การปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัมเพื่อใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรม

นางสาวน้ำทิพย์ เหมือนทองแท้

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมทรัพยากรธรณี ภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และปิโตรเลียม
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2556
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย
The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

QUALITY IMPROVEMENT OF PHOSPHOGYPSUM FOR INDUSTRIAL UTILIZATION

Miss Namthip Muanthongthae

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Georesources Engineering
Department of Mining and Petroleum Engineering
Faculty of Engineering
Chulalongkorn University
Academic Year 2013

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัมเพื่อใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรม
โดย	นางสาวน้ำทิพย์ เหมือนทองแท้
สาขาวิชา	วิศวกรรมทรัพยากรธรณี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร. ภิญโญ มีชำนะ

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร. บัณฑิต เอื้ออาภรณ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. ดาวัลย์ วิวรรธนะเดช)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร. ภิญโญ มีชำนะ)

.....กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. ขวัญชัย ลีเผ่าพันธุ์)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร.พรทิพย์ ปริณายก)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

น้ำทิพย์ เหมือนทองแท้ : การปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัมเพื่อใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรม. (QUALITY IMPROVEMENT OF PHOSPHOGYPSUM FOR INDUSTRIAL UTILIZATION) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร. ภิญโญ มีชำนะ, 64 หน้า.

ฟอสโฟยิปซัมที่เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากการผลิตกรดฟอสโฟริกของโรงงานปุ๋ย เอ็นเอฟซี จังหวัดระยอง มีองค์ประกอบเป็นแคลเซียมซัลเฟตและมลทินต่างๆ นอกจากนี้ยังมีปริมาณการปลดปล่อยค่ารังสีที่สูงเกินมาตรฐานที่ USEPA ได้กำหนดไว้ จึงยังไม่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้

งานวิจัยนี้จึงมีความสนใจนำฟอสโฟยิปซัมมาศึกษาการปรับปรุงคุณภาพเพื่อลดมลทินที่ปนเปื้อนอยู่ โดยที่มลทินหลักที่ก่อให้เกิดปัญหาคือปริมาณรังสีที่เกิดจากการปนเปื้อนธาตุกัมมันตรังสีค่อนข้างสูง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นลดปริมาณรังสีที่เกิดขึ้นโดยทำการศึกษาคุณสมบัติของตัวอย่างและได้ทำการทดลองปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัมด้วยเทคนิคการแต่งแร่ทางกายภาพ ได้แก่ การคัดขนาดด้วยตะแกรงร่อนแบบเปียก การแยกมลทินด้วยเครื่องแยกแร่โต๊ะสั่นและการแยกแร่ด้วยเครื่องแยกแม่เหล็กความเข้มสูงแบบเปียก เพื่อคัดแยกเอาพวกมลทินต่างๆ ออก พบว่าปริมาณรังสีลดลงบางส่วนแต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้คงมีการปลดปล่อยค่ารังสีนั้นยังคงเกินมาตรฐานของ USEPA จึงยังคงไม่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมอื่นได้

งานวิจัยจึงได้ทำการทดลองด้วยกระบวนการทางเคมีโดยทดลองชะละลายกับสารละลายกรดและสารละลายด่างพบว่าปริมาณค่ารังสีมีแนวโน้มสูงขึ้นเนื่องจากแคลเซียมซัลเฟตถูกละลายอยู่ในรูปของสารละลาย แต่ธาตุกัมมันตรังสียังคงแทรกอยู่ในผลึกของแคลเซียมซัลเฟตเนื่องจากในการตกผลึกแคลเซียมซัลเฟตไดไฮเดรตในกระบวนการทางเคมี (wet phosphoric acid process) ยูเรเนียมประจุ 4+ สามารถเข้าแทนที่แคลเซียมประจุ 2+ ในผลึกแคลเซียมซัลเฟตโดยกระบวนการแทนที่ของไอออนแบบคงโครงสร้างเดิม (Isomorphous Ion Substitution) จึงทำให้การลดปริมาณรังสีด้วยวิธีการทางเคมีในการทดลองนี้ไม่ประสบความสำเร็จ

ดังนั้นจากการศึกษานี้ จึงแนะนำ ควรมีการใช้ปฏิกิริยาทางเคมีที่สภาวะรุนแรงเพื่อทำลายพันธะระหว่างธาตุกัมมันตรังสีออกจากแคลเซียมซัลเฟต หรือควรเติมแบเรียมซัลเฟตในสารละลาย เพื่อตกตะกอนเรเดียมให้อยู่ในรูป แบเรียมเรเดียมซัลเฟต เพื่อลดการปลดปล่อยรังสีตั้งแต่กระบวนการผลิตกรดฟอสโฟริก

ภาควิชา วิศวกรรมเหมืองแร่และปิโตรเลียม ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิศวกรรมทรัพยากรธรณี ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก .....

ปีการศึกษา 2556

5570261821 : MAJOR GEORESOURCES ENGINEERING
KEYWORDS: PHOSPHOGYPSUM / WET PROCESS / FERTILIZER INDUSTRIAL / RADIOACTIVITY

NAMTHIP MUANTHONGTHAE: QUALITY IMPROVEMENT OF PHOSPHOGYPSUM FOR INDUSTRIAL UTILIZATION. ADVISOR: ASSOC. PROF.PINYO MEECHUMNA, Ph.D., 64 pp.

Phosphogypsum (PG) is the by-product derived from wet phosphoric acid process fertilizer production using phosphate rock as a raw material. National Fertilizer Public Company (NFC) in Rayong produces this by product, however, the product is still now classified as waste. High radioactive emission of the product has been found and this prohibits the use of PG in industry. Physical processing methods using wet screening, gravity separation (using shaking table) and wet high-intensity magnetic separation have been tried to separate the radioactive impurities in PG. However, the separation can reduce radioactivity of the product but the radioactive emission is still high (according to USEPA standard) to be allowed for use in other industry.

Chemical processing is selected in order to reduce radioactivity by leaching PG with acid and alkaline solutions, but it is still not so successful. Radioactive elements are still in calcium sulfate dihydrate due to U4+ can substitute Ca2+ in calcium sulfate by isomorphous ion substitution.

Strongly chemical reaction of the process is recommended to breakdown the chemical bond between U4+ and Ca2+. Barium sulfate should also be added to the solution to co-precipitate barium radium sulfate during the production process by wet phosphoric acid.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

Department:	Mining and Petroleum Engineering	Student's Signature	.....
		Advisor's Signature	.....
Field of Study:	Georesources Engineering		
Academic Year:	2013		

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีด้วยความช่วยเหลือและการให้คำปรึกษาของ

รองศาสตราจารย์ ดร. ภิญโญ มีชำนะ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ นายพงศ์ธร รุ่งเจริญ นักวิทยาศาสตร์และครูอุทิศ ทองกลึง ซึ่งกรุณาให้คำปรึกษา ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆ ในการวิจัยด้วยดีตลอดมา นาย พงษ์ยุทธ ศรีพลอย นักวิจัยภาควิชาวิศวกรรมศาสตร์นิวเคลียร์ในการตรวจค่ารังสีในงานวิจัยนี้และ ขอกราบของพระคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่านที่ให้ข้อเสนอแนะและตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์นี้ให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณ ภาควิชาเหมืองแร่และปิโตรเลียมจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยและภาควิชาวิศวกรรมศาสตร์นิวเคลียร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่อนุเคราะห์การตรวจตัวอย่างจนงานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี

ขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ทุกคนที่ภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และปิโตรเลียม ที่ให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจ

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยใคร่ขอกราบขอบพระคุณอย่างสูงต่อบิดา มารดา และครอบครัว ผู้ซึ่งให้ความรัก ความเข้าใจเป็นกำลังใจ และสนับสนุนในด้านกำลังทรัพย์ ให้การศึกษากับผู้วิจัยตลอดมา จนสำเร็จการศึกษาลุล่วงลงได้ด้วยดี

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย ..... ง

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ ..... จ

กิตติกรรมประกาศ ..... ฉ

สารบัญ ..... ช

สารบัญตาราง 1

สารบัญรูป 3

บทที่ 1 บทนำ 5

1.1 หลักการเหตุผลและที่มาของงาน 5

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย 5

1.3 ขอบเขตของการศึกษา 6

1.4 วิธีการดำเนินการ 6

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ 6

1.6 แผนผังกระบวนการดำเนินการวิจัย (ดูรูปที่ 1-1) 6

บทที่ 2 ปริทรรศน์วรรณกรรม 8

2.1 กระบวนการผลิตปุ๋ยฟอสเฟต (Bhawan, 2012) 8

2.1.1 กระบวนการทางความร้อน (thermal furnace process) 8

2.2.2 กระบวนการทางเคมี (wet phosphoric acid process) 8

2.2 กลุ่มของแคลเซียมซัลเฟตไฮเดรต (calcium sulfate hydrate system: $CaSO_4.xH_2O$) (Khongdee, 2004) 11

2.3 ฟอสโฟยิปซัม (phosphogypsum) (Bhawan, 2012) 13

2.4 ธาตุหายาก (trace element) ธาตุโลหะหนัก (heavy metals) และธาตุกัมมันตรังสี (radioactive element) ในฟอสโฟยิปซัม (Bunus, 2000) 15

2.5 การจัดการและการใช้ประโยชน์ฟอสโฟยิปซัม (Bhawan, 2012) 18

2.6 การปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัม 19

2.7 กระบวนการทำละลาย (Leepowpanth, 2010) 26

บทที่ 3 การศึกษาลักษณะเฉพาะของฟอสโฟยิปซัม 31

3.1 ตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมที่ทำการศึกษา 31

CHULALONGKORN UNIVERSITY

3.2 การศึกษาองค์ประกอบทางเคมี (chemical composition) และแร่องค์ประกอบ (mineral composition) ของตัวอย่างฟอสโฟยิปซัม 32
3.3 การศึกษาค่าปริมาณรังสีในตัวอย่างฟอสโฟยิปซัม 36
บทที่ 4 การศึกษาปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัม 37
4.1 การศึกษาการปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัมด้วยวิธีทางกายภาพ 37
4.1.1 การศึกษาการแยกมลทินออกจากฟอสโฟยิปซัมโดยการร่อนตะแกรงแบบเปียก 37
4.1.2 การศึกษาการแยกมลทินออกจากตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมโดยโต๊ะสั่น (shaking table) 39
4.1.3 การศึกษาการแยกมลทินออกจากตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมโดยเครื่องแยกแม่เหล็ก แบบเปียก (wet magnetic separator) 41
4.1.4 สรุปผลการทดลองการปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัมด้วยวิธีทางฟิสิกส์ 41
4.2 การศึกษาการปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัมด้วยกระบวนการทางเคมี 42
4.2.1 การทดลองตกตะกอนธาตุกัมมันตรังสีร่วมกับแบเรียม 42
4.2.2 การทดลองล้าง (washing) ฟอสโฟยิปซัมด้วยสารละลายด่าง 44
4.2.3 การทดลองชะละลายธาตุกัมมันตรังสีด้วยสารละลายกรด 47
4.2.4 การทดลองตกตะกอนร่วมกับแบเรียมและชะละลาย (leaching) สารประกอบธาตุกัมมันตรังสีออกจากฟอสโฟยิปซัม 50
4.2.6 สรุปผลการปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัมด้วยกระบวนการทางเคมี 59
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง 60
5.2 ข้อเสนอแนะ 61
รายการอ้างอิง 62
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ 64

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

สารบัญตาราง

ตารางที่ หน้า

2-1 แสดงคุณสมบัติของแต่ละเฟสในระบบ $CaSO_4$-H_2O.....12

2-2 แสดงคุณสมบัติของฟอสโฟยิปซัมเปรียบเทียบกับยิปซัมธรรมชาติ.....14

2-3 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของฟอสโฟยิปซัม.....15

2-4 แสดงรัศมีไอออนของแบเรียม (barium), เรเดียม (radium), แคลเซียม (calcium), และยูเรเนียม (uranium).....16

3-1 แสดงการกระจายของขนาดอนุภาค (Size distribution) ของฟอสโฟยิปซัมจากการวิเคราะห์การร่อนตะแกรงแบบเปียก (Wet sieve analysis).....39

3-2 แสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี (Mineral composition) ของตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมโดยเครื่อง X-ray Fluorescence (XRF).....41

3-3 แสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของแร่ส่วนที่ติดแม่เหล็ก (Magnetics).....42

3-4 แสดงปริมาณรังสีของตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมโดยผ่านตะแกรงเบอร์ 80 เมชด้วยวิธีการร่อนตะแกรงแบบเปียก.....44

4-1 แสดงปริมาณการปลดปล่อยรังสีของส่วนที่ค้างตะแกรง (ขนาดโตกว่า 325 เมช) และส่วนผ่านตะแกรง (ขนาดเล็กกว่า 325 เมช) ของตัวอย่างฟอสโฟยิปซัม.....46

4-2 แสดงปริมาณค่ารังสีของส่วนอนุภาค+ 325 เมชและ -325 เมช โดยคัดแยกด้วยโต๊ะสั่น (shaking table) ที่ความเอียง 5 องศา.....48

4-3 แสดงปริมาณรังสีของขนาดอนุภาคฟอสโฟยิปซัมทั้ง +325 เมชและ -325 เมช โดยการคัดแยกด้วยเครื่องแยกแม่เหล็กแบบเปียก.....50

4-4 แสดงค่าปริมาณรังสีในการชะละลายธาตุกัมมันตรังสีด้วยสารละลายต่างๆ.....52

4-5 แสดงปริมาณรังสีของฟอสโฟยิปซัมหลังทำปฏิกิริยาที่สภาวะต่างๆ.....55

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

4-6 แสดงปริมาณรังสีหลังทำปฏิกิริยากับสารละลายกรด.....58

4-7 แสดงปริมาณรังสีหลังจากทำปฏิกิริยาตกตะกอนร่วมกับแบเรียมและ
การชะละลายด้วยสารละลายกรดกับฟอสโฟยิปซัมขนาดโตกว่า 45 ไมโครเมตร.....61

4-8 แสดงผลการทดลองการลดปริมาณรังสีที่ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกที่ 5% 10%
และ15%..... 63

4-9 แสดงผลการทดลองการลดปริมาณรังสีที่ความเข้มข้นกรดฟอสฟอริกที่ 5%, 10%
และ15%.....64

4-10 แสดงปริมาณรังสีของฟอสโฟยิปซัม (ขนาดอนุภาค+325 เมช)
หลังทำปฏิกิริยาเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก.....66

4-11 แสดงปริมาณรังสีของฟอสโฟยิปซัม (ขนาดอนุภาค+325 เมช)
หลังทำปฏิกิริยาเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของกรดฟอสฟอริก.....67

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

สารบัญรูป

รูปที่ หน้า

1-1 แสดงแผนผังกระบวนการดำเนินการวิจัย.....7

2-1 แสดงกระบวนการผลิตกรดฟอสโฟริกของโรงงานปุ๋ยแห่งชาติ NFC.....9

2-2 แสดงไดอะแกรมของแคลเซียมซัลเฟต (calcium sulfate, $CaSO_4$) ในระบบ $CaSO_4.xH_2O$.....11

2-3 แสดงการสลายตัวของยูเรเนียม-238 ในธรรมชาติ.....17

2-4 แสดงกระบวนการศึกษาของManjit Singhและคณะ.....20

2-5 แสดงการทำฟอสโฟยิปซัมให้บริสุทธิ์โดยใช้ไฮโดรไซโคลน.....20

2-6 แสดงกระบวนการศึกษาของ Robert Krempff.....21

2-7 แสดงกระบวนการศึกษาของ Jay W.Palmer และ John C. Gaynor.....22

2-8 แสดงกระบวนการศึกษาของ Paul H. Lange.....23

2-9 แสดงกระบวนการศึกษาของ J. Moisset.....24

2-10 แสดงกระบวนการศึกษาของ S.A. El-Reefy, M.F. AttaAllah, M.A. Hilal และE.M. EL Afifi.....24

2-11 แสดงกระบวนการศึกษาของ E. M. El Afifi.....25

2-12 แสดงกระบวนการศึกษาของ Cornelis A.M. Weterings และ Johannes A. Janssen.....26

3-1 กราฟแสดงผลการวิเคราะห์การกระจายของขนาดอนุภาค (size distribution) ของตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมจากการวิเคราะห์การร่อนตะแกรงแบบเปียก (wet sieve analysis).....32

3-2 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมโดยเครื่อง X-Ray Diffraction (XRD) 33

3-3 แสดงผลการวิเคราะห์ส่วนที่ติดแม่เหล็กของตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมหลังคัดแยกโดย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

เครื่องแยกแม่เหล็กแบบเปียก.....35

4-1 แสดงขั้นตอนการศึกษาการปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัมด้วยตะแกรงร่อน.....38

4-2 แสดงการศึกษาการปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัมโดยโต๊ะสั่น.....40

4-3 แสดงการศึกษาการปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัม โดยใช้เครื่องแยกแม่เหล็กแบบเปียก....42

4-4 แสดงกราฟผลการทดลองการทำปฏิกิริยาระหว่างฟอสโฟยิปซัม กรดฟอสฟอริก
ความเข้มข้น 5% แบเรียมคลอไรด์ 0.5 กรัมและกรดซัลฟิวริกที่ 5%, 10%และ 15%.....55

4-5 แสดงกราฟผลการทดลองการทำปฏิกิริยาระหว่างฟอสโฟยิปซัม กรดซัลฟิวริก
ความเข้มข้น 5% แบเรียมคลอไรด์ 0.5 กรัมและกรดฟอสฟอริกที่ 5%, 10%และ 15%....56

4-6 แสดงผลการทดลองตกตะกอนร่วมโดยใช้แบเรียมคลอไรด์ 0.5 กรัม กรดซัลฟิวริก
ความเข้มข้นคงที่ 5%และกรดฟอสฟอริกที่ความเข้มข้น 5%, 10%และ20%.....58

4-7 แสดงผลการทดลองตกตะกอนร่วมโดยใช้แบเรียมคลอไรด์ 0.5 กรัม กรดฟอสฟอริก
ความเข้มข้นคงที่ 5%และกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 5%, 10%และ20%.....59

4-8 แสดงการทดลองการลดปริมาณรังสีในฟอสโฟยิปซัม.....60

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

บทที่ 1
บทนำ

1.1 หลักการเหตุผลและที่มาของงาน

ฟอสโฟยิปซัม (phosphogypsum) เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากกระบวนการทางเคมี (wet phosphoric acid process) โดยการทำปฏิกิริยาระหว่างหินฟอสเฟต (phosphate rock) กับกรดซัลฟิวริก (sulfuric acid) ฟอสโฟยิปซัมมีองค์ประกอบหลักคือ แคลเซียมซัลเฟต (calcium sulfate: $CaSO_4$) และมลทินต่างๆเช่น ฟลูออไรด์ ธาตุโลหะหนักต่างๆเช่น อาร์เซนิก (arsenic), แคดเมียม (cadmium), โครเมียม (chromium), เมอคิวรี่ (mercury) เป็นต้น และยังมีสารกัมมันตรังสี (radioactive elements) เช่น เรเดียม (radium), ยูเรเนียม (uranium) ปนเปื้อน ซึ่งมลทินดังกล่าวถ้าหากมีปริมาณสูงอาจก่อให้เกิดปัญหาต่างๆไม่ว่าจะเป็นการปนเปื้อนลงสู่ดิน น้ำใต้ดินหรือระบบนิเวศน์เนื่องจากการชะละลายจากน้ำฝน อีกทั้งในการกองเก็บฟอสโฟยิปซัมจำเป็นต้องใช้พื้นที่ขนาดใหญ่และเนื่องจากอนุภาคของฟอสโฟยิปซัมมีขนาดเล็กสามารถกระจายไปยังแหล่งชุมชนได้ ซึ่งอาจส่งผลต่อสุขภาพของผู้ที่อาศัยโดยรอบพื้นที่การกองเก็บได้

อย่างไรก็ตาม ฟอสโฟยิปซัมสามารถนำไปใช้ประโยชน์เป็นวัตถุดิบตั้งต้นในอุตสาหกรรมอื่นๆได้ เช่น อุตสาหกรรมการผลิตวัสดุก่อสร้างต่างๆเช่น การใช้แทนยิปซัมธรรมชาติในการผลิตปลาสเตอร์บอร์ด (plaster boards) เป็นต้น นอกจากนี้แล้วยังมีการพยายามนำฟอสโฟยิปซัมมาใช้ประโยชน์ในด้านอื่นเช่น การเก็บกับคืนซัลเฟอร์จากฟอสโฟยิปซัม การนำแคลเซียม โพแทสเซียมจากฟอสโฟยิปซัมไปใช้ประโยชน์หรือสกัดแร่โลหะหายาก (rare earth) จากฟอสโฟยิปซัมเป็นต้น แต่มีข้อจำกัดจากมลทินจำพวกธาตุกัมมันตรังสีและโลหะหนักถ้าหากสูงเกินมาตรฐานจะทำให้เกิดความไม่ปลอดภัยต่อการใช้งานส่งผลกระทบต่อสุขภาพและยังเป็นการกระจายตัวของธาตุกัมมันตรังสีที่ใช้เวลานานในการสลายตัวไปยังผลิตภัณฑ์ที่ใช้ฟอสโฟยิปซัมเป็นส่วนประกอบ

ดังนั้นการลดปริมาณรังสีที่ปนเปื้อนในฟอสโฟยิปซัมที่สูงเกินมาตรฐานก่อนจะนำไปใช้งานจึงเป็นสิ่งจำเป็นเพื่อนำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมต่างๆได้อย่างปลอดภัยและลดปริมาณของฟอสโฟยิปซัมที่เกิดขึ้นให้น้อยลง จากเหตุผลดังกล่าวจึงได้มีแนวคิดในการนำฟอสโฟยิปซัมที่เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากบริษัทปุ๋ยแห่งชาติ (เอ็นเอฟซี) จำกัด จังหวัดระยองที่เกิดขึ้นเป็นจำนวนมากมาศึกษาองค์ประกอบทางเคมี คุณลักษณะของฟอสโฟยิปซัมและทำการศึกษาการปรับปรุงคุณภาพของฟอสโฟยิปซัมเพื่อให้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมอื่นๆได้

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อทำการศึกษาการปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัม (phosphogypsum) สำหรับนำมาใช้ประโยชน์ในงานอุตสาหกรรมอื่นๆได้โดยไม่ส่งผลกระทบต่อสุขภาพมนุษย์

1.3 ขอบเขตของการศึกษา

1.3.1 ศึกษาคุณลักษณะของฟอสโฟยิปซัมจากบริษัทปุ๋ยแห่งชาติ (เอ็นเอฟซี) จำกัด

1.3.2 ศึกษาวิธีการลดปริมาณค่าความแรงรังสีในตัวอย่างฟอสโฟยิปซัม

1.3.3 ศึกษาการปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัมด้วยกระบวนการแต่งแร่ทางกายภาพเพื่อได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมอื่นได้ศึกษามลทินที่แยกออกมาจากตัวอย่างฟอสโฟยิปซัม

1.3.4 ศึกษาการปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัมด้วยกระบวนการทางเคมีเพื่อลดปริมาณการปลดปล่อยรังสีที่สูงเกินมาตรฐาน

1.4 วิธีการดำเนินการ

1.4.1 ศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับฟอสโฟยิปซัม กระบวนการจัดการฟอสโฟยิปซัม การปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัม เป็นต้น

1.4.2 เก็บตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมเพื่อศึกษาองค์ประกอบทางเคมี และทำการศึกษาการแยกมลทินออกจากฟอสโฟยิปซัมเพื่อปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัมให้สามารถนำมาใช้ได้อย่างปลอดภัย

1.4.3 ทำการศึกษาคุณลักษณะของฟอสโฟยิปซัมได้แก่ องค์ประกอบทางเคมี โครงสร้างผลึก การปลดปล่อยรังสีจากธาตุกัมมันตรังสีในฟอสโฟยิปซัม รวมไปถึงศึกษามลทินอื่นๆที่เกิดปนเปื้อนในฟอสโฟยิปซัม

1.4.4 ทำการออกแบบการทดลองเพื่อแยกมลทินต่างๆออกจากฟอสโฟยิปซัม

1.4.5 ทำการศึกษาการแยกมลทินต่างๆออกจากฟอสโฟยิปซัม

1.4.6 วิเคราะห์ผลทดลองที่ได้และสรุปผล

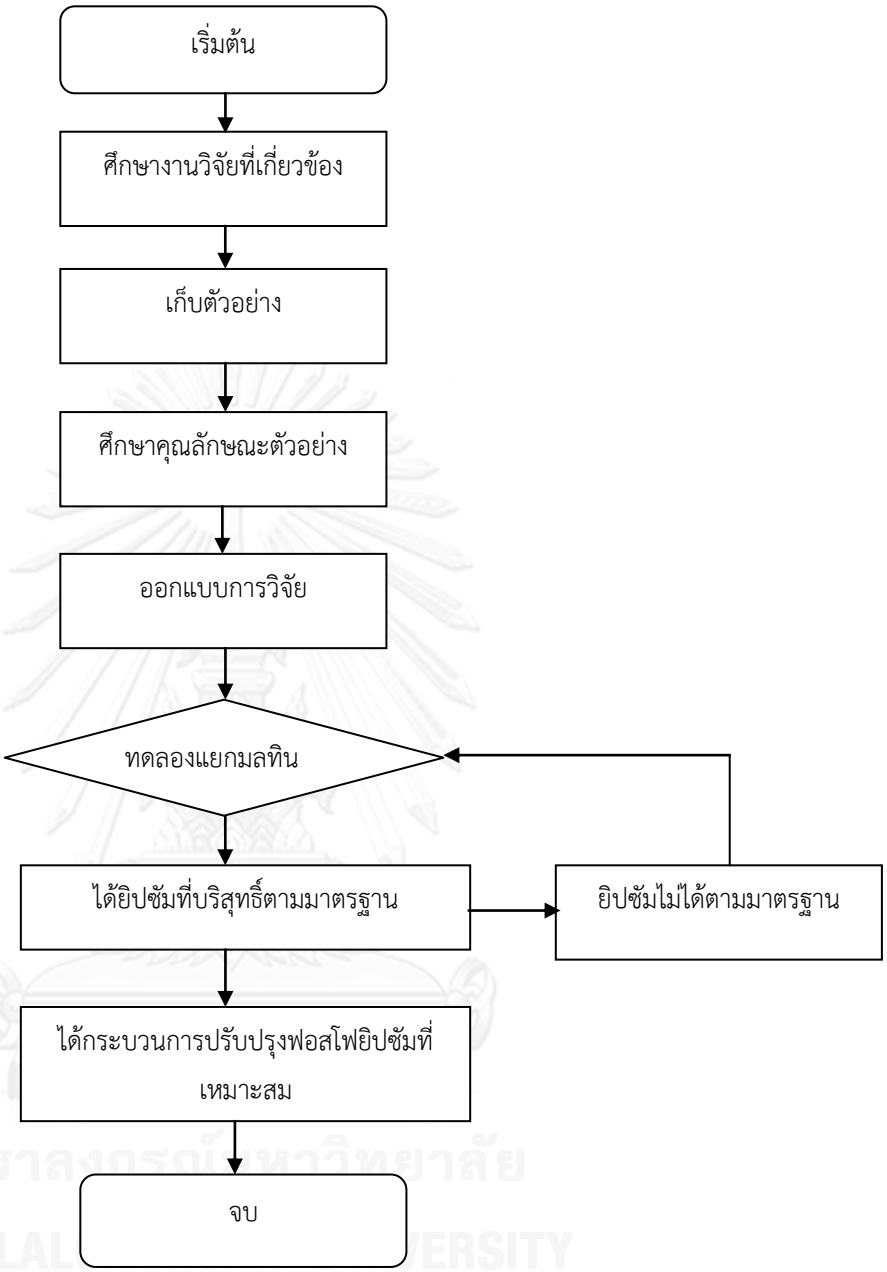
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 สามารถคัดแยกมลทินที่ปนอยู่ในฟอสโฟยิปซัมออกเพื่อให้ได้ยิปซัมที่มีความบริสุทธิ์และปลอดภัยจากธาตุกัมมันตรังสี

1.5.2 สามารถพัฒนาขั้นตอนการปรับปรุงฟอสโฟยิปซัมเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมอื่นได้

1.6 แผนผังกระบวนการดำเนินการวิจัย (ดูรูปที่ 1-1)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University



รูปที่ 1-1 แสดงแผนผังกระบวนการดำเนินการวิจัย

บทที่ 2
ปริทรรศน์วรรณกรรม

2.1 กระบวนการผลิตปุ๋ยฟอสเฟต (Bhawan, 2012)

กระบวนการผลิตปุ๋ยฟอสเฟตจะใช้กรดฟอสฟอริกเป็นส่วนประกอบในการผลิต ในส่วนการผลิตกรดฟอสฟอริกนั้นจะใช้กรดซัลฟิวริก (sulfuric acid) ทำปฏิกิริยากับหินฟอสเฟต (phosphate rock) ขนาดละเอียด โดยองค์ประกอบทางเคมีของหินฟอสเฟตที่นำมาใช้ทำปฏิกิริยานั้นจะแตกต่างกันตามแหล่งกำเนิดของหิน องค์ประกอบหลักของหินฟอสเฟตจะเป็นแร่ในกลุ่มอะพาไทต์ (apatite group) ซึ่งมีแคลเซียมฟอสเฟต (calcium phosphate) ในปริมาณสูงเป็นองค์ประกอบหลักและมีมลทินจำพวก แคลเซียมฟลูออไรด์ (calcium fluoride), คลอไรด์ (chlorides), โครเมียม (chromium), ธาตุโลหะหายาก (rare earths) และธาตุกัมมันตรังสี (radioactive element) ปะปนอยู่ โดยกระบวนการในการผลิตกรดฟอสฟอริก (phosphoric acid) ในเชิงพาณิชย์สามารถจำแนกได้ 2 วิธี ได้แก่ กระบวนการทางเคมี (wet phosphoric acid process) และกระบวนการทางความร้อน (thermal furnace process)

2.1.1 กระบวนการทางความร้อน (thermal furnace process)

การผลิตกรดฟอสฟอริก (phosphoric acid) โดยกระบวนการนี้จะผสมหินฟอสเฟต (phosphate rock), ซิลิกา (silica) และถ่านโค้กในเตาไฟฟ้า (electric furnace) หลังจากนั้นส่วนผสมในเตาจะถูกหลอม ปริมาณของฟอสเฟต (phosphate) จะลดลงโดยกลายไปเป็นไอฟอสฟอรัส (phosphorus vapor) และก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ (CO) ฟอสฟอรัส (phosphorus) จะถูกเปลี่ยนไปให้อยู่ในรูปฟอสเฟต (P_2O_5) ซึ่งไม่ละลายน้ำ วิธีการนี้สามารถใช้หินฟอสเฟต (phosphate rock) เกรดต่ำได้ แต่อย่างไรก็ตามกระบวนการนี้จะถูกใช้ในการผลิตในหน่วยการผลิตขนาดเล็กในประเทศอินเดียในการผลิตกรดฟอสฟอริก (phosphoric acid) ในเกรดสารเคมีเท่านั้น ไม่สามารถนำมาใช้ผลิตกรดฟอสฟอริก (phosphoric acid) ในเกรดที่ใช้สำหรับการผลิตปุ๋ยเคมี (fertilizer grade) ได้ เนื่องจากต้องใช้พลังงานสูงทำให้มีค่าใช้จ่ายสูงตามไปด้วย

2.2.2 กระบวนการทางเคมี (wet phosphoric acid process)

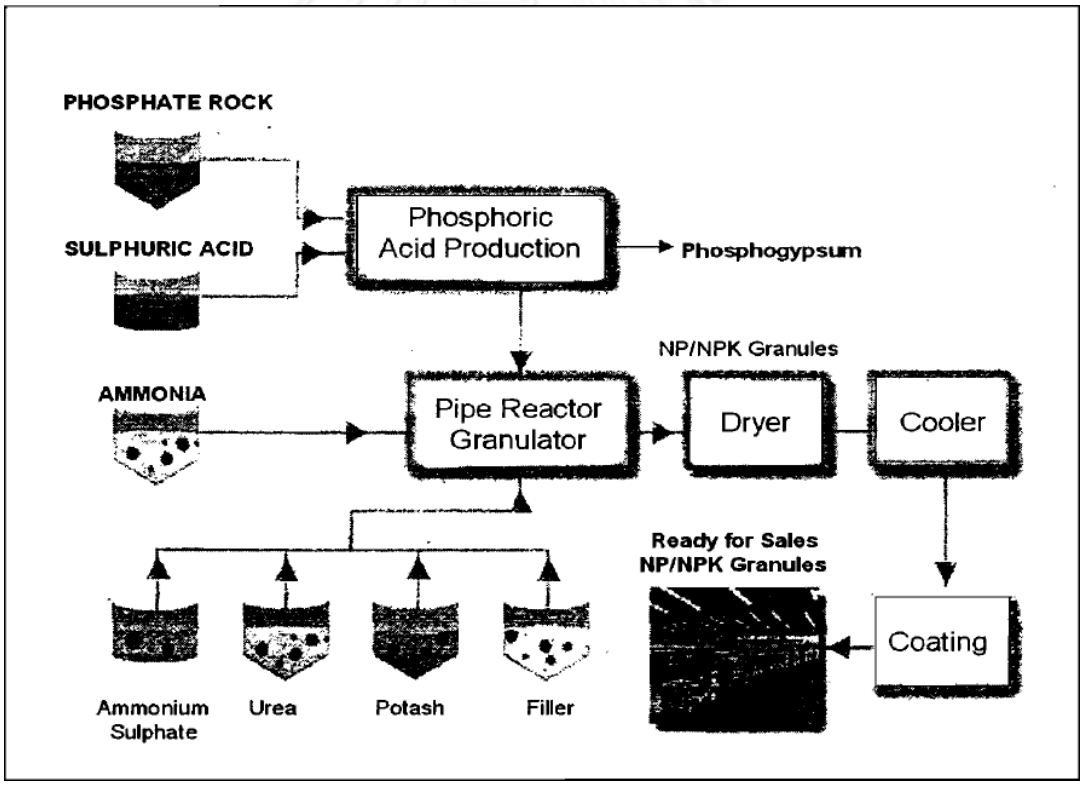
กระบวนการนี้จะเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างหินฟอสเฟตอนุภาคละเอียดกับกรดซัลฟิวริก (sulfuric acid) ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่อยู่ในรูปของกรดฟอสฟอริก (phosphoric acid) และแคลเซียมซัลเฟต (calcium sulfate) โดยปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถแสดงได้ดังสมการ

$$Ca_{10}F_2(PO_4)_6 + 10H_2SO_4 + 10nH_2O \rightarrow 6H_3PO_4 + 10(CaSO_4.nH_2O) + 2H$$

*เมื่อ n= 0, 1/2, 2ขึ้นอยู่กับปริมาณน้ำในผลึกของแคลเซียมซัลเฟต (calcium sulfate)

กระบวนการผลิตกรดฟอสโฟริกจะเริ่มจากการเตรียมหินฟอสเฟตสำหรับใช้ในปฏิกิริยาโดยอบให้แห้งใน fired rotary kiln และบดให้ละเอียดจนมีขนาดเล็กกว่า 150 ไมโครเมตร เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริก หินฟอสเฟตที่ได้ทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริก หลังจากนั้นทำการกรองแยกและล้างผลิตภัณฑ์พลอยได้คือฟอสโฟยิปซัมที่เกิดขึ้นออกจากกรดฟอสฟอริกและเพิ่มความเข้มข้นของกรดที่ได้โดยการระเหยน้ำออกไป

ผลิตภัณฑ์พลอยได้คือฟอสโฟยิปซัมที่เกิดขึ้นจะอยู่ในรูปของแคลเซียมซัลเฟตไดไฮเดรต (calcium sulfate dihydrate) แคลเซียมซัลเฟตเฮมิไฮเดรต (calcium sulfate hemihydrate) หรือแอนไฮไดร์ต (anhydrite) ขึ้นอยู่กับกระบวนการที่ใช้ในการผลิตกรดฟอสฟอริก โดยกระบวนการผลิตกรดฟอสฟอริกสามารถแสดงได้ดัง รูปที่ 2-1



รูปที่ 2-1 แสดงกระบวนการผลิตกรดฟอสโฟริกของโรงงานปุ๋ยแห่งชาติ NFC (ตุลยากรณ์, 2010)

2.1.1.1 Di-hydrate process (DH)

กระบวนการไดไฮเดรตจะเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างหินฟอสเฟตกับกรดซัลฟิวริกที่อุณหภูมิต่ำกว่า 80 องศาเซลเซียส ในการผลิตกรดฟอสเฟตนั้นจะเกิดฟอสเฟต (P_2O_5) ในรูปผลึกยิปซัมประมาณ 26-32% ล้างเค้ก (cake) ที่ผ่านการกรองด้วยน้ำ หลังจากนั้นทำการเจือจางกรดแล้ววนนำกลับไปใช้ในกระบวนการต่อ กรดฟอสฟอริก (phosphoric acid) ที่ผ่านการกรองแล้วจะถูกทำให้ระเหยเป็นไอประมาณ 40% ถ้ามีฟอสเฟต (P_2O_5) ประมาณ 50-54% ต้องทำการระเหยมากขึ้น ข้อดีของกระบวนการนี้คือ ค่าใช้จ่ายต่ำ อุณหภูมิที่ใช้ในการดำเนินการต่ำและสูญเสียฟอสเฟต (P_2O_5) น้อย โดยปฏิกิริยาเคมีในกระบวนการนี้สามารถแสดงได้ดังสมการ

$$Ca_{10}(PO_4)_6F_2+10H_2SO_4+20H_2O \rightarrow 6H_3PO_4+10CaSO_4 2H_2O+2HF$$

2.1.1.2 Hemi-hydrate process (HH)

กระบวนเฮมิไฮเดรตจะเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาระหว่างหินฟอสเฟตและกรดซัลฟิวริกที่สภาวะอุณหภูมิสูงกว่า 80 องศาเซลเซียส ประสิทธิภาพในการเก็บกลับคืนฟอสเฟต (P_2O_5) จะได้ต่ำกว่ากระบวนการไดไฮเดรต (di-hydrate process) ซึ่งอยู่ที่ 90-94% และไม่สามารถเก็บกลับคืนฟอสเฟต (P_2O_5) ที่อยู่ในฟอสโฟยิปซัมในรูปของเฮมิไฮเดรต (hemihydrates) ได้ ซึ่งทำให้การกำจัดพบปัญหามาก ข้อดีของกระบวนการนี้ได้แก่ ใช้ค่าใช้จ่ายที่ต่ำกว่า ได้ความบริสุทธิ์ของกรดฟอสโฟริกที่สูงกว่าและมีความเข้มข้นสูงกว่ากระบวนการไดไฮเดรต (di-hydrate process) ส่วนข้อเสียของกระบวนการนี้ได้แก่ ในการกรองโคลนที่เกิดขึ้นจากกระบวนการเฮมิไฮเดรต (hemi-hydrate process) ยาก เนื่องจากขนาดอนุภาคมีขนาดเล็กกว่าอนุภาคจากกระบวนการไดไฮเดรต (di-hydrate process) สูญเสียฟอสเฟต (P_2O_5) มากและทำให้เกิดการกัดกร่อนของท่อและอุปกรณ์ที่ใช้ในการดำเนินงาน เนื่องจากกระบวนการดังกล่าวดำเนินงานในสภาวะที่อุณหภูมิและความเข้มข้นสูง

2.1.1.3 Hemi-hydrate-di-hydrate with intermediate filtration (HDH)

กระบวนการเฮมิไฮเดรตไดไฮเดรต จะเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาที่สภาวะต่ำกว่ากระบวนการเฮมิไฮเดรต (hemi-hydrate process) กระบวนการนี้จะสามารถผลิตฟอสโฟยิปซัมที่อยู่ในรูปที่บริสุทธิ์ สารละลายมีความบริสุทธิ์ทำให้กรดที่ได้มีความเข้มข้นสูง กล่าวคือมีปริมาณฟอสเฟต (P_2O_5) ประมาณ 45% โดยที่ไม่จำเป็นต้องทำการระเหยก่อนการนำไปใช้

2.1.1.4 Di-hydrate-hemi-hydrate

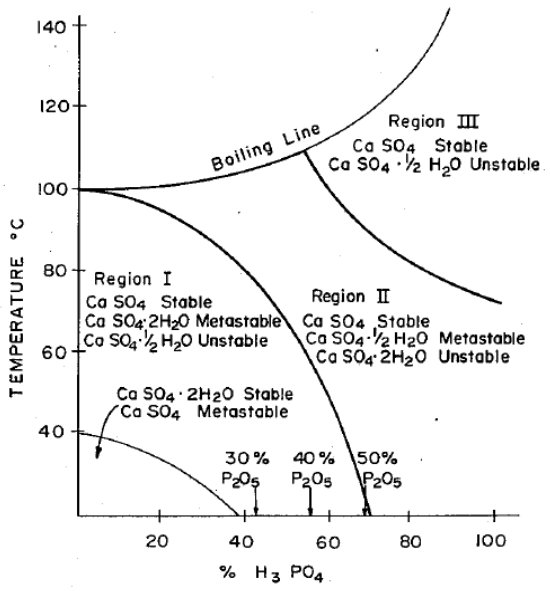
กระบวนการไดไฮเดรตเฮมิไฮเดรตนี้ ปฏิกิริยาจะเกิดในสภาวะที่ต่ำกว่าสภาวะของกระบวนการไดไฮเดรต (di-hydrate process) สามารถนำไปใช้ในการผลิตปลาสเตอร์ (plaster) ปลาสเตอร์บอร์ด (plaster board) หรือเป็นส่วนผสมในอุตสาหกรรมซีเมนต์ได้โดยตรง ซึ่งประสิทธิภาพในการเก็บกลับคืนฟอสเฟต (P_2O_5) ของกระบวนการนี้สูงประมาณ 98%

2.1.1.5 Three stage re-crystallization

กระบวนการนี้ฟอสเฟต (P_2O_5) จะติดอยู่กับโครงสร้างผลึกของแคลเซียมซัลเฟตมากที่สุดและสามารถเก็บกลับคืนฟอสเฟต (P_2O_5) ได้เกินกว่า 90% โดยเริ่มปฏิกิริยาแคลเซียมซัลเฟตจะอยู่ในรูปเฮมิไฮเดรต (hemi-hydrate) หลังจากทำการผลิตกรดและกรอง แคลเซียมซัลเฟตเฮมิไฮเดรตจะเปลี่ยนเป็นรูปไดไฮเดรต (di-hydrate) และเปลี่ยนกลับไปเป็นเฮมิไฮเดรต (hemi-hydrate) อีกครั้ง โดยจะไม่มีการกรองในขั้นตอนของไดไฮเดรต (di-hydrate) โดยกระบวนการนี้มีความเป็นได้ที่จะได้กรดที่มีความเข้มข้นสูง และสามารถเก็บกลับคืนฟอสเฟต (P_2O_5) ได้สูง แต่ค่าใช้จ่ายของเครื่องมือจะเพิ่มขึ้นและมีขั้นตอนที่ซับซ้อน

2.2 กลุ่มของแคลเซียมซัลเฟตไฮเดรต (calcium sulfate hydrate system: $CaSO_4.xH_2O$) (Khongdee, 2004)

กลุ่มของแคลเซียมซัลเฟตไฮเดรต (calcium sulfate hydrate system, $CaSO_4.xH_2O$) สามารถจำแนกได้เป็น 5 เฟสของแข็ง ได้แก่ แคลเซียมซัลเฟตไดไฮเดรต (calcium sulfate dehydrate: $CaSO_4.2H_2O$), แคลเซียมซัลเฟตเฮมิไฮเดรต (calcium sulfate hemihydrates: $CaSO_4.1/2H_2O$), แอนไฮไดร์ต I (anhydrite I: $CaSO_4$), แอนไฮไดร์ต II (anhydrite II: $CaSO_4$) และแอนไฮไดร์ต III (anhydrite III: $CaSO_4$) โดยคุณสมบัติในแต่ละเฟสสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2-2 และตารางที่ 2-1



รูปที่ 2-2 ไดอะแกรมของแคลเซียมซัลเฟต (calcium sulfate, $CaSO_4$) ในระบบ $CaSO_4.xH_2O$ (Palmer & Gaynor, 1984)

ตารางที่ 2-1 แสดงคุณสมบัติของแต่ละเฟสในระบบ $CaSO_4$-H_2O (Khongdee, 2004)

Characteristic	Dihydrate calcium sulfate	Hemihydrate calcium sulfate	Anhydrite III	Anhydrite II	Anhydrite I
Formula	$CaSO_4.2H_2O$	$CaSO_4.1/2H_2O$	$CaSO_4$	$CaSO_4$	$CaSO_4$
Molecular Mass, M_r	172.17	145.15	136.14	136.14	136.14
Thermodynamic stability, °C	<40	Metastable*	Metastable*	40-1180	1180
Forms or stages		Two forms: α and β	Three stages: β-anhydrite III β-anhydrite III' α -anhydrite III	Three stages: AII-S** AII-U*** AII-E****	
Other names*****	Gypsum Raw gypsum Synthetic gypsum Chemical gypsum By-product gypsum Set gypsum Hardened gypsum	α-form: α-hemihydrate autoclave plaster α-plaster β-form: β-hemihydrate stucco plaster β-plaster Plaster of Paris	Soluble anhydrite	Anhydrite Raw anhydrite	High-Temperature anhydrite
Synthesis condition (Temperature, °C and atmosphere)	<40	α-form:>45 from aqueous solution β-form: 45-200 in dry air	α-and β-AIII: 50 and vacuum or 100 in air β-AIII': 100 in dry air	200-1180	>1180
Production Temp, °C	<40	α-form: 80-180 β-form: 120-180	β-AIII and β-AIII':290 α-AIII: 110	300-900 AII-S:<500 AII-U: 500-700 AII-E:>700	Not produced commercially

หมายเหตุ
* Metastable in air saturated with water vapor
** Slow soluble anhydrite
*** Insoluble anhydrite
**** Estrichgips, partially dissociated anhydrite
***** Often based on the application

2.3 ฟอสโฟยิปซัม (phosphogypsum) (Bhawan, 2012)

ฟอสโฟยิปซัม (phosphogypsum) เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ในส่วนที่ไม่ละลายจากกระบวนการ wet phosphoric acid จากการทำปฏิกิริยาระหว่างหินฟอสเฟต (phosphate rock) กับกรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid) โดยปฏิกิริยาระหว่างหินฟอสเฟตกับกรดซัลฟิวริกแสดงได้ดังนี้

$$Ca_5(PO_4)_3X + 5H_2SO_4 + 10H_2O \rightarrow 3H_3PO_4 + 5CaSO_4.2H_2O + HX$$

หมายเหตุ :โดยที่ X อาจประกอบด้วย OH, F, Cl หรือ Br

ฟอสโฟยิปซัมมีลักษณะเป็นผงเนื้อละเอียดลักษณะคล้ายทรายปนแป้งสีเทามีความชื้น โดยที่ความชื้นขึ้นอยู่กับกระบวนการจัดการ อนุภาคของฟอสโฟยิปซัมมีขนาดกระจายอยู่ในช่วง 0.075 มิลลิเมตร จนถึงขนาด 1.0 มิลลิเมตร โดยที่อนุภาคส่วนใหญ่ประมาณ 50-75% มีขนาดละเอียด 0.075 มิลลิเมตร มีความถ่วงจำเพาะอยู่ในช่วง 2.3 – 2.6 มีความหนาแน่นตอนแห้ง (dry bulk density) อยู่ในช่วง 1470 – 1670 kg/m^3 (92-104 lb/ft^3) และมีความชื้น (free moisture) ประมาณ25-30%

องค์ประกอบหลักของฟอสโฟยิปซัมประกอบด้วย แคลเซียมซัลเฟต (calcium sulfate) ที่ตกผลึกในรูปแคลเซียมซัลเฟตไดไฮเดรต (calcium sulfate dihydrate: $CaSO_4.2H_2O$) ประมาณ 65-70% และมลทินต่างๆซึ่งอาจประกอบด้วย ซิลิกา (silica), ควอร์ต (quartz), กรดฟอสโฟริก (phosphoric acid), ฟอสเฟต (phosphate: P_2O_5), ฟลูออไรด์ (fluoride) และโลหะหนัก (heavy metals) [เช่น อาร์เซนิก (arsenic), แคดเมียม (cadmium), โครเมียม (chromium), เมอคิวรี่ (mercury) เป็นต้น] โดยที่ปริมาณของโลหะหนักจะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของหินฟอสเฟตที่นำมาทำปฏิกิริยา มลทินต่างๆสามารถพบอยู่บนผิวของผลึกหรืออาจแทรกอยู่ภายในโครงสร้างผลึกของแคลเซียมซัลเฟต มลทินฟอสเฟต (P_2O_5) และฟลูออไรด์ (fluorides) ที่เกิดขึ้นในฟอสโฟยิปซัมสามารถพบได้ 3 รูป จำแนกได้ดังนี้

1.) พบบนพื้นผิวของผลึกยิปซัมในสารประกอบที่สามารถละลายน้ำได้เช่นกรดฟอสฟอริก (phosphoric acid: H_3PO_4), ซุปเปอร์ฟอสเฟต (superphosphate: $Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$) และโซเดียมฟลูออไรด์ (sodium fluoride: NaF)
2.) พบภายในโครงสร้างผลึกของยิปซัม เช่น บรูไชต์ (brushite: $CaHPO_4.2H_2O$) และโซเดียมเฮกซะฟลูออโรซิลิเกต (sodium hexafluorosilicate: Na_2SiF_6)
3.) พบในส่วนของสารประกอบที่ไม่ละลายน้ำ เช่น แคลเซียมฟอสเฟต (tricalcium phosphate: $Ca_3(PO_4)_2$) และแคลเซียมฟลูออไรด์ (calcium fluoride: CaF_2)

นอกจากนี้แล้วฟอสโฟยิปซัมยังพบมลทินจำพวกธาตุกัมมันตรังสี (radioactive element) เช่น ยูเรเนียม-238 (uranium-238), ทรอเรียม-232 (thorium-232) และเรเดียม-226 (radium-226) เป็นต้น โดยปริมาณการปนเปื้อนจะอยู่ในช่วง 6.7-67 pCi/g ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของหินฟอสเฟตที่

นำมาทำปฏิกิริยา ดังนั้นแล้วปัจจัยที่มีผลต่อองค์ประกอบของฟอสโฟยิปซัมจะขึ้นอยู่กับ องค์ประกอบของหินฟอสเฟตที่นำมาใช้ทำปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตกรดฟอสฟอริก ประเภทของกระบวนการทางเคมี (wet phosphoric acid) ที่ใช้ในกระบวนการ ประสิทธิภาพของการดำเนินงานของโรงงานในการผลิต (plant operation) และสารปนเปื้อนที่อาจเกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการผลิตกรดฟอสฟอริกก็อาจส่งผลกระทบต่อองค์ประกอบของฟอสโฟยิปซัมได้ โดยคุณสมบัติของฟอสโฟยิปซัมเปรียบเทียบกับยิปซัมธรรมชาติสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 2-2 และองค์ประกอบทางเคมีของฟอสโฟยิปซัมแสดงได้ดังตารางที่ 2-3

ตารางที่ 2-2 แสดงคุณสมบัติของฟอสโฟยิปซัมเปรียบเทียบกับยิปซัมธรรมชาติ (Rukthamsangob, 2006)

Characteristic	Phosphogypsum	Natural gypsum
Free water content (dried at 40 oC)	11.31 – 17.77 %	1 – 3 %
Bulk density (Archimedes method)	2.41 g/cm3	2.35 g/cm3
Particle size distribution (sieve analysis)	50 mesh (297 μm.) 1.88 % 100 mesh (149 μm.) 4.28 % 140 mesh (105 μm.)10.15 % 200 mesh (74 μm.) 16.40% 230 mesh (63 μm.) 7.21% 325 mesh (44 μm.) 6.27 % 400 mesh (37 μm.) 3.29 % More than 400 mesh 50.42 %	-
pH	1.8 – 2	7

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตารางที่ 2-3 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของฟอสโฟยิปซัม (Rukthamsangob, 2006)

Component	Dihydrate process (%)	Hemihydrate process (%)
CaO	32.5	36.9
SO_3	44.0	50.3
P_2O_5	0.7	1.5
F	1.2	0.8
SiO_2	0.5	0.7
Fe_2O_3	0.1	0.1
Al_2O_3	0.1	0.3
MgO	0.1	-
H_2O	19.0	9.0
Total	98.2	99.6

2.4 ธาตุหายาก (trace element) ธาตุโลหะหนัก (heavy metals) และธาตุกัมมันตรังสี (radioactive element) ในฟอสโฟยิปซัม (Bunus, 2000)

การทำปฏิกิริยาระหว่างกรดซัลฟิวริก (sulfuric acid) และหินฟอสเฟต (phosphate rock) ในกระบวนการทางเคมี (wet phosphoric acid) ธาตุหายาก (trace element), ธาตุโลหะ (metal element) และธาตุกึ่งโลหะ (metalloid element) จะเกิดการตกผลึกจากหินฟอสเฟตเช่น แคดเมียม (cadmium)และสตรอนเตียม (strontium) อาจตกผลึกร่วมกับแคลเซียมซัลเฟต (calcium sulfate) โดยเข้าแทนที่แคลเซียม (calcium) ในโครงสร้างผลึกของแคลเซียมซัลเฟต ในส่วนของยูเรเนียม (uranium) อาจถูกดูดซับลงบนผิวของผลึกแคลเซียมซัลเฟต (calcium sulfate) และซีลีเนียม (selenium) อาจถูกดูดซับลงบนไอรอนออกซิไฮดรอกไซด์ (iron oxyhydroxides) เป็นต้น นอกจากนี้แล้วอนุภาคของฟอสโฟยิปซัมที่มีขนาดเล็กกว่า 20 ไมโครเมตรจะพบว่ามีฟลูออรีน (fluorine), โลหะหนัก (heavy metals), ธาตุกึ่งโลหะ (metalloid element) และมีค่าความแรงของการปลดปล่อยรังสีจากธาตุกัมมันตรังสี (radioactive element) ปนเปื้อนที่สูงกว่าในขนาดอนุภาคหยาบ

ธาตุกัมมันตรังสี (radioactive element) ที่เกิดปนเปื้อนในผลิตภัณฑ์จากกระบวนการทางเคมี (wet phosphoric acid process) ธาตุกัมมันตรังสีในหินฟอสเฟตจะถูกแยกให้เป็นอิสระ

(liberated) จากโฮสท์เฟส (host phase) และละลายลงในสารละลาย ธาตุกัมมันตรังสีเช่น ยูเรเนียม (uranium), ทอเรียม (thorium) และตะกั่ว (Pb-210) จะปนเปื้อนลงสู่กรดฟอสฟอริก ส่วนเรเดียม (Ra-226) และโพลูเนียม (Po-210) ส่วนใหญ่จะปนเปื้อนลงในฟอสโฟยิปซัม เรเดียม-226เป็นธาตุลูกที่สลายมาจากยูเรเนียม-238 โดยส่วนใหญ่แล้วเรเดียมซัลเฟต (radium sulfate) จะตกผลึกในรูปรอมโบฮีดริก (rhombohedric system) เช่นเดียวกับ แบเรียมซัลเฟต (barium sulfate) และเฮมิไฮเดรต แคลเซียมซัลเฟต ($CaSO_4.0.5H_2O$) ในขณะที่แคลเซียมซัลเฟตไดไฮเดรต (calcium sulfate dihydrate: $CaSO_4.2H_2O$) จะตกผลึกในรูปของโมโนคลินิก (monoclinic system) ในสภาวะการทำปฏิกิริยาระหว่างหินฟอสเฟตกับกรดซัลฟิวริกที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่ำกว่า 70 องศาเซลเซียส แคลเซียมซัลเฟตจะตกผลึกในรูปของแคลเซียมซัลเฟตไดไฮเดรต (calcium sulfate dihydrate) ดังนั้นจึงไม่มีโอกาสที่จะตกตะกอนในรูปของแคลเซียมซัลเฟตเฮมิไฮเดรต ($CaSO_4.0.5H_2O$) และเรเดียมซัลเฟต ($RaSO_4$) แต่ถ้าหากอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาในกระบวนการ wet phosphoric acid สูงเพียงพอ (ประมาณ 85-90 องศาเซลเซียส) แคลเซียมซัลเฟตจะตกผลึกในรูปของแคลเซียมซัลเฟตเฮมิไฮเดรต ($CaSO_4.0.5H_2O$) จะเกิดความเสี่ยงที่เรเดียมอาจเกิดการตกตะกอนร่วมของแคลเซียมซัลเฟต ($CaSO_4$) และเรเดียมซัลเฟต ($RaSO_4$) ดังนั้นแล้วจะเป็นการยากในการกำจัดเรเดียมที่อยู่ในผลึกออก นอกจากนี้แล้วสมดุลของการเกิดแคลเซียมซัลเฟตไดไฮเดรต ($CaSO_4.2H_2O$) และแคลเซียมซัลเฟตเฮมิไฮเดรต ($CaSO_4.0.5H_2O$) ในสารละลายกรดฟอสฟอริกจะมีความเชื่อมโยงกับอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาและอัตราส่วนของ HPO_4 เมื่อเทียบกับ SO_4 เมื่อพิจารณาถึงรัศมีไอออนของแบเรียมประจุ 2+ (Ba^{++}) เรเดียมประจุ 2+ (Ra^{++}) แคลเซียมประจุ 2+ (Ca^{++}) ยูเรเนียมประจุ 3+ (U^{+++}) และยูเรเนียมประจุ 4+ (U^{++++}) แสดงได้ดังตารางที่ 2-4

ตารางที่ 2-4 แสดงรัศมีไอออนของแบเรียม (barium), เรเดียม (radium), แคลเซียม (calcium), และยูเรเนียม (uranium)

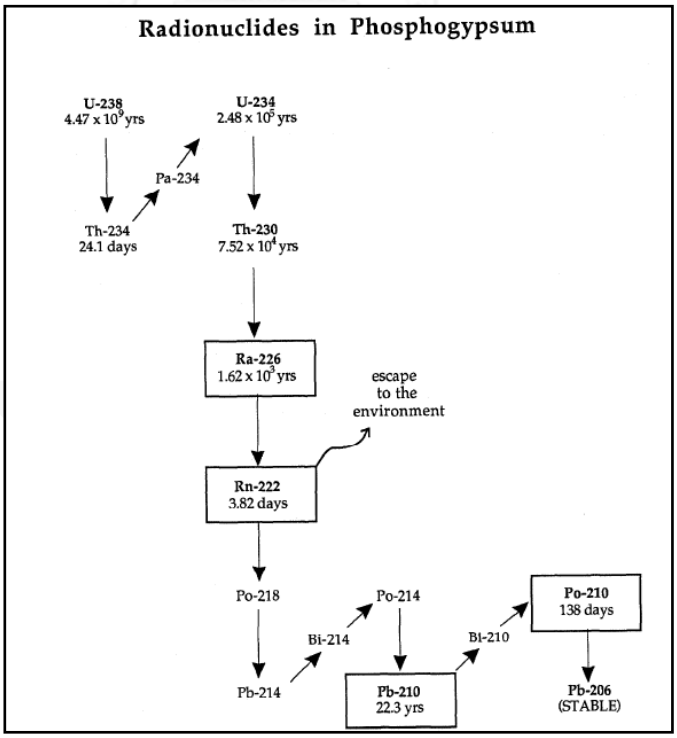
Ions	Radius ionic (nm.)
Ba^{++}	0.135
Ra^{++}	0.140
Ca^{++}	0.099
U^{+++}	0.111
U^{++++}	0.097

จะเห็นว่ารัศมีไอออนของแคลเซียมและยูเรเนียมต่างกันเพียงเล็กน้อยดังนั้นจึงเป็นข้ออธิบายได้ว่าทำไมจึงพบสารประกอบเกลือระหว่างแคลเซียมและยูเรเนียมในหินฟอสเฟต นอกจากนี้รัศมีไอออนของแบเรียมและเรเดียมมีความแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย ดังนั้นในอุตสาหกรรมในการผลิตกรดฟอสฟอริกจึงเติมแบเรียมซัลเฟตลงในถังทำปฏิกิริยาเนื่องจากว่าแบเรียมนั้นจะไปช่วยตกตะกอนเรเดียม

ซัลเฟต (radium sulfate) และรัศมีไอออนระหว่างเรเดียมและแคลเซียมต่างกันมากดังนั้นเรเดียมจึงไม่สามารถตกตะกอนร่วมกับแคลเซียมในแคลเซียมซัลเฟต ($CaSO_4$) ได้ (Moisset, 1980)

ในโครงสร้างผลึกของแคลเซียมซัลเฟตสัดส่วนของเรเดียม-226 มีแนวโน้มอยู่ในอนุภาคละเอียดโดยที่ถูกดูดซับลงในสารอินทรีย์ (organics) และอาจรวมกลุ่มกับสารประกอบในสารละลายระหว่างทำปฏิกิริยา นอกจากนี้ในส่วนของเฟสที่ไม่ละลายน้ำ (insoluble phases) อาจประกอบไปด้วยสารประกอบแบเรียมซัลเฟต (barium sulfate) หรือสตรอนเตียมซัลเฟต (strontium sulfates), ฟลูออไรด์ (fluorides), ฟอสเฟต (phosphate) และ/หรืออะลูมิเนียมฟอสเฟต (aluminium phosphates)

ดังนั้นแล้วธาตุกัมมันตรังสีที่อยู่ในฟอสโฟยิปซัมจะแทรกอยู่ในโครงสร้างผลึกของแข็งและถูกดูดซับอยู่ในผลึก โดยที่ยูเรเนียมสามารถตกตะกอนร่วมกับแคลเซียมซัลเฟตไดไฮเดรต ($CaSO_4.2H_2O$) โดยที่ยูเรเนียมส่วนใหญ่จะถูกละลายลงในกรดฟอสฟอริกในรูปของยูเรเนียมฟอสเฟต (uranium phosphate) ซึ่งมีลักษณะเป็นสารประกอบเกลือที่สามารถละลายได้ในกรดฟอสฟอริก ทำให้กรดฟอสฟอริกมีปริมาณของยูเรเนียมสูง นอกจากนี้กรดฟอสฟอริกที่ปนกับฟอสโฟยิปซัมจากการกองเก็บจะมีปริมาณของยูเรเนียมและตะกั่ว (Pb-210) ในปริมาณสูงและมีเรเดียม-226 ในระดับปานกลาง ซึ่งอาจเป็นปัจจัยอีกส่วนหนึ่งที่เพิ่มปริมาณค่าความแรงรังสีให้กับฟอสโฟยิปซัม ค่าความแรงรังสีส่วนใหญ่จะมาจากเรเดียม-226 (ประมาณ 500-2000 Bq/kg) และในการสลายตัวของเรเดียม-226 จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เรดอน-222 (radon-222) ซึ่งจะส่งผลกระทบทำให้เกิดปัญหากับสิ่งแวดล้อมได้ โดยการสลายตัวของยูเรเนียม-238 สามารถแสดงได้ดังแผนผังในรูปที่ 2-3



รูปที่ 2-3 แสดงการสลายตัวของยูเรเนียม-238 ในธรรมชาติ

(Guzmán, Regil, & Pacheco-Malagon, 1995)

ฟอสโฟยิปซัมจะมีปริมาณของรังสีประมาณ 6.7-67 pCi/g (Khongdee, 2004) ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีของหินฟอสเฟต ในฟลอริดา (Florida) แหล่งแร่หินฟอสเฟตพบว่ามียูเรเนียม (uranium) ปนเปื้อนอยู่ประมาณ 50-500 ppm นอกจากนี้ Sweeney และ Windham (1979) ได้ทำการศึกษาคำนวณปริมาณยูเรเนียมที่ปนเปื้อนในแหล่งแร่หินฟอสเฟตในเซนทรัลฟลอริดา (Central Florida) และเซาท์ฟลอริดา (South Florida) พบว่ามีแร่ U_3O_8 ปะปนอยู่ประมาณ $3.7x10^5$ เมตริกตัน นอกจากนี้ได้มีการศึกษาโดย Guimond และ Windham (1975) และคนอื่นๆพบว่ายูเรเนียมและทรอเรียมมีแนวโน้มอยู่ในเฟสของกรดฟอสโฟริก (phosphoric acid phase) ในขณะที่เรเดียมจะอยู่ในส่วนของฟอสโฟยิปซัม นอกจากนี้แล้วยังพบว่าเรเดียม-226 มากถึง 220,000 dpm/g จะถูกพบในส่วนอนุภาคขนาดเล็ก J. Moisset พบว่าเรเดียมในฟอสโฟยิปซัมจะอยู่ในส่วนขนาดละเอียดโดยเรเดียมจะรวมอยู่กับแคลเซียม สตรอนเตียม และแบเรียม ซัลเฟต ((Ra, Ca, St, Ba)SO_4) ในขนาดอนุภาคประมาณ 4-8 ไมครอน (Moisset, 1980)

2.5 การจัดการและการใช้ประโยชน์ฟอสโฟยิปซัม (Bhawan, 2012)

การจัดการฟอสโฟยิปซัมที่เกิดขึ้นโดยทั่วไปได้แก่ การกำจัดทิ้งลงในทะเลหรือแม่น้ำ (river and marine disposal) จะมีข้อดีคือแร่ที่ไม่ละลายเช่น แร่ควอร์ต (quartz) จะตกตะกอนลงสู่ก้นทะเลรวมกับตะกอนทะเลซึ่งจะไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ในส่วนของสารที่ละลายน้ำเช่น แคลเซียมซัลเฟต (calcium sulfate), กรดฟอสฟอริก (phosphoric acid), สารประกอบฟลูออรีน, ธาตุโลหะหนัก (heavy metal), ธาตุกึ่งโลหะ (metalloids element) และธาตุกัมมันตรังสี (radioactive element) จะถูกกระจายในน้ำปริมาณมากเป็นการเจือจางสารละลาย นอกจากนี้จะไม่มีการปนเปื้อนลงสู่น้ำใต้ดินและน้ำบนผิวดิน แต่อย่างไรก็ตามการกำจัดฟอสโฟยิปซัมลงทะเลดังกล่าวอาจเป็นสาเหตุของการเพิ่มขึ้นของระดับฟอสเฟต (phosphate), แคดเมียม (cadmium) และการปลดปล่อยรังสีลงสู่ตะกอนของทะเลหรือบริเวณชายฝั่ง และอาจปนเปื้อนสู่ห่วงโซ่อาหารได้ ดังนั้นแล้วในปัจจุบันจึงมีโรงงานผลิตกรดฟอสฟอริกที่กำจัดฟอสโฟยิปซัมที่เกิดขึ้นโดยการทิ้งลงทะเลหรือแม่น้ำน้อยราย นอกจากนี้แล้วยังมีการกำจัดฟอสโฟยิปซัมโดยการฝังกลบลงในพื้นที่บ่อเหมืองที่ไม่ใช้ประโยชน์แล้วหรือบริเวณพื้นที่ใกล้เคียงและการกองเก็บไว้ในพื้นที่กองเก็บซึ่งอาจนำไปสู่การละลายของฟอสโฟยิปซัมและการปนเปื้อนของกรดฟอสฟอริก ธาตุกัมมันตรังสี (radioactive element) ธาตุโลหะหนัก (heavy metals) และธาตุกึ่งโลหะ (metalloid element) นอกจากนี้แล้วฟอสโฟยิปซัมยังสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมต่างๆได้หลายด้านไม่ว่าจะเป็น ในด้านเกษตรกรรม การทำเป็นพื้นรองถนน การนำฟอสโฟยิปซัมมาผลิตเป็นวัสดุก่อสร้างหรือใช้ในอุตสาหกรรมซีเมนต์ เป็นต้น นอกจากนี้แล้วราคาของยิปซัมธรรมชาติยังมีราคาค่อนข้างต่ำและใช้ระยะเวลามากในการกองเก็บยิปซัมธรรมชาติ ดังนั้นแล้วประเทศในยุโรปและประเทศญี่ปุ่นจึงได้มีการนำฟอสโฟยิปซัมมาใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมซีเมนต์ อุตสาหกรรมวัสดุก่อสร้าง เป็นต้น มากกว่าประเทศสหรัฐอเมริกา การจัดการฟอสโฟยิปซัมและการนำฟอสโฟยิปซัมไปใช้ประโยชน์ ได้แก่

2.5.1 การใช้ประโยชน์ในการเกษตรกรรม

ฟอสโฟยิปซัมถูกใช้ในประเทศสหรัฐอเมริกาในการปรับปรุงคุณภาพของดิน เนื่องจากฟอสโฟยิปซัมเป็นแหล่งสารอาหารที่พืชต้องการเช่น แคลเซียม (calcium), ซัลเฟอร์ (sulfur) เป็นต้น นอกจากนี้ได้มีการศึกษาการนำฟอสโฟยิปซัมไปเพิ่มสารอาหารให้กับพืชเช่น ยาสูบ ข้าวโพดและอ้อย

2.5.2 การใช้เป็นโครงสร้างถนนและที่จอดรถ

การนำฟอสโฟยิปซัมมาใช้เป็นโครงสร้างถนน โดยการผสมฟอสโฟยิปซัมกับ เถ้าลอย (fly ash) ทราย กรวดหรือซีเมนต์และใช้เป็นพื้นรองถนนหรือที่จอดรถในอเมริกา อย่างไรก็ตามได้มีการตรวจสอบการปลดปล่อยรังสีของเรดอน-222 (Ra-222) ในบริเวณที่มีการใช้ฟอสโฟยิปซัมเป็นพื้นรองถนนโดยใช้เครื่อง gamma-ray ตรวจสอบในระยะยาวพบว่ามีการปลดปล่อยรังสีประมาณ 1-2 pCi/g ซึ่งไม่เป็นอันตราย (ค่ามาตรฐาน USEPA กำหนดการปลดปล่อยรังสีไม่เกิน 10 pCi/g)

2.5.3 การใช้ในอุตสาหกรรมวัสดุก่อสร้าง

มีการนำฟอสโฟยิปซัมมาใช้ในอุตสาหกรรมวัสดุก่อสร้าง เช่น คอนกรีตและซีเมนต์ ใช้แพร่หลายในประเทศในแถบยุโรปและประเทศญี่ปุ่น โดยมีความเห็นว่าฟอสโฟยิปซัมสามารถใช้ประโยชน์เป็นแหล่งทรัพยากร (raw material) สำหรับวัสดุก่อสร้างได้ และใช้อย่างแพร่หลายในการใช้เป็นสารหน่วงเวลาในการผลิตซีเมนต์

2.5.4 การเก็บกับคืนธาตุมีค่า (valuable mineral recovery)

ฟอสโฟยิปซัมเป็นแหล่งทรัพยากรของแร่ธาตุที่สามารถเก็บกลับคืนมาใช้ประโยชน์ได้ ได้แก่ ฟลูออรีน แคดเมียม ฟอสเฟต ซัลเฟอร์ ธาตุกัมมันตรังสี เป็นต้น การเก็บกับคืนซัลเฟอร์จากฟอสโฟยิปซัม โดยใช้หลักการคือ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นแก่ฟอสโฟยิปซัม แคลเซียมซัลเฟต (calcium sulfate: $CaSO_4$) จะสลายตัว ซัลเฟต (sulfate) จะถูกเปลี่ยนไปเป็นซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (sulfur dioxide: SO_2)

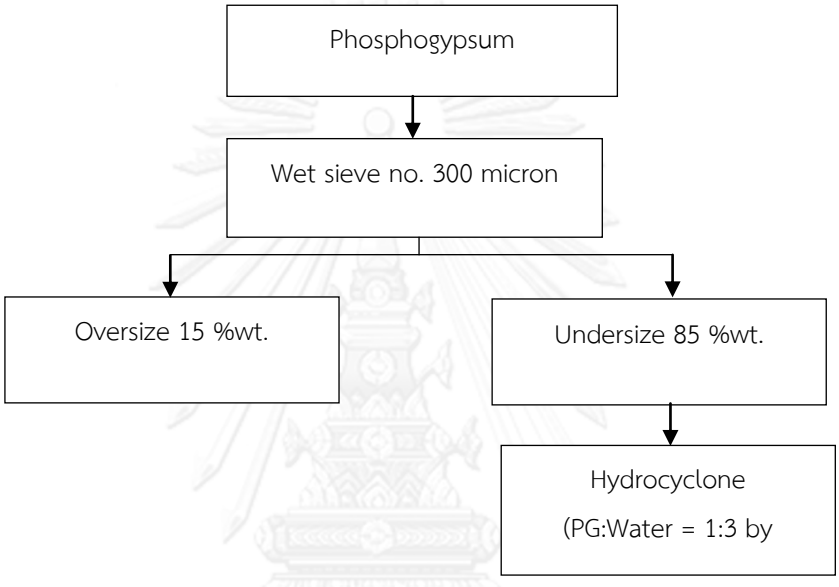
2.5.5 การใช้ฟอสโฟยิปซัมในการฟื้นฟูเหมือง (mine reclamation)

การใช้ฟอสโฟยิปซัมในถมกลับพื้นที่เหมืองเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการกำจัดฟอสโฟยิปซัมโดยตรง โดยการผสมฟอสโฟยิปซัมกับดินและหินฟอสเฟตที่ผ่านการทำเหมืองในอัตราส่วน 1 ต่อ 3 ส่วน หลังจากนั้นสูบของผสมที่ได้เข้าสู่พื้นที่การกำจัด ของผสมจะถูกทิ้งไว้ 1 ปีเพื่อระเหยน้ำออกไป หลังจากนั้นจะนำของผสมที่ได้ใช้เป็นหน้าดินสำหรับปลูกหญ้าและพืชต่อไป วิธีการนี้สามารถใช้ได้กับโรงงานที่ผลิตกรดฟอสโฟริกอยู่ใกล้กับส่วนเหมืองแร่และยังเป็นการลดค่าใช้จ่ายในการขนส่งฟอสโฟยิปซัมไปกำจัดด้วย

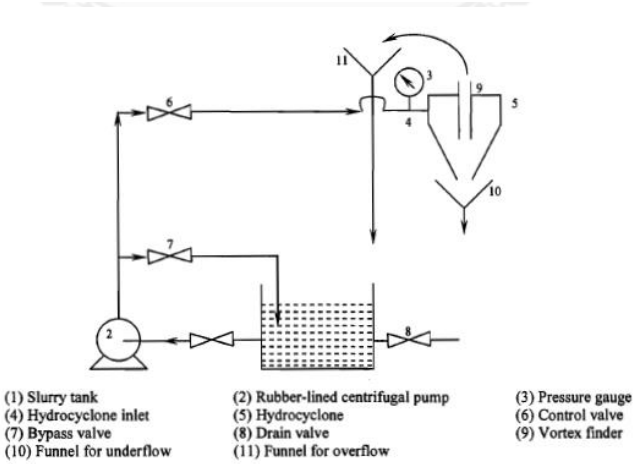
2.6 การปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัม

Manjit Singh และคณะได้ทำการศึกษาวิธีการปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัมให้บริสุทธิ์โดยใช้กระบวนการแต่งแร่ทางกายภาพด้วย วิธีการคัดขนาดแบบเปียกโดยใช้แร่งคัดขนาด (wet screening) เบอร์ 300 ไมครอน พบว่าอนุภาคประมาณ 85% ผ่านตะแกรง ส่วนอีก 15%เป็นอนุภาคหยาบได้แก่มลทินพวกฟอสฟอรัสเพนออกไซด์ (phosphorus pentoxide: P_2O_5), ฟลูออไรด์และสารอินทรีย์ ซึ่งจะมีขนาดใหญ่ หลังจากนั้นอนุภาคที่ผ่านแร่งใช้ไฮโดรไซโคลน (hydrocyclone) ใน

การคัดขนาดและทำให้ฟอสโฟยิปซัมบริสุทธิ์ โดยจะผสมฟอสโฟยิปซัมต่อน้ำในอัตราส่วน 1:3 โดยปริมาตร แล้วทำการเก็บส่วนขนาดหยาบ (underflow) และส่วนละเอียด (overflow) ทุกครึ่งชั่วโมง หลังจากนั้นแยกเอาน้ำออก อบให้แห้งที่ 42 องศาจนน้ำหนักคงที่แล้วทำการวิเคราะห์องค์ประกอบที่ได้ ฟอสโฟยิปซัมที่ได้จากทางด้านล่าง (bottom) เป็นส่วนหยาบ (underflow) จะมีปริมาณของมลทิน (P_2O_5, fluorideและสารอินทรีย์) มากกว่ามลทินจากส่วนละเอียด (overflow) และค่า pH จะเพิ่มขึ้นหลังจากกระบวนการทำฟอสโฟยิปซัมให้บริสุทธิ์ โดยขั้นตอนการปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัมแสดงได้ดังรูปที่ 2-4 และ 2-5 (Singh et al., 1996)



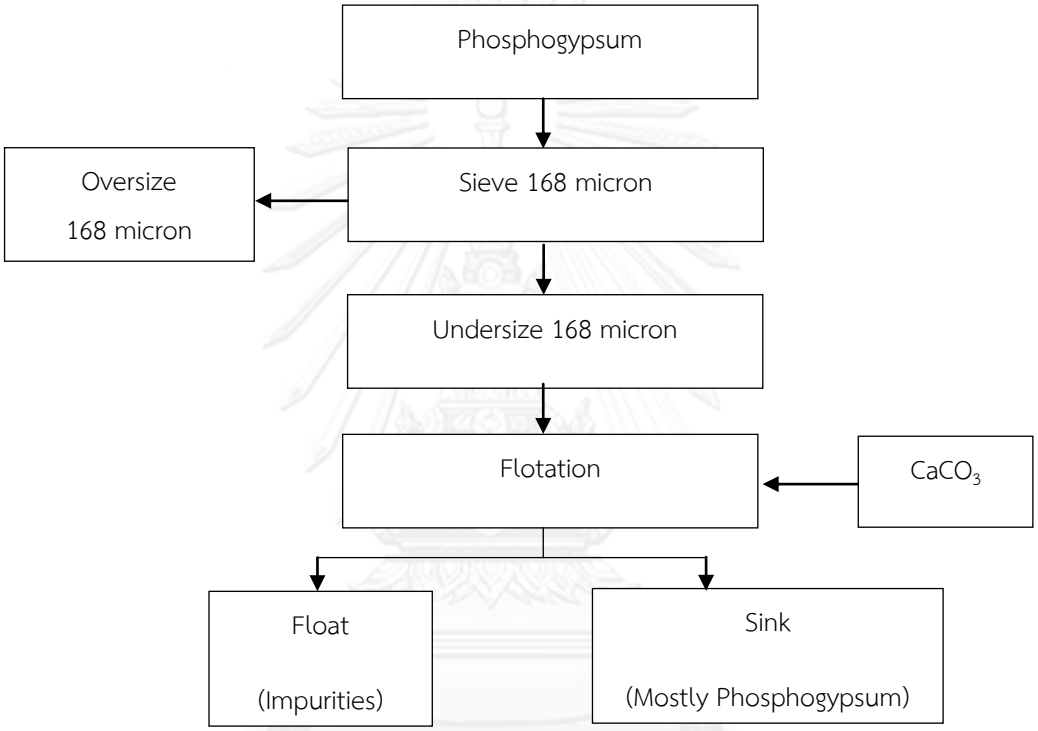
รูปที่ 2-4 แสดงกระบวนการศึกษาของManjit Singhและคณะ



รูปที่ 2-5 แสดงการทำฟอสโฟยิปซัมให้บริสุทธิ์โดยใช้ไฮโดรไซโคลน

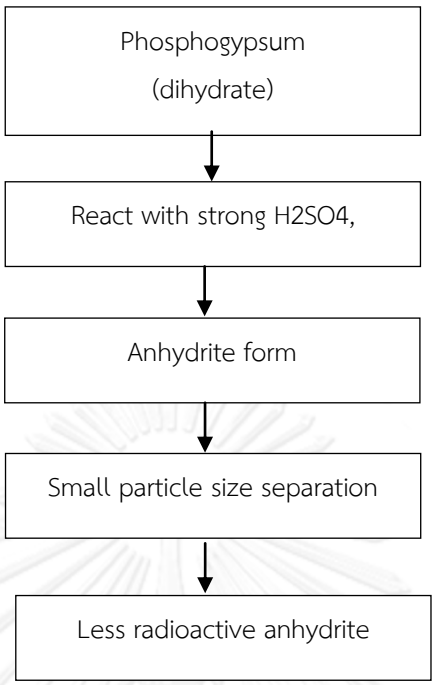
(Singh, Garg, Verma, Handa, & Kumar, 1996)

Robert Krempff ได้ทำการศึกษาวิธีการปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัมโดยพบว่ามลทินจำพวกP_2O_5, F, SiO_2, C, F_2O_3 และ Al_2O_3 จะปนเปื้อนในช่วงขนาดอนุภาคใหญ่ ดังนั้นจึงใช้ตะแกรงร่อนเบอร์ 168 ไมครอนคัดแยกมลทินเหล่านี้ออก ในส่วนของมลทินที่มีขนาดเล็กจะทำการคัดแยกออกโดยการใช้กระบวนการลอยแร่ (flotation) และปรับค่า pH ให้เป็นกลางโดยการเติมแคลเซียมคาร์บอเนต ($CaCO_3$) (Krempff, 1976) และรูปที่ 2-6 แสดงกระบวนการศึกษาของ Robert Krempff



รูปที่ 2-6 แสดงกระบวนการศึกษาของ Robert Krempff

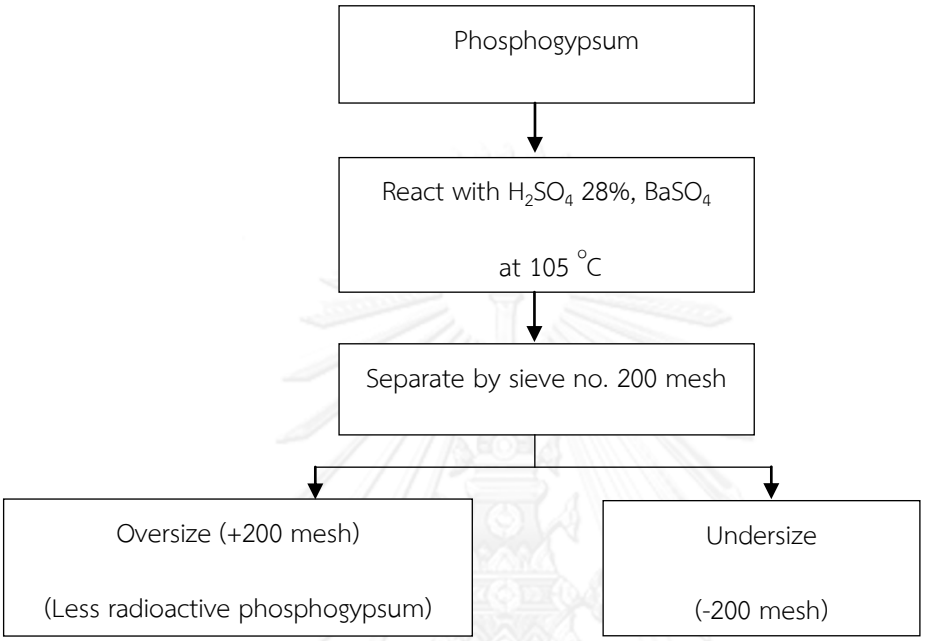
Jay W.Palmer และ John C. Gaynor ได้ทำการศึกษากระบวนการลดการปนเปื้อนสารกัมมันตภาพรังสีในฟอสโฟยิปซัมโดยการเปลี่ยนยิปซัมในรูปไดไฮเดรต (dihydrate) ให้อยู่ในรูปแอนไฮไดร์ต (anhydrite) โดยทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริกความเข้มข้นสูง (strong sulfuric acid) ที่อุณหภูมิสูง หลังจากนั้นทำการลดอุณหภูมิ ผลึกในรูปของไดไฮเดรต (dihydrate) จะถูกเปลี่ยนไปเป็นแอนไฮไดร์ต (anhydrite) ในช่วงขนาดอนุภาคละเอียด หลังจากนั้นแยกส่วนละเอียดออกจากส่วนหยาบ (Palmer & Gaynor, 1983) โดยขั้นตอนการศึกษาแสดงได้ดังรูปที่ 2-7



รูปที่ 2-7 แสดงกระบวนการศึกษาของ Jay W.Palmer และ John C. Gaynor

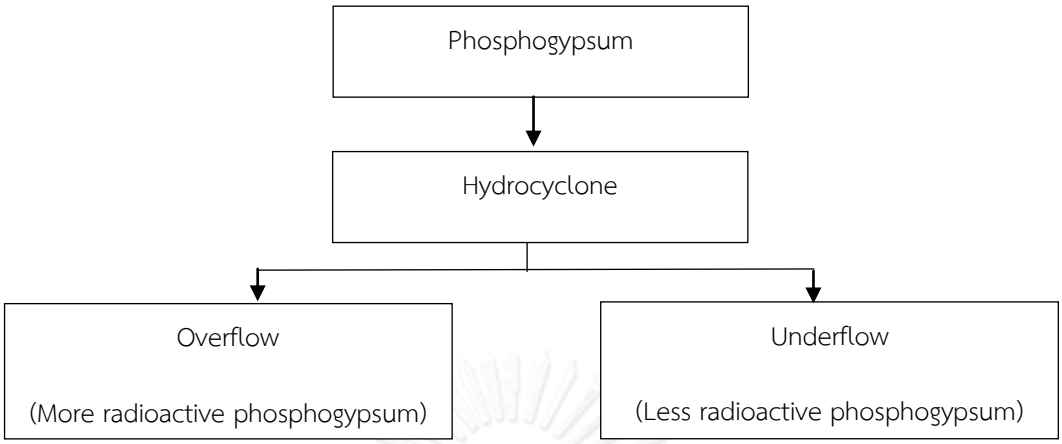
Paul H. Lange ได้ทำการศึกษา กระบวนการลดการปนเปื้อนสารกัมมันตภาพรังสี (radioactive) โดยการทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริกเจือจางและแบเรียมซัลเฟต (barium sulfate) ที่อุณหภูมิสูงหลังจากนั้นลดอุณหภูมิและแยกกรดออกจากส่วนของแข็ง ของแข็งที่ได้จะประกอบด้วยส่วนขนาดอนุภาคละเอียด (fine fraction) ซึ่งจะประกอบด้วยแบเรียมซัลเฟต (barium sulfate) และธาตุกัมมันตภาพรังสีตกผลึกในส่วนละเอียดนี้ และส่วนขนาดอนุภาคหยาบ (coarse fraction) จะเป็นส่วนของยิปซัมที่มีความบริสุทธิ์และมีปริมาณของสารกัมมันตภาพรังสีลดลง เขาได้ทำการทดลองใช้กรดซัลฟิวริก (sulfuric acid) ความเข้มข้น 28 % จำนวน 30 มิลลิลิตรและแบเรียมซัลเฟต (barium sulfate) จำนวน 3 กรัม ทำการเขย่ากับฟอสโฟยิปซัมที่ปนเปื้อนสารกัมมันตภาพรังสี 26 pCi/g จำนวน 750 กรัมที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 นาทีหลังจากนั้นทำการลดอุณหภูมิจนเหลือประมาณ 30-35 องศาเซลเซียส ทำการกรองกรดออกจากอนุภาคของแข็งและล้างด้วยน้ำแล้วอบให้แห้งที่ 60 องศาเซลเซียส แล้วจึงทำการชักตัวอย่างจำนวน 50 กรัมมาผสมน้ำสำหรับการทดลองการคัดขนาดส่วนหยาบและส่วนละเอียดโดยใช้การร่อนตะแกรงแบบเปียก (wet sieve) เบอร์ 200 เมช (74 ไมครอน) ของแข็งที่ค้างตะแกรงอยู่ทำการอบให้แห้งและวิเคราะห์ผลความเข้มข้นของเรเดียมพบว่ายิปซัมที่ได้มีความเข้มข้นของสารกัมมันตภาพรังสี 1.42 pCi/g และเมื่อทำการทอลองลดปริมาณของกรดซัลฟิวริกเหลือ 15 มิลลิลิตรและแบเรียมซัลเฟตเหลือ 1.5 กรัม พบว่ายิปซัมที่ได้มีการปนเปื้อนสารกัมมันตภาพรังสีอยู่ที่ 5.8 Ci/g ดังนั้นจากการทดลองถ้าทำการตกผลึกธาตุกัมมันตภาพรังสีร่วมกับแบเรียมให้อยู่ในส่วนขนาดอนุภาคเล็กแล้ว เมื่อทำการแยกส่วน

ละเอียดออกจากส่วนหยาบจะสามารถลดความเข้มข้นของการปนเปื้อนของสารกัมมันตภาพรังสีได้ (Lange, 1979) กระบวนการศึกษาของ Paul H. Lange แสดงได้ดังรูปที่ 2-8



รูปที่ 2-8 แสดงกระบวนการศึกษาของ Paul H. Lange

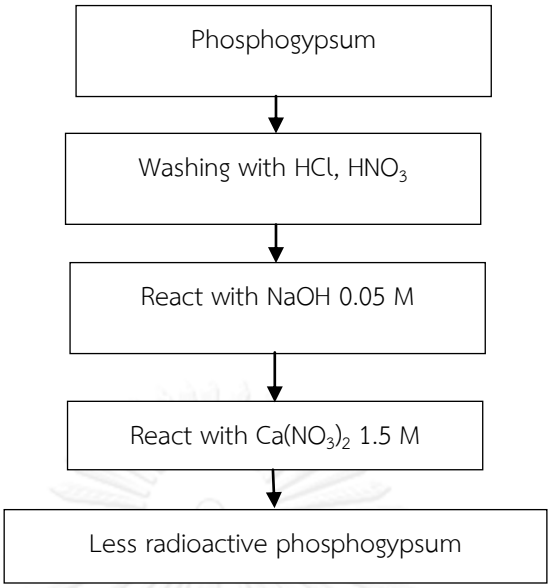
J. Moisset ได้ทำการศึกษาการแยกมลทินพวกธาตุกัมมันตภาพรังสีได้แก่ เรเดียม (radium) และยูเรเนียม (uranium) ที่ปนเปื้อนภายในฟอสโฟยิปซัม โดยพยายามจะลดการปนเปื้อนของสารกัมมันตภาพรังสีให้มีปริมาณต่ำกว่า 7 pCi/g โดยการใช้ไฮโดรไซโคลนในการคัดแยกมลทิน โดยศึกษาหาช่วงขนาดของธาตุกัมมันตภาพรังสีที่ปนเปื้อนอยู่โดยนำส่วนละเอียด (overflow) จากการนำฟอสโฟยิปซัมปรุบปรุงคุณภาพด้วยไฮโดรไซโคลน พบว่าผลึกของแคลเซียม (calcium) สตรอนเตียม (strontium) และแบเรียมซัลเฟต (barium sulfate) จะตกผลึกร่วม (co-crystallized) กับเรเดียม (radium) ในช่วงขนาดอนุภาค 4-8 ไมโครเมตร และขนาดอนุภาคที่มีขนาด 1 ไมครอนที่ติดอยู่บนผิวของแคลเซียมซัลเฟต (calcium sulfate) ไม่สามารถใช้ไฮโดรไซโคลนในการคัดแยกออกมาในส่วนของขนาดละเอียด (overflow) ได้ ดังนั้นในการแยกเรเดียม (radium) ออกมาสามารถใช้แบเรียม (barium salts) ตกผลึกร่วมกับเรเดียม (radium) และสตรอนเตียม (strontium) ในรูปของแคลเซียม-แบเรียม-สตรอนเตียม ซัลเฟต (calcium-barium-strontium sulfate) และหลังจากนั้นจึงใช้ไฮโดรไซโคลนคัดแยกนำมลทินออกไป (Moisset, 1980) โดยขั้นตอนการศึกษาแสดงได้ดังรูปที่ 2-9



รูปที่ 2-9 แสดงกระบวนการศึกษาของ J. Moisset

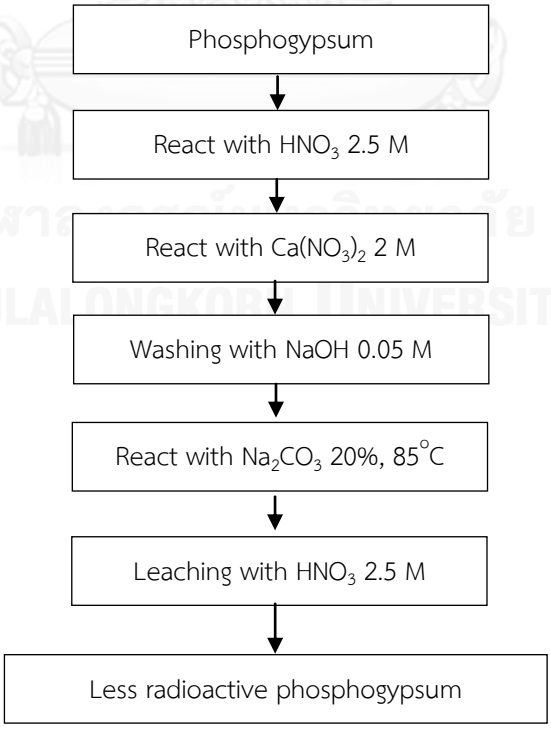
S.A. El-Reefy, M.F. AttaAllah, M.A. Hilal และE.M. EL Afifi ได้ทำการศึกษาการลดปริมาณเรเดียม-226 ที่อยู่ในฟอสโฟยิปซัม โดยพบว่าเรเดียม-226 และตะกั่ว-210 จะอยู่ในช่วงขนาดอนุภาคเล็กกว่า 0.025 มิลลิเมตรและจะมีปริมาณของ Ra-226 และPb-210 ลดลงตามขนาดอนุภาคที่เพิ่มขึ้น เขาได้ทดลองล้างฟอสโฟยิปซัมด้วยน้ำกลั่น กรดไฮโดรคลอริก (HCl), กรดไนตริก (HNO_3) และสารละลายเกลือ พบว่าเมื่อทดลองใช้น้ำกลั่นล้างฟอสโฟยิปซัม ปริมาณของ Ra-226 จะลดลงไม่เกิน 20% และเมื่อใช้กรดไฮโดรลิกและกรดไนตริกล้างฟอสโฟยิปซัม พบว่ากรดไนตริกที่ความเข้มข้น 2.5 M ในอัตราส่วนฟอสโฟยิปซัม 1 กิโลกรัมต่อปริมาตรกรด 2 ลิตรโดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที ที่อุณหภูมิ 25 $^{\circ}C$ สามารถลดปริมาณเรเดียม-226 ได้มากที่สุดถึง 40% และเมื่อนำฟอสโฟยิปซัมไปทดลองต่อในขั้นตอนต่อไปโดยเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ที่ความเข้มข้น 0.05 M หลังจากนั้นล้างด้วยสารละลายเกลือแคลเซียมไนตริก ($Ca(NO_3)_2$) ความเข้มข้น 1.5 M จะช่วยให้สามารถลด เรเดียม-226 ได้ถึง 89% (Afifi, Attallah, Hilal, & Reefy, 2010) โดยขั้นตอนการศึกษาแสดงได้ดังรูปที่ 2-10

E. M. El Afifi ได้ทำการศึกษาการลดเรเดียม-226 ในฟอสโฟยิปซัมโดยการใช้กระบวนการทางกายภาพในการคัดขนาดอนุภาคที่ใช้ทำการทดลองต่อไปที่ขนาดเล็กกว่า 0.6 มิลลิเมตร โดยได้ทดลองชะละลาย (leaching) กับน้ำกลั่นพบว่าที่สภาวะเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียสในอัตราส่วนระหว่างของแข็ง (กรัม) ต่อสารละลาย (มิลลิลิตร) เท่ากับ 1:2 สามารถชะละลายเรเดียม-226 ออกมาผสมในสารละลายประมาณ 20% และเรเดียม-226 ถูกชะละลายออกมาเพิ่มขึ้นเป็น 27.8% เมื่อชะละลายในครั้งที่ 2 และเมื่อทำการชะละลายต่อพบว่าเรเดียม-226 ไม่สามารถถูกชะละลายออกมาได้เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาการใช้สารเคมีต่างๆในการชะละลายเรเดียม-226 ออกจากฟอสโฟยิปซัมโดยพบว่าเมื่อใช้กรดไนตริกที่ความเข้มข้น 2.5 M สามารถชะละลายเรเดียม-226 ได้ถึง 40% และแคมเซียมไนเตรต (calcium nitrate: $Ca(NO_3)_2$) ความเข้มข้น 2 M สามารถชะละลายเรเดียม-226 ได้ถึง 48%



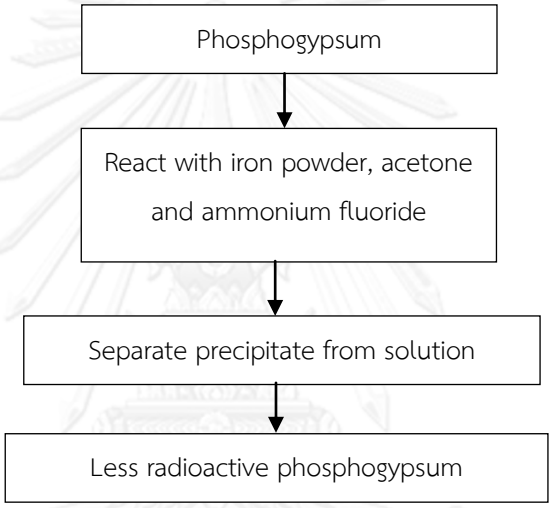
รูปที่ 2-10 แสดงกระบวนการศึกษาของ S.A. El-Reefy, M.F. AttaAllah, M.A. Hilal และE.M. EL Afifi

อีกทั้งยังพบว่าเมื่อทำการล้าง (washing) ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide: NaOH) ที่ความเข้มข้น 0.05 M หลังจากนั้นบำบัดกับโซเดียมคาร์บอเนต (sodium carbonate: Na_2CO_3) ความเข้มข้น 20%ที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังจากนั้นชะละลาย (leaching) กับกรดไนตริก (nitric acid: HNO_3) ที่ความเข้มข้น 2.5 M เป็นเวลา 1 ชั่วโมงพบว่าสามารถลดปริมาณของเรเดียม-226 ได้ถึง 87% (Afifi, 2009) โดยขั้นตอนการศึกษาแสดงได้ดังรูปที่ 2-11



รูปที่ 2-11 แสดงกระบวนการศึกษาของ E. M. El Afifi

Cornelis A.M. Weterings และ Johannes A. Janssen ได้ทำการศึกษาการลดปริมาณยูเรเนียมในกรดฟอสฟอริกที่ได้จากกระบวนการผลิตกรดฟอสฟอริก โดยทำปฏิกิริยากับผงเหล็ก (iron powder) อะซิโตน (acetone) และแอมโมเนียมฟลูออไรด์ (ammonium fluoride) ยูเรเนียมที่ปนเปื้อนในกรดฟอสฟอริกจะเปลี่ยนรูปจากยูเรเนียมประจุ 6+ (U^{6+}) ไปเป็นยูเรเนียม 4+ (U^{4+}) และยูเรเนียมที่ปนเปื้อนจะตกตะกอนในรูปของของแข็ง โดยเมื่อกรดฟอสฟอริก 100 กรัม ทำปฏิกิริยากับผงเหล็ก 100 มิลลิกรัม อะซิโตน 52 กรัม และแอมโมเนียม ฟลูออไรด์ 3.12 กรัม จะเกิดตะกอนของแข็ง 5.2 กรัมประกอบไปด้วยยูเรเนียม 3340 ppm ซึ่งสามารถลดปริมาณยูเรเนียมได้ถึง 97% (Weterings & Janssen, 1989)



รูปที่ 2-12 แสดงกระบวนการศึกษาของ Cornelis A.M. Weterings และ Johannes A. Janssen

2.7 กระบวนการทำละลาย (Leepowpanth, 2010)

การทำละลายคือการแยกสกัดโดยใช้ตัวทำละลายละลายเอาธาตุที่ต้องการออกมาจากสารประกอบหรือเศษวัสดุที่ทำการคัดแยกให้อยู่ในสารละลายแล้วทำการเก็บกลับคืนธาตุเหล่านั้นออกจากสารละลายด้วยวิธีการต่างๆที่เหมาะสม การแยกสกัดด้วยวิธีการทำละลายเป็นการกระทำที่สิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายมากกว่าการคัดแยกด้วยวิธีเชิงกล จึงเหมาะสมกับการแยกสกัดธาตุโลหะออกจากแร่หือเศษวัสดุที่มีโลหะปะปนอยู่ในรูปที่ไม่สามารถคัดแยกด้วยวิธีการเชิงกลได้อีกแล้วเท่านั้น เงื่อนไขสำคัญของการทำละลายได้แก่ความสามารถในการละลายได้สารประกอบหรือแร่นั้นๆ ในตัวทำละลายหนึ่งๆสารประกอบใดๆจะประกอบด้วยส่วนที่ละลายได้ (soluble) หรือส่วนที่มีความสารถถูกละลายได้มากและส่วนที่ไม่ละลาย (insoluble) หรือส่วนที่มีความสามารถละลายได้น้อย ส่วนที่ถูกละลายได้มากจะถูกทำให้มีความบริสุทธิ์สูงขึ้นและเก็บกลับคืนโลหะหรือสารประกอบของโลหะที่สามารถนำไปใช้ได้ ส่วนที่ละลายได้น้อยมักจะกลายเป็นกากเหลือทิ้งจากกระบวนการ ความสามารถในการ

ละลายของทั้ง 2 ส่วนจำเป็นต้องทราบตามตัวแปรสำคัญ คือ อุณหภูมิ ความดันและความเข้มข้นของตัวทำละลาย

ข้อได้เปรียบทางด้านเศรษฐศาสตร์ของกระบวนการทำละลายอยู่ที่อัตราเร็วในการละลายที่เกิดขึ้น ค่าใช้จ่ายลงทุนของกระบวนการจะขึ้นอยู่กับอัตราเร็วในการละลายค่อนข้างมากและตัวแปรที่สำคัญที่สุดได้แก่ระยะเวลาในการทำละลายเพื่อให้ได้ปริมาณการละลายหรือปริมาณการแยกสกัดที่เหมาะสม เศษวัสดุหรือแร่ที่จะเข้ามาสู่กระบวนการทำละลาย โดยทั่วไปมีอยู่ 3 รูปแบบคือ

1. อนุภาคหรือเม็ดวัสดุหรือแร่ที่บริสุทธิ์ที่หลุดแยกจากมลทินอื่นๆ
2. อนุภาคหรือเม็ดวัสดุหรือแร่คละที่มีโลหะหรือวัสดุอื่นคาบเกี่ยวปะปนในสัดส่วนที่เห็นได้ชัด
3. อนุภาคหรือเม็ดวัสดุหรือแร่ที่มีโลหะหรือธาตุที่ต้องการกระจายอย่างละเอียดอยู่ภายในและมลทินอื่น

วัสดุหรือแร่ประเภท 1. เป็นวัสดุป้อนที่ดีและมีอัตราการละลายที่รวดเร็ว มีอัตราการป้อนสูงในปริมาตรของถังกวนหรือถังทำละลายเท่ากัน ในขณะที่วัสดุประเภท 2. จะละลายได้ช้ากว่า ส่วนวัสดุประเภท 3. จำเป็นต้องมีการลดขนาดให้มีขนาดละเอียดเพียงพอที่ธาตุโลหะที่ต้องการสามารถมีผิวสัมผัสกับตัวทำละลายได้ ดังนั้นจึงมีความยากในการทำละลายมากขึ้น

การทำละลายเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างสารละลายและของแข็ง โดยของแข็งอาจละลายจนหมดหรือละลายบางส่วนและเหลือเป็นของแข็งที่ไม่ละลาย การเปลี่ยนแปลงอัตราเร็วในการละลายเกิดจากตัวแปรทั้งในด้านเคมีโดยตรง เช่น ความเข้มข้นของสารตั้งต้นและอุณหภูมิ และตัวแปรด้านอื่นๆ เช่นการถ่ายเทมวล การกวน และรูปทรงขนาดของของแข็ง เป็นต้น

เมื่อเกิดปฏิกิริยา อัตราเร็วของการละลายของวัสดุหรืออนุภาคของแข็งจะขึ้นกับพื้นที่ผิวด้วย ปฏิกิริยาเกิดจากการสัมผัสกันของตัวทำละลายและพื้นผิวของอนุภาค การสัมผัสกันเช่นนี้ทำให้เกิดการดูดซึม (adsorption) และทำปฏิกิริยาของตัวทำละลายกับโมเลกุลบนพื้นผิวของวัสดุหรืออนุภาค เกิดเป็นสารประกอบใหม่ อัตราเร็วในการถ่ายเทสารประกอบใหม่ออกจากผิวหน้าวัสดุหรืออนุภาคจะมีผลต่ออัตราเร็วในการทำละลายอย่างมากเนื่องจากจะต้องเปิดผิวหน้าใหม่สำหรับการทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นในเม็ดวัสดุหรืออนุภาคนั้นๆอีกครั้งหนึ่ง ขั้นตอนในการเกิดการละลายประกอบด้วยขั้นตอนหลัก 5 ขั้นตอน ได้แก่

1. การเคลื่อนตัวทำละลายในสารละลายให้สัมผัสผิวหน้าของเม็ดวัสดุหรืออนุภาค
2. การดูดซึมตัวทำละลายบนผิวหน้าของเม็ดวัสดุหรืออนุภาค
3. การเกิดปฏิกิริยาบนผิวหน้า
4. การกำจัดสารที่เกิดจากปฏิกิริยาให้หลุดออกจากผิวหน้า
5. การชัดพาสารที่เกิดจากปฏิกิริยาออกจากบริเวณผิวสัมผัส

ขั้นตอนที่ 1. และ 5. ถูกควบคุมโดยอัตราเร็วในการแพร่ (diffusion rate) และพฤติกรรมการเคลื่อนที่ในของเหลวที่เป็นตัวทำละลาย ส่วนขั้นตอนที่ 2., 3. และ 4. ถูกควบคุมโดยอัตราเร็วของ

ปฏิกิริยาทางเคมีซึ่งจะมีความเร็วกว่ามาก ดังนั้นอัตราเร็วในการละลายจะขึ้นกับกระบวนการถ่ายเทและชักพาสสารเป็นหลัก กระบวนการการทำละลายจึงต้องออกแบบให้มีการถ่ายเทมวลและการกวนที่มีประสิทธิภาพให้มีผิวหน้าใหม่สัมผัสกับตัวทำละลายตลอดเวลาและแยกสารใหม่ที่เกิดจากปฏิกิริยาออกโดยรวดเร็ว

2.7.1 ขั้นตอนในการทำละลาย

1. การเตรียมวัสดุและแร่ป้อน

อัตราการละลายขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวสัมผัสของวัสดุ ดังนั้นขนาดเม็ดอนุภาคต้องผ่านกระบวนการลดขนาดให้มีขนาดเล้กละเอียดเพียงพอ ในกรณีของการทำละลายโดยให้ตัวทำละลายไหลผ่านชั้นวัสดุก็ต้องให้มีการไหลผ่านแร่หรือวัสดุได้ดดยสะดวกจึงต้องมีการกระจายของขนาดที่เหมาะสมที่มีความพรุน (porosity) สูงและความซึมผ่าน (permeability) ได้มาก การเตรียมวัสดุป้อนโดยทั่วไปจะมีกระบวนการย่อยๆได้แก่

1.1 การลดขนาด การคัดขนาด การคัดแยกทำให้มีความบริสุทธิ์หรือความเข้มข้นสูงขึ้นโดยวิธีการเชิงกล

1.2 การปรับสภาพขั้นต้น เช่น การทำให้เป็นสารประกอบซัลไฟด์ (sulphidization) หรือการออกซิเดชันของแร่หรือวัสดุ

1.3 การเผาสลาย (calcination) ทำให้เกิดการสลายตัวขององค์ประกอบ

1.4 การล้างทำความสะอาด

2. การทำละลาย

การละลายของธาตุหรือโลหะที่ต้องการออกมาจากเศษวัสดุหรือแร่ขึ้นอยู่กับปัจจัยที่เกี่ยวข้องหลายปัจจัย ทั้งในด้านของอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีและอัตราเร็วทางไฮโดรไดนามิกส์ เนื่องจากการทำละลายเป็นปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะของของแข็งและของเหลว ดังนั้น อัตราเร็วในการละลายจึงขึ้นอยู่กับวิธีการเตรียมวัสดุป้อนดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ตัวทำละลายที่ใช้มีหลายประเภทซึ่งต้องเลือกใช้ให้เหมาะสมกับธาตุหรือโลหะในองค์ประกอบของวัสดุหรือแร่ที่ต้องการละลาย ตัวทำละลายที่ใช้ได้รวมถึงน้ำ กรด ด่าง หรือสารละลายพิเศษ เช่น ไซยาไนด์ในการละลายทองคำจากแร่หรือเศษวัสดุเหลือทิ้งหรือตะกรันและการใช้จุลินทรีย์ย่อยสลายแร่หรือวัสดุกลุ่มซัลไฟด์ เป็นต้น

3. การเก็บแยกสารละลาย

สารละลายที่ได้จากการทำละลายจะถูกคัดแยกของแข็งของเหลวด้วยการตกตะกอนหรือกากที่เหลือในถังตกตะกอนและผ่านการกรองแยกหรือการสลัดเหวี่ยงเพื่อแยกส่วนที่เหลือไม่ละลายออกจากสารละลายที่มีธาตุหรือโลหะที่ต้องการละลายอยู่ก่อนที่จะนำไปแยกสกัดเก็บธาตุโลหะออกจากสารละลายอีครั้งหนึ่งด้วยวิธีการต่างๆ การตกตะกอนในกระบวนการที่มีอัตราการทำงานสูงอาจใช้ถังตกตะกอนกลายถังต่อเนื่องให้ตะกอนของแข็งตกตัวสวนทางกับการไหลของของผสม

4. การแยกสกัดเก็บธาตุหรือโลหะจากสารละลาย

การแยกสกัดเก็บธาตุหรือโลหะจากสารละลายในรูปของโลหะบริสุทธิ์หรือสารประกอบสามารถทำได้โดยวิธีการต่างๆตามคุณสมบัติของาตุในสารละลายนั้นๆ วิธีที่ใช้กันโดยทั่วไปได้แก่

4.1 การระเหยน้ำ (evaporation)

การระเหยน้ำเป็นวิธีการที่มักใช้กับสารละลายที่สามารถเพิ่มความเข้มข้นของสารประกอบจนกระทั่งถึงระดับความเข้มข้นยิ่งยวดที่สารประกอบตกผลึกลงมาจากสารละลายได้และใช้พลังงานค่อนข้างสูงถ้าสารละลายเจือจางมาก ระดับความเข้มข้นที่แตกต่างกันยังสามารถตกผลึกสารประกอบเกลือต่างชนิดแยกออกจากกันได้ การผลิตเกลือจากน้ำทะเลใช้วิธีนี้เป็นหลัก การระเหยน้ำมักจะพิจารณาร่วมไปกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิซึ่งหมายถึงการเปลี่ยนแปลงความสามารถในการละลายของสารประกอบ

4.2 การตกตะกอนโดยตรง (precipitation)

การตกตะกอนเป็นวีการพื้นฐานที่ทำให้ธาตุหรือโลหะที่อยู่ในสารละลายเปลี่ยนเป็นสารประกอบที่ไม่ละลายและตกตัว การตกตะกอนทำได้โดยการเปลี่ยนแปลงค่าความเป็นกรดด่าง (pH) การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ทำให้ความสามารถในการละลายของสารประกอบลดลงและตกตัวออกมาจากสารละลายหรือการทำปฏิกิริยากับน้ำ (hydrolysis)

4.3 การแลกเปลี่ยน (replacement or displacement)

วิธีนี้ใช้ธาตุอื่นมาแลกเปลี่ยนให้ธาตุที่ต้องการตกตะกอนออกมาจากสารละลายในขณะที่ธาตุที่เติมเข้าไปกลายเป็นสารประกอบที่ละลายได้แทน อิออนของโลหะที่อยู่ในสารละลายจะตกตะกอนออกมาอยู่ในรูปของโลหะได้โดยการเติมโลหะที่มีศักย์ในการรีดักชันน้อยกว่าหรือมีความสามารถในการให้อิเล็กตรอนดีกว่าลงไปในสารละลายนั้น

4.4 การตกตะกอนร่วม (co-precipitation)

การตกตะกอนร่วมเป็นวิธีการเก็บกลับคืนโลหะที่ได้มีการศึกษาในกรณีของการเก็บกลับคืนโลหะมีค่า เช่น ทองคำจากสารละลายที่ได้จากตะกรันทุติยภูมิของกระบวนการทำทองคำให้บริสุทธิ์ อิออนทองคำในสารละลายจะตกตะกอนร่วมกับเหล็กไอดรอกไซด์และจะถูกรีดิวซ์ให้เป็นโลหะทองคำทันทีในสารละลายที่ได้จากการทำละลายตะกรันทุติยภูมินั้น

สารประกอบของธาตุโลหะต่างๆที่ไม่ละลายน้ำและสามารถแยกตกตะกอนออกมาจากสารละลายได้ขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะ ซึ่งมีทั้งซัลไฟด์ ไฮดรอกไซด์ ออกไซด์ คาร์บอเนต ซัลเฟต ฟอสเฟต ฮาไลด์ ออกซาเลตและไซยาไนด์ นอกจากนี้โลหะบางชนิดยังเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่ไม่ละลายน้ำและถูกรีดิวซ์ตกตะกอนเป็นโลหะโดยตรง

4.5 การแลกเปลี่ยนอิออน (ion exchange)

การแลกเปลี่ยนอิออนเป็นวิธีการที่มีความสำคัญและใช้แพร่หลายในกรณีที่สารละลายมีธาตุที่มีคุณสมบัติทางเคมีใกล้เคียงกันมากละลายอยู่ด้วยกัน เช่น นิกเกิลและโคบอลต์หรือกลุ่มธาตุหายากและในการแยกสกัดยูเรเนียม เป็นต้น การแลกเปลี่ยนอิออนจะสามารถแยกธาตุโลหะเหล่านี้ออกจากกันได้โดยอาศัยความแตกต่างของขนาดอิออนโดยการแลกเปลี่ยนอิออนที่บรรจุอยู่บนโครงสร้างของตัวกลางที่เป็นสารสังเคราะห์หรือสารประกอบธรรมชาติกับอิออนในสารละลาย สารละลายที่ได้จากการทำละลายจะให้ไหลผ่านตัวแลกเปลี่ยนอิออนและแลกเปลี่ยนเอาอิออนในสารละลายเข้ามาแทนที่

เมื่อตัวแลกเปลี่ยนอิออนอิ่มตัวเต็มที่แล้วจะใช้กรดอ่อนหรือสารละลายเกลือล้างออกมาซึ่งจะได้สารละลายที่มีธาตุโลหะที่ต้องการที่มีความเข้มข้นและความบริสุทธิ์สูงกว่าเดิมมาก การเก็บโลหะจากสารละลายโดยวิธีการนี้เป็นการแยกธาตุโลหะต่างชนิดออกจากกัน หรือแยกธาตุโลหะที่ละลายอยู่ที่ความเข้มข้นต่ำให้มีความเข้มข้นสูงและบริสุทธิ์มากขึ้นและสามารถแลกเปลี่ยนได้ทั้งอิออนบวกและลบ ถ้าต้องการสารประกอบในสภาพของแข็งจะต้องทำการตกตะกอนหรือเปลี่ยนรูปอีกครั้งหนึ่ง

4.6 การแยกสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction)

การแยกสกัดธาตุโลหะจากสารละลายด้วยวิธีนี้ใช้ในการแยกธาตุโลหะที่ละลายรวมกันในสารละลายหรือที่ละลายที่ความเข้มข้นต่ำแล้วทำให้เข้มข้นและบริสุทธิ์สูงขึ้น ตัวทำละลายของเหลวจะเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีความสามารถในการทำละลายสูงและละลายธาตุโลหะที่เฉพาะเจาะจง เช่น ลิกซ์ (LIX) 64 คีเลกซ์ (kelex) และคีโตน (ketone) เป็นต้น ธาตุโลหะบางชนิดจะเกิดเป็นสารประกอบซับซ้อนกับสารอินทรีย์ซึ่งจะถูกละลายอยู่ในของเหลวส่วนที่เป็นสารอินทรีย์ (organic phase) มากกว่าในของเหลวส่วนที่มีน้ำเป็นส่วนประกอบ (aqueous phase) สารละลายที่มีธาตุโลหะจะถูกทำให้สัมผัสกับตัวทำละลายของเหลวที่เป็นสารอินทรีย์อย่างทั่วถึงซ้ำๆ จนธาตุโลหะที่ต้องการส่วนใหญ่ถูกละลายออกไปอยู่ในตัวทำละลายที่เหมาะสม เช่น กรดอ่อน ด่างอ่อน ด้วยการแยกสกัดวิธีนี้ สารละลายที่ได้จะมีความเข้มข้นและบริสุทธิ์ขึ้นอีกหลายเท่า

4.7 การแยกสกัดด้วยไฟฟ้า (electrolysis)

การแยกด้วยวิธีนี้เป็นวิธีการพื้นฐานสำหรับการผลิตโลหะพื้นฐานหลายชนิด เช่น สังกะสี ทองแดงและตะกั่ว การแยกด้วยไฟฟ้าจะได้ธาตุโลหะที่ต้องการเกาะจับที่ขั้วไฟฟ้า

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

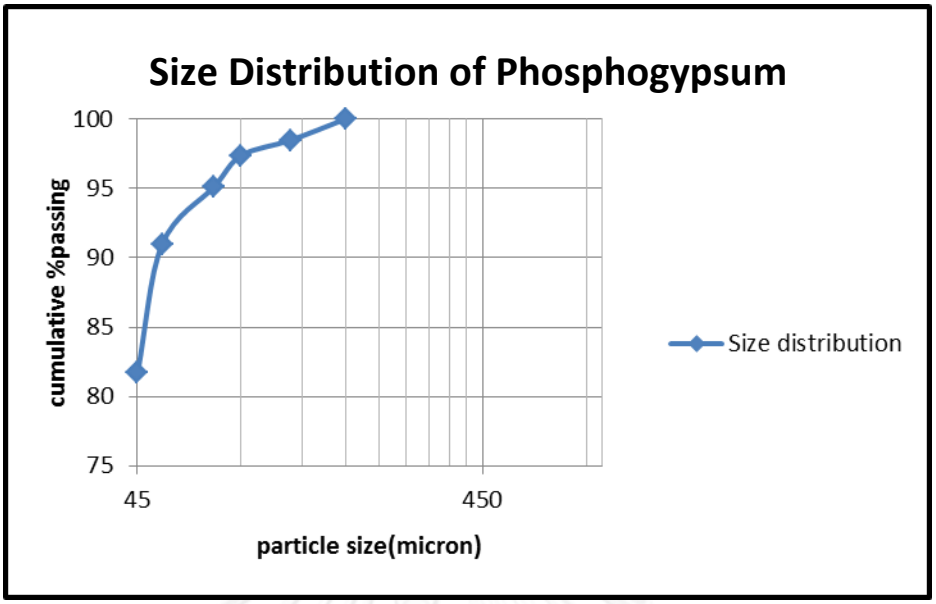
บทที่ 3
การศึกษาลักษณะเฉพาะของฟอสโฟยิปซัม

3.1 ตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมที่ทำการศึกษา

ตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมที่ทำการศึกษาเป็นฟอสโฟยิปซัมจากโรงงานปุ๋ยเอ็นเอฟซี จำกัด (มหาชน) จังหวัดระยอง ที่ได้จากกระบวนการผลิตกรดฟอสฟอริกสำหรับใช้เป็นส่วนผสมผลิตปุ๋ยเคมีฟอสเฟต ลักษณะทางกายภาพของตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมที่สามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่า พบว่ามีลักษณะเป็นผงแป้งสีน้ำตาลออกเทาและมีลักษณะชื้นเกาะรวมกันเป็นกลุ่มเมื่อทำการวิเคราะห์หาค่าความชื้นโดยการชั่งน้ำหนักของตัวอย่างก่อนอบและหลังอบแล้วคำนวณหาปริมาณความชื้นพบว่า ตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมมีค่าความชื้นประมาณ (%free water) 20 % และเมื่อนำตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมไปทำการวิเคราะห์การกระจายตัวของขนาดอนุภาคโดยการร่อนตะแกรงแบบเปียก (Wet sieve analysis) พบว่าอนุภาคส่วนใหญ่มากกว่า 70% มีขนาดละเอียดกว่า 45 ไมครอน โดยการกระจายตัวของขนาด (Size distribution) ของตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 3-1 และ กราฟรูปที่ 3-1

ตารางที่ 3-1 แสดงการกระจายของขนาดอนุภาค (size distribution) ของฟอสโฟยิปซัมจากการวิเคราะห์การร่อนตะแกรงแบบเปียก (wet screening)

Sieve Size Range		Nominal Aperture	Sieve Fractions		Cumulative % Passing	Cumulative % Retained
Mesh	Micron		Weight (g)	Weight (%)		
+80	+180		11.9	1.52	100	0
-80+120	-180+125	180	8.6	1.10	98.48	1.52
-120+170	-125+90	125	17.6	2.25	97.38	1.10
-170+200	-90+75	90	32.6	4.17	95.12	2.25
-200+270	-75+53	75	72.5	9.28	90.95	4.17
-270+325	-53+45	53	38.3	4.90	81.68	9.28
-325	-45	45	600	76.78	76.78	4.90
Total			781.5	100		



รูปที่ 3-1 กราฟแสดงผลการวิเคราะห์การกระจายของขนาดอนุภาค (size distribution) ของตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมจากการวิเคราะห์การร่อนตะแกรงแบบเปียก (wet sieve analysis)

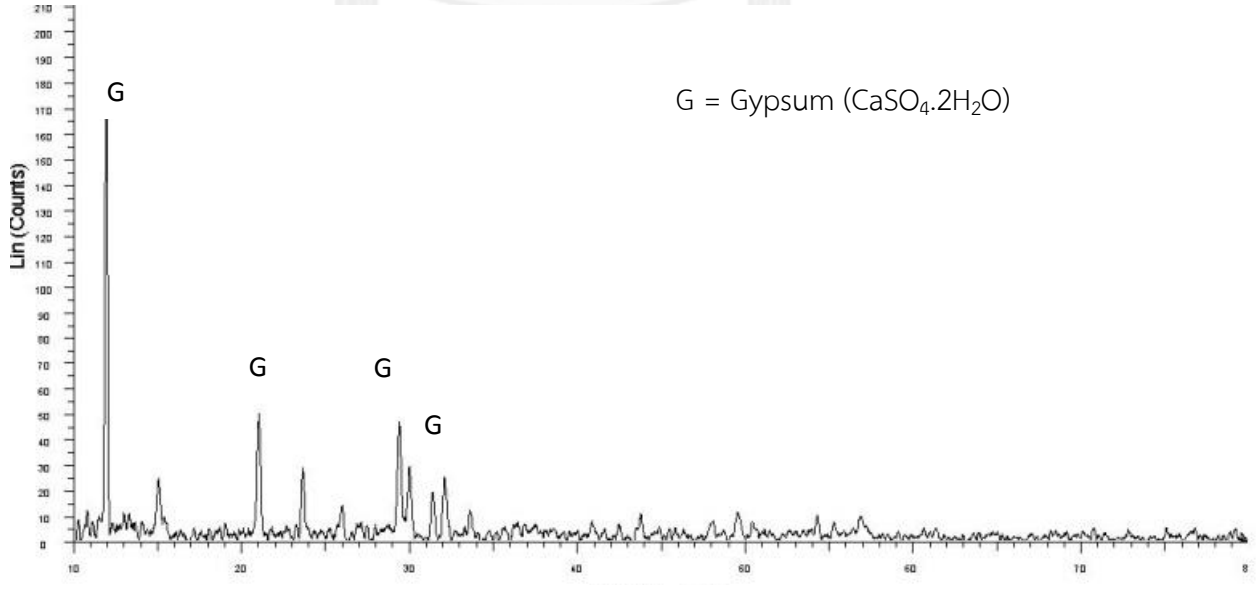
3.2 การศึกษาองค์ประกอบทางเคมี (chemical composition) และแร่องค์ประกอบ (mineral composition) ของตัวอย่างฟอสโฟยิปซัม

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมโดยเครื่อง X-Ray Fluorescence (XRF) พบว่าตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมจะมีมลทินพวก เหล็กออกไซด์ (iron oxide: Fe_2O_3), อะลูมิเนียมออกไซด์ (aluminum oxide: Al_2O_3), ฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ (phosphorus pentoxide: P_2O_5) ปนอยู่ และองค์ประกอบส่วนใหญ่จะเป็น ซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (sulfur trioxide) และแคลเซียมออกไซด์ (calcium oxide) โดยผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 3-2 และจากการวิเคราะห์แร่องค์ประกอบ (mineral phase) ของตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมพบว่าแร่องค์ประกอบส่วนใหญ่เป็น ยิปซัม (gypsum: $CaSO_4.2H_2O$) แสดงได้ดังรูปที่ 3-2

เมื่อนำตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมมาทำการคัดแยกหามลทินที่อาจมีปริมาณน้อยโดยการผ่านเข้าเครื่องแยกแม่เหล็กแบบเปียกความเข้มสูง (wet high intensity magnetic separator: WHIMS) เพื่อแยกแร่ส่วนที่ติดแม่เหล็ก (magnetics) ซึ่งมีปริมาณ 0.85% โดยน้ำหนัก (จากแร่ตัวอย่างป้อน 100% โดยน้ำหนัก) มาทำการวิเคราะห์หาองค์ประกอบทางเคมี (mineral composition) ด้วยเครื่อง X-Ray Fluorescence (XRF) พบว่ามีมลทิน ซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide: ZnO) และตะกั่วออกไซด์ (lead oxide: PbO) ส่วนซีเรียมออกไซด์ (CeO) และทอเรียมออกไซด์ (ThO)

ตารางที่ 3-2 แสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี (chemical composition) ของตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมโดยเครื่อง X-Ray Fluorescence (XRF) (วิเคราะห์ที่ภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และปิโตรเลียมโดยเครื่อง XRF รุ่น Philips PW2404)

Composition	%wt
CaO	28.12
Fe_2O_3	0.04
Al_2O_3	0.002
SiO_2	0.002
P_2O_5	0.898
SO_3	40.432
Cl	2.75
K_2O	0.001
Na_2O	0.011
MgO	0.009



รูปที่ 3-2 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมโดยเครื่อง X-Ray Diffraction (XRD)

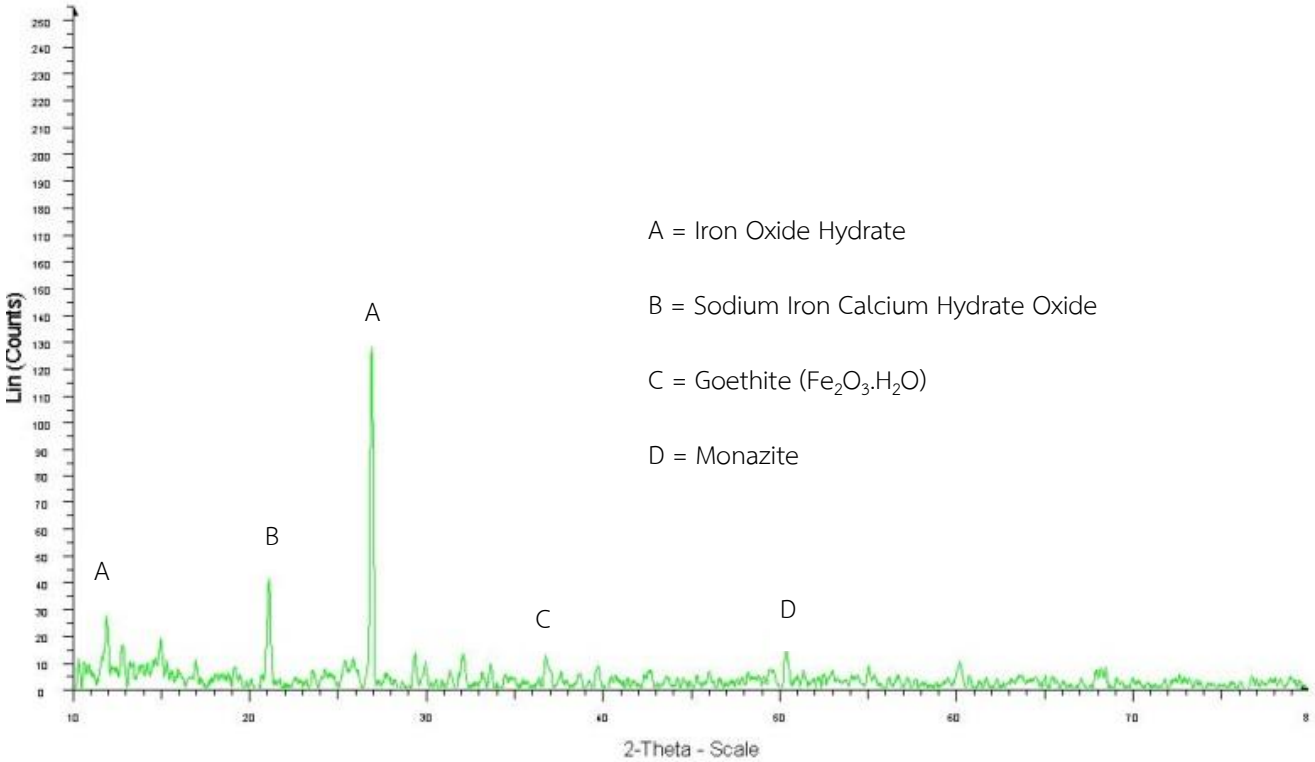
(วิเคราะห์ที่ภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และปิโตรเลียม โดยเครื่อง XRD รุ่น D8 Advance)

ปนเปื้อนอยู่ในปริมาณเล็กน้อย แสดงได้ดังตารางที่ 3-3 และเมื่อนำส่วนที่ติดแม่เหล็ก (magnetics) ไปวิเคราะห์แร่องค์ประกอบ (mineral composition) ด้วยเครื่อง X-Ray Diffraction (XRD) พบว่าแร่ที่อยู่ในส่วนติดแม่เหล็กจะมีแร่องค์ประกอบเป็น เหล็กออกไซด์ไฮเดรต (iron oxide hydrate: FeOOH), โซเดียมไอรอนแคลเซียมไฮเดรตออกไซด์ (sodium iron calcium hydrate oxide: $Na_4Fe(Ca)_6.10H_2O$), ตะกั่วออกไซด์ (lead oxide: PbO_2) และโมนาไซต์ (monazite) เป็นต้น แสดงได้ดังรูปที่ 3-3

ตารางที่ 3-3 แสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี (chemical composition) ของแร่ส่วนที่ติดแม่เหล็ก (magnetics) (วิเคราะห์ที่ภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และปิโตรเลียมโดยเครื่อง XRF รุ่น Philips PW2404)

Composition	%wt
CaO	65.28
Fe_2O_3	9.79
SO_3	2.61
Na_2O	0.02
MgO	0.03
P_2O_5	1.14
ZnO	1.32
PbO	0.06
SiO_2	19.75
CeO	น้อยมาก
ThO	น้อยมาก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University



รูปที่ 3-3 แสดงผลการวิเคราะห์ส่วนที่ติดแม่เหล็กของตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมหลังคัดแยกโดยเครื่องแยกแม่เหล็กแบบเปียก

(วิเคราะห์โดยเครื่อง X-Ray Diffraction (XRD) ที่ภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และปิโตรเลียม โดยเครื่อง XRD รุ่น D8 Advance)

3.3 การศึกษาค่าปริมาณรังสีในตัวอย่างฟอสโฟยิปซัม

จากการวิเคราะห์ค่าความแรงรังสีของตัวอย่างฟอสโฟยิปซัม โดยใช้เครื่อง Gamma-Ray Spectrometer เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และใช้พลังงาน 609 keV พบว่าตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมที่ผ่านการอบและทำให้อนุภาคของฟอสโฟยิปซัมไม่จับตัวเป็นก้อนมีปริมาณค่าความแรงรังสีของเรเดียมแสดงได้ดังตารางที่ 3-4 มีค่าการปลดปล่อยรังสีเฉลี่ย 32.717 pCi/g เมื่อเทียบกับค่าการปลดปล่อยรังสีของแคลเซียมซัลเฟตเกรดสารเคมีที่วัดได้ 4.077 pCi/g ถือว่าค่าการปลดปล่อยรังสีของฟอสโฟยิปซัมมีค่าสูง ซึ่งปริมาณรังสีดังกล่าวที่วัดได้นั้นมีค่าเกินกำหนดตามมาตรฐานของสำนักงานปกป้องสิ่งแวดล้อมแห่งสหรัฐอเมริกา (The United States of Environmental Protection Agency, USEPA) ประเทศสหรัฐอเมริกาที่กำหนดให้ผลิตภัณฑ์จากฟอสโฟยิปซัมต้องมีปริมาณของค่ารังสีไม่เกิน 10 pCi/g และทำการวัดปริมาณค่าความแรงรังสีในแต่ละช่วงขนาดอนุภาค พบว่าทุกช่วงขนาดมีปริมาณค่าความแรงรังสีเกิน 10 pCi/g เมื่อพิจารณาที่ช่วงขนาด 180 ไมครอนถึง 90 ไมครอน จะพบกว่าค่ารังสีในช่วงดังกล่าวค่อนข้างสูง สามารถวิเคราะห์ได้ว่ามีความเป็นไปได้ที่อนุภาคดังกล่าวอาจเป็นอนุภาคของโมนาไซต์ (monazite) ที่ตกผลึกแยกออกมาจากหินฟอสเฟตซึ่งสามารถตรวจพบว่าตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมมีแร่โมนาไซต์ปนเปื้อนในปริมาณต่ำ โดยการตรวจพบจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRF นอกจากนี้แล้วพบว่าอนุภาคที่เล็กกว่า 45 ไมครอนมีค่ารังสีค่อนข้างสูง ดังนั้นจึงเป็นข้อสรุปได้ว่าธาตุกัมมันตรังสีส่วนใหญ่จะปนเปื้อนในช่วงขนาดละเอียด

ตารางที่ 3-4 แสดงปริมาณรังสีของตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมโดยผ่านตะแกรงเบอร์ 80 เมช ด้วยวิธีการร่อนตะแกรงแบบเปียก (วิเคราะห์ด้วยเครื่อง gamma-ray spectrometer รุ่น IN2K)

Sample	PG 1	PG 2	PG 3	PG 4	$CaSO_4.2H_2O$ (chemical grade)
Radioactivity(pCi/g)	31.374	32.071	33.505	33.916	4.077
Average	32.717 pCi/g				

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

บทที่ 4
การศึกษาปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัม

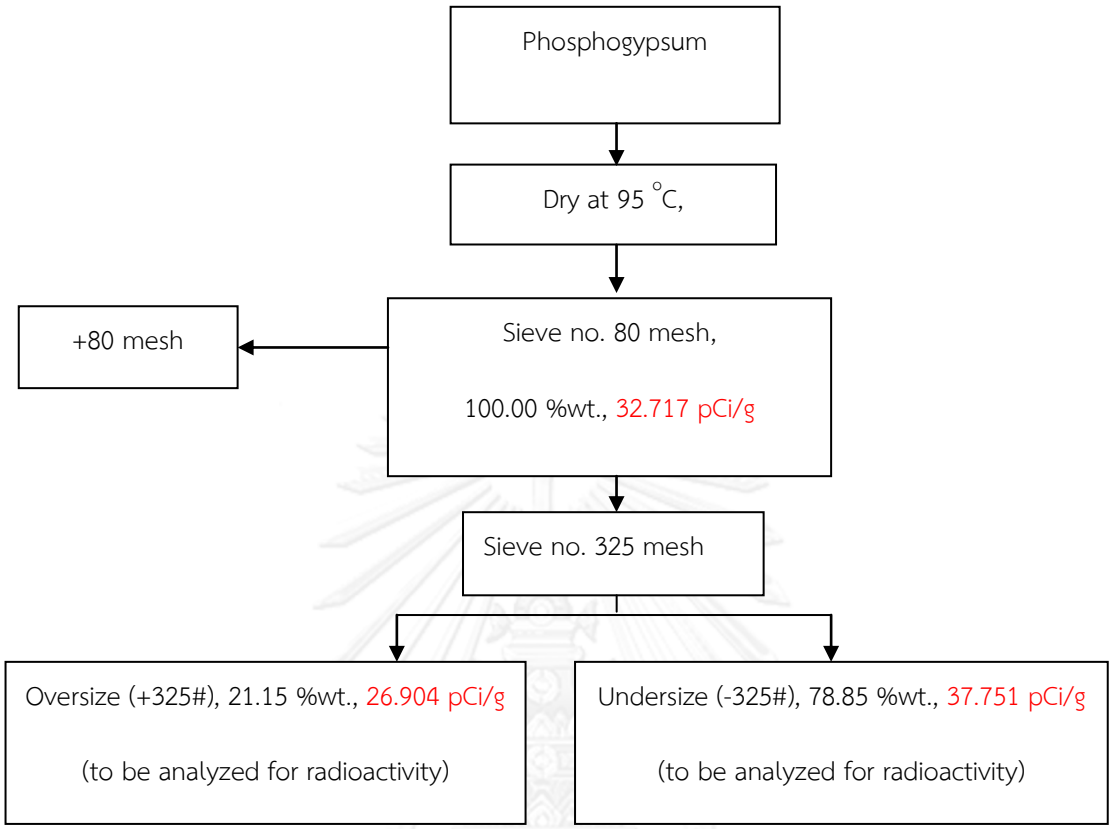
4.1 การศึกษาการปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัมด้วยวิธีทางกายภาพ

4.1.1 การศึกษาการแยกมลทินออกจากฟอสโฟยิปซัมโดยการร่อนตะแกรงแบบเปียก

จากการศึกษาการปรับปรุงฟอสฟอยิปซัมของ Manjit Singh และคณะ (Singh et al., 1996) โดยการคัดแยกมลทินโดยใช้ตะแกรงแบบเปียกและใช้ไฮโดรไซโคลน (hydrocyclone) คัดขนาดเพื่อทำให้ฟอสฟอยิปซัมบริสุทธิ์ขึ้นนั้นได้นำมาเป็นแนวทางในการศึกษาการลดมลทินที่ปนเปื้อนจากสมมติฐานที่ว่า มลทินที่ปนเปื้อนในฟอสฟอยิปซัมอาจจะมีขนาดอนุภาคที่แตกต่างกันและเกิดเป็นผลึกแยกออกจากผลึกของยิปซัมจึงได้ดำเนินการปรับปรุงคุณภาพตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมโดยการร่อนตะแกรงแบบเปียกดังนี้

นำตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมอบให้แห้งที่ 95 องศาเป็นเวลา 6 ชั่วโมงจำนวน 1 กิโลกรัม หลังจากนั้นทำการคัดขนาดโดยใช้ตะแกรงเบอร์ 80 เมช ทำการคัดขนาดแบบเปียก เพื่อคัดเอามลทินพวกหินและเศษไม้ที่ปะปนมากับตัวอย่างออก ต่อจากนั้นทำการคัดขนาดแบบเปียกโดยใช้ตะแกรงเบอร์ 325 เมช จะได้ส่วนที่ค้างตะแกรง (oversize) และส่วนที่ผ่านตะแกรง (undersize) นำทั้งสองส่วนไปอบที่ 95 องศา เป็นเวลา 6 ชั่วโมงจนแห้งสนิท แล้วจึงนำส่วนที่ค้างตะแกรง (oversize) และส่วนผ่านตะแกรง (undersize) ไปทำการวิเคราะห์แร่องค์ประกอบ (mineral composition) และวิเคราะห์ค่าความแรงของรังสี (radioactivity) โดยเครื่อง gamma-ray spectrometer ตามลำดับ

เมื่อนำส่วนที่ค้างตะแกรง (ขนาดโตกว่า 325 เมช) และส่วนที่ผ่านตะแกรง (ขนาดเล็กกว่า 325 เมช) มาทำการวิเคราะห์สังเกตด้วยตาเปล่า พบว่าอนุภาคของทั้งสองส่วนมีลักษณะละเอียดเป็นเนื้อแป้งและมีลักษณะสีขาว เมื่อทำการวิเคราะห์แร่องค์ประกอบของทั้งสองส่วนด้วยเครื่อง XRD พบว่าอนุภาคส่วนใหญ่ของทั้งสองส่วนเป็นยิปซัม (calcium sulfate hydrate) ส่วนมลทินจำพวกอื่นนั้นไม่สามารถแยกออกมาได้ เนื่องจากมีปริมาณต่ำ และเมื่อนำตัวอย่างฟอสฟอยิปซัมทั้งสองส่วนไปวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีโดยเครื่อง gamma-ray spectrometer พบว่าปริมาณการปลดปล่อยรังสีในส่วนค้างตะแกรงประมาณ 26.904 pCi/g และส่วนผ่านตะแกรงประมาณ 37.751 pCi/g ขั้นตอนในการปรับปรุงฟอสโฟยิปซัมสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 4-1 และปริมาณการปลดปล่อยรังสีสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 4-1



รูปที่ 4-1 แสดงขั้นตอนการศึกษาการปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัมด้วยตะแกรงร่อน

ตารางที่ 4-1 แสดงปริมาณการปลดปล่อยรังสีของส่วนที่ค้างตะแกรง (ขนาดโตกว่า 325 เมช) และส่วนผ่านตะแกรง (ขนาดเล็กกว่า 325 เมช) ของตัวอย่างฟอสโฟยิปซัม วิเคราะห์ด้วยเครื่อง gamma-ray spectrometer รุ่น IN2K

Sample	% Weight	Radioactivity (pCi/g)
PG Untreated	100	32.717
Oversize 325 mesh	21.15	26.904
Undersize 325 mesh	78.85	37.751

จากผลการทดลองดังกล่าวพบว่าการใช้ตะแกรงร่อนแบบเปียกในการคัดขนาดฟอสฟอยิปซัมไปวิเคราะห์หาการปลดปล่อยรังสีพบว่า ที่ขนาดอนุภาคโตกว่า 325 เมช มีค่าการปลดปล่อยรังสีต่ำกว่าขนาดอนุภาคที่เล็กกว่า 325 เมช ดังนั้นแล้วจากการทดลองทำให้ทราบว่าธาตุกัมมันตรังสีส่วน

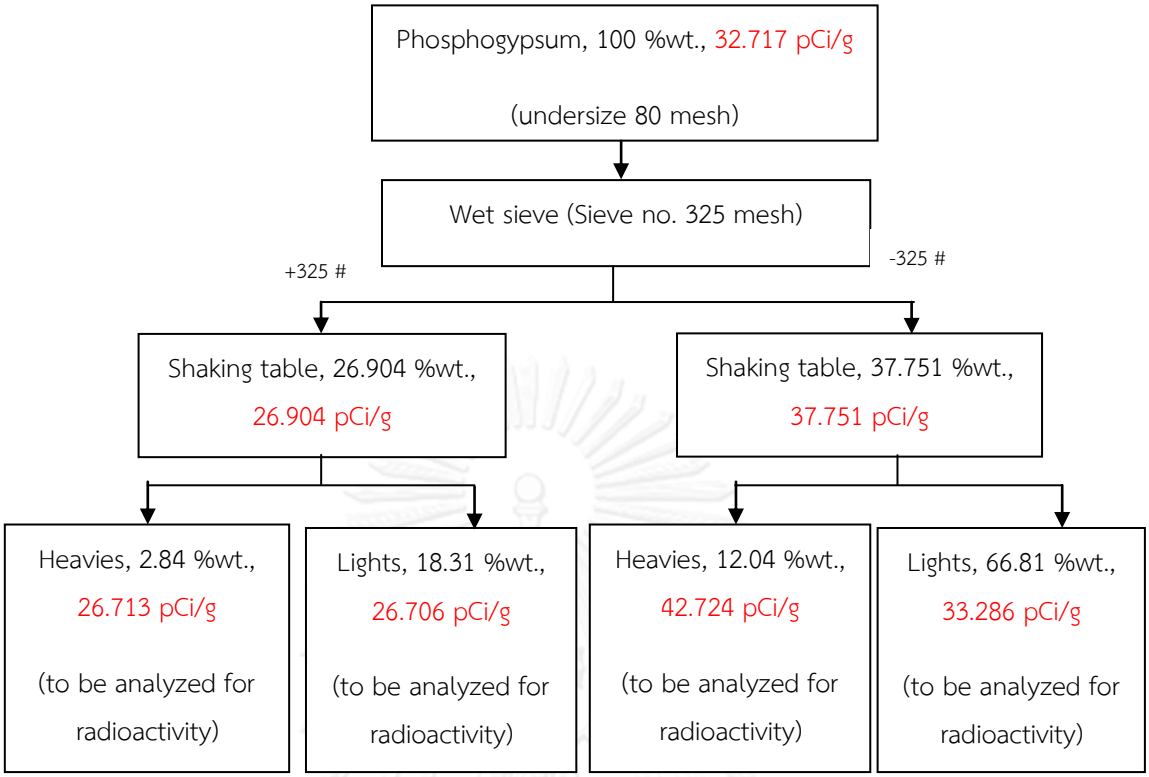
ใหญ่จะปนเปื้อนในส่วนที่มีขนาดละเอียด แต่อย่างไรก็ตาม ค่าการปลดปล่อยรังสีของทั้งสองขนาดยังมีค่าที่สูงกว่า 10 pCi/g ซึ่งกำหนดโดย USEPA อยู่มาก ดังนั้นการคัดขนาดฟอสโฟยิปซัมจึงทำให้ยังไม่สามารถนำฟอสโฟยิปซัมไปใช้ประโยชน์ต่อได้

4.1.2 การศึกษาการแยกมลทินออกจากตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมโดยโต๊ะสั่น (shaking table)

จากการศึกษาคุณลักษณะของตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมโดยการวิเคราะห์หาองค์ประกอบเคมีและแร่องค์ประกอบนั้นพบว่าฟอสโฟยิปซัมมีมลทินแร่โมนาไซต์ปนเปื้อนในปริมาณเล็กน้อย โดยคุณสมบัติของแร่โมนาไซต์มีธาตุกัมมันตรังสีเป็นองค์ประกอบ จากข้อมูลดังกล่าวทำให้ตั้งข้อสมมติฐานว่าปริมาณค่ารังสีที่สูงนั้นอาจเกิดจากสาเหตุการปนเปื้อนแร่โมนาไซต์ที่เป็นองค์ประกอบของหินฟอสเฟตลงใน ฟอสโฟยิปซัมได้ เมื่อพิจารณาถึงคุณสมบัติความถ่วงจำเพาะของแร่โมนาไซต์จะมีความถ่วงจำเพาะประมาณ 4.6-5.4 ในขณะที่ยิปซัมมีความถ่วงจำเพาะประมาณ 2.7 จากคุณสมบัติดังกล่าวนั้น การใช้วิธีการแยกด้วยความแตกต่างด้านความถ่วงจำเพาะของเม็ดแร่อาจจะสามารถนำมาใช้ในการคัดแยกมลทินแร่โมนาไซต์ออกจากฟอสโฟยิปซัมได้ จึงได้นำเครื่องมือแยกแร่โต๊ะสั่นมาใช้คัดแยกมลทินดังกล่าวออก

ในการทดลองเริ่มจากการเตรียมตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมโดยการคัดขนาดด้วยตะแกรงเบอร์ 80 เมช เพื่อคัดเอาหินและเศษไม้ที่ปะปนมากับตัวอย่างออก นำส่วนที่ผ่านตะแกรง (undersize) มาคัดขนาดโดยผ่านตะแกรงร่อนแบบเปียกเบอร์ 325 เมช นำส่วนที่ค้างตะแกรง (oversize) และส่วนที่ผ่านตะแกรง (undersize) มาแยกแร่หนัก (heavies) ซึ่งคือโมนาไซต์ ออกจากแร่เบา (lights) คือฟอสโฟยิปซัม โดยใช้โต๊ะสั่นที่ความเอียง 5 องศา แล้วนำส่วนหนัก (heavies) และส่วนเบา (lights) ไปวิเคราะห์แร่องค์ประกอบและค่าความแรงของรังสีเครื่อง gamma-ray spectrometer ตามลำดับ

จากการทดลองคัดขนาดอนุภาคฟอสโฟยิปซัมที่ 325 เมชก่อนนำทั้งส่วนขนาดอนุภาคใหญ่กว่า 325 เมช (ค่า radioactivity = 26.904 pCi/g) และส่วนขนาดอนุภาคเล็กกว่า 325 เมช (ค่า radioactivity เท่ากับ 37.751 pCi/g) ไปทำการคัดแยกโดยอาศัยความถ่วงจำเพาะที่ต่างกันขององค์ประกอบในฟอสโฟยิปซัม พบว่าปริมาณรังสีของส่วนขนาดอนุภาคโตกว่า 325 เมช มีค่าใกล้เคียงกัน (ค่า radioactivity ของส่วนแร่หนักเท่ากับ 26.713 pCi/g และค่า radioactivity ของส่วนแร่เบาเท่ากับ 26.706 pCi/g) และปริมาณรังสีของส่วนขนาดอนุภาคละเอียดกว่า 325 เมช ในส่วนแร่เบามีค่ารังสีต่ำกว่าส่วนแร่หนัก (ค่า radioactivity ของส่วนแร่หนักเท่ากับ 42.724 pCi/g และค่า radioactivity ของส่วนแร่เบาเท่ากับ 33.286 pCi/g) แต่อย่างไรก็ตาม ค่าปริมาณรังสียังคงสูงกว่ามาตรฐานของ USEPA ที่กำหนดไว้ 10 pCi/g โดยขั้นตอนในการปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัมโดยโต๊ะสั่น แสดงได้ดังรูปที่ 4-2 และผลการทดลองสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 4-2 จะเห็นว่าปริมาณรังสีในช่วงขนาดอนุภาคต่ำกว่า 325 เมชจะมีแนวโน้มสูงกว่าขนาดอนุภาคใหญ่กว่า 325 เมช



รูปที่ 4-2 แสดงการศึกษาการปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัมโดยโต๊ะสั่น

ตารางที่ 4-2 แสดงปริมาณค่ารังสีของส่วนอนุภาค+ 325 เมชและ -325 เมช โดยคัดแยกด้วยโต๊ะสั่น (shaking table) ที่ความเอียง 5 องศา วิเคราะห์ด้วยเครื่อง gamma-ray spectrometer รุ่น IN2K

Size particle	Shaking table (slope 5°)	Weight (%)	Radioactivity (pCi/g)
Oversize 325 mesh (26.904 pCi/g)	Heavies	2.84	26.713
	Lights	18.31	26.706
Undersize 325 mesh (37.751 pCi/g)	Heavies	12.04	42.724
	Lights	66.81	33.286

เมื่อแยกด้วยโต๊ะสั่นทั้งส่วนของแร่หนักและแร่เบาจากทั้งสองส่วน (+325 เมชและ -325 เมช) มีปริมาณรังสีที่ใกล้เคียงกัน ดังนั้นแล้วเครื่องมือแยกแร่โดยอาศัยความถ่วงจำเพาะอย่างโต๊ะสั่นนั้น ไม่สามารถแยกธาตุกัมมันตรังสีออกได้ เนื่องจากสัดส่วนของธาตุกัมมันตรังสีต่ออนุภาคยิปซัมมีปริมาณที่ต่ำและนอกจากนี้ผลึกที่เกิดขึ้นของธาตุกัมมันตรังสีอาจเกิดร่วมเป็นสารประกอบในผลึกของแคลเซียมซัลเฟตทำให้สามารถคัดแยกออกมายากก็เป็นได้

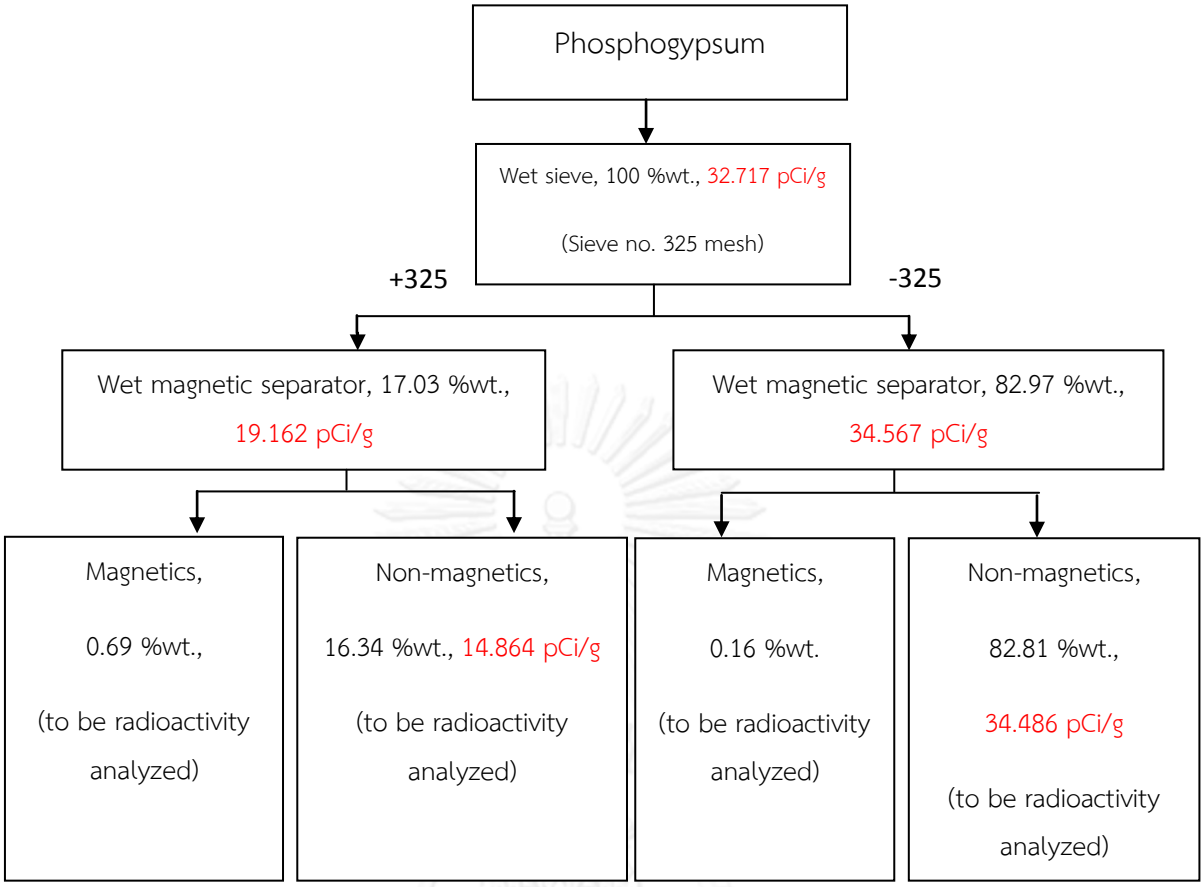
4.1.3 การศึกษาการแยกมลทินออกจากตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมโดยเครื่องแยกแม่เหล็กแบบเปียก (wet magnetic separator)

จากคุณสมบัติของแร่โมนาไซต์ที่อาจเป็นสาเหตุหลักสำคัญของการปลดปล่อยรังสีนั้น แร่โมนาไซต์มีคุณสมบัติติดแม่เหล็กอย่างอ่อนและมีปริมาณต่ำ จึงนำเครื่องแยกแม่เหล็กแบบเปียกมาใช้ในการทดลองแยกมลทินดังกล่าวออก โดยทำการคัดขนาดตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมโดยผ่านการร่อนตะแกรงแบบเปียกเบอร์ 80 เมช เพื่อคัดเอาหินและเศษไม้ที่ติดมากับตัวอย่างออก แล้วคัดขนาดโดยใช้ตะแกรงเบอร์ 325 เมช คัดขนาดแบบเปียก จะได้ส่วนที่ค้างตะแกรง (oversize) และส่วนที่ผ่านตะแกรง (undersize) นำทั้งสองส่วนผ่านเข้าเครื่องแยกแม่เหล็กแบบเปียกด้วยกระแสไฟ 14 แอมแปร์ แล้วนำแร่ส่วนที่ติดแม่เหล็ก (magnetics) และแร่ส่วนที่ไม่ติดแม่เหล็ก (non-magnetics) ไปวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี แร่องค์ประกอบและค่าความแรงของรังสี โดยนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง gamma-ray spectrometer ตามลำดับ ขั้นตอนในการปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัมโดยเครื่องแยกแม่เหล็กแบบเปียก แสดงได้ดังรูปที่ 4-3

จากการทดลองการปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัมโดยการใช้ตะแกรงร่อนแบบเปียกขนาด 325 เมชทำการคัดแยกขนาดอนุภาคแล้วเมื่อทดลองนำทั้งส่วนอนุภาคที่ใหญ่กว่า 325 เมชและขนาดอนุภาคเล็กกว่า 325 เมช มาคัดแยกมลทินออกโดยอาศัยคุณสมบัติการติดแม่เหล็กอย่างอ่อน ผลการทดลองดังกล่าวสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 4-3 จะเห็นว่าส่วนอนุภาคขนาดใหญ่กว่า 325 เมช มีปริมาณรังสีที่ต่ำกว่าอนุภาคละเอียดและอนุภาคที่อยู่ในส่วนติดแม่เหล็ก (magnetics) นั้นไม่สามารถวัดค่าการปลดปล่อยรังสีออกมาได้ เนื่องจากมีปริมาณต่ำ อย่างไรก็ตามธาตุกัมมันตรังสียังคงปนเปื้อนอยู่ในอนุภาคส่วนใหญ่ในอนุภาคที่ไม่ติดแม่เหล็กประมาณ 82 % จะยังคงมีปริมาณรังสีที่สูง ดังนั้นการแยกด้วยแม่เหล็กจึงไม่สามารถลดปริมาณการปลดปล่อยรังสีได้

4.1.4 สรุปผลการทดลองการปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัมด้วยวิธีทางฟิสิกส์

จากการทดลองการปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัมด้วยการคัดขนาดด้วยตะแกรงแบบเปียก การแยกมลทินด้วยเครื่องแยกแร่โต๊ะสั่นและการแยกมลทินด้วยเครื่องแยกแม่เหล็กแบบเปียก ซึ่งเป็นกระบวนการทางฟิสิกส์นั้น สามารถลดการปลดปล่อยรังสีได้ แต่ปริมาณค่ารังสียังคงสูงกว่ามาตรฐานของ USEPA ดังนั้นจึงนำวิธีทางเคมีเข้ามาศึกษาลดปริมาณการปลดปล่อยรังสีของฟอสโฟยิปซัม



รูปที่ 4-3 แสดงการศึกษาการปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัม โดยใช้เครื่องแยกแม่เหล็กแบบเปียก

ตารางที่ 4-3 แสดงปริมาณรังสีของขนาดอนุภาคฟอสโฟยิปซัมทั้ง +325 เมชและ -325 เมช โดยการคัดแยกด้วยเครื่องแยกแม่เหล็กแบบเปียก วิเคราะห์ด้วยเครื่อง gamma-ray spectrometer รุ่น IN2K

Size particle	Wet magnetic (slope 5°)	Weight (%)	Radioactivity (pCi/g)
Oversize 325 mesh (19.162 pCi/g)	Magnetics	0.69	N/A
	Non-magnetics	16.34	14.864
Undersize 325 mesh (34.567 pCi/g)	Magnetics	0.16	N/A
	Non-magnetics	82.81	34.486

4.2 การศึกษาการปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัมด้วยกระบวนการทางเคมี

4.2.1 การทดลองตกตะกอนธาตุกัมมันตรังสีร่วมกับแบเรียม

จากการทดลองลดปริมาณค่ารังสีในฟอสโฟยิปซัมของ Paul H. Lange ที่ได้มีการลดปริมาณค่ารังสีโดยตกตะกอนเรเดียมที่อาจเป็นสาเหตุสำคัญของการปลดปล่อยรังสี โดยการนำฟอสโฟยิปซัมทำปฏิกิริยากับแบเรียมซัลเฟตและกรดซัลฟิวริกที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส แล้วใช้ตะแกรงร่อน

เบอร์ 200 เมช คัดขนาด จากการทดลองของ Paul H. Lange นั้นพบว่าค่าปริมาณรังสีของฟอสโฟยิปซัมที่ค้างตะแกรงเบอร์ 200 เมช นั้นมีค่าลดลงอยู่ที่ 1.42 pCi/g (Lange, 1979) ดังนั้นจึงนำวิธีดังกล่าวมาศึกษาปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัม โดยศึกษาแนวโน้มของการลดลงโดยใช้กระบวนการทำปฏิกิริยาระหว่างแบเรียมคลอไรด์และกรดซัลฟิวริกที่สภาวะต่างๆดังนี้

<u>สารเคมีที่ใช้ในการศึกษา</u>

1. กรดซัลฟิวริก (sulfuric acid) ความเข้มข้น 28%
2. แบเรียมคลอไรด์ (barium chloride)
3. กรดฟอสฟอริก

<u>การเตรียมตัวอย่างฟอสโฟยิปซัม</u>

เตรียมตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมโดยนำตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมอบให้แห้งที่ 100 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นทำการคัดแยกมลทินพวกเศษหินและกิ่งไม้ออกโดยผ่านตะแกรงเบอร์ 80 เมช และทำการชักตัวอย่างไปวิเคราะห์ปริมาณความเข้มข้นของสารกัมมันตรังสีด้วยเครื่อง gamma-ray spectrometer นำส่วนที่ผ่านตะแกรง (-80 เมช) ไปใช้ในการทดลองต่อไป

<u>การทดลองตกผลึกธาตุกัมมันตภาพรังสีร่วมกับแบเรียม</u>

การทดลองตกตะกอนธาตุกัมมันตรังสีโดยทดลองตกตะกอนกับแบเรียมคลอไรด์ (barium chloride) ดังสมการ $BaCl_2+H_2SO_4 \rightarrow (Ba,Ra)SO_4+2HCl$ ที่สภาวะต่างๆเพื่อหาแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของค่าความแรงรังสีในตัวอย่างฟอสโฟยิปซัม ได้แก่

1. ฟอสโฟยิปซัมจำนวน 20 กรัม ทำปฏิกิริยากับแบเรียมคลอไรด์ 0.5 กรัม และกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 28% ปริมาณ 5 มิลลิลิตร โดยเติมกรดฟอสโฟริกเพิ่มเติมที่อุณหภูมิห้อง
2. ฟอสโฟยิปซัมจำนวน 20 กรัมทำปฏิกิริยากับแบเรียมคลอไรด์ 2.5 กรัมและกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 28% ปริมาณ 25 มิลลิลิตรที่อุณหภูมิห้อง
3. ฟอสโฟยิปซัมจำนวน 20 กรัมทำปฏิกิริยากับแบเรียมคลอไรด์ 0.5 กรัมและกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 28% ปริมาณ 5 มิลลิลิตรโดยเพิ่มอุณหภูมิเป็น 60 องศาเซลเซียส
4. ฟอสโฟยิปซัมจำนวน 20 กรัมทำปฏิกิริยากับแบเรียมคลอไรด์ 0.5 กรัมและกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 28% ปริมาณ 5 มิลลิลิตรที่อุณหภูมิห้อง
5. ฟอสโฟยิปซัมจำนวน 20 กรัมล้างด้วยน้ำกลั่นที่อุณหภูมิห้อง

จากการทดลองดังกล่าวพบว่าฟอสโฟยิปซัมเมื่อทำปฏิกิริยากับแบเรียมคลอไรด์ ($BaCl_2$) กรดซัลฟิวริกและกรดฟอสฟอริกนั้น เมื่อนำไปตรวจวัดปริมาณรังสีพบว่ามีแนวโน้มที่ลดลง แต่เมื่อเปลี่ยนเป็นสภาวะต่างๆพบว่าฟอสโฟยิปซัมมีปริมาณรังสีที่เพิ่มขึ้นอันเนื่องมาจากการสูญเสียอนุภาคแคลเซียมซัลเฟตโดยที่ปริมาณของธาตุกัมมันตรังสียังคงเท่าเดิมจึงทำให้ปริมาณรังสีที่วัดได้มีปริมาณเพิ่มขึ้น โดยผลการทดลองดังกล่าวสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 4-4

ตารางที่ 4-4 แสดงค่าปริมาณรังสีในการชะละลายธาตุกัมมันตรังสีด้วยสารละลายต่างๆ (วิเคราะห์ด้วยเครื่อง gamma-ray spectrometer รุ่น IN2K)

Sample	Chemical reagent	Temperature (°C)	Radioactivity (pCi/g)
PG1	Washed by distrilled water	25	36.678
PG2	-BaCl2 0.5 g -H2SO4 28% 5 ml.	25	29.027
PG3	-BaCl2 0.5 g -H2SO4 28% 25 ml.	25	28.309
PG4	-BaCl2 0.5 g -H2SO4 28% 5 ml. -H3PO4	25	20.340
PG5	-BaCl2 0.5 g -H2SO4 28% 5 ml.	60	33.018

***หมายเหตุ* ปริมาณรังสีเฉลี่ย (radioactivity) ของตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมมีค่า 32.717 pCi/g

4.2.2 การทดลองล้าง (washing) ฟอสโฟยิปซัมด้วยสารละลายด่าง

จากการศึกษาการลดปริมาณรังสีในฟอสฟอยิปซัมโดย E. M. El Afifi พบว่า กรดไนตริกที่ความเข้มข้น 2.5 M สามารถชะละลายเรเดียม-226 ได้ถึง 40% และแคมเซียมไนเตรต (calcium nitrate: $Ca(NO_3)_2$) ความเข้มข้น 2 M สามารถชะละลายเรเดียม-226 ได้ถึง 48% และพบว่าเมื่อทำการล้าง (washing) ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide: NaOH) ที่ความเข้มข้น 0.05 M หลังจากนั้นบำบัดกับโซเดียมคาร์บอเนต (sodium carbonate: Na_2CO_3) ความเข้มข้น 20% ที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังจากนั้นชะละลาย (leaching) กับกรดไนตริก (nitric acid: HNO_3) ที่ความเข้มข้น 2.5 M เป็นเวลา 1 ชั่วโมงพบว่าสามารถลดปริมาณของเรเดียม-226 ได้ถึง 87% (Afifi, 2009) จากงานวิจัยดังกล่าวนี้ได้นำมาใช้ในการศึกษาการลดปริมาณรังสีในฟอสฟอยิปซัมที่สภาวะต่างๆ โดยประกอบด้วยสารเคมีที่นำมาใช้ในการทดลองและสภาวะที่ใช้ทดลอง ดังนี้

<u>สารเคมี</u>

1. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)
2. โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3)
3. แบเรียมคลอไรด์ ($BaCl_2$)

การเตรียมตัวอย่างฟอสโฟยิปซัม

เตรียมตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมโดยนำตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมอบให้แห้งที่ 100 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นทำการคัดแยกมลทินพวกเศษหินและกิ่งไม้ออกโดยผ่านตะแกรงเบอร์ 80 เมช และทำการชักตัวอย่างไปวิเคราะห์ปริมาณความเข้มข้นของสารกัมมันตรังสีด้วยเครื่อง gamma-ray spectrometer นำส่วนที่ผ่านตะแกรง (-80 เมช) ไปใช้ในการทดลองต่อไป

การทดลองล้างฟอสโฟยิปซัมด้วยสารละลายด่าง

ฟอสโฟยิปซัมที่ได้จากการเตรียมตัวอย่างมาทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมคาร์บอเนตเพื่อหาแนวโน้มการลดลงของปริมาณรังสีเมื่อทำปฏิกิริยากับด่าง โดยได้ทดลองที่สภาวะต่างๆ ได้แก่

1. ฟอสโฟยิปซัม 20 กรัม ทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.05 M เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
2. ฟอสโฟยิปซัม 20 กรัม ทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.05 M เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
3. ฟอสโฟยิปซัม 20 กรัม ทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 M เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
4. ฟอสโฟยิปซัม 20 กรัม ทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 M เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
5. ฟอสโฟยิปซัม 20 กรัม ทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.05 M เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นล้างด้วยโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 20% เป็นเวลา 4 ชั่วโมงและชะละลายกับกรดไนตริกความเข้มข้น 2.5 M เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
6. ฟอสโฟยิปซัม 20 กรัม ทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.05 M และแบเรียมคลอไรด์ 0.05 M 30 นาที
7. ฟอสโฟยิปซัม 20 กรัม ทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.05 M และแบเรียมคลอไรด์ 0.05 M 30 นาทีและล้างกับโซเดียมคาร์บอกเนตความเข้มข้น 10% เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง
8. ฟอสโฟยิปซัม 20 กรัม ทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.05 M และแบเรียมคลอไรด์ 0.05 M 30 นาทีหลังจากนั้นล้างกับโซเดียมคาร์บอกเนตความเข้มข้น 10% เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมงและชะละลายด้วยกรดไนตริกความเข้มข้น 2.5 M เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จำนวน 1 ครั้ง
9. ฟอสโฟยิปซัม 20 กรัม ทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.05 M และแบเรียมคลอไรด์ 0.05 M 30 นาทีหลังจากนั้นล้างกับโซเดียมคาร์บอกเนตความเข้มข้น 10% เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมงและชะละลายด้วยกรดไนตริกความเข้มข้น 2.5 M เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จำนวน 2 ครั้ง

จากการทดลองดังกล่าวเมื่อฟอสโฟยิปซัมทำปฏิกิริยากับสารละลายด่างพบว่าปริมาณรังสีที่เหลืออยู่หลังทำปฏิกิริยาไม่ลดลง จากผลการทดลองดังกล่าวสามารถวิเคราะห์ได้ว่า สารละลายเหล่านั้นอาจจะละลายเอาแคลเซียมซัลเฟต ออกไปอยู่ในรูปสารละลายแทนที่จะละลายเอาธาตุ

กัมมันตรังสีออกไป ดังนั้นเมื่อจำนวนของแคลเซียมซัลเฟต ลดลงแต่ธาตุกัมมันตรังสียังคงอยู่จึงทำให้ปริมาณรังสีที่วัดได้มีค่าสูงขึ้น นอกจากนี้แล้วธาตุกัมมันตรังสีที่ปนเปื้อนอยู่อาจจะไม่ได้มีเพียงแร่โมนาไซต์ที่ทำให้ปริมาณรังสีสูง ธาตุกัมมันตรังสี เช่น ยูเรเนียม อาจเกิดแทรกอยู่ในผลึกของแคลเซียมซัลเฟต จึงทำให้สารละลายไม่ชะละลายธาตุกัมมันตรังสี ดังนั้นแล้วแนวโน้มการทำปฏิกิริยาระหว่างตัวอย่างฟอสฟอยิปซัมและสารละลายด่างจึงไม่ประสบความสำเร็จ ในขั้นตอนต่อไปได้ทำการทดลองการทำปฏิกิริยาโดยสารละลายกรด เพื่อหาแนวโน้มการลดลงของปริมาณค่ารังสีในหัวข้อต่อไป และผลการทดลองการหาแนวโน้มลดลงของปริมาณค่ารังสีโดยการชะละลายด้วยสารละลายด่างสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 4-5

ตารางที่ 4-5 แสดงปริมาณรังสีของฟอสโฟยิปซัมหลังทำปฏิกิริยาที่สภาวะต่างๆ (วิเคราะห์ด้วยเครื่อง gamma-ray spectrometer รุ่น IN2K)

Sample	Chemical reagent	Temperature (°C)	Radioactive (pCi/g)
PG6	NaOH 0.05 M, 1hr.	25	40.034
PG7	NaOH 0.05 M, 2hr.	25	31.592
PG8	NaOH 0.1 M, 1 hr.	25	35.960
PG9	NaOH 0.1 M, 2hr.	25	32.664
PG10	-NaOH 0.05 M, 1hr. -Na_2CO_3 20%, 4hr. -HNO_3 2.5 M, 1hr.	25	37.094
PG11	NaOH 0.05M+$BaCl_2$0.05M ,30min	25	35.652
PG12	-NaOH 0.05M+$BaCl_2$0.05M, 30min -Na_2CO_3 10%, 1.5hr.	25	39.498
PG13	-NaOH 0.05M+$BaCl_2$0.05M ,30 min -Na_2CO_3 10%, 1.5hr. -HNO_3 2.5 M, 1hr., 1time	25	46.319
PG14	-NaOH 0.05M+$BaCl_2$0.05M ,30 min -Na_2CO_3 10%, 1.5hr. -HNO_3 2.5 M, 1hr., 2time	25	40.195

**<u>*หมายเหตุ*</u> ปริมาณรังสีเฉลี่ย (radioactivity) ของตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมมีค่า 32.717 pCi/g

4.2.3 การทดลองชะละลายธาตุกัมมันตรังสีด้วยสารละลายกรด

จากการศึกษาการลดปริมาณค่ารังสีในฟอสโฟยิปซัมของ S.A. El-Reefy, M.F. AttaAllah, M.A. Hilal และE.M. EL Afifi นั้นได้ทำการศึกษาการลดปริมาณเรเดียม-226 ที่อยู่ในฟอสโฟยิปซัม โดยพบว่าเรเดียม-226 และตะกั่ว-210 จะอยู่ในช่วงขนาดอนุภาคเล็กกว่า 0.025 มิลลิเมตรและจะมีปริมาณของ Ra-226 และ Pb-210 ลดลงตามขนาดอนุภาคที่เพิ่มขึ้น เขาได้ทดลองล้างฟอสโฟยิปซัมด้วยน้ำกลั่น กรดไฮโดรคลอริก (HCl), กรดไนตริก (HNO_3) และสารละลายเกลือ พบว่าเมื่อทดลองใช้น้ำกลั่นล้างฟอสโฟยิปซัม ปริมาณของ Ra-226 จะลดลงไม่เกิน 20% และเมื่อใช้กรดไฮโดรลิกและกรดไนตริกล้างฟอสโฟยิปซัม พบว่ากรดไนตริกที่ความเข้มข้น 2.5 M ในอัตราส่วนฟอสโฟยิปซัม 1 กิโลกรัมต่อปริมาตรกรด 2 ลิตรโดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาทีที่อุณหภูมิ 25 $^{\circ}C$ สามารถลดปริมาณเรเดียม-226 ได้มากที่สุดถึง 40% และเมื่อนำฟอสโฟยิปซัมไปทดลองต่อในขั้นตอนต่อไปโดยเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ที่ความเข้มข้น 0.05 M หลังจากนั้นล้างด้วยสารละลายเกลือแคลเซียมไนตริก ($Ca(NO_3)_2$) ความเข้มข้น 1.5 M จะช่วยให้สามารถลด เรเดียม-226 ได้ถึง 89% (Afifi et al., 2010)

จากงานวิจัยดังกล่าวที่สามารถลดปริมาณค่ารังสีได้ถึง 89% นั้น จึงได้ศึกษาแนวโน้มการลดลงของปริมาณค่ารังสีที่สภาวะต่างๆ โดยการทำปฏิกิริยากับสารละลายกรดที่หาได้โดยทั่วไป เนื่องจากความคิดที่ว่าในการที่จะทำให้ค่ารังสีในฟอสโฟยิปซัมลดลงนั้นจำเป็นต้องคำนึงถึงค่าใช้จ่ายในกระบวนการด้วย จึงได้ทดลองโดยการกวนสารละลายกับตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมที่ความเร็ว 2,000 rpm. คงที่ที่อุณหภูมิห้องและเลือกสารเคมีที่ใช้ในการหาแนวโน้มการลดลงของปริมาณค่ารังสี รวมถึงสภาวะต่างๆ ดังนี้

<u>สารเคมี</u>

1. กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4)
2. กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4)
3. กรดไนตริก (HNO_3)
4. กรดไฮโดรคลอริก (HCl)

<u>การเตรียมตัวอย่างฟอสโฟยิปซัม</u>

เตรียมตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมโดยนำตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมอบให้แห้งที่ 100 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นทำการคัดแยกมลทินพวกเศษหินและกิ่งไม้ออกโดยผ่านตะแกรงเบอร์ 80 เมช และทำการชักตัวอย่างไปวิเคราะห์ปริมาณความเข้มข้นของสารกัมมันตรังสีด้วยเครื่อง gamma-ray spectrometer นำส่วนที่ผ่านตะแกรง (-80 เมช) ไปใช้ในการทดลองต่อไป

การทดลองล้างฟอสโฟยิปซัมด้วยสารละลายกรด

ฟอสโฟยิปซัมที่ได้จากการเตรียมตัวอย่างทำปฏิกิริยากับสารละลายกรดที่สภาวะต่างๆเพื่อศึกษาแนวโน้มการลดลงของปริมาณรังสีที่เกิดขึ้น โดยได้ทดลองที่สภาวะต่างๆดังนี้

1. ฟอสโฟยิปซัม 20 กรัม ทำปฏิกิริยากับกรดไนตริกความเข้มข้น 2.5 M เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
2. ฟอสโฟยิปซัม 20 กรัม ทำปฏิกิริยากับกรดฟอสฟอริกความเข้มข้น 5% เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
3. ฟอสโฟยิปซัม 20 กรัม ทำปฏิกิริยากับกรดฟอสฟอริกความเข้มข้น 10% เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
4. ฟอสโฟยิปซัม 20 กรัม ทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 5% เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
5. ฟอสโฟยิปซัม 20 กรัม ทำปฏิกิริยากับกรดไนตริกความเข้มข้น 2 M และกรดฟอสฟอริกความเข้มข้น 0.5 M เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
6. ฟอสโฟยิปซัม 20 กรัม เผาที่อุณหภูมิ 600 $^{\circ}$C ทำปฏิกิริยากับกรดฟอสฟอริกความเข้มข้น 5% เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
7. ฟอสโฟยิปซัม 20 กรัม เผาที่อุณหภูมิ 600 $^{\circ}$C ทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 5% เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จำนวน 1 ครั้ง
8. ฟอสโฟยิปซัม 20 กรัม เผาที่อุณหภูมิ 600 $^{\circ}$C ทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 5% เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จำนวน 2 ครั้ง
9. ฟอสโฟยิปซัม 20 กรัม เผาที่อุณหภูมิ 600 $^{\circ}$C ทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 5% และกรดไฮดรอคลอริกความเข้มข้น 5%เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
10. ฟอสโฟยิปซัม 20 กรัม เผาที่อุณหภูมิ 600 $^{\circ}$C ทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 5% และโซเดียมไอดรอกไซด์ความเข้มข้น 5%เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
11. ฟอสโฟยิปซัม 20 กรัม เผาที่อุณหภูมิ 600 $^{\circ}$C ทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 5% และแอมโมเนียมความเข้มข้น 10%เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
12. ฟอสโฟยิปซัม 20 กรัม ทำปฏิกิริยากับกรดฟอสฟอริกความเข้มข้น 20% หลังจากนั้นเติมผงเหล็ก (iron metal) 0.1กรัมและแอมโมเนียมฟลูออไรด์ 3 กรัม

จากการทดลองดังกล่าวพบว่าเมื่อฟอสโฟยิปซัมทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริกมีแนวโน้มที่ปริมาณรังสีจะลดลงหลังทำปฏิกิริยา เมื่อทำปฏิกิริยากับกรดฟอสฟอริก ปริมาณรังสีจะมีแนวโน้มลดลงเพียงเล็กน้อยและเมื่อทำปฏิกิริยากับกรดฟอสฟอริก ผงเหล็กและแอมโมเนียมฟลูออไรด์ฟอสโฟยิปซัมที่ได้หลังทำปฏิกิริยามีปริมาณค่ารังสีมีแนวโน้มลดลง ในขณะที่ฟอสดฟยิปซัมเมื่อทำปฏิกิริยากับกรดไนตริกและกรดไฮดรอคลอริก ไม่พบแนวโน้มที่ปริมาณรังสีลดลง โดยผลการทดลองสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 4-6

ตารางที่ 4-6 แสดงปริมาณรังสีหลังทำปฏิกิริยากับสารละลายกรด วิเคราะห์ด้วยเครื่อง gamma-ray spectrometer รุ่น IN2K

Sample	Chemical reagent	Temperature (°C)	Radioactive (pCi/g)
PG15	HNO_3 2.5 M, 1hr.	25	52.361
PG16	H_3PO_4 5%, 1hr.	25	30.198
PG17	H_3PO_4 10%, 1hr.	25	34.318
PG18	H_2SO_4 5%, 1hr.	25	29.284
PG19	HNO_3 2M+H_3PO_4 0.5M, 1hr.	25	50.167
PG20 (calcine)	H_3PO_4 5%, 1hr.	25	30.323
PG21 (calcine)	H_2SO_4 5%, 1hr., 1time	25	25.453
PG22 (calcine)	H_2SO_4 5%, 1hr., 2time	25	41.008
PG23 (calcine)	H_2SO_4 5%+HCl 5%, 1hr.	25	37.374
PG24 (calcine)	H_2SO_4 5%+NaOH 5%, 1hr.	25	26.978
PG25 (calcine)	H_2SO_4 5%+NH3 5%, 1hr.	25	34.715
PG26	H_3PO_4 20%, iron metal 0.1 g, NH_4F 3 g	25	28.088

**<u>*หมายเหตุ*</u> ปริมาณรังสีเฉลี่ย (radioactivity) ของตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมมีค่า 32.717 pCi/g

4.2.4 การทดลองตกตะกอนร่วมกับแบเรียมและชะละลาย (leaching) สารประกอบธาตุกัมมันตรังสีออกจากฟอสโฟยิปซัม

จากการศึกษาของ Cornelis A.M. Weterings และ Johannes A. Janssen ที่ได้ทำการศึกษาการลดปริมาณยูเรเนียมในกรดฟอสฟอริกที่ได้จากกระบวนการผลิตกรดฟอสฟอริกโดยทำปฏิกิริยากับผงเหล็ก (iron powder) อะซิโตน (acetone) และแอมโมเนียมฟลูออไรด์ (ammonium fluoride) ยูเรเนียมที่ปนเปื้อนในกรดฟอสฟอริกจะเปลี่ยนรูปจากยูเรเนียมประจุ 6+ (U^{6+}) ไปเป็นยูเรเนียม 4+ (U^{4+}) และยูเรเนียมที่ปนเปื้อนจะตกตะกอนในรูปของของแข็งที่สภาวะกรดฟอสฟอริก 100 กรัม ผงเหล็ก 100 มิลลิกรัม อะซิโตน 52 กรัม และแอมโมเนียม ฟลูออไรด์ 3.12 กรัม เกิดตะกอนของแข็ง 5.2 กรัม ประกอบไปด้วยยูเรเนียม 3340 ppm ซึ่งสามารถลดปริมาณยูเรเนียมได้ถึง 97% (Weterings & Janssen, 1989) และจากการศึกษาแนวโน้มโดยใช้กรดซัลฟิวริก แบเรียมคลอไรด์และกรดฟอสฟอริกนั้นพบว่า ฟอสโฟยิปซัมมีแนวโน้มของปริมาณค่ารังสีลดลง ดังนั้นจึงทำการศึกษาโดยใช้สารเคมีและสภาวะการทดลองต่างๆ ดังนี้

<u>สารเคมี</u>

1. กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4)
2. กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4)
3. แบเรียมคลอไรด์ ($BaCl_2$)
4. ผงเหล็ก (iron metal)
5. แอมโมเนียมฟลูออไรด์ (NH_4F)
6. อะซิโตน (C_3H_6O)

<u>การเตรียมตัวอย่างฟอสโฟยิปซัม</u>

เตรียมตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมโดยนำตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมอบให้แห้งที่ 100 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นทำการคัดแยกมลทินพวกเศษหินและกิ่งไม้ออกโดยผ่านตะแกรงเบอร์ 80 เมช และทำการชักตัวอย่างไปวิเคราะห์ปริมาณความเข้มข้นของสารกัมมันตรังสีด้วยเครื่อง gamma-ray spectrometer นำส่วนที่ผ่านตะแกรง (-80 เมช) หลังจากนั้นคัดขนาดอนุภาคโดยใช้ตะแกรงเบอร์ 325 เมชและนำอนุภาคขนาดค้างตะแกรงเบอร์ 325 เมชไปใช้ในการทดลองต่อไป

<u>การทดลองลดปริมาณรังสีออกจากฟอสโฟยิปซัมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและชะละลาย</u>

ตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมที่ได้จากการเตรียมตัวอย่าง นำมาทดลองลดปริมาณรังสีโดยการใช้กระบวนการตกตะกอนร่วม การชะละลายธาตุกัมมันตรังสีในสภาวะต่างๆหลังจากนั้นคัดขนาดด้วยตะแกรงเบอร์ 325 เมช นำไปตรวจวัดปริมาณรังสีเพื่อดูแนวโน้มการเปลี่ยนแปลง โดยสภาวะต่างๆที่ได้ทำการทดลองได้แก่

1. ฟอสโฟยิปซัมขนาดโตกว่า 325 เมช (45 ไมโครเมตร) 20 กรัม ทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 5%เป็นเวลา 30 นาทีหลังจากนั้นเติมแบเรียมคลอไรด์ 0.5 กรัม และกรดฟอสฟอริก ความเข้มข้น 5% 30 นาที

2. ฟอสโฟยิปซัมขนาดโตกว่า 325 เมช (45 ไมโครเมตร) 20 กรัม ทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 5% แบเรียมคลอไรด์ 0.5 กรัม และกรดฟอสฟอริก ความเข้มข้น 5% 30 นาที
3. ฟอสโฟยิปซัมขนาดโตกว่า 325 เมช (45 ไมโครเมตร) 20 กรัม ทำปฏิกิริยากับกรดฟอสโฟริก ความเข้มข้น 10% ผงเหล็ก 0.1 กรัม อะซิโตน 5 มิลลิลิตรและแอมโมเนียมฟลูออไรด์ 3 กรัม เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
4. ฟอสโฟยิปซัมขนาดโตกว่า 325 เมช (45 ไมโครเมตร) 20 กรัม ทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 5%เป็นเวลา 30 นาทีหลังจากนั้นเติมกรดฟอสฟอริก ความเข้มข้น 5% 30 นาที
5. ฟอสโฟยิปซัมขนาดโตกว่า 325 เมช (45 ไมโครเมตร) 20 กรัม ทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 5%และกรดฟอสฟอริก ความเข้มข้น 5% 30 นาที
6. ฟอสโฟยิปซัมขนาดโตกว่า 325 เมช (45 ไมโครเมตร) 20 กรัม ทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 5% เป็นเวลา 30 นาที
7. ฟอสโฟยิปซัมขนาดโตกว่า 325 เมช (45 ไมโครเมตร) 20 กรัม ทำปฏิกิริยากับกรดฟอสฟอริกความเข้มข้น 5% เป็นเวลา 30 นาที

จากการทำลองดังกล่าวพบว่าเมื่อฟอสโฟยิปซัมที่มีขนาดโตกว่า 45 ไมโครเมตรทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริกก่อน แบเรียมคลอไรด์และกรดฟอสฟอริก หลังจากคัดขนาดโดยใช้ตะแกรงเบอร์ 325 เมชแล้วนำทั้งส่วนที่ขนาดโตกว่า 325 เมชและขนาดเล็กกว่า 325 เมชพบว่าเมื่อนำส่วนที่ผ่านตะแกรงเบอร์ 325 เมชไปตรวจวัดรังสีพบว่ามีแนวโน้มของปริมาณรังสีลดลง แต่ส่วนของขนาดอนุภาคโตกว่า 325 เมชยังคงมีปริมาณรังสีที่ค่อนข้างสูง เช่นเดียวกับเมื่อทำปฏิกิริยากับกรดฟอสฟอริก ผงเหล็ก อะซิโตนและแอมโมเนียมฟลูออไรด์ ขนาดอนุภาคที่เล็กกว่า 325 เมชมีแนวโน้มปริมาณรังสีลดลงและส่วนอนุภาคที่มีขนาดโตกว่า 325 เมชยังคงมีแนวโน้มของปริมาณรังสีที่สูง โดยผลการทดลองสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 4-7

ดังนั้นแนวโน้มการทำปฏิกิริยาที่สามารถทำให้ฟอสโฟยิปซัมมีปริมาณรังสีลดลงได้ แนวทางที่น่าสนใจได้แก่ การตกตะกอนเรเดียมร่วมกับแบเรียมและชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกและกรดฟอสฟอริกเนื่องจากว่าเป็นสารละลายกรดที่ใช้ในกระบวนการผลิตกรดฟอสฟอริกอยู่แล้ว ส่วนการทำปฏิกิริยากับกรดฟอสฟอริก ผงเหล็ก อะซิโตนและแอมโมเนียมฟลูออไรด์ก็เป็นวีที่น่าสนใจแต่เนื่องจากต้องใช้จำนวนสารเคมีหลายตัวและต้องกำจัดผงเหล็กที่ยังคงอยู่หลังทำปฏิกิริยาเสร็จ

ตารางที่ 4-7 แสดงปริมาณรังสีหลังจากทำปฏิกิริยาตกตะกอนร่วมกับแบเรียมและการชะละลายด้วยสารละลายกรดกับฟอสโฟยิปซัมขนาดโตกว่า 45 ไมโครเมตร (วิเคราะห์ด้วยเครื่อง gamma-ray spectrometer รุ่น IN2K)

Sample	Chemical reagent	Particle size (mesh)	Temperature (°C)	Radioactive (pCi/g)
PG27	-H_2SO_4 5%, 30 min. -$BaCl_2$0.5 g+H_3PO_4 5%,30min	+325	25	28.462
		-325	25	9.620
PG28	$H_2SO_4$5%+$BaCl_2$0.5g+H_3PO_4 5%,30min	+325	25	25.435
		-325	25	23.382
PG29	$H_3PO_4$5%+Fe+ C_3H_6O+ NH_4F	+325	25	23.322
		-325	25	10.777
PG30	-H_2SO_4 5%, 30 min. -H_3PO_4 5%,30min	+325	25	41.013
		-325	25	35.178
PG31	H_2SO_4 5%+H_3PO_4 5%,30min	+325	25	45.022
		-325	25	35.177
PG32	H_2SO_4 5%,30min	+325	25	32.134
		-325	25	34.381
PG33	H_3PO_4 5%,30min	+325	25	31.857
		-325	25	31.828

**<u>*หมายเหตุ*</u> ปริมาณรังสี (radioactivity) ของตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมในส่วนขนาดอนุภาคโตกว่า 325 เมชมีค่า 30.306 pCi/g

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

4.2.5 การทดลองหาสภาวะที่เหมาะสมในการลดปริมาณรังสีโดยการใช้แบเรียมคลอไรด์ กรดซัลฟิวริกและกรดฟอสฟอริก

จากการศึกษาหาแนวโน้มการลดปริมาณค่ารังสีโดยกระบวนการทางเคมีพบว่า การตกตะกอนร่วมกับแบเรียมคลอไรด์ กรดซัลฟิวริกและกรดฟอสฟอริก เป็นทางเลือกที่เหมาะสม เนื่องจาก สารเคมีดังกล่าว สามารถหาได้ง่ายและราคาไม่สูง จึงเหมาะสมที่นำมาใช้ในกระบวนการลดปริมาณค่ารังสี โดยได้ทำการศึกษาด้วยการกวนฟอสโฟยิปซัมกับสารละลายที่ความเร็วรอบ 2,000 rpm ที่อุณหภูมิห้อง โดยประกอบไปด้วยสารเคมีที่ใช้ในการทดลองและสภาวะที่ใช้ศึกษา ดังนี้

<u>สารเคมี</u>

1. กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4)
2. กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4)
3. แบเรียมคลอไรด์ ($BaCl_2$)

<u>การเตรียมตัวอย่างฟอสโฟยิปซัม</u>

เตรียมตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมโดยนำตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมอบให้แห้งที่ 100 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นทำการคัดแยกมลทินพวกเศษหินและกิ่งไม้ออกโดยผ่านตะแกรงเบอร์ 80 เมช และทำการชักตัวอย่างไปวิเคราะห์ปริมาณความเข้มข้นของสารกัมมันตรังสีด้วยเครื่อง gamma-ray spectrometer นำส่วนที่ผ่านตะแกรง (-80 เมช) หลังจากนั้นคัดขนาดอนุภาคโดยใช้ตะแกรงเบอร์ 325 เมชและนำอนุภาคขนาดค้างตะแกรงเบอร์ 325 เมช และอนุภาคผ่านตะแกรงเบอร์ 325 เมชไปใช้ในการทดลองต่อไป

<u>การทดลองการลดปริมาณรังสีจากฟอสโฟยิปซัมที่ขนาด-325 เมช</u>

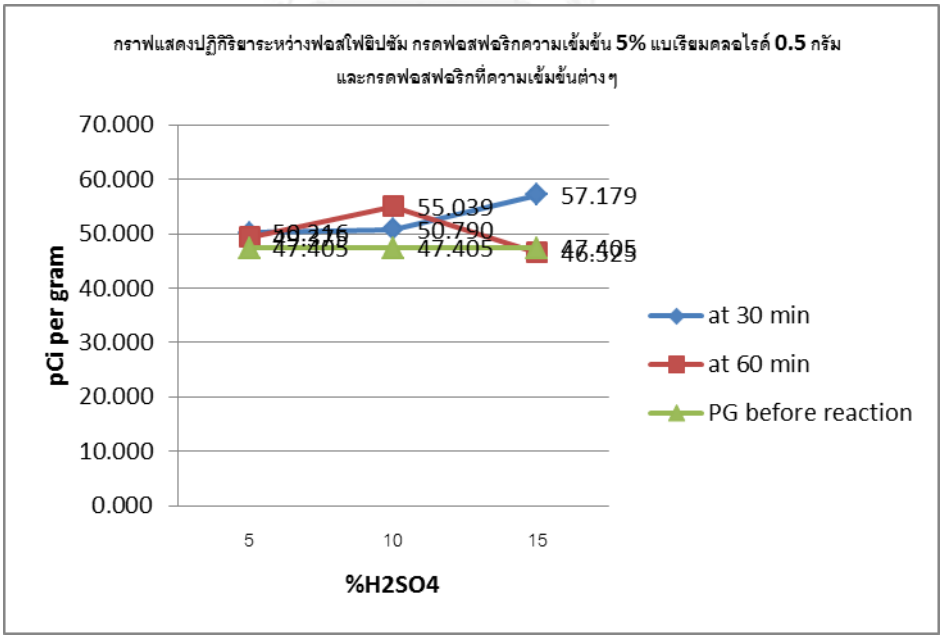
ฟอสโฟยิปซัมที่มีขนาดต่ำกว่า 325 เมชที่ได้นำมาทดลองชะละลายกับกรดซัลฟิวริก แบเรียมคลอไรด์และกรดฟอสฟอริกที่สภาวะต่างๆดังนี้

ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่ 5% 10%และ 15% และความเข้มข้นของกรดฟอสฟอริกและแบเรียมคลอไรด์คงที่ หลังจากทดลองเป็นเวลา 30 และ 60 นาทีทำการกรองแยกของแข็งและสารละลายด้วยกระดาษกรอง โดยผลการทดลองสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 4-8 และกราฟแสดงผลการทดลองสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 4-4

ตารางที่ 4-8 แสดงผลการทดลองการลดปริมาณรังสีที่ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกที่ 5% 10% และ15% (วิเคราะห์ด้วยเครื่อง gamma-ray spectrometer รุ่น IN2K)

Sample	Chemical reagent	Radioactivity (pCi/g)	
		30 min.	60 min.
PG36	-H2SO4 5% -BaCl2 0.5 g. -H3PO4 5%	50.216	49.375
PG37	-H2SO4 10% -BaCl2 0.5 g. -H3PO4 5%	50.790	55.039
PG38	-H2SO4 15% -BaCl2 0.5 g. -H3PO4 5%	57.179	46.525

**<u>*หมายเหตุ*</u> ปริมาณรังสี (radioactivity) ของตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมในส่วนขนาดอนุภาคโตกว่า 325 เมชมีค่า 30.306 pCi/g และอนุภาคขนาดละเอียดกว่า 325 เมช มีค่า 47.402 pCi/g



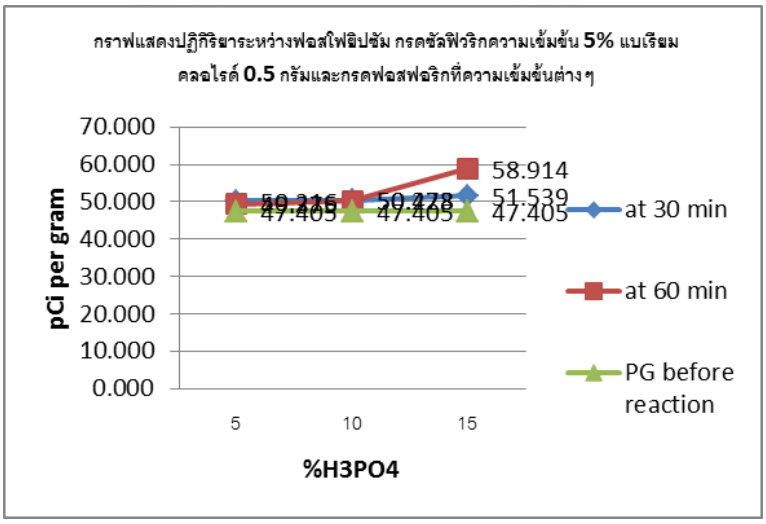
รูปที่ 4-4 แสดงกราฟผลการทดลองการทำปฏิกิริยาระหว่างฟอสโฟยิปซัม กรดฟอสฟอริกความเข้มข้น 5% แบเรียมคลอไรด์ 0.5 กรัมและกรดซัลฟิวริกที่ 5%, 10%และ 15%

ความเข้มข้นของกรดฟอสฟอริกที่ 5% 10%และ 15%และความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกและแบเรียมคลอไรด์คงที่ หลังจากทดลองเป็นเวลา 30 และ 60 นาทีทำการกรองแยกของแข็งและสารละลายด้วยกระดาษกรอง โดยผลการทดลองสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 4-9 และกราฟแสดงผลการทดลองที่ 4-5

ตารางที่ 4-9 แสดงผลการทดลองการลดปริมาณรังสีที่ความเข้มข้นกรดฟอสฟอริกที่ 5%, 10%และ15% วิเคราะห์ด้วยเครื่อง gamma-ray spectrometer รุ่น IN2K

Sample	Chemical reagents	Radioactivity (pCi/g)	
		30 min.	60 min.
PG36	-H2SO4 5% -BaCl2 0.5 g. -H3PO4 5%	50.216	49.375
PG37	-H2SO4 5% -BaCl2 0.5 g. -H3PO4 10%	50.423	50.278
PG38	-H2SO4 5% -BaCl2 0.5 g. -H3PO4 15%	51.539	58.914

**<u>*หมายเหตุ*</u> ปริมาณรังสี (radioactivity) ของตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมในส่วนขนาดอนุภาคโตกว่า 325 เมชมีค่า 30.306 pCi/g และอนุภาคขนาดละเอียดกว่า 325 เมช มีค่า 47.402 pCi/g



รูปที่ 4-5 แสดงกราฟผลการทดลองการทำปฏิกิริยาระหว่างฟอสโฟยิปซัม กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 5% แบเรียมคลอไรด์ 0.5 กรัมและกรดฟอสฟอริกที่ 5%, 10%และ 15%

จากผลการทดลองการชะลายฟอสโฟยิปซัมที่อนุภาคต่ำกว่า 325 เมชด้วยกรดซัลฟิวริก กรดฟอสฟอริกและแบเรียมคลอไรด์ที่สภาวะต่างๆและทำการแยกของแข็งออกจากสารละลายด้วยกระดาษกรองพบว่าปริมาณของความแรงรังสีที่วัดโดยเครื่อง gamma-ray spectrometerนั้นไม่มีแนวโน้มลดลง นอกจากนี้ค่าปริมาณรังสียังสูงเพิ่มขึ้นอาจเนื่องมาจากอนุภาคยิปซัมถูกละลายออกไปในรูปสารละลายและสูญเสียไประหว่างการล้างกรดออกด้วยน้ำกลั่น นอกจากนี้สามารถตั้งข้อสังเกตได้ว่าธาตุกัมมันตรังสีอาจไม่ได้แยกตัวเป็นผลึกออกมาเดี่ยวๆ แต่อนุภาคของธาตุกัมมันตรังสีอาจจะแทรกหรือแทนที่อยู่ในผลึกของแคลเซียมซัลเฟต เนื่องจากเมื่อทำปฏิกิริยาดังกล่าวแล้วปริมาณของรังสียังคงสูงขึ้น

จากการทดลองที่ผ่านมา ได้มีสมมติฐานถึงผลการทดลองที่เกิดขึ้นว่า การที่ฟอสโฟยิปซัมที่ผ่านการทำปฏิกิริยาแล้ว แต่ยังคงมีค่ารังสีที่สูงอยู่นั้น อาจเกิดจากเมื่อสารเคมีทำปฏิกิริยากับฟอสโฟยิปซัม แต่ไม่ได้ไปทำปฏิกิริยากับธาตุกัมมันตรังสีโดยตรงเนื่องจาก ธาตุกัมมันตรังสีอาจแทรกอยู่ในผลึกของแคลเซียมซัลเฟต ทำให้เวลาทำปฏิกิริยานั้นสารเคมีได้ละลายส่วนที่เป็นแคลเซียมให้มีอนุภาคเล็กลงเท่านั้นและเมื่อถ้าหากใช้ขนาดอนุภาคฟอสโฟยิปซัมที่ต่ำกว่า 325 เมชในการทดลอง อนุภาคของแคลเซียมซัลเฟตที่ถูกทำปฏิกิริยายังปนอยู่หรือถูกละลายให้อยู่ในรูปสารละลายในขณะที่ธาตุกัมมันตรังสีที่ไม่ถูกทำปฏิกิริยาก็ยังคงอยู่เช่นเดิม เมื่อใช้เพียงกระดาษกรองกรองแยกฟอสโฟยิปซัมที่ขนาดต่ำกว่า 325 เมช ออกจากสารละลายแล้วปริมาณค่ารังสีก็ยังคงสูงอยู่ จึงได้นำฟอสโฟยิปซัมที่ขนาดโตกว่า 325 เมชมาทำการทดลองเพื่อสามารถใช้ตะแกรงร่อน (sieve) ในการคัดแยกอนุภาคแคลเซียมซัลเฟตที่ถูกทำปฏิกิริยาและมีขนาดเล็กกว่า 325 เมช ไปทำการวิเคราะห์หาค่ารังสีค่อไป

<u>การทดลองการลดปริมาณรังสีจากฟอสโฟยิปซัมที่ขนาด+325 เมช</u>

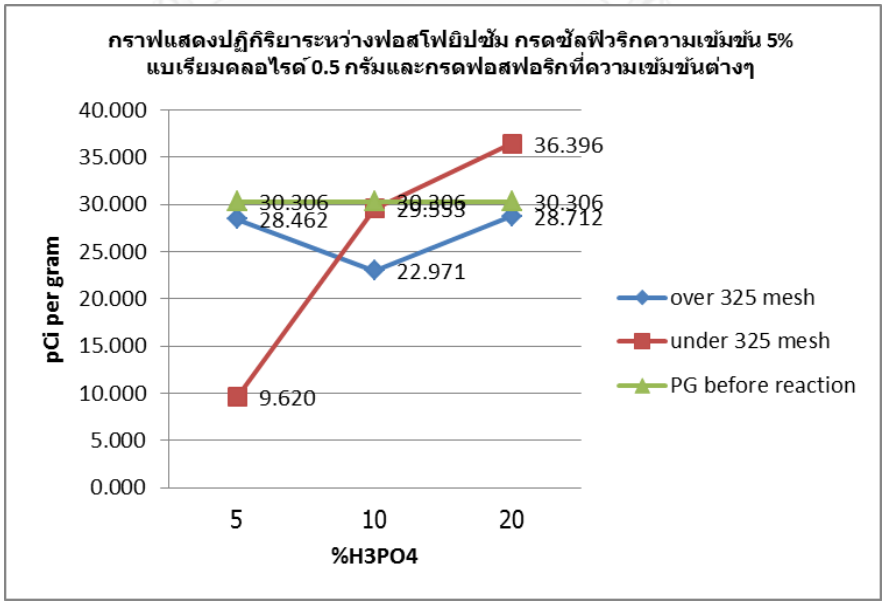
สภาวะที่อาจส่งผลในการลดปริมาณรังสีจากฟอสโฟยิปซัม จากสมมติฐานที่ว่าธาตุกัมมันตรังสีที่ปนเปื้อนอยู่ในฟอสโฟยิปซัมมีแนวโน้มที่จะเป็นเรเดียม ในการใช้กรดซัลฟิวริกและแบเรียมตกตะกอนเรเดียมให้อยู่ในรูปที่สามารถละลายได้ในกรดและใช้กรดฟอสฟอริกมาชะละลายเรเดียมซัลเฟตที่เกิดขึ้นแล้วทำการคัดแยกอนุภาคที่ขนาดโตกว่า 325 เมชและขนาดต่ำกว่า 325 เมช โดยใช้ตะแกรงร่อนเบอร์ 325 เมช สามารถแสดงได้ดังแผนผังตามรูปที่ 4-4 ตัวแปรที่เกี่ยวข้องในการทำปฏิกิริยาที่จะทำการศึกษาได้แก่

ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก การศึกษาความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่ใช้ในปฏิกิริยา โดยทำการทดลองที่ความเข้มข้น 5%, 10%, 20% ของกรดซัลฟิวริกและควบคุมความเข้มข้นของกรดฟอสฟอริกที่ 5% และแบเรียมคลอไรด์ 0.5 กรัมโดยทำปฏิกิริยากับฟอสโฟยิปซัมขนาดโตกว่า 325 เมชที่อัตราส่วนของแข็งต่อสารละลายเท่ากับ 20 กรัมต่อ 100 มิลลิลิตร หลังจากทำปฏิกิริยาคัดแยกอนุภาคโดยใช้ตะแกรงเบอร์ 325 เมช คัดแยกขนาด+325 เมชและ -325 เมช ไปตรวจวัดปริมาณรังสีโดยเครื่อง gamma-ray spectrometer โดยผลการทดลองสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 4-10

ตารางที่ 4-10 แสดงปริมาณรังสีของฟอสโฟยิปซัม (ขนาดอนุภาค+325 เมช) หลังทำปฏิกิริยาเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก (วิเคราะห์ด้วยเครื่อง gamma-ray spectrometer รุ่น IN2K)

Sample	Chemical reagent	Particle size (mesh)	Temperature (°C)	Radioactivity (pCi/g)
PG36	-H_2SO_4 5%, 30 min -H_3PO_4 5%+$BaCl_2$ 0.5g, 30 min	+325	25	45.665
		-325	25	20.669
PG37	-H_2SO_4 10%, 30 min -H_3PO_4 5%+$BaCl_2$ 0.5g, 30 min	+325	25	31.931
		-325	25	23.832
PG38	-H_2SO_4 20%, 30 min -H_3PO_4 5%+$BaCl_2$ 0.5g, 30 min	+325	25	30.637
		-325	25	36.963

**<u>*หมายเหตุ*</u> ปริมาณรังสี (radioactivity) ของตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมในส่วนขนาดอนุภาคโตกว่า 325 เมชมีค่า 30.306 pCi/g และอนุภาคขนาดละเอียดกว่า 325 เมช มีค่า 47.402 pCi/g



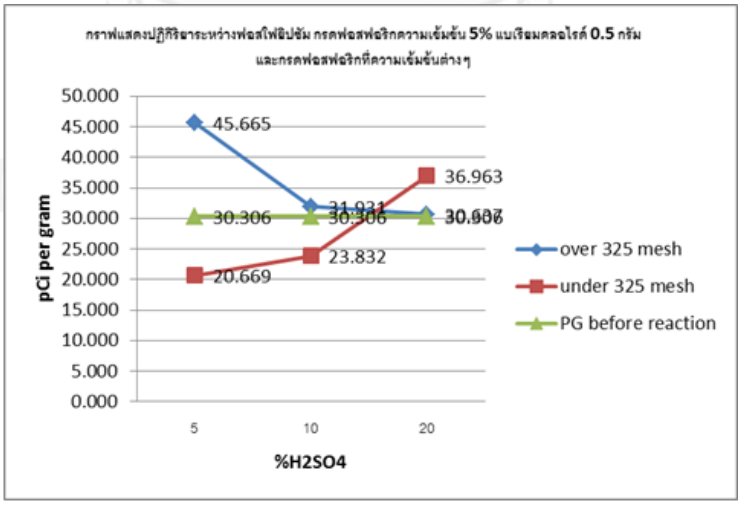
รูปที่ 4-6 แสดงผลการทดลองตกตะกอนร่วมโดยใช้แบเรียมคลอไรด์ 0.5 กรัม กรดซัลฟิวริกความเข้มข้นคงที่ 5%และกรดฟอสฟอริกที่ความเข้มข้น 5%, 10%และ20%

ความเข้มข้นของกรดฟอสฟอริก ในการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมความเข้มข้นของกรดฟอสฟอริก โดยทำการทดลองหาสภาวะความเข้มข้นของกรดฟอสฟอริกที่ 5%, 10%และ20%ของกรดฟอสฟอริก และใช้ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกคงที่ที่ 5% และแบเรียมคลอไรด์ 0.5 กรัม หลังจากนั้นคัดแยกขนาดโดยใช้ตะแกรง 325 เมชคัดขนาด +325 เมชและ -325 เมช แล้วนำไปตรวจสอบปริมาณรังสีโดยเครื่อง gamma-ray spectrometer โดยผลการทดลองสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 4-11

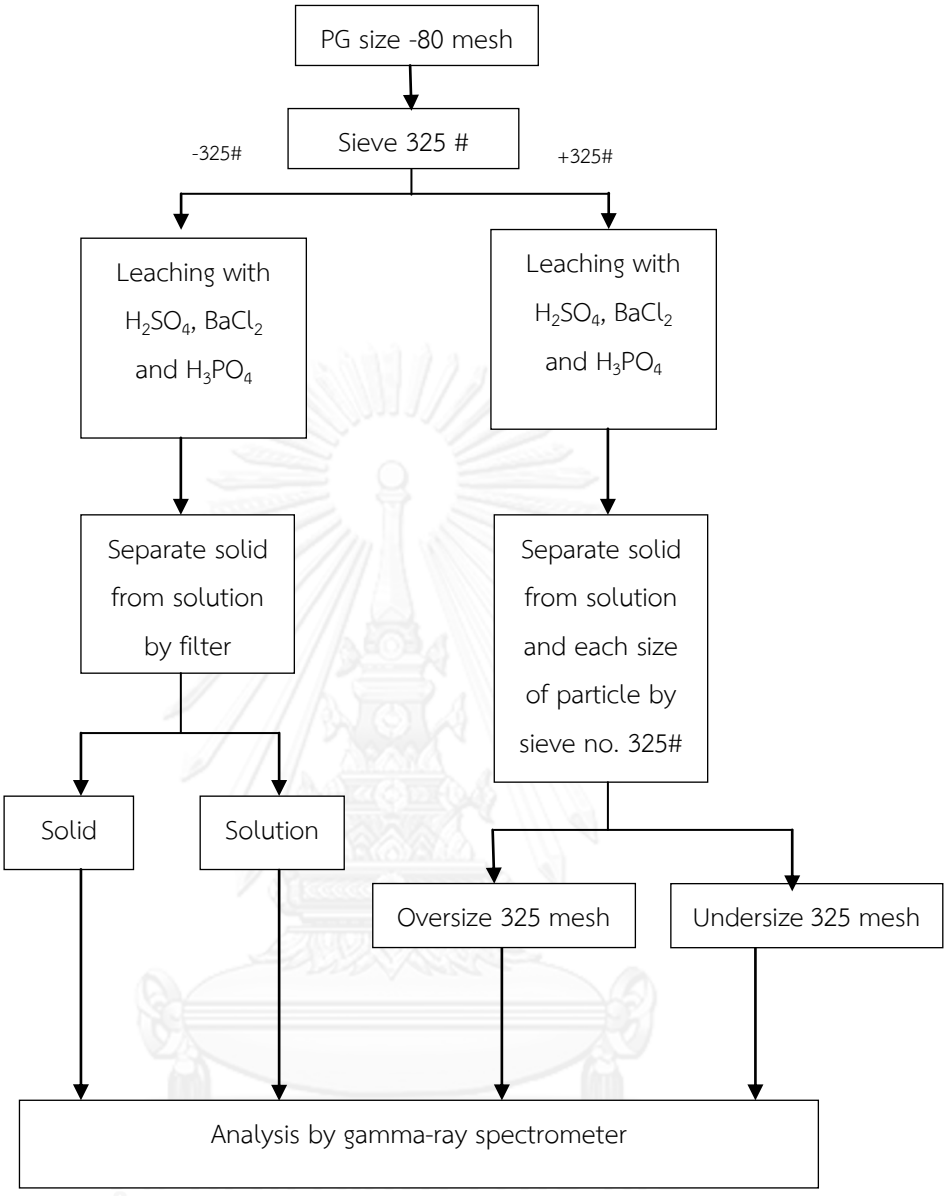
ตารางที่ 4-11 แสดงปริมาณรังสีของฟอสโฟยิปซัม(ขนาดอนุภาค+325 เมช)หลังทำปฏิกิริยาเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของกรดฟอสฟอริก (วิเคราะห์ด้วยเครื่อง gamma-ray spectrometer รุ่น IN2K)

Sample	Chemical reagent	Particle size (mesh)	Temperature (^{o}C)	Radioactivity (pCi/g)
PG36	-H_2SO_4 5%, 30 min	+325	25	28.462
	-H_3PO_4 5%+$BaCl_2$ 0.5g, 30 min	-325	25	9.620
PG37	-H_2SO_4 5%, 30 min	+325	25	22.971
	-$H_3PO_4$10%+$BaCl_2$0.5g, 30 min	-325	25	29.553
PG38	-H_2SO_4 5%, 30 min	+325	25	28.712
	-$H_3PO_4$20%+$BaCl_2$0.5g, 30 min	-325	25	36.396

**<u>*หมายเหตุ*</u> ปริมาณรังสี (radioactivity) ของตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมในส่วนขนาดอนุภาคโตกว่า 325 เมชมีค่า 30.306 pCi/g และอนุภาคขนาดละเอียดกว่า 325 เมช มีค่า 47.402 pCi/g



รูปที่ 4-7 แสดงผลการทดลองตกตะกอนร่วมโดยใช้แบเรียมคลอไรด์ 0.5 กรัม กรดฟอสฟอริกความเข้มข้นคงที่ 5%และกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 5%, 10%และ20%



รูปที่ 4-8 แสดงการทดลองการลดปริมาณรังสีในฟอสโฟยิปซัม

4.2.6 สรุปผลการปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัมด้วยกระบวนการทางเคมี

จากผลการทดลองลดปริมาณค่ารังสีด้วยกระบวนการทางเคมีนั้น พบว่าค่าปริมาณรังสีที่วัดได้หลังทำปฏิกิริยามีค่าสูงขึ้นจากค่าก่อนเริ่มทำปฏิกิริยาคือ 32.717 pCi/g เนื่องจากการสูญเสียอนุภาคแคลเซียมซัลเฟตไประหว่างปฏิกิริยาและถูกละลายไปกับสารละลาย นอกจากนี้แล้วอาจเกิดจากโครงสร้างผลึกของแคลเซียมซัลเฟตที่มีธาตุกัมมันตรังสีเกิดร่วมภายในโครงสร้างเดียวกันจึงทำให้ลดค่าปริมาณรังสีได้ยาก

บทที่ 5
สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปและวิเคราะห์ผลการทดลอง

จากการศึกษาการปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัมด้วยกระบวนการทางกายภาพด้วยเครื่องมือแต่งแร่ได้แก่ ตะแกรงร่อน (sieve), โต๊ะสั่น (shaking table) และเครื่องแยกแม่เหล็กแบบเปียก (wet magnetic separator) นั้นพบว่ากระบวนการทางกายภาพที่ทำมาใช้ในการแยกมลทินต่างๆที่ปนเปื้อนออกจากตัวอย่างฟอสโฟยิปซัมสามารถคัดแยกมลทินจำพวกสามารถแยกสารอินทรีย์เช่น เศษกิ่งไม้ขนาดเล็ก ธาตุโลหะเช่น ไอรอนออกไซด์ไฮเดรต (iron oxide hydrate: FeOOH) โซเดียมไอรอนแคลเซียมไฮเดรตออกไซด์ (sodium iron calcium hydrate oxide: $Na_4Fe(Ca)_6.10H_2O$), ตะกั่วออกไซด์ (lead oxide: PbO_2), โมนาไซต์ (monazite) เป็นต้น ออกได้ แต่การปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัมโดยกระบวนการทางกายภาพเพื่อลดปริมาณการปลดปล่อยรังสีนั้น สามารถลดปริมาณค่ารังสีได้ แต่ค่ารังสีที่เหลือยังคงสูงไม่สามารถนำไปใช้งานได้

จากการศึกษาการปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัมโดย กระบวนการทางเคมีโดยการชะละลาย (leaching) ด้วยสารเคมีต่างๆ เพื่อทำการลดปริมาณการปลดปล่อยรังสีที่เกิดจากธาตุกัมมันตรังสีที่ปนเปื้อนได้แก่ ยูเรเนียม-238 และเรเดียม-226 เป็นต้น พบว่าเมื่อฟอสโฟยิปซัมทำปฏิกิริยากับสารเคมีต่างๆได้แก่ กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4), กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4), โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH), โซเดียมคาร์บอเนต ($NaCO_3$), โซเดียมไบคาร์บอเนต (Na_2CO_3), กรดไนตริก (HNO_3), กรดไฮโดรคลอริก (HCl) และแบเรียมคลอไรด์ ($BaCl_2$) ที่สภาวะต่างๆ พบว่าในการทำปฏิกิริยาระหว่างฟอสโฟยิปซัมนั้นมีปริมาณค่ารังสีเพิ่มขึ้นเนื่องจากแคลเซียมซัลเฟตจะถูกกรดละลายให้อยู่ในรูปของสารละลายและสูญเสียไปในการทำปฏิกิริยา ทำให้ปริมาณรังสีที่วัดได้เพิ่มขึ้น และสภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไม่ว่าจะเป็นความเข้มข้นของกรดหรือปริมาณที่ใช้อาจไม่รุนแรงพอ รวมไปถึงเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานั้นอาจไม่เพียงพอที่จะชะละลายธาตุกัมมันตรังสีที่ปนเปื้อนอยู่ในฟอสโฟยิปซัมได้ ดังนั้นการชะละลายและการล้างด้วยสารละลายกรดและสารละลายด่างในสภาพปกติไม่สามารถทำได้

นอกจากนี้แล้ว อาจจะเกิดจากปัจจัยโครงสร้างผลึกของแคลเซียมซัลเฟตที่ทำให้การลดปริมาณค่างรังสีในฟอสโฟยิปซัมเป็นไปได้ยากนั้นอาจเกิดจากในการตกผลึกตั้งแต่เริ่มต้นของอนุภาคฟอสโฟยิปซัม เนื่องจากว่า โดยส่วนใหญ่แล้วในการตกผลึกของธาตุเรเดียมกับซัลเฟตนั้นเรเดียมซัลเฟต (radium sulfate) แบเรียมซัลเฟต (barium sulfate) และเฮมิไฮเดรตแคลเซียมซัลเฟต ($CaSO_4.0.5H_2O$) จะตกผลึกในรูปรอมโบฮีดริก (rhombohedric system) ในขณะที่แคลเซียมซัลเฟตไดไฮเดรต (calcium sulfate dehydrate: $CaSO_4.2H_2O$) และยูเรเนียม (uranium) จะตกผลึกในรูปของโมโนคลินิก (monoclinic system) ในสภาวะการทำปฏิกิริยาระหว่างหินฟอสเฟตกับ

กรดซัลฟิวริกที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่ำกว่า 70 องศาเซลเซียสแคลเซียมซัลเฟตจะตกผลึกในรูปของแคลเซียมซัลเฟตไดไฮเดรต (calcium sulfate dihydrate) ทำให้แคลเซียมซัลเฟตไม่ตกตะกอนร่วมกับเรเดียม แต่ถ้าอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาในกระบวนการทางเคมี (wet phosphoric acid process) สูงเพียงพอ (ประมาณ 85-90 องศาเซลเซียส) แคลเซียมซัลเฟตสามารถตกผลึกในรูปของแคลเซียมซัลเฟตเฮมิไฮเดรต ($CaSO_4.0.5H_2O$) ได้ ดังนั้นจะเกิดความเสี่ยงที่เรเดียมอาจเกิดการตกตะกอนร่วมของแคลเซียมซัลเฟต ($CaSO_4$) และเรเดียมซัลเฟต ($RaSO_4$) ได้ นอกจากนี้แล้วเมื่อพิจารณาถึงรัศมีไอออนของแคลเซียมประจุ 2+ (Ca^{++}) จะมีรัศมีไอออน 0.099 นาโนเมตร และยูเรเนียมประจุ 4+ (U^{++++}) จะมีรัศมีไอออน 0.097 นาโนเมตร จะเห็นว่ารัศมีไอออนของแคลเซียมและยูเรเนียมต่างกันเพียงเล็กน้อยดังนั้น ยูเรเนียมประจุ 4+ (U^{4+}) สามารถเข้าแทนที่แคลเซียมประจุ 2+ (Ca^{2+}) ได้โดยกระบวนการการแทนที่ของไอออนแบบคงโครงสร้างเดิม (isomorphous ion substitution) ซึ่งปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดกระบวนการดังกล่าวได้แก่ ความยาวของรัศมีไอออนมีขนาดใกล้เคียงกัน โครงร่างผลึก (crystal structure) ของทั้งยูเรเนียมประจุ 4+ และแคลเซียมซัลเฟตจะตกผลึกในรูปของโมโนคลินิก (monoclinic) ยูเรเนียมจึงอาจเข้าไปแทนที่แคลเซียมได้และทำให้ไม่สามารถแยกยูเรเนียมที่เป็นส่วนหนึ่งของผลึกแคลเซียมซัลเฟตออกได้โดยง่าย ควรจะใช้กระบวนการทางเคมีในสภาวะที่มีความเป็นไปได้ทางเทอร์โมไดนามิกส์เพื่อไปทำลายพันธะทางเคมีของโครงสร้างเดิม ทำให้ยูเรเนียมออกมาจากผลึกของแคลเซียมซัลเฟตได้ จึงค่อยทำการลดปริมาณของยูเรเนียมต่อไป

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากผลการวิจัยการปรับปรุงคุณภาพฟอสโฟยิปซัม ปริมาณรังสีที่ปนเปื้อนในฟอสโฟยิปซัมด้วยกระบวนการเคมียังคงไม่ประสบความสำเร็จ ในการทดลองครั้งต่อไปอาจจะเพิ่มความเข้มข้นของกรดและเวลาที่ใช้ใน การทำปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยอีกหลายชิ้นที่ทำการลดปริมาณรังสีที่ปนเปื้อนในฟอสโฟยิปซัมโดยใช้สารอินทรีย์ในการแยกสกัดธาตุกัมมันตรังสีออกมาในรูปสารละลาย เช่น ไตรบิวทิวฟอสเฟต (tri-*n*-butylphosphate: TBP) เป็นต้น หรือปรับปรุงประบวนการทางเคมี (wet phosphoric acid process) เพื่อลดปริมาณของธาตุกัมมันตรังสีที่จะปนเปื้อนมาในฟอสโฟยิปซัมและกรดฟอสฟอริก ตัวอย่างเช่น การเติมแบเรียมซัลเฟตลงในถังทำปฏิกิริยาระหว่างกระบวนการทางเคมี (wet phosphoric acid) เพื่อให้แบเรียมตกตะกอนร่วมกับเรเดียมในรูปของเรเดียมซัลเฟตแยกออกมาเป็นต้น

รายการอ้างอิง

Afifi, E. M., Attallah, M. F., Hilal, M. A., & Reefy, S. A. (2010). Treatment of TENORM waste: Phosphogypsum produced in fertilizer industry. *Radiochemistry, 52*(4), 441-445. doi: 10.1134/S106636221004020X

Bhawan, P. (2012). *Guidelines for Management and Handling of Phosphogypsum Generated from Phosphoric Acid Plants*.

Bunus, F. T. (2000). Uranium and Rare Earth Recovery from Phosphate Fertilizer Industry by Solvent Extraction. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 21*(1-5), 381-478. doi: 10.1080/08827500008914174

Guzmán, E. T. R., Regil, E. O., & Pacheco-Malagon, G. (1995). Uranium leaching from phosphate rock. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 201*(4), 313-320. doi: 10.1007/BF02164050

Khongdee, U. (2004). *Production of Ammonium Sulfate from Phosphogypsum.* (the Degree of Master of Engineering), King Mongkut's University of Technology Thonburi.

Krempff, R. (1976). Method for the treatment of phosphogypsum: Google Patents.

Lange, P. H. (1979). Process for reducing radioactive contamination in waste product gypsum: Google Patents.

Leepowpanth, Q. (2010). การเก็บกลับคืนทรัพยากรและนำกลับมาใช้ใหม่. Chulalongkorn University: Chulalongkorn University.

Moisset, J. (1980). Radium removal from phosphogypsum. 442-457.

Palmer, J. W., & Gaynor, J. C. (1983). Process for reducing radioactive contamination in phosphogypsum: Google Patents.

Palmer, J. W., & Gaynor, J. C. (1984). Phosphohemihydrate process for purification of gypsum: Google Patents.

Rukthamsangob, P. (2006). *Proper Conditions on Developing Phosphogypsum to Compensate for Natural Gypsum.* (Degree of Master of Science), Mahidol University.

Singh, M., Garg, M., Verma, C. L., Handa, S. K., & Kumar, R. (1996). An improved process for the purification of phosphogypsum. *Construction and Building Materials, 10*(8), 597-600. doi: http://dx.doi.org/10.1016/S0950-0618(96)00019-0

Weterings, C. A. M., & Janssen, J. A. (1989). Process for the removal of heavy metals from acid, phosphate-containing, aqueous media: Google Patents.

ตุลยากรณ์, น. (2010). การใช้ฟอสโฟยิปซัมดูดซับโลหะหนักจากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ. มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวน้ำทิพย์ เหมือนทองแท้ เกิดเมื่อวันที่ 25 ตุลาคม 2532 ที่จังหวัดสมุทรสงคราม จบการศึกษาในชั้นมัธยมศึกษาที่โรงเรียนศรัทธาสมุทร จังหวัดสมุทรสงครามและสำเร็จการศึกษาในระดับปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาทรัพยากรธรณี ภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และปิโตรเลียม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยเมื่อวันที่ 8 พฤษภาคม 2555 ปัจจุบันกำลังศึกษาในระดับชั้นปริญญาโทสาขาทรัพยากรธรณี ภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และปิโตรเลียม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University