



ใบรับรองวิทยานิพนธ์
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญญา

วิศวกรรมเคมี

วิศวกรรมเคมี

สาขา

ภาควิชา

เรื่อง การสกัดโลหะแพลทินัมและโรเดียมที่เข้มข้นแบบของเหลว-ของเหลวจากสารละลายกรด
คลอไรด์โดยใช้ไตรออกทิลเอมีน

Liquid-liquid Extraction of Concentrated Platinum(IV) and Rhodium(III) from Acidic
Chloride Solution Using Tri-octylamine

นามผู้วิจัย นายณัฐคุณ ขุนภักดี

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์อรรถศักดิ์ จารีย์, Ph.D.)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(รองศาสตราจารย์ธำรงรัตน์ มุ่งเจริญ, Ph.D.)

หัวหน้าภาควิชา

(รองศาสตราจารย์ผ่องแผ้ว พรหมวดี, Ph.D.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์กัญญา ชีระกุล, Ph.D.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ เดือน พ.ศ.

สืบสินธุ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การสกัดโลหะแพลทินัมและโรเดียมที่เข้มข้นแบบของเหลว-ของเหลวจากสารละลายกรดคลอไรด์
โดยใช้ไตรออกทิลเอมีน

Liquid – liquid Extraction of Concentrated Platinum(IV) and Rhodium(III) from Acidic Chloride
Solution Using Tri-octylamine

โดย

นายณัฐคุณ ขุนภักดี

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)
พ.ศ. 2553

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ณัฐคุณ ขุนภักดี 2553: การสกัดโลหะแพลทินัมและโรเดียมที่เข้มข้นแบบของเหลว - ของเหลวจากสารละลายกรดคลอไรด์โดยไดรอกทิลเอมีน ปรินูญวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผู้ช่วยศาสตราจารย์อรรถศักดิ์ จารีย์, Ph.D. 52 หน้า

งานวิจัยนี้เกี่ยวกับการเพิ่มความเข้มข้นของโลหะแพลทินัมและโรเดียมโดยการสกัดแบบของเหลว - ของเหลว ความเข้มข้นของสารละลายโลหะแพลทินัมและโรเดียมที่ได้หลังจากการชะละลายเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 8 โมลาร์เท่ากับ 625 และ 104 มิลลิกรัมต่อลิตรตามลำดับ สารประกอบไดรอกทิลเอมีนเป็นสารสกัดแยกโลหะแพลทินัมและโรเดียมโดยใช้โทลูอินเป็นตัวทำละลาย ค่าปัจจัยการแยกสำหรับการสกัดแบบกะครั้งเดียวด้วยสารละลายไดรอกทิลเอมีนเข้มข้นร้อยละ 8 โดยน้ำหนักเท่ากับ 135 (ร้อยละการสกัดของโลหะแพลทินัมเท่ากับ 97 และโรเดียมเท่ากับ 21) น้ำมันปาล์มเป็นตัวทำละลายในการสกัดแบบของเหลว - ของเหลวได้ดีกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับโทลูอิน ได้ร้อยละการถ่ายโอนกลับของโลหะแพลทินัมจากวัฏภาคอินทรีย์เท่ากับ 99.7 เมื่อใช้สารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 8 โมลาร์ สำหรับการสกัดแบบกะที่มีการนำสารสกัดกลับมาใช้ใหม่ให้ค่าปัจจัยการแยกเท่ากับ 13 ในรอบที่ห้า แต่เมื่อนำวัฏภาคอินทรีย์มาล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลาร์ ก่อนที่นำกลับมาใช้ในการสกัดรอบต่อไปทำให้ค่าปัจจัยการแยกในรอบที่ห้าเพิ่มขึ้นเป็น 818 สุดท้ายได้แสดงแผนผังกระบวนการแยกโลหะแพลทินัมและโรเดียมแบบต่อเนื่องอย่างสมบูรณ์

ลายมือชื่อนิติ

ลายมืออาจารย์ชื่อที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

Nuttakun Khunpakdee 2010: Liquid-liquid Extraction of Concentrated Platinum(IV) and Rhodium(III) from Acidic Chloride Solution Using Tri-octylamine. Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis Advisor: Assistant Professor Attasak Jaree, Ph.D. 52 pages.

This research dealt with the intensification of Pt-Rh separation via liquid-liquid extraction (LLE). The stock solution contained Pt(IV) and Rh(III) at high concentration level in hydrochloric solution; 625 ppm and 104 ppm respectively. Tri-octylamine (TOA) in toluene was used as an extractant. For single stage extraction, the percentage of extraction was 97% for Pt(IV) and 21% for Rh(III). Soybean oil as a solvent in LLE provided good extraction performance comparable to that of toluene. Pt(IV) was almost completely removed from the organic phase when stripped by 8 M nitric acid. Extraction with direct recycling of organic phase after stripping significantly decreased the separation factor to 13 during the 5th stage. When the organic phase was washed with 1 M NaOH prior to be used in the next extraction stage, the separation factor increased to 818 during the 5th stage. Finally, the Pt-Rh continuous separation process scheme is presented.

Student's signature

Thesis Advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อรรถศักดิ์ จารีย์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์
หลัก รองศาสตราจารย์ ดร.ธำรงรัตน์ มุ่งเจริญ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ดร.เมธิ
สายศรีหยุด ประธานกรรมการสอบและผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สินสุภา จุ้ยจุลเจิม กรรมการ
ผู้ทรงคุณวุฒิภายนอก ที่ได้ช่วยให้คำแนะนำตลอดจนแก้ไขวิทยานิพนธ์ จนสำเร็จลุล่วง

ขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติ ด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง ภาควิชา
วิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ผู้ให้ทุนสนับสนุนงานวิจัยและทุนการศึกษาแก่ผู้วิจัยจน
งานวิจัยสำเร็จลุล่วง

ขอขอบคุณ คุณสุวัฒน์ ลิ้มตระกูล บริษัทไทยเคทาเลอรัที่ให้ความอนุเคราะห์ในการทำ
วิทยานิพนธ์นี้

ด้วยความดีหรือประโยชน์อันใด เนื่องจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ขอมอบแด่คุณพ่อ คุณแม่ที่ได้
อบรมและให้กำลังใจมาตลอดในทุกๆเรื่อง

ณัฐคุณ ขุนภักดี

มิถุนายน 2553

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(3)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	2
การตรวจเอกสาร	3
อุปกรณ์และวิธีการ	22
อุปกรณ์	22
วิธีการ	23
ผลและวิจารณ์การทดลอง	26
สรุปและข้อเสนอแนะ	41
สรุป	41
ข้อเสนอแนะ	41
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	43
ภาคผนวก	45
ภาคผนวก ก ตารางข้อมูลผลการทดลอง	46
ประวัติการศึกษาและการทำงาน	52

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	การเปรียบเทียบสารเคมีและขนาดถังผสมแบบของเหลว-ของเหลว	31
ตารางผนวกที่		
1	ปริมาณของโลหะแพลทินัมและโรเดียมที่ชะออกจากเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา	47
2	ปริมาณและร้อยละการสกัดของโลหะแพลทินัมและโรเดียมที่ได้จากขั้นตอนการสกัด ใช้ช่วงเวลา 15, 30 และ 45 นาที และความเข้มข้นของไดรออกทิลเอมีนในโทลูอินที่ร้อยละ 2, 4, 6, 8 และ 24 ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส	48
3	ปริมาณและร้อยละการสกัดของโลหะแพลทินัมและโรเดียมที่ได้จากขั้นตอนการสกัด โดยทดลองใช้ตัวทำละลายเป็นโทลูอินและน้ำมันปาล์ม ที่ความเข้มข้นของไดรออกทิลเอมีนร้อยละ 4, 6, 8 ใช้เวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส	49
4	ปริมาณและร้อยละ Stripping ของโลหะแพลทินัมและโรเดียมที่ได้จากขั้นตอน Stripping โดยทดลองที่อุณหภูมิ 30 และ 50 องศาเซลเซียส ที่ความเข้มข้นของไดรออกทิลเอมีนในโทลูอินร้อยละ 8 ใช้เวลา 30 นาที	50
5	ปริมาณและร้อยละการสกัดของโลหะแพลทินัมและโรเดียมที่ได้จากขั้นตอนการสกัด โดยทดลองที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ที่ความเข้มข้นของไดรออกทิลเอมีนในโทลูอินร้อยละ 8	51

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
1 แสดงตำแหน่งเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา	5
2 แสดงเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยาสำหรับการควบคุมมลพิษของเครื่องยนต์ จุดระเบิดด้วยประกายไฟแบบตะแกรง	5
3 แสดงเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยาสำหรับการควบคุมมลพิษของเครื่องยนต์ จุดระเบิดด้วยประกายไฟแบบเม็ด	6
4 แสดงประสิทธิภาพในการเปลี่ยน CO และ HC ที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิของ เครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยาแบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันทั่วไป	7
5 แสดงอัตราส่วนอากาศกับเชื้อเพลิง	8
6 แสดงแนวโน้มราคาของโรเดียม แพลทินัม และแพลเลเดียม ตั้งแต่ปี 1992 ถึง ปัจจุบัน	11
7 เครื่องสกัดแบบผสมและแยก	18
8 ขั้นตอนการชะละลายในห้องปฏิบัติการ	26
9 สีของสารละลายในขั้นตอนการชะละลาย	27
10 ร้อยละของโลหะแพลทินัมและโรเดียมในกรดไฮโดรคลอริกที่สกัดด้วย สารละลายไตรออกทิลเอมีนในโทลูอินที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส	28
11 ร้อยละของโลหะแพลทินัมและโรเดียมในกรดไฮโดรคลอริก 8 โมลาร์โดยสกัด ด้วย TOA ในโทลูอินที่ร้อยละ 2, 4, 6, 8 และ 24 โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส	31
12 ค่าปัจจัยการแยกโลหะแพลทินัม-โรเดียมในกรดไฮโดรคลอริก 8 โมลาร์ที่สกัด ด้วย TOA ในโทลูอินที่ร้อยละความเข้มข้น 2, 4, 6, 8 และ 24 โดยน้ำหนักที่ อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส	32
13 ร้อยละการสกัดโลหะแพลทินัม-โรเดียมด้วยไตรออกทิลเอมีนเข้มข้นร้อยละ 8 โดยน้ำหนักที่ใช้โทลูอินและน้ำมันปาล์มเป็นตัวทำละลาย	33

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
14	ร้อยละการถ่ายโอนกลับโลหะแพลทินัม-โรเดียมด้วยสารละลายกรดไนตริก 8 โมลาร์ที่อุณหภูมิ 30 และ 50 องศาเซลเซียส	34
15	ขั้นตอนการสกัดแยกโลหะแพลทินัมในวัฏภาคอินทรีย์ (ชั้นบน) และโลหะโรเดียมในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก	35
16	ขั้นตอนการการถ่ายโอนโลหะกลับวัฏภาคสารละลายแยกสารละลายไตรออกทิลเอมีนในโทลูอินสภาพเป็นกรด (ชั้นบน) และโลหะแพลทินัมในสารละลายกรดไนตริก (ชั้นล่าง)	36
17	ขั้นตอนการปรับสภาพสารละลายด้วยต่างได้สารละลายไตรออกทิลเอมีนในโทลูอินที่ปรับสภาพแล้ว (ชั้นบน) และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้แล้ว	36
18	ร้อยละการสกัดโลหะแพลทินัม-โรเดียมด้วยการนำสารละลายไตรออกทิลเอมีนกลับมาใช้ใหม่โดยไม่ได้รับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 โมลาร์	38
19	ร้อยละการสกัดโลหะแพลทินัม-โรเดียมด้วยการนำสารละลายไตรออกทิลเอมีนกลับมาใช้ใหม่โดยปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 โมลาร์	39
20	ค่าปัจจัยการแยกโลหะแพลทินัม-โรเดียมด้วยการนำสารละลายไตรออกทิลเอมีนกลับมา ใช้ใหม่	39
21	กระบวนการสกัดแยกโลหะแพลทินัมและ โรเดียมแบบต่อเนื่อง	40

การสกัดโลหะแพลทินัมและโรเดียมที่เข้มข้นแบบของเหลว-ของเหลวจากสารละลาย
กรดคลอไรด์โดยใช้ไตรออกทิลเอมีน

**Liquid-liquid Extraction of Concentrated Platinum(IV) and Rhodium(III) from
Acidic Chloride Solution Using Tri-octylamine**

คำนำ

ในยุคที่โลกกำลังตื่นตัวกับปัญหาการจัดการสิ่งแวดล้อม มลพิษทางอากาศค่อนข้างจะเป็นปัญหาที่สำคัญ และทวีความรุนแรงมากขึ้นทุกวัน ส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตทุกชนิดบนผืนโลกที่อาศัยอากาศเป็นปัจจัยในการดำรงชีพ การปลดปล่อยก๊าซพิษที่ได้จากกระบวนการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์โดยเฉพาะที่ออกมาจากท่อไอเสียรถยนต์ หรือเครื่องยนต์ที่ใช้น้ำมันเบนซินเป็นเชื้อเพลิง ทำให้มีการคิดค้นวิธีการบำบัดอากาศเสีย ด้วยสารตัวเร่งปฏิกิริยาในปี 1950 และออกเป็นกฎหมายควบคุมให้รถยนต์ติดตั้งอุปกรณ์บำบัดก๊าซพิษซึ่งเรียกว่า “เครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา” หรือ “catalytic converter” เข้ากับท่อไอเสียรถยนต์ อุปกรณ์ชนิดนี้มีราคาแพงและเมื่อหมดอายุการใช้งานได้ถูกทิ้งกลายเป็นขยะ ซึ่งประเทศไทยมีการสูญเสียโลหะมีค่าเหล่านี้เป็นจำนวนมากโดยไม่มีการรีไซเคิล ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยาที่มีร้อยละโลหะแพลทินัมและโรเดียมประมาณ 0.23 และ 0.058 ซึ่งได้นำเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะแพลทินัมและโรเดียมมาวิจัย โดยใช้สารไตรออกทิลเอมีน (TOA) สกัดโลหะแพลทินัมและโรเดียม มีการทดลอง 4 ขั้นตอนหลัก คือ การชะละลาย การสกัด การถ่ายโอนโลหะกลับ (Stripping) และการนำสารสกัดกลับมาใช้ใหม่ โดยศึกษาความเข้มข้นของไตรออกทิลเอมีนที่เหมาะสมสำหรับการสกัดแยกโลหะกลุ่มแพลทินัมแต่ละชนิดที่ประกอบด้วยโลหะแพลทินัมและโรเดียมออกจากกัน และเป็นส่วนหนึ่งของกระบวนการเพิ่มความเข้มข้นสำหรับการสกัดแบบของเหลว-ของเหลวที่สามารถช่วยลดขนาดอุปกรณ์, สารสกัด (TOA), สารตัวทำละลาย (โทลูอิน) ตลอดจนการบำบัดของเสียและปัญหาทางสิ่งแวดล้อมและได้เปรียบเทียบการนำสารไตรออกทิลเอมีนกลับมาใช้สกัดใหม่ เพื่อดูประสิทธิภาพระหว่างไตรออกทิลเอมีนใหม่กับไตรออกทิลเอมีนที่ใช้สกัดแล้ว หากประสิทธิภาพการสกัดแยกโลหะมีค่าใกล้เคียงกันจะเป็นการลดการสูญเสียสารสกัด, สารตัวทำละลายและเป็นการประหยัดราคาค่าต้นทุนในการดำเนินกระบวนการผลิตของการสกัดแยกโลหะด้วยเช่นเดียวกัน

วัตถุประสงค์งานวิจัย

1. เพื่อศึกษาการสกัดแยกโลหะแพลทินัม และ โรเดียมออกจากเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยาดัวยไตรออกทิลเอมีนในสารละลายโทลูอินที่ความเข้มข้นต่างกัน โดยศึกษาหาความเข้มข้นที่เหมาะสม

2. เพื่อศึกษาผลการสกัดเมื่อเปลี่ยนตัวทำละลายอินทรีย์จากโทลูอิน เป็นน้ำมันปาล์ม

3. เพื่อศึกษาเปรียบเทียบผลการสกัดแยกโลหะแพลทินัมและโรเดียมด้วยการนำไตรออกทิลเอมีนกลับมาใช้ใหม่

ขอบเขตงานวิจัย

1. ศึกษาเวลาผสมและความเข้มข้นไตรออกทิลเอมีนที่เหมาะสมของขั้นตอนการสกัดโลหะแพลทินัมและโรเดียมในปริมาตรที่เท่ากันทั้งสองวัฏภาค ด้วย สารสกัด ไตรออกทิลเอมีนในสารละลายโทลูอินที่ความเข้มข้นร้อยละ 2 ถึง 24 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

2. เปรียบเทียบผลการทดลองในขั้นตอนการสกัด โดยใช้ตัวทำละลายน้ำมันปาล์มแทนโทลูอิน ที่ความเข้มข้นของไตรออกทิลเอมีนร้อยละ 4 ถึง 8 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

3. เปรียบเทียบร้อยละการถ่ายโอนโลหะกลับ (Stripping) ของอุณหภูมิ 30 และ 50 องศาเซลเซียส โดยใช้สารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 8 โมลาร์

4. เปรียบเทียบผลการสกัดแยกโลหะแพลทินัมและโรเดียม ด้วยไตรออกทิลเอมีนใหม่ กับ ไตรออกทิลเอมีนที่ใช้สกัดแล้ว ที่ใช้ความเข้มข้น ร้อยละ โดยน้ำหนักของ ไตรออกทิลเอมีน ที่เหมาะสมของขั้นตอนการสกัด

การตรวจเอกสาร

ในบทนี้จะกล่าวถึงข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับ เครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา กลุ่มโลหะ แพลทินัม แนวโน้มราคาของกลุ่มโลหะแพลทินัม เทคโนโลยีอื่นๆ ที่เกี่ยวข้องกับการนำโลหะมีค่า ออกจากเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องในงานวิจัยนี้เรื่องการชะละลาย การสกัด การถ่ายโอนโลหะกลับ (Stripping) และเอกสารงานวิจัยต่างๆ

1. แคทาลิติกคอนเวอร์เตอร์ (catalytic converter) หรือเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา

แคทาลิติกคอนเวอร์เตอร์ (catalytic converter) หรือเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา ซึ่งคนไทยนิยมเรียกสั้น ๆ ว่า “แคท” นั้น เป็นอุปกรณ์ทำหน้าที่ลด ปริมาณก๊าซพิษ ที่เกิดจากการเผาไหม้ ไม่สมบูรณ์ของเครื่องยนต์ อุปกรณ์นี้เกิดจากแรงกดดันของภาครัฐ ในประเทศสหรัฐอเมริกาที่ต้องการให้รถ ยนต์ทุกคันที่ผลิตออกมาปลดปล่อยก๊าซพิษต่างๆ ในปริมาณที่น้อยลง ทั้งนี้จาก ข้อมูลเกี่ยวกับการปล่อยไอเสียของรถยนต์ต่างๆ ที่ผลิตออกมาก่อนปี ค.ศ.1966 (พ.ศ.2509) พบว่า โดยเฉลี่ยแล้วรถยนต์ 1 คันที่วิ่งเป็นระยะทาง 1 ไมล์ (ประมาณ 1.6 กม.) มีการปล่อยสาร ไฮโดรคาร์บอน ซึ่งเป็นไอน้ำมันที่เหลือจากการไม่ถูกเผาไหม้ออกมาจำนวน 10.6 กรัม ปล่อยก๊าซ คาร์บอนมอนอกไซด์ (carbon monoxide – CO) 84 กรัม และปล่อยก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (nitrogenoxide – NOx) 4.1 กรัม แต่กว่าที่จะมีรถยนต์ดี เครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา รุ่นแรก ออกมาจำหน่ายก็ต้องรอถึงปี ค.ศ.1975 (พ.ศ.2518) เครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยาที่ติดรถยนต์รุ่นแรกๆ นั้นเป็นแบบ 2 ทาง (two-way catalytic converter) สามารถลดปริมาณก๊าซ คาร์บอนมอนอกไซด์ และสารไฮโดรคาร์บอนได้เพียง 2 ชนิดเท่านั้น จนปลายทศวรรษที่ 70 จึงมี เครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา แบบ 3 ทาง (3-way catalytic converter) ที่ลดปริมาณ ได้ทั้งก๊าซ คาร์บอนมอนอกไซด์ สารไฮโดรคาร์บอน และก๊าซไนโตรเจนออกไซด์

การปรับปรุงเพื่อพัฒนาประสิทธิภาพของแคทาลิติก คอนเวอร์เตอร์ มีตั้งแต่เริ่มต้น เครื่อง ฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา รุ่นแรกเริ่ม ภายในบรรจุด้วยเม็ดเคลือบนาไไว้เป็นจำนวนมาก เนื่องจากใช้ เม็ดเคลือบนาเป็นฐานรองรับ (substrate) โลหะกลุ่มแพลทินัม แต่ว่าเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา รุ่นหลังจนถึงปัจจุบัน โลหะกลุ่มแพลทินัม จะถูกเคลือบบนฐานรองรับ ที่มีลักษณะเป็นช่องกลาง คล้ายรังผึ้ง (honeycomb) ซึ่งตัวฐานรองรับอาจทำจากเหล็กกล้าไร้สนิมหรือคอร์เดียไรต์ (cordierite เป็นวัสดุเซรามิกชนิดหนึ่ง มีชื่อทางเคมีว่า แมกนีเซียมอลูมิโนซิลิเกต ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$)) โครงสร้าง

ของเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา ในแบบหลังมีข้อดีกว่าแบบเม็ดอลูมินา เนื่องจากลักษณะโครงสร้างที่เป็นช่องกลวงช่วยลดแรงดันย้อนกลับ (back pressure) ของไอเสียได้ดีกว่า แต่ว่าต้นทุนการผลิตฐานรองรับแบบรวงผึ้งนั้นสูงกว่า นอกจากรูปแบบของ โครงสร้าง ที่เปลี่ยนไปแล้ว การเปลี่ยนแปลงที่เห็นได้ชัดอีกอย่างคือ ความหนาแน่นของจำนวนช่องของ โครงสร้างเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา รุ่นแรก ๆ (ผลิตออกมาในปี ค.ศ. 1974) มีความหนาแน่นของช่องขนาดเล็ก ประมาณ 200 ช่อง/ตร.นิ้ว และผนังแต่ละช่องมีความหนาราว 0.305 มิลลิเมตร แต่ในปัจจุบันเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา ที่ผลิตออกมามีความหนาแน่นของจำนวนช่องหลายรุ่น ตั้งแต่ 400, 600 หรือ 1,000 ช่อง/ตร.นิ้ว ซึ่งผนังของแต่ละช่องหนาเพียง 0.025 มิลลิเมตรเท่านั้น จำนวนช่องที่มากขึ้นทำให้พื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาเคมีเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ประสิทธิภาพการลดปริมาณก๊าซพิษเพิ่มสูงขึ้น

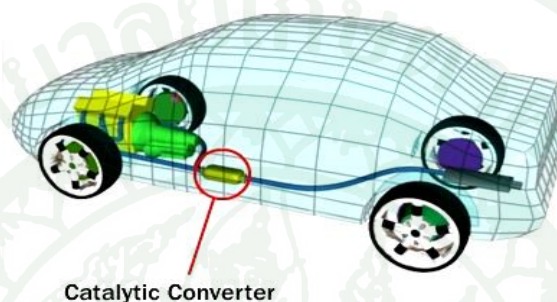
สมการเคมีข้างล่างแสดงถึงปฏิกิริยาเคมีทางออกซิเดชัน (oxydation) และรีดักชัน (reduction) โดยปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นเองได้ตามธรรมชาติ แต่อัตราการเกิด ปฏิกิริยาช้ามาก ดังนั้นจึงต้องใช้สารเร่งปฏิกิริยาหรือแคตาลิสต์ (catalyst) เพื่อให้ปฏิกิริยาเคมีเกิดได้เร็วขึ้น



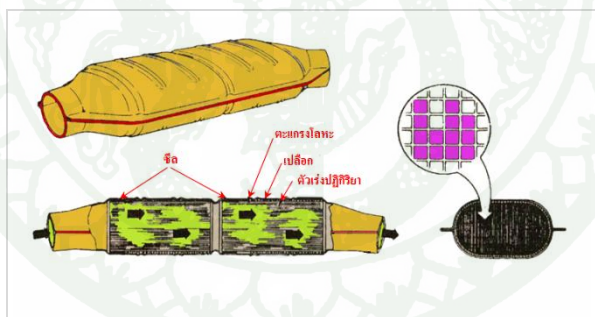
สารตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ใช้ในเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา เป็นโลหะจำพวก "โลหะมีตระกูล" (Noble metals) คือเป็นโลหะที่เฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีได้แก่ แพลทินัม (platinum - Pt) แพลเลเดียม (palladium - Pd) และโรเดียม (rhodium - Rh) เหตุที่ต้องใช้สาร ตัวเร่งปฏิกิริยาหลายชนิด เนื่องจากสารตัวเร่งปฏิกิริยาหนึ่งเหมาะกับปฏิกิริยาเคมีแบบหนึ่งเท่านั้น โดยโรเดียมถูกใช้เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันของก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ ส่วนแพลทินัมและแพลเลเดียมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และสารไฮโดรคาร์บอน

อุปกรณ์นี้ประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ภายในเสื้อหรือเรือนโลหะที่มีช่องทางนำไอเสีย ดังแสดงในภาพที่ 1 ไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วปล่อยออกไป โดยให้มีพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

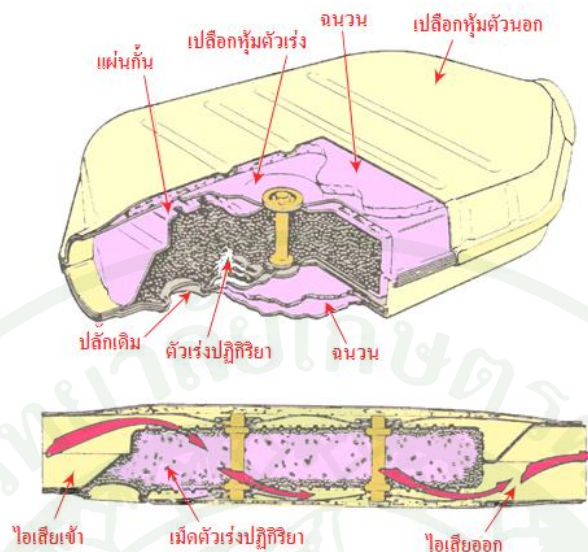
ขนาดใหญ่เพื่อให้มีการสัมผัสกันระหว่างไอเสียกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากพอ แบบของเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้กันสำหรับการควบคุมมลพิษของเครื่องยนต์จุดระเบิดด้วยประกายไฟ มี 2 แบบ คือ แบบตะแกรง (monolith design) ดังแสดงในภาพที่ 2 และแบบเม็ด (palletized design) ดังแสดงในภาพที่ 3



ภาพที่ 1 แสดงตำแหน่งเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา



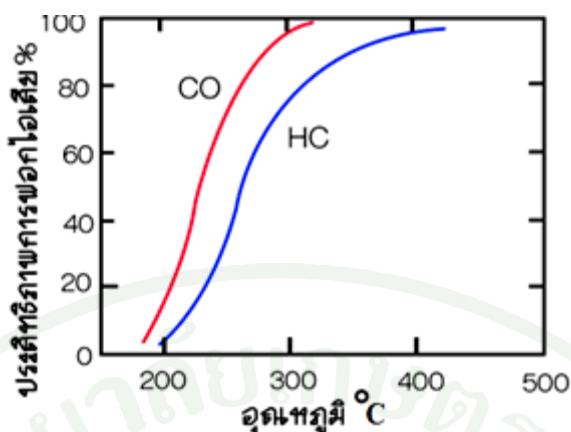
ภาพที่ 2 แสดงเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยาสำหรับการควบคุมมลพิษของเครื่องยนต์จุดระเบิดด้วยประกายไฟแบบตะแกรง



ภาพที่ 3 แสดงเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยาสำหรับการควบคุมมลพิษของเครื่องยนต์จุดระเบิดด้วยประกายไฟแบบมีด

เครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยายังแบ่งเป็นชนิดต่างๆ ตามลักษณะของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ แบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation catalyst) แบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction Catalyst) และแบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามทาง (Three – Way Catalyst)

1) ตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน หน้าที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน คือ การออกซิไดส์ คาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรคาร์บอนในไอเสียให้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ในการออกซิไดส์นี้จะต้องมีออกซิเจนอย่างเพียงพอ ซึ่งอาจมีพอแล้วในไอเสียเมื่อเครื่องยนต์ทำงานด้วยสารผสมบางชนิดหรืออาจต้องป้อนอากาศเข้าไปในท่อไอเสีย สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันนั้นจะเป็นโลหะมีสกุลซึ่งโดยทั่วไปจะเป็นโลหะผสมของแพลทินัม (Platinum, Pt) และแพเลเดียม (Palladium, Pd) ประสิทธิภาพการฟอกไอเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันนี้จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ดังแสดงในภาพ ที่ 4 ด้านล่าง ถ้าอุณหภูมิสูงพอ (สำหรับคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่า 320 องศาเซลเซียส และสำหรับไฮโดรคาร์บอนสูงกว่า 450 องศาเซลเซียส) ประสิทธิภาพการฟอกไอเสียของเครื่องฟอกไอเสียแบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันจะมีค่าถึงร้อยละ 98 แต่ถ้าอุณหภูมิต่ำ (ต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส) ตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะใช้ไม่ได้ผล



ภาพที่ 4 แสดงประสิทธิภาพในการเปลี่ยน CO และ HC ที่เป็นฟุ้งกระจายของอุณหภูมิของเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยาแบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันทั่วไป

2) ตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชัน หน้าที่ของตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันก็คือการรีดิวซ์ไนโตรเจนมอนอกไซด์โดยใช้คาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนในไอเสีย ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเป็นปฏิกิริยาหนึ่งหรือหลายปฏิกิริยาดังแสดงในสมการที่ (4), (5), (6), (7), (8) และ (9)

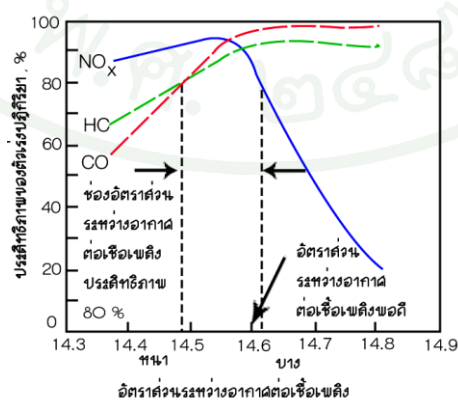


สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันก็เป็นโลหะมีสกุลเช่นเดียวกัน ซึ่งได้แก่ รูทีเนียม

(Ruthenium, Ru), โรเดียม (Rhodium, Rh), แพลเลเดียม (Palladium, Pd) และแพลทินัม

(Platinum, Pt) เนื่องจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันจะลดปริมาณของไนโตรเจนมอนอกไซด์ลงได้เพียงอย่างเดียว ดังนั้นจึงมักใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยเพื่อลดคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรคาร์บอน โดยติดตั้งไว้หลังตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชัน และใช้ป้อนอากาศส่งอากาศ (O_2) เข้าไปเพิ่มเติมในไอเสียก่อนผ่านตัวเร่งออกซิเดชัน ซึ่งเรียกว่าเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยาแบบสองตัวเร่ง (Two – Bed Catalytic Converter)

3) ตัวเร่งปฏิกิริยาสามทาง หน้าที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาสามทาง คือ การรีดิวซ์ ไนโตรเจนมอนอกไซด์ และการออกซิไดส์ คาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรคาร์บอน ซึ่งเกิดขึ้นในตัวเร่งอันเดียวกัน (Single Catalyst Bed) แต่เครื่องชนิดนี้จะต้องทำงานด้วยอัตราส่วนระหว่างอากาศต่อเชื้อเพลิงพอดีหรือเกือบพอดีตลอดเวลา ดังแสดงในภาพที่ 5 แสดงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสามทางที่ ขึ้นอยู่กับ อัตราส่วนระหว่างอากาศต่อเชื้อเพลิง จะเห็นว่าในช่วงแคบๆ ของอัตราส่วนระหว่างอากาศต่อเชื้อเพลิงที่ใกล้กับอัตราส่วนพอดีที่จะให้ประสิทธิภาพการฟอกไอเสียสูงสำหรับการกำจัดมลพิษทั้ง 3 ตัว ความกว้างของช่วงนี้มีประมาณ 0.1 หน่วยของอัตราส่วนระหว่างอากาศต่อเชื้อเพลิง (7×10^{-3} ในหน่วยของอัตราส่วนสมมูล) ซึ่งเกินความสามารถในการควบคุมของคาร์บูเรเตอร์ธรรมดา จึงต้องใช้ร่วมกับคาร์บูเรเตอร์หรือระบบฉีดเชื้อเพลิงที่ทันสมัยและใช้ตัวรับรู้ออกซิเจนติดตั้งเข้าไปในระบบไอเสียเพื่อตรวจจับว่าเครื่องชนิดทำงานด้วยสารผสมหนาหรือบาง และส่งสัญญาณไปปรับระบบเชื้อเพลิงให้ได้สารผสมตามที่ต้องการ ซึ่งเรียกว่า ระบบป้อนกลับ ตัวเร่งปฏิกิริยาสามทางที่ใช้กันจะประกอบด้วยแพลทินัมและโรเดียม (อัตราส่วน Pt / Rh จะแปรผันค่อนข้างมาก คือ อยู่ในช่วง 2 ถึง 17) ส่วนวัสดุรองรับนั้นยังคงนิยมใช้aluminaอยู่



ภาพที่ 5 แสดงอัตราส่วนอากาศกับเชื้อเพลิง

1. กลุ่มโลหะแพลทินัม (Platinum Group Metals: PGMs)

กลุ่มโลหะแพลทินัม (Platinum Group Metals: PGMs) ซึ่งประกอบด้วย แพลทินัม (Platinum) แพลเลเดียม (Palladium) โรเดียม (Rhodium) รูเธเนียม (Ruthenium) อิริเดียม (Iridium) และออสเมียม (Osmium) แหล่งที่พบกลุ่มโลหะจำพวกนี้พบว่ามากกว่าร้อยละ 90 ของการผลิตกลุ่มโลหะแพลทินัม ของโลกกระจุกตัวอยู่ใน 2 พื้นที่ ได้แก่ แอฟริกาใต้ และรัสเซีย พื้นที่ Bushveld complex ในแอฟริกาใต้เป็นพื้นที่การผลิตหลักที่สำคัญ โดยมีบริษัท AMPLATS เป็นผู้นำในอุตสาหกรรมนี้ พื้นที่การผลิตอื่นๆ ที่สำคัญก็คือ Norilsk ในรัสเซีย นอกจากนี้ที่ดังกล่าวแล้วก็มีเหมืองกลุ่มโลหะแพลทินัม ขนาดเล็กอยู่ในสหรัฐอเมริกา แคนาดา และซิมบับเว

อุตสาหกรรมการทำเหมืองกลุ่มโลหะแพลทินัม มีขั้นตอนในการทำเหมืองที่สลับซับซ้อน ตั้งแต่ การสกัด (Extraction) การทำให้เข้มข้นขึ้น (Concentration) และการทำให้บริสุทธิ์ (Refining) ซึ่งกินเวลาถึง 6 เดือน ในการผลิตแพลทินัมเพียงหนึ่งออนซ์อาจต้องใช้สินแร่ระหว่าง 7 ถึง 10 ตัน ขั้นตอนทั่วไปของผลผลิตจากกลุ่มแร่โลหะแพลทินัม นำแร่มาลดขนาดโดยการบด แล้วนำมาผสมกับน้ำและรีเอเจนต์ ต่อมาเพิ่มความดันอากาศเข้าไป ทำให้กลุ่มแร่โลหะสัมผัสกับฟอง เกิดการแยก โลหะมีค่าออกจากสิ่งเจือปนอื่นๆ ที่ไม่ต้องการ เช่น เหล็ก ซัลเฟอร์ นิเกิล ทองแดง และโคบอลต์ โดยโลหะมีค่าจะลอยบนผิวหน้า สามารถแยกออกมาทำให้แห้งและหลอมเหลวที่อุณหภูมิสูงๆ ประมาณ 1,500 องศาเซลเซียส แล้วนำมาทำให้บริสุทธิ์ขึ้นโดยการสกัด การกลั่น การแลกเปลี่ยนไอออน และการละลายโลหะมีค่าในกรดไฮโดรคลอริกและแก๊สคลอรีน จะได้โลหะที่ละลายในกรดคือ แพลเลเดียม แพลทินัม และทอง ส่วนโลหะที่ไม่ละลายในกรด คือ โรเดียม รูเธเนียม อิริเดียม และออสเมียม จะถูกสกัดออกมาในภายหลัง

กลุ่มโลหะแพลทินัม เป็นกลุ่มโลหะที่มีค่อนข้างน้อยและหายาก ดังนั้นจึงเป็นอุตสาหกรรมที่ใช้ทุนเข้มข้น (Capital Intensive) บริษัทจำเป็นต้องใช้เงินเป็นจำนวนมากในการสร้างโรงงานผลิต รวมถึงค่าใช้จ่ายในระยะยาวสำหรับการสำรวจและผลิต จึงทำให้กลุ่มโลหะจำพวกนี้มีราคาสูง ราคาของกลุ่มโลหะแพลทินัม จะตอบสนองต่อปัจจัยทั้งทางด้านอุปสงค์และอุปทาน อย่างไรก็ตามอุปทานมีค่อนข้างจำกัด ราคาของกลุ่มโลหะแพลทินัม จึงมีความผันผวนมากกว่าราคาโลหะชนิดอื่นๆ ปัจจัยหลักที่จะส่งผลกระทบต่อราคาจึงได้แก่ นโยบายของประเทศผู้ผลิตที่สำคัญโดยเฉพาะอย่างยิ่ง แอฟริกาใต้ และรัสเซีย และอุปสงค์ของประเทศผู้บริโภคที่สำคัญได้แก่ ญี่ปุ่น สหรัฐอเมริกา ยุโรปและจีน ราคาอ้างอิงหลักของกลุ่มโลหะแพลทินัม ได้แก่ ราคา London Fix การ

เสนอราคาซื้อขายจะกระทำกัน 2 ครั้งต่อวันและ ธุรกรรมทางธุรกิจที่เกิดขึ้นจะอาศัยราคาดังกล่าวเป็นหลัก โดยราคาที่ถูกกำหนดนี้จะถูกเผยแพร่ออกไปโดยบริษัทตัวแทนต่าง ๆ และจะถูกใช้เป็นราคาอ้างอิงโดยผู้ผลิตและนักอุตสาหกรรมทั่วโลก เนื่องจากแอฟริกาใต้เป็นประเทศที่เป็นผู้นำในการผลิตกลุ่มโลหะแพลทินัมที่ใหญ่ที่สุดในโลก นโยบายการทำเหมืองของประเทศนี้จึงมีความสำคัญต่ออุตสาหกรรมเป็นอย่างมาก ปัจจุบันสัมปทานเหมืองแร่มีลักษณะเป็นสัมปทานแบบร่วมกันสองฝ่ายระหว่างภาครัฐและภาคเอกชน แต่ในอนาคตรัฐบาลแอฟริกาใต้มีเป้าหมายในระยะยาวในการให้สิทธิขาดในสัมปทานแก่ภาคเอกชนเพื่อสนับสนุนให้มีการพัฒนาในอุตสาหกรรมนี้และนำไปสู่การลงทุนและการแข่งขันที่เพิ่มมากขึ้น พร้อมทั้งสนับสนุนให้บริษัททำเหมืองมีการเก็บสต็อกสำรองเป็นของตนเองเพื่อควบคุมระดับอุปทานในตลาดโลกได้ ซึ่งหากบริษัทใดไม่ทำตาม รัฐบาลก็จะเรียกคืนสัมปทานและขายสัมปทานให้กับผู้ผลิตรายใหม่ได้ เป้าหมายในการขยายแผนการผลิตของแอฟริกาใต้คือ เพิ่มผลผลิตแพลทินัมจากประมาณ 4 ล้านออนซ์ในปี 2542 เป็นมากกว่า 6 ล้านออนซ์ในปี 2549 ประเทศผู้ส่งออกหลัก ได้แก่ สวิตเซอร์แลนด์ สหรัฐอเมริกา สหราชอาณาจักร เยอรมัน และเบลเยียม มีสัดส่วนการส่งออกกลุ่มโลหะแพลทินัม ในตลาดโลก รวมกันมากกว่าร้อยละ 80

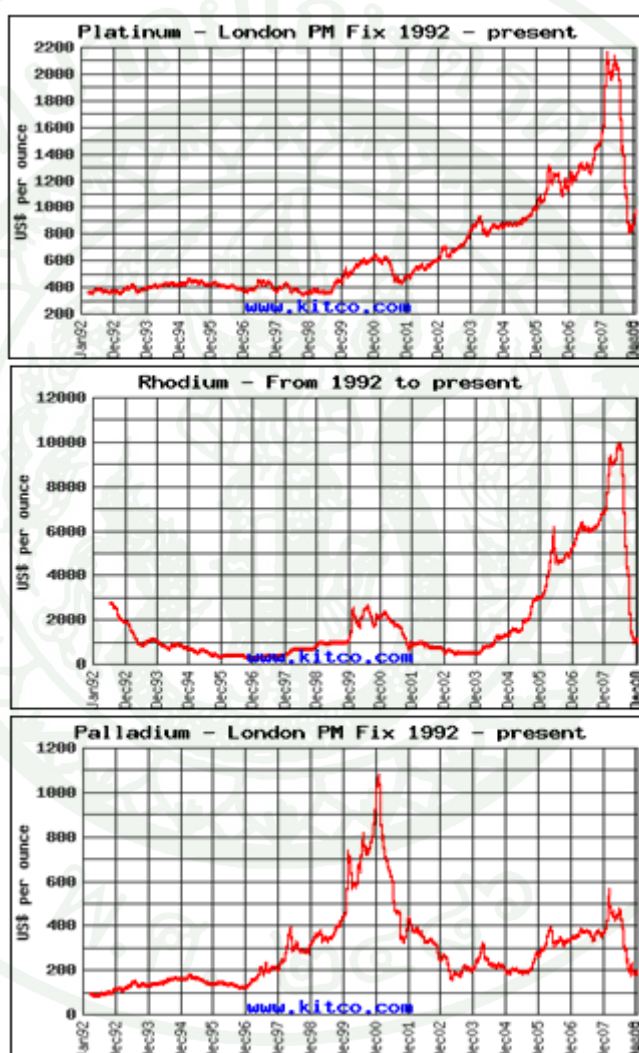
2. แนวโน้มราคาของกลุ่มโลหะแพลทินัมตั้งแต่ปี 1992 ถึงปัจจุบัน

จะเห็นว่าราคาของโรเดียม แพลทินัม และแพลเลเดียมในแต่ละปีไม่คงที่ มีการแกว่งของราคาอยู่ตลอดทุกปี โดยโรเดียมและแพลทินัมมีราคาสูงขึ้น แต่แพลเลเดียมมีราคาลดลง คาดว่าการลดลงของราคาแพลเลเดียม มีเหตุผลอันเนื่องมาจากการรีไซเคิลจากวัตถุที่ไม่ใช้แล้วที่มีส่วนผสมของแพลเลเดียมมีมากขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 6

การวิเคราะห์แนวโน้มราคาของโรเดียมและแพลทินัม

แนวโน้มราคาของโรเดียมและแพลทินัมมีความคล้ายคลึงกัน เนื่องจากอุตสาหกรรมที่มีโรเดียมเป็นส่วนประกอบ ก็จะมีแพลทินัมเป็นส่วนประกอบด้วย ช่วงปี 1999 – 2000 มีการแกว่งตัวของราคาก่อนข้างสูงกว่าอดีต (ช่วงปี 1992 - 1998) เนื่องจากเกิดการเติบโตของอุตสาหกรรมที่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (ซึ่งทั้งโรเดียมและแพลทินัมใช้ในการผลิตเป็นตัวเร่ง) เช่น อุตสาหกรรม เคมีอินทรีย์ (ใช้เป็นตัวเร่งสำหรับปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนและดิงไฮโดรเจน) , อุตสาหกรรมน้ำมันเชื้อเพลิง, (ใช้ตัวเร่งเพื่อเพิ่มเลขออกเทน) , อุตสาหกรรมทำใยแก้ว และอุตสาหกรรมยานยนต์ (ใช้

ตัวเร่งในการผลิตเครื่องฟอกไอเสีย) ทำให้ราคาโรเดียมและแพลทินัมสูงขึ้นตามไปด้วย ต่อมาราคาของโรเดียมและแพลทินัมพุ่งสูงขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงปี 2004 – ปัจจุบัน เนื่องจากความต้องการบริโภควัสดุอุปกรณ์ที่มีโรเดียมและแพลทินัมอยู่ในการผลิตมีมากขึ้น ทำให้เกิดอุปสงค์ที่มากขึ้น อุปทานไม่เพียงพอ เกิดความไม่สมดุล อีกทั้งต้นทุนของเหมืองปรับตัวขึ้น ทั้งค่าน้ำมัน ค่าแรง ค่าเครื่องจักร ดินระเบิด ขณะเดียวกันมีการควบรวมกิจการกันในกลุ่มเหมืองแร่ทำให้อำนาจต่อรองสูง



ภาพที่ 6 แสดงแนวโน้มราคาของโรเดียม แพลทินัม และแพลเลเดียม ตั้งแต่ปี 1992 ถึงปัจจุบัน

การพึ่งพาแหล่งวัตถุดิบประเทศไทยและประเทศคู่แข่งนั้นไม่มีประเทศใดที่จะอุดมไปด้วยทรัพยากรธรรมชาติ ทั้งโลหะมีค่า เพชร และรัตนชาติอย่างครบถ้วน จึงทำให้ต้องมีการนำเข้า

วัตถุดิบต่าง ๆ เพื่อการผลิตอันเนื่องและเครื่องประดับ การวิเคราะห์ว่าประเทศที่ป้อนวัตถุดิบหลักแต่ละตลาดนั้นคือประเทศใดและการนำเข้าวัตถุดิบนั้นของไทยกับประเทศคู่แข่งนำเข้าจากแหล่งผลิตหรือส่งออกวัตถุดิบเดียวกันหรือไม่ ซึ่งจะทำให้มีนัยสำคัญของการพึ่งพาแหล่งวัตถุดิบโดยเปรียบเทียบกับประเทศคู่แข่ง ซึ่งอาจจะแสดงถึงการแย่งแหล่งวัตถุดิบและการเจรจาต่อรองเพื่อให้ได้มาซึ่งวัตถุดิบ โดยอาศัยการสร้างดัชนีเพื่อชี้วัดอัตราการพึ่งพาวัตถุดิบแต่ละประเภทของไทยโดยเปรียบเทียบกับประเทศคู่แข่ง ซึ่งดัชนีชี้วัดนี้จะประกอบไปด้วย 3 ดัชนี คือ

1) ดัชนีวัดแหล่งวัตถุดิบเสมือน (Equivalent Sources of Raw Materials) ซึ่งจะให้ค่าประมาณของจำนวนแหล่งวัตถุดิบ โดยมีข้อสมมติว่าให้มีสัดส่วนของแหล่งวัตถุดิบเท่ากัน ถ้าค่าดัชนีมีค่าสูงแสดงว่ามีการกระจายการพึ่งพาแหล่งวัตถุดิบหลายแหล่ง ซึ่งหมายถึงการกระจายความเสี่ยงในการพึ่งพาแหล่งวัตถุดิบ อย่างไรก็ตาม หากการกระจายแหล่งพึ่งพามีมากจนเกินไป จะทำให้อำนาจการต่อรองซื้อวัตถุดิบจากแต่ละแหล่งอาจมีน้อยลง ถ้าผู้ซื้อ (ผู้นำเข้า) รวมตัวกันไม่ดี ในทางตรงกันข้าม ถ้าผู้นำเข้าวัตถุดิบมีการรวมตัวกันที่เหนียวแน่น อำนาจการต่อรองจะสูงเพราะมีทางเลือกไปซื้อจากแหล่งวัตถุดิบอื่นอีก

2) ดัชนีวัดการกระจุกตัว (Concentration Ratio 4) เป็นดัชนีที่ใช้วัดการกระจุกตัวของตลาด โดยพิจารณาจากส่วนแบ่งการผลิตในผู้ผลิต (หรือแหล่งนำเข้า) รายใหญ่ 4 รายแรก ค่าดัชนีนี้จะมีค่าอยู่ระหว่าง 0 ถึง 1 ซึ่งหากดัชนีนี้มีค่าเข้าใกล้ 1 แสดงว่า มีการพึ่งพาผู้ผลิต (แหล่งนำเข้า) รายใหญ่สูง

3) ดัชนีวัดการพึ่งพาแหล่งวัตถุดิบ (Dependency Ratio) เป็นดัชนีวัดการพึ่งพาแหล่งนำเข้าว่าแหล่งนำเข้าที่พึ่งพานั้นเป็นแหล่งผลิตหรือแหล่งการค้าวัตถุดิบรายใหญ่หรือไม่ โดยการพิจารณาว่าประเทศนำเข้ามีการนำเข้าวัตถุดิบจากแหล่งต่างๆ ในสัดส่วนเดียวกันกับที่ประเทศเหล่านั้นส่งออกไปตลาดโลกหรือไม่ ถ้าหากมีการนำเข้าจากประเทศใหญ่ในสัดส่วนที่มากกว่าที่ประเทศใหญ่ส่งไปตลาดโลก ค่าดัชนีจะมีค่ามากกว่า 1 แสดงว่า ประเทศผู้นำเข้าต้องพึ่งพาผู้ผลิตรายใหญ่สูง แต่หากมีการนำเข้าจากประเทศเล็กในสัดส่วนที่มากกว่าประเทศเล็กส่งไปตลาดโลก ค่าดัชนีจะมีค่าน้อยกว่า 1 แสดงว่า ประเทศผู้นำเข้าต้องพึ่งพาผู้ผลิตรายเล็กมาก

4. เทคโนโลยีอื่นๆ ที่เกี่ยวข้องกับการนำโลหะมีค่าออกจากเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว

กระบวนการแยกโลหะด้วยกรรมวิธีทางไฟฟ้าเคมี การนำกลับมาใช้ใหม่ วิธีนี้จะใช้ electrochemical cell เป็นอุปกรณ์ที่นำพากระแสไฟฟ้าระหว่างสารละลายกับสองอิเล็กโทรด ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน ในขั้นแรกกลุ่มโลหะแพลทินัมและ ออกไซด์ของโลหะอื่นๆ ถูกนำกลับมาใช้ใหม่จากเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว โดยใช้สารละลายกรด oxidant ในการชะละลาย ต่อมา electrochemical cell ถูกพัฒนาให้ประกอบด้วยขั้วแคโทดที่ทำจากแพลทินัม และขั้วแอโนดที่ทำจากไทเทเนียม การชะละลายด้วยสารละลายถูกรวนรอบผ่านขั้วแคโทดและ สารละลาย anolyte วนรอบผ่านขั้วแอโนด เทคโนโลยีนี้ใช้การปรับค่าความหนาแน่นของ กระแสไฟฟ้าให้เหมาะสม เพื่อนำไปสู่ผลที่นำพอใจของปฏิกิริยารีดักชัน ซึ่งเป็นผลให้กลุ่มโลหะ แพลทินัมถูกสกัดได้อย่างสมบูรณ์จากการชะละลายด้วยสารละลายและตกตะกอนที่ขั้วแคโทด เทคโนโลยีนี้สามารถสกัดกลุ่มโลหะแพลทินัมออกจากเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วได้ ถึงร้อยละ 80 นอกจากนี้สารละลายที่ใช้ชะละลาย สามารถนำกลับมาใช้ในกระบวนการได้อีก หลังจากเกิดการตกตะกอนของกลุ่มโลหะแพลทินัมแล้ว

5. กระบวนการสกัดของแข็ง-ของเหลว (solid-liquid extraction) หรือการชะ (leaching)

หมายถึงการละลายส่วนประกอบที่ต้องการออกจากของผสมของแข็งด้วยตัวทำละลาย ของเหลว คำเฉพาะอื่นๆ ที่ใช้กัน ได้แก่

1) Lixiviation ใช้ในกรณีของการชะสารแอลคาไลน์จากเถ้าของไม้

2) Decoction ใช้ในกรณีที่ตัวทำละลายทำงานที่อุณหภูมิจุดเดือด

3) Elutriation ใช้ในกรณีที่ส่วนประกอบที่ละลายได้อยู่บนผิวของกากของแข็งที่ไม่ละลาย และกระบวนการเป็นเพียงการล้างออกด้วยตัวทำละลาย ในงานวิจัยนี้ คือ การชะชนิดนี้โดยใช้กรด ไฮโดรคลอริกในการชะละลายโลหะโรเดียม แพลทินัม และแพลเลเดียมออกจากเครื่องฟอกไอเสีย เชิงเร่งปฏิกิริยา

ปัจจัยที่มีผลต่อการชะ

1. การเตรียมของแข็ง เป็นปัจจัยที่สำคัญมากต่อประสิทธิภาพการสกัด ในบางกรณีของแข็งส่วนที่ต้องการจะถูกห่อหุ้มด้วยของแข็งส่วนที่ไม่ต้องการอย่างมิดชิด ดังนั้นการแยกต้องอาศัยการแทรกซึมของตัวทำละลายผ่านเข้าไปละลายของแข็งส่วนที่ต้องการและแทรกซึมหรือแพร่ออกมาผ่านของแข็งส่วนที่ไม่ต้องการ ในกรณีเช่นนี้ การบดของแข็งผสมให้มีขนาดเล็กลงจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของการสกัด เพราะตัวทำละลายจะเข้าถึงของแข็งส่วนที่ต้องการได้ง่ายขึ้น

2. อุณหภูมิการสกัด การสกัดควรทำที่อุณหภูมิสูงที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ เพราะเหตุผลสำคัญ 3 ประการ คือ ค่าการละลายมักจะเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิสูง, ความหนืดของของเหลวมักจะต่ำลงที่อุณหภูมิสูงและอัตราการการแพร่สูงขึ้นที่อุณหภูมิสูง

อย่างไรก็ดี ในของแข็งผสมที่มีสิ่งเจือปนมาก ปฏิบัติการที่อุณหภูมิสูงมักจะทำให้สิ่งเจือปนละลายในตัวทำละลายสกัดได้มากขึ้นด้วย ส่วนในการสกัดสารธรรมชาติ อุณหภูมิสูงอาจทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติของสารที่ต้องการได้

ประเภทของปฏิบัติการและลักษณะของเครื่องสกัด

1. ปฏิบัติการในสถานะไม่คงที่ (unsteady-state operation) เป็นปฏิบัติการในลักษณะที่ของแข็งจำนวนหนึ่ง ถูกชะด้วยของเหลวจำนวนหนึ่งเป็นครั้งๆ หรือเป็นรุ่นๆ ไป (batch operation) หรือในลักษณะกึ่งต่อเนื่อง (semi-batch or semi-continuous operation) ซึ่งของแข็งจำนวนหนึ่งถูกสกัดด้วยของเหลวซึ่งไหลอย่างต่อเนื่อง ของแข็งที่เป็นก้อนใหญ่จะถูกสกัดด้วยการแช่ (percolation) ในเครื่องสกัดแบบเบดนิ่ง (fixed bed) ส่วนของแข็งที่เป็นอนุภาคเล็กๆ แวนลอยง่าย มักจะถูกสกัดในเครื่องสกัดที่มีตัวกวน (agitator) ลักษณะการชะและลักษณะของเครื่องสกัดที่จัดอยู่แบบนี้ ได้แก่

1) การชะที่แหล่งสินแร่ (in-place or in situ leaching) ได้แก่ การทำเหมืองแบบชะด้วยสารละลาย (solution mining) โดยให้ตัวทำละลายหมุนเวียนชะผ่านชั้นสินแร่โดยตรง ไม่ต้องขุดสินแร่ขึ้นมา

2) การชะก้อนสินแร่ (heap leaching) ในกรณีสินแร่เกรดต่ำที่ไม่คุ้มค่าในการบด จะชะสินแร่ก้อนใหญ่ที่สุดได้จากเหมืองโดยตรง

3) ถังแช่ (percolation tanks) ของแข็งที่มีขนาดอนุภาคปานกลาง สามารถชะโดยการแช่ในถังเปิด อาจมีระบบสูญหมุน เวียนของเหลว ถึงมีลักษณะหลากหลายขึ้นกับธรรมชาติของสารป้อน การขนส่ง และปริมาณของสารป้อน วิธีนี้เป็นวิธีที่ประหยัดค่าใช้จ่าย ขนาดอนุภาคควรใกล้เคียงกันเพื่อให้ของเหลวชะทุกๆ ส่วนได้อย่างสม่ำเสมอ ไม่เกิดช่อง (channeling) ที่ของเหลวไหลผ่านเฉพาะบางส่วนของเบดของแข็ง เมื่อของแข็งแช่ในของเหลวเป็นเวลานานพอ จะนำสารละลายสกัดออกทางก้นถัง หรือหากทำแบบกึ่งต่อเนื่องจะป้อนของเหลวผ่านเข้าและออกจากถังอย่างต่อเนื่อง (ใช้ในงานวิจัยนี้)

4) การสัมผัสหลายครั้งแบบกระแสสวนทาง (counter-current multiple contact) การชะหรือล้างของแข็งจำนวนหนึ่งด้วยตัวทำละลายบริสุทธิ์ในถังแช่หลายๆ ครั้ง เป็นปฏิบัติการในลักษณะที่เรียกว่า “กระแสไหลข้าม (cross-current)” สารละลายที่ได้มีความเข้มข้นต่ำ หากเปลี่ยนปฏิบัติการเป็นแบบ “กระแสสวนทาง (counter-current)” ประสิทธิภาพการสกัดจะดีขึ้น

5) การชะแบบอัดกรอง (filter-press leaching) ของแข็งที่มีขนาดอนุภาคเล็กมากเกินกว่าจะใช้ถังแช่ อาจชะโดยสูบของเหลวผ่านชั้นของแข็งในเครื่องกรองแบบอัดกรอง นิยมใช้กับการล้างสารละลายออกจากตะกอน

6) ถังกวน (agitated vessel) ข้อเสียของการแช่หรือการกรอง คือ การชะเกิดช้าและมักเกิดช่อง (channeling) ภายในเบดของแข็ง ทำให้ของเหลวไหลผ่านอนุภาคอย่างไม่ทั่วถึง โดยเฉพาะเมื่ออนุภาคมีขนาดเล็กๆ การชะในถังกวนจะแก้ปัญหาดังกล่าวได้

2. ปฏิบัติการในสถานะคงที่ (steady-state operation) เป็นปฏิบัติการต่อเนื่องที่แบ่งออกเป็น 2 ลักษณะ ตามลักษณะการสัมผัสระหว่างของแข็งและของเหลว คือ การสัมผัสเป็นขั้นๆ (stagewise contact) หรือการสัมผัสแบบต่อเนื่อง (continuous contact) ลักษณะการชะและลักษณะของเครื่องสกัดที่จัดอยู่แบบนี้ ได้แก่

1) การชะระหว่างบดเปียก (leaching during wet grinding) ได้แก่การบดดินแร่ทอง โดยใช้สารละลายไซยาไนด์ เป็นต้น

2) ถังกวน (agitated vessels) ปฏิบัติการใช้ถังกวน อาจทำเป็นแบบต่อเนื่องในสถานะคงที่ได้โดย ป้อนทั้งของแข็งและของเหลวเข้าสู่ถังกวนและดึงสารแขวนลอยและสารละลายสกัดออกจากถังอย่างต่อเนื่อง ลักษณะปฏิบัติการแบบนี้ ระบบจะอยู่ในสถานะคงที่ได้ต่อเนื่องเมื่อไม่มีของแข็งสะสมในถังกวน

3) ถังโกรก (thickeners) ถังโกรกเป็นถังที่ออกแบบเพื่อเพิ่มอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวของสารแขวนลอยเจือจาง โดยอาศัยการตกตะกอน สิ่งที่ได้ออกจากถังโกรกจะเป็นกากตะกอน (sludge) และสารละลายใส แต่ก็นิยมใช้ในการล้างหรือชะของแข็งด้วย

4) ไซโคลอนน้ำ (hydrocyclones) อุปกรณ์นี้มีจุดประสงค์หลักเพื่อแยกอนุภาคของแข็งออกจากของเหลว หรือเพิ่มอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวในสารแขวนลอย แต่ก็ใช้เพื่อการล้างหรือชะของแข็งได้เช่นเดียวกับถังโกรก

5) เครื่องจำแนก (classifiers) เครื่องจำแนกที่ใช้แยกกลุ่มอนุภาคที่มีขนาดต่างๆ กันซึ่งนิยมใช้ในอุตสาหกรรมโลหะ อาจใช้เพื่อการล้างหรือชะอนุภาคของแข็งได้ด้วย

ประสิทธิภาพการสกัด

ในปฏิบัติการที่ของแข็งถูกชะด้วยตัวทำละลาย ในปริมาณมากพอที่จะละลายตัวถูกละลายทั้งหมด และของแข็งไม่ดูดซับตัวถูกละลายหรือตัวทำละลาย หากเวลาที่สัมผัสกันมากพอ ตัวถูกละลายจะละลายออกมาอยู่ในสารละลายทั้งหมด และของผสมอาจพิจารณาได้ว่าเป็นกากของแข็งที่ไม่ละลายแทรกตัวอยู่ในสารละลายสกัด จากนั้นกากของแข็งถูกแยกออกโดยการตกตะกอน การกรอง หรือการริน กระบวนการเหล่านี้รวมแล้วเป็นขั้นสกัด 1 ขั้น ซึ่งขั้นสกัดลักษณะนี้ เรียกว่า “ขั้นอุดมคติ (Ideal Stage)” หากกระบวนการเชิงกลที่ใช้แยกกากของแข็งจากสารละลายทำได้อย่างสมบูรณ์ก็จะไม่มีตัวถูกละลายตกค้างอยู่กับกากของแข็งหลังปฏิบัติการเลย และกล่าวได้ว่าการแยกตัวถูกละลายจากกากของแข็งทำได้อย่างสมบูรณ์ในขั้นสกัดเดียว และมี ร้อยละ ประสิทธิภาพ

ของชั้นสกัดเท่ากับ 100 ในทางปฏิบัติ ประสิทธิภาพของชั้นสกัดจะต่ำลง เพราะสาเหตุ 2 ประการหลัก คือ

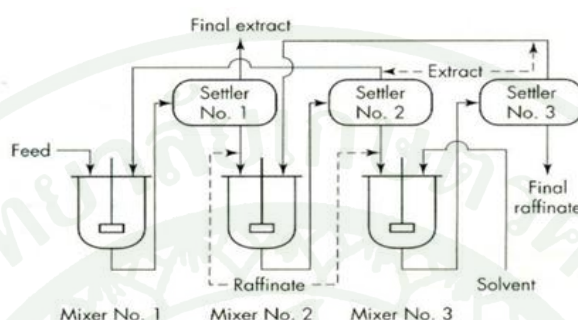
- 1) ตัวถูกละลายทั้งหมด ไม่ได้ละลายออกมาอยู่ในสารละลาย เพราะระยะเวลาสัมผัสไม่เพียงพอหรือเพราะเกิดสมดุลขึ้นระหว่างของแข็งและของเหลว
- 2) เป็นไปไม่ได้ที่จะแยกของเหลวจากกากของแข็งได้อย่างสมบูรณ์ด้วยวิธีการในเชิงปฏิบัติ ดังนั้น กากของแข็งหลังการแยกจะมีสารละลายตกค้างอยู่ด้วยเสมอ ในบางกรณีแม้ว่าตัวถูกละลายจะละลายออกมาหมด แต่กากของแข็งดูดซับตัวถูกละลายไว้ที่ผิว ก็จะทำให้ประสิทธิภาพของชั้นสกัดลดลง

6. กระบวนการสกัดแบบของเหลว-ของเหลว

การสกัดของเหลวเป็นทางเลือกในการแยกของเหลว 2 ชนิดออกจากกัน จะใช้ในกรณีที่มีการก่อกวนไม่ได้ผลหรือทำได้ยาก ในการสกัดของเหลวด้วยของเหลว ของเหลวทั้ง 2 เฟสต้องสัมผัสกันให้มากที่สุด เพื่อให้เกิดการถ่ายโอนมวลจากเฟสของสารป้อนไปยังเฟสของตัวสกัด ก่อนที่จะแยกจากกัน สารที่สกัดได้ (extractant) คือ ชั้นของตัวทำละลายและตัวถูกละลายที่สกัดได้ เรียกว่า organic phase ส่วนของเหลือ (raffinate) คือ ชั้นของสารป้อนที่ผ่านการสกัดแล้ว เรียกว่า raffinate phase โดยแบ่งเป็นการสกัด 2 ชนิด คือ

- 1) การสกัดแบบกะ เครื่องผสมและเครื่องพักอาจเป็นเครื่องตัวเดียวกัน คือ เป็นถังที่มีใบกวน เมื่อการผสมเสร็จสิ้นจะปิดเครื่องกวนปล่อยให้ของเหลวเกิดการแยกชั้นด้วยแรงโน้มถ่วงและถ่ายชั้นสารที่สกัดได้กับของเหลือออกจากถัง เวลาที่ใช้ในการผสมและพักตัวหาได้จากการทดลอง ส่วนใหญ่ใช้เวลาผสม 5 นาที และพักตัวให้แยกชั้นอีก 10 นาที
- 2) การสกัดแบบไหลต่อเนื่อง เครื่องผสมและเครื่องพักจะเป็นคนละส่วน เครื่องผสมจะเป็นถังกวนขนาดเล็กซึ่งมีท่อเข้าและออก มีแผ่นกั้น (baffle) ที่ด้านข้างเพื่อให้เกิดการผสมได้ดีขึ้น หรืออาจเป็นเครื่องผสมแบบอื่นๆ ส่วนเครื่องพักจะเป็นถังเปล่าที่ปล่อยให้ของเหลวแยกชั้นด้วยแรงโน้มถ่วง (gravity decanter)

ถ้าต้องการการสัมผัสกันหลายๆ ชั้น อาจใช้รูปแบบการทำงานเป็นขั้นบันได แล้วป้อนของเหลวไหลสวนทางดังแสดงในภาพที่ 8 สายของเหลือจากการสกัดในขั้นที่ 1 จะเป็นสารป้อนในขั้นที่ 2



ภาพที่ 7 การสกัดแบบผสมและแยก

ในกรรมวิธีการสกัดของเหลวจำเป็นที่ว่าของเหลวที่ป้อนเข้าสู่เครื่องมือ และตัวทำละลายต้องไม่ละลายเข้าด้วยกัน หรือถ้าจะละลายก็ละลายเข้าด้วยกันเป็นบางส่วนเท่านั้น มี 3 วิธีการที่สำคัญในกระบวนการสกัดสารมีดังนี้

- 1) นำของเหลวผสมที่เป็นสารป้อนมาสัมผัสกับตัวทำละลายที่เลือกให้เหมาะสมกับสารที่ต้องการ
- 2) ภายหลังจากการสัมผัสกันเป็นเวลาพอสมควร เฟสทั้งสองจะแยกออกจากกัน
- 3) แยกหรือนำเอาตัวทำละลายที่อยู่ในแต่ละเฟสกลับมาใช้ใหม่

7. กระบวนการถ่ายโอนโลหะกลับสู่วัฏภาคสารละลาย (Stripping)

กระบวนการถ่ายโอนโลหะกลับสู่วัฏภาคสารละลาย เป็นกระบวนการที่ตัวละลาย (ในงานวิจัยนี้ คือ แพลทินัม) ถ่ายโอนจากตัวทำละลาย (ในงานวิจัยนี้ คือ TOA in toluene) ไปยังส่วนของสาร stripping ซึ่งโดยส่วนใหญ่จะใช้สารจำพวกกรด (ในงานวิจัยนี้ใช้กรดไฮโดรคลอริกและกรดไนตริกเป็นสาร stripping) และตัวทำละลายที่ถูกแยกออกจะถูกล้างกลับไปใช้ในการสกัดใหม่ได้

8. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Levitin and Schmuckler (2003) ศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการสกัดสารประกอบเชิงซ้อนโลหะโรเดียมด้วยสารละลายไฮดรอกซิลเอมีนหรืออะลิควอท 336 ที่เจือจางในตัวทำละลายโทลูอินและการแยกสารประกอบเชิงซ้อนโลหะโรเดียมออกจากโลหะแพลเลเดียมและโลหะแพลทินัม จากการคำนวณการกระจายตัวของอนุพันธ์สารประกอบเชิงซ้อนโลหะโรเดียมถูกแสดงให้เห็นว่าอนุพันธ์หลักในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 โมลาร์คือ $Rh(H_2O)Cl_5^{2-}$ การตรวจวัดด้วยวิธีทางแสง (spectrophotometric)

Barakat and Mahmoud (2004) ทำการชะละลายและการแยกสำหรับการได้โลหะแพลทินัมกลับคืนมาจากชิ้นส่วนเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว เอควอลิเจีย (Aqua regia) ถูกนำมาใช้ในการชะละลายที่อุณหภูมิ 109 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1.5 ชั่วโมงด้วยอัตราส่วน 1 ต่อ 10 ระหว่างของเหลวและของแข็งและได้ร้อยละ 97 ในการนำกลับคืนมาของโลหะแพลทินัม สารละลายที่ได้จากขั้นตอนการชะละลายได้ถูกเตรียมเพื่อนำไปแยกเป็นแอมโมเนียมเฮกซะคลอโรแพลทินेटโดย 2 วิธีได้แก่การตกตะกอนด้วยแอมโมเนียมคลอไรด์และการสกัดด้วยไฮดรอกซิลเอมีน หลังจากวิธีดังกล่าวนำสารละลายไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสได้โลหะแพลทินัมบริสุทธิ์ร้อยละ 97.9 และ 99.9 ตามลำดับ

Chaikla (2007) ได้ศึกษาการนำกลับมาใช้ของกลุ่มโลหะแพลทินัม (โรเดียม แพลทินัม และแพลเลเดียม) จากเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา รุ่น 4434 และ 6671 กระบวนการนำกลับของกลุ่มโลหะแพลทินัมใช้ กระบวนการชะละลาย กระบวนการสกัด และกระบวนการสตีปปิ้ง ในกระบวนการชะละลายใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นสารละลายชะเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา รุ่น 4434 ที่ความเข้มข้น 2 ถึง 8 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 30 ถึง 50 องศาเซลเซียส อัตราส่วนของน้ำหนักรุ่นโลหะแพลทินัมต่อสารละลายกรดไฮโดรคลอริก เป็น 1 กรัมต่อ 15 มิลลิลิตร และ 1 กรัมต่อ 25 มิลลิลิตร ต่อมาชะเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา รุ่น 6671 ที่ความเข้มข้น 8 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส จำนวน 5 ครั้ง อัตราส่วนของน้ำหนักรุ่นโลหะแพลทินัมต่อสารละลายกรดไฮโดรคลอริก เป็น 1 กรัมต่อ 20 มิลลิลิตร การชะกลุ่มโลหะแพลทินัมของเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยาทั้งสองรุ่น การแยกกลุ่มโลหะแพลทินัมใช้ตัวทำละลาย TOA เข้มข้นร้อยละ 0 ถึง 3 โดยน้ำหนัก ในโทลูอิน เพื่อแยกกลุ่มโลหะไปอยู่ที่วัฏภาคอินทรีย์ โดยเปลี่ยนชนิดของสารสตีปปิ้งที่ความเข้มข้นและอุณหภูมิแตกต่างกัน ได้แก่ กรดไฮโดรคลอริก กรดไนตริก ไฮโดรเจนเปอร์

ออกไซด์ ผลของการชะเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา รุ่น 4434 ได้เปอร์เซ็นต์การสกัดสูงสุด ที่ความเข้มข้นกรดไฮโดรคลอริก 8 โมลาร์ อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส อัตราส่วนของน้ำหนักกลุ่มโลหะแพลทินัมต่อสารละลายกรดไฮโดรคลอริก เป็น 1 กรัมต่อ 25 มิลลิลิตร ได้แพลทินัม ร้อยละ 98, โรเดียม ร้อยละ 87 ฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา รุ่น 6671 ได้ร้อยละ การสกัดสูงสุดของแพลเลเดียมเท่ากับ 95, แพลทินัมเท่ากับ 88, โรเดียมเท่ากับ 99 และตัวทำละลาย TOA สามารถแยกแพลทินัมและโรเดียมได้ผลสำเร็จ สำหรับสารละลายที่ประกอบไปด้วยแพลเลเดียม, แพลทินัม และโรเดียม, TOA สามารถสกัดแพลเลเดียม, แพลทินัมให้ไปอยู่ในวัฏภาคอินทรีย์ที่สถานะเดียวกันและสามารถถ่ายโอนโลหะแพลทินัมกลับไปอยู่ในสารละลายในน้ำด้วยกรดไนตริกเข้มข้น 8 โมลาร์ได้ผลสำเร็จเช่นเดียวกัน

Jacinto et al. (2008) ได้ศึกษากระบวนการนำโรเดียมที่มีขนาดนาโนกลับมาใช้ใหม่ ด้วยแม่เหล็ก การแยกโลหะโดยใช้เทคนิคแรงแม่เหล็กในการเร่งปฏิกิริยาในชั้นของของเหลว ได้พัฒนาเทคโนโลยีการนำกลับมาใช้ใหม่ของโลหะมีค่า มาใช้ในการทดลองแบบกะ วิธีการแยกเป็นวิธีการง่ายๆที่สำคัญ คือไม่ต้องมีการกรอง , การแยกชั้น, การเหวี่ยง, หรือเทคนิคการแยกอื่นๆ ดังนั้นเวลาในการใช้แยกของวิธีนี้จะเร็วกว่าวิธีทั่วไปและตัวทำละลายจะทำการสลาย ระบบการแยกเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา โดยใช้แม่เหล็กระบบใหม่นี้จะประกอบไปด้วยอนุภาคโรเดียมที่มีขนาดนาโนที่ถูกตรึงอยู่บนอนุภาคแม่เหล็กขนาดนาโน โดยเคลือบด้วยซิลิกา, ซึ่งมีความว่องไวมากและสามารถจะนำกลับมาใช้ใหม่ได้ถึง 20 ครั้ง สำหรับกระบวนการไฮโดรจีเนชันของไซโคลเฮกเซนและเบนซีนซึ่งทำปฏิกิริยาไม่รุนแรง

Tsogas et al. (2008) ได้ทดลองหา แพลทินัม แพลเลเดียม และโรเดียม โดยใช้ graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) BCR-723 ใช้เป็นตัวอย่างและวิเคราะห์ ในกระบวนการสกัด (extraction) และการทำของเหลวให้เป็นละออง (atomization) ซึ่งพบว่าเป็นวิธีการทดลองที่พบปริมาณและแบบจำลองการค้นหา แพลทินัม แพลเลเดียม และโรเดียม ในแหล่งธรรมชาติ การวิจัยที่เกี่ยวข้องกับสถานะการทำของเหลวให้เป็นละออง (atomization) พิสูจน์แล้วว่ามีความถูกต้องเหมาะสม ขณะที่สถานะการสกัดหลังการทดลองพบว่า มี ปัจจัยหลายตัวที่มีความไม่แน่นอน ความเหมาะสมในการรวมสถานะการสกัด (extraction) และการทำของเหลวให้เป็นละออง (atomization) สามารถทำได้โดยการปรับปรุงการนำกลับและวิเคราะห์หาแพลทินัม แพลเลเดียม และโรเดียม ด้วย GFAAS การตรวจสอบอย่างละเอียดของการวิเคราะห์ข้อมูลด้วย CRMs (Certified reference materials) รับรองว่าเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพในการแสดงความแตกต่าง

ของระดับธาตุ (element) ในต้นแบบที่ไม่เหมือนกัน ทำภายใต้สภาวะการทดลองเดียวกัน ใช้ความเข้มข้นเหมือนกัน (LOD 3 s/n) 1.9 นาโนกรัมต่อกรัม, 0.45 นาโนกรัมต่อกรัม และ 0.6 นาโนกรัมต่อกรัม สำหรับ แพลทินัม แพลเลเดียม และ โรเดียม ตามลำดับ ซึ่งการนำกลับทั้งหมดอยู่ในช่วงร้อยละ 93-101 เป็นวิธีที่ประสบความสำเร็จ ที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการประเมินหาการสะสมของ แพลทินัม แพลเลเดียม และ โรเดียม บนถนนและตัวอย่างดินในกรีซ

Lee et al. (2009) สารประกอบเอลามีน 308 (Alamine 308) ที่เจือจางด้วยตัวทำละลายเคโรซีนสามารถแยกโลหะแพลทินัมและโรเดียมออกจากสารละลายคลอไรด์ โดยให้ค่าปัจจัยการแยก 184.7 จากการวิเคราะห์ทางอุณหพลศาสตร์โดยใช้ค่าคงที่สมดุลและอุณหภูมิพบว่ากระบวนการสกัดเป็นกระบวนการแบบคายความร้อน ความสามารถของเอลามีน 308 ที่นำมาใช้สกัดใหม่ยังคงให้ประสิทธิภาพการแยกร้อยละ 100 สำหรับการทดลอง 12 รอบ

อุปกรณ์และวิธีการ

ในบทนี้จะกล่าวถึงการออกแบบกระบวนการทดลองการสกัดโลหะแพลทินัม และโรเดียมออกจากเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา เพื่อหาช่วงเวลาที่เหมาะสม ช่วงความเข้มข้นของไตรออกทิลเอมีน ผลของการสกัดแยกเมื่อเปลี่ยนตัวทำละลาย และผลของการสกัดเมื่อนำสารละลายไตรออกทิลเอมีนที่ผ่านการรีไซเคิลมาใช้แทนสารละลายไตรออกทิลเอมีนใหม่ รวมถึงอุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

อุปกรณ์

1. อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

- 1.1 เทอร์โมมิเตอร์
- 1.2 ปุ่ม ยี่ห้อ Masterflex L/S รุ่น DIGITAL STANDARD DRIVE
- 1.3 หม้อต้ม
- 1.4 เครื่องชั่งน้ำหนัก
- 1.5 เครื่องทำน้ำหล่อเย็น
- 1.6 เครื่องกวนแบบใช้แม่เหล็ก ยี่ห้อ wirestir รุ่น MSH-20D
- 1.7 เครื่องให้ความร้อนแบบหลุม
- 1.8 ชุดเครื่องแกว่งการชะเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา
- 1.9 ขวดชมพู
- 1.10 ปีกเกอร์
- 1.11 ปีเปต
- 1.12 กระบอกตวง
- 1.13 หลอดหยด
- 1.14 กรวยกรอง
- 1.15 เครื่อง Inductively Coupled Plasma Spectrometer ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น OPTIMA 3000

2. วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- 2.1 เครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา จากบริษัท แคททาเลอร์ (ประเทศไทย) จำกัด
- 2.2 กรดไฮโดรคลอริก 37% AR grade จาก Merck
- 2.3 โซเดียมไฮดรอกไซด์ AR grade จาก Merck
- 2.4 โทลูอิน AR grade จาก Merck
- 2.5 น้ำมันปาล์มตรามรกต
- 2.6 ไตรออกทีลเอมีน AR grade จาก Merck
- 2.7 สารละลายมาตรฐานโลหะแพลทินัม 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร AR grade จาก Merck
- 2.8 สารละลายมาตรฐานโลหะโรเดียม 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร AR grade จาก Merck

วิธีการ

ในการทดลองในห้องปฏิบัติการแบ่งการทดลองออกเป็น 4 ขั้นตอนหลักๆคือ ขั้นตอน การชะละลาย, การสกัด, การถ่ายโอนกลับ และการนำสารสกัดกลับมาใช้ใหม่

1. การชะละลายโลหะแพลทินัมและโรเดียมออกจากเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา

1. นำเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา 0.4 กิโลกรัม (ขนาดทรงกระบอก 10.2x10.2 เซนติเมตร) ใส่ในกรดไฮโดรคลอริก 8 โมลาร์ 1.8 ลิตร เป็นเวลา 20-30 นาที
2. นำสารละลายที่มีกรดไฮโดรคลอริกและโลหะ แพลทินัมและโรเดียม มาต้มในหม้อต้มกรดไฮโดรคลอริกที่ระเหยนํ้าผ่านเครื่องทำนํ้าหล่อเย็น เพื่อนํ้า กรดไฮโดรคลอริก กลับมาใช้ชะเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยาในรอบต่อไป
3. นำสารละลายที่อยู่ในหม้อหม้อต้มซึ่งมี โลหะแพลทินัม และโรเดียม นำไปวัดปริมาณโลหะด้วยเครื่อง ICP

2. การสกัดโลหะแพลทินัมและโรเดียม

1. นำสารละลายจากขั้นตอนการชะละลาย ผสมในปริมาณ 30 มิลลิลิตรที่เท่ากับ ไตรออกทิลเอมีนที่มีโทลูอินเป็นตัวทำละลาย (ความเข้มข้นร้อยละ 2, 4, 6, 8 และ 24 โดยน้ำหนัก)
2. ใช้เครื่องกวนแบบแม่เหล็ก กวนเป็นเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส จากนั้นทิ้งไว้ให้แยกชั้น
3. นำสารละลายชั้นล่างไปวัดปริมาณโลหะด้วยเครื่อง ICP ส่วนสารละลายชั้นบนนำไปใช้ทดลองต่อในขั้นตอนการถ่ายโอนกลับ
4. ในขั้นตอนการสกัดยังมีการทดลองใช้น้ำมันปาล์มเป็นตัวทำละลายแทนโทลูอิน โดยใช้ไตรออกทิลเอมีนในน้ำมันปาล์ม (ความเข้มข้นร้อยละ 4, 6 และ 8 โดยน้ำหนัก) ซึ่งทดลองสถานะเดียวกับใช้โทลูอินเป็นตัวทำละลาย คือใช้อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

3. การถ่ายโอนโลหะแพลทินัมและโรเดียมกลับ

1. นำสารละลายที่มีโลหะแพลทินัมและโรเดียมในสารไตรออกทิลเอมีน (สารละลายที่แยกอยู่ชั้นบนในขั้นตอนการสกัด) มาทดลองต่อโดยใช้ สารละลายกรดไนตริก 8 โมลาร์ในปริมาณที่เท่ากัน
2. นำมาผสมกันด้วยเครื่องกวนแบบแม่เหล็กที่อุณหภูมิ 30 และ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาทีเพื่อแยกเอาโลหะออกจากสารไตรออกทิลเอมีน จากนั้นทิ้งไว้ให้แยกชั้นกัน
3. นำสารละลายชั้นล่างไปวัดปริมาณโลหะด้วยเครื่อง ICP

4. การสกัดแยกโลหะแพลทินัมและโรเดียมโดยนำสารละลายไตรออกทิลเอมีนกลับมาใช้สกัดใหม่

1. หลังจากการสกัดและการถ่ายโอนกลับของโลหะแพลทินัมและโรเดียมแล้วนั้น นำสารละลายไตรออกทิลเอมีนจากชั้นบน ในขั้นตอน การถ่ายโอนกลับมา ผสมใหม่กับสารละลายโลหะแพลทินัมและโรเดียม จากนั้นทำการทดลองตามขั้นตอนการสกัดและการถ่ายโอนกลับ
2. ในขั้นตอนนี้ยังมีการทดลองชะล้างสารละลายไตรออกทิลเอมีนด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 โมลาร์ในปริมาณที่เท่ากัน ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ก่อนนำกลับมาใช้ในขั้นตอนการสกัดและการถ่ายโอนกลับใหม่

5. การวิเคราะห์ปริมาณโลหะแพลทินัม-โรเดียม

ความเข้มข้นโลหะในวัฏภาคนสารละลายกรดไฮโดรคลอริกถูกวัดปริมาณด้วยเครื่อง Inductively Coupled Plasma Spectrometer (ICP) ส่วนความเข้มข้นในวัฏภาคนอินทรีย์สามารถคำนวณได้จากการทำสมดุลมวลโดยใช้ความเข้มข้นวัฏภาคนสารละลายก่อนและหลังการสกัด ค่าปัจจัยการแยก (separation factor) ของโลหะแพลทินัมและโรเดียม ($\beta_{Pt/Rh}$) แสดงอัตราส่วนค่าการถ่ายโอนการสกัดจากวัฏภาคนสารละลายไปสู่วัฏภาคนอินทรีย์ระหว่างโลหะแพลทินัมกับโรเดียมตามสมการ (7) ดังต่อไปนี้

$$\beta_{Pt/Rh} = \frac{D_{Pt}}{D_{Rh}} = \frac{E_{Pt}/(100 - E_{Pt})}{E_{Rh}/(100 - E_{Rh})} \quad (7)$$

โดยที่ E เป็นร้อยละการสกัดและ D เป็นอัตราส่วนการกระจายตัวระหว่างวัฏภาคนอินทรีย์กับสารละลายของโลหะทั้งสอง

ผลและวิจารณ์การทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึง ผลการ ทดลอง ซึ่งประกอบด้วยการชะละลาย, การหาเวลาการสกัดที่เหมาะสม, การหาความเข้มข้นของไดรอกทิลเอมีนในโทลูอินที่เหมาะสม , การเปรียบเทียบ ร้อยละการสกัดโลหะแพลทินัม และ โรเดียม ด้วยไดรอกทิลเอมีนระหว่างตัวทำละลายในโทลูอินกับ น้ำมันปาล์ม, การถ่ายโอนโลหะกลับสู่วัฏภาคสารละลายและ การนำสารละลายไดรอกทิลเอมีนมาสกัดใหม่โดยผ่านการล้างและไม่ได้ล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ รวมทั้งวิจารณ์การทดลอง

1. การชะละลาย

ขั้นตอนแรกคือ ขั้นตอนการชะละลายโลหะมีค่าออกจากเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยาดังแสดงภาพที่ 8 ในขั้นตอนนี้ได้ใช้กรดไฮโดรคลอริก 8 โมลาร์ในการชะโลหะมีค่าออกจากเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา จำนวน 4 รอบ ปริมาตรกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ในแต่ละรอบคือ 1.8 ลิตร



ภาพที่ 8 ขั้นตอนการชะละลายในห้องปฏิบัติการ

ผลการทดลองที่ได้ในกระบวนการชะละลายโลหะ จำนวน 4 รอบออกจากเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา ได้สารละลายที่มี ความเข้มข้นเท่ากับ 625 มิลลิกรัมแพลทินัมต่อลิตรและ 104 มิลลิกรัม โรเดียม ต่อลิตร อยู่ในกรดไฮโดรคลอริก และเป็นที่สังเกตว่าหลังการชะละลายด้วยกรดไฮโดรคลอริกยังมีโลหะแพลทินัมและ โรเดียมบางส่วนที่ได้ไม่สามารถชะละลายได้อีก ซึ่งอยู่ในรูปของตะกอนสีขาว

ในแต่ละรอบเมื่อผสมกรดไฮโดรคลอริกลงไปรวมกับเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา สีของสารละลายจะจางลงเรื่อยๆ ดังแสดงใน ภาพที่ 9(ก), 9(ข), 9(ค) และ 9(ง) ทั้งนี้เป็นเพราะความเข้มข้นหรือปริมาณของโลหะมีค่าในเครื่องไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยามีปริมาณลดลง จนถึงรอบที่ 4 เมื่อเทกรดไฮโดรคลอริกลงไปรวมกับเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา สีของสารละลายจางมากจนแทบจะใส ซึ่งบ่งชี้ว่า กรดไฮโดรคลอริกจะเอาโลหะมีค่าออกจากเครื่องไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยาหมดแล้ว



(ก)

(ข)



(ค)

(ง)

ภาพที่ 9 สีของสารละลายในขั้นตอนการชะละลาย

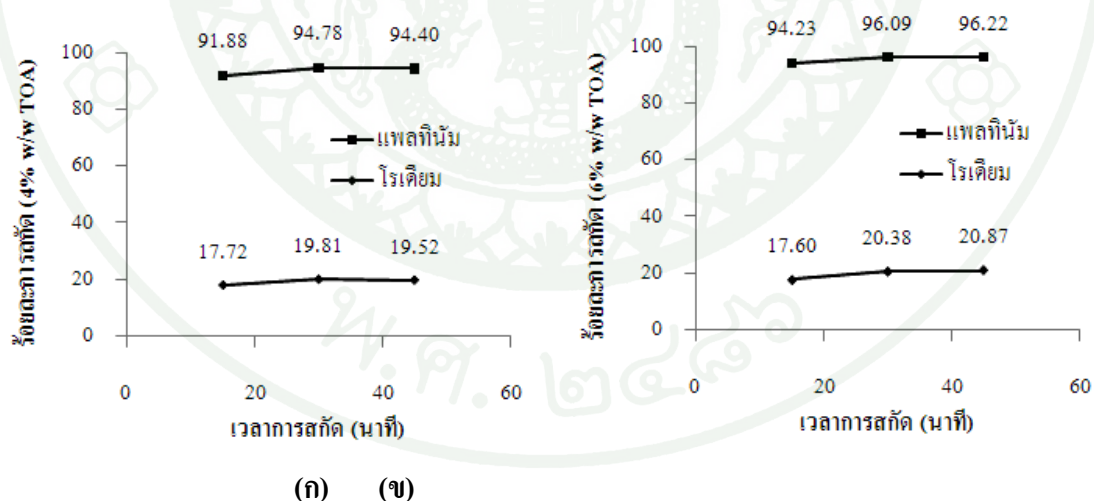
(ก) สารละลายจากการชะละลายรอบที่ 1 (ข) สารละลายจากการชะละลายรอบที่ 2

(ค) สารละลายจากการชะละลายรอบที่ 3 (ง) สารละลายจากการชะละลายรอบที่ 4

2. การหาเวลาการสกัดที่เหมาะสม

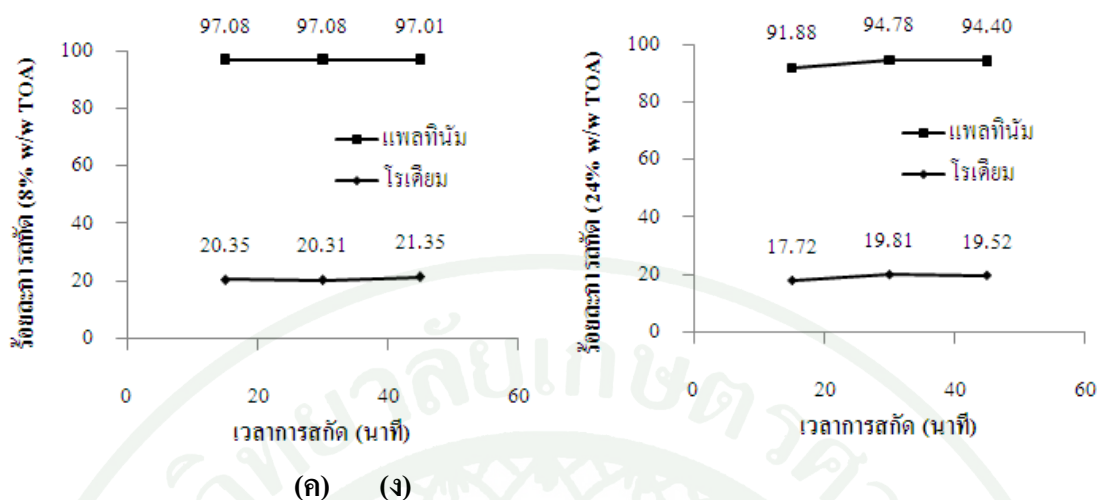
ขั้นตอนแรก คือขั้นตอนการสกัดแยกโลหะแพลทินัมและโรเดียมจากสารละลายที่ได้จากการชะโลหะมีค่าออกจากเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา ด้วยกรดไฮโดรคลอริก 8 โมลาร์ ที่อุณหภูมิห้อง ในขั้นตอนนี้สารละลายที่ใช้ในการสกัดแยกคือ ไตรออกทิลเอมีนในโทลูอีน ที่ความเข้มข้น 4, 6, 8 และ 24 ร้อยละ โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ทำการสกัดที่ช่วงเวลา 15, 30 และ 45 นาที เพื่อหาเวลาการสกัดที่เหมาะสม

ผลของการสกัดได้โลหะแพลทินัม และโรเดียมในสารละลายวัฏภาคอินทรีย์ ในช่วงเวลา 15, 30 และ 45 นาที โดยใช้สารละลายไตรออกทิลเอมีนในโทลูอีน ที่ความเข้มข้น 4, 6, 8, และ 24 ร้อยละ โดยน้ำหนัก ดังแสดงใน ภาพที่ 10(ก), 10(ข), 10(ค) และ 10(ง) พบว่าร้อยละในการสกัดโลหะแพลทินัมค่อนข้างคงที่ในช่วงเวลาที่ศึกษา (คือ 15, 30 และ 45 นาที) ดังนั้นจากการทดลองพบว่าเวลาที่ใช้การสกัดเข้าสู่สมดุลที่ 15 นาทีและร้อยละการสกัดในช่วงเวลา 30 และ 45 นาทีที่มีค่าใกล้เคียง เพื่อให้แน่นอนว่าการสกัดเข้าสู่สมดุลอย่างสมบูรณ์จึงเลือกใช้เวลากัดที่ 30 นาที สำหรับทุกการทดลองต่อไปกับทุกระดับความเข้มข้นของสารละลายไตรออกทิลเอมีนในโทลูอีน



ภาพที่ 10 ร้อยละของโลหะแพลทินัมและโรเดียมในกรดไฮโดรคลอริกที่สกัดด้วยสารละลายไตรออกทิลเอมีนในโทลูอีนที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

- (ก) TOA เข้มข้นร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก (ข) TOA เข้มข้นร้อยละ 6 โดยน้ำหนัก
(ค) TOA เข้มข้นร้อยละ 8 โดยน้ำหนัก (ง) TOA เข้มข้นร้อยละ 24 โดยน้ำหนัก



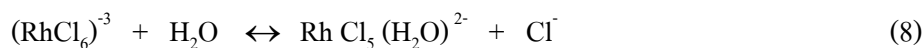
ภาพที่ 10 (ต่อ)

3. การหาความเข้มข้นของไดรอกทิลเอมีนในโทลูอินที่เหมาะสม

ขั้นตอนแรก คือขั้นตอนการสกัดแยกโลหะแพลทินัมและโรเดียมจากสารละลายที่ได้จากการชะโลหะมีค่าออกจากเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา ด้วยกรดไฮโดรคลอริก 8 โมลาร์ ที่อุณหภูมิห้อง ในขั้นตอนนี้ใช้ช่วงเวลาในการสกัดคือ 30 นาที ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ทำการสกัดด้วยสารละลาย ไดรอกทิลเอมีนในโทลูอินที่ความเข้มข้น ร้อยละ 2, 4, 6, 8 และ 24 โดยน้ำหนัก เพื่อหาร้อยละการสกัดที่เหมาะสม

ผลของการสกัดได้โลหะแพลทินัมในสารละลายวัฏภาคอินทรีย์ ในช่วงความเข้มข้นของสารละลายไดรอกทิลเอมีนในโทลูอินที่ 2, 4, 6, 8 และ 24 ร้อยละ โดยน้ำหนัก ดังแสดงในภาพที่ 11 พบว่าร้อยละในการสกัดโลหะแพลทินัม เพิ่มขึ้นจาก 83 เป็น 95 เมื่อเพิ่มความเข้มข้นสารละลายไดรอกทิลเอมีนเป็นสองเท่าจากร้อยละ 2 เป็น 4 โดยน้ำหนักและเริ่มคงที่เป็นร้อยละ 97 ของการสกัดเมื่อเพิ่มความเข้มข้นสารละลายไดรอกทิลเอมีนเป็นร้อยละ 8 โดยน้ำหนัก ในทางกลับกันร้อยละการสกัดโรเดียมไม่มีผลกระทบเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นสารละลายไดรอกทิลเอมีน ในช่วง 2, 4, 6, 8 และ 24 ร้อยละ โดยน้ำหนักโดยมีร้อยละการสกัดอยู่ที่ประมาณ 21 สิ่งนี้เกิดจากสาเหตุของความเกะกะทางโครงสร้าง (steric effect) ของการสกัดเฮกซะคลอโร-โรเดียม (RhCl₆)³⁻ และลักษณะความชอบน้ำ (hydrophilic) ของสารประกอบเชิงซ้อนเอควา/คลอโร [Rh(H₂O)_nCl_{6-n}]ⁿ⁻³ (n=1, 2) ที่

เกิดมาจากผลของปฏิกิริยาการแทนที่ของเฮกซะคลอโร -โรเดท (RhCl_6)⁻³ ตามสมการ (8) [E. Benguerel et al. (1996)]



ค่าปัจจัยการแยก (Separation factor) ถูกคำนวณได้จากร้อยละการสกัดของโลหะแต่ละชนิดตามสมการ (7) จากภาพที่ 12 พบว่าค่าปัจจัยการแยกเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยระหว่างร้อยละ 8 - 24 โดยน้ำหนักของสารละลายไดรอกทิลเอมีนหลังจากค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่ความเข้มข้นต่ำๆ ดังนั้นที่ร้อยละ 8 โดยน้ำหนักในตัวทำละลายโทลูอินที่มีค่าปัจจัยการแยกเท่ากับ 135 และถูกใช้ตลอดทุกการทดลองรวมถึงการถ่ายโอนโลหะกลับ (Stripping), ผลกระทบของตัวทำละลายและการนำสารละลายไดรอกทิลเอมีนกลับมาใช้ใหม่ด้วย

เมื่อเปรียบเทียบปริมาตรสารเคมีและขนาดถังผสมแบบของเหลว-ของเหลวในผลการทดลองข้างต้นนี้กับผลการทดลองของงานวิจัย [Jin-Young Lee et al.] โดยกำหนดปริมาณผลิตภัณฑ์โลหะแพลทินัมที่เท่ากัน จากตารางที่ 1 กรณี (ก), (ข) และ (ค) เตรียมจากสารละลายโลหะแพลทินัมเข้มข้น 91.5 มิลลิกรัมต่อลิตรด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1, 8 และ 8 โมลาร์ตามลำดับส่วนกรณี (ง) และ (จ) เตรียมจากสารละลายโลหะแพลทินัมเข้มข้น 76 และ 625 มิลลิกรัมต่อลิตรตามลำดับด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 8 โมลาร์ จากการเปรียบเทียบในตารางที่ 1 พบว่ากรณี (จ) ลดปริมาตรสารตัวทำละลายลงได้ร้อยละ 85 และลดสารผสม (วัฏภาคอินทรีย์และสารละลายในน้ำ) ได้ร้อยละ 85 มันแสดงให้เห็นว่าผลการเปรียบเทียบนั้นปริมาตรตัวทำละลายสามารถลดลงไปได้หลายเท่าในกรณี (จ) เมื่อเปรียบเทียบกับกรณี (ก), (ข), (ค) และ (ง) ดังนั้นจากผลดังกล่าวทำให้ผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม, ราคาที่ใช้ในการลงทุนและการบำบัดของเสียจากกระบวนการสามารถถูกทำให้ลดลงได้ด้วยเช่นกัน

ตารางที่ 1 การเปรียบเทียบสารเคมีและขนาดถังผสมของการสกัดแบบของเหลว-ของเหลว

กรณี	ร้อยละการสกัด	ปริมาตร (ลิตร)			
		ถังผสม	สารสกัด	ตัวทำละลาย	37% กรดไฮโดรคลอริก
(ก)	95 [J. Y. Lee et al.]	230	0.51	114.5	9.6
(ข)	97 [J. Y. Lee et al.]	230	0.51	114.5	76.7
(ค)	92 [J. Y. Lee et al.]	230	0.25	114.8	76.7
(ง)	99 [N. Chaikla]	266	3.43	129.5	88.6
(จ)	97	33	1.13	15.4	11.0

- กำหนดปริมาณผลิตภัณฑ์โลหะแพลทินัม 10 กรัมในวัฏภาคอินทรีย์หลังจากการสกัด

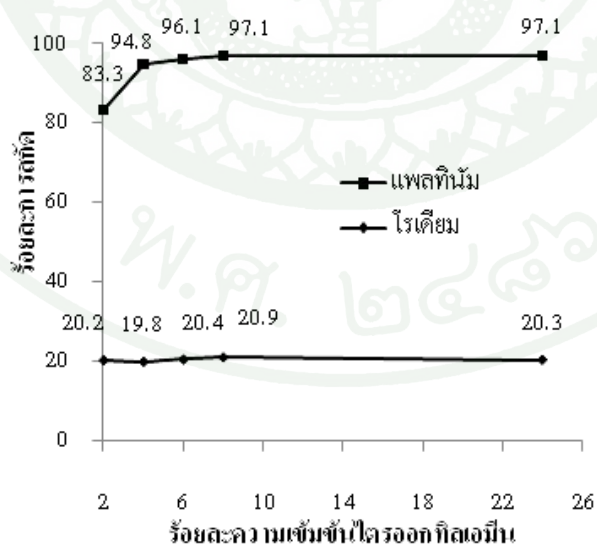
(ก) – 0.01 โมลาร์ เอลามีน 308 ในเคโรซีน, 1 โมลาร์ไฮโดรคลอริก

(ข) – 0.01 โมลาร์ เอลามีน 308 ในเคโรซีน, 8 โมลาร์ไฮโดรคลอริก

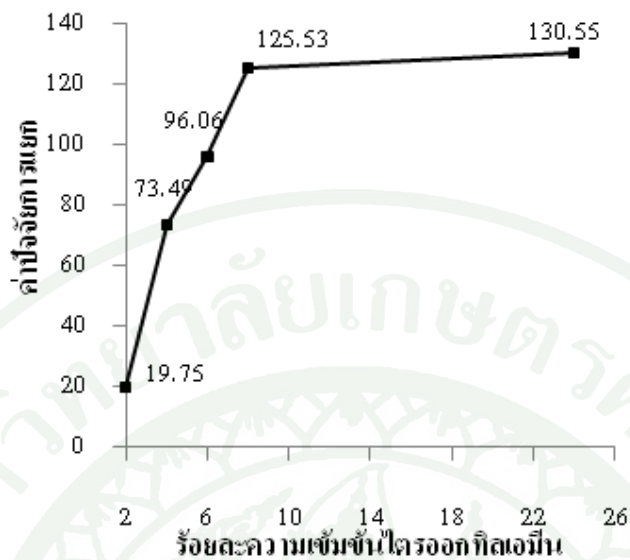
(ค) – 0.005 โมลาร์ เอลามีน 308 ในเคโรซีน, 8 โมลาร์ไฮโดรคลอริก

(ง) – ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก TOA ในโทลูอิน, 8 โมลาร์ไฮโดรคลอริก

(จ) – ร้อยละ 8 โดยน้ำหนัก TOA ในโทลูอิน, 8 โมลาร์ไฮโดรคลอริก



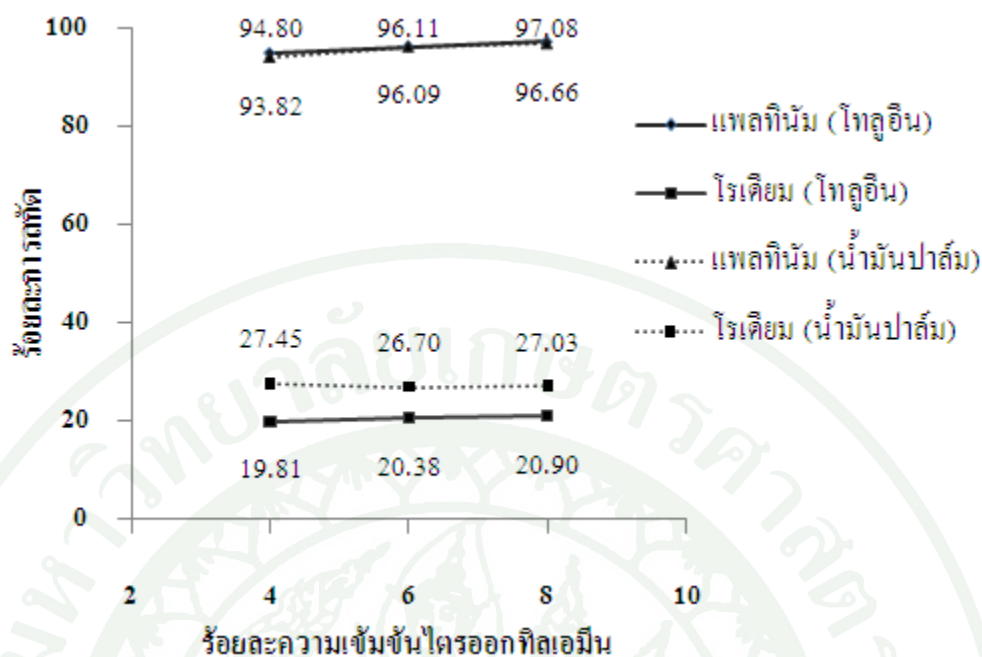
ภาพที่ 11 ร้อยละของโลหะแพลทินัมและโรเดียมในกรดไฮโดรคลอริก 8 โมลาร์โดยสกัดด้วย TOA ในโทลูอินที่ร้อยละ 2, 4, 6, 8 และ 24 โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 12 ค่าปัจจัยการแยกโลหะแพลทินัมและโรเดียมในกรดไฮโดรคลอริก 8 โมลาร์ ที่สกัดด้วย TOA ในโทลูอิน ที่ร้อยละความเข้มข้น 2, 4, 6, 8 และ 24 โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

4. การเปรียบเทียบ ร้อยละการสกัดโลหะแพลทินัม และโรเดียมด้วยไตรออกทิลเอมีนระหว่างตัวทำละลายในโทลูอินกับน้ำมันปาล์ม

ชุดการทดลองนี้เป็นการ สกัดโลหะแพลทินัมด้วยสารละลายไตรออกทิลเอมีนในโทลูอิน ที่ความเข้มข้น 4, 6 และ 8 ร้อยละ โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที และสกัดโลหะแพลทินัมด้วยสารละลายไตรออกทิลเอมีนในน้ำมันปาล์ม ที่ความเข้มข้น 4, 6 และ 8 ร้อยละ โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที

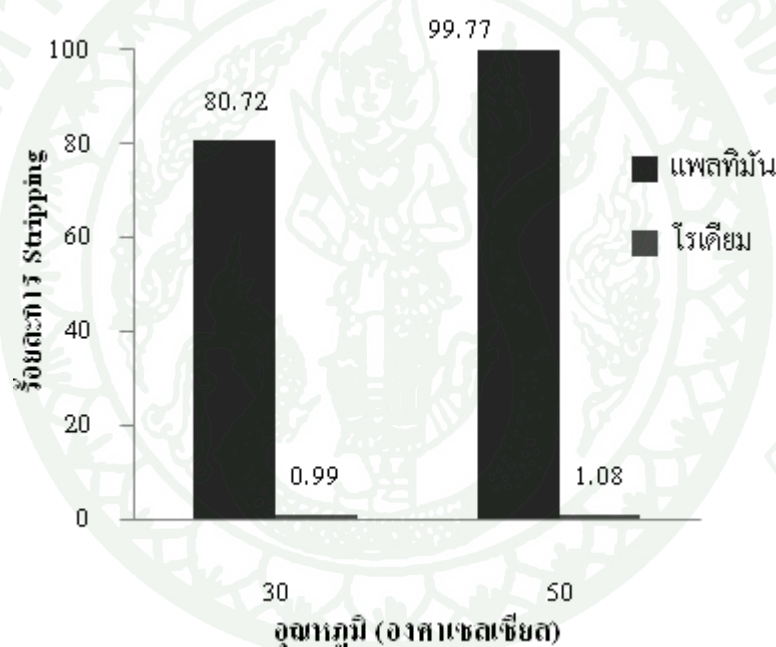


ภาพที่ 13 ร้อยละการสกัดโลหะแพลทินัมและโรเดียมด้วยไดรอกทิลเอมีนเข้มข้นร้อยละ 8 โดยน้ำหนักที่ใช้โทลูอินและน้ำมันปาล์มเป็นตัวทำละลาย

ผลของการสกัดโลหะแพลทินัมด้วยสารละลายไดรอกทิลเอมีนในโทลูอินและในน้ำมันปาล์ม แสดงในภาพที่ 13 พบว่าร้อยละในการสกัดโลหะแพลทินัมด้วยตัวทำละลายในโทลูอินและน้ำมันปาล์ม มีค่าสูงสุดที่ความเข้มข้นไดรอกทิลเอมีนที่ร้อยละ 8 โดยน้ำหนัก และพบว่าร้อยละในการสกัดได้โลหะแพลทินัมของตัวทำละลายโทลูอินสูงกว่าน้ำมันปาล์มเล็กน้อย คือ ร้อยละ 97.08 และ 96.65 ตามลำดับ สำหรับโลหะโรเดียมร้อยละการสกัดด้วยตัวทำละลายในโทลูอินมีค่าน้อยกว่าน้ำมันปาล์มประมาณร้อยละ 7 ที่ความเข้มข้นร้อยละ 4, 6 และ 8 โดยน้ำหนักของสารสกัด ดังนั้นจากผลการทดลองข้างต้นจะเห็นว่าเราสามารถเลือกใช้น้ำมันปาล์มเป็นตัวทำละลายแทนโทลูอินได้สำหรับการสกัดแบบกะครั้งเดียว เนื่องจากน้ำมันปาล์มมีราคาถูกกว่าโทลูอิน โดยน้ำมันปาล์มมีราคาเฉลี่ย 38 บาท ส่วนราคาโทลูอินเฉลี่ย 75 บาทและลดความเป็นอันตรายจากสารพิษของโทลูอินในกระบวนการสกัดแยกด้วยเช่นกัน

5. การถ่ายโอนโลหะกลับสารละลายในน้ำ (Stripping)

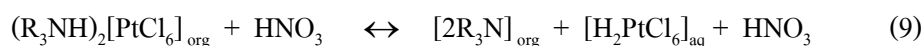
ขั้นตอนแรก คือขั้นตอนการสกัดแยกโลหะแพลทินัม และโรเดียมจากสารละลายที่ได้จากการชะโลหะมีค่าออกจากเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา ด้วยกรดไฮโดรคลอริก 8 โมลาร์ ที่อุณหภูมิห้อง ในขั้นตอนนี้สารละลายที่ใช้ในการสกัดแยกคือ สารละลายไตรออกทิลเอมีนในโทลูอีน ที่ความเข้มข้น 8 ร้อยละ โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที ต่อมานำสารละลายวัฏภาคอินทรีย์ที่มีโลหะแพลทินัมมาถ่ายโอนกลับสู่สารละลายในน้ำ ด้วยสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 8 โมลาร์ระหว่างอุณหภูมิ 30 และ 50 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 14 ร้อยละการถ่ายโอนกลับโลหะแพลทินัมและโรเดียมด้วยสารละลายกรดไนตริก 8 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 30 และ 50 องศาเซลเซียส

ผลของการถ่ายโอนโลหะกลับ (Stripping) ได้ร้อยละโลหะแพลทินัมในสารละลายกรดไนตริก ที่อุณหภูมิ 30 และ 50 องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาพที่ 14 พบว่าอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจาก 30 เป็น 50 องศาเซลเซียส ทำให้ร้อยละ การถ่ายโอนกลับ (Stripping) โลหะแพลทินัมเพิ่มขึ้นจาก 82 เป็น 99.7 ทั้งนี้เนื่องจากสารละลายกรดไนตริกมีค่าคงที่การแตกตัว ($pK_a = -1.5$) ซึ่งน้อยกว่าเมื่อ

เปรียบเทียบกับค่าการแตกตัวของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ($pK_a = -8$) จึงทำให้โลหะแพลทินัมถ่ายโอนกลับมาสู่วัฏภาคสารละลายได้ดีกว่าเมื่อใช้สารละลายกรดไนตริกตามสมการ (9)



ในทางตรงกันข้ามสำหรับโลหะโรเดียมการถ่ายโอนกลับมาสู่วัฏภาคสารละลายนั้นเกือบจะไม่เกิดขึ้นเลยทั้งที่อุณหภูมิ 30 และ 50 องศาเซลเซียส เนื่องจากระหว่างขั้นตอนการสกัดโลหะโรเดียมได้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนเอควา - คลอโร ($[Rh(H_2O)Cl_5]^{2-}$) ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาไดเมอริเซชันตามสมการ (10) ดังต่อไปนี้



ซึ่งสารประกอบเอมีนมีการยึดเกาะอย่างแข็งแรงในโครงสร้างของ $(R_3NH)_3[Rh_2Cl_9]$ ทำให้ประสิทธิภาพการ Stripping ของโลหะโรเดียมนี้มีค่าน้อยมาก

6. การนำสารละลายไดรอกทิลเอมีนกลับมาใช้สกัดใหม่

ขั้นตอนแรกเป็นขั้นตอนการสกัด โดยนำสารละลายโลหะมีค่าที่ชะออกจากเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยกรดไฮโดรคลอริก 8 โมลาร์ มาสกัดด้วยสารละลายไดรอกทิลเอมีนในโทลูอินเข้มข้น 8 ร้อยละโดยน้ำหนัก อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที จะแยกโลหะแพลทินัมอยู่ในวัฏภาคอินทรีย์ (ชั้นบน) และโลหะโรเดียมอยู่ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (ชั้นล่าง) ดังแสดงในภาพที่ 15



ภาพที่ 15 ขั้นตอนการสกัดแยกโลหะแพลทินัมในวัฏภาคอินทรีย์ (ชั้นบน) และโลหะโรเดียมในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (ชั้นล่าง)

ต่อจากนั้นสารละลายโลหะแพลทินัมในวัฏภาคอินทรีย์ถูกนำมาถ่ายโอนกลับสู่สารละลายในน้ำด้วยกรดไนตริก 8 โมลาร์ อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที จะได้สารละลายไตรออกทิลเอมีนในโทลูอีน ที่มีสภาพเป็นกรด (ชั้นบน) และโลหะแพลทินัมในสารละลายกรดไนตริก (ชั้นล่าง) ดังแสดงในภาพที่ 16



ภาพที่ 16 ขั้นตอนการถ่ายโอนโลหะกลับสารละลายในน้ำ แยกสารละลายไตรออกทิลเอมีนในโทลูอีนสภาพเป็นกรด (ชั้นบน) และโลหะแพลทินัมในสารละลายกรดไนตริก (ชั้นล่าง)

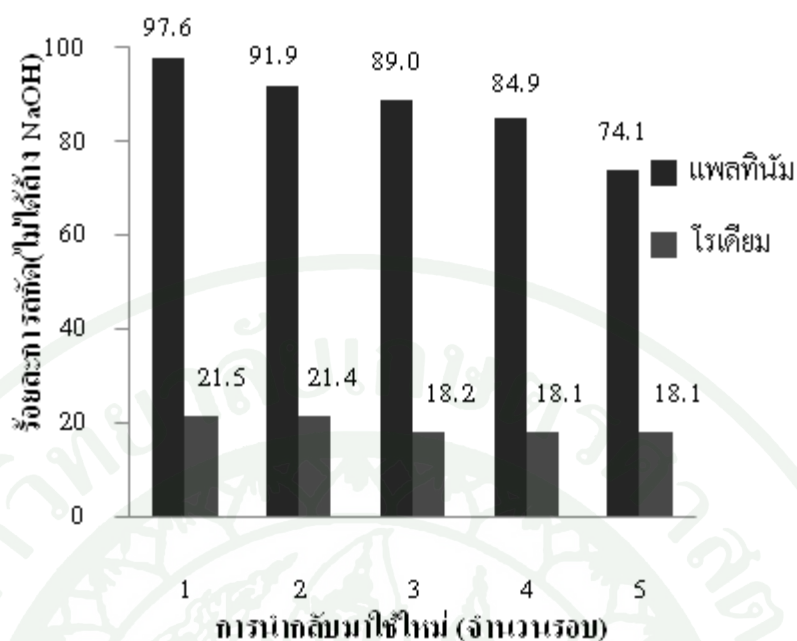
สารละลายไตรออกทิลเอมีนในโทลูอีนสภาพเป็นกรด ถูกนำมาปรับสภาพด้วยด่าง ในการทดลองนี้ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 โมลาร์ อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที จะได้สารละลายไตรออกทิลเอมีนในโทลูอีนที่ปรับสภาพแล้วด้วยด่าง (ชั้นบน) และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้แล้ว (ชั้นล่าง) ดังแสดงในภาพที่ 17 แล้วนำสารละลายไตรออกทิลเอมีนในโทลูอีนที่ปรับสภาพด้วยด่าง มาทดลองซ้ำในขั้นตอนการสกัด และ การถ่ายโอนโลหะกลับเป็นจำนวน 5 รอบ



ภาพที่ 17 ขั้นตอนการปรับสภาพสารละลาย ด้วยด่าง ได้สารละลายไตรออกทิลเอมีนในโทลูอีน ที่ปรับสภาพแล้ว (ชั้นบน) และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้แล้ว (ชั้นล่าง)

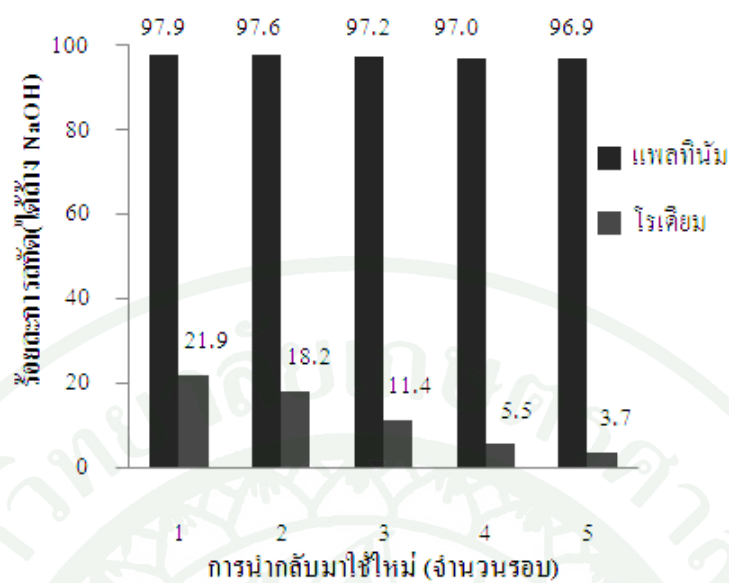
หลังจากวัฏภาคอินทรีย์ที่มีโลหะแพลทินัมและโรเดียมได้ถูกถ่ายโอนกลับสู่วัฏภาคสารละลาย ด้วยสารละลายกรดไนตริก 8 โมลาร์แล้วนำกลับมาใช้ใหม่ในการสกัดครั้งต่อไปโดยปราศจากการปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 โมลาร์ ดังแสดงในภาพที่ 18 พบว่าร้อยละการสกัดของโลหะแพลทินัมลดลงจาก 97.6 ในรอบที่หนึ่งเป็น 74 ในรอบที่ 5 ขณะที่ร้อยละการสกัดโลหะโรเดียมได้ประมาณเท่ากับ 20 สำหรับทุกๆรอบส่งผลให้ค่าปัจจัยการแยกลดลงอย่างรวดเร็วจาก 151 ในรอบที่หนึ่งเป็น 13 ในรอบที่ 5 ดังแสดงในภาพที่ 20 เนื่องจากวัฏภาคอินทรีย์ (โทลูอิน) หลังจากการถ่ายโอนโลหะกลับ (Stripping) ตามสมการ (9) นั้นมีการปนเปื้อนด้วยสารละลายกรดไนตริกโดยที่โทลูอินมีค่าการละลายในน้ำ (Solubility) ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียสเท่ากับ 0.5 กรัมต่อลิตร ในการสกัดใหม่รอบถัดไปเมื่อนำวัฏภาคอินทรีย์ที่มีการปนเปื้อนนี้ผสมกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริกทำให้เกิดเป็นสารประกอบเอควอริเจีย (Aqua regia) ระหว่างการเกิดปฏิกิริยาโปรตอนเนชั่น (Protonation) ตามสมการ (11) และการสกัดโลหะแพลทินัมตามสมการ (12) ซึ่งสารเชิงซ้อนคลอโรแพลตินิก ($[PtCl_6]^{2-}$) สามารถละลายได้ดีในสารประกอบเอควอริเจีย (Aqua regia) แต่สำหรับโลหะโรเดียมละลายได้ดีในกรดซัลฟิวริกที่ถูกให้ความร้อน และเป็นที่ยกเว้นได้ว่าร้อยละการสกัดโลหะข้างต้นในรอบที่ 1 นี้ มีค่าใกล้เคียงกับร้อยละการสกัดโลหะในการหาความเข้มข้นที่เหมาะสมของไดรอกทิลเอมีนเช่นเดียวกัน



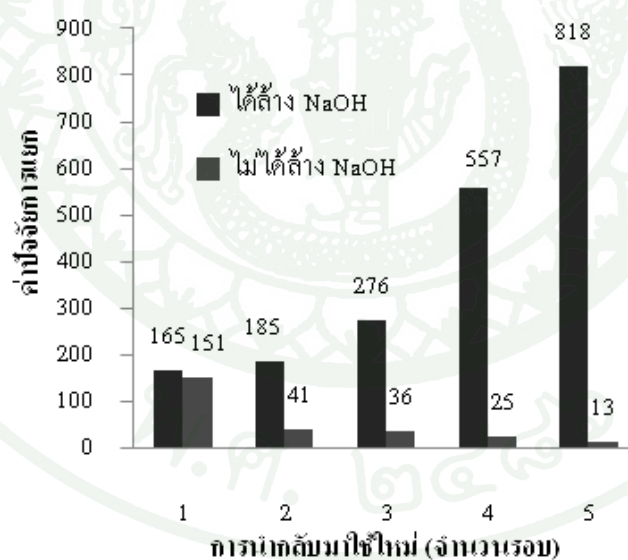


ภาพที่ 18 ร้อยละการสกัดโลหะแพลทินัมและโรเดียมด้วยการนำสารละลายไตรออกทิลเอมีนกลับมาใช้ใหม่โดยไม่ได้ปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 โมลาร์

สำหรับสารละลายไตรออกทิลเอมีนนำกลับมาใช้สกัดใหม่โดยปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 โมลาร์ดังแสดงในภาพที่ 19 พบว่าร้อยละการสกัดโลหะแพลทินัมเท่ากับ 97 โดยประมาณในทุกๆรอบ ในทางกลับกันสำหรับโลหะโรเดียมมีร้อยละการสกัดลดลงจาก 21.8 ในรอบที่หนึ่งเป็น 3.7 ในรอบที่ 5 ซึ่งเป็นไปได้ว่าผลเกิดเนื่องจากการปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 โมลาร์นั้น ทำให้ระดับการเกิดปฏิกิริยาโปรโตเนชัน (Protonation) เป็นเกลือเอมีน (R_3NH^+Cl) ลดลงระหว่างการสกัดโลหะในรอบถัดไป ส่งผลให้ค่าปัจจัยการแยกนั้นมีค่าเท่ากับ 818 ในรอบที่ 5 ดังแสดงในภาพที่ 20



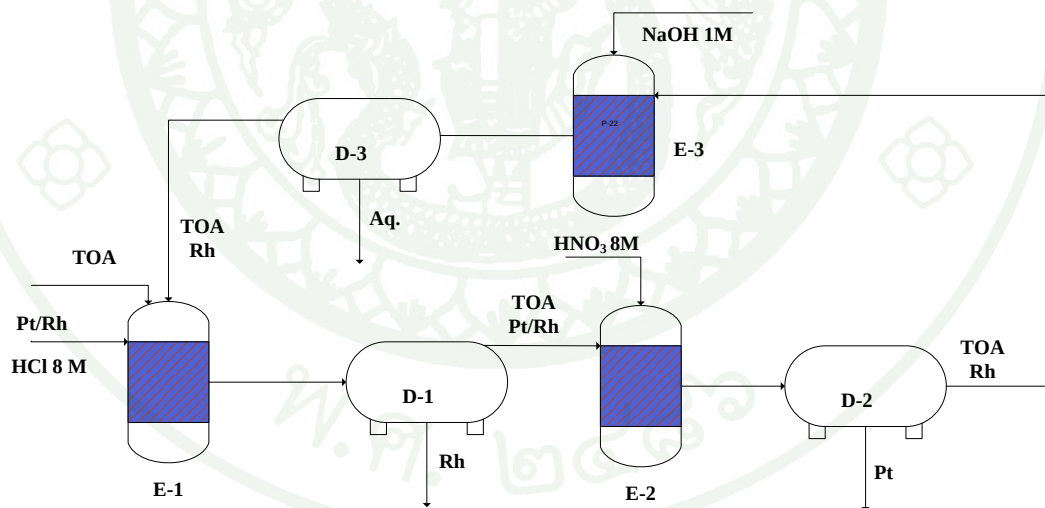
ภาพที่ 19 ร้อยละการสกัดโลหะแอลกอฮอล์และโรเดียมด้วยการนำสารละลายไดรอกซิดิลเอมีนกลับมาใช้ใหม่โดยปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 โมลาร์



ภาพที่ 20 ค่าปัจจัยการแยกโลหะแอลกอฮอล์และโรเดียมด้วยการนำสารละลายไดรอกซิดิลเอมีนกลับมาใช้ใหม่

7. แผนผังกระบวนการแบบต่อเนื่อง

จากผลการทดลองแบบกะข้างต้น (การสกัด, การถ่ายโอนโลหะกลับ, การนำสารสกัดกลับมาใช้ใหม่) สามารถถูกพัฒนาเป็นแผนภาพกระบวนการแบบต่อเนื่องได้ดังแสดงในภาพที่ 21 กระบวนการเริ่มต้นด้วยนำสารละลายโลหะแพลทินัมและโรเดียมที่ได้จากการชะละลายเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยาคั่วด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 8 โมลาร์ ผสมในปริมาณที่เท่ากับสารละลายไดรอกทิลเอมีนเข้มข้นร้อยละ 8 โดยน้ำหนักในโทลูอินในถังผสม E-1 จากนั้นสารเข้าสู่ถังแยกวัฏภาคระหว่างอินทรีย์ (ชั้นบน) กับสารละลาย (ชั้นล่าง) ต่อจากนั้นสารชั้นบน (ไดรอกทิลเอมีนที่มีโลหะแพลทินัมและโรเดียม) เข้าสู่ถังผสม E-2 ผสมในปริมาณที่เท่ากับสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 8 โมลาร์ ต่อจากนั้นสารขาออกเข้าสู่ถังแยกวัฏภาค (D-2) ได้สารละลายโลหะแพลทินัม (ชั้นล่าง) และไดรอกทิลเอมีนที่มีโลหะโรเดียม (ชั้นบน) นำสารขาออกเข้าสู่ถังปรับสภาพ (โซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 โมลาร์) และนำไปแยกวัฏภาคด้วยถัง (D-3) แล้วนำสารไดรอกทิลเอมีนกลับมาใช้สกัดใหม่



ภาพที่ 21 กระบวนการสกัดแยกโลหะแพลทินัมและโรเดียมแบบต่อเนื่อง

สรุปและข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาการสกัดโลหะแพลทินัมและโรเดียมออกจากเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยาโดยใช้สารไตรออกทิลเอมีน (TOA) สามารถสรุปผลที่ได้จากการทดลองรวมทั้งข้อเสนอแนะต่างๆ ที่เป็นประโยชน์ต่อผู้อ่านหรือผู้ที่ทำการทดลองต่อไป

สรุป

จากขั้นตอนการสกัดสารละลายโลหะแพลทินัมและโรเดียมแบบเข้มข้นด้วยไตรออกทิลเอมีนในกรดไฮโดรคลอริกสามารถแยกโลหะทั้งสองได้ โดยมีร้อยละการสกัดแพลทินัมคือ 97.1 และโรเดียม 20.9 แต่ให้ค่าปัจจัยการแยกที่ต่ำอยู่ (separation factor = 125) เมื่อเปรียบเทียบกับร้อยละการสกัดโลหะแพลทินัมและโรเดียมโดย เปลี่ยนสาร ตัวทำละลาย อินทรีย์จากโทลูอินเป็นน้ำมันปาล์ม พบว่า ได้ร้อยละการสกัดโลหะแพลทินัมใกล้เคียงกันแต่ได้ร้อยละการสกัดโรเดียมเมื่อใช้น้ำมันปาล์มอยู่สูงกว่าเมื่อใช้โทลูอินเท่ากับร้อยละ 7 การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจาก 30 เป็น 50 องศาเซลเซียส ทำให้การถ่ายโอนกลับสู่วัฏภาคสารละลายของโลหะแพลทินัมด้วยสารละลายกรดไนตริก 8 โมลาร์ได้ร้อยละการถ่ายโอนกลับจาก 82 เป็น 99.7 สำหรับการถ่ายโอนของโลหะโรเดียมกลับสู่วัฏภาคสารละลายไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในช่วง 30 ถึง 50 องศาเซลเซียส การนำสารละลาย ไตรออกทิลเอมีน กลับมาใช้สกัดใหม่ในจำนวน 5 รอบ สำหรับไตรออกทิลเอมีน ไม่ได้ปรับสภาพด้วยด่าง พบว่าร้อยละการสกัดโลหะแพลทินัมได้ลดลง ขณะที่ร้อยละการสกัดโลหะโรเดียมไม่เปลี่ยนแปลง ทำให้ค่าปัจจัยการแยกมีแนวโน้มที่ลดลง แต่อย่างไรก็ตามสำหรับไตรออกทิลเอมีนที่ปรับสภาพด้วยด่างมีผลทำให้ค่าปัจจัยการแยกนั้นเพิ่มขึ้นในการสกัดแยกโลหะแพลทินัมและโรเดียม

ข้อเสนอแนะ

1. จากแผนผังภาพการสกัดแยกโลหะแพลทินัมและโรเดียมแบบต่อเนื่องยังต้องการข้อมูลเกี่ยวกับระบบควบคุมทางพลศาสตร์, ระบบควบคุมความปลอดภัยกระบวนการ ซึ่งสามารถนำมาศึกษาต่อเพื่อให้ระบบการสกัดแยกของเหลว – ของเหลวแบบต่อเนื่องมีประสิทธิภาพสูงสุด

2. ถ้าหากนำเทคนิคระบบของสารละลายโลหะแอลกอฮอล์และโรเดียมที่มีความเข้มข้นสูง มาศึกษาการออกแบบขนาดของถังผสมและปริมาตรสารสกัดและตัวทำละลายที่ใช้แบบของเหลว – ของเหลวนั้น การออกแบบถังผสมต้องคำนึงถึงการถ่ายเทมวล, การถ่ายเทความร้อน, การถ่ายเท โมเมนตัม, ชนิดและขนาดของใบกวนรวมอยู่ด้วย นอกจากนี้ค่าคงที่การสกัด (equilibrium constant) เป็นอีกปัจจัยสำคัญในการออกแบบเช่นเดียวกัน

3. การนำน้ำมันปาล์มมาใช้เป็นตัวทำละลายแทนโทลูอินนั้นเหมาะสำหรับการสกัดแบบ ของเหลว – ของเหลวที่นำสารสกัดกลับมาใช้ใหม่โดยไม่ได้ผ่านการปรับสภาพด้วยด่าง หลังจาก ขั้นตอนการสกัดและการถ่ายโอนโลหะกลับ น้ำมันปาล์มมีสภาพเป็นกรดเมื่อนำมาปรับสภาพด้วยด่าง ทำให้เกิดปฏิกิริยาสะปอนิฟิเคชัน (Saponification) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเกลือกรดอินทรีย์ (สบู่) ทำให้ ประสิทธิภาพการสกัดแยกโลหะแอลกอฮอล์และโรเดียมลดลง

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

ณัททัย ใจกล้า. 2550. การสกัดแยกกลุ่มโลหะมีค่าออกจากตะไคร้ดินคอกนเวอร์เตอร์. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

Davis Recycling Inc. 2007. **Type of Catalytic Converters**. Davis Recycling Inc. Available source: <http://www.davisconverters.com/catalyticconverterstypes.shtml>

Department of Land Transportation of Thailand. 2007. **Statistic subdivision**. Available source: http://www.dlt.go.th/statistics_web/vehicle.html

Indexmundi. 2007. **Platinum-Group Metals: Estimated World Production, By Country**. Available source: http://indexmundi.com/en/commodities/minerals/platinum-group_metals/platinum-group_metals_t5.html.

International Platinum Association (IPA). 2007. **Platinum Group Metals**. IPA. Available source: <http://www.ipa-news.com/pgm/mining-production/index.htm>

E. Benguerel, G.P. Demopoulos, G.B. Harris, Speciation and separation of rhodium(III) from chloride solutions: a critical review, **Hydrometallurgy** 40 (1996) 135-152.

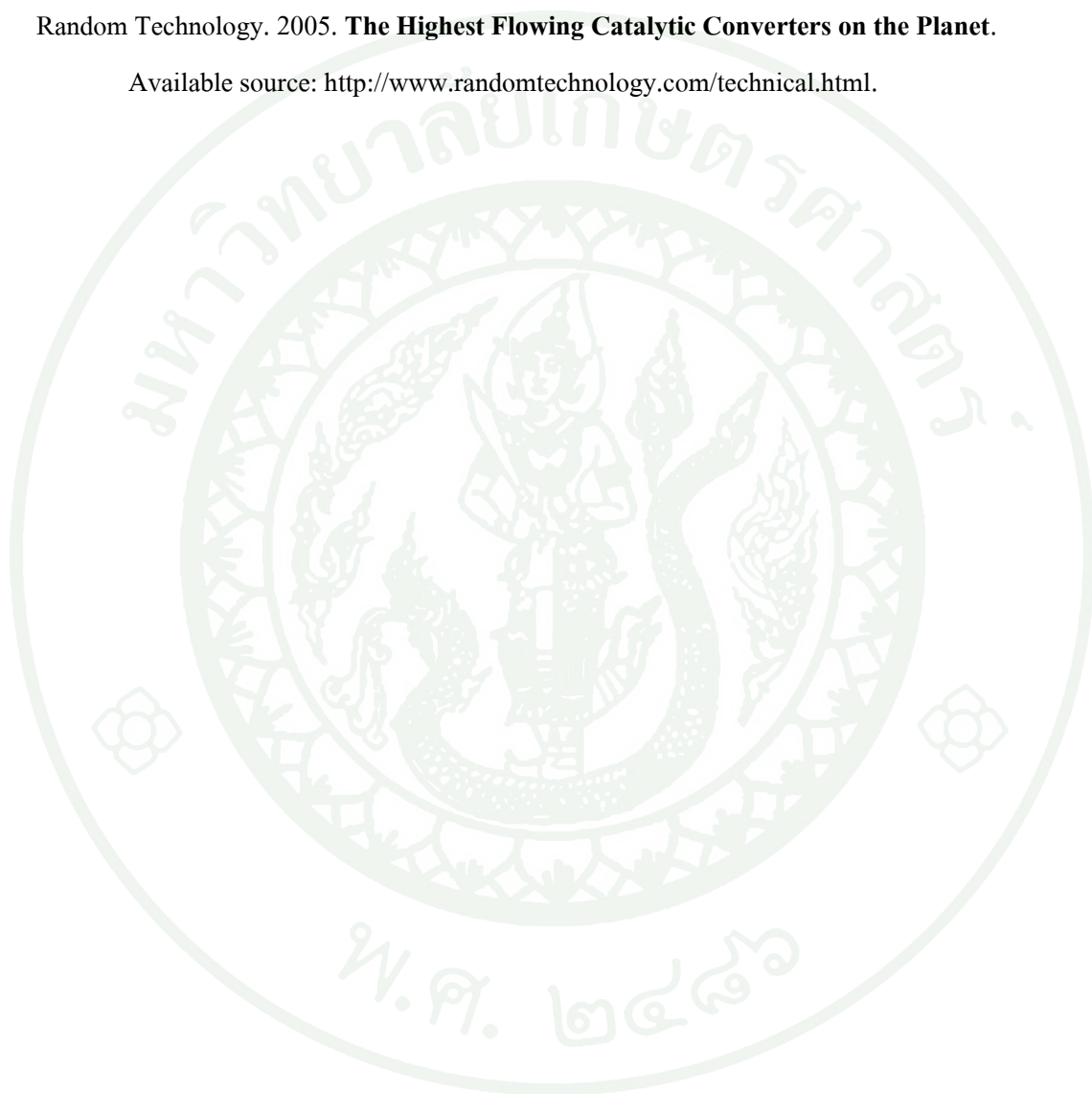
F. COUCEIRO, A. TURNER, MILLWARD G. E. (2008). Adsorption and desorption kinetics of rhodium (III) and platinum (IV) in turbid suspensions: Potential tracers for sediment transport in estuarine Flumes. **Marine Chemistry** 107: 308-318.

J.KRAMER, L.DRIESSEN Willem, R.KOCH Klaus, REEDIJK Jan. (2008). Highly selective and efficient recovery of Pd, Pt, and Rh from precious metal-containing industrial effluents with silica-based (poly) amine ion exchangers. **Separation science and Technology** 36: 63-75.

Jin-Young Lee, J. Rajesh Kumar, Joon-Soo Kim, Hyung-Kyu Park, Ho- Sung Yoon, Liquid - liquid extraction/separation of platinum(IV) and rhodium(III) from acidic chloride solutions using tri-iso-octylamine, **Journal of Hazardous Materials** (2009).

Random Technology. 2005. **The Highest Flowing Catalytic Converters on the Planet.**

Available source: <http://www.randomtechnology.com/technical.html>.







ตารางผนวกที่ 1 ปริมาณของโลหะแพลทินัมและโรเดียมที่ชะออกจากเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา ที่มีสัดส่วนระหว่างแพลทินัมต่อโรเดียมเป็น 4 : 1 สารละลายที่ชะออกมา มีปริมาตร 750 ml โดยชะด้วยกรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 8 โมลาร์ ที่อุณหภูมิห้อง ทิ้งไว้ประมาณ 20-30 นาที

โลหะ	ปริมาณที่ตรวจวัดด้วยเครื่อง ICP (มิลลิกรัมต่อลิตร)	น้ำหนักโลหะที่ได้ (มิลลิกรัม)
แพลทินัม	625	468.75
โรเดียม	104	78

ตารางผนวกที่ 2 ปริมาณและร้อยละการสกัดของโลหะแพลทินัมและโรเดียมที่ได้จากขั้นตอนการสกัด ใช้ช่วงเวลา 15, 30 และ 45 นาที และความเข้มข้นของไดรอกทิลเอมีนในโทลูอินที่ร้อยละ 2, 4, 6, 8 และ 24 ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ใช้อัตราส่วนปริมาตรระหว่างสารละลายจากขั้นตอนการชะต่อสารไดรอกทิลเอมีนในโทลูอิน 1:1 และนำสารละลายมาตรวจวัดด้วยเครื่อง ICP ได้ปริมาณโลหะแพลทินัมและโรเดียม 625 และ 104 มิลลิกรัมต่อลิตรตามลำดับ

	ช่วงเวลา	15 นาที		30 นาที		45 นาที	
		Pt	Rh	Pt	Rh	Pt	Rh
ปริมาณโลหะที่ตรวจวัดด้วยเครื่อง ICP (มิลลิกรัมต่อลิตร)	%TOA 2	100.2	86.3	103.9	83	103.13	83.9
	4	50.6	85.57	32.53	83.4	34.9	83.7
	6	35.93	85.7	24.34	82.8	23.53	82.3
	8	18.87	85.54	18.23	82.26	19.44	82.34
	24	18.17	82.84	18.18	82.88	18.62	81.8
	ช่วงเวลา	15 นาที		30 นาที		45 นาที	
		Pt	Rh	Pt	Rh	Pt	Rh
ร้อยละการสกัด	2	83.92	17.02	83.32	20.19	83.45	17.02
	4	91.88	17.72	94.78	19.81	94.40	20.19
	6	94.23	17.60	96.09	20.38	96.22	20.87
	8	96.97	17.75	97.07	20.09	96.88	20.83
	24	97.08	20.35	97.08	20.31	97.01	29.06

ตารางผนวกที่ 3 ปริมาณและร้อยละการสกัดของโลหะแพลทินัมและโรเดียมที่ได้จากขั้นตอนการสกัด โดยทดลองใช้ตัวทำละลายเป็น โทลูอินและน้ำมันปาล์ม ที่ความเข้มข้นของไดรอกทิลเอมีนร้อยละ 4, 6, 8 ใช้เวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ใช้อัตราส่วนปริมาตรระหว่างสารละลายจาก ขั้นตอนการชะต่อสารไดรอกทิลเอมีนในตัวทำละลายเป็น 1:1 และนำสารละลายมาตรวจวัดด้วยเครื่อง ICP ได้ปริมาณโลหะแพลทินัมและโรเดียม 625 และ 104 มิลลิกรัมต่อลิตรตามลำดับ

	%TOA	โทลูอิน		น้ำมันปาล์ม	
		Pt	Rh	Pt	Rh
ปริมาณโลหะที่ตรวจวัดด้วยเครื่อง ICP (มิลลิกรัมต่อลิตร)	4	32.53	83.4	38.6	75.45
	6	24.34	82.8	24.43	76.23
	8	18.23	82.26	20.9	75.89
	%TOA	โทลูอิน		น้ำมันปาล์ม	
		Pt	Rh	Pt	Rh
ร้อยละการสกัด	4	94.79	19.80	93.82	27.45
	6	96.10	20.38	96.09	26.70
	8	97.08	20.90	96.65	27.02

ตารางผนวกที่ 4 ปริมาณและร้อยละ Stripping ของโลหะแพลทินัมและโรเดียมที่ได้จากขั้นตอน Stripping โดยทดลองที่อุณหภูมิ 30 และ 50 องศาเซลเซียส ที่ความเข้มข้นของไดร ออกทิลเอมีนในโทลูอีนร้อยละ 8 ใช้เวลา 30 นาที ใช้อัตราส่วนปริมาตรระหว่าง สารละลายจากขั้นตอนการสกัดต่อกรดไนตริก 8 โมลาร์เป็น 1:1 และนำ สารละลายมาตรวจวัดด้วยเครื่อง ICP ได้ปริมาณโลหะแพลทินัมและโรเดียม 625 และ 104 มิลลิกรัมต่อลิตรตามลำดับ

ปริมาณโลหะที่ตรวจวัดด้วยเครื่อง ICP (มิลลิกรัมต่อลิตร)	อุณหภูมิ	30 °C	50 °C
	ชนิดโลหะ		
	Pt	489.75	605.34
	Rh	0.22	0.24
ร้อยละ Stripping	อุณหภูมิ	30 °C	50 °C
	ชนิดโลหะ		
	Pt	80.72	99.77
	Rh	0.99	1.08

ตารางผนวกที่ 5 ปริมาณและร้อยละการสกัดของโลหะแพลทินัมและโรเดียมที่ได้จากขั้นตอนการสกัดโดยทดลองที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียสที่ความเข้มข้นของไดรอกทิลเอมีนในโทลูอินร้อยละ 8 ใช้เวลา 30 นาทีใช้อัตราส่วนปริมาตรระหว่างสารละลายจากขั้นตอนการชะต่อวัฏภาคอินทรีย์เป็น 1:1 และนำสารละลายมาตรวจวัดด้วยเครื่อง ICP ได้ปริมาณโลหะแพลทินัมและโรเดียม 625 และ 104 มิลลิกรัมต่อกรัมตามลำดับ

จำนวนรอบที่รีไซเคิล	วัฏภาคชั้นล่างของการสกัด (มิลลิกรัมต่อลิตร)		ปริมาตรวัฏภาคชั้นล่าง (มิลลิลิตร)	วัฏภาคชั้นล่างของการสกัด (มิลลิกรัม)		ร้อยละการสกัดโดยน้ำหนัก	
	Pt	Rh		Pt	Rh	Pt	Rh
1	13.39	82.24	84	1.12	6.91	97.88	21.85
2	16.41	98.24	62	1.02	6.09	97.74	18.66
3	17.86	95.73	52	0.93	4.98	97.25	11.36
4	18.71	98.28	44	0.82	4.32	97.01	5.50
5	19.84	103.17	34	0.67	3.51	96.92	3.63
6	24.83	96.22	31	0.77	2.98	95.75	1.10

ประวัติการศึกษา และการทำงาน

ชื่อ –นามสกุล	นายณัฐคุณ ขุนภักดี
วัน เดือน ปี ที่เกิด	12 เมษายน 2526
สถานที่เกิด	จังหวัดกรุงเทพมหานคร
ประวัติการศึกษา	วท.บ. (เคมีอุตสาหกรรมเครื่องมือวิเคราะห์) สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ตำแหน่งหน้าที่การงานปัจจุบัน	นิสิตปริญญาโท
สถานที่ทำงานปัจจุบัน	ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
ผลงานดีเด่นและรางวัลทางวิชาการ	-
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	-