนีโอดีเมียมออกไซด์ โดยแบ่งเป็น 3 วิธีการ ได้แก่ การเผาตะกอนนีโอดีเมียมหลังตกตะกอนโดยตรง การเผาตะกอนนีโอดีเมียมหลังล้างตะกอนด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และการเผาตะกอนนีโอดีเมียมหลังการกำจัดเหล็กก่อนที่จะล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ นอกจากนี้ยังจะกล่าวถึงผลการศึกษาเบื้องต้นในการสกัดโลหะด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า จากผลการทดลองพบว่าการชะละลายแม่เหล็กด้วยกรดซัลฟิวริกมีเงื่อนไขการชะละลายที่เหมาะสมที่ความเข้มข้นสารละลายกรด 2 โมลต่อลิตร อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 1: 10 หรือ 100 กรัมต่อลิตร การตกตะกอนของแข็งด้วยวิธีการปรับค่า pH โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์มีค่าเหมาะสมในการเลือกสกัดนีโอดีเมียมและโลหะหายากที่ pH 0.6 สำหรับการเผาตะกอนเพื่อเปลี่ยนให้อยู่ในรูปนีโอดีเมียมออกไซด์ พบว่าการเผาตะกอนนีโอดีเมียมหลังตกตะกอนโดยตรงจะได้สารประกอบที่มี $Nd_2(SO_4)_2$ 65.42% ส่วนการเผาตะกอนนีโอดีเมียมหลังล้างตะกอนด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จะได้สารประกอบที่มี REE_2O_3 79.76% และการเผาตะกอนนีโอดีเมียมหลังจากกำจัดเหล็กก่อนที่จะล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จะได้สารประกอบที่มี REE_2O_3 90.5% ซึ่งเป็นวิธีการที่ทำให้ได้สารประกอบออกไซด์ของโลหะหายากที่มีความบริสุทธิ์สูงที่สุดในการศึกษาของงานวิจัยนี้

สาขาวิชา วิศวกรรมโลหการ
ปีการศึกษา 2565

ลายมือชื่อนักศึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ANUTAI KARERAM: EXTRACTION OF NEODYMIUM FROM NEODYMIUM MAGNET
SCRAP THESIS

ADVISOR: ASST. PROF. PANYA BUAHOMBURA, Ph. D., 96 PP.

Keyword: Recycling of Rare Earth Metal/NdFeB Magnets/Hydrometallurgy

This research investigated the methods for extraction of neodymium from neodymium-iron-boron magnets scrap in end-of-life hard disk drive components by using metallurgical processes. The initial processes are investigated of neodymium magnets preparation for metallurgical extraction i.e., demagnetization, crushing, leaching by using sulfuric acid solution in various concentration and the Solid / Liquid ratio. Subsequently, precipitation of solid particles from leached solution by effect of pH adjustment using sodium hydroxide solution was studied. The precipitates from optimum are roasted to convert into neodymium oxide compounds which divided into 3 process routes; direct calcination, sodium hydroxide rinsing before calcination and Fe-removal then sodium hydroxide rinsing before calcination. Moreover, preliminary study of electrolytic extraction was also reported. The results are showed that optimum condition for leaching by using sulfuric acid solution with a concentration of 2 mol/L and solid to liquid ratio of 1: 10 or 100 g/L. Selective extraction of neodymium and rare earth metals was achieved by pH adjustment using sodium hydroxide solution for precipitation at pH 0.6. Direct calcination was obtained compound 65.42% in form of $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_2$, in case of sodium hydroxide rinsing the precipitates before calcination was obtained compound 79.76% in form of REE_2O_3 and Fe-removal then sodium hydroxide rinsing the precipitates before calcination was obtained compound 90.5% in form of REE_2O_3 which highest purity of rare earth oxide formation from processes rout in this research.

School of Metallurgical Engineering
Academic Year 2022

Student's Signature.....
Advisor's Signature.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีเนื่องจากได้รับความร่วมมือและการช่วยเหลือจากบุคคลหลายส่วน ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณบุคคลต่างๆ เหล่านี้ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษาแนะนำ ข้าพเจ้าในระหว่างการดำเนินการทำวิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปัญญา บัวสมบุรา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ สำหรับการจัดหาทุนการศึกษาและทุนในการทำวิจัย ทั้งช่วยแก้ปัญหา ให้ข้อคิด และให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยมาโดยตลอด รวมถึงให้คำแนะนำในการเขียนและตรวจทานแก้ไขวิทยานิพนธ์เล่มนี้จนเสร็จสมบูรณ์

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อุษณีย์ กิตกัธร ประธานกรรมการ รองศาสตราจารย์ ดร.พรวสา วงศ์ปัญญา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วราภรณ์ ปิยวิทย์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กิตติชัย พักพันธ์ ที่กรุณาให้การแนะนำและช่วยตรวจทานเนื้อหาวิทยานิพนธ์จนเสร็จสมบูรณ์

ขอขอบคุณนักศึกษาในกลุ่มโครงการระดับปริญญาตรี ที่ช่วยเหลือในการเตรียมการทดลอง และช่วยเก็บบันทึกผลการทดลองอย่างดีมาโดยตลอด ขอขอบคุณเพื่อนบัณฑิตทุกท่านที่ให้คำแนะนำ และเป็นกำลังใจที่ดีในการเรียนและทำวิจัย ขอขอบคุณนางสาวเลิศลักษณ์ ศรีคลัง เจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ และเจ้าหน้าที่ศูนย์ซินโครตรอนทุกท่าน ที่ให้คำแนะนำในการใช้เครื่องมือ และอำนวยความสะดวกในการดำเนินการวิจัย

สุดท้ายนี้ขอผลอันดีที่เกิดจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ข้าพเจ้าขอโน้มมือให้กับบิดา มารดา ครู อาจารย์ และผู้มีพระคุณทุกท่าน ขอขอบคุณนางสาวสุพัตรา สุขเจริญ ที่เป็นกำลังใจที่ดีในการทำวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้ให้สำเร็จลุล่วง

อนุทัย คะเรรัมย์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย)	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูป.....	ญ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย.....	5
1.3 ขอบเขตการวิจัย.....	5
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	5
2 ปรีक्षणวรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	6
2.1 วิธีการสกัดโลหะนีโอดีเมียมและโลหะหายากจากขยะแม่เหล็ก NdFeB โดยใช้กระบวนการสกัดโลหะทางความร้อน (Pyrometallurgical Process).....	6
2.2 วิธีการสกัดโลหะนีโอดีเมียมและโลหะหายากจากขยะแม่เหล็ก NdFeB โดยใช้กระบวนการสกัดโดยใช้สารละลาย (Hydrometallurgical Process).....	8
2.3 วิธีการสกัดโลหะนีโอดีเมียมและโลหะหายากจากขยะแม่เหล็ก NdFeB โดยใช้กระบวนการสกัดโลหะทางไฟฟ้า (Electrometallurgical Process).....	15
3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	19
3.1 วัสดุ อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย.....	19
3.1.1 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย.....	19
3.1.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	19
3.1.3 เครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในการวิจัย.....	21
3.2 เตรียมตัวอย่างแม่เหล็กนีโอดีเมียม.....	23

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2.1 อบแม่เหล็กด้วยความร้อนเพื่อสลายความเป็นแม่เหล็ก (Demagnetization).....	23
3.2.2 บดเพื่อลดขนาดของแม่เหล็ก (Crushing).....	23
3.2.3 ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคและส่วนผสมทางเคมีของแม่เหล็ก.....	23
3.3 สกัดโลหะนีโอดีเมียมจากซากแม่เหล็กนีโอดีเมียมด้วยการใช้สารละลาย...	24
3.3.1 ชะละลายแม่เหล็ก (Leaching).....	24
3.3.2 ตกตะกอนของแข็ง (Precipitation).....	25
3.3.3 การทำให้ตะกอนนีโอดีเมียมมีความบริสุทธิ์สูงขึ้น.....	26
3.3.4 การทำให้ตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตไปอยู่ในรูปของสารประกอบ นีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์.....	27
3.4 สกัดโลหะนีโอดีเมียมจากซากแม่เหล็กนีโอดีเมียมด้วยการใช้ความร้อน.....	28
3.5 การทดลองสกัดโลหะนีโอดีเมียมและทำให้สารชะละลายมีความบริสุทธิ์ขึ้นด้วยกระบวนการทางไฟฟ้าเคมี.....	29
4 ผลการทดลองและอภิปรายผล	31
4.1 ผลการเตรียมตัวอย่างแม่เหล็กนีโอดีเมียม การชะละลาย และการตกตะกอนของแข็ง.....	31
4.1.1 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคและส่วนประกอบทางเคมีของแม่เหล็ก.....	31
4.1.2 การอบทางความร้อนเพื่อสลายความเป็นแม่เหล็ก (Demagnetization)	34
4.1.3 บดเพื่อลดขนาดของแม่เหล็ก (Crushing).....	34
4.1.4 การชะละลายแม่เหล็ก (Leaching).....	36
4.1.5 การตกตะกอนของแข็งนีโอดีเมียมซัลเฟต (Nd-sulfate precipitation).....	39
4.2 ผลการทดลองเผาตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตเพื่อให้อยู่ในรูปของ นีโอดีเมียมออกไซด์ (Direct calcination).....	46
4.3 ผลการทดลองเปลี่ยนตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตให้อยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ก่อนทำการเผาเพื่อให้อยู่ในรูปของ นีโอดีเมียมออกไซด์.....	49

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.4 ผลการทดลองกำจัดเหล็กออกจากตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตก่อนทำให้อยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์และเผาเพื่อให้อยู่ในรูปของนีโอดีเมียมออกไซด์.....	55
4.5 ผลการทดลองศึกษาการสกัดนีโอดีเมียมและโลหะหายากและการทำให้สารชะละลายมีความบริสุทธิ์ขึ้นด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า.....	62
4.5.1 การทดลองอิเล็กโทรวินนิ่งโดยใช้ความต่างศักย์เซลล์ 3 โวลต์.....	63
4.5.2 การทดลองอิเล็กโทรวินนิ่งโดยใช้ความต่างศักย์เซลล์ 4 โวลต์.....	65
4.5.3 การทดลองอิเล็กโทรวินนิ่งโดยใช้ความต่างศักย์เซลล์ 6 โวลต์.....	67
5 สรุปผลการทดลอง	71
รายการอ้างอิง.....	74
ภาคผนวก.....	75
ประวัติผู้เขียน.....	81

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1.1	เปรียบเทียบสมบัติทางด้านแม่เหล็กของแม่เหล็กถาวรแต่ละประเภท.....	2
1.2	ส่วนผสมทางเคมีของขยะแม่เหล็กแรงดึงดูดสูง.....	3
2.1	ผลของเวลาและอุณหภูมิต่อสภาพความเป็นแม่เหล็ก.....	11
2.2	ผลของชนิดตัวทำละลายที่มีต่อปริมาณเปอร์เซ็นต์การละลายของนีโอดีเมียม เหล็ก และโบรอน.....	11
2.3	ผลของความเข้มข้นของกรดต่อเปอร์เซ็นต์การละลายของนีโอดีเมียม เหล็ก และโบรอน.....	11
2.4	ผลการวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีด้วยเครื่อง ICP และ XRF ของตะกอนของแข็งที่ตกตะกอนจากสารชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก 2 M (S/L ratio 1:10) ที่ค่า pH ต่างกัน.....	14
2.5	ข้อมูลสรุปเงื่อนไขการรีไซเคิลด้วยกระบวนการโลหวิทยาสารละลายโดยสังเขป.....	15
2.6	ข้อมูลสรุปกระบวนการที่ใช้ในการรีไซเคิลแม่เหล็กแรงดึงดูดสูงด้วยวิธีการต่างๆ.....	18
4.1	องค์ประกอบทางเคมีของแม่เหล็กนีโอดีเมียมที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค (WD-XRF).....	34
4.2	ความเข้มข้นของนีโอดีเมียมและเหล็กในสารชะละลายกรดซัลฟิวริกที่มีความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร 2 โมลต่อลิตร และ 3 โมลต่อลิตรที่อัตราส่วนระหว่างของแข็งกับของเหลว (S/L ratio) เท่ากับ 1 g/ 50 mL, 2 g/ 50 mL, 3 g/ 50 mL, 4 g/ 50 mL และ 5 g/ 50 mL.....	37
4.3	ปริมาณแม่เหล็กที่ละลายลงในสารชะละลายและปริมาณตะกอนของแข็งที่ไม่ละลายจากการละลายแม่เหล็กด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร อัตราส่วนระหว่างของแข็งกับของเหลว (S/L ratio) เท่ากับ 100 g/L.....	39
4.4	ความเข้มข้นของโลหะที่เป็นองค์ประกอบในสารชะละลายที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค ICP-OES.....	39
4.5	องค์ประกอบทางเคมีของตะกอนของแข็งที่ไม่ละลายที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค WD-XRF.....	39
4.6	ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนของแข็งที่ค่า pH ต่างๆ ด้วยเทคนิค WD-XRF.....	40
4.7	แสดงความเข้มข้นของธาตุที่อยู่ในสารชะละลายเริ่มต้น และสารชะละลายภายหลังการตกตะกอนที่ค่า pH 0.6 pH 3 และ pH 8 ที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค ICP-OES.....	42

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4.8 ความเข้มข้นของปริมาณธาตุก่อนและหลังการตกตะกอนของแข็งที่ค่า pH 0.6 ที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค ICP-OES.....	44
4.9 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตะกอนของแข็งจากการตกตะกอนที่ pH 0.6 (NdpH 0.6) ด้วยเทคนิค WD-XRF.....	45
4.10 ผลการวิเคราะห์ปริมาณและรูปแบบของสารประกอบที่ได้จากการตกตะกอนที่ค่า pH 0.6 (NdpH0.6) ด้วยเทคนิค XRD.....	45
4.11 ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วย SEM-EDS ของตะกอนของแข็งที่ได้จากการตกตะกอนที่ค่า pH 0.6 ที่ตำแหน่งต่างๆ.....	46
4.12 ผลองค์ประกอบทางเคมีของตะกอนที่ผ่านการเผาโดยตรงเพื่อให้อยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ (NdpH0.6-Oxide) ด้วยเทคนิค WD-XRF.....	51
4.13 ผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟต (NdpH0.6) ที่ผ่านขั้นตอนการทำให้อยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ (NdpH0.6-R) และการเผาเพื่อให้อยู่ในรูปของนีโอดีเมียมออกไซด์ (NdpH0.6-R-oxide) ด้วยเทคนิค WD-XRF.....	50
4.14 องค์ประกอบทางเคมีของตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตเริ่มต้น (NdpH0.6) ตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตที่ผ่านการกำจัดเหลว(NdpH0.6-L) ผ่านขั้นตอนการทำให้อยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ (NdpH0.6-LR) และการเผาเพื่อให้อยู่ในรูปของนีโอดีเมียม-ออกไซด์(NdpH0.6-LR-oxide) ที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค WD-XRF.....	56

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1.1	สัดส่วนการใช้งานโลหะนีโอดีเมียมในด้านต่างๆ.....	1
1.2	สัดส่วนการใช้งานแม่เหล็กแรงดึงดูดสูงที่มีนีโอดีเมียมเป็นองค์ประกอบ.....	2
1.3	การคาดการณ์แนวโน้มความต้องการใช้งานโลหะหายากสำหรับผลิตเป็นแม่เหล็กแรงดึงดูดสูงและการใช้งานในด้านอื่น.....	3
1.4	ข้อมูลการนำเข้าโลหะหายากของประเทศสหรัฐอเมริกาและแหล่งแร่สำรองของแต่ละประเทศที่ส่งออกโลหะหายาก.....	4
2.1	แผนภูมิเฟสในระบบ Fe-Nd-O ที่อุณหภูมิ 1077 °C (b) Ellingham diagram ของระบบ Fe-Nd-O ที่อุณหภูมิ 100 ถึง 2000 °C.....	7
2.2	ภาพแสดงผลการวิเคราะห์ด้วย SEM/EDX ของแม่เหล็กที่ผ่านการออกซิไดซ์.....	7
2.3	ขั้นตอนการรีไซเคิลแม่เหล็ก NdFeB.....	9
2.4	แสดงเปอร์เซ็นต์การตกตะกอนของนีโอดีเมียมและเหล็กที่ค่า pH ต่างๆ.....	10
2.5	ผลของค่า pH ต่อเปอร์เซ็นต์การตกตะกอนของโลหะจากสารละลายด้วยกรดซัลฟิวริก.....	12
2.6	ผลของค่า pH ต่อเปอร์เซ็นต์การตกตะกอนของโลหะจากสารละลายด้วยกรดไฮโดร-คลอริก.....	13
2.7	เปรียบเทียบประสิทธิภาพการละลายของตัวทำละลายชนิดต่างๆ ที่ความเข้มข้นต่างกัน.....	14
2.8	กระบวนการสกัดโลหะทางไฟฟ้าที่ใช้ในการรีไซเคิลโลหะหายาก.....	17
3.1	แผนภูมิ ขั้นตอนการทดลองและดำเนินการวิจัย.....	22
3.2	ขั้นตอนการอบเพื่อสลายความเป็นแม่เหล็ก.....	23
3.3	ขั้นตอนการละลายแม่เหล็กด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก.....	24
3.4	ขั้นตอนการกรองแยกตะกอนของแข็งที่ไม่ละลาย (Residual) และชั้นเคลือบโลหะ निकเกิลออกจากสารละลาย (Leaching Solution).....	25
3.5	การตกตะกอนของแข็งจากสารละลายที่ค่า pH ต่างๆ (a) pH 0.6, (b) pH 3 และ (c) pH 8.....	26
3.6	ตัวอย่างการกรองแยกตะกอนนีโอดีเมียมออกจากสารละลาย.....	26
3.7	การทำให้ตะกอนนีโอดีเมียมมีความบริสุทธิ์ขึ้น.....	27
3.8	ขั้นตอนการทำให้ตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตไปอยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์โดยการล้างตะกอนด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์.....	27

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
3.9	ขั้นตอนการเผาตะกอนของแข็ง a, b วางเข้าเซรามิกในเตาเผา c, d ติดตั้งชุดเทอร์โมคัปเปิล.....	29
3.10	เซลล์อิเล็กโตรวินนิ่ง.....	30
3.11	ชั่งน้ำหนักแผ่นแคโทด แอโนด และตะกอนที่เกิดขึ้นในระบบหลังกระบวนการอิเล็กโตรวินนิ่ง.....	30
4.1	แสดงโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานแม่เหล็ก a. ชั้นเคลือบนิกเกิลกับโครงสร้างพื้นของแม่เหล็ก b. บริเวณโครงสร้างพื้นของแม่เหล็ก (OM).....	33
4.2	แสดงโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานแม่เหล็ก a. ชั้นเคลือบนิกเกิลกับโครงสร้างพื้นของแม่เหล็ก b. บริเวณโครงสร้างพื้นของแม่เหล็ก (SEM).....	33
4.3	ผลการวิเคราะห์ส่วนผสมของโครงสร้างแม่เหล็กด้วยเทคนิค SEM-EDS.....	33
4.4	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของชิ้นงานแม่เหล็กนีโอดีเมียม.....	34
4.5	ผลการอบสลายความเป็นแม่เหล็กของชิ้นงานแม่เหล็กนีโอดีเมียม.....	35
4.6	แม่เหล็กที่ไม่สามารถชะละลายได้หมดก่อนที่จะทำการบดเพื่อลดขนาด.....	36
4.7	แสดงการบดย่อยเพื่อลดขนาดแม่เหล็กและทำลายชั้นเคลือบนิกเกิล.....	36
4.8	ปริมาณความเข้มข้นของนีโอดีเมียมที่ละลายอยู่ในสารชะละลายกรดซัลฟิวริก.....	37
4.9	ปริมาณความเข้มข้นของเหล็กที่ละลายอยู่ในสารชะละลายกรดซัลฟิวริก.....	38
4.10	การตกตะกอนของแข็งด้วยการปรับค่า pH ด้วยสารละลายด้วย NaOH 1 M ที่ค่า pH ต่างๆ a. pH 0.6 b. pH 3 และ c. pH 8.....	40
4.11	กราฟเปรียบเทียบองค์ประกอบทางเคมีของธาตุในตะกอนของแข็งที่ตกตะกอนที่ค่า pH 0.6, pH 3 และ pH 8.....	41
4.12	กราฟเปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของนีโอดีเมียมและเหล็กในตะกอนของแข็งที่ตกตะกอนที่ค่า pH 0.6 pH 3 และ pH 8.....	41
4.13	กราฟเปรียบเทียบความเข้มข้นของธาตุที่อยู่ในสารชะละลายเริ่มต้นและสารชะละลายภายหลังการตกตะกอนที่ค่า pH 0.6 pH 3 และ pH 8.....	43
4.14	กราฟเปรียบเทียบความเข้มข้นของของนีโอดีเมียมและเหล็ก ที่คงเหลือในสารชะละลายภายหลังการตกตะกอนที่ค่า pH 0.6 pH 3 และ pH 8.....	43
4.15	การตกตะกอนของแข็งที่ค่า pH 0.6 และลักษณะตะกอนที่ได้ a. การตกตะกอนของแข็งโดยการปรับค่า pH ด้วยสารละลาย NaOH 1 M b. และ c. ลักษณะตะกอนของแข็งที่ตกตะกอนแยกตัวออกจากสารชะละลาย.....	44

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.16	ผลการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของตัวอย่างตะกอนของแข็งจากการตกตะกอนที่ค่า pH 0.6 เทียบกับสารมาตรฐาน Sodium Neodymium Bis (Sulfate(VI)) Hydrate (NaNd(SO ₄) ₂ (H ₂ O)) และ Szomolnokite (FeSO ₄ (H ₂ O)).....	45
4.17	ลักษณะรูปร่างตะกอนของแข็งที่ได้จากการตกตะกอนที่ค่า pH 0.6 ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วย SEM- EDS.....	46
4.18	ข้อมูลเปรียบเทียบองค์ประกอบทางเคมีของตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตก่อนเผาและตะกอนที่ผ่านการเผาโดยตรง (NdpH0.6-Oxide).....	48
4.19	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวอย่างตะกอนที่ผ่านการเผาโดยตรงเพื่อให้อยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ (NdpH0.6-Oxide) เทียบกับสารมาตรฐาน Na ₂ (SO ₄)O ₂ , NdFeO ₃ และ Na ₂ (SO ₄).....	48
4.20	ผลการวิเคราะห์รูปแบบและปริมาณของสารประกอบของตะกอนที่ผ่านการเผาโดยตรง (NdpH0.6-Oxide) ด้วยเทคนิค XRD.....	49
4.21	ลักษณะรูปร่างตะกอนของแข็งที่ผ่านการเผาโดยตรง (NdpH0.6-Oxide) ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วย SEM-EDS.....	49
4.22	ข้อมูลเปรียบเทียบองค์ประกอบทางเคมีของตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟต (NdpH0.6) ที่ผ่านขั้นตอนการทำให้อยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ (NdpH0.6-R) และการเผาเพื่อให้อยู่ในรูปของนีโอดีเมียมออกไซด์ (NdpH0.6-R-oxide).....	51
4.23	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวอย่างตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยต่างเพื่อเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของสารประกอบไฮดรอกไซด์ (NdpH0.6-R) เทียบกับสารมาตรฐาน Neodymium Hydroxide Nd(OH) ₃ และ Praseodymium Hydroxide Pr(OH) ₃	52
4.24	ผลการวิเคราะห์รูปแบบและปริมาณของสารประกอบของตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยต่างเพื่อเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของสารประกอบไฮดรอกไซด์ (NdpH0.6-R) ด้วยเทคนิค XRD.....	52

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.25	ลักษณะรูปร่างตะกอนของแข็งที่ผ่านการล้างด้วยต่างเพื่อเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของสารประกอบไฮดรอกไซด์ (NdpH0.6-R) ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM).....	53
4.26	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวอย่างตะกอนที่ผ่านการเผา (NdpH0.6-R-Oxide) เทียบกับสารมาตรฐาน REE2O ₃ , REE2 (OH) ₃ และ NdFeO ₃	54
4.27	เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์รูปแบบและปริมาณของสารประกอบของตะกอนที่ทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และผ่านการเผาเพื่อเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ (NdpH0.6-R-Oxide) กับ ตะกอนที่ผ่านการเผาโดยตรง (Direct calcination, NdpH0.6 -Oxide) ด้วยเทคนิค XRD.....	54
4.28	ลักษณะรูปร่างตะกอนที่ทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และผ่านการเผาเพื่อเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ (NdpH0.6-R-Oxide) ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วย SEM-EDS.....	55
4.29	ข้อมูลเปรียบเทียบองค์ประกอบทางเคมีของตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตเริ่มต้น (NdpH0.6) ตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตที่ผ่านการกำจัดเหล็ก (NdpH0.6-L) ผ่านขั้นตอนการทำให้อยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ (NdpH0.6-LR) และการเผาเพื่อให้อยู่ในรูปของนีโอดีเมียมออกไซด์ (NdpH0.6-LR-oxide) ที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค WD-XRF.....	56
4.30	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวอย่างตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตที่ผ่านการกำจัดเหล็ก (NdpH0.6-L) เทียบกับสารมาตรฐาน Sodium Neodymium Bis(Sulfate (VI)) Hydrate (NaNd(SO ₄) ₂ (H ₂ O)).....	57
4.31	เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์รูปแบบและปริมาณของสารประกอบของตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตเริ่มต้น (NdpH0.6) ตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตที่ผ่านการกำจัดเหล็ก (NdpH0.6-L) ด้วยเทคนิค XRD.....	57
4.32	ลักษณะรูปร่างตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตที่ผ่านการกำจัดเหล็ก (NdpH0.6-L) ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM).....	58
4.33	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวอย่างตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตที่ผ่านการกำจัดเหล็ก (NdpH0.6-L) และผ่านขั้นตอนการทำให้อยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ (NdpH0.6-LR) เทียบกับสารมาตรฐาน Neodymium Hydroxide Nd(OH) ₃ และ Praseodymium Hydroxide Nd(OH) ₃	59

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
4.34	เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์รูปแบบและปริมาณของสารประกอบของตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตเริ่มต้น (NdpH0.6) ตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตที่ผ่านการกำจัดเหล็ก (NdpH0.6-L) และผ่านขั้นตอนการทำให้อยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ (NdpH0.6-LR) ด้วยเทคนิค XRD.....	59
4.35	ลักษณะรูปร่างตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตที่ผ่านการกำจัดเหล็กและผ่านขั้นตอนการทำให้อยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ (NdpH0.6-LR) ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วย SEM-EDS.....	60
4.36	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตที่ผ่านการกำจัดเหล็ก รวมถึงทำให้อยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ และเผาให้ยู่รูปของสารประกอบนีโอดีเมียมออกไซด์ (NdpH0.6-LR-Oxide).....	61
4.37	ผลการวิเคราะห์รูปแบบและปริมาณของสารประกอบของตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตที่ผ่านการกำจัดเหล็ก รวมถึงทำให้อยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ และเผาให้ยู่รูปของสารประกอบนีโอดีเมียมออกไซด์ (NdpH0.6-LR-Oxide) ด้วยเทคนิค XRD.....	61
4.38	ลักษณะรูปร่างตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตที่ผ่านการกำจัดเหล็ก รวมถึงทำให้อยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ และเผาให้ยู่รูปของสารประกอบนีโอดีเมียมออกไซด์ (NdpH0.6-LR-Oxide) ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วย SEM-EDS.....	62
4.39	เปรียบเทียบองค์ประกอบทางเคมีของสารละลายเริ่มต้นที่ใช้เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ สารละลายอิเล็กโทรไลต์หลังอิเล็กโทรวินิ่ง 3 โวลต์ 4 โวลต์ และ 6 โวลต์ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES.....	63
4.40	การทดลองอิเล็กโทรวินิ่งที่ความต่างศักย์ 3 โวลต์ a. สารละลายอิเล็กโทรไลต์หลังการทดลอง b. แผ่นแคโทดหลังการทดลอง c. แผ่นแอโนดหลังการทดลอง.....	64
4.41	ลักษณะรูปร่างอนุภาคที่เกาะแผ่นแคโทดภายหลังอิเล็กโทรวินิ่งที่ความต่างศักย์ 3 โวลต์ ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM).....	64
4.42	ลักษณะรูปร่างอนุภาคที่เกาะแผ่นแคโทดภายหลังอิเล็กโทรวินิ่งที่ความต่างศักย์ 3 โวลต์ ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วย SEM-EDS.....	65

สารบัญรูป (ต่อ)

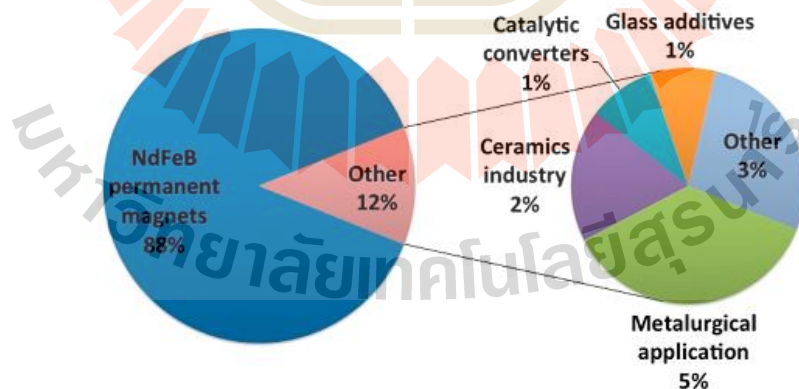
รูปที่	หน้า
4.43 การทดลองอิเล็กโตรวินนิ่งที่ความต่างศักย์ 4 โวลต์ a. สารละลายอิเล็กโทรไลต์ หลังการทดลอง b. แผ่นแคโทดหลังการทดลอง c. แผ่นแอโนดหลังการทดลอง.....	66
4.44 ลักษณะรูปร่างอนุภาคที่เกาะแผ่นแคโทดภายหลังกอิเล็กโตรวินนิ่งที่ความต่างศักย์ 4 โวลต์ ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM).....	66
4.45 ลักษณะรูปร่างอนุภาคที่เกาะแผ่นแคโทดภายหลังกอิเล็กโตรวินนิ่งที่ความต่างศักย์ 4 โวลต์ ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วย SEM-EDS.....	67
4.46 การทดลองอิเล็กโตรวินนิ่งที่ความต่างศักย์ 6 โวลต์ a. สารละลายอิเล็กโทรไลต์หลังการทดลอง b. แผ่นแคโทดหลังการทดลอง c. แผ่นแอโนดหลังการทดลอง d. ตะกอนที่เกิดขึ้นระหว่างการทดลอง.....	69
4.47 ลักษณะรูปร่างอนุภาคที่เกาะแผ่นแคโทดภายหลังกอิเล็กโตรวินนิ่งที่ความต่างศักย์ 6 โวลต์ ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM).....	69
4.48 ลักษณะรูปร่างอนุภาคที่เกาะแผ่นแคโทดภายหลังกอิเล็กโตรวินนิ่งที่ความต่างศักย์ 6 โวลต์ ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วย SEM-EDS.....	70
4.49 ลักษณะรูปร่างของตะกอนที่เกิดขึ้นภายหลังกอิเล็กโตรวินนิ่งที่ความต่างศักย์ 6 โวลต์ ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วย SEM-EDS.....	71

บทที่ 1

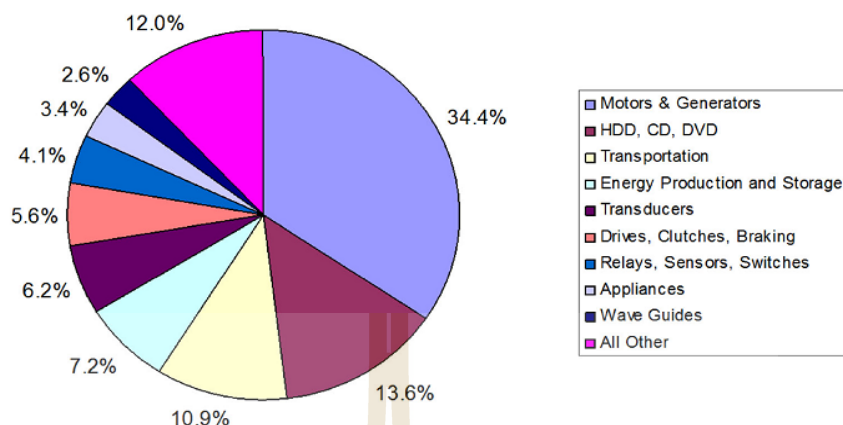
บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

นีโอดีเมียม (Neodymium, Nd) ถือเป็นโลหะหายาก (Rare-earth Metals) ชนิดหนึ่ง ค้นพบในปี ค.ศ. 1885 โดย คาร์ล เอาเออร์ วอน เวฟบาร์ค (Carl Auer von Welsbach) นักเคมีชาว ออสเตรียด้วยการแยกธาตุไดดีเมียม (Didymium) ออกมาได้โลหะเพรซีโอดีเมียมที่มีสีเขียว (Praseodymium, Pr) และโลหะนีโอดีเมียมที่มีสีชมพู (Neodymium, Nd) ซึ่งต่อมาโลหะนีโอดีเมียม นี้ได้ถูกนำมาใช้งาน และมีบทบาทในการขับเคลื่อนและการพัฒนาเทคโนโลยีต่าง ๆ ได้แก่ ตัวเร่ง ปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมเคมี วัสดุผสมที่ใช้ในอุตสาหกรรมเซรามิก รวมถึงการใช้งานทางด้านวัสดุ แม่เหล็ก โดยเฉพาะแม่เหล็กแรงดึงดูดสูงที่มีนีโอดีเมียมเป็นองค์ประกอบ ซึ่งมีการใช้งานในอุปกรณ์ที่มีเทคโนโลยีขั้นสูง (High technology components) ทดแทนแม่เหล็กที่มีการใช้งานมาก่อนหน้านี้ จากการรายงานของ Sprecher และคณะ (2012) พบว่าสัดส่วนการใช้งานโลหะนีโอดีเมียมส่วนใหญ่ นั้นถูกนำไปผลิตเป็นชิ้นส่วนแม่เหล็กดึงดูดสูงที่มีนีโอดีเมียมเป็นองค์ประกอบ ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ หรือ NdFeB) โดยคิดเป็น 88% ของการใช้งานโลหะนีโอดีเมียมทั้งหมด ดังข้อมูลแสดงในรูปที่ 1.1 นอกจากนี้ในปี ค.ศ. 2012 Shaw และคณะ (2012) มีการรายงานว่าแม่เหล็กชนิดนี้มีสัดส่วนการใช้งานหลัก ๆ ที่สำคัญ ได้แก่ ชิ้นส่วนมอเตอร์และเครื่องกำเนิดไฟฟ้าคิดเป็น 34.4% รองลงมา ได้แก่ ชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ เช่น ฮาร์ดดิสไดรฟ์ (HDD) อุปกรณ์ซีดี (CD) และดีวีดี (DVD) โดยคิดเป็น 13.6% ดังข้อมูลแสดงในรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.1 สัดส่วนการใช้งานโลหะนีโอดีเมียมในด้านต่าง ๆ (Sprecher และคณะ, 2012)



รูปที่ 1.2 สัดส่วนการใช้งานแม่เหล็กแรงดึงดูดสูงที่มีนีโอดีเมียมเป็นองค์ประกอบ (Shaw และคณะ, 2012)

ตารางที่ 1.1 เปรียบเทียบสมบัติทางด้านแม่เหล็กของแม่เหล็กถาวรแต่ละประเภท (ที่มา: https://en.wikipedia.org/wiki/Rare-earth_magnet)

Magnet	B_r (T)	H_{ci} (kA/m)	$B \cdot H_{max}$ (kJ/m ³)	T_c (°C)
Nd ₂ Fe ₁₄ B (sintered)	1.0–1.4	750–2000	200–440	310–400
Nd ₂ Fe ₁₄ B (bonded)	0.6–0.7	600–1200	60–100	310–400
SmCo ₅ (sintered)	0.8–1.1	600–2000	120–200	720
Sm (Co, Fe, Cu, Zr) ₇ (sintered)	0.9–1.15	450–1300	150–240	800
Alnico (sintered)	0.6–1.4	275	10–88	700–860
Sr-ferrite (sintered)	0.2–0.4	100–300	10–40	450

* B_r : Remanence, เป็นค่าความแข็งแรงของสนามแม่เหล็ก (The strength of magnetic field)

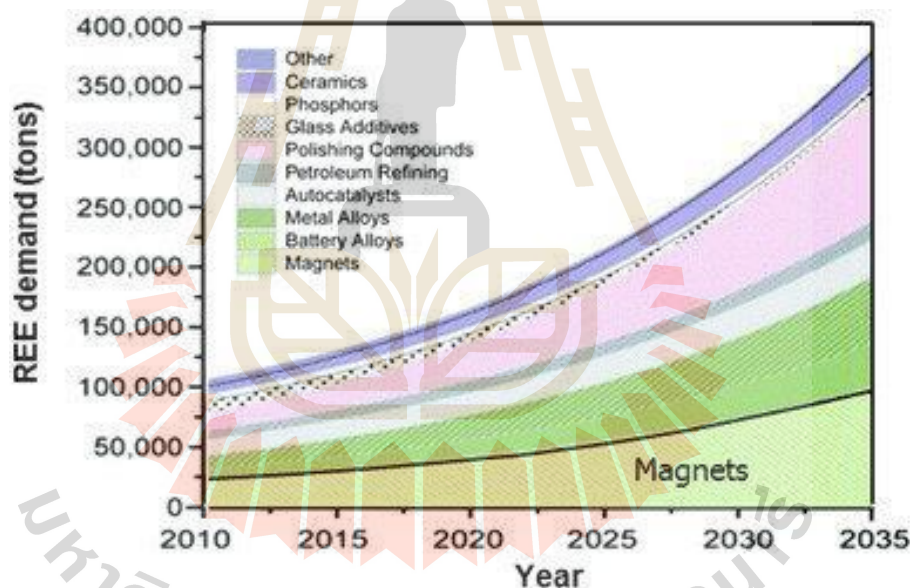
* H_{ci} : Coercivity, เป็นค่าความสามารถในการต้านทานการสูญเสียความเป็นแม่เหล็ก (The material's resistance to becoming demagnetized)

* $B \cdot H_{max}$: Energy product, เป็นค่าความหนาแน่นของพลังงานแม่เหล็ก (The density of magnetic energy)

* T_c : Curie temperature, เป็นอุณหภูมิที่จะสูญเสียความเป็นแม่เหล็ก (The temperature which material loses its magnetism)

เนื่องจากแม่เหล็ก NdFeB มีสมบัติทางด้านแม่เหล็กที่เหนือกว่าแม่เหล็กถาวรประเภทอื่น ๆ ที่มีการใช้งานมาก่อนหน้านี้ ดังข้อมูลแสดงในตารางที่ 1.1 เช่น มีค่าความแข็งแรงของสนามแม่เหล็ก (B_r) ค่าความสามารถในการต้านทานการสูญเสียความเป็นแม่เหล็ก (H_{ci}) และค่าความหนาแน่นของ

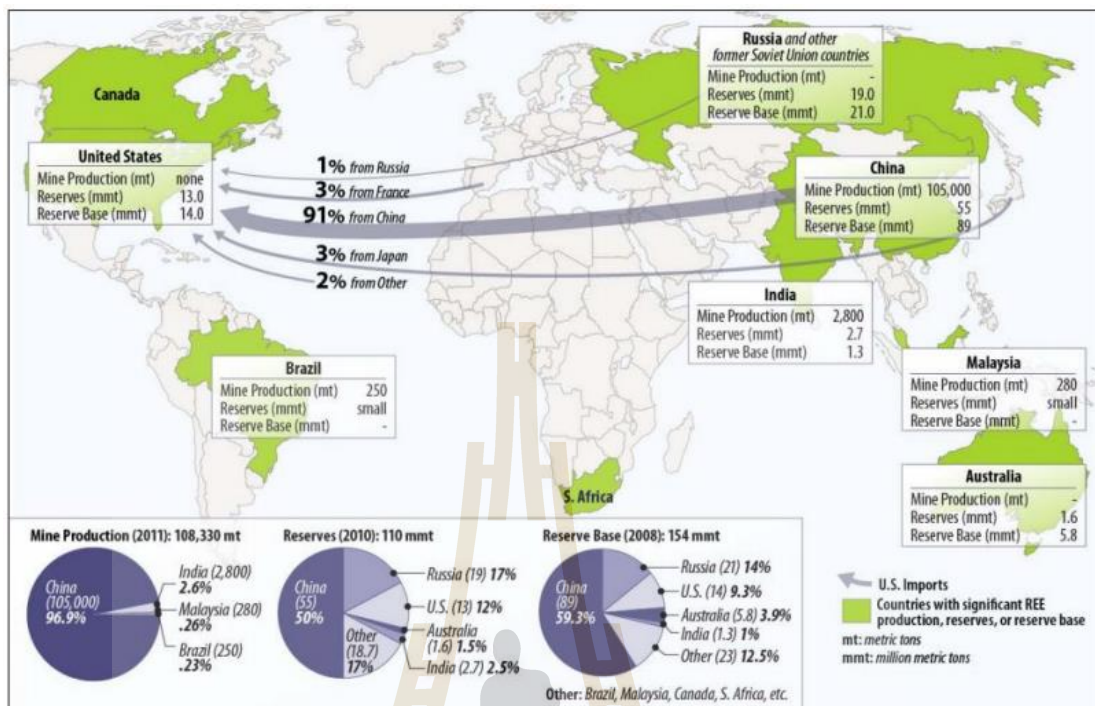
พลังงานแม่เหล็ก (B-Hmax) ที่สูงกว่าแม่เหล็กถาวรประเภทอื่น ส่งผลให้อุปกรณ์ต่าง ๆ เช่น อุปกรณ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์แบบพกพา มอเตอร์ไฟฟ้าที่ใช้งานด้านต่าง ๆ ที่มีการใช้งานแม่เหล็กแรงดึงดูดสูงประเภทนี้มีน้ำหนักน้อยลง ด้วยเหตุนี้ความต้องการใช้งานโลหะนีโอดีเมียมสำหรับการผลิตแม่เหล็กจึงมีแนวโน้มสูงขึ้น จากปริมาณความต้องการใช้งาน 20,500 ตัน ในปี ค.ศ. 2010 เพิ่มสูงขึ้นเป็น 75,000 ตัน ในปี ค.ศ. 2035 ดังข้อมูลของ Alonso E และคณะ (2012) ที่แสดงในรูปที่ 1.3 อย่างไรก็ตามจากรายงานของ Humphries (2013) พบว่าแม่เหล็กความต้องการโลหะหายากจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น แต่แหล่งแร่หรือแหล่งผลิตกลับพบในพื้นที่จำกัด และมีปริมาณหนาแน่นในบางประเทศเท่านั้น เช่น ประเทศจีน ซึ่งเป็นประเทศที่ส่งออกโลหะหายากมากที่สุดในโลก นอกจากนี้ยังพบว่าประเทศสหรัฐอเมริกามีการนำเข้าโลหะหายากจากประเทศจีนมากถึงร้อยละ 91 ในช่วงปี ค.ศ. 2008 -2013 ซึ่งปริมาณการถลุงหรือการผลิตแร่ในปัจจุบันอาจไม่เพียงพอสำหรับความต้องการใช้งานที่เพิ่มสูงขึ้นในอนาคตอีกทั้งการถลุงโลหะนีโอดีเมียมจากแหล่งแร่ทางธรรมชาตินั้นยังส่งผลเสียต่อสภาพแวดล้อมและสภาพอากาศของโลก โดยมีรายงานการปล่อยก๊าซเรือนกระจกจากการทำเหมืองสูงถึงประมาณ 20 ล้านตันต่อปี (Humphries,2013)



รูปที่ 1.3 การคาดการณ์แนวโน้มความต้องการใช้งานโลหะหายากสำหรับผลิตเป็นแม่เหล็กแรงดึงดูดสูง และการใช้งานในด้านอื่น (Alonso E และคณะ, 2012)

ตารางที่ 1.2 ส่วนผสมทางเคมีของขยะแม่เหล็กแรงดึงดูดสูง NdFeB (Voßenkaul และคณะ, 2013)

ธาตุผสมในแม่เหล็กนีโอดีเมียม	Fe	Nd	B	Pr	Dy	Co	Cu	Tb	Al
เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (wt%)	63.67	23.5	0.94	2.26	6.14	2.98	0.10	0.14	0.26



รูปที่ 1.4 ข้อมูลการนำเข้าโลหะหายากของประเทศสหรัฐอเมริกาและแหล่งแร่สำรองของแต่ละประเทศที่ส่งออกโลหะหายาก (Humphries, 2013)

จากข้อมูลลักษณะองค์ประกอบทางเคมีของแม่เหล็กแรงดึงดูดสูง NdFeB มีส่วนผสมทางเคมีหลัก ๆ ประกอบไปด้วยเหล็กประมาณ 64% โบรอนประมาณ 1% และโลหะหายากประมาณ 35% ซึ่งในปริมาณโลหะหายากทั้งหมดนี้มีนีโอติเมียมสูงถึง 23.5% ดังข้อมูลแสดงในตารางที่ 1.2 ดังนั้นการรีไซเคิลเพื่อที่จะนำเอาโลหะนีโอติเมียมจากขยะแม่เหล็กแรงดึงดูดสูงที่มีนีโอติเมียมเป็นองค์ประกอบกลับมาใช้งานใหม่จึงมีความสำคัญอย่างยิ่ง เนื่องจากขยะแม่เหล็กเหล่านี้ถือเป็นแหล่งทรัพยากรทดแทนที่มีปริมาณความเข้มข้นของโลหะหายากอยู่ในปริมาณสูงกว่าองค์ประกอบที่มีในแหล่งแร่ธรรมชาติ ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการรายงานถึงวิธีการรีไซเคิลที่ใช้ในการสกัดโลหะนีโอติเมียมจากขยะแม่เหล็กแรงดึงดูดสูงหลายวิธีด้วยกัน เช่น กระบวนการสกัดโลหะทางความร้อน (Pyrometallurgical process) [3] กระบวนการสกัดโลหะโดยการใช้น้ำละลาย (Hydrometallurgical process) [3-5] กระบวนการสกัดโลหะทางไฟฟ้า (Electrometallurgical process) [6-7] เป็นต้น ซึ่งกรรมวิธีและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสกัดในงานวิจัยเหล่านี้มีความแตกต่างและองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้ก็แตกต่างกันไปตามวิธีการ จากข้อมูลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องก่อนหน้านี้พบว่าปัญหาหรือข้อจำกัดที่เกิดขึ้นคือ ความสามารถและวิธีการที่มีประสิทธิภาพในการเลือกสกัด (selective extraction) เฉพาะโลหะนีโอติเมียมหรือโลหะหายากที่ต้องการออกมาจากขยะแม่เหล็กแรงดึงดูดสูง ความบริสุทธิ์หรือปริมาณความเข้มข้นของโลหะนีโอติเมียมหรือโลหะหายากที่ได้จากการสกัดเพื่อนำมาใช้เป็นวัตถุดิบตั้งต้นในอุตสาหกรรม โดยพบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสกัดก่อนหน้านี้มีปริมาณของเหล็กและโลหะเจือปนชนิดอื่นอยู่ในผลิตภัณฑ์ในปริมาณสูง ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มี

การสกัดก่อนหน้ามีความบริสุทธิ์ต่ำและยังไม่เหมาะสมที่จะนำกลับไปใช้งานเป็นวัตถุดิบตั้งต้นเพื่อใช้ในการผลิตเป็นแม่เหล็ก NdFeB ได้ใหม่

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาวิธีการรีไซเคิลเพื่อเลือกสกัดเอาโลหะนีโอดีเมียมจากขยะแม่เหล็กแรงดึงดูดสูงที่มีนีโอดีเมียมเป็นองค์ประกอบในชั้นส่วนฮาร์ดดิสไดรฟ์ที่ใช้งานแล้ว ซึ่งเป็นขยะอิเล็กทรอนิกส์ที่มีปริมาณเพิ่มสูงขึ้นเป็นอย่างมากในอนาคตมาใช้เป็นแหล่งวัตถุดิบทดแทนจากแหล่งแร่นีโอดีเมียมและโลหะหายากในธรรมชาติให้มีความบริสุทธิ์สูงเพื่อสามารถพัฒนาหรือปรับปรุงให้นำมาใช้เป็นวัตถุดิบตั้งต้นในการผลิตแม่เหล็ก NdFeB รวมไปถึงศึกษาผลของตัวแปรและสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการรีไซเคิลแม่เหล็กแรงดึงดูดสูงที่มีนีโอดีเมียมเป็นองค์ประกอบ

1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย

เพื่อศึกษาวิธีการสกัดโลหะนีโอดีเมียมจากขยะแม่เหล็กนีโอดีเมียมในชั้นส่วนฮาร์ดดิสไดรฟ์ที่ใช้งานแล้ว

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- 1.3.1. ศึกษาวิธีการเตรียมตัวอย่างแม่เหล็ก NdFeB ที่จะใช้ในการสกัดด้วยกรรมวิธีทางโลหวิทยา
- 1.3.2. ศึกษาวิธีการสกัดโลหะนีโอดีเมียมจากขยะแม่เหล็กนีโอดีเมียมในชั้นส่วนฮาร์ดดิสไดรฟ์ที่ใช้งานแล้วด้วยกรรมวิธีทางโลหวิทยา
- 1.3.3. ศึกษาผลของตัวแปรที่ใช้ในการสกัดโลหะนีโอดีเมียมจากขยะแม่เหล็กนีโอดีเมียมในชั้นส่วนฮาร์ดดิสไดรฟ์ที่ใช้งานแล้ว
- 1.3.4. วิเคราะห์และตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสกัดโลหะนีโอดีเมียม

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1. ทราบวิธีการเตรียมตัวอย่างแม่เหล็ก NdFeB ที่จะใช้ในการสกัดด้วยกรรมวิธีทางโลหวิทยา
- 1.4.2. ทราบวิธีการสกัดโลหะนีโอดีเมียมจากขยะแม่เหล็กนีโอดีเมียมในชั้นส่วนฮาร์ดดิสไดรฟ์ที่ใช้งานแล้วด้วยกรรมวิธีทางโลหวิทยา
- 1.4.3. ทราบตัวแปรและสภาวะที่เหมาะสมในการสกัดโลหะนีโอดีเมียมจากขยะแม่เหล็กนีโอดีเมียมในชั้นส่วนฮาร์ดดิสไดรฟ์ที่ใช้งานแล้ว
- 1.4.4. ได้ผลิตภัณฑ์จากการสกัดที่มีความเข้มข้นและความบริสุทธิ์ของโลหะนีโอดีเมียม และโลหะหายากสูง

บทที่ 2

ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

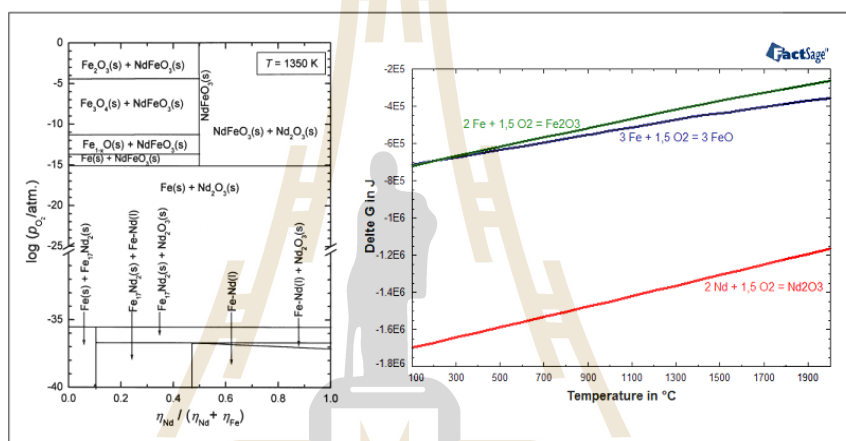
ในบทนี้จะกล่าวถึงงานวิจัยก่อนหน้าที่มีการศึกษาเกี่ยวกับการสกัดโลหะนีโอดีเมียมและโลหะหายากจากขยะแม่เหล็กแรงดึงดูดสูงที่มีนีโอดีเมียมเป็นองค์ประกอบ โดยใช้กระบวนการสกัดทางโลหวิทยาซึ่งสามารถแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มหลัก ๆ ได้แก่ กระบวนการสกัดโลหะทางความร้อน [3] กระบวนการสกัดโลหะโดยใช้สารละลาย [3-5] กระบวนการสกัดโลหะทางไฟฟ้า [6, 7] แต่ในความเป็นจริงแล้วในการสกัดโลหะนีโอดีเมียมและโลหะหายากมีการประยุกต์ใช้วิธีการในการสกัดร่วมกันมากกว่า 1 วิธีการ เช่น กระบวนการสกัดโลหะทางความร้อนร่วมกับกระบวนการสกัดโลหะโดยใช้สารละลาย กระบวนการสกัดโลหะโดยใช้สารละลายร่วมกับกระบวนการสกัดโลหะทางไฟฟ้า เป็นต้น ทั้งนี้การศึกษาและการเปรียบเทียบข้อดีข้อเสียของแต่ละกระบวนการ มีจุดประสงค์เพื่อเป็นแนวทางในการเลือกใช้กระบวนการหรือประยุกต์ใช้วิธีการสกัดที่มีประสิทธิภาพ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีองค์ประกอบของนีโอดีเมียมและโลหะหายากที่มีความบริสุทธิ์สูงเพื่อพัฒนาหรือปรับปรุงในการใช้เป็นวัตถุดิบทดแทนสำหรับการผลิตแม่เหล็กในภาคอุตสาหกรรม และเป็นการสร้างองค์ความรู้เกี่ยวกับการรีไซเคิลหรือสกัดโลหะหายากเพื่อใช้งานภายในประเทศ

2.1 วิธีการสกัดโลหะนีโอดีเมียมและโลหะหายากจากขยะแม่เหล็ก NdFeB โดยใช้กระบวนการสกัดโลหะทางความร้อน (Pyrometallurgical Process)

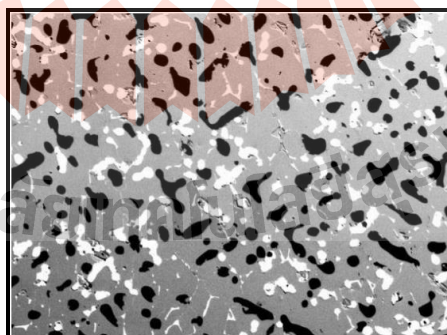
งานวิจัยเกี่ยวกับการใช้กระบวนการโลหวิทยาทางความร้อนในการสกัดโลหะนีโอดีเมียมและโลหะหายากจากขยะแม่เหล็กที่มีนีโอดีเมียมเป็นองค์ประกอบก่อนหน้า มีวัตถุประสงค์เพื่อเลือกสกัดเฉพาะโลหะนีโอดีเมียมและโลหะหายากให้มาอยู่ในรูปของออกไซด์สแลก (Oxide Slag) โดยใช้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง หรือเปลี่ยนรูปแบบของวัตถุดิบที่เป็นขยะแม่เหล็กให้อยู่ในรูปที่สามารถชะละลาย (Leaching) ได้ง่าย โดยอาศัยหลักการทางเทอร์โมไดนามิกส์ของโลหะ ซึ่งออกไซด์ของนีโอดีเมียมและโลหะหายากจะมีเสถียรภาพมากกว่าออกไซด์ของเหล็กที่อุณหภูมิต่าง ๆ ทำให้สามารถทำการแยกเหล็กและนีโอดีเมียมออกจากกันได้ ซึ่งอธิบายในรายละเอียดข้อมูลแสดงด้านล่างนี้

ในปี ค.ศ. 2013 Voßenkaul และคณะ [3] ใช้กระบวนการทางความร้อนในการเผาขยะแม่เหล็กเพื่อให้เกิดการออกซิไดซ์ (Oxidize) โลหะนีโอดีเมียมและโลหะหายากที่อยู่ในแม่เหล็กแรงดึงดูดสูงให้ไปอยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ ดังข้อมูลแผนภูมิของระบบ Fe-Nd-O ที่แสดงใน

รูปที่ 2.1 (a) เนื่องจากเมื่อพิจารณาด้วย Ellingham diagram ในรูปที่ 2.1 (b) แล้ว แสดงให้เห็นว่า ปฏิกิริยาการฟอร์มอยู่ในรูปของออกไซด์ของโลหะหายากนั้นมีค่าพลังงานอิสระของกิบส์ (ΔG) ที่มีค่าต่ำกว่าหรือมีค่าเป็นลบมากกว่าปฏิกิริยาการฟอร์มออกไซด์ของเหล็ก จึงมีความเป็นไปได้ที่เหล็กจะถูกรีดิวซ์ให้อยู่ในรูปของโลหะ และนีโอดีเมียมจะถูกออกซิไดซ์ให้อยู่ในรูปของออกไซด์ โดยในการทดลองนี้ Voßenkaul และคณะ ได้ทำการหลอมแม่เหล็กในบรรยากาศที่มีก๊าซอาร์กอนปกคลุม ที่ความดันย่อย 700 มิลลิบาร์ โดยมีการพ่นก๊าซอาร์กอนเข้าไปในระบบเพื่อป้องกันโลหะหลอมเหลวทำปฏิกิริยากับออกซิเจน จากนั้นจึงป้อนก๊าซออกซิเจนเข้าไปในระบบเพื่อให้เกิดการออกซิไดซ์ของโลหะ นีโอดีเมียมและโลหะหายาก โดยการป้อนก๊าซออกซิเจนร่วมกับก๊าซอาร์กอน หรือป้อนออกซิเจนที่อยู่ในรูปของเหล็กออกไซด์หรือ FeO ลงไปในระบบ



รูปที่ 2.1 (a) แผนภูมิเฟสในระบบ Fe-Nd-O ที่อุณหภูมิ 1077 °C (b) Ellingham diagram ของระบบ Fe-Nd-O ที่อุณหภูมิ 100 ถึง 2000 °C (Voßenkaul และคณะ, 2013)



รูปที่ 2.2 ภาพแสดงผลการวิเคราะห์ด้วย SEM/EDX ของแม่เหล็กที่ผ่านการออกซิไดซ์ (Voßenkaul และคณะ, 2013)

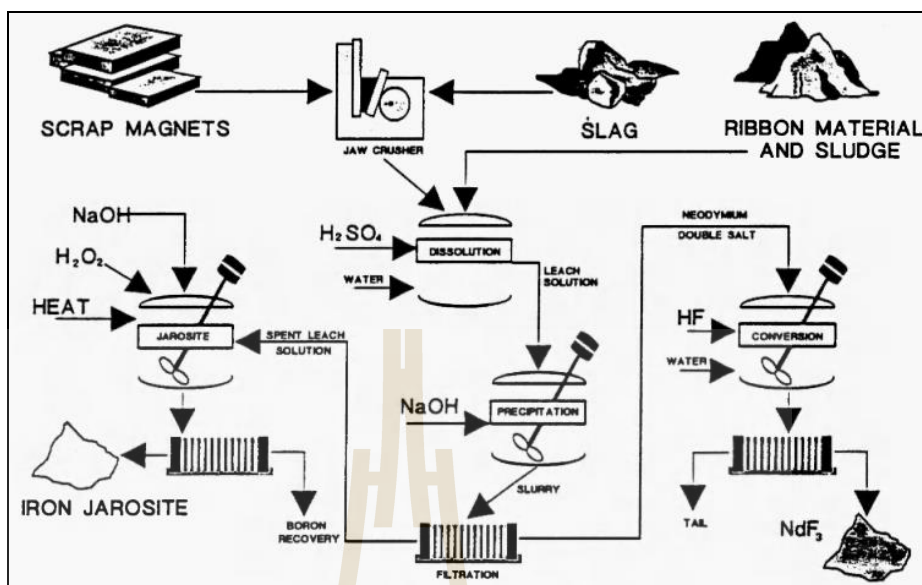
จากการทดลองนี้พบปัญหาในการแยกเอาออกไซด์ของนีโอดีเมียมและโลหะหายากออกจากเหล็กที่ถูกรีดิวซ์แล้ว อีกทั้งพบว่า การออกซิไดซ์ของนีโอดีเมียมและโลหะหายากจะเกิดขึ้นที่ผิวเป็นส่วนใหญ่ไม่สามารถที่จะเกิดปฏิกิริยาได้ทั้งหมด ดังข้อมูลแสดงในรูปที่ 2.2

กระบวนการโลหวิทยาทางความร้อนนั้นถึงแม้จะเป็นวิธีการที่ไม่ซับซ้อนยุ่งยากและสามารถสกัดนิกเกิลและโคบอลต์ได้อย่างรวดเร็ว อีกทั้งมีปริมาณของเสียที่เกิดขึ้นจากกระบวนการรีไซเคิลน้อย แต่เป็นวิธีการที่ไม่มีประสิทธิภาพในการเลือกสกัดโลหะ (selective Extraction) และมีปริมาณหรือเปอร์เซ็นต์การสกัดได้ (%yield) ต่ำ ดังนั้นวิธีการสกัดทางความร้อนที่ใช้รีไซเคิลแม่เหล็กที่มีนิกเกิลเป็นองค์ประกอบโดยตรงจึงไม่เป็นที่นิยม แต่จะถูกใช้เป็นกระบวนการขั้นต้นในการเตรียมวัตถุดิบเพื่อเปลี่ยนรูปฟอร์มของวัตถุดิบให้อยู่ในรูปฟอร์มที่สามารถชะละลายได้ง่ายขึ้นในกระบวนการสกัดด้วยวิธีการอื่นในขั้นตอนต่อไป หรือใช้เพื่อเปลี่ยนรูปฟอร์มของผลิตภัณฑ์ให้อยู่ในรูปสารประกอบออกไซด์ ดังนั้นกระบวนการหรือขั้นตอนต่อไปที่จะทำให้ได้โลหะหายากมีความบริสุทธิ์สูงขึ้น จึงจำเป็นต้องใช้กระบวนการโลหวิทยาสารละลาย

2.2 วิธีการสกัดโลหะนิกเกิลและโคบอลต์จากขยะแม่เหล็ก NdFeB โดยใช้กระบวนการสกัดโดยการใส่สารละลาย (Hydrometallurgical Process)

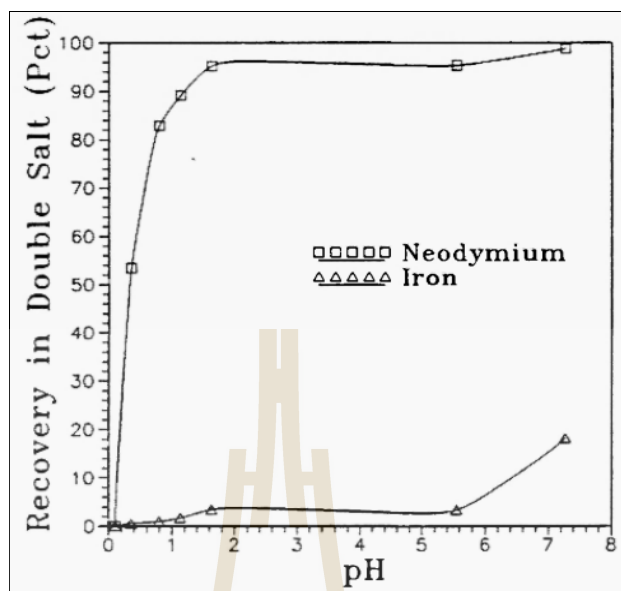
งานวิจัยเกี่ยวกับการใช้กระบวนการโลหวิทยาสารละลายในการสกัดโลหะนิกเกิลและโคบอลต์จากขยะแม่เหล็กแรงดึงดูดสูงที่มีนิกเกิลเป็นองค์ประกอบก่อนหน้านี้ มีวัตถุประสงค์เพื่อเลือกสกัดโดยการชะละลายโลหะที่เป็นองค์ประกอบของแม่เหล็กทั้งหมดให้มาอยู่ในรูปของสารละลาย จากนั้นทำให้บริสุทธิ์ (purification) ด้วยวิธีการตกตะกอนของแข็ง (precipitation) เพื่อแยกเอาโลหะนิกเกิลและโคบอลต์ออกจากสารละลายโดยการปรับค่า pH ด้วยด่างหรือสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ให้อยู่ในช่วงการตกตะกอนของโลหะแต่ละตัวซึ่งมีค่า pH ที่แตกต่างกัน โดยอาศัยหลักการที่ว่าโลหะแต่ละชนิดสามารถตกตะกอนของแข็งออกมาจากสารละลายในช่วง pH ที่ต่างกัน ซึ่งการสกัดด้วยวิธีการนี้มีทั้งการใช้กระบวนการโลหวิทยาสารละลายเพียงอย่างเดียว (ชะละลายแม่เหล็กโดยตรงตามด้วยการตกตะกอนของแข็ง) และกระบวนการโลหวิทยาสารละลายร่วมกับกระบวนการอื่น เช่น กระบวนการโลหวิทยาทางความร้อน กระบวนการโลหวิทยาไฟฟ้า เป็นต้น

ในปี ค.ศ. 1993 J.W. Lyman และ G.R. Palmer [5] ได้ทดลองชะละลายแม่เหล็กด้วยสารละลายกรดให้ไปอยู่ในรูปของสารละลายแล้วตกตะกอนของแข็งเพื่อสกัดเอาโลหะหายากจากสารละลายให้มาอยู่ในรูปสารประกอบของเกลือของโลหะหายากโดยการปรับค่า pH ด้วยสารละลายด่าง จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปผ่านกระบวนการเพื่อเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ขั้นตอนการรีไซเคิลแม่เหล็ก NdFeB
(J.W. Lyman และ G.R. Palmer, 1993)

เริ่มต้นจากการนำเอาขยะแม่เหล็กที่ใช้เป็นวัตถุดิบมาบดให้มีขนาดเล็กละเอียด แล้วจะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกที่อัตราส่วนปริมาณแม่เหล็กต่อปริมาณกรดที่ใช้ในการชะละลายแตกต่างกัน (Solid/Liquid ratio, S/L ratio) ที่อุณหภูมิห้อง แล้วทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง พบว่าส่วนประกอบทั้งหมดในแม่เหล็ก NdFeB สามารถละลายได้ด้วยความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 2 M ที่อัตราส่วนของแม่เหล็กและกรดที่ 1:10 g/ml หรือมากกว่า จากนั้นนำสารละลายมาตกตะกอนนีโอดีเมียมด้วยการเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เพื่อปรับค่า pH จนได้ค่า pH ที่ 1.5 ซึ่งตกตะกอนอยู่ในรูปของนีโอดีเมียมโซเดียมซัลเฟต ($\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ หรือ $\text{NaNd}(\text{SO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$) โดยตกตะกอนผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความเข้มข้นของ Nd 35%, Pr 2%, Na 6.5%, SO_4 50%, และ Fe 0.2% จากข้อมูลในรูปที่ 2.4 แสดงให้เห็นว่าองค์ประกอบของนีโอดีเมียมและเหล็กที่อยู่ในสารประกอบซัลเฟตที่ตกตะกอนเป็นฟังก์ชันกับค่า pH โดยการสกัดหรือกู้คืนนีโอดีเมียมที่อยู่ในสารละลายเพื่อให้มาอยู่ในรูปของสารประกอบซัลเฟตที่มีเปอร์เซ็นต์สูงกว่า 95% ทำได้โดยการตกตะกอนในช่วงค่า pH 1.5-2 ซึ่งในช่วงค่า pH ดังกล่าวนี้อัตราส่วนแม่เหล็กที่เจือปนอยู่ในสารประกอบซัลเฟตยังอยู่ในค่าต่ำ ทั้งนี้ยังพบว่าเหล็กจะเริ่มตกตะกอนที่ค่า pH มากกว่า 5 ขึ้นไป ตะกอนนีโอดีเมียมโซเดียมซัลเฟตที่ได้นี้สามารถนำไปผ่านกระบวนการต่อไปเพื่อให้อยู่ในรูปของ NdF_3 หรือ Nd_2O_3 ได้ ดังแผนผังแสดงขั้นตอนการทดลองของงานวิจัยที่แสดงก่อนหน้านี้



รูปที่ 2.4 แสดงเปอร์เซ็นต์การตกตะกอนของนีโอดีเมียมและเหล็กที่ค่า pH ต่าง ๆ (J.W. Lyman และ G.R. Palmer, 1993)

ในปี ค.ศ.2013 Lee และคณะ [5] ได้ทดลองรีไซเคิลเศษแม่เหล็ก NdFeB ที่เป็นของเสียจากกระบวนการผลิตแม่เหล็กที่ได้จากโรงงานที่ยังมีสภาพความเป็นแม่เหล็กอยู่ โดยนำขยะแม่เหล็กไปทำการอบสลายความเป็นแม่เหล็กก่อนที่จะทำการชะละลายด้วยตัวทำละลายประเภทต่าง ๆ และตกตะกอนโลหะนีโอดีเมียมด้วยสารละลายต่าง นอกจากนี้ยังทำการล้างตะกอนด้วยน้ำอุ่นทำให้ได้ความบริสุทธิ์ของนีโอดีเมียมสูงขึ้น โดยในขั้นแรก Lee และคณะ ได้อบแม่เหล็กเพื่อสลายความเป็นแม่เหล็กในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิและเวลาแตกต่างกันโดยได้ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 2.1 พบว่าเงื่อนไขที่เหมาะสมในการอบเพื่อสลายความเป็นแม่เหล็ก ด้วยการใช้อุณหภูมิในการอบที่ 350 °C ใช้เวลา 15 นาทีขึ้นไป จากนั้น Lee และคณะ ได้ทดลองเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการชะละลายแม่เหล็กระหว่างตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 27 °C ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 2.2 พบว่าสารละลายกรดทุกชนิดสามารถชะละลายโลหะนีโอดีเมียมได้ทั้งหมด 100% ในขณะที่สารละลายต่างไม่สามารถชะละลายโลหะนีโอดีเมียมออกมาได้ และยังพบว่ากรดซัลฟิวริกและไฮโดรคลอริกสามารถชะละลายโลหะที่เป็นองค์ประกอบของแม่เหล็กให้ไปอยู่ในสารละลายได้ทั้งหมดที่ความเข้มข้นกรด 3 โมลต่อลิตร ที่อัตราส่วนระหว่างปริมาณแม่เหล็กต่อสารละลายกรด 20 กรัมต่อลิตร (0.02 g/mL) ดังข้อมูลแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.1 ผลของเวลาและอุณหภูมิต่อสภาพความเป็นแม่เหล็ก
(ดัดแปลงจาก Lee และคณะ, 2013)

อุณหภูมิ °C	เวลา (นาที)		
	15	30	60
250	ไม่สลาย	ไม่สลาย	ไม่สลาย
300	ไม่สลาย	สลายบางส่วน	สลาย
350	สลาย	สลาย	สลาย
450	สลาย	สลาย	สลาย

ตารางที่ 2.2 ผลของชนิดตัวทำละลายที่มีต่อปริมาณเปอร์เซ็นต์การละลายของนีโอดีเมียม เหล็ก และ โบรอน (ดัดแปลงจาก Lee และคณะ, 2013)

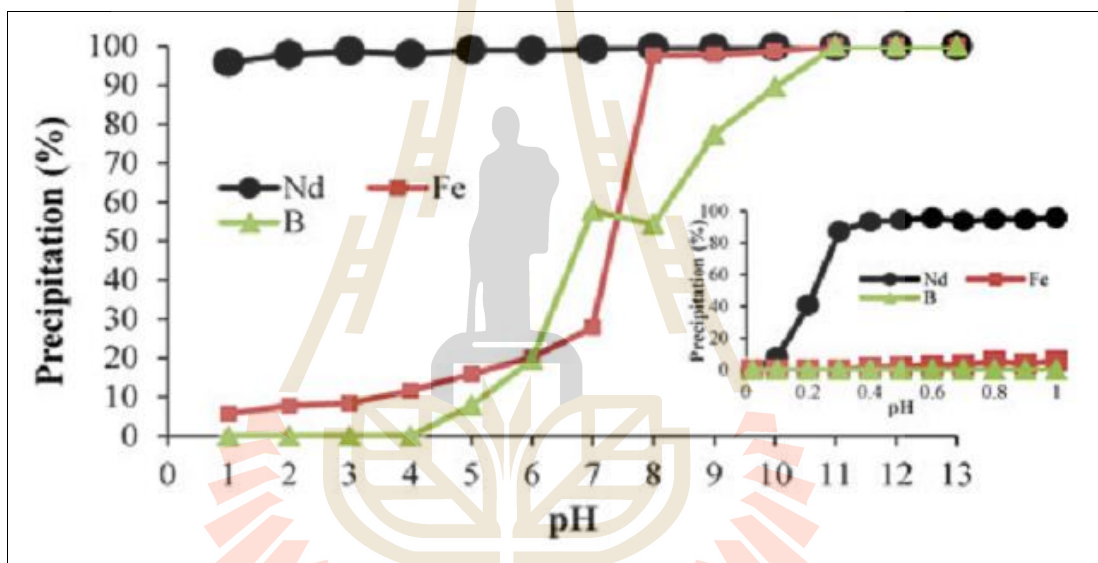
ตัวทำละลาย	เปอร์เซ็นต์การละลายที่อุณหภูมิ 27 °C		
	Nd	Fe	B
6N NaOH	0	0.84	44.44
6N HCl	100	100	91.27
6N HNO ₃	100	100	92.06
6N H ₂ SO ₄	100	100	94.44

ตารางที่ 2.3 ผลของความเข้มข้นของกรดต่อเปอร์เซ็นต์การละลายของนีโอดีเมียม เหล็ก และโบรอน
(ดัดแปลงจาก Lee และคณะ, 2013)

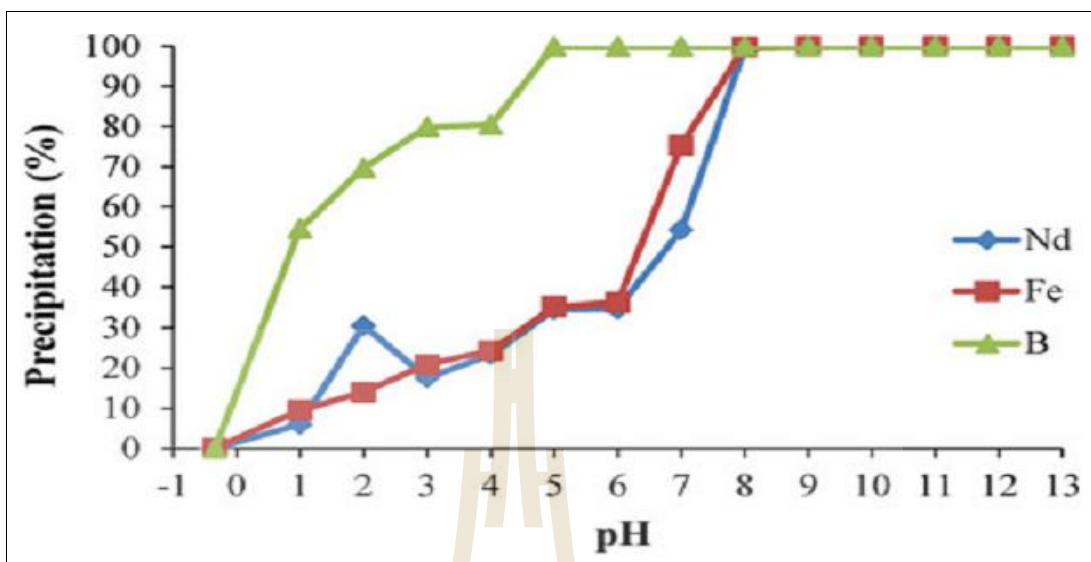
ความเข้มข้นกรด	เปอร์เซ็นต์การละลายด้วย HCl			เปอร์เซ็นต์การละลายด้วย H ₂ SO ₄		
	Nd	Fe	B	Nd	Fe	B
0.1	5.56	12.95	31.75	5.02	14.82	42.06
0.5	13.34	42.43	53.97	5.64	2.55	68.25
1	69.4	65.24	65.08	8.14	100	100
3	100	100	88.71	100	100	99.47
6	99.57	99.47	100	100	100	100

ในขั้นตอนการตกตะกอนของแข็งนั้น Lee และคณะได้ศึกษาการตกตะกอนของแข็งจากสารละลายกรด 2 ประเภทได้แก่ สารละลายจากกรดซัลฟิวริก และสารละลายจาก

กรดไฮโดรคลอริก แล้วทำการตกตะกอนด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ได้ผลแสดงดังรูปที่ 2.5 และรูปที่ 2.6 ตามลำดับ พบว่าสารละลายด้วยกรดซัลฟิวริก โลหะนีโอดีเมียมมีเปอร์เซ็นต์การตกตะกอนออกจากสารละลายเกือบทั้งหมดที่ค่า pH 0.6 คิดเป็นปริมาณถึง 95.68% ของนีโอดีเมียมทั้งหมดที่อยู่ในสารละลาย ในขณะที่เหล็กและโบรอนเกือบทั้งหมดยังคงอยู่ในสารละลาย ดังนั้นจึงเป็นสภาวะเงื่อนไขที่จะทำให้ได้ตะกอนของแข็งที่มีความบริสุทธิ์ของโลหะนีโอดีเมียมสูงสุด ซึ่งตะกอนที่ได้อยู่ในรูปของสารประกอบโซเดียมนีโอดีเมียมซัลเฟต ($\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ส่วนการตกตะกอนของแข็งจากสารละลายด้วยกรดไฮโดรคลอริกนั้นไม่สามารถที่จะแยกสกัดเอาโลหะนีโอดีเมียมออกจากเหล็กและโบรอนได้เลย โดยโลหะนีโอดีเมียมจะตกตะกอนออกมาพร้อมกันกับเหล็กจนถึงค่า pH 8 ที่เหล็กและนีโอดีเมียมจะตกตะกอนออกมาจากสารละลายเกือบทั้งหมด

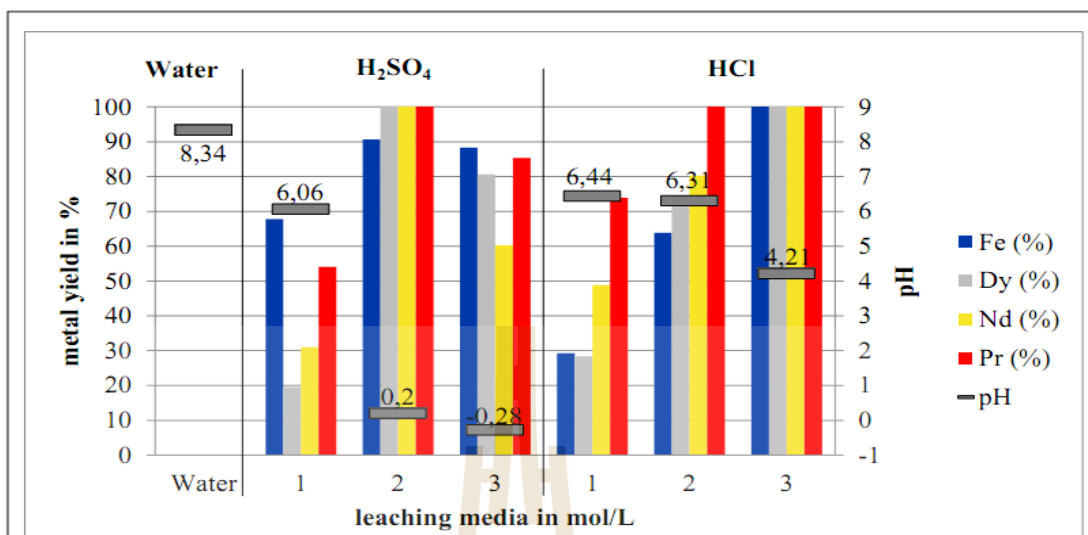


รูปที่ 2.5 ผลของค่า pH ต่อเปอร์เซ็นต์การตกตะกอนของโลหะจากสารละลายด้วยกรดซัลฟิวริก (Lee และคณะ, 2013) [5]



รูปที่ 2.6 ผลของค่า pH ต่อเปอร์เซ็นต์การตกตะกอนของโลหะจากสารละลายด้วยกรดไฮโดรคลอริก (Lee และคณะ, 2013)

ในปี ค.ศ. 2013 Voßenkaul และคณะ [3] ได้ทดลองชะละลายแม่เหล็กแรงดึงดูดสูง NdFeB ด้วยกรดซัลฟิวริกและกรดไฮโดรคลอริกที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นทำการตกตะกอนโลหะหายากออกจากสารละลายโดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ พบว่าสารละลายกรดทั้งสองชนิดสามารถชะละลายโลหะได้ทั้งหมด 100 % ที่ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 2 โมลต่อลิตร และกรดไฮโดรคลอริก 3 โมลต่อลิตร ตามลำดับ สำหรับสารละลายกรดซัลฟิวริกที่มีความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร จะมีเปอร์เซ็นต์การสกัดดีที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 2.7 จากนั้นทำการตกตะกอนของแข็งจากสารละลายกรดซัลฟิวริกโดยการปรับค่า pH ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ พบว่าที่ค่า pH เท่ากับ 2 ตะกอนของแข็งของโลหะหายากที่ได้จากสารละลายมีความบริสุทธิ์สูงถึง 98.47% แต่พบว่ามีปริมาณหรือเปอร์เซ็นต์การสกัดได้จากสารละลายมีค่าเพียง 29.82% โดยเหล็กก็มีการตกตะกอนเจือปนออกมาด้วยที่ค่า pH ดังกล่าวในปริมาณเล็กน้อย ดังข้อมูลแสดงในตารางที่ 2.4



รูปที่ 2.7 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการชะละลายของตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้นต่างกัน (Voßenkaul และคณะ, 2013)

ตารางที่ 2.4 ผลการวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีด้วยเครื่อง ICP และ XRF ของตะกอนของแข็งที่ตกตะกอนจากสารชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก 2 M (s/l ratio 1:10) ที่ค่า pH ต่างกัน (Voßenkaul และคณะ, 2013) [3]

pH	ความบริสุทธิ์ของ REE wt%	สิ่งปนเปื้อน wt%	
		Fe	rest
2	98.47	0.31	1.23
3	97.23	1.49	1.28
6	83.42	10.69	5.89
7	86.12	9.44	4.44

จากข้อมูลสรุปดังแสดงในตารางที่ 2.5 และข้อมูลข้างต้นเกี่ยวกับกระบวนการสกัดทางโลหวิทยาสารละลายสามารถใช้ในการสกัดโลหะหายากจากขยะแม่เหล็กและได้ผลิตภัณฑ์อยู่ในรูปสารประกอบที่มีความบริสุทธิ์สูง โดยสารละลายภายหลังจากการชะละลายจะมีความเข้มข้นของนีโอดีเมียมและโลหะหายากอยู่ในปริมาณสูง และจากงานวิจัยที่ได้กล่าวมาข้างต้นจะเห็นได้ว่าตัวทำละลายที่เหมาะสมในการชะละลายแม่เหล็ก คือสารละลายกรดซัลฟิวริก อีกทั้งยังสามารถตกตะกอนของแข็งของโลหะหายากออกมาอยู่ในรูปของสารประกอบไฮเดรตนีโอดีเมียมซัลเฟต ($\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ด้วยสารละลายไฮเดรตโรดไรต์ที่ค่า pH 0.6 อย่างไรก็ตามการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกนอกจากจะได้รับความเข้มข้นของโลหะหายากในสารชะละลายสูงแล้ว โลหะเจือปนชนิดอื่น เช่น เหล็ก ก็จะละลายอยู่ในสารชะละลายในปริมาณสูงเช่นกัน ซึ่งเหล็กเหล่านี้จะมีแนวโน้มตกตะกอนออกมารวมกับโลหะหายากทำให้ตะกอนที่ได้มีความบริสุทธิ์ลดลง ดังนั้นวิธีการใน

การจัดการกับโลหะเหล็กที่เจือปนนี้ถือเป็นความท้าทายและข้อจำกัดในการทำให้ได้ผลิตภัณฑ์จากการสกัดหรือการรีไซเคิลที่มีความบริสุทธิ์สูง ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่จะใช้กระบวนการสกัดทางไฟฟ้าในการกำจัดโลหะเจือปนอื่น ๆ ที่อยู่ในสารละลายในการช่วยทำให้สารละลายมีความบริสุทธิ์ของนีโอดีเมียมและโลหะหายากสูงขึ้น ซึ่งจะกล่าวในหัวข้อถัดไป

ตารางที่ 2.5 ข้อมูลสรุปเงื่อนไขการรีไซเคิลด้วยกระบวนการโลหวิทยาสารละลายโดยสังเขป

ผู้วิจัย	เงื่อนไขการละลายที่เหมาะสม	เงื่อนไขการตกตะกอนที่เหมาะสม	ผลิตภัณฑ์ที่ได้
1993, Lyman, J. และ G. Palmer	2 mol/L H ₂ SO ₄	ใช้สารละลาย NaOH ปรับสารละลายหลังละลายให้มี pH 1.5	double sulfate salt
2013, Lee, C.-H. และคณะ	3 mol/L H ₂ SO ₄ และ HCl	ใช้สารละลาย NaOH ปรับสารละลายหลังละลายให้มี pH 0.6 สำหรับ H ₂ SO ₄ และ pH 8 สำหรับ HCl	double sulfate salt กู้คืนได้ 95.68 % ที่ pH 0.6 และร้อยละโดยน้ำหนักเพิ่มขึ้นจาก 64.41 ไป 75.41 หลังล้างด้วยน้ำอุ่น
2013, Voßenkaul และคณะ	2 mol/L H ₂ SO ₄ 3 mol/L HCl	ใช้สารละลาย NaOH ปรับสารละลายหลังละลายให้มี pH 2 สำหรับ H ₂ SO ₄	double sulfate salt กู้คืนได้ 29.82 % ความบริสุทธิ์ 98.47 %

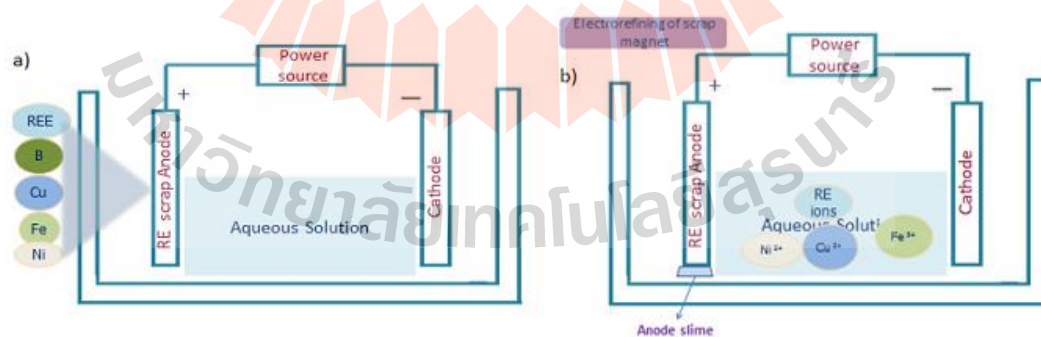
2.3 วิธีการสกัดโลหะนีโอดีเมียมและโลหะหายากจากขยะแม่เหล็ก NdFeB โดยใช้กระบวนการสกัดโลหะทางไฟฟ้า (Electrometallurgical Process)

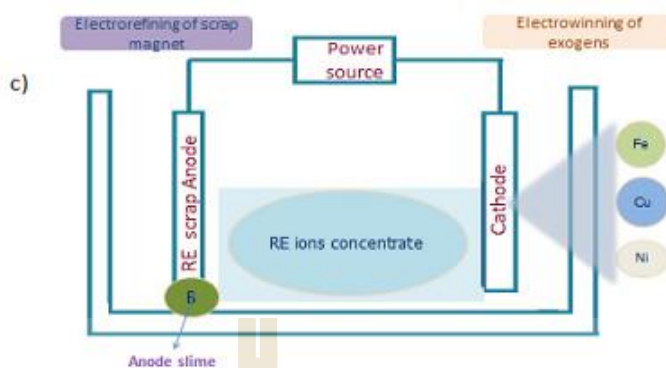
กระบวนการสกัดโลหะทางไฟฟ้าที่ใช้ในการรีไซเคิลโลหะหายากยังมีการประยุกต์ใช้ค่อนข้างจำกัด ซึ่งในงานวิจัยส่วนใหญ่ยังเป็นการศึกษาในเชิงทฤษฎีและแนวคิดในการรีไซเคิลด้วยกระบวนการสกัดทางไฟฟ้าโดยใช้ข้อมูลงานวิจัยที่มีก่อนหน้านี้ [V. Prakash และคณะ] รวมถึงการใช้กระบวนการดังกล่าวนี้ร่วมกับกระบวนการสกัดโลหะด้วยสารละลาย เพื่อช่วยทำให้สารละลายมีความบริสุทธิ์มากขึ้น กล่าวคือเพื่อใช้เป็นวิธีการในการกำจัดโลหะเจือปนอื่นที่ไม่ใช่โลหะหายากออกไป เช่น เหล็กออกจากสารละลาย ส่งผลให้สารละลายมีปริมาณหรือความบริสุทธิ์ของโลหะนีโอดีเมียมและโลหะหายากสูงขึ้น และเมื่อนำสารละลายนี้ไปทำการตกตะกอนของแข็งเอาโลหะนีโอดีเมียมและโลหะหายากออกจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการตกตะกอนของแข็งมีความบริสุทธิ์สูงขึ้น

ในปี ค.ศ. 2014 V. Prakash และคณะ [6] ได้ศึกษาทางทฤษฎีและเสนอวิธีการที่เป็นไปได้สำหรับรีไซเคิลแม่เหล็กแรงดึงดูดสูงโดยใช้กระบวนการสกัดทางไฟฟ้าด้วยวิธีการอิเล็กโทรรีไฟนิง (Electrorefining) ซึ่งจะใช้ขยะแม่เหล็กเป็นขั้วแอโนดในเซลล์ไฟฟ้าเคมีดังแสดงในรูปที่ 2.8 a) เพื่อให้โลหะที่เป็นองค์ประกอบของแม่เหล็กที่อยู่ในขั้วแอโนดเกิดการละลายลงไปอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ดังแสดงในรูปที่ 2.8 b) จากนั้นเมื่อให้ค่าศักย์ไฟฟ้าเซลล์ที่เหมาะสม ไอออนของโลหะอื่น

ที่ไม่ใช่โลหะหายาก (Non-REE) จะไปเกาะที่ขั้วแคโทด ในขณะที่โลหะหายากยังคงละลายอยู่ในสารละลายดังแสดงในรูปที่ 2.8 c) เนื่องจากโลหะหายากมีค่าศักย์ไฟฟ้าเซลล์ที่สูงกว่าโลหะทั่วไปมาก ทำให้โลหะอื่นไปเกาะที่ขั้วแคโทดก่อน ผลที่ได้จากแนวคิดทางทฤษฎีนี้คือได้สารละลายที่มีโลหะเจือปนอื่นละลายอยู่ในปริมาณน้อย อย่างไรก็ตามอิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อกระบวนการ เช่น ค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ อุณหภูมิในการทดลอง ค่าความต่างศักย์เซลล์ และชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ยังคงต้องทำการทดลองปฏิบัติจริงเพื่อยืนยันทฤษฎีและแนวคิดนี้ต่อไปในอนาคต

ในปี ค.ศ. 2017 Önal และคณะ [7] ได้ทำการสกัดโลหะนีโอดีเมียมและโลหะหายากด้วยกระบวนการโลหวิทยาสารละลายร่วมกับกระบวนการโลหการทางไฟฟ้า โดยใช้กระบวนการสกัดโลหะทางไฟฟ้าช่วยในการกำจัดโลหะเจือปนอื่นออกจากสารละลาย โดย Önal และคณะ ได้ทำการชะละลายแม่เหล็กด้วยกรดซัลฟิวริก เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง พบว่ากรดซัลฟิวริกสามารถชะละลายเหล็กได้มากถึง 98 % จากนั้นก็ได้ปรับค่า pH ไปที่ 3 โดยใช้ MnO_2 และ $Ca(OH)_2$ เพื่อตกตะกอนเหล็กออกจากสารละลาย และหลังจากที่แยกเอาตะกอนของเหล็กออกไปแล้ว สารละลายที่เหลืออยู่จะประกอบไปด้วยโลหะหายาก แมงกานีส และโคบอลต์ จากนั้นถ้าใช้กระบวนการ Electrolysis โดยตรง (Direct electrolysis) เพื่อกำจัดแมงกานีสและโคบอลต์ออกจากสารละลายเพื่อให้ได้สารละลายที่มีความบริสุทธิ์หรือความเข้มข้นสูง ยังเป็นวิธีการที่มีประสิทธิภาพต่ำเนื่องจากยังคงเหลือแมงกานีสและโคบอลต์ละลายอยู่ในปริมาณสูงไม่สามารถที่จะกำจัดได้ทั้งหมด นอกจากนี้ยังพบว่าสามารถที่จะเลือกสกัดโดยการตกตะกอนโคบอลต์หรือโลหะหายากออกมาจากสารละลายได้ด้วยการตกตะกอนด้วยซัลไฟต์สำหรับโคบอลต์ และการตกตะกอนด้วยออกซาเลทสำหรับโลหะหายาก ดังนั้นวิธีการทางเลือกที่เหมาะสมสามารถทำได้โดยเลือกตกตะกอนโลหะหายากออกมาจากสารละลายด้วยออกซาเลท ทำให้สารละลายยังคงมีแมงกานีสและโคบอลต์อยู่สูง จากนั้นนำสารละลายไปผ่านกระบวนการอิเล็กโทรไลซิสเพื่อสกัดแมงกานีสและโคบอลต์ออกมาในภายหลัง





รูปที่ 2.8 กระบวนการสกัดโลหะทางไฟฟ้าที่ใช้ในการรีไซเคิลโลหะหายาก
(V. Prakash และคณะ, 2014) [6]

ถึงแม้ว่าจะไม่สามารถสกัดโลหะหายากออกจากสารชะละลายได้ด้วยวิธีการสกัดโลหะทางไฟฟ้าโดยตรง เนื่องจากโลหะหายากมีค่าศักย์ไฟฟ้าเซลล์ที่ค่อนข้างสูง แต่เราสามารถประยุกต์ใช้กระบวนการทางไฟฟ้านี้ในการกำจัดโลหะเจือปนอื่นที่มีในแม่เหล็กแรงดึงดูดสูง เช่น เหล็ก โคบอลต์ และแมงกานีส ออกจากสารชะละลาย หรือการทำให้ได้สารชะละลายที่มีความบริสุทธิ์หรือความเข้มข้นของโลหะหายากสูง ซึ่งหลังจากกำจัดโลหะเจือปนอื่นออกจากสารชะละลายแล้วเมื่อตกตะกอนของแข็งของโลหะหายากจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูง

จากการศึกษากระบวนการสกัดทางโลหะประเภทต่าง ๆ จากงานวิจัยที่มีมาก่อนหน้านี้พบว่าแต่ละกระบวนการมีประสิทธิภาพและข้อจำกัดแตกต่างกัน รวมถึงผลิตภัณฑ์ที่ได้จากแต่ละกระบวนการมีความแตกต่างกันด้วย ดังแสดงในตารางที่ 2.6 ซึ่งสามารถใช้เป็นแนวทางในการกำหนดวิธีการในการศึกษาสำหรับงานวิจัยนี้ที่ต้องการรีไซเคิลแม่เหล็กแรงดึงดูดสูงโดยการเลือกสกัดโลหะนีโอดีเมียมและโลหะหายากให้อยู่ในรูปของผลิตภัณฑ์ที่เป็นนีโอดีเมียมออกไซด์และออกไซด์ของโลหะหายากที่มีความบริสุทธิ์สูง รวมถึงการศึกษาตัวแปรที่ส่งผลต่อกระบวนการสกัดโลหะนีโอดีเมียมและโลหะหายาก ดังจะกล่าวในบทถัดไป

ตารางที่ 2.6 ข้อมูลสรุปกระบวนการที่ใช้ในการรีไซเคิลแม่เหล็กแรงดึงดูดสูงด้วยวิธีการต่าง ๆ

ปี	ผู้วิจัย	วิธีการ	ผลิตภัณฑ์	ความบริสุทธิ์
2013	Voßenkaul at all.	Pyro metallurgical	นีโอดีเมียมออกไซด์	15 wt. %
1993	J.W. Lyman และ G.R. Palmer	Hydro metallurgical	$(\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ หรือ $\text{NaNd}(\text{SO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	Nd 35 %, Pr 2 %, Na 6.5 %, SO_4 50 %, และ Fe 0.2 %
2013	Lee และคณะ	Hydro metallurgical	NdOOH และ $\text{Nd}(\text{OH})_3$	95.68 %
2013	Voßenkaul และคณะ	Hydro metallurgical	double sulfate salt	98.47 %
2014	V. Prakash และคณะ	Electro metallurgical	ศึกษาความเป็นไปได้ในการสกัด	
2017	Önal และคณะ	Electro metallurgical	สารละลายที่มีความบริสุทธิ์ของนีโอดีเมียมและโลหะหายาก	

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงวัสดุ อุปกรณ์ เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย และวิธีการดำเนินการวิจัยซึ่งจะแบ่งออกเป็น 3 ส่วนตามขอบเขตการวิจัยดังนี้

1. เตรียมตัวอย่างแม่เหล็ก NdFeB ที่จะใช้ในการสกัดด้วยกรรมวิธีทางโลหวิทยา
2. สกัดโลหะนีโอดีเมียมจากซากแม่เหล็กนีโอดีเมียมในชิ้นส่วนฮาร์ดดิสไดรฟ์ที่ใช้งานแล้ว ด้วยกรรมวิธีทางโลหวิทยา
3. ศึกษาผลของตัวแปรที่ใช้ในการสกัดโลหะนีโอดีเมียมจากซากแม่เหล็กนีโอดีเมียมในชิ้นส่วนฮาร์ดดิสไดรฟ์ที่ใช้งานแล้ว

3.1 วัสดุ อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

3.1.1 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย

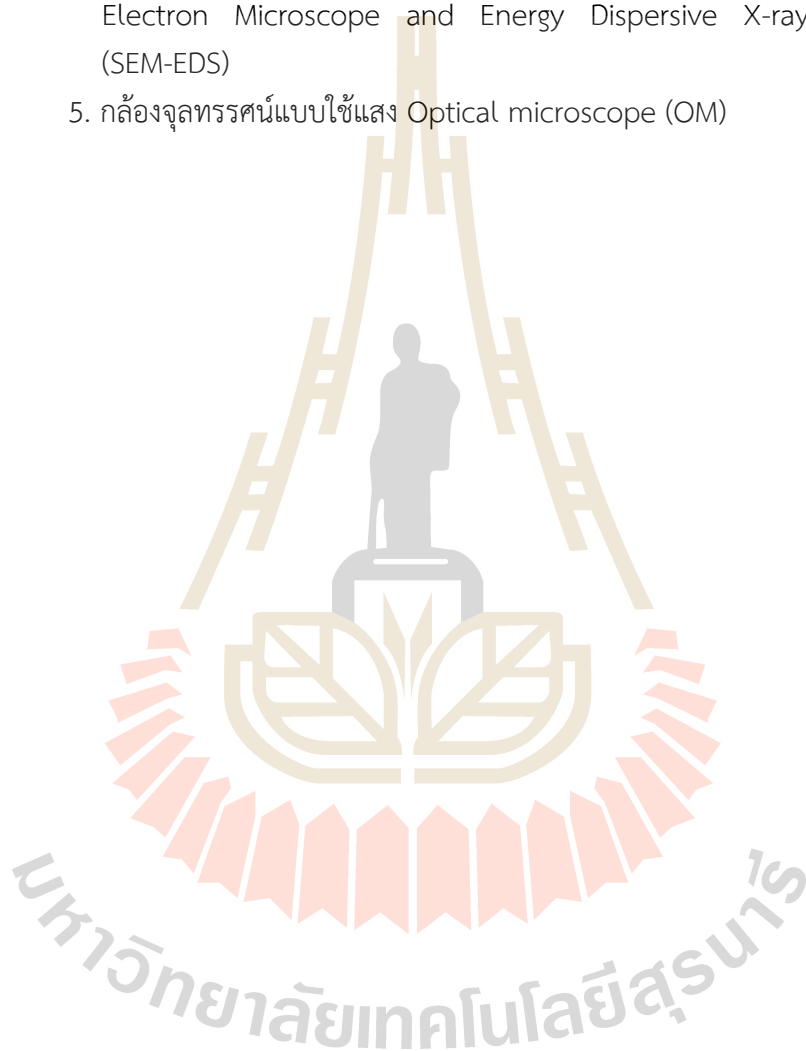
1. ขยะแม่เหล็กแรงดึงดูดสูงที่มีนีโอดีเมียมเป็นองค์ประกอบจากชิ้นส่วนฮาร์ดดิสไดรฟ์
2. กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4)
3. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)

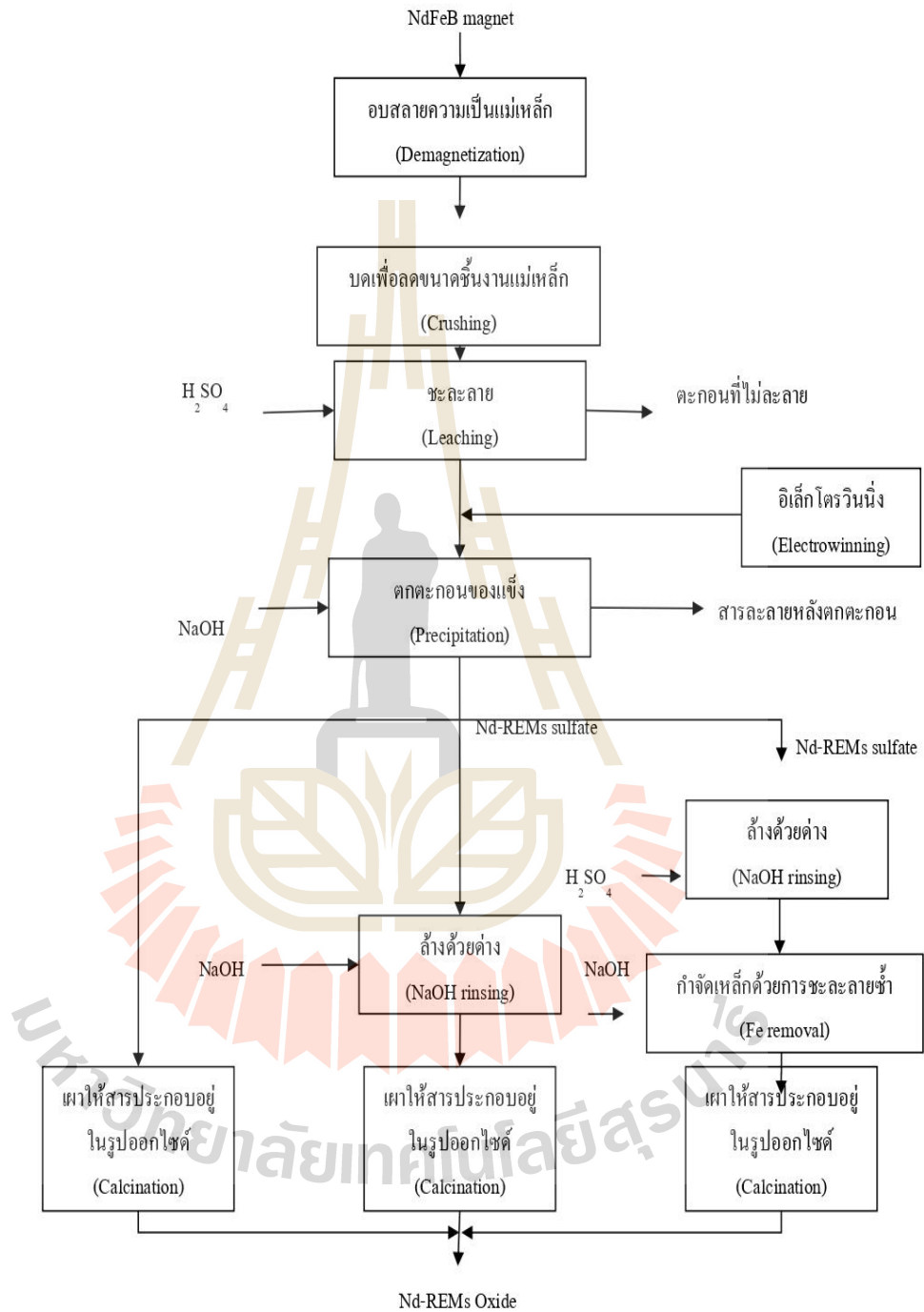
3.1.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. แผ่นแคโทด ทำจากสแตนเลส เกรด 304 และแผ่นแอโนด ทำจากตะกั่ว Pb-1% Ag
2. ลวดทองแดงเพื่อใช้ทำส่วนเชื่อมต่อและบัสบาร์
3. ชุดอุปกรณ์เครื่องแก้วที่ใช้กับสารเคมี
4. ตู้ดูดควัน
5. เครื่องชั่งละเอียดทศนิยม 3 ตำแหน่ง
6. เครื่องวัดความต่างศักย์และกระแสไฟฟ้า (Digital Multimeter)
7. เครื่องกวนด้วยแม่เหล็ก (Magnetic Stirrer)
8. เครื่องวัดความเป็นกรดต่าง (pH Meter)
9. เครื่องกรองและกระดาษกรอง
10. เครื่องล้างอัลตราโซนิค (Ultrasonic cleaner)
11. เครื่องจ่ายไฟกระแสตรง (DC power supply)
12. เตามัฟเฟิลทนอุณหภูมิสูงสุดได้ถึง 1,200 °C และเบ้าเซรามิกใส่ชิ้นงานเข้าเตาเผา
13. ตู้อบไล่ความชื้น
14. อุปกรณ์ฮาร์ดแวร์ เช่น ค้อน คีมคีบ ถาดสแตนเลส
15. อุปกรณ์ป้องกันเกี่ยวกับความปลอดภัยต่าง ๆ เช่น ถุงมือ หน้ากาก แวนตา ฯลฯ

3.1.3 เครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในการวิจัย

1. เครื่องวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-Ray Diffractometer (XRD)
2. เครื่องวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-Ray Fluorescence (XRF)
3. เครื่อง Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES)
4. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุ Scanning Electron Microscope and Energy Dispersive X-ray Spectrometer (SEM-EDS)
5. กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง Optical microscope (OM)





รูปที่ 3.1 แผนภูมิ ขั้นตอนการทดลองและดำเนินการวิจัย

3.2 เตรียมตัวอย่างแม่เหล็กนีโอติเมียม

3.2.1 อบแม่เหล็กด้วยความร้อนเพื่อสลายความเป็นแม่เหล็ก (Demagnetization)

เนื่องจากแม่เหล็กแรงดึงดูดสูงที่มีนีโอติเมียมเป็นองค์ประกอบจากชิ้นส่วนฮาร์ดดิสไดรฟ์ นั้นมีความเป็นแม่เหล็กและมีแรงดึงดูดสูง เมื่อนำมาใช้ในการทดลองจะเกิดการดึงดูดกันทำให้ไม่สะดวกต่อการสกัดและดำเนินการทดลองในขั้นต่อไปดังแสดงในรูปที่ 3.2 จึงต้องทำการสลายความเป็นแม่เหล็กโดยการอบด้วยความร้อนในเตาแม่พิมพ์เพื่อสลายความเป็นแม่เหล็กและทำให้ชิ้นส่วนแม่เหล็กแยกออกจากกัน โดยงานวิจัยของ Lee และคณะในปี 2013 ได้ทำการศึกษาผลของเวลาและอุณหภูมิต่อสภาพความเป็นแม่เหล็กตั้งที่กล่าวถึงในบทก่อนหน้านี ใน การทดลองนี้ผู้วิจัยได้เลือกใช้สภาวะการทดลองที่เหมาะสมในการสลายความเป็นแม่เหล็กโดยใช้อุณหภูมิ 450 °C ระยะเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสามารถสลายความเป็นแม่เหล็กของชิ้นงานได้อย่างสมบูรณ์



รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการอบเพื่อสลายความเป็นแม่เหล็ก

3.2.2 บดเพื่อลดขนาดของแม่เหล็ก (Crushing)

หลังจากอบเพื่อสลายความเป็นแม่เหล็กด้วยความร้อนให้กับชิ้นงานทดลองแล้วดังแสดงในรูปที่ 3.2 จากนั้นจึงนำแม่เหล็กมาบดเพื่อลดขนาด ให้มีขนาดประมาณ 10-20 มิลลิเมตร เพื่อให้ผิวแม่เหล็กที่ถูกเคลือบด้วยนิกเกิลเปิดออกและทำปฏิกิริยากับสารละลายกรดระหว่างการชะละลาย อีกทั้งเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาของแม่เหล็ก

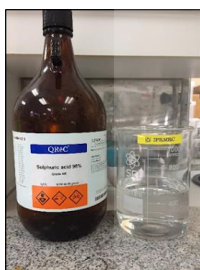
3.2.3 ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคและส่วนผสมทางเคมีของแม่เหล็ก

หลังจากที่บดแม่เหล็กเพื่อลดขนาดและสลายความเป็นแม่เหล็กแล้ว จะตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแสง (Optical microscope) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope) และตรวจสอบส่วนผสมทางเคมีโดยวิธีการเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ X-Ray Fluorescence, XRF) และตรวจสอบรูปแบบสารประกอบในโครงสร้างของแม่เหล็กด้วยวิธีการ เอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-Ray Diffractometer, XRD)

3.3 สกัดโลหะนีโอดีเมียมจากซากแม่เหล็กนีโอดีเมียมด้วยการใช้สารละลาย

3.3.1 ชะละลายแม่เหล็ก (Leaching)

นำแม่เหล็กที่ลดขนาดแล้วมาชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก โดยศึกษาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการชะละลาย กำหนดความเข้มข้นของกรดที่ใช้ในการชะละลายเท่ากับ 2 M และ 3 M ในอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว (Solid/Liquid ratio, S/L ratio) เท่ากับ 20, 40, 60, 80, 100 g/l ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดังรูปที่ 3.3 จากนั้นกรองแยกตะกอนที่ไม่ละลาย (Residual) และชั้นเคลือบโลหะนิกเกิล (Nickel coated) ออกจากสารชะละลาย (Leaching Solution) ดังรูปที่ 3.4 ทำการตรวจสอบส่วนผสมทางเคมีของตะกอนที่ไม่ละลายด้วยวิธีการเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-Ray Fluorescence, XRF) และวิธีการ เอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-Ray Diffractometer, XRD) ตรวจสอบหาปริมาณองค์ประกอบของโลหะในสารชะละลายด้วยวิธีการอินดักทีฟคัปเปิลพลาสมา - ออปติคอลลิมิสชันสเปโตรมิเตอร์ (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES)



a.



b.

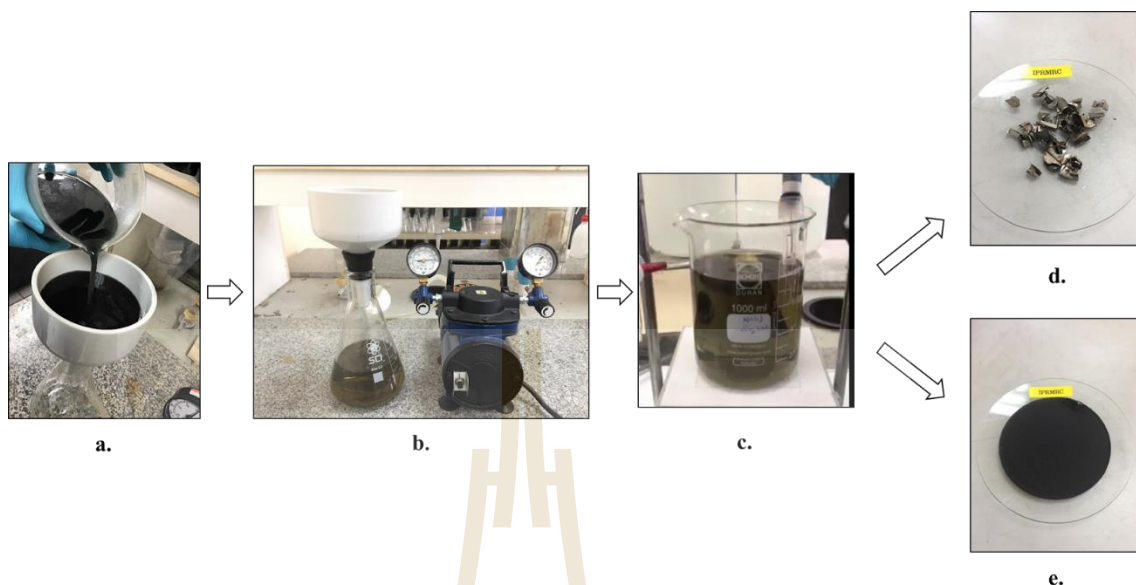


c.



d.

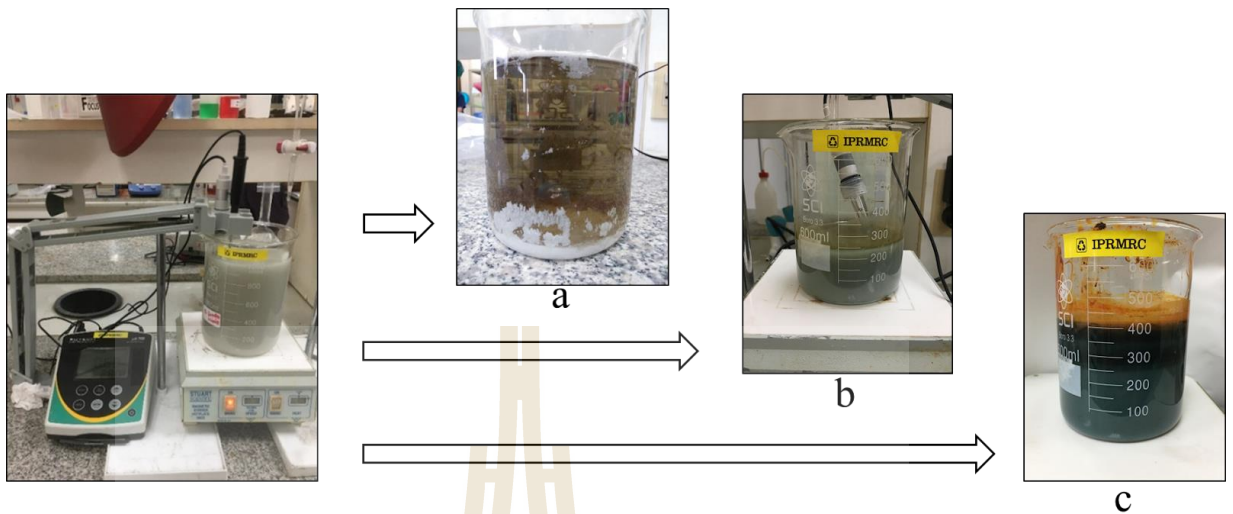
รูปที่ 3.3 ขั้นตอนการชะละลายแม่เหล็กด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก



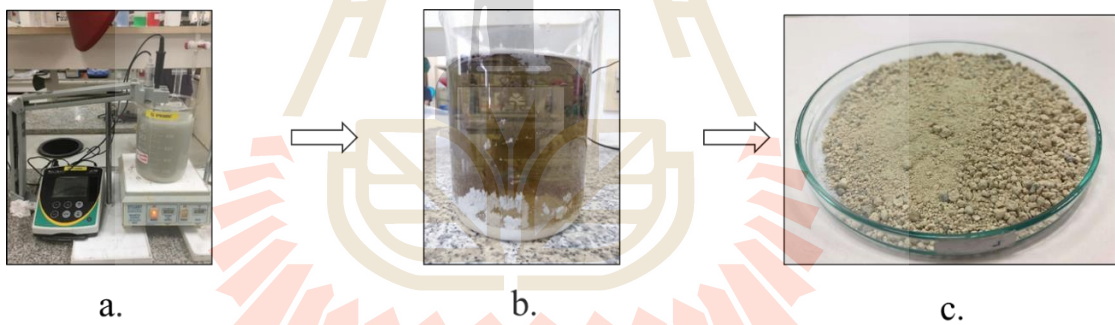
รูปที่ 3.4 ขั้นตอนการกรองแยกตะกอนของแข็งที่ไม่ละลาย (Residual) และชั้นเคลือบโลหะนิกเกิลออกจากสารชะละลาย (Leaching Solution)

3.3.2 ตกตะกอนของแข็ง (Precipitation)

นำสารชะละลายแม่เหล็กมาตกตะกอนของแข็งเพื่อแยกหรือสกัดเอาโลหะนีโอดีเมียมและโลหะหายาก ด้วยวิธีการปรับค่า pH สารชะละลาย โดยการใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ที่มีความเข้มข้น 1 M ในการปรับค่า pH โดยทำการทดลองตกตะกอนของแข็งที่อุณหภูมิห้อง และปรับค่า pH ของสารชะละลายให้ครอบคลุมช่วงการตกตะกอนที่ค่า pH ต่าง ๆ ได้แก่ pH 0.6, pH 3 และ pH 8 ทั้งไว้ให้เกิดการตกตะกอนของแข็งที่ค่า pH ดังกล่าวเป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อศึกษาผลการตกตะกอนที่เกิดขึ้นดังรูปที่ 3.5 และ 3.6 หลังการตกตะกอนสิ้นสุดจะทำการกรองแยกตะกอนที่ได้ออกจากสารละลาย ตรวจสอบส่วนผสมทางเคมีตะกอนของแข็งด้วยวิธีการเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-Ray Fluorescence, XRF) และวิธีการ เอกซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (X-Ray Diffractometer, XRD) และตรวจสอบหาปริมาณองค์ประกอบของโลหะที่เหลือค้างในสารละลายหลังตกตะกอนด้วยวิธีการอินดักทีฟพลาสมา - ออปติคอลลิมิชั่นสเปกโตรมิเตอร์ (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES)



รูปที่ 3.5 การตกตะกอนของแข็งจากสารละลายที่ค่า pH ต่าง ๆ (a) pH 0.6, (b) pH 3 และ (c) pH 8

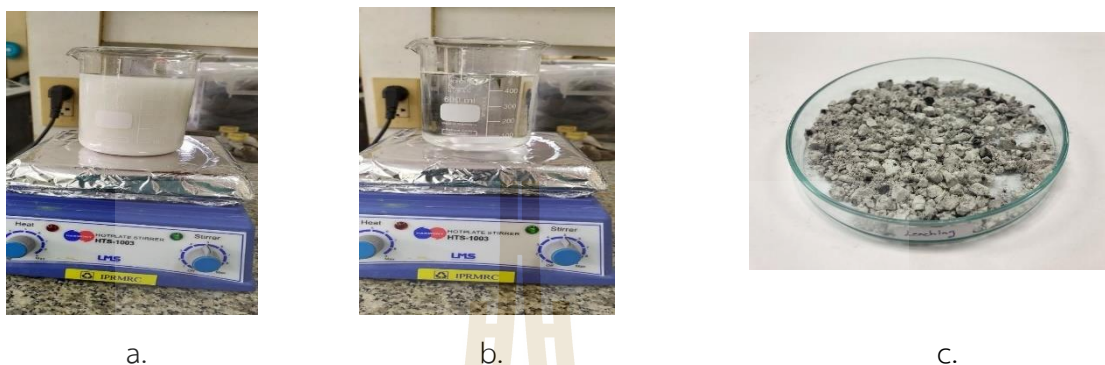


รูปที่ 3.6 ตัวอย่างการกรองแยกตะกอนนีโอดีเมียมออกจากสารละลาย

3.3.3 การทำให้ตะกอนนีโอดีเมียมมีความบริสุทธิ์สูงขึ้น

เพื่อให้ตะกอนนีโอดีเมียมที่ได้หลังจากการตกตะกอนมีความบริสุทธิ์สูงขึ้น จะนำตะกอนนีโอดีเมียมที่ได้จากขั้นตอนการตกตะกอนของแข็งมาชะละลายซ้ำเพื่อกำจัดหรือละลายโลหะเจือปนออกจากตะกอนของแข็งด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 M อัตราส่วนระหว่างของแข็งกับของเหลว (S/L ratio) เท่ากับ 100 g/l ที่อุณหภูมิห้อง กวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นกรองแยกตะกอนที่ถูกทำให้บริสุทธิ์ขึ้นออกจากสารละลาย ดังแสดงในรูปที่ 3.7 ตรวจสอบส่วนผสมทางเคมีตะกอนของแข็งที่ผ่านขั้นตอนการทำให้บริสุทธิ์ขึ้นด้วยวิธีการเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-Ray Fluorescence, XRF) และวิธีการเอกซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (X-Ray Diffractometer, XRD) และตรวจสอบหาปริมาณองค์ประกอบของโลหะเหลือค้างใน

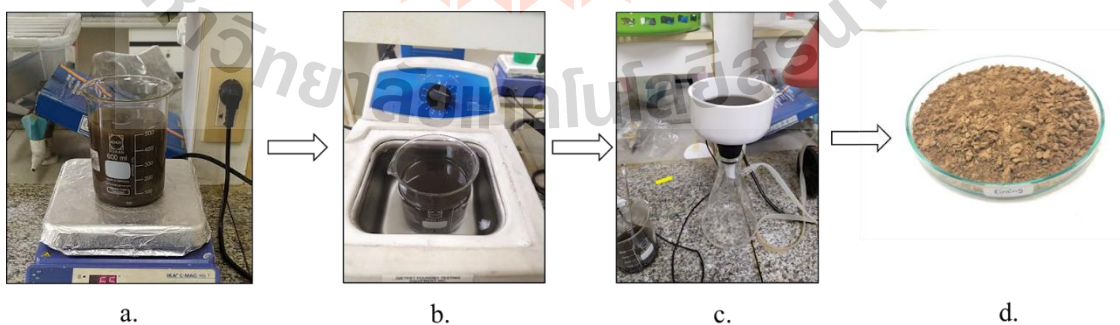
สารละลายด้วยวิธีการอินดักทีฟคัปเปิลพลาสมา - ออปติคอลลิมิสชันสเปโตรมิเตอร์ (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES)



รูปที่ 3.7 ขั้นตอนการทำให้ตะกอนนีโอดีเมียมมีความบริสุทธิ์ขึ้น

3.3.4 การทำให้ตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตไปอยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์

วิธีการเปลี่ยนสารประกอบซัลเฟตของตะกอนที่ได้หลังขั้นตอนการตกตะกอนของแข็งให้อยู่ในรูปสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ จะทำการล้างและกวนตะกอนซัลเฟตในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้น 2.5 M อัตราส่วนระหว่างของแข็งกับของเหลว (S/L ratio) เท่ากับ 100 g/L ที่อุณหภูมิห้องด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กเป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเขย่าด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลาอีก 1 ชั่วโมง จึงทำการกรองแยกตะกอนออกจากสารละลายดังแสดงในรูปที่ 3.8 ตรวจสอบส่วนผสมทางเคมีตะกอนของสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ด้วยวิธีการเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-Ray Fluorescence, XRF) และวิธีการเอกซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (X-Ray Diffractometer, XRD) และตรวจสอบหาปริมาณองค์ประกอบของโลหะที่อยู่ในสารละลายด้วยวิธีการ อินดักทีฟคัปเปิลพลาสมา - ออปติคอลลิมิสชันสเปโตรมิเตอร์ (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES)



รูปที่ 3.8 ขั้นตอนการทำให้ตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตไปอยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์โดยการล้างตะกอนด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

3.4 สกัดโลหะนีโอดีเมียมจากซากแม่เหล็กนีโอดีเมียมด้วยการใช้ความร้อน

ในการทดลองนี้จะใช้กระบวนการโลหการทางความร้อนในการทดลองเผาตะกอนของแข็งที่ได้จากการสกัดโลหะด้วยสารละลายที่อยู่ในรูปของสารประกอบซิลเฟตและสารประกอบไฮดรอกไซด์ให้ไปอยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ ซึ่งอยู่ในรูปผลิตภัณฑ์ที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตเป็นแม่เหล็กดีดสูงในอุตสาหกรรม ในขั้นตอนการเผาด้วยความร้อนมีรายละเอียดการทดลองดังนี้

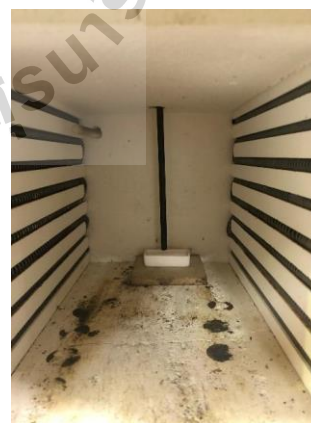
นำตะกอนของแข็งที่ได้จากกระบวนการสกัดโลหะด้วยสารละลาย มาอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 95 °C ในบรรยากาศปกติ ชั่งน้ำหนักตะกอนปริมาณ 10 g ใส่ลงในเบ้าเซรามิก จากนั้นนำไปเผาในเตามัฟเฟิลที่อุณหภูมิ 1,000 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ แล้วปล่อยให้เย็นตัวในเตา จากนั้นนำตะกอนที่ได้จากการเผาไปตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีด้วยวิธีการเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-Ray Fluorescence, XRF) และวิธีการเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-Ray Diffractometer, XRD) และดูลักษณะรูปร่างของสารประกอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุ (Scanning Electron Microscope and Energy Dispersive X-ray Spectrometer, SEM-EDS) ขณะเดียวกันก็ติดตั้งชุดเทอร์โมคัปเปิลเพื่ออ่านค่าอุณหภูมิควบคู่กันไปด้วย ดังแสดงในรูปที่ 3.9

โดยตะกอนของแข็งที่นำมาเผาด้วยความร้อนประกอบไปด้วยตะกอนของแข็งที่ได้จากกระบวนการ 3 รูปแบบคือ

1. ตะกอนของแข็งที่ได้จากการตกตะกอนที่ค่า pH 0.6 และนำมาเผาโดยตรง Direct Calcination หรือ Direct Roasting (ต่อไปจะเรียกว่า NdpH 0.6)
2. ตะกอนของแข็งที่ได้จากการตกตะกอนที่ค่า pH 0.6 แล้วล้างด้วยน้ำเพื่อให้อยู่ในรูปของสารประกอบไฮดรอกไซด์ก่อนที่จะนำมาเผาด้วยความร้อนให้อยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ (ต่อไปจะเรียกว่า NdpH 0.6R)
3. ตะกอนตะกอนของแข็งที่ได้จากการตกตะกอนที่ค่า pH 0.6 นำมาทำให้มีความบริสุทธิ์สูงขึ้น ก่อนการล้างด้วยน้ำเพื่อให้อยู่ในรูปของสารประกอบไฮดรอกไซด์ก่อนที่จะนำมาเผาด้วยความร้อนให้อยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ (ต่อไปจะเรียกว่า NdpH 0.6LR)



a



b



c



d

รูปที่ 3.9 ขั้นตอนการเผาตะกอนของแข็ง a, b วางเข้าเซรามิกในเตาเผา c, d ติดตั้งชุดเทอร์โมคัปเปิล

3.5 การทดลองสกัดโลหะนีโอดีเมียมและทำให้สารชะละลายมีความบริสุทธิ์ขึ้นด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า-เคมี

แนวคิดที่มีผู้เสนอจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ในทางทฤษฎีที่จะทำให้ตะกอนนีโอดีเมียมหลังตกตะกอนมีความบริสุทธิ์มากยิ่งขึ้น โดยการกำจัดธาตุเจือปน เช่น เหล็ก แมงกานีส และโคบอลต์ออกจากสารชะละลายโดยใช้กระบวนการสกัดทางไฟฟ้า ด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง (Electrowinning) เพื่อให้เหล็กและธาตุเจือปนในสารละลายไปเกาะที่ขั้วแคโทดโดยที่นีโอดีเมียมและโลหะหายากอื่น ๆ ยังคงอยู่ในสารชะละลาย ในการทดลองนี้ได้ทดลองประยุกต์ใช้กระบวนการสกัดโลหะทางไฟฟ้าเพื่อทำให้สารชะละลายมีความบริสุทธิ์ขึ้น โดยมีขั้นตอนการทดลองดังนี้

1. เตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์โดยใช้สารชะละลายที่ได้จากขั้นตอนการชะละลายแม่เหล็กใน ปริมาตร 500 มิลลิลิตร ทำการวัดค่า pH ของสารชะละลายก่อนทำการทดลองด้วยกระบวนการสกัดทางไฟฟ้า

2. ติดตั้งและเตรียมอุปกรณ์สำหรับการสกัดโลหะด้วยไฟฟ้า โดยใช้แผ่นสเตนเลสเป็นขั้วแคโทด และแผ่นตะกั่วขนาด 5x5 เซนติเมตร เป็นขั้วแอโนด และจัดเซลล์ไฟฟ้า-เคมีสำหรับกระบวนการสกัดทางไฟฟ้าง่ายแสดงในรูปที่ 3.10 โดยเชื่อมต่อแผ่นแอโนดเข้ากับขั้วบวกของแหล่งจ่ายไฟฟ้า และแผ่นแคโทดเข้ากับขั้วลบของแหล่งจ่ายไฟฟ้า คำนวณพื้นที่ในการจุ่มสารละลายของแคโทดและแอโนดให้มีพื้นที่เท่ากัน และมีระยะห่างระหว่างขั้วทั้งสองประมาณ 5 เซนติเมตร

3. ตัวแปรที่ใช้ในการทดลองสกัดด้วยไฟฟ้า แบ่งออกเป็น 3 สถานะการทดลองที่ความต่างศักย์เซลล์ 3 โวลต์, 4 โวลต์ และ 6 โวลต์ เป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง และบันทึกค่ากระแสไฟฟ้าทุก ๆ 4 ชั่วโมง

4. หลังการทดลองจะล้างสารอิเล็กโทรไลต์ออกจากแผ่นตะกั่ว-สเตนเลสด้วยน้ำปราศจากไอออน (Deionized water, DI) จากนั้นนำไปอบเพื่อไล่ความชื้น และชั่งน้ำหนักหลังการทดลอง ดังแสดงในรูปที่ 3.11 ในส่วนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ จะกรองแยกตะกอนที่เกิดขึ้นจากกระบวนการ และวัดค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

5. โลหะของแข็งที่มาเกาะที่แคโทด และตะกอนที่เกิดขึ้น จะตรวจสอบส่วนผสมทางเคมีด้วยวิธีการ X-Ray Fluorescence (XRF) และ X-Ray Diffractometer (XRD) และตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคและรูปร่างของของแข็งด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุ (SEM-EDS) สารละลายหลังอิเล็กโทรวินนิ่งจะตรวจสอบส่วนผสมทางเคมีด้วยวิธีการ Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES)



รูปที่ 3.10 เซลล์อิเล็กโทรวินนิ่ง



a.

b.

c.

รูปที่ 3.11 ชั่งน้ำหนักแผ่นแคโทด แอโนด และตะกอนที่เกิดขึ้นในระบบ หลังกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง

บทที่ 4

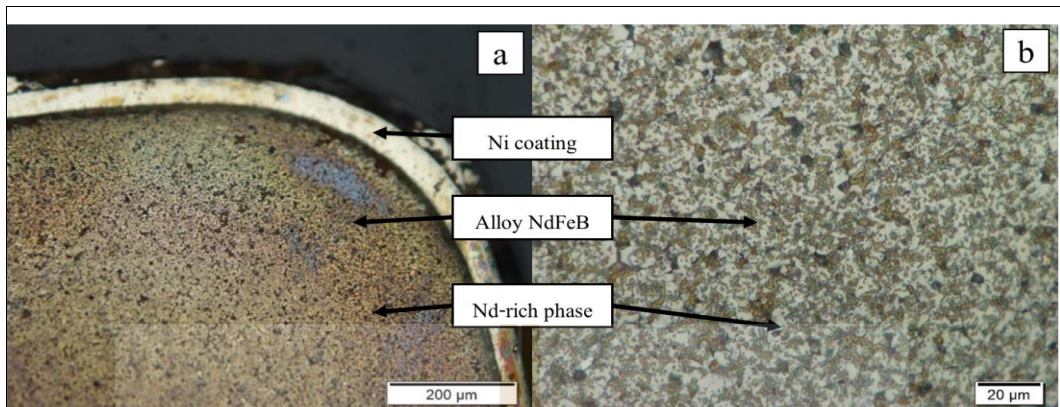
ผลการทดลองและอภิปรายผล

ผลการทดลองสกัดนีโอดีเมียมจากซากแม่เหล็กนีโอดีเมียมประกอบไปด้วย ผลของการเตรียมตัวอย่างแม่เหล็กนีโอดีเมียม การชะละลายซากแม่เหล็กนีโอดีเมียม การตกตะกอนของแข็งเพื่อแยกสกัดเอานีโอดีเมียมและโลหะหายากออกมาจากสารชะละลาย ผลของการเผาตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตเพื่อเปลี่ยนตะกอนให้อยู่ในรูปนีโอดีเมียมออกไซด์ โดยในขั้นตอนนี้จะแบ่งการทดลองออกเป็น 3 วิธีการ ได้แก่ การเผาตะกอนนีโอดีเมียมหลังตกตะกอนโดยตรง, การเผาตะกอนนีโอดีเมียมหลังล้างตะกอนด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และการเผาตะกอนนีโอดีเมียมหลังจากกำจัดเหล็กก่อนที่จะล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ นอกจากนี้ยังจะกล่าวถึงผลการศึกษาเบื้องต้นในการกำจัดเหล็กออกจากสารชะละลายด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า ซึ่งได้ผลการทดลองดังต่อไปนี้

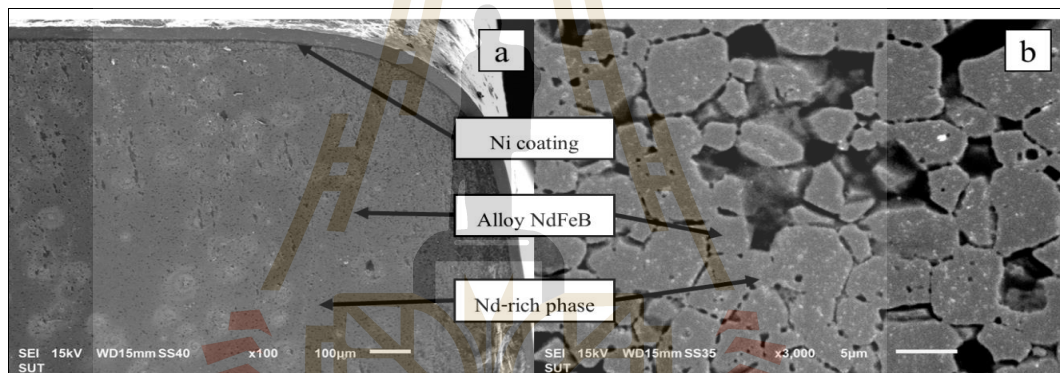
4.1 ผลการเตรียมตัวอย่างแม่เหล็กนีโอดีเมียม การชะละลาย และการตกตะกอนของแข็ง

4.1.1 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคและส่วนประกอบทางเคมีของแม่เหล็ก

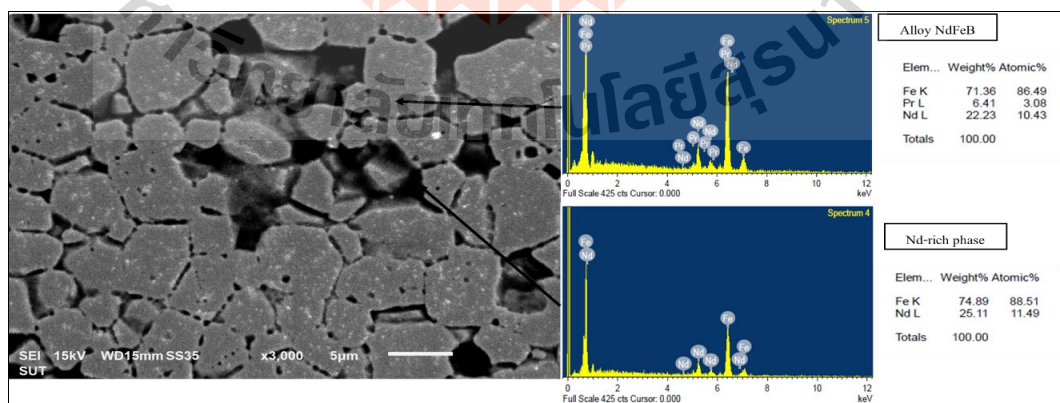
จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของซากแม่เหล็กนีโอดีเมียมด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแสง (OM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ได้ผลดังรูปที่ 4.1 และ 4.2 แสดงให้เห็นองค์ประกอบของชิ้นส่วนแม่เหล็กนีโอดีเมียมที่ประกอบไปด้วยชั้นเคลือบนิเกิล (Ni coating) ที่อยู่ภายนอกทำหน้าที่เคลือบผิวแม่เหล็กที่อยู่ด้านใน โดยโครงสร้างแม่เหล็กประกอบไปด้วยเฟส Alloy NdFeB และ Nd-rich ดังผลการตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM-EDS ที่แสดงข้อมูลในรูปที่ 4.3 ผลการตรวจสอบส่วนผสมทางเคมีของชิ้นงานแม่เหล็กนีโอดีเมียมด้วยเทคนิค WD-XRF ดังข้อมูลในตารางที่ 4.1 พบว่ามีเหล็ก (Fe) เป็นองค์ประกอบหลักโดยมีปริมาณ 63.57 Wt% นีโอดีเมียม (Nd) 25.37 Wt% พรานีโอดีเมียม (Pr) 6.53 Wt% และ โบรอน (B) 3.63 Wt% อย่างไรก็ตามไม่ปรากฏ ไดฟอสเฟียม (Dy) ในผลการตรวจสอบเนื่องจากมีความเข้มข้นต่ำกว่าที่เทคนิค WD- XRF จะตรวจพบได้



รูปที่ 4.1 แสดงโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานแม่เหล็ก a. ชั้นเคลือบนิเกิลเกิดกับโครงสร้างพื้นของแม่เหล็ก b. บริเวณโครงสร้างพื้นของแม่เหล็ก (OM)



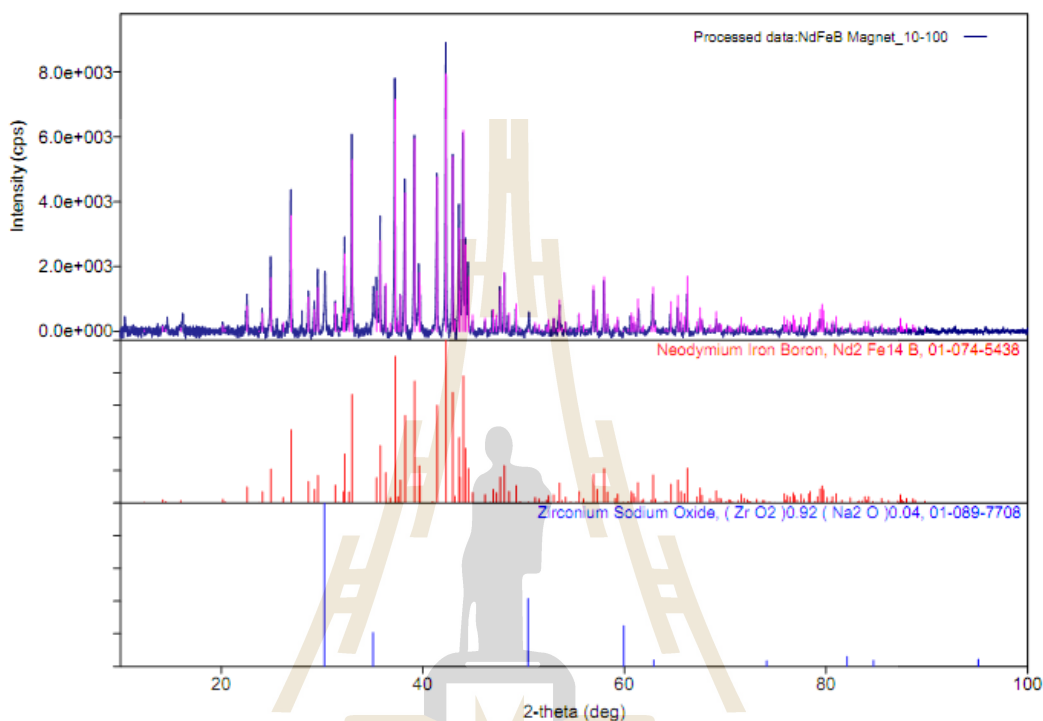
รูปที่ 4.2 แสดงโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานแม่เหล็ก a. ชั้นเคลือบนิเกิลเกิดกับโครงสร้างพื้นของแม่เหล็ก b. บริเวณโครงสร้างพื้นของแม่เหล็ก (SEM)



รูปที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์ส่วนผสมของโครงสร้างแม่เหล็กด้วยเทคนิค SEM-EDS

ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบทางเคมีของแม่เหล็กนีโอดีเมียมที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค (WD-XRF)

Data	Elements	Nd	Pr	Dy	Co	B	Fe
NdFeB Magnet	(WD-XRF) Wt%	25.37	6.53	n/a	0.90	3.63	63.57



รูปที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของชิ้นงานแม่เหล็กนีโอดีเมียม

นอกจากนี้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของชิ้นงานแม่เหล็กนีโอดีเมียมที่ทำการตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 4.4 เมื่อเทียบกับสารมาตรฐาน Neodymium-Iron-Boron ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, ICCD 01-074-5438) และ Zirconium Sodium Oxide ($(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Na}_2\text{O})_{0.04}$, ICCD 01-089-7708) พบว่าชิ้นงานแม่เหล็กที่นำมาใช้ในการทดลองสกดมีองค์ประกอบอยู่ในรูปของ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

4.1.2 การอบทางความร้อนเพื่อสลายความเป็นแม่เหล็ก (Demagnetization)

ในการทดลองเพื่ออบสลายความเป็นแม่เหล็ก ได้กำหนดเงื่อนไขจากการทดลองของ Lee และคณะในปี 2013 ที่สามารถสลายความเป็นแม่เหล็กได้อย่างสมบูรณ์ [6] โดยทำการอบเพื่อสลายความเป็นแม่เหล็กด้วยเตาแม่เหล็กไฟฟ้าที่ $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าที่อุณหภูมิและเวลานี้ชิ้นงานแม่เหล็กนีโอดีเมียมที่ใช้ในการทดลองได้ถูกสลายความเป็นแม่เหล็กอย่างสมบูรณ์ โดยชิ้นงานแม่เหล็กนีโอดีเมียมได้มีการแยกออกจากกัน และไม่มีแรงดึงดูดกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.5



a.

a. ก่อนอบสลายความเป็นแม่เหล็ก b. หลังจากอบสลายความเป็นแม่เหล็ก



b.

รูปที่ 4.5 ผลการอบสลายความเป็นแม่เหล็กของชิ้นงานแม่เหล็กนีโอดีเมียม

4.1.3 บดเพื่อลดขนาดของแม่เหล็ก (Crushing)

ในการบดเพื่อลดขนาดแม่เหล็กก่อนทำการทดลองสกัด เนื่องจากส่วนประกอบของชิ้นงานแม่เหล็กนีโอดีเมียมที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการสกัดจะถูกเคลือบผิวด้วยโลหะนิกเกิล ซึ่งชั้นเคลือบนิกเกิลทำหน้าที่ในการต้านทานการกัดกร่อนในสถานะที่ใช้งาน ดังนั้นจึงเป็นการยากที่จะชะละลายชิ้นงานแม่เหล็กที่มีชั้นเคลือบนิกเกิลด้วยวิธีการสกัดโดยใช้สารละลายกรดดังแสดงในรูปที่ 4.6 ดังจะเห็นได้ว่ามีส่วนประกอบของแม่เหล็กหลงเหลืออยู่ภายใต้ชั้นเคลือบนิกเกิล ซึ่งไม่สามารถที่จะละลายแม่เหล็กที่อยู่ภายในได้ทั้งหมด ดังนั้นการบดเพื่อลดขนาดแม่เหล็กและทำลายชั้นเคลือบนิกเกิลที่ปกป้องผิวชิ้นงานจากการกัดกร่อน ก็เพื่อเปิดผิวสัมผัสระหว่างแม่เหล็กกับสารละลายกรดให้สามารถชะละลายชิ้นงานแม่เหล็กทั้งหมดให้ไปอยู่ในรูปของสารละลายได้ โดยทำการย่อยลดขนาดชิ้นงานแม่เหล็กให้มีขนาด 10-20 mm ดังแสดงในรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.6 แม่เหล็กที่ไม่สามารถชะละลายได้หมดก่อนที่จะทำการบดเพื่อลดขนาด



รูปที่ 4.7 แสดงการบดย่อยเพื่อลดขนาดแม่เหล็กและทำลายชั้นเคลือบนิเกิล

4.1.4 การชะละลายแม่เหล็ก (Leaching)

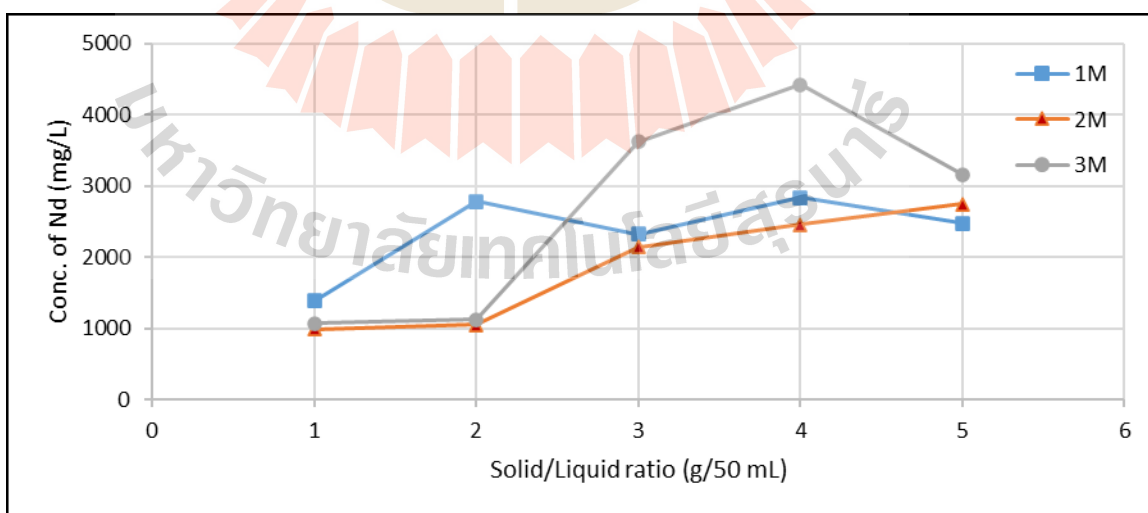
ในการทดลองชะละลายชิ้นงานแม่เหล็กนีโอดีเมียมด้วยกรดซัลฟิวริกที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน 3 ความเข้มข้นได้แก่ 1 โมลต่อลิตร 2 โมลต่อลิตร และ 3 โมลต่อลิตร (M) อีกทั้งทำการทดลองชะละลายที่อัตราส่วนระหว่างของแข็งต่อของเหลว (s/L ratio) เท่ากับ 1 g/ 50 mL (20 กรัมต่อลิตร) 2 g/ 50 mL (40 กรัมต่อลิตร) 3 g/ 50 mL (60 กรัมต่อลิตร) 4 g/ 50 mL (80 กรัมต่อลิตร) และ 5 g/ 50 mL (100 กรัมต่อลิตร) ที่อุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง ผลจากการชะละลายพบว่าแม่เหล็กเกือบทั้งหมดที่มีองค์ประกอบหลักซึ่งประกอบไปด้วย เหล็ก นีโอดีเมียม และโบรอน สามารถละลายลงไปอยู่ในสารชะละลาย คงเหลือส่วนที่ไม่ละลายที่สามารถกรองแยกออกจากสารชะละลาย ได้แก่ ชั้นเคลือบโลหะนิเกิล และตะกอนของแข็งที่ไม่ละลาย (Residuals) ซึ่งมีปริมาณเล็กน้อย

จากผลการทดลองชะละลายโดยแปรผันความเข้มข้นของสารละลายกรดและอัตราส่วนระหว่างของแข็งต่อของเหลว ดังเงื่อนไขตัวแปรที่กล่าวมาข้างต้น โดยการทดลองชะละลายแต่ละเงื่อนไขในเบื้องต้นเพื่อหาสภาวะการชะละลายที่เหมาะสมได้ทำการทดลองโดยใช้ปริมาตรของสารละลายในการชะละลายแต่ละเงื่อนไขเท่ากับ 50 มิลลิลิตร และผลจากการตรวจสอบความเข้มข้น

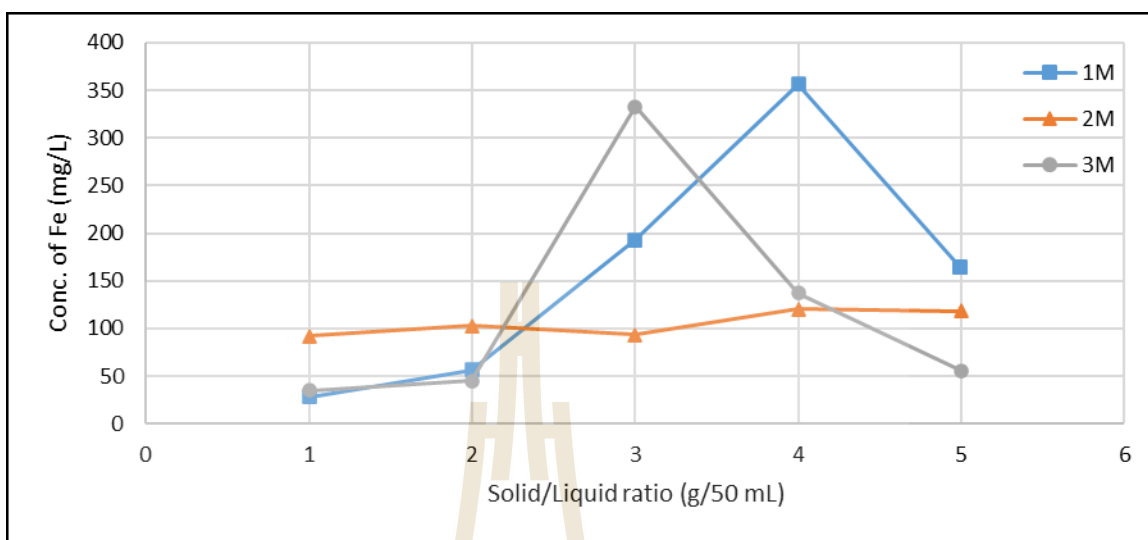
ของโลหะที่ละลายอยู่ในสารชะละลายด้วยเทคนิค ICP-OES หลังจากการชะละลายซึ่งจะแสดงผลเฉพาะธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลักของแม่เหล็ก ได้แก่ นีโอดีเมียม และเหล็ก ดังแสดงในตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.8, 4.9 พบว่าที่อัตราส่วนระหว่างของแข็งต่อของเหลวเพิ่มขึ้น ความเข้มข้นของนีโอดีเมียมที่อยู่ในสารละลายมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นโดยเฉลี่ยทุกความเข้มข้นของสารชะละลายกรด โดยเฉพาะที่ความเข้มข้นของสารละลายกรดที่ 2 โมลต่อลิตร มีแนวโน้มที่ความเข้มข้นของนีโอดีเมียมในสารชะละลายเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง ในขณะที่ปริมาณความเข้มข้นของเหล็กที่เจือปนอยู่ในสารชะละลายพบว่าในกรณีของสารละลายกรดที่มีความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร และ 3 โมลต่อลิตร มีแนวโน้มปริมาณเหล็กโดยเฉลี่ยเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวในการชะละลาย แต่ในกรณีของสารละลายกรดที่มีความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร มีแนวโน้มปริมาณเหล็กโดยเฉลี่ยมีค่าคงที่

ตารางที่ 4.2 ความเข้มข้นของนีโอดีเมียมและเหล็กในสารชะละลายกรดซัลฟิวริกที่มีความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร 2 โมลต่อลิตร และ 3 โมลต่อลิตร ที่อัตราส่วนระหว่างของแข็งกับของเหลว (S/L ratio) เท่ากับ 1 g/ 50 mL, 2 g/ 50 mL, 3 g/ 50 mL, 4 g/ 50 mL และ 5 g/ 50 mL

S/L ratio	1 g/ 50 mL		2 g/ 50 mL		3 g/ 50 mL		4 g/ 50 mL		5 g/ 50 mL	
	Nd mg/L	Fe mg/L	Nd mg/L	Fe mg/L	Nd mg/L	Fe mg/L	Nd mg/L	Fe mg/L	Nd mg/L	Fe mg/L
1 M	1383	28.1	2781	56.6	2326	192.8	2838	356.8	2482	164
2 M	986.8	92.1	1053	102.9	2143	93.2	2464	120.1	2750	118.2
3 M	1068	34.7	1124	45.1	3626	332.7	4423	136.9	3163	55.5



รูปที่ 4.8 ปริมาณความเข้มข้นของนีโอดีเมียมที่ละลายอยู่ในสารชะละลายกรดซัลฟิวริก



รูปที่ 4.9 ปริมาณความเข้มข้นของเหล็กที่ละลายอยู่ในสารชะละลายกรดซัลฟิวริก

อีกทั้งในการศึกษาจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ Voßenkaul และคณะ [3] มีการรายงานเกี่ยวกับสถานะเงื่อนไขในการชะละลายที่เหมาะสมที่สามารถชะละลายแม่เหล็กนีโอดีเมียมที่มีความเข้มข้นของปริมาณนีโอดีเมียมในสารชะละลายสูง และปริมาณโลหะเจือปน เช่น เหล็ก มีปริมาณต่ำ เมื่อทำการชะละลายด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกที่มีความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ที่อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 100 กรัมต่อลิตร ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้ในการทดลองนี้ ดังนั้นในการทดลองนี้ผู้วิจัยจึงเลือกสถานะการชะละลายที่ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 2 โมลต่อลิตร และอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 100 กรัมต่อลิตร หรือ s/l ratio เท่ากับ 1 : 10 จากนั้นในการทดลองได้ทำการขยายผลการชะละลายในปริมาตรที่เพิ่มขึ้นเป็นการชะละลายในสารละลายปริมาตร 1 ลิตรในการชะละลายแม่เหล็กน้ำหนัก 100 กรัม ที่อุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งจากผลการชะละลายที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.3 โดยคิดเป็นน้ำหนักของแม่เหล็กที่ละลายลงไปในการชะละลายเท่ากับ 90.29 กรัม จากน้ำหนักแม่เหล็กเริ่มต้น 100 กรัม ในขณะที่ชิ้นเคลือบโลหะนิกเกิลและตะกอนของแข็งที่ไม่ละลายคิดเป็นน้ำหนัก 5.06 กรัม และ 4.65 กรัมตามลำดับ

ผลจากการตรวจสอบความเข้มข้นของโลหะในสารละลายที่ชะละลายด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตรที่อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 100 กรัมต่อลิตร ด้วยเทคนิค ICP-OES ดังแสดงในตาราง 4.4 พบว่าความเข้มข้นของโลหะในสารชะละลายประกอบไปด้วยเหล็ก และนีโอดีเมียม โดยมีเหล็ก (68,390 mg/L Fe) และนีโอดีเมียม (22,490 mg/L Nd) ในส่วนตะกอนของแข็งที่ไม่ละลาย (residuals) จากผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค WD-XRF พบว่ามีองค์ประกอบดังแสดงในตารางที่ 4.5 ประกอบไปด้วยเหล็ก (3.65 wt% Fe) นีโอดีเมียม (19.96 wt% Nd) และธาตุอื่น ๆ แสดงให้เห็นว่ามีองค์ประกอบทางเคมีเหมือนกันกับส่วนผสมทางเคมีของแม่เหล็ก ในตอนเริ่มต้น

ตารางที่ 4.3 ปริมาณแม่เหล็กที่ละลายลงในสารละลายและปริมาณตะกอนของแข็งที่ไม่ละลายจากการชะละลายแม่เหล็กด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร อัตราส่วนระหว่างของแข็งกับของเหลว (S/L ratio) เท่ากับ 100 g/L

	น้ำหนัก (g)	ร้อยละ (%)
NdFeB Magnet เริ่มต้น	100	100
เปลือกนิกเกิล	5.06	5.06
ตะกอนที่ไม่ละลาย	4.65	4.65
NdFeB Magnet ที่ละลาย	90.29	90.29

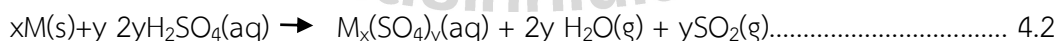
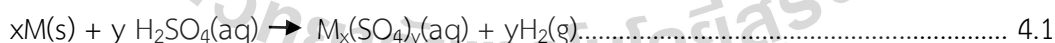
ตารางที่ 4.4 ความเข้มข้นของโลหะที่เป็นองค์ประกอบในสารละลายที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค ICP-OES

Data	Element	Nd	Pr	Dy	Co	B	Fe
NdFeB Magnet	Wt% (WD-XRF)	17.87	4.60	0	0.63	2.56	44.76
NdFeB Leached Solution	Mg/L (ICP-OES)	22,490	5,300	22.28	808.7	683.4	68,390

ตารางที่ 4.5 องค์ประกอบทางเคมีของตะกอนของแข็งที่ไม่ละลายที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค WD-XRF

Data	Element	Nd	Pr	Dy	Co	B	Fe	S	O
NdFeB Magnet Residual (powder)	Wt%	19.96	5.85	0	0.17	4.49	3.65	10.24	45.03

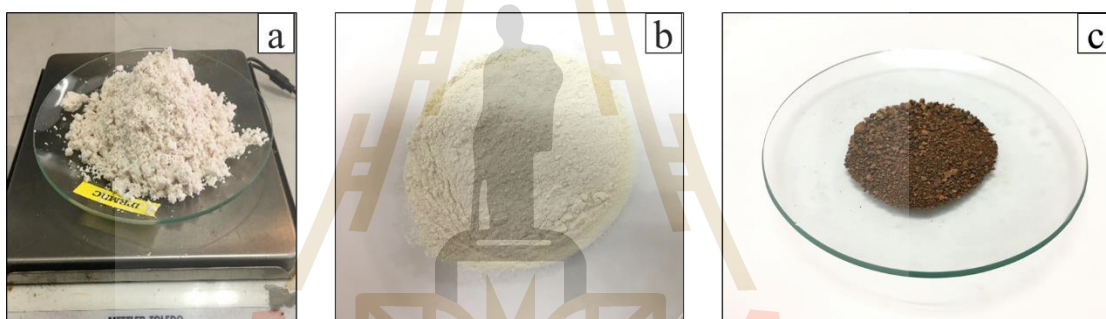
โดยการชะละลายแม่เหล็กด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกที่เกิดขึ้นในการทดลองสามารถอธิบายได้โดยสมการที่ 4.1-4.2 จากรางงานการศึกษาก่อนหน้านี้โดย Önal, M.A.R., et al, 2015.



4.1.5 การตกตะกอนของแข็งนีโอดีเมียมซัลเฟต (Nd-sulfate precipitation)

หลังจากการชะละลายชิ้นงานแม่เหล็กนีโอดีเมียมให้เกิดการละลายของโลหะที่เป็นองค์ประกอบของแม่เหล็กให้ไปอยู่ในรูปของสารละลาย โดยในขั้นตอนการตกตะกอนของแข็งจากสารละลายจะใช้วิธีการปรับค่า pH เพื่อทำให้เกิดการตกตะกอนของแข็งแยกออกมาจากสารละลายที่ค่า pH ต่าง ๆ กัน โดยในการทดลองนี้ได้ทำการตกตะกอนที่ค่า pH 0.6 pH 3 และ pH 8 ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.10 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตะกอนของแข็งจากการตกตะกอนที่ค่า pH ต่าง ๆ ด้วยเทคนิค WD-XRF ได้ผลแสดงดังในตารางที่ 4.6 รูปที่ 4.11 และรูปที่

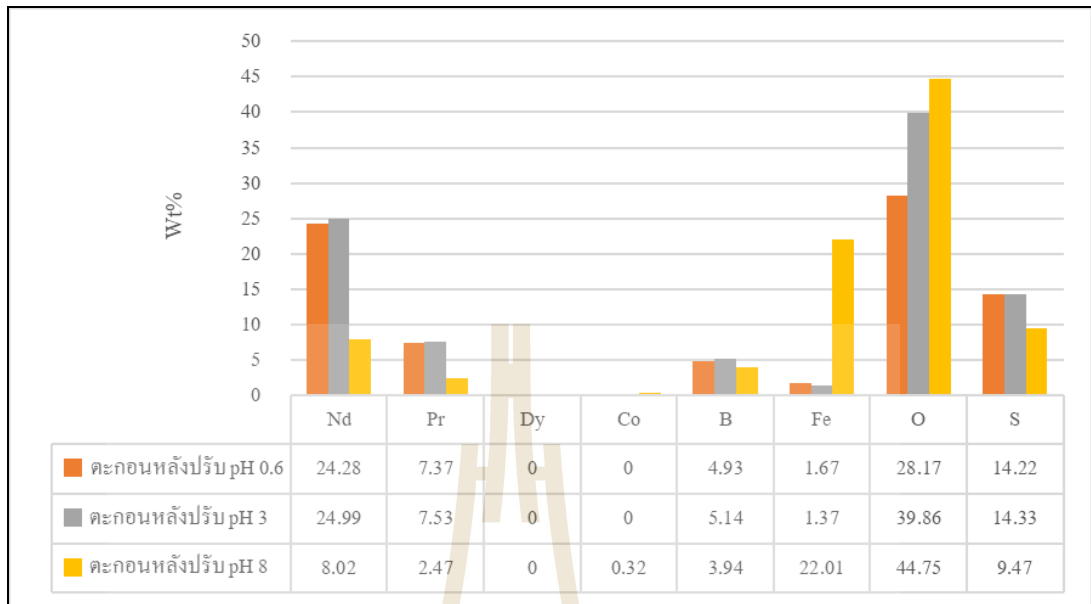
4.12 พบว่าองค์ประกอบทางเคมีของธาตุหลัก ๆ ที่อยู่ในตะกอนของแข็งจากการตกตะกอนที่ค่า pH 0.6 ประกอบไปด้วย Nd 24.28% (REE 31.65 %) Fe 1.67 % S 14.22 % และ O 28.17 % โดยที่ pH 3 ประกอบไปด้วย Nd 24.99% (REE 32.52 %) Fe 1.37 % S 14.33 % และ O 39.86 % ในขณะที่ pH 8 ประกอบไปด้วย Nd 8.02% (REE 10.89 %) Fe 22.01 % S 9.47 % และ O 44.75 % ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการตกตะกอนที่ค่า pH 0.6 และ pH 3 จะได้ตะกอนของแข็งที่มีนีโอดีเมียมและโลหะหายากอยู่ในปริมาณสูง โดยที่มีเหล็กเจือปนในปริมาณต่ำ อีกทั้งยังพบว่าในตะกอนของแข็งมีองค์ประกอบของออกซิเจนและซิลเฟอร์อยู่สูงซึ่งสันนิษฐานได้ว่า ตะกอนของแข็งที่ได้จากการทดลองจะอยู่ในรูปของสารประกอบซิลเฟตของโลหะหายากเป็นหลัก ส่วนในกรณีของตะกอนของแข็งที่ได้จากการตกตะกอนที่ค่า pH 8 จะมีองค์ประกอบของนีโอดีเมียมและโลหะหายากอยู่ในปริมาณต่ำและมีเหล็กเป็นองค์ประกอบหลักเจือปนอยู่ในปริมาณสูง และยังพบปริมาณองค์ประกอบของออกซิเจนและซิลเฟอร์อยู่สูง ซึ่งสันนิษฐานได้ว่า ตะกอนของแข็งที่ได้จากการตกตะกอนที่ค่า pH 8 นี้จะอยู่ในรูปของสารประกอบซิลเฟตของเหล็กเป็นหลัก



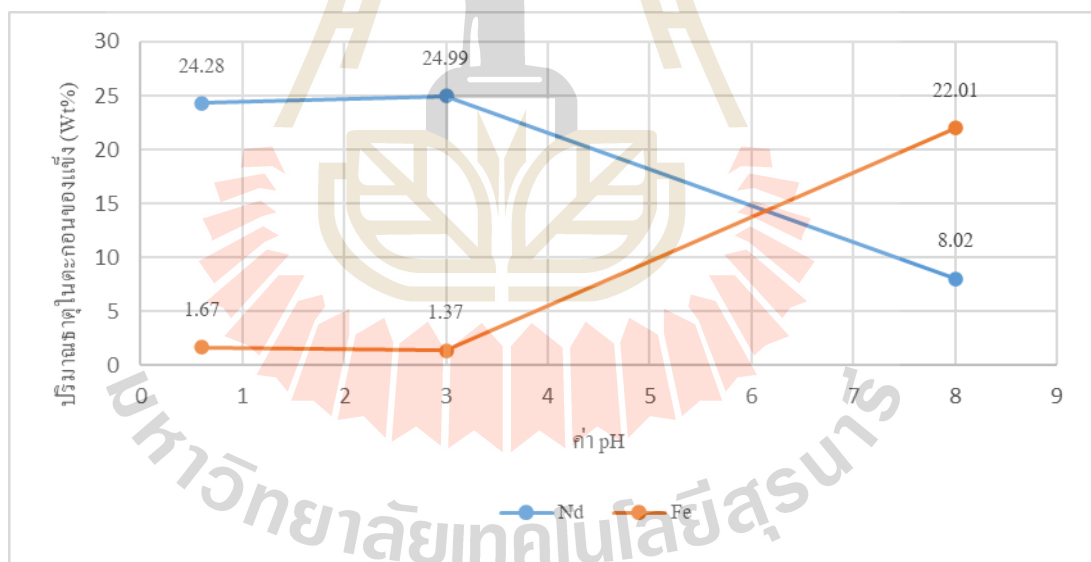
รูปที่ 4.10 การตกตะกอนของแข็งด้วยการปรับค่า pH ด้วยสารละลายด้วย NaOH 1 M ที่ค่า pH ต่าง ๆ a. pH 0.6 b. pH 3 และ c. pH 8

ตารางที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนของแข็งที่ค่า pH ต่าง ๆ ด้วยเทคนิค WD-XRF

Data	Nd	Pr	Dy	Co	B	Fe	Na	O	S
NdFeB Magnet	20.9	5.38	n/a	0.74	2.99	52.37	1.18	16.43	0.02
ตะกอนหลังปรับ pH 0.6	24.28	7.37	n/a	0	4.93	1.67	4.35	28.17	14.22
ตะกอนหลังปรับ pH 3	24.99	7.53	n/a	0	5.14	1.37	5.21	39.86	14.33
ตะกอนหลังปรับ pH 8	8.02	2.47	n/a	0.32	3.94	22.01	6.53	44.75	9.47



รูปที่ 4.11 กราฟเปรียบเทียบองค์ประกอบทางเคมีของธาตุในตะกอนของแข็งที่ตกตะกอนที่ค่า pH 0.6, pH 3 และ pH 8



รูปที่ 4.12 กราฟเปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของนีโอดีเมียมและเหล็กในตะกอนของแข็งที่ตกตะกอนที่ค่า pH 0.6 pH 3 และ pH 8

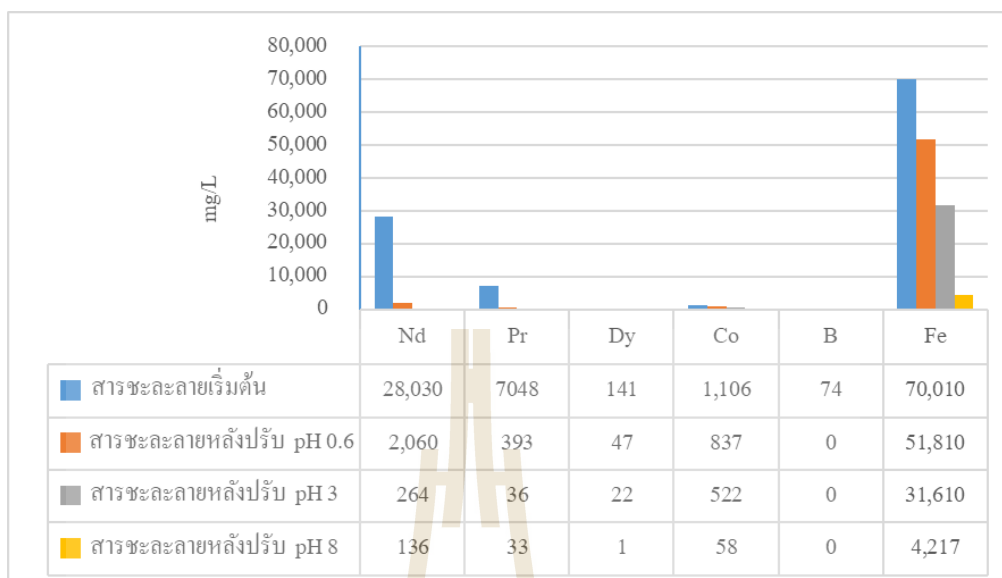
ผลจากการตรวจสอบความเข้มข้นของสารละลายภายหลังจากการตกตะกอนของแข็งที่ค่า pH ต่าง ๆ ด้วยเทคนิค ICP-OES เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณโลหะที่ตกตะกอนของแข็งออกไปจากสารละลายและปริมาณโลหะที่ยังคงเหลืออยู่ในสารละลายภายหลังจากการตกตะกอนของแข็งดังข้อมูลแสดงในตารางที่ ตารางที่ 4.7 รูปที่ 4.13 และรูปที่ 4.14 พบว่าสารละลายภายหลังจากการตกตะกอน

ก่อนที่ pH 0.6 มีธาตุหลัก ๆ เหลือค้างในสารชะละลายประกอบไปด้วย Fe 51,810 mg/L Nd 2,060 mg/L (REE 2,453 mg/L) ที่สารชะละลายภายหลังการตกตะกอนที่ pH 3 เหลือธาตุในสารชะละลายประกอบไปด้วย Fe 31,610 mg/L Nd 264 mg/L (REE 300 mg/L) ในขณะที่สารชะละลายภายหลังการตกตะกอนที่ pH 8 เหลือธาตุในสารชะละลายประกอบไปด้วย Fe 4,217 mg/L Nd 136 mg/L (REE 169 mg/L)

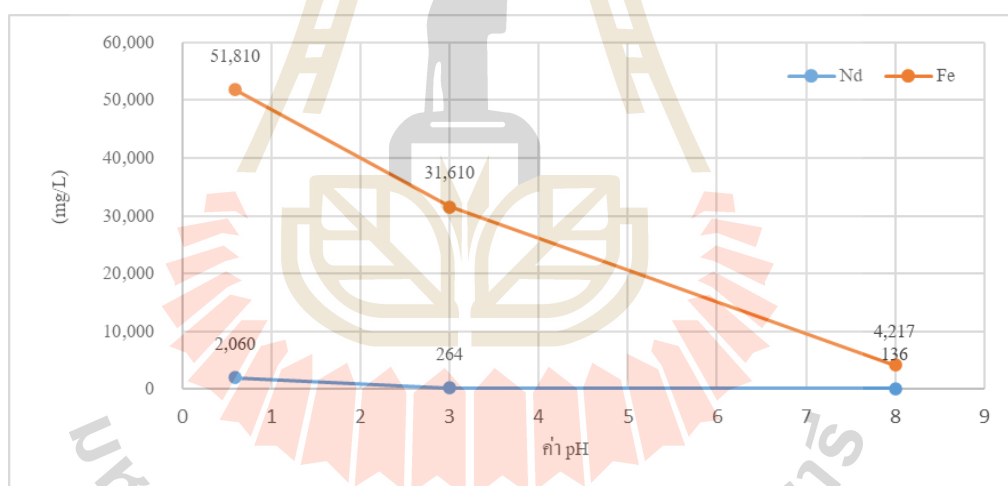
จากผลการวิเคราะห์ข้างต้นจะเห็นได้ว่าการตกตะกอนของแข็งที่ค่า pH 0.6 พบว่าเหล็กเกือบทั้งหมดยังคงเหลืออยู่ในสารชะละลายและมีปริมาณความเข้มข้นสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับสารชะละลายภายหลังการตกตะกอนที่ค่า pH 3 และค่า pH 8 หรืออาจกล่าวได้ว่าการตกตะกอนที่ค่า pH 0.6 จะมีเหล็กออกมาเจือปนในสารประกอบของแข็งในปริมาณต่ำ ในขณะที่การตกตะกอนของแข็งที่ค่า pH 3 พบว่ามีปริมาณเหล็กคงเหลืออยู่ในสารชะละลายในปริมาณที่ต่ำกว่ากรณีการตกตะกอนที่ 0.6 แสดงให้เห็นว่าเหล็กตกตะกอนออกมาเจือปนในสารประกอบของแข็งในปริมาณที่สูงกว่า ส่วนการตกตะกอนที่ค่า pH 8 นั้นเหล็กคงเหลืออยู่ในสารชะละลายในปริมาณต่ำ แสดงให้เห็นว่ามีเหล็กตกตะกอนออกมาจากสารชะละลายเกือบทั้งหมดทำให้ได้ตะกอนของแข็งที่มีปริมาณเหล็กสูงไม่สามารถแยกสกัดนีโอดีเมียมและโลหะหายากออกมาจากสารชะละลายได้ และจากผลการทดลองพบว่านีโอดีเมียมและโลหะหายากสามารถตกตะกอนของแข็งแยกออกมาจากสารชะละลายที่ค่า pH ต่ำ โดยที่เหล็กยังคงละลายอยู่ในสารชะละลายและตกตะกอนร่วมในปริมาณเพียงเล็กน้อย เมื่อค่า pH สูงขึ้นเหล็กจะค่อย ๆ เพิ่มปริมาณการตกตะกอนออกมาจากสารชะละลายจนกระทั่งเกิดการตกตะกอนเกือบทั้งหมดที่ค่า pH 8 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ได้มีการรายงานไว้ก่อนหน้านี้ ดังนั้นในการทดลองนี้เพื่อที่จะทำการเลือกสกัด (Selective extractions) นีโอดีเมียมและโลหะหายากให้มีความบริสุทธิ์สูงในขั้นตอนการตกตะกอนของแข็งจึงใช้เงื่อนไขการตกตะกอนที่ค่า pH 0.6 สำหรับการทดลองในขั้นตอนต่อไป

ตารางที่ 4.7 แสดงความเข้มข้นของธาตุที่อยู่ในสารชะละลายเริ่มต้น และสารชะละลายภายหลังการตกตะกอนที่ค่า pH 0.6 pH 3 และ pH 8 ที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค ICP-OES

	Elements	Nd	Pr	Dy	Co	B	Fe
สารชะละลายเริ่มต้น	mg/L	28,030	7048	141	1,106	74	70,010
สารชะละลายหลังปรับ pH 0.6	mg/L	2,060	393	47	837	n/a	51,810
สารชะละลายหลังปรับ pH 3	mg/L	264	36	22	522	n/a	31,610
สารชะละลายหลังปรับ pH 8	mg/L	136	33	1	58	n/a	4,217



รูปที่ 4.13 กราฟเปรียบเทียบความเข้มข้นของธาตุที่อยู่ในสารชะละลายเริ่มต้น และสารชะละลาย ภายหลังการตกตะกอนที่ค่า pH 0.6 pH 3 และ pH 8



รูปที่ 4.14 กราฟเปรียบเทียบความเข้มข้นของของนีโอดีเมียมและเหล็ก ที่คงเหลือในสารชะละลาย ภายหลังการตกตะกอนที่ค่า pH 0.6 pH 3 และ pH 8

วิธีการในการตกตะกอนของแข็งที่ค่า pH 0.6 และลักษณะตะกอนที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.15 และผลวิเคราะห์ความเข้มข้นของธาตุในสารชะละลายก่อนและหลังการตกตะกอนของแข็งที่ค่า pH 0.6 แสดงดังในตารางที่ 4.8 พบว่าสารชะละลายภายหลังการตกตะกอนที่ค่า pH 0.6 มีปริมาณนีโอดีเมียมเหลืออยู่ในสารละลายเพียง 2,083 mg/L ซึ่งลดลงจากสารชะละลายในตอนเริ่มต้นที่มีปริมาณสูงถึง 22,490 mg/L แสดงให้เห็นว่านีโอดีเมียมและโลหะหายากเกือบทั้งหมดจะแยกตัวตกตะกอนออกมาจากสารชะละลายที่ค่า pH ดังกล่าวนี้ ในขณะที่เหล็กเกือบทั้งหมดยังคงละลายอยู่ในสารชะละลาย ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตะกอนของแข็งด้วยเทคนิค WD-XRF พบว่ามี

องค์ประกอบหลักได้แก่ นีโอดีเมียม 25.09 Wt% พร้าซีโอดีเมียม 7.64 Wt% โบรอน 4.77 Wt% ซัลเฟอร์ 14.16 Wt% ออกซิเจน 38.29 Wt% และเหล็กเจปนอยู่เพียง 2.19 Wt% และผลจากการวิเคราะห์รูปแบบของตะกอนของแข็งที่ตกตะกอนได้พบว่าอยู่ในรูปของสารประกอบของโซเดียมนีโอดีเมียมซัลเฟต ($\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) และสารประกอบเหล็กซัลเฟต ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ในปริมาณ 97.81% และ 1.91% ตามลำดับดังแสดงในรูปที่ 4.16 และตารางที่ 4.10 อีกทั้งรูปร่างลักษณะของตะกอนที่ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รวมถึงผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วย SEM-EDS แสดงดังในรูปที่ 4.17 และตารางที่ 4.11 โดยสารประกอบเหล็กซัลเฟตที่ตกตะกอนร่วมกับนีโอดีเมียมซัลเฟตจะมีลักษณะรูปร่างเป็นแผ่นซึ่งมีลักษณะแตกต่างจากรูปร่างของตะกอนนีโอดีเมียม



a



b



c

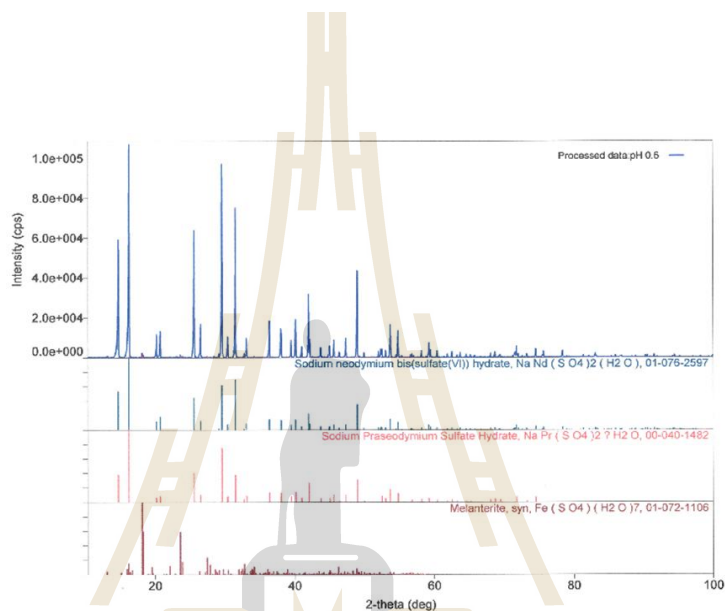
รูปที่ 4.15 การตกตะกอนของแข็งที่ค่า pH 0.6 และลักษณะตะกอนที่ได้ a. การตกตะกอนของแข็ง โดยการปรับค่า pH ด้วยสารละลาย NaOH 1 M b. และ c. ลักษณะตะกอนของแข็งที่ตกตะกอนแยกตัวออกจากสารละลาย

ตาราง 4.8 ความเข้มข้นของปริมาณธาตุก่อนและหลังการตกตะกอนของแข็งที่ค่า pH 0.6 ที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค ICP-OES

Data	Element	Nd	Pr	Dy	Co	B	Fe
สารละลายเริ่มต้น	mg/L	22,490	5,300	22.28	808.7	683.4	68,390
สารละลายหลังปรับ pH 0.6	mg/L	2,083	376.1	36.8	707.3	497.3	89,730

ตาราง 4.9 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตะกอนของแข็งจากการตกตะกอนที่ pH 0.6 (Nd pH 0.6) ด้วยเทคนิค WD-XRF

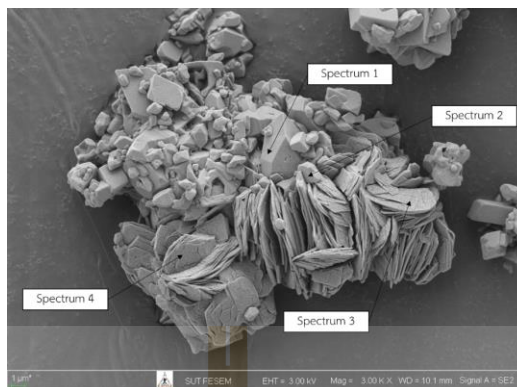
Data	Element	Nd	Pr	Dy	Co	B	Fe	S	O
NdFeB Magnet	Wt%	17.87	4.6	0	0.63	2.56	44.76	0.02	14.04
Nd pH 0.6	Wt%	25.09	7.64	0	0	4.77	2.19	14.16	38.29



รูปที่ 4.16 ผลการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของตัวอย่างตะกอนของแข็งจากการตกตะกอนที่ค่า pH 0.6 เทียบกับสารมาตรฐาน Sodium Neodymium Bis (Sulfate (VI)) Hydrate ($\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 (\text{H}_2\text{O})$) และ Szomolnokite ($\text{FeSO}_4 (\text{H}_2\text{O})$)

ตารางที่ 4.10 ผลการวิเคราะห์ปริมาณและรูปแบบของสารประกอบที่ได้จากการตกตะกอนที่ค่า pH 0.6 (Nd pH 0.6) ด้วยเทคนิค XRD

Data	Quantitative	$\text{NaREE}(\text{SO}_4)_2 (\text{H}_2\text{O})$	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{REE}(\text{OH})_3$	Unknown
Nd pH 0.6	Value%	97.81	1.91	0	0.29



รูปที่ 4.17 ลักษณะรูปร่างตะกอนของแข็งที่ได้จากการตกตะกอนที่ค่า pH 0.6 ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วย SEM-EDS

ตารางที่ 4.11 ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วย SEM-EDS ของตะกอนของแข็งที่ได้จากการตกตะกอนที่ค่า pH 0.6 ที่ตำแหน่งต่าง ๆ

Spectrum	C	O	Na	S	Fe	Zn	Pr	Nd	Pm	Sm	Tb
Spec. 1	3.54	37.59	-	14.38	0.00	7.26	4.24	23.82	5.43	3.74	-
Spec. 2	5.31	43.18	-	14.47	5.85	5.49	-	17.49	4.20	-	4.01
Spec. 3	7.11	56.54	-	13.35	14.33	-	-	-	-	-	5.67
Spec. 4	5.42	59.59	-	14.06	15.74	-	-	-	-	-	5.19

จากการตกตะกอนที่เกิดขึ้นในการทดลองนี้สามารถอธิบายได้โดยปฏิกิริยาที่แสดงในสมการที่ 4.3-4.6 จากการรายงานผลการศึกษาก่อนหน้านี้โดย Atwood, 2016 และ Yoon, 2014



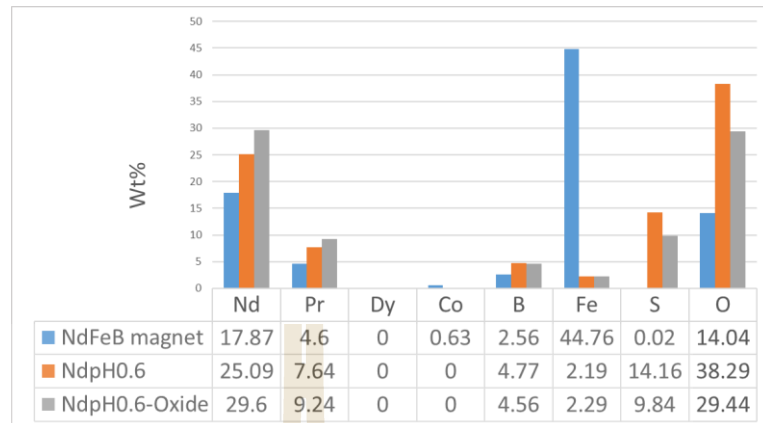
4.2 ผลการทดลองเผาตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตเพื่อให้อยู่ในรูปของนีโอดีเมียมออกไซด์ (Direct calcination)

จากการทดลองเผาโดยตรง (Direct calcination) เพื่อที่จะเปลี่ยนตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟต (Nd-pH0.6) ให้ไปอยู่ในรูป Nd-Oxide โดยการเผาด้วยเตาหมuffle ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ ตะกอนที่ผ่านการเผาโดยตรงมีองค์ประกอบทางเคมีดังแสดงใน ตารางที่ 4.12 และรูปที่ 4.18 พบว่าองค์ประกอบทางเคมีหลักของสารประกอบที่ผ่านการเผาโดยตรงประกอบไปด้วย นีโอดีเมียม 29.60 Wt% พราซีโอดีเมียม 9.24 Wt% โบรอน 4.56 Wt% เหล็ก 2.29

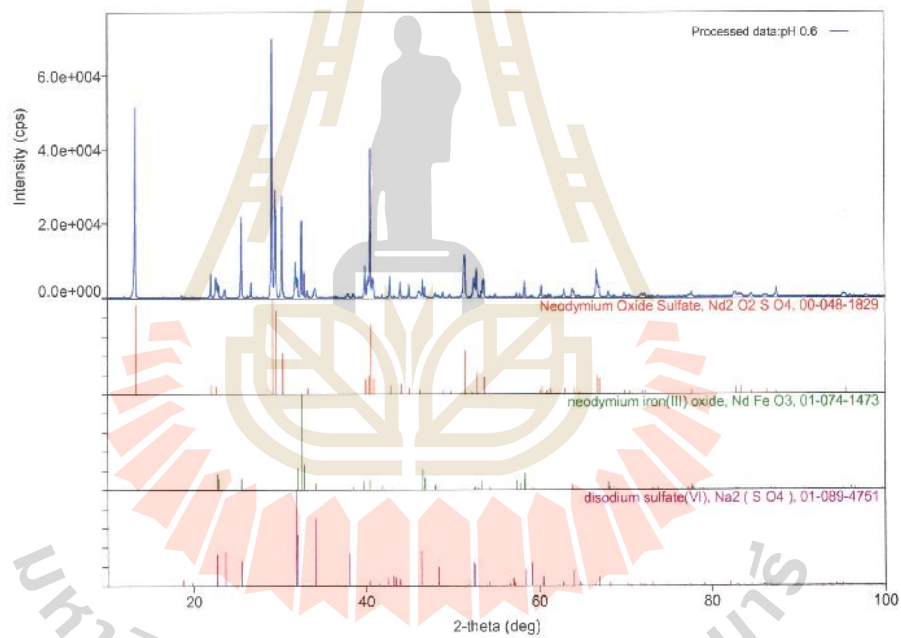
Wt% ซัลเฟอร์ 9.84 Wt% และ ออกซิเจน 29.44 Wt% ซึ่งมีปริมาณซัลเฟอร์ลดลงจากตะกอนนีโอดีเมียมเริ่มต้นก่อนการเผา และจากผลการวิเคราะห์รูปแบบและปริมาณสารประกอบที่ได้จากการเผาโดยตรงด้วยเทคนิค XRD แสดงผลดัง รูปที่ 4.19 และรูปที่ 4.20 พบว่าประกอบไปด้วยสารประกอบที่อยู่ในรูปของ Neodymium Oxosulfate $[\text{Nd}_2(\text{SO}_4)\text{O}_2]$ 65.42% Neodymium Ferrate $[\text{NdFeO}_3]$ 20.89% และ Sodium Sulfate $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ 9.3% ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารประกอบที่ผ่านการเผาโดยตรงส่วนใหญ่ยังอยู่ในรูปของนีโอดีเมียมซัลเฟต โดยเกิดเป็นสารประกอบร่วมระหว่างเหล็กกับนีโอดีเมียมออกไซด์เพียง 20.89% แสดงให้เห็นว่าวิธีการเผาโดยตรงเพื่อจะเปลี่ยนตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตให้ไปอยู่ในรูปของนีโอดีเมียมออกไซด์ได้ทั้งหมดยังไม่สามารถทำได้ ผลการวิเคราะห์ลักษณะรูปร่างตะกอนของแข็งที่ผ่านการเผาโดยตรง (Nd-pH0.6-Oxide) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วย SEM-EDS แสดงดังในรูปที่ 4.21 พบว่าตะกอนที่ผ่านการเผาโดยตรงบริเวณสเปกตรัม 1 ตรวจสอบด้วย SEM-EDS มีองค์ประกอบทางเคมีประกอบไปด้วย Nd 32.09 % Pr 6.48 % Fe 12.30 % S 0.39% และ O 19.94 % ซึ่งมีองค์ประกอบของโลหะหายาก เหล็ก และออกซิเจนเป็นหลัก จึงมีความเป็นไปได้ว่าจะอยู่ในรูปของสารประกอบ Neodymium Ferrate $[\text{NdFeO}_3]$ ที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในผลก่อนหน้า ส่วนบริเวณสเปกตรัม 2 มีองค์ประกอบทางเคมีประกอบไปด้วย Nd 42.75% Pr 7.63% Fe 0 % S 6.04% และ O 29.78% ซึ่งมีองค์ประกอบทางเคมีใกล้เคียงกันกับบริเวณสเปกตรัม 3 และสเปกตรัม 4 ซึ่งมีองค์ประกอบของโลหะหายาก ซัลเฟอร์ และออกซิเจนเป็นหลัก จึงมีความเป็นไปได้ว่าจะอยู่ในรูปของสารประกอบ Neodymium Oxosulfate $[\text{Nd}_2(\text{SO}_4)\text{O}_2]$ จากผลการตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD ซึ่งมีปริมาณเป็นส่วนใหญ่ของตะกอนที่ผ่านการเผาโดยตรงทั้งหมด

ตารางที่ 4.12 ผลองค์ประกอบทางเคมีของตะกอนที่ผ่านการเผาโดยตรงเพื่อให้อยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ (Nd-pH0.6-Oxide) ด้วยเทคนิค WD-XRF

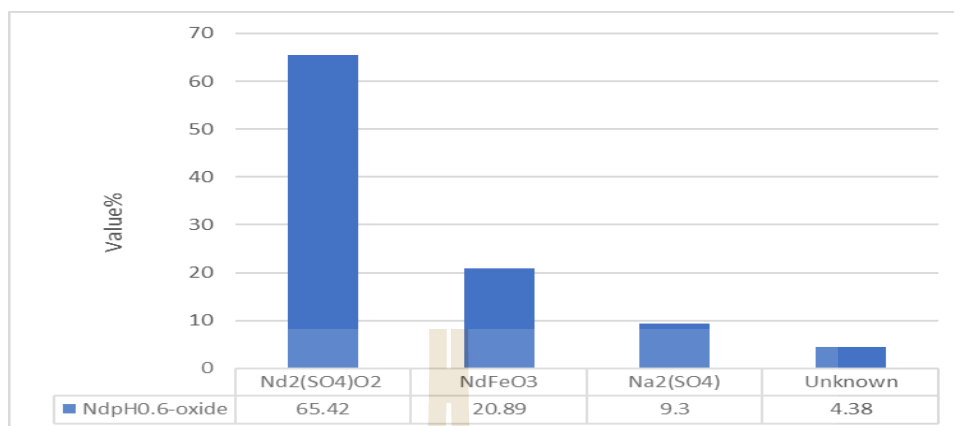
Data	Element	Nd	Pr	Dy	Co	B	Fe	S	O
NdFeB magnet	Wt%	17.87	4.60	0.00	0.63	2.56	44.76	0.02	14.04
Nd-pH0.6	Wt%	25.09	7.64	0.00	0.00	4.77	2.19	14.16	38.29
Nd-pH0.6-Oxide	Wt%	29.60	9.24	0.00	0.00	4.56	2.29	9.84	29.44



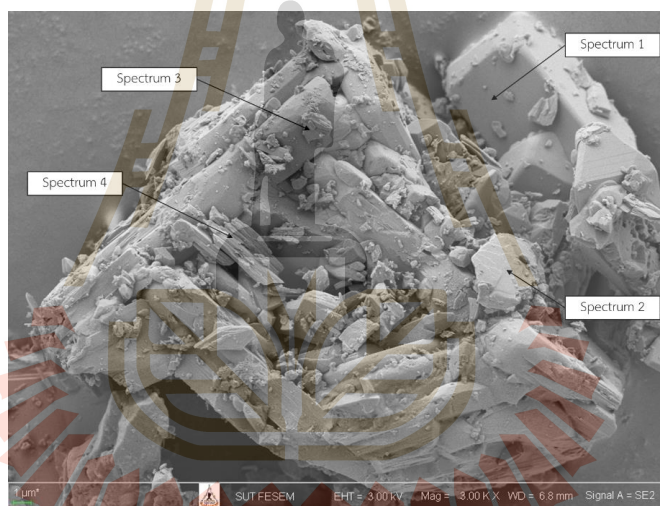
รูปที่ 4.18 ข้อมูลเปรียบเทียบองค์ประกอบทางเคมีของตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตก่อนเผาและตะกอนที่ผ่านการเผาโดยตรง (NdpH0.6-Oxide)



รูปที่ 4.19 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวอย่างตะกอนที่ผ่านการเผาโดยตรงเพื่อให้อยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ (NdpH0.6-Oxide) เทียบกับสารมาตรฐาน $\text{Na}_2(\text{SO}_4)_2$, NdFeO_3 และ $\text{Na}_2(\text{SO}_4)$



รูปที่ 4.20 ผลการวิเคราะห์รูปแบบและปริมาณของสารประกอบของตะกอนที่ผ่านการเผาโดยตรง (NdPH0.6-Oxide) ด้วยเทคนิค XRD



Spectrum	C	O	Na	S	Fe	Zn	Pr	Nd	Pm	Sm	Tb
Spec. 1	3.17	19.94	-	0.39	12.30	-	6.48	32.09	8.02	5.50	6.60
Spec. 2	9.14	29.78	-	6.04	-	-	7.63	42.75	-	-	-
Spec. 3	9.13	27.44	-	5.61	-	4.29	6.95	39.95	-	-	-
Spec. 4	2.16	18.43	-	6.18	-	-	9.89	48.05	-	5.29	-

รูปที่ 4.21 ลักษณะรูปร่างตะกอนของแข็งที่ผ่านการเผาโดยตรง (NdPH0.6-Oxide) ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วย SEM-EDS

4.3 ผลการทดลองเปลี่ยนตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตให้อยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ ก่อนทำการเผาเพื่อให้อยู่ในรูปของนีโอดีเมียมออกไซด์

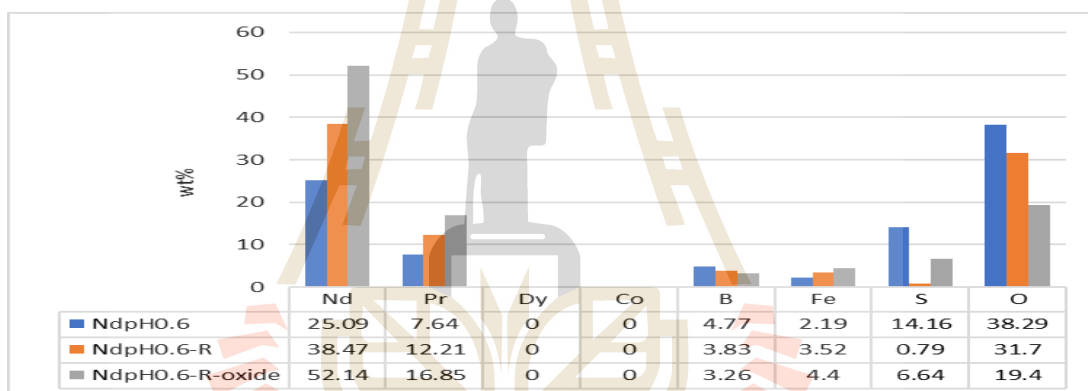
จากรายงานการศึกษาก่อนหน้านี้ (Piyawit et al, 2018) สามารถทำการเปลี่ยนตะกอนที่อยู่ในรูปของนีโอดีเมียมซัลเฟตให้อยู่ในรูปของนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ ด้วยการทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ดังสมการด้านล่าง ดังนั้นจึงได้มีการประยุกต์ใช้หลักการดังกล่าวนี้ในการทดลองของงานวิจัยนี้



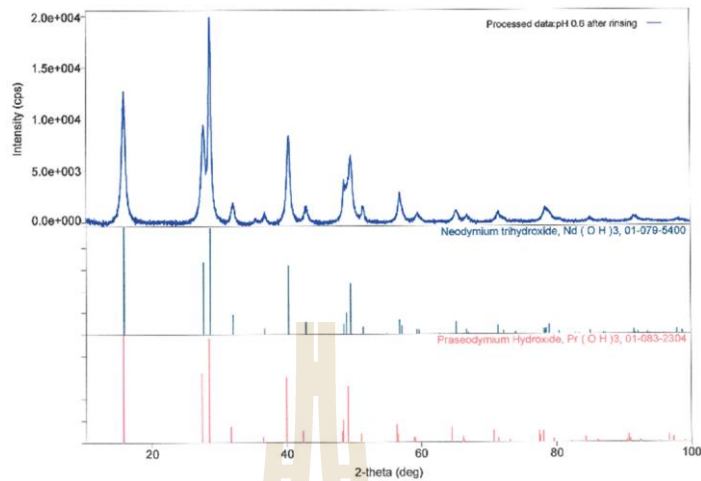
จากการทดลองเปลี่ยนตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตให้อยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ก่อนที่จะทำการเผาเพื่อให้อยู่ในรูปของนีโอดีเมียมออกไซด์ โดยการนำตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟต (Nd₂SO₄·6H₂O) มาล้างด้วยสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 2.5 M ในอัตราส่วนระหว่างของแข็ง/ของเหลว 0.1 (1 g/10 mL) กวนทิ้งไว้ 5 ชั่วโมงด้วย magnetic stirrer ที่อุณหภูมิห้องและสั่นโดยใช้เครื่อง Ultrasonic 1 ชั่วโมง ผลองค์ประกอบทางเคมีของตะกอนภายหลังจากการทำปฏิกิริยาหรือล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Nd₂SO₄·6H₂O-R) ซึ่งทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค WD-XRF แสดงดังในตารางที่ 4.13 และรูปที่ 4.22 พบว่ามีองค์ประกอบทางเคมีประกอบไปด้วย Nd 38.47% Pr 12.21 % B 3.83 % Fe 3.52 % S 0.79 % และ O 31.70 % พบว่ามีปริมาณเปอร์เซ็นต์ของโลหะหายากในองค์ประกอบเพิ่มขึ้น ในขณะที่ปริมาณเปอร์เซ็นต์ของซัลเฟอร์ลดลง รวมถึงมีเหล็กเจือปนอยู่บางส่วนในปริมาณเล็กน้อย และจากผลการวิเคราะห์รูปแบบและปริมาณสารของสารประกอบที่ผ่านการทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ด้วยเทคนิค XRD แสดงผลดังใน รูปที่ 4.23 และรูปที่ 4.24 พบว่าอยู่ในรูปของ Neodymium hydroxide [REE(OH)₃] 99.64% ซึ่งเป็นปริมาณเกือบทั้งหมด แสดงให้เห็นว่าขั้นตอนการเปลี่ยนสารประกอบนีโอดีเมียมซัลเฟตให้อยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ในการทดลองนี้สามารถทำได้ และประสบความสำเร็จค่อนข้างดี ลักษณะรูปร่างของตะกอนภายหลังจากการทำปฏิกิริยาหรือล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Nd₂SO₄·6H₂O-R) ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงดังในรูปที่ 4.25

ตารางที่ 4.13 ผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟต (NdpH0.6) ที่ผ่านขั้นตอนการทำให้อยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ (NdpH0.6-R) และการเผาเพื่อให้อยู่ในรูปของนีโอดีเมียมออกไซด์ (NdpH0.6-R-oxide) ด้วยเทคนิค WD-XRF

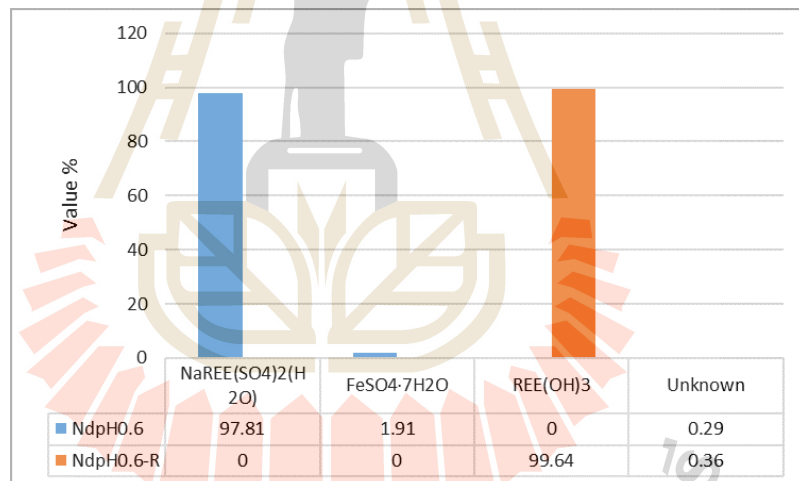
Data	Element	Nd	Pr	Dy	Co	B	Fe	S	O
NdFeB magnet	Wt%	17.87	4.60	0.00	0.63	2.56	44.76	0.02	14.04
NdpH0.6	Wt%	25.09	7.64	0.00	0.00	4.77	2.19	14.16	38.29
NdpH0.6-R	Wt%	38.47	12.21	0.00	0.00	3.83	3.52	0.79	31.70
NdpH0.6-R-oxide	Wt%	52.14	16.85	0.00	0.00	3.26	4.40	6.64	19.40



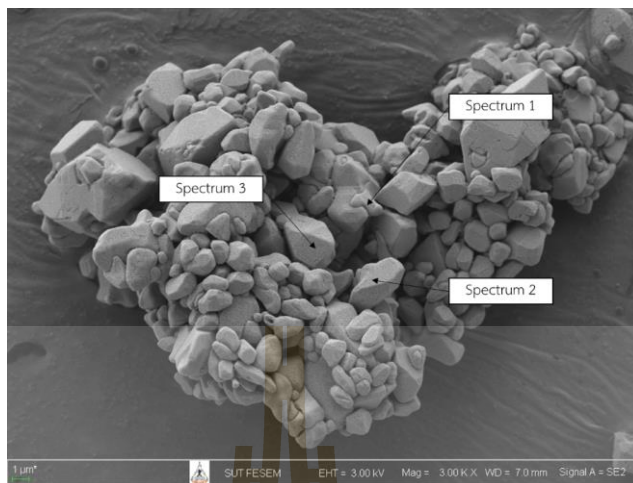
รูปที่ 4.22 ข้อมูลเปรียบเทียบองค์ประกอบทางเคมีของตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟต (NdpH0.6) ที่ผ่านขั้นตอนการทำให้อยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ (NdpH0.6-R) และการเผาเพื่อให้อยู่ในรูปของนีโอดีเมียมออกไซด์ (NdpH0.6-R-oxide)



รูปที่ 4.23 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวอย่างตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยด่างเพื่อเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของสารประกอบไฮดรอกไซด์ (Nd-pH0.6-R) เทียบ กับสารมาตรฐาน Neodymium Hydroxide $\text{Nd}(\text{OH})_3$ และ Praseodymium Hydroxide $\text{Pr}(\text{OH})_3$



รูปที่ 4.24 ผลการวิเคราะห์รูปแบบและปริมาณของสารประกอบของตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยด่างเพื่อเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของสารประกอบไฮดรอกไซด์ (Nd-pH0.6-R) ด้วยเทคนิค XRD

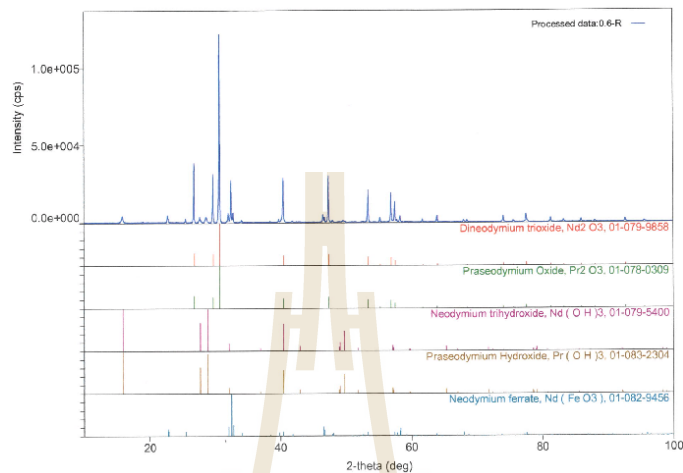


รูปที่ 4.25 ลักษณะรูปร่างตะกอนของแข็งที่ผ่านการล้างด้วยต่างเพื่อเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของสารประกอบไฮดรอกไซด์ (Nd-pH0.6-R) ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

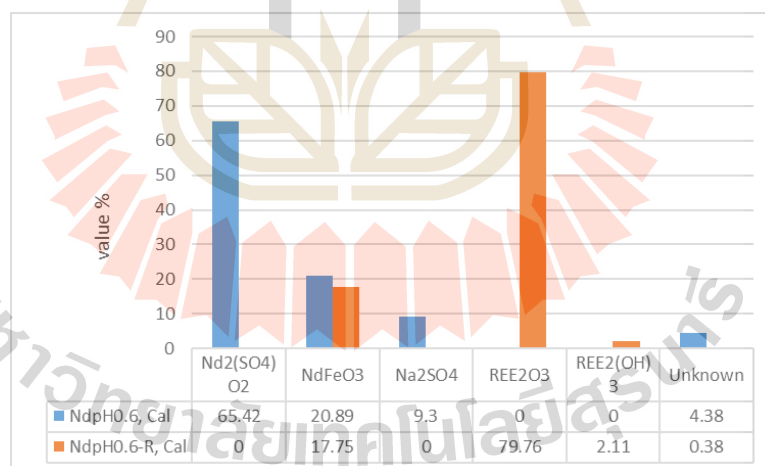
จากนั้นเมื่อนำตะกอนนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ที่ได้จากขั้นตอนก่อนหน้าไปทำการเผาเพื่อเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของนีโอดีเมียมออกไซด์ ซึ่งผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค WD-XRF ดังแสดงในตารางที่ 4.13 และรูปที่ 4.22 พบว่ามีองค์ประกอบทางเคมีประกอบไปด้วย Nd 52.14 % Pr 16.85 % B 3.26 % Fe 4.40 % S 6.64 % และ O 19.40 % พบว่ามีปริมาณเปอร์เซ็นต์ของโลหะหายาก (Nd+Pr) ในองค์ประกอบเป็นหลักโดยเพิ่มขึ้นสูงถึง 68.99 % และมีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ โดยมีเหล็กและซัลเฟอร์เจือปนอยู่บางส่วนในปริมาณเล็กน้อย และจากผลการวิเคราะห์รูปแบบและปริมาณสารของสารประกอบที่ผ่านการเผาและตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD แสดงผลดังใน รูปที่ 4.26 และรูปที่ 4.27 พบว่าประกอบไปด้วยสารประกอบที่อยู่ในรูปของ Rare-earth oxides [RE₂O₃] 79.76% Neodymium ferrate [NdFeO₃] 17.75% และ Rare-earth hydroxides [RE₂(OH)₃] 2.11% ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารประกอบที่ผ่านขั้นตอนการทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และทำการเผาเพื่อให้อยู่ในรูปของออกไซด์นั้นสามารถทำให้ได้ออกไซด์ของโลหะหายากในปริมาณสูงถึง 79.76 % โดยที่เกิดสารประกอบออกไซด์ร่วมระหว่างเหล็กและนีโอดีเมียมอยู่ในปริมาณ 17.75 % และยังคงเหลือนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์บางส่วนเพียงเล็กน้อยในปริมาณ 2.11%

ผลการวิเคราะห์ลักษณะรูปร่างสารประกอบที่ผ่านขั้นตอนการทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และทำการเผาเพื่อให้อยู่ในรูปของออกไซด์ (Nd-pH0.6-R-Oxide) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วย SEM-EDS แสดงดังในรูปที่ 4.28 พบว่าบริเวณสเปกตรัม 1 และ 2 มีองค์ประกอบทางเคมีหลักประกอบไปด้วยโลหะหายาก (Nd+Pr) และออกซิเจนเป็นหลัก โดยมีเหล็กเจือปนเล็กน้อย จึงมีความเป็นไปได้ว่าจะอยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ร่วมระหว่างเหล็กและนีโอดีเมียม (Neodymium Ferrate, NdFeO₃) ส่วนบริเวณสเปกตรัม 3 และ 4 มีองค์ประกอบทางเคมีหลักประกอบไปด้วยโลหะหายาก (Nd+Pr) และ

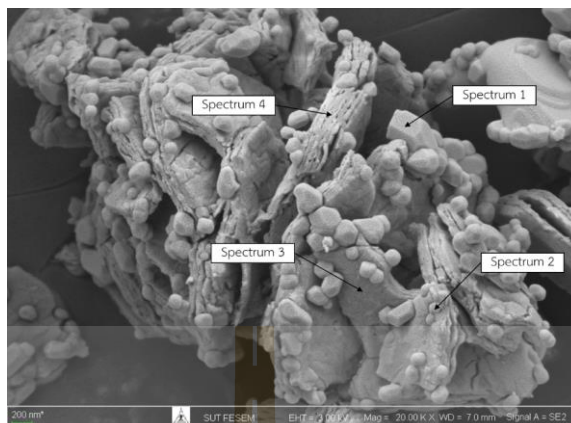
ออกซิเจนเป็นหลัก โดยไม่มีเหล็กเจือปน จึงมีความเป็นไปได้ว่าจะอยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ของโลหะหายาก (REE_2O_3) ที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในผลก่อนหน้า



รูปที่ 4.26 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวอย่างตะกอนที่ผ่านการเผา (Nd-pH0.6-R-Oxide) เทียบกับสารมาตรฐาน REE_2O_3 , $\text{REE}_2(\text{OH})_3$ และ NdFeO_3



รูปที่ 4.27 เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์รูปแบบและปริมาณของสารประกอบของตะกอนที่ทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และผ่านการเผาเพื่อเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ (Nd-pH0.6-R-Oxide) กับ ตะกอนที่ผ่านการเผาโดยตรง (Direct calcination, Nd-pH0.6-Oxide) ด้วยเทคนิค XRD



Spectrum	C	O	Fe	Pr	Nd	Pm	Sm	Tb
Spec. 1	12.03	24.50	8.51	6.59	28.78	7.42	4.64	4.33
Spec. 2	13.77	30.24	0.77	6.46	35.29	7.64	-	-
Spec. 3	13.33	26.04	-	10.07	46.90	-	-	-
Spec. 4	18.75	32.04	-	-	36.50	9.35	-	-

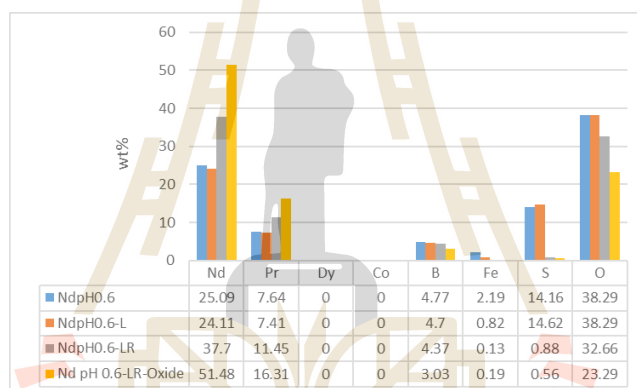
รูปที่ 4.28 ลักษณะรูปร่างตะกอนที่ทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และผ่านการเผาเพื่อเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ (NdPO₄·6H₂O) ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วย SEM-EDS

4.4 ผลการทดลองกำจัดเหล็กออกจากตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟต ก่อนทำให้อยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ และเผาเพื่อให้อยู่ในรูปของนีโอดีเมียมออกไซด์

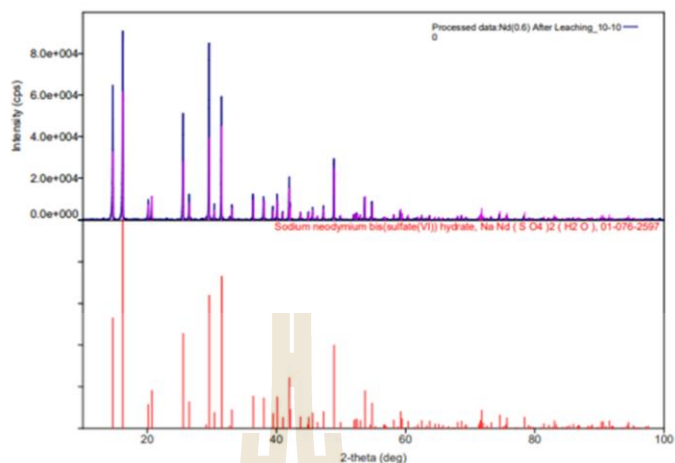
จากการทดลองกำจัดเหล็กออกจากตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟต (NdPO₄·6H₂O) โดยการชะละลายด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 2 M อัตราส่วนระหว่างของแข็ง/ของเหลว 0.1 (1 g/ 10 mL) กวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก (magnetic stirrer) เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง ผลองค์ประกอบทางเคมีของตะกอนหลังจากการชะละลายด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก (NdPO₄·6H₂O) ซึ่งทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค WD-XRF ดังแสดงในตารางที่ 4.14 และรูปที่ 4.29 พบว่ามีองค์ประกอบทางเคมีประกอบไปด้วย Nd 24.11 % Pr 7.41 % B 4.70 % Fe 0.82 % S 14.62% และ O 38.29 % ซึ่งมีปริมาณเปอร์เซ็นต์ของเหล็กลดลง และจากผลการวิเคราะห์รูปแบบและปริมาณสารของสารประกอบที่ผ่านการชะละลายด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกด้วยเทคนิค XRD แสดงผลดังในรูปที่ 4.30 และรูปที่ 4.31 พบว่าอยู่ในรูปของ Sodium rare earth Sulfate [NaREE(SO₄)₂(H₂O)] 99.85% ซึ่งเป็นปริมาณเกือบทั้งหมด แสดงให้เห็นว่าขั้นตอนการกำจัดเหล็กออกจากตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟต โดยการชะละลายด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกสามารถทำได้ ลักษณะรูปร่างของตะกอนหลังจากการชะละลายด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก (NdPO₄·6H₂O) ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงดังในรูปที่ 4.32

ตารางที่ 4.14 องค์ประกอบทางเคมีของตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตเริ่มต้น (NdpH0.6) ตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตที่ผ่านการกำจัดเหล็ก (NdpH0.6-L) ผ่านขั้นตอนการทำให้อยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ (NdpH0.6-LR) และการเผาเพื่อให้อยู่ในรูปของนีโอดีเมียมออกไซด์ (NdpH0.6-LR-oxide) ที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค WD-XRF

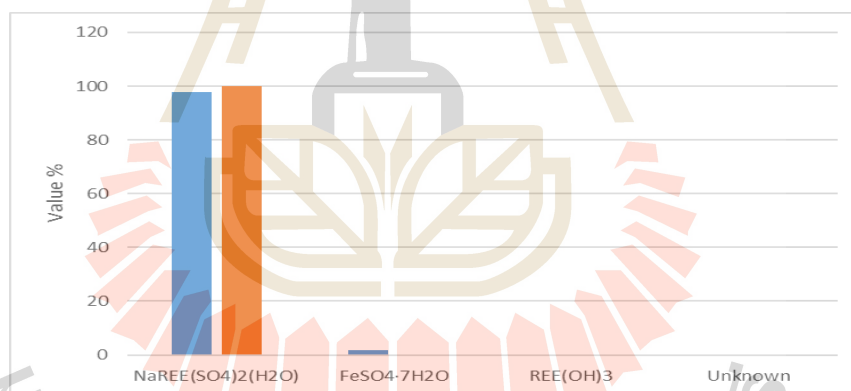
Data	Element	Nd	Pr	Dy	Co	B	Fe	S	O
NdFeB magnet	Wt%	17.87	4.60	0.00	0.63	2.56	44.76	0.02	14.04
NdpH0.6	Wt%	25.09	7.64	0.00	0.00	4.77	2.19	14.16	38.29
NdpH0.6-L	Wt%	24.11	7.41	0.00	0.00	4.70	0.82	14.62	38.29
NdpH0.6-LR	Wt%	37.70	11.45	0.00	0.00	4.37	0.13	0.88	32.66
Nd pH 0.6-LR-Oxide	Wt%	51.48	16.31	0.00	0.00	3.03	0.19	0.56	23.29



รูปที่ 4.29 ข้อมูลเปรียบเทียบองค์ประกอบทางเคมีของตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตเริ่มต้น (NdpH0.6) ตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตที่ผ่านการกำจัดเหล็ก (NdpH0.6-L) ผ่านขั้นตอนการทำให้อยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ (NdpH0.6-LR) และการเผาเพื่อให้อยู่ในรูปของนีโอดีเมียมออกไซด์ (NdpH0.6-LR-oxide) ที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค WD-XRF

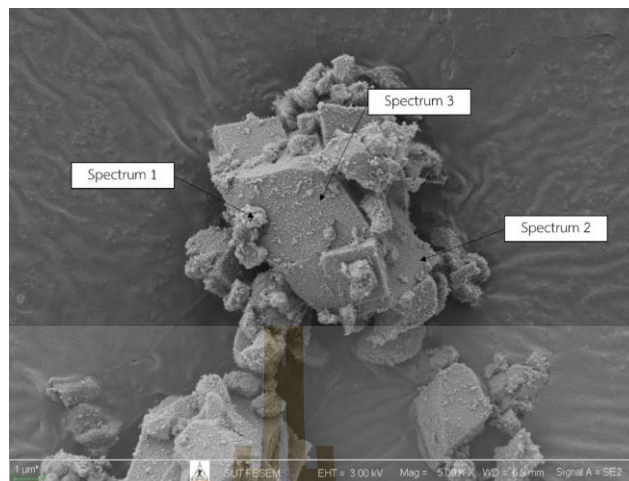


รูปที่ 4.30 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวอย่างตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตที่ผ่านการกำจัดเหล็ก (NdPH0.6-L) เทียบกับสารมาตรฐาน Sodium Neodymium Bis(Sulfate (VI)) Hydrate ($\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 (\text{H}_2\text{O})_2$)



Data	Quantitative	$\text{NaREE}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{REE}(\text{OH})_3$	Unknown
NdpH0.6	Value%	97.81	1.91	0	0.29
NdpH0.6-L	Value%	99.85	0	0	0.15

รูปที่ 4.31 เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์รูปแบบและปริมาณของสารประกอบของตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตเริ่มต้น (NdPH0.6) ตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตที่ผ่านการกำจัดเหล็ก (NdPH0.6-L) ด้วยเทคนิค XRD

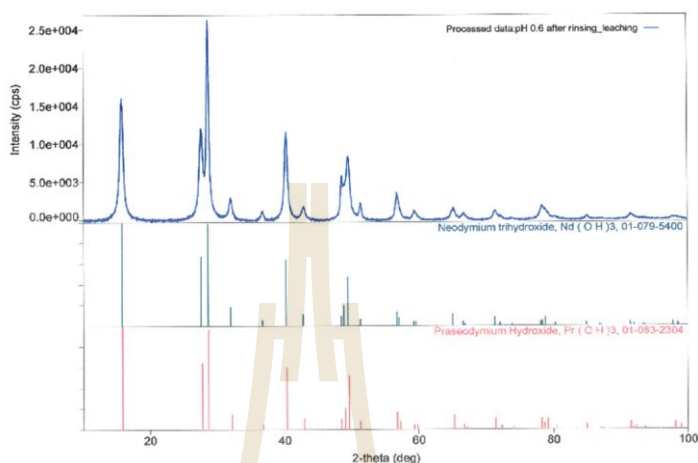


รูปที่ 4.32 ลักษณะรูปร่างตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตที่ผ่านการกำจัดเหล็ก (Nd-pH0.6-L) ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

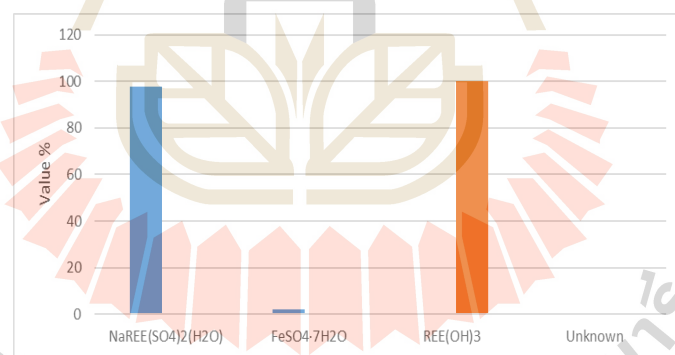
การทดลองเปลี่ยนตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตหลังจากกำจัดเหล็กออกจากตะกอนให้อยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ โดยการนำตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตหลังจากกำจัดเหล็ก (Nd-pH0.6-L) มาล้างด้วยสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 2.5 M ในอัตราส่วนระหว่างของแข็ง/ของเหลว 0.1 (1 g/10 mL) กวนทิ้งไว้ 5 ชั่วโมงด้วย magnetic stirrer ที่อุณหภูมิห้องและสั่นโดยใช้เครื่อง Ultrasonic 1 ชั่วโมง ผลองค์ประกอบทางเคมีของตะกอนภายหลังจากการทำปฏิกิริยาหรือล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Nd-pH0.6-LR) ซึ่งทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค WD-XRF แสดงดังในตารางที่ 4.14 และรูปที่ 4.29 พบว่ามีองค์ประกอบทางเคมีประกอบไปด้วย Nd 37.70 % Pr 11.45 % B 4.37 % Fe 0.13 % S 0.88 % และ O 32.66 % ซึ่งมีปริมาณเปอร์เซ็นต์ของโลหะหายากในองค์ประกอบเพิ่มขึ้น ในขณะที่ปริมาณเปอร์เซ็นต์ของซัลเฟอร์และเหล็กลดลง และจากผลการวิเคราะห์รูปแบบและปริมาณสารของสารประกอบที่ผ่านการทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ด้วยเทคนิค XRD แสดงผลดังใน รูปที่ 4.33 และรูปที่ 4.34 พบว่าอยู่ในรูปของ Neodymium hydroxide $[RE(OH)_3]$ 99.98% ซึ่งเป็นปริมาณเกือบทั้งหมดและมีความบริสุทธิ์สูง แสดงให้เห็นว่าขั้นตอนการกำจัดเหล็กออกจากตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตก่อนที่จะเปลี่ยนให้ไปอยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ทำให้ได้ตะกอนนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูงขึ้น

ลักษณะรูปร่างของตะกอนภายหลังจากกำจัดเหล็กแล้วทำปฏิกิริยาหรือล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Nd-pH0.6-LR) ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วย SEM-EDS แสดงดังในรูปที่ 4.35 พบว่าตะกอนบริเวณสเปกตรัม 1, 2 และ 3 ตรวจสอบด้วย SEM-EDS มีองค์ประกอบทางเคมีประกอบไปด้วย Nd 33.45 %, 45.06 %, 41.22 % Pr 5.91 %, 9.47 %, 8.20 % และ O 29.71 %, 25.62 %, 29.57 % ตามลำดับ ซึ่งมีองค์ประกอบของโลหะหายากและออกซิเจนเป็นหลัก จึงมีความเป็นไปได้

ได้ว่าจะอยู่ในรูปของสารประกอบ Neodymium hydroxide $[\text{REE}(\text{OH})_3]$ ที่มีความบริสุทธิ์สูง ดังที่ได้ตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD ในผลก่อนหน้านี้

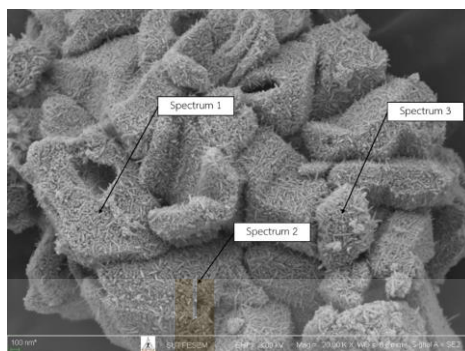


รูปที่ 4.33 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวอย่างตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตที่ผ่านการกำจัดเหล็ก (NdpH0.6-L) และผ่านขั้นตอนการทำให้อยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ (NdpH0.6-LR) เทียบกับสารมาตรฐาน Neodymium Hydroxide $\text{Nd}(\text{OH})_3$ และ Praseodymium Hydroxide $\text{Nd}(\text{OH})_3$



Data	$\text{NaREE}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{REE}(\text{OH})_3$	Unknown
NdpH0.6	97.81	1.91	0	0.29
NdpH0.6-LR	0	0	99.98	0.02

รูปที่ 4.34 เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์รูปแบบและปริมาณของสารประกอบของตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตเริ่มต้น (NdpH0.6) ตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตที่ผ่านการกำจัดเหล็ก (NdpH0.6-L) และผ่านขั้นตอนการทำให้อยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ (NdpH0.6-LR) ด้วยเทคนิค XRD



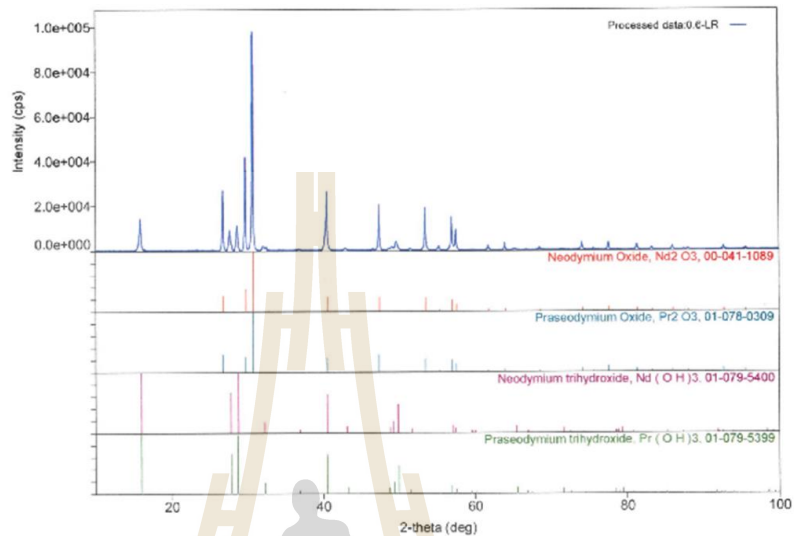
Spectrum	C	O	Na	S	Fe	Pr	Nd	Pm
Spec. 1	17.44	29.71	-	-	-	5.91	33.45	7.07
Spec. 2	14.24	25.62	-	-	-	9.47	45.06	-
Spec. 3	18.08	29.57	-	-	-	8.20	41.22	-

รูปที่ 4.35 ลักษณะรูปร่างตะกอนนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ที่ผ่านการกำจัดเหล็กและผ่านขั้นตอนการทำให้อยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมออกไซด์ (NdPrO_{0.6}-LR) ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วย SEM-EDS

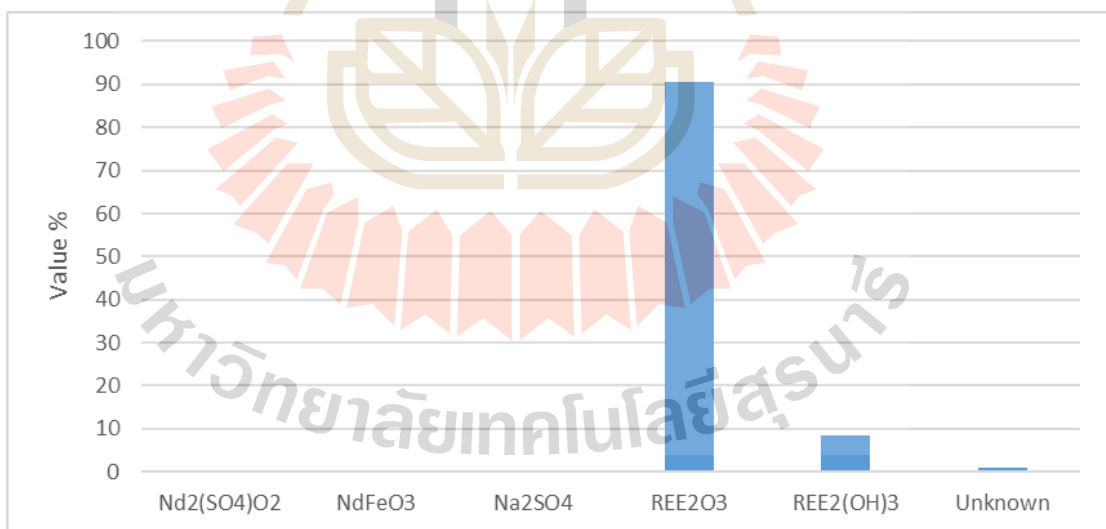
จากนั้นเมื่อนำตะกอนนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ความบริสุทธิ์สูงที่ได้จากขั้นตอนก่อนหน้านี้ไปทำการเผาเพื่อเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของนีโอดีเมียมออกไซด์ ซึ่งผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค WD-XRF ดังแสดงในตารางที่ 4.14 และรูปที่ 4.29 พบว่ามีองค์ประกอบทางเคมีประกอบไปด้วย Nd 51.48 % Pr 16.31 % B 3.03 % Fe 0.19 % S 0.56 % และ O 23.29 % พบว่ามีปริมาณเปอร์เซ็นต์ของโลหะหายาก (Nd+Pr) ในองค์ประกอบเป็นหลักโดยเพิ่มขึ้นสูงถึง 67.79 % และมีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ โดยมีเหล็กและซิลิเคอร์เจือปนอยู่น้อยมาก และจากผลการวิเคราะห์รูปแบบและปริมาณของสารประกอบที่ผ่านการเผาและตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD แสดงผลดังใน รูปที่ 4.36 และรูปที่ 4.37 พบว่าประกอบไปด้วยสารประกอบที่อยู่ในรูปของ Rare-earth oxides [RE₂O₃] 90.50 % และ Rare-earth hydroxides [RE₂(OH)₃] 8.54 % ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารประกอบที่ผ่านขั้นตอนการกำจัดเหล็กแล้วนำไปทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ก่อนที่จะทำการเผาเพื่อให้อยู่ในรูปของออกไซด์นั้นสามารถทำให้ได้ออกไซด์ของโลหะหายากในปริมาณสูงถึง 90.50 % โดยที่ไม่เกิดสารประกอบออกไซด์ร่วมระหว่างเหล็กและนีโอดีเมียม และยังคงเหลือนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 8.54%

ผลการวิเคราะห์ลักษณะรูปร่างสารประกอบที่ผ่านขั้นตอนกำจัดเหล็กแล้วนำไปทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ก่อนที่จะทำการเผาเพื่อให้อยู่ในรูปของออกไซด์ (NdPrO_{0.6}-LR-Oxide) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วย SEM-EDS แสดงดังในรูปที่ 4.38 พบว่าบริเวณสเปกตรัม 1, 2 และ 3 มีองค์ประกอบทางเคมีหลักประกอบไปด้วยโลหะหายาก (Nd+Pr) และออกซิเจนเป็นหลัก โดยไม่มีเหล็กเจือปน จึงมีความเป็นไปได้

ได้ว่าจะอยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ของโลหะหายาก (REE_2O_3) ที่มีความบริสุทธิ์สูง ดังที่ได้ตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD ในผลก่อนหน้า



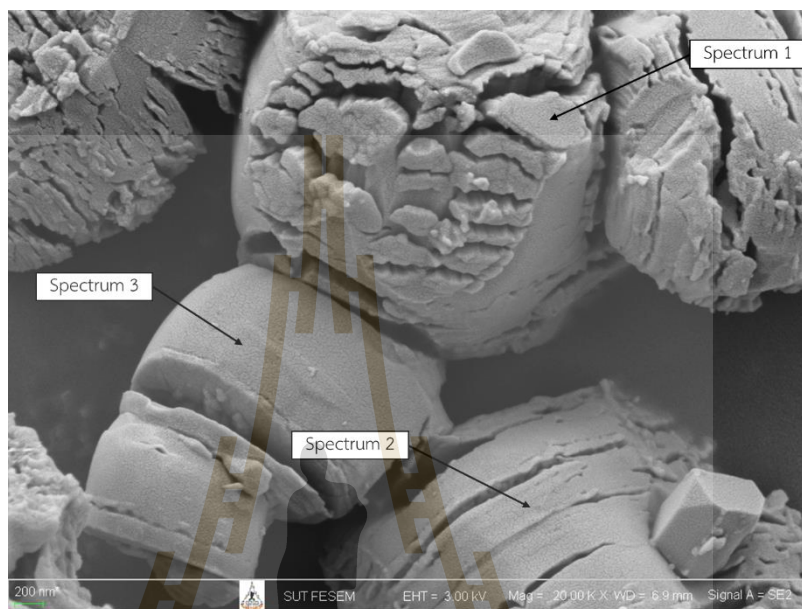
รูปที่ 4.36 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตที่ผ่านการกำจัดเหล็ก รวมถึงทำให้อยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ และเผาให้อยู่รูปของสารประกอบนีโอดีเมียมออกไซด์ (NdpH0.6-LR-Oxide)



Data	Nd ₂ (SO ₄)O ₂	NdFeO ₃	Na ₂ SO ₄	REE ₂ O ₃	REE ₂ (OH) ₃	Unknown
NdpH0.6-LR, Cal	0	0	0	90.50	8.54	0.96

รูปที่ 4.37 ผลการวิเคราะห์รูปแบบและปริมาณของสารประกอบของตะกอนนีโอดีเมียม

ซัลเฟตที่ผ่านการกำจัดเหล็ก รวมถึงทำให้อยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ และเผาให้อยู่รูปของสารประกอบนีโอดีเมียมออกไซด์ (Nd₂O₃-Oxide) ด้วยเทคนิค XRD



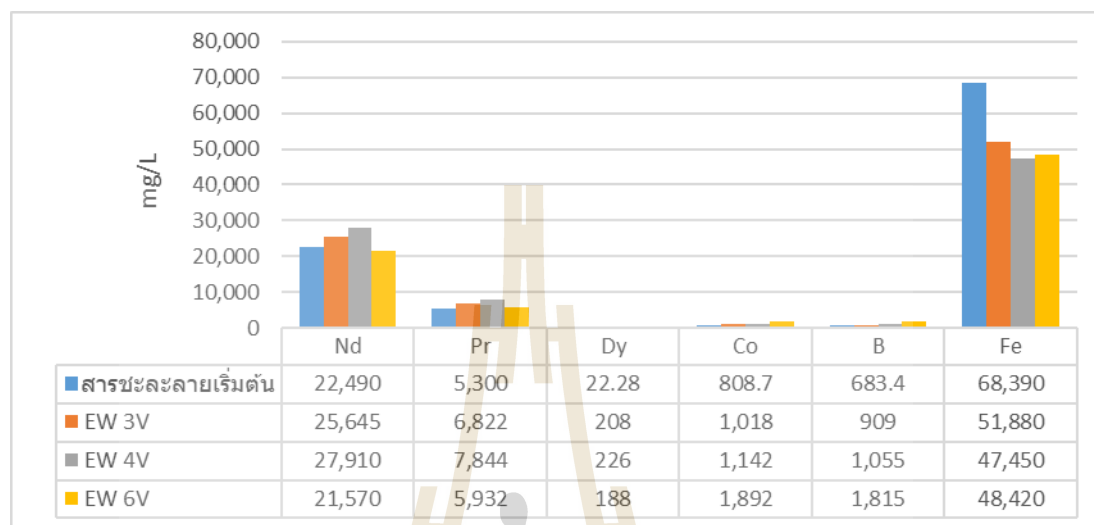
Spectrum	C	O	Fe	Pr	Nd
Spec. 1	7.47	30.25	-	6.51	33.46
Spec. 2	6.38	31.46	-	6.75	33.93
Spec. 3	10.18	30.91	-	9.55	41.29

รูปที่ 4.38 ลักษณะรูปร่างตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตที่ผ่านการกำจัดเหล็ก รวมถึงทำให้อยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ และเผาให้อยู่รูปของสารประกอบนีโอดีเมียมออกไซด์ (Nd₂O₃-Oxide) ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วย SEM-EDS

4.5 ผลการทดลองศึกษาการสกัดนีโอดีเมียมและโลหะหายาก และการทำให้สารชะละลายมีความบริสุทธิ์ขึ้นด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า

การทดลองศึกษาการสกัดนีโอดีเมียมและโลหะหายาก และการทำให้สารชะละลายมีความบริสุทธิ์ขึ้นด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า โดยใช้สารละลายหลังชะละลายเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ ในการทดลองนี้แบ่งสภาวะการทดลองเป็น 3 สภาวะตามความต่างศักย์เซลล์ โดยใช้ความต่างศักย์เซลล์ในกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งเป็น 3 โวลต์ 4 โวลต์ และ 6 โวลต์ตามลำดับ เป็นระยะเวลาทั้งหมด 24

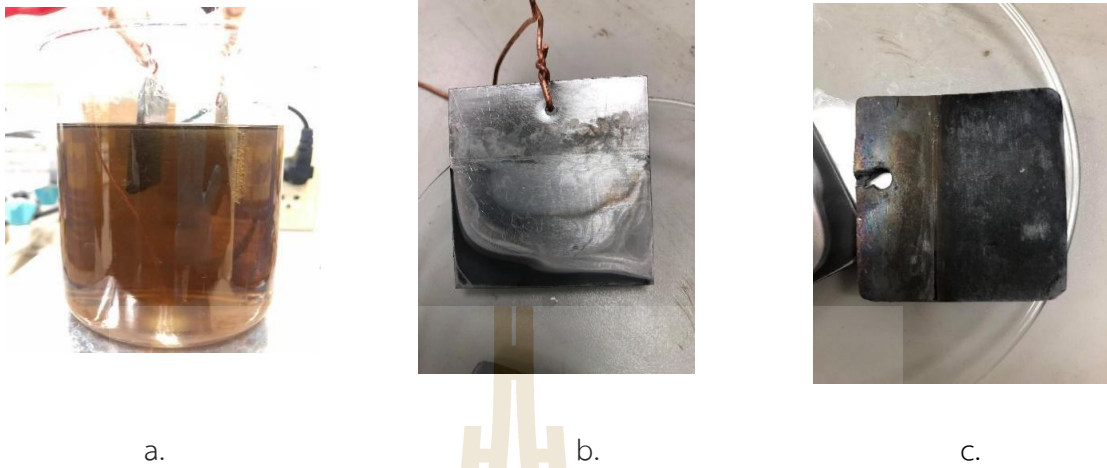
ข้าวโม่ และนำสารละลายอิเล็กโทรไลต์หลังอิเล็กโตรวินนิ่งและอนุภาคที่มาเกาะข้าวแคโทดไปวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค ICP-OES และ SEM-EDS



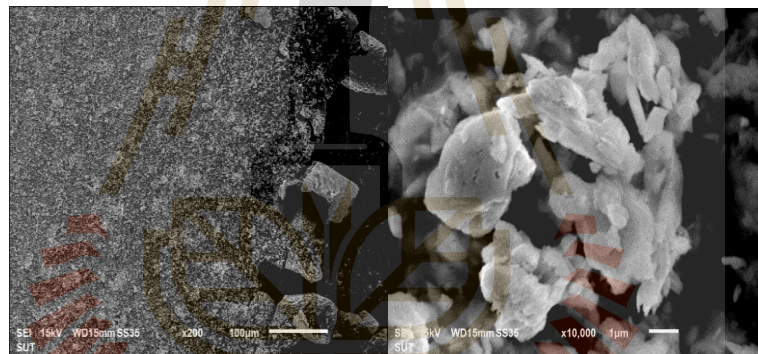
รูปที่ 4.39 เปรียบเทียบองค์ประกอบทางเคมีของสารละลายเริ่มต้นที่ใช้เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ สารละลายอิเล็กโทรไลต์หลังอิเล็กโตรวินนิ่ง 3 โวลต์ 4 โวลต์ และ 6 โวลต์ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES

4.5.1 การทดลองอิเล็กโตรวินนิ่งโดยใช้ความต่างศักย์เซลล์ 3 โวลต์

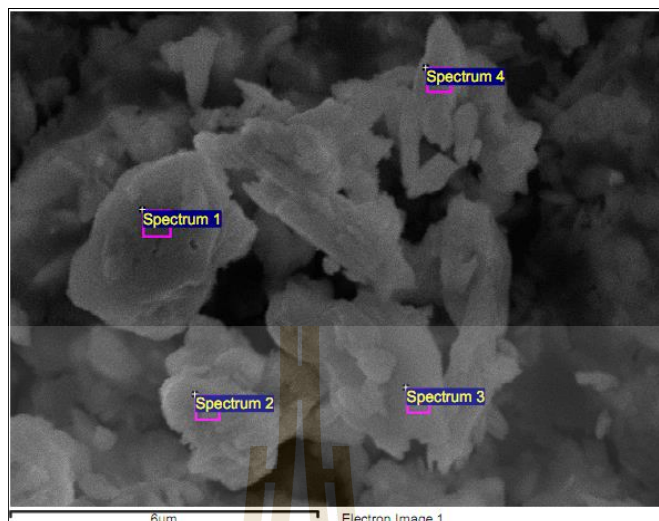
ผลการทดลองอิเล็กโตรวินนิ่งโดยใช้ความต่างศักย์เซลล์ 3 โวลต์ ลักษณะสารละลายอิเล็กโทรไลต์ แผ่นแคโทด และแผ่นแอโนดหลังการทดลอง แสดงดังรูปที่ 4.40 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES พบว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีความเข้มข้นของนีโอดีเมียมเพิ่มขึ้นจากสารละลายเริ่มต้น 22,490 mg/L เป็น 25,645 mg/L ในขณะที่ปริมาณความเข้มข้นของเหล็กลดลงจาก 68,390 mg/L เป็น 51,880 mg/L ดังแสดงในรูปที่ 4.39 จากการตรวจสอบอนุภาคที่มาเกาะที่แผ่นแคโทดด้วยเทคนิค SEM-EDS แสดงในรูปที่ 4.41 และ 4.42 พบว่าที่บริเวณสเปกตรัม 1 อนุภาคที่เกาะแผ่นแคโทดมีองค์ประกอบของ Pb 67.36% S 6.05% และ O 26.59% ซึ่งอยู่ในรูปของตะกั่วซัลเฟต ที่ละลายออกมาจากแผ่นแอโนดระหว่างการทำปฏิกิริยาไฟฟ้า-เคมี ที่บริเวณสเปกตรัม 2 อนุภาคที่เกาะแผ่นแคโทดมีองค์ประกอบของ Pb 65.04% Cu 11.00% และ O 23.96% ซึ่งอยู่ในรูปของตะกั่วออกไซด์ที่ละลายออกมาจากแผ่นแอโนด และทองแดงออกไซด์ที่ละลายมาจากส่วนที่ใช้เป็นส่วนเชื่อมต่อในเซลล์ไฟฟ้า-เคมี บริเวณสเปกตรัม 3 อนุภาคที่เกาะแผ่นแคโทดมีองค์ประกอบของ S 38.33% และ O 61.67% ซึ่งอยู่ในรูปของซัลเฟต ที่บริเวณสเปกตรัม 4 อนุภาคที่เกาะแผ่นแคโทดมีองค์ประกอบของ Fe 13.72% S 30.96% และ O 55.33% ซึ่งอยู่ในรูปของเหล็กซัลเฟตที่เป็นองค์ประกอบอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์



รูปที่ 4.40 การทดลองอิเล็กโทรวินนิ่งที่ความต่างศักย์ 3 โวลต์ a. สารละลายอิเล็กโทรไลต์หลังการทดลอง b. แผ่นแคโทดหลังการทดลอง c. แผ่นแอโนดหลังการทดลอง



รูปที่ 4.41 ลักษณะรูปร่างอนุภาคที่เกาะแผ่นแคโทดภายหลังกการวินนิ่งที่ความต่างศักย์ 3 โวลต์ ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)



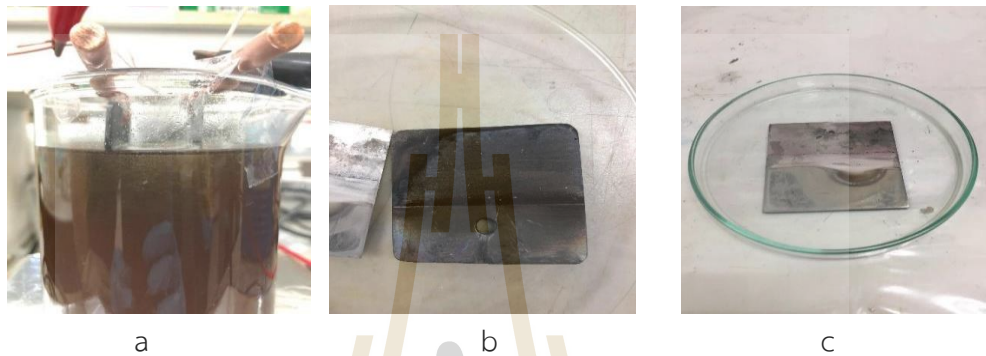
Spectrum	O	S	Fe	Cu	Pb
Spec. 1	26.59	6.05	-	-	67.36
Spec. 2	23.96	-	-	11.00	65.04
Spec. 3	61.67	38.33	-	-	-
Spec. 4	55.33	30.96	13.72	-	-

รูปที่ 4.42 ลักษณะรูปร่างอนุภาคที่เกาะแผ่นแคโทดภายหลังอิเล็กโทรวินนิ่งที่ความต่างศักย์ 3 โวลต์ ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วย SEM-EDS

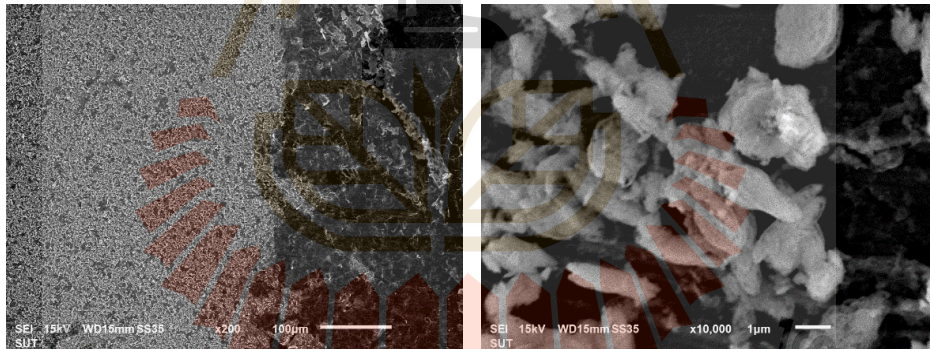
4.5.2 การทดลองอิเล็กโทรวินนิ่งโดยใช้ความต่างศักย์เซลล์ 4 โวลต์

ผลการทดลองอิเล็กโทรวินนิ่งโดยใช้ความต่างศักย์เซลล์ 4 โวลต์ ลักษณะสารละลายอิเล็กโทรไลต์ แผ่นแคโทด และแผ่นแอโนดหลังการทดลอง แสดงดังรูปที่ 4.43 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES พบว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีความเข้มข้นของนีโอดีเมียมเพิ่มขึ้นจากสารละลายเริ่มต้น 22,490 mg/L เป็น 27,910 mg/L ในขณะที่ปริมาณความเข้มข้นของเหล็กลดลงจาก 68,390 mg/L เป็น 47,450 mg/L ดังแสดงในรูปที่ 4.39 จากการตรวจสอบอนุภาคที่เกาะที่แผ่นแคโทดด้วยเทคนิค SEM-EDS แสดงในรูปที่ 4.44 และ 4.45 พบว่าที่บริเวณสเปกตรัม 1 และสเปกตรัม 3 มีองค์ประกอบทางเคมีหลักประกอบไปด้วยตะกั่ว เหล็ก ซัลเฟอร์ และออกซิเจน โดยมี Pb 53.22 % Fe 10.14 % S 7.39 % O 29.25% และ Pb 64.30 % Fe 7.36 % S 8.07 % O 20.27 % ตามลำดับ ซึ่งมีความเป็นไปได้ว่าอยู่ในรูปสารประกอบรวมของตะกั่วและเหล็กซัลเฟต และที่บริเวณสเปกตรัม 2 อนุภาคที่เกาะแผ่นแคโทดมีองค์ประกอบทางเคมีประกอบไปด้วย Fe 39.50 % Cr 13.03 % S 22.33 % และ O 25.14 % ซึ่งมีความเป็นไปได้ว่าอยู่ในรูปของสารประกอบเหล็กซัลเฟต และมีโครเมียมเจือปนจากแผ่นแคโทดที่ทำมาจากเหล็กกล้าไร้สนิม ส่วนบริเวณสเปกตรัม 4 อนุภาคที่เกาะแผ่นแคโทดมีองค์ประกอบทางเคมีประกอบไปด้วย Pb 51.51 % Fe 30.76 % Cr 7.53 % และ

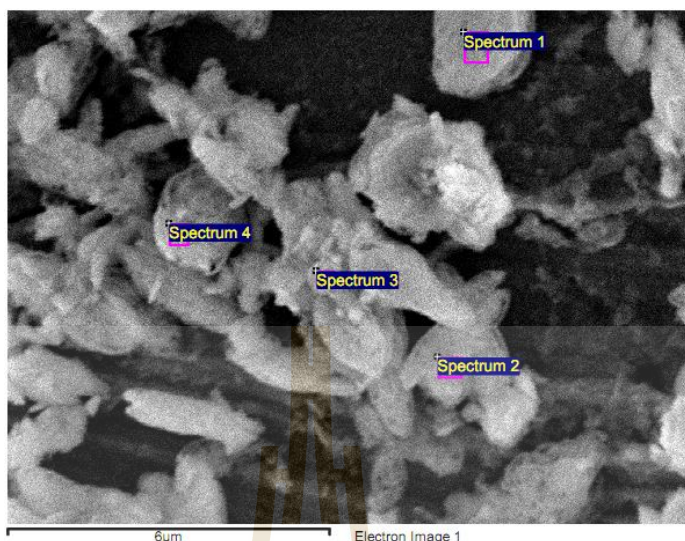
○ 10.20 % ซึ่งมีความเป็นไปได้ว่าอยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ร่วมระหว่างตะกั่ว เหล็ก และ โครเมียม ซึ่งเป็นธาตุที่เป็นองค์ประกอบของแอโนด สารละลายอิเล็กโทรไลต์ และแผ่นแคโทด ตามลำดับ นอกจากนี้ในระหว่างการทดลองอิเล็กโทรวินนิ่งที่ค่าศักย์ไฟฟ้าเซลล์สูงขึ้นพบว่า สารละลายอิเล็กโทรไลต์เกิดปฏิกิริยาและมีอุณหภูมิสูงขึ้น ทำให้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ระเหยออกจากระบบไปบางส่วนและทำให้มีปริมาตรลดลงจากปริมาตรในตอนเริ่มต้น



รูปที่ 4.43 การทดลองอิเล็กโทรวินนิ่งที่ความต่างศักย์ 4 โวลต์ a. สารละลายอิเล็กโทรไลต์หลังการทดลอง b. แผ่นแคโทดหลังการทดลอง c. แผ่นแอโนดหลังการทดลอง



รูปที่ 4.44 ลักษณะรูปร่างอนุภาคที่เกาะแผ่นแคโทดภายหลังอิเล็กโทรวินนิ่งที่ความต่างศักย์ 4 โวลต์ ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)



Spectrum	O	S	Cr	Fe	Pb
Spec. 1	29.25	7.39	-	10.14	53.22
Spec. 2	25.14	22.33	13.03	39.50	-
Spec. 3	20.27	8.07	-	7.36	64.30
Spec. 4	10.20	-	7.53	30.76	51.51

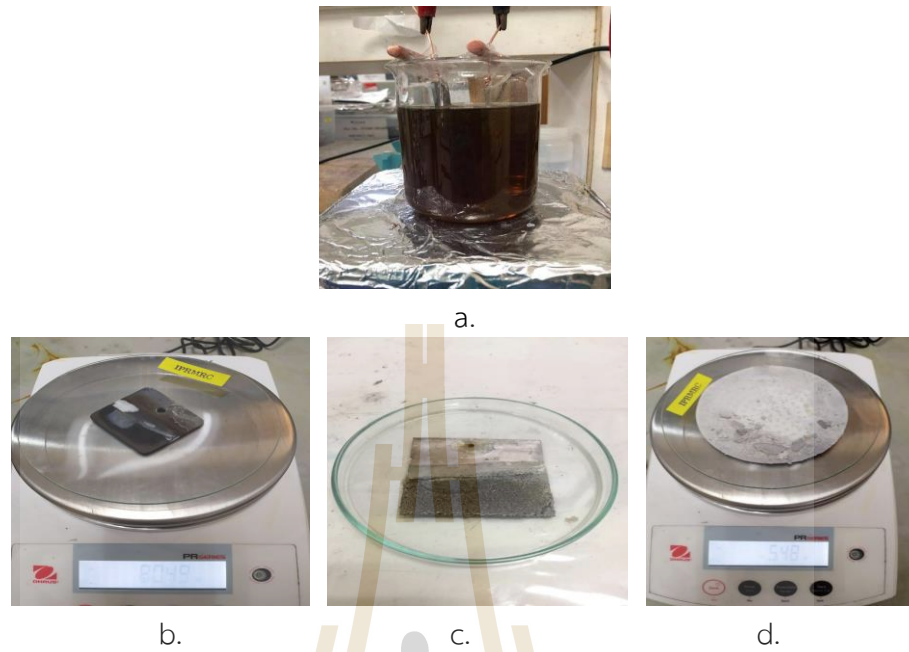
รูปที่ 4.45 ลักษณะรูปร่างอนุภาคที่เกาะแผ่นแคโทดภายหลังอิเล็กโตรวินนิ่งที่ความต่างศักย์ 4 โวลต์ ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วย SEM-EDS

4.5.3 การทดลองอิเล็กโตรวินนิ่งโดยใช้ความต่างศักย์เซลล์ 6 โวลต์

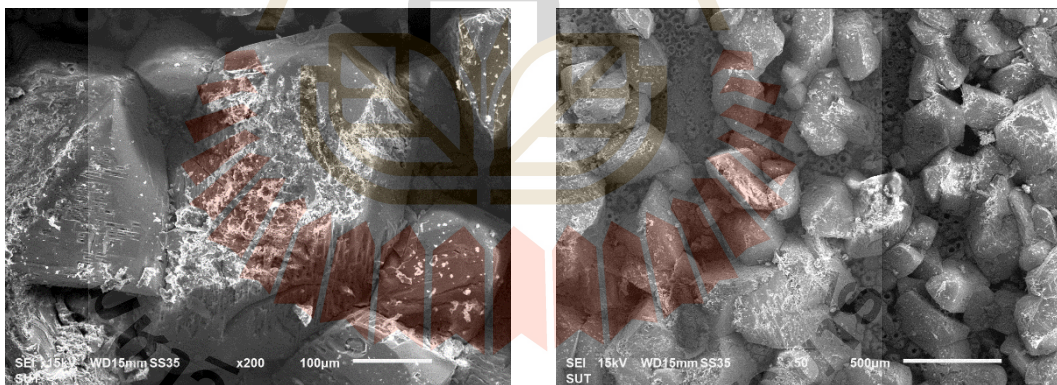
ผลการทดลองอิเล็กโตรวินนิ่งโดยใช้ความต่างศักย์เซลล์ 6 โวลต์ ลักษณะสารละลายอิเล็กโตรไลต์ แผ่นแคโทด แผ่นแอโนด และการตกตะกอนที่เกิดขึ้นภายหลังการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.46 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES พบว่าสารละลายอิเล็กโตรไลต์มีความเข้มข้นของนีโอดีเมียมลดลงจากสารละลายเริ่มต้น 22,490 mg/L เป็น 21,570 mg/L และปริมาณความเข้มข้นของเหล็กลดลงจาก 68,390 mg/L เป็น 48,420 mg/L ดังแสดงในรูปที่ 4.39 จากการตรวจสอบอนุภาคที่เกาะที่แผ่นแคโทดด้วยเทคนิค SEM-EDS แสดงในรูปที่ 4.47 และ 4.48 พบว่าที่บริเวณสเปกตรัม 2 อนุภาคที่เกาะแผ่นแคโทดมีองค์ประกอบทางเคมีประกอบไปด้วย Nd 20.78 % Cu 15.72 % Fe 18.01 % S 12.74 % และ O 32.75 % ซึ่งมีความเป็นไปได้ว่าอยู่ในรูปของสารประกอบซัลเฟตร่วมระหว่างนีโอดีเมียมที่อยู่ในสารละลายอิเล็กโตรไลต์ ทองแดงที่ละลายมาจากส่วนเชื่อมต่อในเซลล์ไฟฟ้า-เคมี และเหล็กที่อยู่ในสารละลายอิเล็กโตรไลต์ ส่วนบริเวณสเปกตรัม 4 อนุภาคที่เกาะแผ่นแคโทดมีองค์ประกอบของ Nd 22.58 % S 12.20 % และ O 65.23 % ซึ่งมีความเป็นไปได้ว่าอยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมซัลเฟต

จากการตรวจสอบลักษณะรูปร่างของตะกอนที่เกิดขึ้นภายหลังจากอิเล็กโตรวินนิ่งที่ความต่างศักย์ 6 โวลต์ ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วย SEM-EDS แสดงในรูปที่ 4.49 พบว่าตะกอนของแข็งที่เกิดขึ้นจากการตกตะกอนแยกตัวออกมาจากสารละลายมีองค์ประกอบทางเคมีประกอบไปด้วยนีโอดีเมียม ซัลเฟต และออกซิเจนเป็นหลัก ซึ่งมีความเป็นไปได้ว่าตะกอนของแข็งจะอยู่ในรูปของนีโอดีเมียมซัลเฟต โดยในระหว่างการทดลองอิเล็กโตรวินนิ่งที่ค่าศักย์ไฟฟ้าเซลล์สูงขึ้นโดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ค่าศักย์ไฟฟ้าเซลล์ 6 โวลต์พบว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์เกิดปฏิกิริยาและมีอุณหภูมิสูงขึ้นอย่างมาก ทำให้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ระเหยออกไปเป็นจำนวนมากส่งผลให้สารละลายมีปริมาตรลดลงและความเข้มข้นสูงขึ้น และเกิดการตกตะกอนของแข็งของนีโอดีเมียมซัลเฟตแยกตัวออกมาจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทำให้ทั้งปริมาณนีโอดีเมียมและเหล็กในสารละลายภายหลังจากการทำอิเล็กโตรวินนิ่งจากการวิเคราะห์ด้วย ICP-OES มีค่าลดลงดังผลที่ได้กล่าวก่อนหน้านี้

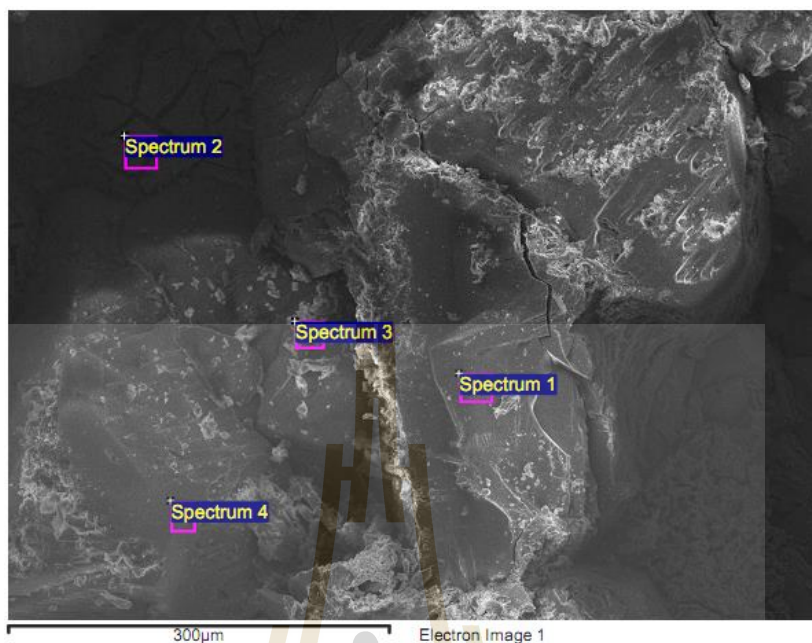
จากผลการทดลองสกัดโลหะนีโอดีเมียมจากสารละลายด้วยกระบวนการทางไฟฟ้าพบว่า แนวนอนที่สามารถทำการสกัดนีโอดีเมียมด้วยกระบวนการอิเล็กโตรวินนิ่งเพื่อให้มาเกาะที่แผ่นแคโทดจะต้องใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าเซลล์สูงมากในทางปฏิบัติ โดยจากการทดลองนี้ในกรณีที่เริ่มมีนีโอดีเมียมมาเกาะที่แผ่นแคโทดได้นั้นจะต้องใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าสูงถึง 6 โวลต์เป็นต้นไป ซึ่งโลหะที่มาเกาะที่แผ่นแคโทดยังอยู่ในรูปของสารประกอบไม่ได้อยู่ในรูปของโลหะบริสุทธิ์ อีกทั้งที่ค่าศักย์ไฟฟ้าสูงยังทำให้สารละลายอิเล็กโทรไลต์มีอุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นจะมีการระเหยของสารละลายส่งผลให้เกิดการตกตะกอนของแข็งของสารประกอบซัลเฟตแยกตัวออกมาจากสารละลายอีกด้วย ทั้งนี้พบว่ากระบวนการอิเล็กโตรวินนิ่งที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 3-6 โวลต์ สามารถกำจัดเหล็กออกจากสารละลายให้มีปริมาณเหล็กเจือปนในสารละลายลดลงโดยการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในรูปของสารประกอบที่มาเกาะที่แผ่นแคโทด ซึ่งมีความเป็นไปได้ว่าค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาและทำให้เหล็กมาเกาะที่ขั้วแคโทดมีค่าต่ำกว่านีโอดีเมียมและโลหะหายาก



รูปที่ 4.46 การทดลองอิเล็กโทรวินนิ่งที่ความต่างศักย์ 6 โวลต์ a. สารละลายอิเล็กโทรไลต์หลังการทดลอง b. แผ่นแคโทดหลังการทดลอง c. แผ่นแอโนดหลังการทดลอง d. ตะกอนที่เกิดขึ้นระหว่างการทดลอง

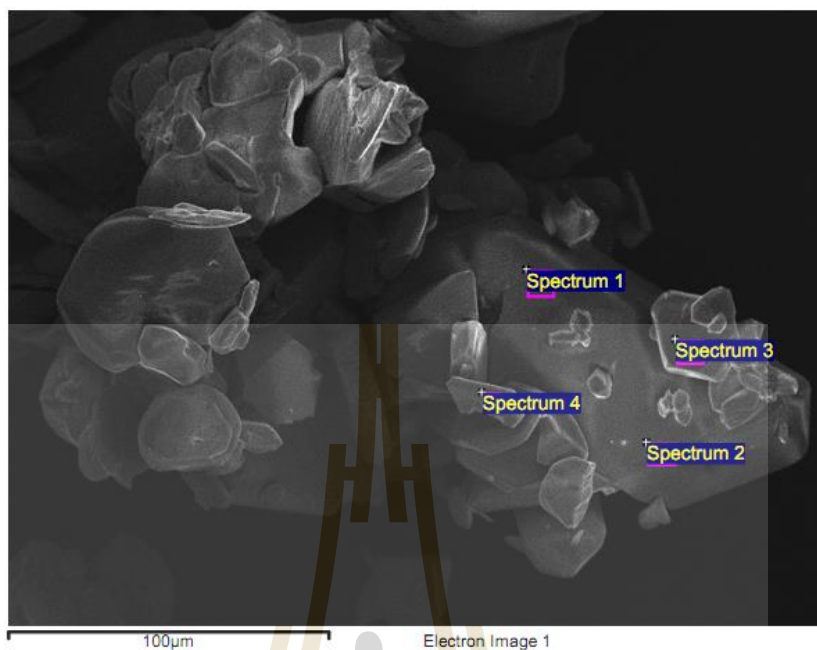


รูปที่ 4.47 ลักษณะรูปร่างอนุภาคที่เกาะแผ่นแคโทดภายหลังกการวินนิ่งที่ความต่างศักย์ 6 โวลต์ ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)



Spectrum	C	O	S	Fe	Cu	Nd
Spec. 1	-	85.34	14.66	-	-	-
Spec. 2	-	32.75	12.74	18.01	15.72	20.78
Spec. 3	48.63	47.58	3.79	-	-	-
Spec. 4	-	65.23	12.20	-	-	22.58

รูปที่ 4.48 ลักษณะรูปร่างอนุภาคที่เกาะแผ่นแคโทดภายหลังอิเล็กโตรวินนิ่งที่ความต่างศักย์ 6 โวลต์ ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วย SEM-EDS



Spectrum	O	S	Nd
Spec. 1	63.33	13.44	23.22
Spec. 2	66.42	15.86	17.13
Spec. 3	65.11	14.92	19.97
Spec. 4	43.83	13.19	42.98

รูปที่ 4.49 ลักษณะรูปร่างของตะกอนที่เกิดขึ้นภายหลังอิเล็กโตรวินนิ่งที่ความต่างศักย์ 6 โวลต์ ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วย SEM-EDS

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาการสกัดโลหะนีโอดีเมียมและโลหะหายากจากขยะแม่เหล็กแรงดึงดูดสูงที่มีนีโอดีเมียมเป็นองค์ประกอบ โดยศึกษาการเตรียมตัวอย่างแม่เหล็ก NdFeB ที่จะใช้ในการสกัดด้วยกรรมวิธีทางโลหวิทยาศึกษาวิธีการสกัดโลหะนีโอดีเมียมด้วยกรรมวิธีทางโลหวิทยา และศึกษาผลของตัวแปรที่ใช้ในการสกัดโลหะนีโอดีเมียม สามารถสรุปได้ดังนี้

1. สภาวะการชะละลายที่เหมาะสมสำหรับแม่เหล็กนีโอดีเมียมเพื่อให้ละลายลงไปในสารชะละลาย โดยการใช้สารละลายกรดซัลฟิวริกที่มีความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร และอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว (s/l ratio) เท่ากับ 1:10 หรือ 100 g/L

2. การตกตะกอนของแข็งเพื่อเลือกสกัดโลหะนีโอดีเมียมและโลหะหายากออกจากสารชะละลายด้วยวิธีการปรับค่า pH สารชะละลายให้มีค่า pH เท่ากับ 0.6 เป็นสภาวะที่เหมาะสมในการตกตะกอนของแข็งเพื่อให้ได้สารประกอบซัลเฟตของนีโอดีเมียมและโลหะหายากที่มีความบริสุทธิ์สูง และมีปริมาณเหล็กเจือปนต่ำ

3. การกำจัดเหล็กที่เจือปนอยู่ในตะกอนของแข็งของสารประกอบซัลเฟตของนีโอดีเมียมและโลหะหายากเพื่อให้มีความบริสุทธิ์สูงขึ้น สามารถทำได้โดยการชะละลายตะกอนซ้ำด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกที่มีความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว (s/l ratio) เท่ากับ 1:10 หรือ 100 g/L โดยจากผลการทดลองสามารถลดปริมาณเหล็กที่เจือปนในตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตลงจาก 2.19 Wt% เหลือ 0.82 Wt%

4. จากการศึกษาสามารถเปลี่ยนรูปแบบของสารประกอบจากตะกอนที่อยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมซัลเฟตให้ไปอยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ ได้ด้วยการทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 2.5 โมลต่อลิตร เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และเขย่าโดยใช้เครื่อง Ultrasonic เป็นเวลา 1 ชั่วโมง สามารถทำให้ตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ $[RE(OH)_3]$ ที่มีองค์ประกอบสูงถึง 99.64%

5. การกำจัดเหล็กที่เจือปนออกจากตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟต ก่อนการทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เพื่อให้อยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ สามารถทำให้ได้สารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ $[RE(OH)_3]$ ที่มีความบริสุทธิ์สูงถึง 99.98%

6. กระบวนการเผาให้ความร้อนกับตะกอนนีโอดีเมียมซัลเฟตโดยตรง (Direct calcination) ไม่สามารถทำให้ได้สารประกอบที่อยู่ในรูปของนีโอดีเมียมออกไซด์ได้ โดยเกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ร่วมระหว่างนีโอดีเมียมและเหล็ก (NdFeO_3) ที่มีปริมาณเพียง 20.89 %

7. สารประกอบนีโอดีเมียมไฮดรอกไซด์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ สามารถเผาให้ความร้อนเพื่อเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของสารประกอบนีโอดีเมียมออกไซด์ได้

8. ตะกอนของแข็งหรือสารประกอบที่ผ่านขั้นตอนการกำจัดเหล็กและการทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ก่อนที่จะทำการเผาให้ความร้อนเพื่อให้อยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ (Nd₂O₃-LR-Oxide) สามารถทำให้ได้สารประกอบนีโอดีเมียมออกไซด์ [Nd_2O_3] ที่มีความบริสุทธิ์สูงถึง 90.50 %

9. การทดลองสกัดโลหะนีโอดีเมียมด้วยกระบวนการทางไฟฟ้าในงานวิจัยนี้พบว่า ยังไม่สามารถทำได้ ที่ความต่างศักย์เซลล์ 3-6 โวลต์ โดยผลจากการทดลองอิเล็กโทรวินนิ่งพบว่า โลหะที่มากาะที่ขั้วแคโทดอยู่ในรูปของสารประกอบร่วมซึ่งไม่ได้อยู่ในรูปของโลหะบริสุทธิ์ อีกทั้งความต่างศักย์ที่เพิ่มขึ้นยังส่งผลทำให้อุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพิ่มสูงขึ้น ทำให้เกิดการระเหยของสารละลายและตกตะกอนของแข็งของสารประกอบที่ความต่างศักย์ 6 โวลต์

รายการอ้างอิง

- Sprecher, B., R. Kleijn, and G.J. Kramer (2014). Recycling potential of neodymium: the case of computer hard disk drives. *Environmental science & technology*, 48(16): p. 9506-9513. DOI: <https://doi.org/10.5277/ppmp1843>
- Shaw, S. and S. Constantinides (2012). Permanent magnets: the demand for rare earths. in 8th International Rare Earths Conference.
- Hurst, C., China's rare earth elements industry: What can the west learn? 2010, Institute for the Analysis of Global Security Washington DC.
- Alonso E, Sherman AM, Wallington TJ, Everson MP, Field R, Roth R, Kirchain RE (2012) Evaluating rare earth element availability: a case with revolutionary demand from clean technologies. *Environ Sci Technol* 46:3406–3414. doi:10.1021/es203518d
- Haque, N., et al (2014). Rare earth elements: Overview of mining, mineralogy, uses, sustainability and environmental impact. *Resources*, 3(4): p. 614-635.
- Lyman, J. and G. Palmer (1993) Recycling of rare earths and iron from NdFeB magnet scrap. *High Temperature Materials and Processes.*, 11(1-4): p. 175-188.
- Abrahami, S., Y. Xiao, and Y. Yang (2015). Rare-earth elements recovery from post-consumer hard-disc drives. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy.*, 124(2): p. 106-115.
- Lee, C.-H., et al. (2013). Selective leaching process for neodymium recovery from scrap Nd-Fe-B magnet. *Metallurgical and Materials Transactions A.*, 44(13): p. 5825-5833.
- Piyawit, W., et al. (2018). Selective extraction and recovery of rare earth metals (REMs) from NdFeB magnet grinding sludge, in *Extraction 2018.*, Springer. p. 2399-2407.
- Buahombura, P., et al. (2020). Hydrometallurgical Process for Selective Extraction of Nd and Rare-Earth Metals from End-of-Life Hard Disk Drives NdFeB Magnet Scrap. in *Key Engineering Materials.*, Trans Tech Publ.

ภาคผนวก

บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา

Key Engineering Materials
ISSN: 1662-9795, Vol. 845, pp 81-86
© 2020 Trans Tech Publications Ltd, Switzerland

Submitted: 2019-12-03
Accepted: 2019-12-31
Online: 2020-05-29

Hydrometallurgical Process for Selective Extraction of Nd and Rare-Earth Metals from End-of-Life Hard Disk Drives NdFeB Magnet Scrap

Panya Buahombura^{1,a*}, Anuthai Kareram^{1,b}, Waraporn Piyawit^{1,c}
and Sarum Boonmee^{1,d}

¹School of Metallurgical Engineering, Suranaree University of Technology, Thailand

^apanya_b@sut.ac.th, ^bbakeeraa.1995@gmail.com, ^cwpiyawit@sut.ac.th, ^dsarum@sut.ac.th

Keywords: Hydrometallurgical Process, Selective Extraction, Recycling, NdFeB Magnet, Neodymium, Rare-earth Metals.

Abstract. This paper proposed a recycling process for neodymium-iron-boron (NdFeB) magnet scrap from the end-of-life (EOL) of hard disk drives by using hydrometallurgical process. Initial chemical composition of NdFeB magnet scrap was consisted of 25.37%Nd, 6.53%Pr, 0.90%Co, 3.63%B and 63.57%Fe. After de-magnetization and crushing into proper size, magnet scraps were directly leached by H₂SO₄ solution. More than 90% dissolved into acid solution with remaining small amount of residuals and Ni-coated metal. Neodymium precipitated from leached solution by pH-control to the optimum condition at pH 0.6 using NaOH solution. Solid Nd-precipitates XRD pattern was observed in form of NaNd(SO₄)₂·(H₂O) and FeSO₄·(H₂O). Elemental analysis of Nd-precipitates by WD-XRF. The precipitates contained 26.50%Nd, 8.46%Pr and 1.19%Fe. In order to elimination of Fe, Nd-precipitates was leached by using H₂SO₄ solution to dissolve FeSO₄·(H₂O) into acid solution to obtain high concentration of Nd and rare-earth metals (REMs) compound. As a result, XRD pattern of Nd-compound after Fe-removal confirmed that the high purity NaNd(SO₄)₂·(H₂O) compound was obtained. The final composition of precipitates analyzed by WD-XRF was 26.36%Nd, 8.13%Pr with Fe as low as 0.14%Fe.

Introduction

NdFeB magnet is widely used in various applications such as computer hard disk drives (HDDs), household electrical appliances, wind turbines, hybrid and electrical vehicles (HEVs and EVs) and small consumer electronic devices due to the superior energy product over others typical permanent magnetic materials [1-3]. Permanent magnet was the largest consumption of REMs used in 2008 of 21% by volume and 37% by value [1, 2]. Moreover, the forecast of global NdFeB magnet production was rapidly increased from 60,000 tons in 2008 to 120,000 tons in 2019. This was due to increasing in demand and rapid growth of electronic applications and electrical vehicles [2]. End-of-life magnet scrap from these products is expected to increase exponentially in near future. Therefore, NdFeB magnet scrap is a potential resource of REMs with high concentration of approximately 31-32 wt% (mainly 21-31 wt% (Nd + Pr)) in these scraps [1, 2]. Extraction of Nd and REMs from magnet scrap is an effective way for supplying these recycling products for the REMs market. In addition, the process is also economical-friendly; hence, the more sustainable resource management. Hydrometallurgical process was used as a selective extraction method for recycling of NdFeB magnet scraps [4-10]. Main problems for recycling of NdFeB magnet is selective extraction of Nd and REMs with low content of Fe. In this study, hydrometallurgical process was achieved for selective extraction of Nd and REMs from NdFeB magnet scrap by direct leaching magnet scrap, optimum pH-control of Nd-precipitation from leached solution and Fe removal from Nd-precipitates (NaNd(SO₄)₂·(H₂O) + FeSO₄·(H₂O)) by selective leaching to obtain high purity of rare-earth double salt (NaNd(SO₄)₂·(H₂O)).

Materials. The NdFeB magnet scrap from spent hard disk drive components for recycling in this study shown as in Fig. 1. Chemical composition of metals in NdFeB magnet scrap analyzed by WD-XRF shown in Table 1.

Recycling process. In this study, the two main processing steps for recycling NdFeB magnet scrap were the magnet waste preparation and the metallurgical process as shown in Fig. 2. For waste preparation, NdFeB magnet scrap was completely de-magnetized in muffle furnace at 450 °C for 1 hour [5,6] and then crushed into 10-20 mm particle size. This was to expose NdFeB alloy to the surface during the acid leaching step. In metallurgical process, Nd was extracted from REMs and NdFeB scrap magnet by hydrometallurgical process. In the leaching process, 100 g of crushed NdFeB magnet scrap was leached by 1-liter volume of 2 mole/liter (2M) concentrated H₂SO₄ solution (with solid/liquid ratio (S/L ratio) of 1:10) for 24 hours at room temperature. Residuals and undissolved Ni-coated metal was separated from leached solution. Neodymium was recovered from leached solution by pH-control precipitation using 1M of NaOH solution with optimum condition for complete recovery of Nd with maximum purity at pH 0.6 [6, 7]. For the removal of Fe from precipitated compound, Nd-precipitates were leached by using 2M of H₂SO₄ solution for selective dissolution of Fe into acid solution.

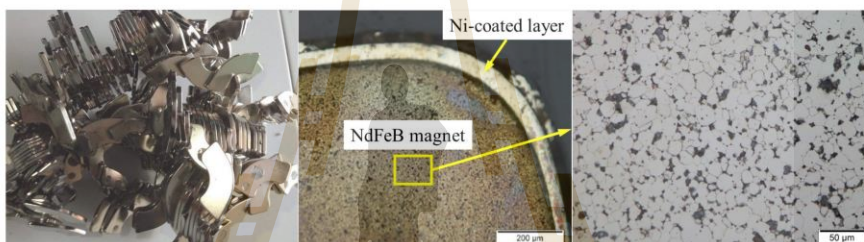


Fig. 1. NdFeB magnets scrap from hard disk drive used as raw materials for recycling in this study

Table 1. Elemental analysis of NdFeB magnet scrap by WD-XRF

Elements	Nd	Pr	Co	B	Fe
wt%	25.37	6.53	0.90	3.63	63.57

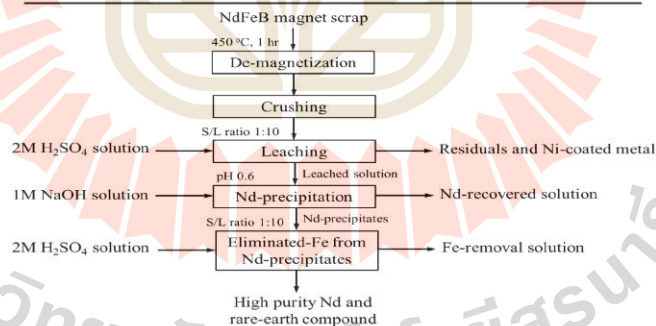


Fig. 2. NdFeB magnet scrap recycling process flow chart

Materials characterizations and analysis. Chemical composition of solid particles (e.g. NdFeB magnet scrap, residuals from leaching stage, Nd-precipitates and Nd-compound after the removal of Fe) were analyzed by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (WD-XRF). Concentration of elements in solutions (e.g. leached solution, Nd-recovered solution and Fe-removal solution) were analyzed by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES). X-ray diffraction (XRD) pattern was used to clarify compound pattern or form of Ni-precipitates and Nd-compound after removal of Fe. Solid particles morphology observed by using Scanning electron microscope (SEM).

Results and Discussion

Chemical analysis of solid phase materials and concentration of metals in solution related to recycling process flow chart are shown in Table 2 and Table 3 respectively. The chemical composition of NdFeB magnet scrap were mainly iron (63.67 Wt%Fe) and REMs such as neodymium (25.37 Wt%Nd) and praseodymium (6.53 Wt%Pr).

Leaching. During leaching stage, more than 90% of NdFeB magnet scrap was dissolved into leached solution. The remainings were small amount of undissolved Ni-coated metal and residuals as shown in Fig. 3. Fe and Nd are the main metallic elements contained in leached solution with content of 68,390 mg/L and 22,490 mg/L respectively.

Table 2. Elemental analysis of materials in recycling process analyzed by WD-XRF

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

Table 3. Concentration of metals in solutions analyzed by ICP-OES

Condition	Elements	Nd	Pr	Dy	Co	B	Fe
Leached solution	mg/L	22,490	5,300	22.28	808.70	683.40	68,390
Nd-recovered solution	mg/L	2,083	376.10	36.80	707.30	497.30	89,730

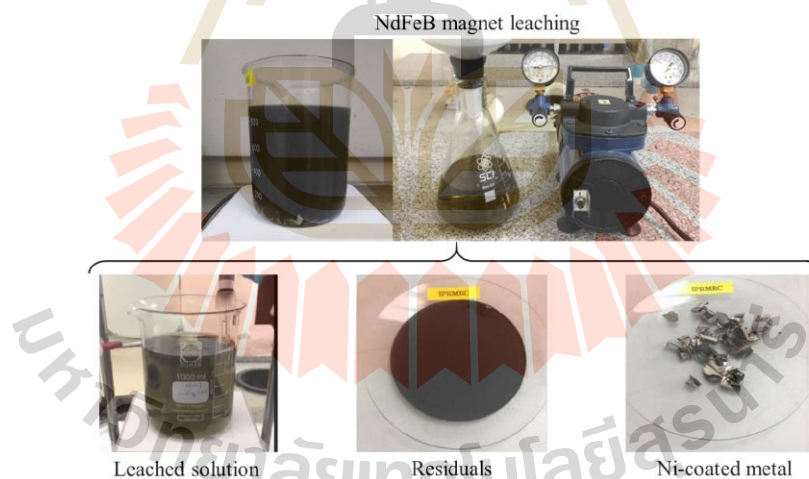


Fig. 3. Leached solution, residuals and Ni-coated metal obtained in leaching step

Nd-precipitation. Precipitation process for the selective extraction of Nd from leached solution is shown in Fig. 4. Nd-precipitates at pH 0.6 confirmed the optimum condition for the complete recovery of Nd with maximum purity by selectively precipitation from Fe [6, 7]. Fe and Nd contents in Nd-precipitates were 1.19% and 26.50% respectively. The samples still contained small amount of Fe co-precipitated with Nd from leached solution at pH 0.6. Most of Fe dissolved within leached solution as analysis data of metals concentration in solution after recovered Nd; which contained large amount of Fe in solution. In contrast, Nd contained in solution was only 2,083 mg/L from prior

22,490 mg/L after precipitation from the leached solution at pH 0.6. XRD pattern of Nd-precipitated at pH 0.6 as shown in Fig. 5. The solid precipitates in form of $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ co-precipitated with $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ were observed as reported from previous data [5]. Cobalt was not observed in Nd-precipitates due to under-range of pH for Co-precipitation which typically recovered in the effective range of pH 8-11. As confirmed by metals concentration in solution, cobalt was kept dissolved in the Nd-recovered solution. Moreover, the absence of dysprosium in the materials was due to the concentration being very low compared to the detection limit of WD-XRF, which reasonable data observed with small amount in solutions comparing to others metals.

Elimination of Fe from Nd-precipitates. In order to remove Fe from Nd-precipitates to obtain high purity Nd and REMs compound. In this study, the improvement of the recycling process was achieved by additional leaching process to dissolved $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ from $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ co-precipitated by using 2M H_2SO_4 acid solution as shown in Fig. 6. Fe content in Nd-compound after removal of Fe reduced from 1.19% to 0.14%. Successfully elimination of Fe by selective dissolution of $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ into acid solution was shown in Table 4 as observed Fe in acid leached solution with increasing of Fe content in Fe-removal solution. XRD pattern of solid particles after removal Fe from Nd-precipitates observed mainly of $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ compound as shown in Fig. 7. In addition, morphology of Nd-precipitates and Nd-compound after the removal Fe clearly transformed are shown in Fig. 8.



Fig. 4. Nd-precipitates from leached solution at pH 0.6

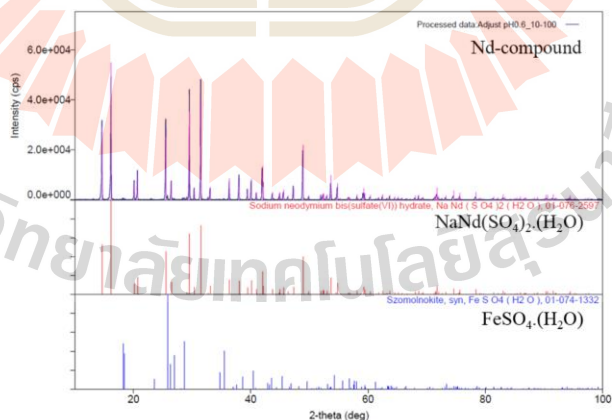


Fig. 5. XRD patterns of Nd-precipitates from leached solution at pH 0.6

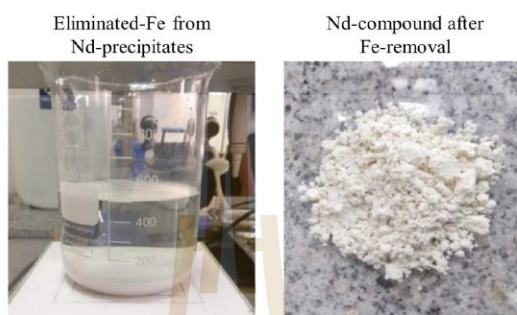


Fig. 6. Eliminate Fe from Nd-precipitates by 2M H_2SO_4 solution acid leaching for dissolved $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ into the solution

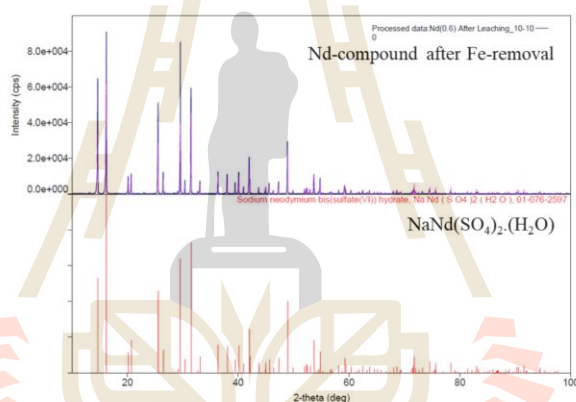


Fig. 7. XRD patterns of Nd-compound after Fe-removal

Table 4. Concentration of metals in Fe-removal solution analyzed by ICP-OES

Condition	Elements	Nd	Pr	Dy	Co	B	Fe
Fe-removal solution	mg/L	751	178.70	3.80	19	15.92	1,297

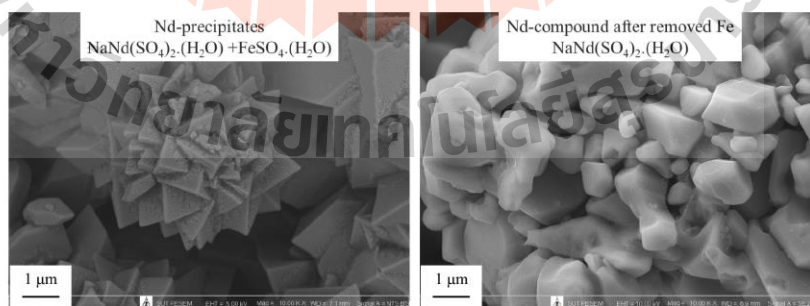


Fig. 8. SEM micrographs of Nd-precipitates and Nd-compound after Fe-removal

Summary

Hydrometallurgical process route applied in this study successfully to selective extraction of Nd and REMs from NdFeB magnet scrap. Direct leaching process of magnet scraps allowed separating undissolved Ni-coated metal from NdFeB metal alloy that dissolved into the leached solution. Selective precipitation of Nd and REMs from the leached solution was controlled by the pH using NaOH solution to achieve optimum condition at the pH value of 0.6. Nd-precipitates with low content of Fe were obtained with this condition. Nd-precipitates composition was 26.50%Nd, 8.46%Pr, 1.19%Fe, 14.16%S and 38.29%O, which was in the form of the $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ co-precipitates. High purity Nd and REMs compounds were successfully obtained by the removal of $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ using additional H_2SO_4 leaching step. The final composition was 26.36%Nd, 8.13%Pr, 0.14%Fe, 14.62%S and 38.29%O in form of high purity $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ compound.

References

- [1] C. J. Ferron and P. Henry, A review of the recycling of rare earth metals, *Canadian Metallurgical Quarterly*. 54 (2015) 388-394.
- [2] Y. Yang, A. Walton, R. Sheridan, K. Guth, R. Gaub, O. Gutfleisch, M. Buchert, B. M. Steenari, T. V. Gerven, P. T. Jones and K. Binnemans, REE Recovery from End-of-Life NdFeB Permanent Magnet Scrap: A Critical Review, *J. Sustain. Metall.* 3 (2017) 122-149.
- [3] O. Takeda and T. H. Okabe, Current Status on Resource and Recycling Technology for Rare Earths, *Met. Mat. Trans. E. 1A* (2014) 160-173.
- [4] J. P. Rabatho, W. Tongamp, Y. Takasaki, K. Haga and A. Shibayama, Recover of Nd and Dy from rare earth magnetic waste sludge by hydrometallurgical process, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 15 (2013) 171-178.
- [5] S. T. Abrahami, Y. Xiao and Y. Yang, Rare-earth elements recovery from post-consumer hard-disc drives, *Trans. Inst. Min. Metall. C.* 124 (2015) 106-115.
- [6] C. H. Lee, Y. J. Chen, C. H. Liao, S. R. Popuri, S. L. Tsai and C. E. Hung, Selective Leaching Process for Neodymium Recovery from Scrap Nd-Fe-B Magnet, *Met. Mat. Trans. A.* 44A (2013) 5825-5833.
- [7] W. Piyawit, P. Sawananusorn, L. Srikhang, P. Buahombura, N. Akkarapattanagoon, T. Patchrawit and S. Khumkoa, Selective Extraction and Recovery of Rare Earth Metals (REMs) from NdFeB Magnet Grinding Sludge, *Extraction 2018, TMS Series.* (2018) 2399-2407.
- [8] C. H. Lee, H. Y. Yen, C. H. Liao, S. R. Popuri, E. I. Cadogan and C. J. Hsu, Hydrometallurgical processing of Nd-Fe-B magnets for Nd purification, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 19 (2017) 102-110.
- [9] M. A. R. Onal, C. R. Borra, M. Guo, B. Blanpain and T. W. Gerven, Recycling of NdFeB Magnets Using Sulfation, Selective Roasting, and Water Leaching, *J. Sustain. Metall.* 1 (2015) 199-215.
- [10] C. Fredericci, M. F. de Campos, A. P. V. Braga, D. J. Nazarre, R. V. Martin, F. J. G. Landgraf and E. A. Perigo, Nd-enriched particles prepared from NdFeB magnets: A potential separation route, *J. Alloy. Compd.* 615 (2014) 410-414.

ประวัติผู้เขียน

นายอนุทัย คะเรรัมย์ เกิดวันอาทิตย์ที่ 12 เดือนพฤศจิกายน พ.ศ. 2538 เริ่มศึกษาในระดับชั้นประถมศึกษาปีที่ 1-6 ที่โรงเรียนบ้านโพธิ์ดอนหวาย ตำบลกระสัง อำเภอเมืองบุรีรัมย์ จังหวัดบุรีรัมย์ ในระดับชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 1-6 ที่โรงเรียนบุรีรัมย์พิทยาคม ตำบลในเมือง อำเภอเมืองบุรีรัมย์ จังหวัดบุรีรัมย์ สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ ที่มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา ในปี พ.ศ. 2561 ปัจจุบันศึกษาในระดับปริญญาโทบัณฑิต หลักสูตรวิศวกรรมโลหการ สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา



มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี