

การนำกลับโมลิบดีนัมจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสไอแล้วด้วยวิธีเคมีไฟฟ้า

นางสาวสโรชา บุญมีสุข

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2555

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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 Graduate School.

MOLYBDENUM RECOVERY FROM SPENT HDS CATALYST
BY ELECTROCHEMICAL METHOD

Miss Sarocha Boonmesuk

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2012

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การนำกลับโมเลบตี้น้ำจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสไอใช้
แล้วด้วยวิธีเคมีไฟฟ้า

โดย

นางสาวสโรชา บุญมีสุข

สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พฤกษาทร

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสุทธิ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พฤกษาทร)

..... กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วีณา เสียงเพราะ)

สโรชา บุญมีสุข : การนำกลับโมลิบดีนัม จาก ตัวเร่งปฏิกิริยาเฮกซีเอสใช้แล้วด้วยวิธีเคมีไฟฟ้า. (MOLYBDENUM RECOVERY FROM SPENT HDS CATALYST BY ELECTROCHEMICAL METHOD) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รศ.ดร.เก็จวลี พุกษاطر, 81 หน้า

ในงานวิจัยนี้ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการนำกลับโลหะโมลิบดีนัมจากตัวเร่งปฏิกิริยาเฮกซีเอสด้วยวิธีการชะละลายร่วมกับวิธีเคมีไฟฟ้า ตัวแปรที่ศึกษา คือ ชนิดสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า ชนิดขั้วไฟฟ้า และอัตราส่วนระหว่าง ตัวเร่งปฏิกิริยาเฮกซีเอสต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ผลการทดลองได้ ภาวะที่เหมาะสมในการนำกลับโมลิบดีนัม คือ กรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 132.70 แอมแปร์ต่อตารางเมตร ขั้วแคโทดคือ คาร์บอน และขั้วแอโนดคือ ไททาเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์ อัตราส่วนระหว่างของแข็งต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์คือ 1:20 ให้ปริมาณการละลายของโลหะโมลิบดีนัมสูงสุดที่ 2,287 มิลลิกรัม ในเวลา 180 นาที เมื่อทำการเปรียบเทียบปริมาณการชะละลายของโลหะโมลิบดีนัมที่สาม ภาวะการทดลอง คือ การชะละลายโดยตรง การชะละลายที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาไว้ ภายในถุงผ้าโดยไม่ใส่กระแสไฟฟ้า และการชะละลายที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาไว้ภายในถุงผ้าโดยจ่ายกระแสไฟฟ้า พบว่าการจ่ายกระแสไฟฟ้าสามารถทำให้โลหะโมลิบดีนัมชะละลายได้ดีขึ้น แต่ ปริมาณโลหะในสารละลาย น้อยกว่าการชะละลายโดยตรง เนื่องจากการบรรจุ ตัวเร่งปฏิกิริยาเฮกซีเอส ภายในถุงผ้าทำให้ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้สัมผัสกับสารละลายโดยตรงและบางส่วนของโลหะโมลิบดีนัมอาจจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันแยกที่ขั้วแคโทด

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อนิสิต.....
 สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อ อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์.....
 ปีการศึกษา.....2555.....

5372354723 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS : MOLYBDENUM / SPENT HDS CATALYST / ELECTRODEPOSITION

SAROCHA BOONMESUK : MOLYBDENUM RECOVERY FROM SPENT HDS CATALYST BY ELECTROCHEMICAL METHOD. ADVISOR : ASSOC. PROF. KEJVALEE PRUKSATHORN, Ph, D., 81 pp.

This research studies the optimum condition for recovery molybdenum from spent hydrodesulphurization (HDS) catalyst by electrochemical method. The studied parameters are types of electrolyte, concentrations of electrolytes, current density, types of electrode and ratio of solid per solvent. The result showed that the optimum condition is 2 mol/L of sulfuric acid, current density 132 A/m^2 , used carbon as cathode and Ti/RuO₂ as anode. Molybdenum could be leached up to 2,287 mg at 180 minutes. To compare leaching method; three method are used: direct leaching, leaching spent HDS catalyst in cloth bag without applying current and leaching spent HDS catalyst in cloth bag with apply current. The results showed that applying current could increase leaching molybdenum more without applying current process but it less than direct leaching process because spent HDS catalyst in cloth bag could not contact directly with solvent.

Department :Chemical Technology.....Student's Signature.....

Field of Study :Chemical Technology.....Advisor's Signature.....

Academic Year :2012.....

กิตติกรรมประกาศ

การทำวิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความสะดวก อนุเคราะห์ และความร่วมมือจาก บุคลากรหลายฝ่าย และทางภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ผู้วิจัยใคร่ขอกราบขอบพระคุณในความกรุณาของท่านมา ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.เก็จวลี พุกษาทร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาช่วยให้ คำปรึกษา คำแนะนำที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัย รวมทั้งการให้ความช่วยเหลือ สอนให้รู้จักแก้ไขปัญหาที่เกิดขึ้นทำให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ อบรมสั่งสอนและให้ คำแนะนำทางด้านวิชาการที่เป็นประโยชน์ยิ่ง

ขอขอบคุณ PLUS Exploration Co., Ltd ที่ให้ความอนุเคราะห์ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาเอช ดีเอสไอแล้วเพื่อนำมาศึกษาในงานวิจัย

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิคและศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี และคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความสะดวกและความช่วยเหลือ ตลอดการทำงานวิจัย

ขอขอบพระคุณ น้องๆ พี่และเพื่อนทุกคน ที่คอยให้กำลังใจ แบ่งปันความช่วยเหลือ ช่วยกันแก้ไขปัญหาให้ลุล่วงและการทำงานดำเนินไปอย่างราบรื่น

สุดท้ายขอขอบพระคุณบิดา มารดา และทุกคนในครอบครัวที่คอยอยู่เคียงข้าง ให้กำลังใจ และความห่วงใย รวมถึงการสนับสนุนที่ดีตลอดมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตการวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	3
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 โพลีบิโตนัม.....	4
2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน.....	5
2.3 โลหวิทยาสารละลาย.....	6
2.3.1 การชะละลาย.....	6
2.3.2 การทำให้สารละลายเข้มข้นและทำให้บริสุทธิ์.....	8
2.3.3 การนำกลับของโลหะ.....	8
2.4 ทฤษฎีทางเคมีไฟฟ้า.....	10
2.4.1 เซลล์เคมีไฟฟ้า.....	11
2.4.1.1 เซลล์กัลวานิก.....	11
2.4.1.2 เซลล์อิเล็กโทรไลต์.....	11
2.4.2 องค์ประกอบของเซลล์เคมีไฟฟ้า.....	11
2.4.2.1 สารละลายอิเล็กโทรไลต์.....	11

บทที่	หน้า
2.4.2.2	12
2.4.2.3	12
2.4.3	13
2.4.3.1	13
2.4.3.2	14
2.4.3.3	14
2.4.3.4	15
2.4.4	16
2.4.4.1	16
2.4.4.2	16
2.4.4.3	17
2.4.4.4	17
2.4.5	17
2.4.5.1	17
2.4.5.2	18
2.4.5.3	18
2.4.6	19
2.4.7	20
2.4.8	20
2.5	22
3	26
3.1	26
3.2	27
3.3	27
4	32
4.1	32
4.2	
	33

บทที่	หน้า
4.2.1 ผลของชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์.....	33
4.2.2 ผลของความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์.....	39
4.2.3 ผลของความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า.....	43
4.2.4 ผลของชนิดขั้วไฟฟ้า.....	53
4.2.5 ผลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาเอซดีเอสต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์.....	55
5 สรุปผลงานวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	58
5.1 สรุปผลงานวิจัย.....	58
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	59
รายการอ้างอิง.....	60
ภาคผนวก.....	64
ภาคผนวก ก ตัวอย่างการคำนวณ.....	65
ภาคผนวก ข ข้อมูลการทดลอง.....	71
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	81

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
4.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสที่ใช้แล้ว.....	33
ข1 ค่าเฉลี่ยของปริมาณโลหะโคบอลต์ อะลูมิเนียม และโมลิบดีนัม	
เมื่อใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์คือ กรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร.....	71
ข2 ค่าเฉลี่ยของปริมาณโลหะโคบอลต์ อะลูมิเนียม และโมลิบดีนัม	
เมื่อใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์คือ กรดไนตริก ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร.....	72
ข3 ค่าเฉลี่ยของปริมาณโลหะโคบอลต์ อะลูมิเนียม และโมลิบดีนัม.....	
เมื่อใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์คือ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์.....	
ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร.....	73
ข4 ผลของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่อค่าเฉลี่ยของปริมาณโลหะโมลิบดีนัม.....	74
ข5 ผลของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่อค่าเฉลี่ยของปริมาณโลหะอะลูมิเนียม.....	75
ข6 ผลของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่อค่าเฉลี่ยของปริมาณโลหะโคบอลต์.....	76
ข7 ผลของชนิดขั้วไฟฟ้าต่อค่าเฉลี่ยของปริมาณโลหะโคบอลต์.....	
อะลูมิเนียม และโมลิบดีนัม.....	77
ข8 ผลของอัตราส่วนระหว่างของแข็งต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์.....	
ที่มีต่อค่าเฉลี่ยของปริมาณโลหะโคบอลต์ อะลูมิเนียม และโมลิบดีนัม.....	78
ข9 องค์ประกอบของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสที่ใช้แล้ว.....	
ที่นำกลับโลหะด้วยความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 132.70 แอมแปร์ต่อตารางเมตร...	80

สารบัญญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	ลักษณะของแร่.....	4
2.2	ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้ว.....	5
2.3	การเคลื่อนที่ของไอออนแบบไมเกรชัน.....	18
2.4	การนำพาไอออนจากชั้นสารละลายไปยังผิวหน้าขั้วไฟฟ้าด้วยการแพร่.....	18
2.5	การเคลื่อนที่ของไอออนแบบการพา.....	19
3.1	เครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer.....	26
3.2	การติดตั้งเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทดลอง.....	28
4.1	ปริมาณโลหะโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสที่ละลายอยู่ใน..... สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ที่เวลาต่างๆและ..... ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า 26.54 แอมแปร์ต่อตารางเมตร.....	34
4.2	ผลความสามารถในการละลายของโลหะโมลิบดีนัมและโลหะโคบอลต์ในช่วงค่าความ..... เป็นกรดต่างๆ.....	35
4.3	ปริมาณโลหะอะลูมิเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสที่ละลายอยู่ใน..... สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ที่เวลาต่างๆและ..... ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า 26.54 แอมแปร์ต่อตารางเมตร.....	36
4.4	ปริมาณโลหะโคบอลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสที่ละลายอยู่ใน..... สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ที่เวลาต่างๆ..... และความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า 26.54 แอมแปร์ต่อตารางเมตร.....	38
4.5	ปริมาณโลหะโมลิบดีนัมละลายอยู่ในสารละลายกรดซัลฟิวริก..... ความเข้มข้น 0.1, 1, 2 และ 3 โมลต่อลิตร ที่เวลาต่างๆ..... และความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า 26.54 แอมแปร์ต่อตารางเมตร.....	40

4.6	ปริมาณโลหะอะลูมิเนียมที่ละลายอยู่ในสารละลายกรดซัลฟิวริก..... ความเข้มข้น 0.1, 1, 2 และ 3 โมลต่อลิตร ที่เวลาต่างๆ..... และความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า 26.54 แอมแปร์ต่อตารางเมตร.....	41
4.7	ปริมาณโลหะโคบอลต์ที่ละลายอยู่ในสารละลายกรดซัลฟิวริก..... ความเข้มข้น 0.1, 1, 2 และ 3 โมลต่อลิตร ที่เวลาต่างๆ..... และความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า 26.54 แอมแปร์ต่อตารางเมตร.....	42
4.8	ปริมาณโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาเฮกซีเอสที่ละลายอยู่ในสารละลายกรดซัลฟิวริก..... ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ที่เวลาต่างๆและความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า..... 26.54 แอมแปร์ต่อตารางเมตร.....	43
4.9	ปริมาณโลหะโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยาเฮกซีเอสที่ละลายอยู่..... ในสารละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ที่เวลาและ..... ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ	45
4.10	ปริมาณโลหะอะลูมิเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยาเฮกซีเอสที่ละลายอยู่..... ในสารละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ที่เวลาและ..... ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ.....	46
4.11	ปริมาณโลหะโคบอลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยาเฮกซีเอสที่ละลายอยู่ใน..... สารละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ที่เวลาและ..... ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ.....	47
4.12	ปริมาณโลหะโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยาเฮกซีเอสที่ละลายอยู่ใน..... สารละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร.....	49
4.13	ค่าร้อยละการนำกลับของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาเฮกซีเอสด้วย..... วิธีทางเคมีไฟฟ้าที่เวลาต่างๆ ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า..... 132.70 แอมแปร์ต่อตารางเมตร.....	51

รูปที่	หน้า
4.14 ผลความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 132.70 แอมแปร์ต่อตารางเมตร..... ต่อประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า ใช้สารละลายกรดซัลฟิวริก..... ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์.....	52
4.15 ผลของชนิดขั้วไฟฟ้าเหล็กกล้าไร้สนิมและขั้วคาร์บอนที่มีผลต่อปริมาณของโลหะ.. ในสารละลาย.....	54
4.16 ผลของอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาเฮกซีเอสต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มี..... ผลต่อปริมาณของโลหะในสารละลาย.....	56
4.17 ปริมาณโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาเฮกซีเอสที่ละลายอยู่ในสารละลายกรดซัลฟิวริก... ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ที่เวลาต่างๆ ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า..... 132.70 แอมแปร์ต่อตารางเมตร.....	57

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการ

โมลิบดีนัม (Molybdenum; Mo) เป็นธาตุทรานซิชันกลุ่มของธาตุที่มีจุดหลอมเหลวสูงถึง 2612 องศาเซลเซียส เป็นโลหะที่ทนความร้อนสูง จึงใช้ในการผสมลงในเหล็กกล้า เพื่อเพิ่มความแข็งแรงทนทาน และยังป้องกัน การเกิดการกัดกร่อนให้กับเหล็ก ได้ อีกทั้ง ธาตุโมลิบดีนัมมีประโยชน์ในทางอุตสาหกรรมเคมี เช่น ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้ผสมกับสีย้อม หรือผสมลงในน้ำมันหล่อลื่น [1] โดยโลหะโมลิบดีนัมมีแหล่งกำเนิด จากแร่โมลิบดีไนต์ เป็นหลัก และยังได้จากแร่อื่นในทางการค้าซึ่งมีคุณภาพเท่าเทียมกัน อีก เช่น วุลฟีไนต์ (Wulfenite; $PbMoO_4$) และโพเวลไลต์ (Powellite; $CaMoO_4$) และเนื่องจากอุตสาหกรรมปิโตรเลียมที่เจริญอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้ความต้องการใช้โลหะโมลิบดีนัมเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากโมลิบดีนัมถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการขจัด ซัลเฟอร์ (Desulphurization) และแหล่งกำเนิดโมลิบดีนัมจากแร่ลดจำนวนลง ทำให้จำเป็นต้องหาแหล่งโลหะโมลิบดีนัมจากทรัพยากรใหม่ [2]

กระบวนการขจัดซัลเฟอร์จาก ปิโตรเลียมซึ่ง เป็นการลดปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ถูกปล่อยจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิง หรือถ่านหินเหลว โดยกระบวนการนี้จะมีตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลไฟไร เซชันหรือเอชดีเอส ที่มีโลหะโคบอลต์ นิกเกิล โมลิบดีนัม บนตัวรองรับอะลูมินา เป็นองค์ประกอบ และเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสถูกใช้แล้วจะไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ เนื่องจากมีการดูดซับสิ่งปนเปื้อน เช่น ซัลเฟอร์ คาร์บอน ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้หมดประสิทธิภาพ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสที่ใช้แล้ว ประกอบด้วย โมลิบดีนัมร้อยละ 4-12 อะลูมิเนียมร้อยละ 15-30 นิกเกิลร้อยละ 1-5 โคบอลต์ร้อยละ 0-4 ซัลเฟอร์ร้อยละ 5-10 ซิลิกอนร้อยละ 1-5 และวานาเดียมร้อยละ 0-0.5 จึงกลายเป็นของเสียที่สะสมโลหะมีค่าและยัง เป็นแหล่งทรัพยากรใหม่ที่สามารถนำโลหะโมลิบดีนัมมาใช้ได้หาก มีกระบวนการนำกลับ โลหะ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพและลดมลพิษ [3]

กระบวนการนำกลับโมลิตินั้นมีหลายวิธี เช่น การตกตะกอน (Precipitation) การดูดซับด้วย ถ่านกัมมันต์ (Adsorption with activated carbon) การแลกเปลี่ยนประจุ (Ion exchange) การสกัดด้วยตัวทำละลาย (Solvent extraction) การชะละลายและแยกด้วยวิธีเคมีไฟฟ้า (Electrochemical method) ซึ่งวิธีเคมีไฟฟ้าเป็นวิธีที่มีการเลือกจำเพาะที่สูงและไม่เพิ่มปริมาณกากตะกอน (sludge) [4, 5]

กระบวนการเคมีไฟฟ้าใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณหรือความเข้มข้นของสารที่ต้องการ โดยวิธีวิเคราะห์จะเกี่ยวข้องกับ การวัดการตอบสนองทางไฟฟ้าของสารตัวอย่าง ที่เป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของสาร ในกระบวนการเคมีไฟฟ้าต้องประกอบด้วย 3 ส่วน คือ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ มีส่วนประกอบทางเคมีที่สามารถนำ ไอออนได้ ส่วนของขั้วไฟฟ้า เป็นตัวนำที่ต่อเชื่อมระหว่างอุปกรณ์การวัดและสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และส่วนสุดท้ายคืออุปกรณ์ตรวจวัดสัญญาณไฟฟ้า [6] กระบวนการทางเคมีไฟฟ้าที่ขั้วแอโนดจะเกิดการละลายของโลหะออกมาในรูปไอออนในสารละลาย และผ่านกระแสไฟฟ้าเพื่อนำกลับโลหะและทำให้โลหะมีความบริสุทธิ์มากขึ้น โดยการใช้การพอกพูนของโลหะที่ต้องการที่ขั้วแคโทด ส่วนโลหะชนิดอื่นจะละลายอยู่ในสารละลายหรือแข่งขันกันเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด ซึ่งสามารถกำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าเพื่อให้เกิดการแยกโลหะที่ต้องการที่มีความบริสุทธิ์สูง [6, 7]

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาการนำกลับโมลิตินั้นมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วด้วยวิธี การชะละลายร่วมกับวิธีเคมีไฟฟ้า

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการนำกลับคืนโลหะโมลิตินั้นมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาเฮกซีเอส ที่ใช้แล้ว
2. ศึกษาการนำกลับคืนโลหะโมลิตินั้นด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า

1.3 ขอบเขตการวิจัย

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอส ที่ใช้แล้ว ส่วนใหญ่ประกอบด้วย อะลูมิเนียม นิกเกิล และ โมลิบดีนัม ซึ่งเป็นโลหะที่มีค่า จึงต้องมีกระบวนการนำกลับเพื่อเพิ่มมูลค่าและประสิทธิภาพในการใช้งาน การนำกลับโลหะด้วย วิธีเคมีไฟฟ้าเป็นกระบวนการที่มีตัวแปร หลายตัวที่มีผลต่อการแยก เช่น ศักย์ไฟฟ้า กระแสไฟฟ้า ชนิดของอิเล็กโทรไลต์ เป็นต้น ถ้ากำหนดให้เหมาะสมจะสามารถแยกโลหะแต่ละชนิดออกจากกันได้ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการนำกลับ โมลิบดีนัมจากตัวเร่งปฏิกิริยาใช้ แล้วด้วยวิธีเคมีไฟฟ้า โดยศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการแยกดังนี้ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ชนิดขั้วไฟฟ้า ชนิดและความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ และอัตราส่วนของตะกอนต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้ภาวะที่เหมาะสมในการนำกลับโลหะโมลิบดีนัมได้
2. เพิ่มมูลค่าให้กับโลหะโมลิบดีนัม และเป็นแนวทางในการใช้ประโยชน์ในด้านอุตสาหกรรมต่อไปได้

1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาข้อมูล และงานวิจัยที่สอดคล้อง
2. วิเคราะห์หาลองค์ประกอบของธาตุจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสที่ใช้แล้วด้วยเครื่อง X-Ray Fluorescence
3. ศึกษาปัจจัยที่เหมาะสมในการนำกลับโลหะโมลิบดีนัมจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสที่ใช้แล้ว ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า ดังนี้
 - ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์
 - ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์
 - ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า
 - ชนิดของขั้วไฟฟ้า
 - อัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้วต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์
4. วิเคราะห์ สรุปผลและเขียนวิทยานิพนธ์

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 โมลิบดีนัม (Molybdenum: Mo) [8, 9]

ปัจจุบันกระบวนการทางอุตสาหกรรมมีการใช้โมลิบดีนัมเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากโลหะโมลิบดีนัมมีความแข็งแรงและสมบัติ ทนแรงดึงสูง (High tensile) อีกทั้งยังสามารถขึ้นรูปและ ตกแต่งได้ด้วยเครื่องมือธรรมดา โมลิบดีนัมมักถูกใช้เพื่อผสมกับโลหะชนิดอื่น เช่น โลหะผสม โมลิบดีนัม-ทังสเตน และโลหะผสมโมลิบดีนัม -ไทเทเนียม เพื่อให้โลหะผสมมีความแข็งแรง เพิ่มขึ้นและยังป้องกันการกัดกร่อนได้อีกด้วย อย่างไรก็ตาม ข้อควรระวังในการใช้โมลิบดีนัมนั้นคือ ไม่สามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูงในอากาศได้ เพราะจะเกิดออกซิเดชันอย่างรวดเร็ว และออกไซด์ที่เกิดจากการออกซิไดส์นั้นสามารถระเหิดได้ ทำให้การใช้โลหะโมลิบดีนัมหรือโลหะผสมโมลิบดีนัม จำเป็นต้องใช้ในระบบสุญญากาศหรือระบบในบรรยากาศของแก๊สเฉื่อย

โลหะโมลิบดีนัมที่ใช้ในทางอุตสาหกรรมโดยส่วนใหญ่ได้จากแหล่ง 2 ประเภท คือ [10]

1. แหล่งปฐมภูมิ ได้จากกระบวนการของแร่โมลิบดีไนต์ (Molybdenite) แร่โพเวลไลต์ (Powellite) และแร่วูลฟิไนต์ (Wulfenite) แสดงดังรูปที่ 2.1



(ก)



(ข)



(ค)

รูปที่ 2.1 ลักษณะของแร่ (ก) แร่โมลิบดีไนต์ (ข) แร่โพเวลไลต์ (ค) แร่วูลฟิไนต์ [11]

2. แหล่งทุติยภูมิ ได้จากผลิตภัณฑ์พลอยได้จากกระบวนการนำกลับในทางอุตสาหกรรม เช่น กระบวนการหลอมทองแดง และตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้ว เป็นต้น

2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลไฟด์เฟอโรเซชัน (Hydrodesulfurization catalyst) [12, 13]

ปัจจุบันอุตสาหกรรมปิโตรเลียมและอุตสาหกรรมเคมีมีการขยายตัวอย่าง รวดเร็ว ทำให้ ความต้องการใช้โลหะโมลิบดีนัมมีเพิ่มขึ้น เนื่องจากในอุตสาหกรรมดังกล่าวมีการนำโมลิบดีนัมไป ใช้ในตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลไฟด์เฟอโรเซชัน (Hydrodesulfurization catalyst) หรือเอชดีเอส ซึ่ง ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้มักประกอบด้วย โคบอลต์และโมลิบดีนัมออกไซด์บนตัวรองรับอะลูมินา นิกเกิลออกไซด์ นิกเกิลซัลไฟด์ และวานาเดียมออกไซด์ เป็นต้น โดยโคบอลต์และโมลิบดีนัม ออกไซด์บนตัวรองรับอะลูมินาจะเป็น ที่นิยมใช้เป็นอย่างมาก เนื่องจาก มีความจำเพาะสูง และ ทนทานต่อ ความเป็นพิษ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสถูกใช้ในกระบวนการ ขจัดซัลเฟอร์จากแก๊ส ธรรมชาติ ปิโตรเลียม หรือถ่านหินเหลว เพื่อลดปริมาณแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ถูก ปล่อยจากการ เผาไหม้ของเชื้อเพลิง

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสโดยส่วนใหญ่มักมีอายุการใช้งาน 3 เดือนถึง 6 ปี ขึ้นอยู่กับจำนวน ในการใช้ซ้ำ และตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสที่ถูกใช้แล้วจะหมดประสิทธิภาพในการใช้งานเนื่องจากมี โลหะอื่นปนเปื้อน บนผิวหน้าของตัวเร่ง ปฏิกิริยา ในระหว่างปฏิกิริยาการแตกตัว (cracking reaction) เช่น ซัลเฟอร์ (S) คาร์บอน (C) ซิลิกอน (Si) และสังกะสี (Zn) เป็นต้น รูปที่ 2.2 แสดง ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้ว



รูปที่ 2.2 ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้ว [14]

จากการที่มีปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสในอุตสาหกรรมเพิ่มขึ้นส่งผลให้มีจำนวนตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้วเพิ่มขึ้นตามไปด้วยซึ่งจำเป็นต้องมีการบำบัดก่อนปล่อยของเสียสู่ธรรมชาติ เนื่องจากสิ่งที่ปนเปื้อนอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้วนั้นมีความเป็นพิษ เมื่อสัมผัสกับน้ำทำให้สารพิษนั้น จะละลายออกมาและทำให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม อีกทั้งองค์การพิทักษ์สิ่งแวดล้อมแห่งประเทศสหรัฐอเมริกา (United States Environmental Protection Agency) ยังระบุว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้วเป็นของเสียที่เป็นพิษ [13] เนื่องจากการเข้มงวดทางด้านสิ่งแวดล้อมนี้ จึงต้องมีการวิจัยที่ศึกษาการนำกลับโลหะจากตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้วเพื่อลดมลพิษ และสามารถเพิ่มคุณค่าให้กับโลหะได้ ซึ่งกระบวนการที่สามารถนำกลับโลหะจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้วมีมากมายเช่น กระบวนการโลหวิทยาสารละลาย (Hydrometallurgy) การทำให้เสถียรของสารปนเปื้อน (Stabilization) และกระบวนการเอนแคปซูเลต (Encapsulated) เป็นต้น

2.3 โลหวิทยาสารละลาย (Hydrometallurgy) [15, 16]

เป็นกระบวนการเกี่ยวข้องกับการแยกโลหะโดยใช้ตัวทำละลายที่เหมาะสมชะละลายจากสินแร่หรือสารประกอบที่ได้จากการประกอบโลหกรรมอื่นๆ ซึ่งอาจเป็นกระบวนการชะละลายโลหะที่ต้องการจากสินแร่ลงในสารละลายหรืออีกกระบวนการหนึ่งเป็นการชะละลายสิ่งเจือปนออกจากแร่ แล้วโลหะที่ต้องการยังอยู่ในรูปของแข็งแล้วแยกออกจากสารละลายภายหลัง โดยมีเป้าหมายเพื่อเพิ่มคุณภาพแร่ให้สูงขึ้น โลหวิทยาสารละลายแบ่งออกเป็น 3 กระบวนการ คือ การชะละลาย (Leaching) การทำให้สารละลายเข้มข้นและทำให้บริสุทธิ์ (Solution concentration and purification) และการนำกลับของโลหะ (Metal recovery)

2.3.1 การชะละลาย (Leaching) [17]

กระบวนการชะละลายเป็นการนำสารละลาย ที่มีสมบัติเป็นตัวทำละลาย (lixiviant) มาสัมผัสกับวัตถุที่มีโลหะมีค่าเป็นองค์ประกอบ โดยตัวทำละลายในสารละลายอาจมีสมบัติความเป็นกรดหรือเบสก็ได้ ปัจจัยที่มีผลต่อการชะละลาย เช่น ชนิดและความเข้มข้นของตัวทำละลาย จะต้องมีการควบคุมให้เหมาะสมเพื่อให้ได้ถึงระดับของความสามารถในการแยกโลหะให้บริสุทธิ์ หรือสามารถนำโลหะกลับคืน อีกทั้งในกระบวนการชะละลายยังมีตัวแปรที่สำคัญ เช่น ค่าศักย์ของ

การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน อุณหภูมิ และค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย ซึ่งตัวแปรเหล่านี้จะต้องควบคุมให้เหมาะสมเพื่อให้การละลายของโลหะเกิดขึ้นได้ดี

เทคนิคการชะละลายพื้นฐานมี 3 ขั้นตอนดังนี้ การชะละลายที่แหล่งสินแร่ (In-situ leaching), การชะละลายกองสินแร่ (Heap leaching) และการชะละลายในถังกวน (Vat leaching)

- การชะละลายที่แหล่งสินแร่ (In-situ leaching) ขั้นตอนแรกในกระบวนการนี้จะทำการขุดเจาะลงไปในพื้นที่ที่มีสินแร่สะสมอยู่ ซึ่งจะใช้วิธีการระเบิดหรือการฉีดน้ำเพื่อทำให้เกิดรอยแตกเพื่อผ่านสารละลายลงไป สารละลายที่ใช้ในการชะละลายจะถูกส่งลงไป รอยแยก ซึ่งทำให้สารละลายและสินแร่สัมผัสกัน สารละลายผสมที่ได้จะถูกเก็บเข้ามาและส่งต่อไปในกระบวนการต่อไป

- การชะละลายกองสินแร่ (Heap leaching) กระบวนการสกัดโลหะจากกองสินแร่ที่เตรียมไว้หลังจากการบดย่อย แล้วฉีดพ่นสารละลายจากด้านบนให้ทั่ว แล้วปล่อยให้สารละลายชะละลายสินแร่ด้วยการไหลซึมผ่านลงด้านล่างเพื่อดึงโลหะมีค่าออกมา โดยทำการออกแบบให้สารละลายไหลไปรวมกันที่บ่อพัก สารละลายที่ได้จากขั้นตอนนี้เรียกว่า Pregnant leach solution ซึ่งเป็นสารละลายที่เติมไปด้วยโลหะมีค่าที่ต้องการ และจะถูกส่งไปใช้ในกระบวนการต่อไป

- การชะละลายในถังกวน (Vat leaching) เป็นกระบวนการการลดขนาดและแบ่งสินแร่ตามแต่ละประเภทเพื่อนำมาสัมผัสกับสารละลายที่ใช้ชะละลายในถังขนาดใหญ่ โดยภายในถังจะมีการติดตั้งใบพัดเพื่อกวนให้ของแข็งไม่ตกตะกอน และเพิ่มการสัมผัสระหว่างสารละลายกับสินแร่ หลังจากขั้นตอน vat leaching แล้ว สารละลายที่ได้จากขั้นตอนนี้จะเป็นสารละลายที่มีโลหะมีค่าที่ต้องการละลายอยู่เป็นจำนวนมาก (pregnant solution) และจะถูกแยกออกจากกากก่อนเข้าสู่กระบวนการต่อไป

- เทคนิคการสกัดอื่นๆ (Other leaching techniques) ในบางกรณีต้องการกระบวนการสกัดแบบจำเพาะ เนื่องจากธรรมชาติของวัสดุเอง เทคนิคเหล่านี้ครอบคลุมถึงการสกัดโดยการใช้ความดัน (Autoclave) และความเข้มข้นของตัวทำละลาย

2.3.2 การทำให้สารละลายเข้มข้นและทำให้บริสุทธิ์ (Solution concentration and purification)

เมื่อเสร็จสิ้นกระบวนการชะละลายแล้ว สารละลายที่ผ่านกระบวนการชะละลายนั้นโดยปกติจะเข้าสู่กระบวนการนำกลับโลหะ ซึ่งอาจมีโลหะที่ไม่ต้องการบางชนิดอาจถูกละลายและปนเปื้อนอยู่ในสารละลาย ในระหว่างกระบวนการชะละลาย ดังนั้นจึงต้องนำสารละลายมาผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์เพื่อกำจัดโลหะที่ไม่ต้องการนั้น สำหรับกระบวนการที่ทำให้สารละลายเข้มข้นและการทำให้บริสุทธิ์ ได้แก่ การตกตะกอน การแลกเปลี่ยนไอออน และการสกัดด้วยตัวทำละลาย

2.3.3 การนำกลับของโลหะ (Metal recovery)

กระบวนการนำกลับของโลหะเป็นขั้นตอนสุดท้ายในกระบวนการโลหวิทยา สารละลายซึ่งโลหะ มีค่าที่เหมาะสมต่อการขายเพื่อใช้เป็นวัตถุดิบโดยส่วนใหญ่ มักผลิตขึ้นโดยตรงจากกระบวนการนำกลับโลหะ แต่ในบางกรณีจำเป็นต้องมีกระบวนการกลั่นบริสุทธิ์ (Refining) เพื่อให้ได้โลหะที่มีความบริสุทธิ์สูง กระบวนการนำกลับโลหะนั้นสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การแยกด้วยไฟฟ้า (Electrolysis) การลดปริมาณแก๊ส (Gaseous reduction) และการตกตะกอน (Precipitation)

- การแยกด้วยไฟฟ้า (Electrolysis) ในกระบวนการ Electrowinning และกระบวนการ Electrorefining เป็นวิธีที่ใช้ในการนำกลับโลหะและทำให้โลหะมีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น โดยเมื่อใส่กระแสไฟฟ้าและควบคุมค่าศักย์ไฟฟ้าให้เหมาะสม ไอออนของโลหะในสารละลายจะเกิดการพอกพูน (Electrodeposition) เป็นโลหะที่ต้องการเกาะที่ขั้วแคโทด ส่วนโลหะชนิดอื่นจะละลายอยู่ในสารละลายในรูปของไอออนหรือแข่งขันกันเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด

- การตกตะกอน (Precipitation) ในกระบวนการโลหะ วิทยาศาสตร์ละลายนั้น ขั้นตอนการตกตะกอนจะเกี่ยวข้องกับการตกตะกอนทางเคมีของโลหะ สารประกอบของโลหะ

สำหรับวิธีการตกตะกอนนั้นจะประกอบด้วย การเติมรีเอเจนท์ การระเหยน้ำออก การปรับค่าความเป็นกรด-เบส หรือการปรับอุณหภูมิ และการทำให้สารนั้น ๆ อยู่ในภาวะเกินขีดจำกัดของการละลาย

การชะละลายโลหะหนักออกจากตะกอน [15, 16]

กระบวนการชะละลายโลหะหนักออกจากกากตะกอน ด้วยกระบวนการทางเคมี เป็นกระบวนการชะละลายโลหะด้วยสารเคมี ตัวทำละลายที่นิยมใช้ได้แก่ กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) กรดไนตริก (HNO_3) กรดไฮโดรคลอริก (HCl) และสารละลายไฮดรอกไซด์ เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) เป็นต้น โดยที่สารละลายกรดเป็นตัวทำละลายที่นิยมใช้ เนื่องจากสามารถชะละลายโลหะ ที่ต้องการได้เป็นส่วนมาก ซึ่งปัจจัยที่มีผลต่อการชะละลาย มีดังนี้

- ชนิดของกรด ตัวทำละลายชนิดกรดที่นิยมใช้ในกระบวนการชะละลายคือ กรดซัลฟิวริก เนื่องจากมีราคาถูกและง่ายในการกรองแยก รวมทั้งกรดเกลือ เช่น กรดไนตริก และกรดไฮโดรคลอริก สามารถชะละลายได้ดีกว่ากรดอินทรีย์
- ปริมาณกรด โดยปริมาณของตัวทำละลายชนิดกรดที่ใช้ในการชะละลายขึ้นกับชนิดของกากตะกอนโดยเฉพาะค่าปริมาณสารแห้ง (Dry matter) ของกากตะกอน หากปริมาณสารแห้งมีค่ามาก ปริมาณตัวทำละลายกรดที่ใช้ก็เพิ่มขึ้นด้วย
- ปริมาณของกากตะกอน การชะละลายของโลหะจะมีค่าน้อยลงเมื่อปริมาณของกากตะกอนเพิ่มมากขึ้น
- เวลาในการสัมผัสระหว่างกากตะกอนกับตัวทำละลาย เวลาที่ใช้ในการสัมผัสขึ้นกับตัวแปรหลายชนิด เช่น ค่าความเป็นกรด-ด่าง ชนิดของกรดและโลหะในตะกอน
- ค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ความสามารถในการชะละลายจะเพิ่มมากขึ้น เมื่อค่าความเป็นกรด-ด่างลดลง โดยมีช่วงที่เหมาะสมอยู่ในช่วง 1-2
- ชนิดและความเข้มข้นของโลหะ โลหะจะสามารถชะละลายได้ง่ายขึ้น เมื่อความเข้มข้นของโลหะในตะกอนเพิ่มมากขึ้น โดยที่โลหะแต่ละชนิดมีความสามารถในการละลายไม่เท่ากัน ขึ้นอยู่กับสถานะของโลหะที่อยู่ในตะกอน โลหะที่อยู่ในรูปของสารประกอบอินทรีย์จะมีแรงในการ

ยึดเกาะพันธะกันน้อย จึงสามารถละลายได้ง่ายและรวดเร็วกว่าโลหะที่เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน

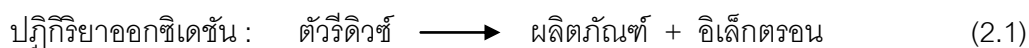
- ความชื้นในกากตะกอน ตะกอนที่ผ่านการตกตะกอนเป็นเวลานาน ความชื้นภายในตะกอนจะระเหยออกไป ทำให้อนุภาคภายในตะกอนอยู่ชิดกันมากขึ้น ตะกอนมีความเสถียรมากขึ้น ค่าการละลายจึงลดลง

- ขนาดอนุภาคของ กากตะกอน ตะกอนที่มีขนาดใหญ่มีพื้นที่ผิวสัมผัสกับ ตัวทำละลายน้อย จึงทำให้ชะละลายโลหะที่ต้องการได้น้อยกว่าตะกอนขนาดเล็กที่มีพื้นที่ผิวสัมผัสมาก

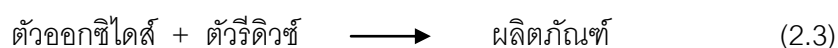
- อุณหภูมิ การชะละลายส่วนใหญ่เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน กล่าวคือ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น การชะละลายจะเพิ่มขึ้นตามไปด้วย

2.4 ทฤษฎีทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemistry) [6, 18, 19]

ปฏิกิริยา เคมีไฟฟ้า เป็นความสัมพันธ์ระหว่าง ไฟฟ้ากับการเปลี่ยนแปลงทางเคมี เกิดปฏิกิริยารับและส่งอิเล็กตรอน เรียกว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ หรือปฏิกิริยาออกซิเดชัน -รีดักชัน ในสารละลาย ซึ่งทำให้เกิดการไหลของกระแสในวงจรได้ โดยจะมีสารหนึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน เรียกสารนี้ว่าเป็นตัวออกซิไดส์ (Oxidizing agent) และอีกสารหนึ่งทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอนเรียกสารนี้ว่าเป็นตัวรีดิวซ์ (Reducing agent) โดยเมื่อแบ่งปฏิกิริยารีดอกซ์ออกเป็นสองส่วนจะได้ครึ่งปฏิกิริยา (Half reaction) สองปฏิกิริยาดังนี้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) คือปฏิกิริยาที่เกิดการให้อิเล็กตรอน และเรียกปฏิกิริยาที่มีการรับอิเล็กตรอนว่า ปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) แสดงการเกิดปฏิกิริยาดังสมการนี้



รวมปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันเข้าด้วยกันจะได้ปฏิกิริยารีดอกซ์ ดังนี้



2.4.1 เซลล์เคมีไฟฟ้า

เซลล์เคมีไฟฟ้าต้องประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าอย่างน้อย 2 ขั้วจมอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยขั้วไฟฟ้า 1 ขั้วในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เป็นเพียงครึ่งเซลล์ (half-cell) ของเซลล์เคมีไฟฟ้าหนึ่งๆ แต่ละครึ่งเซลล์ต้องเกิดปฏิกิริยารับหรือคายอิเล็กตรอน (ปฏิกิริยารีดอกซ์) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยมีขั้วไฟฟ้าเป็นตัวนำใน การรับหรือส่งอิเล็กตรอนนั้น ครึ่งเซลล์ที่มีปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดขึ้น (คายอิเล็กตรอน) เรียกว่า ขั้วแอโนด และขั้วไฟฟ้าของอีกครึ่งเซลล์ที่มีปฏิกิริยารีดักชันเกิดขึ้นเป็น ขั้วแคโทด โดยเซลล์เคมีไฟฟ้า แบ่งเป็น 2 ชนิด ตามหน้าที่ของเซลล์ คือ เซลล์แกลวานิก และเซลล์อิเล็กโทรไลต์

2.4.1.1 เซลล์แกลวานิก เป็นเซลล์ทำหน้าที่ให้พลังงานไฟฟ้า เป็นผลของการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าทั้งสองเซลล์อย่างต่อเนื่อง เกิดการไหลของอิเล็กตรอนจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทด โดยผ่านตัวนำไฟฟ้าภายนอก

2.4.1.2 เซลล์อิเล็กโทรไลต์ เป็นเซลล์ที่ต้องใช้พลังงานไฟฟ้าจากภายนอก ในการทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีของสารอิเล็กโทรไลต์ตามต้องการ การดำเนินไปของปฏิกิริยาไม่ต่อเนื่อง สม่่าเสมอขึ้นกับพลังงานไฟฟ้าในรูปของศักย์ที่ได้รับ การใช้ประโยชน์จากเซลล์อิเล็กโทรไลต์ในทางการค้าเป็นการแยกหรือสังเคราะห์โลหะที่ต้องการ

2.4.2 องค์ประกอบของเซลล์เคมีไฟฟ้า

ส่วนประกอบของการวิเคราะห์ด้วยวิธีเคมีไฟฟ้า มีองค์ประกอบด้วยกัน 3 ส่วน คือ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ขั้วไฟฟ้า และอุปกรณ์จ่ายกระแสไฟฟ้า

2.4.2.1 สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte)

สารที่เมื่อละลายในน้ำจะนำไฟฟ้าได้ เนื่องจากมีไอออนซึ่งอาจจะเป็น ไอออนบวก หรือ ไอออนลบเคลื่อนที่ที่อยู่ในสารละลาย สารละลายอิเล็กโทรไลต์ นี้ อาจเป็นสารละลายกรด ด่าง หรือเกลือก็ได้ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่างๆ มีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้แตกต่างกัน เนื่องจาก การแตกตัวเป็นไอออนของอิเล็กโทรไลต์นั้นมีไม่เท่ากัน อิเล็กโทรไลต์ที่แตกตัวเป็นไอออนได้

มากกว่า จะมีความสามารถ ในการนำไฟฟ้าได้ดีกว่าอิเล็กโทรไลต์ที่ แตกตัวเป็นไอออนได้น้อยกว่า อิเล็กโทรไลต์แบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท ดังนี้

- อิเล็กโทรไลต์แก่ (Strong electrolyte) หมายถึง สารที่ละลายน้ำแล้วแตกตัวเป็นไอออน ได้มาก อาจจะแตกตัวได้ 100% และมีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ดีมาก เช่น กรดแก่ และเบส แก่ และเกลือส่วนใหญ่จะแตกตัวได้ 100% เป็นต้น

- อิเล็กโทรไลต์อ่อน (Weak electrolyte) หมายถึง สารที่ละลายน้ำแล้วแตกตัวได้บางส่วน มีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้น้อย

2.4.2.2 ขั้วไฟฟ้า (Electrode)

ขั้วไฟฟ้าทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้าเชื่อม ต่อระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์และอุปกรณ์ จ่ายกระแสไฟฟ้า ภายในเซลล์เคมีไฟฟ้าจำเป็นต้องมีขั้วไฟฟ้าอย่างน้อย 2 ขั้วคือ ขั้วแอโนด และขั้ว แคโทด โดยสามารถแบ่งประเภทขั้วไฟฟ้าตามลักษณะการใช้งานเป็น 3 ประเภทคือ

- ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) ในเซลล์เคมีไฟฟ้า ชนิดอิเล็กโทรไลต์ ลักษณะเฉพาะของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง คือมีค่าศักย์ของขั้วไฟฟ้าที่แน่นอน ไม่แปรตามการไหลของกระแสในวงจรและไม่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ จัดเป็นขั้วไฟฟ้าแบบนอนโพลาไรซ์ในอุดมคติ

- ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) ภายในเซลล์เคมีไฟฟ้าชนิดอิเล็กโทรไลต์ จะทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทด ซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าที่ทำให้เกิดการพอกพูนของโลหะ และการเปลี่ยนแปลงใดๆใน สารละลายที่เป็นผลจากการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่าง จะส่งผลต่อค่าศักย์ของขั้วไฟฟ้าชนิดนี้

- ขั้วไฟฟ้าวร่วม (Counter electrode) ทำหน้าที่ช่วยในการส่งผ่านอิเล็กตรอน หรือกระแส ไปยังขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยไม่ต้องผ่านขั้วไฟฟ้าอ้างอิงของวงจร

2.4.2.3 อุปกรณ์จ่ายกระแสไฟฟ้า

ภายในระบบ เซลล์อิเล็กโทรไลต์ การเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าไม่สามารถเกิดขึ้นได้เอง จึง จำเป็นต้องมีการจ่ายกระแสไฟฟ้าเข้าไปเพื่อทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ โดยกระแสไฟฟ้าที่ จ่ายเข้าไปจะ ทำให้เกิดสนามไฟฟ้าผลักดันให้อิเล็กตรอนในสายไฟเคลื่อนที่ไปยังขั้วแคโทด ส่วนโมเลกุลหรือ ไอออนของตัวออกซิไดส์ในสารละลายจะถ่ายโอนเข้าสู่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าแล้วเกิดปฏิกิริยา

รีดักชันแก๊สอิเล็กตรอน และสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโมเลกุลหรือไอออน ของตัวรีดิวซ์ ในสารละลายจะถูกออกซิไดส์ซึ่งจะให้อิเล็กตรอนแก่ระบบ

2.4.3 ศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า (Electrode potential, E)

ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เคมีไฟฟ้าเกิดจากความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้า 2 ขั้วคือ ขั้วแคโทดและขั้วแอโนด ซึ่งหาได้จากสมการ (2.4) และการหาค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าสามารถหาได้โดยการวัดเปรียบเทียบกับศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} \quad (2.4)$$

2.4.3.1 สมการเนิร์นสต์ (Nernst Equation)

ภายในเซลล์หนึ่งค่าศักย์ขั้วไฟฟ้าที่วัดได้จากครึ่งเซลล์ เมื่อทำการวัดเปรียบเทียบกับศักย์ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคือขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจน สามารถมีค่าเปลี่ยนแปลงได้ หากความเข้มข้นของสารละลายภายในระบบมีค่าเปลี่ยนแปลงไป เมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้น ศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย แสดงความสัมพันธ์ของศักย์ขั้วไฟฟ้ากับแอกทिवิตีของตัวทำปฏิกิริยา ดังสมการ (2.5)

$$-nFE = -nFE^0 + RT \ln(a_{\text{prod}}/a_{\text{react}}) \quad (2.5)$$

เมื่อ E คือ ศักย์ขั้วไฟฟ้า

E^0 คือ ศักย์มาตรฐานของขั้วไฟฟ้า

R คือ ค่าคงที่ของแก๊สเท่ากับ 8.314 J/K

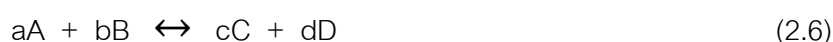
T คือ อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{K}$)

n คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในครึ่งปฏิกิริยา

F คือ ฟาราเดย์ เท่ากับ 96,500 (C/mol)

$a_{\text{prod}}/a_{\text{react}}$ คือ อัตราส่วนแอกทिवิตีของผลปฏิกิริยาและตัวทำปฏิกิริยา

เมื่อปฏิกิริยาครึ่งเซลล์คือ



หากความเข้มข้นของสารละลายมีค่าไม่สูงมากนัก ค่าแอกทิวิตีของสารต่างๆ ในสารละลายจะมีค่าใกล้เคียงกับค่าความเข้มข้นเป็นโมลาร์จะได้สมการคือ

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2.7)$$

2.4.3.2 ค่าพลังงานอิสระของกิบส์ (Gibbs Free Energy)

เมื่อปฏิกิริยาเคมีดำเนินไปจนถึงจุดสมดุล จะเกิดงานขึ้น และการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่อุณหภูมิต่ำและความดันคงที่จะทำให้งานที่เกิดขึ้นนั้นมีค่ามากที่สุด ซึ่ง หาได้จากการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ของการเกิดปฏิกิริยา หากปฏิกิริยาดำเนินไปได้ดีค่าพลังงานอิสระจะมีค่าน้อยกว่าศูนย์ (ΔG เป็นลบ) แต่เมื่อปฏิกิริยาเข้าสู่สภาวะสมดุลจะมีค่าเท่ากับศูนย์ ($\Delta G = 0$)

$$-\Delta G = W_{\text{elect}} \quad (2.8)$$

$$\text{ซึ่ง} \quad W_{\text{elect}} = nFE \quad (2.9)$$

$$-\Delta G = nFE$$

$$\Delta G = -nFE \quad (2.10)$$

2.4.3.3 ศักย์มาตรฐานของขั้วไฟฟ้า (E^0)

ศักย์มาตรฐานของขั้วไฟฟ้าคือ ขั้วไฟฟ้าที่ใช้เป็นมาตรฐานสำหรับเปรียบเทียบหาศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งเซลล์อื่น ๆ โดยกำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์นี้ให้เท่ากับศูนย์โวลต์ ลักษณะเฉพาะที่สำคัญของค่าศักย์มาตรฐานของขั้วไฟฟ้า มีดังนี้

- ค่าศักย์มาตรฐานของขั้วไฟฟ้าเป็นการแสดงในรูปปฏิกิริยาของครึ่งเซลล์แบบรีดอกซ์
- ค่าศักย์มาตรฐานของขั้วไฟฟ้า เป็นค่าคงที่ที่ไม่ผันแปรไปตามจำนวนโมล ที่ใช้ปรับสมดุลของสมการครึ่งเซลล์ ตัวอย่างเช่น



ในการปรับสมดุลจะไม่ทำให้ค่าศักย์มาตรฐานของขั้วไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไป

- ค่าศักย์มาตรฐานของขั้วไฟฟ้าแปรตามอุณหภูมิต่ำ และการแสดงค่า E^0 ต้องบ่งบอกอุณหภูมิด้วยเสมอ

- ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วไฟฟ้าจะต้องแสดงเครื่องหมายบวกลบ โดยจะขึ้นกับแนวโน้มของการเกิดการเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยาที่กำกับไว้ เปรียบเทียบกับการเปลี่ยนแปลงแบบรีดักชันของไฮโดรเจนไอออน

2.4.3.4 ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เคมีไฟฟ้า (Cell potential)

ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เคมีไฟฟ้าภายในวงจรหนึ่งๆ มีองค์ประกอบดังนี้

- ศักย์ไฟฟ้าทางเทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamic potential, E_{cell}) เป็นศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎีที่คำนวณเพื่อทำนายการเกิดปฏิกิริยา โดยศักย์ไฟฟ้าชนิดนี้ไม่มีกระแสไหลผ่านเซลล์ไฟฟ้า คำนวณจากสมการดังนี้

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} \quad (2.11)$$

- ศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อสารละลาย (Liquid junction potential, E_j) เป็นศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจริงในทางปฏิบัติ โดยเกิดจากความแตกต่างกันของสารละลายทั้งความเข้มข้น หรือรวมถึงสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ต่างชนิดกัน ทำให้เกิดความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ตรง รอยต่อระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ทั้งสองนี้ ดังนั้นจึงทำให้ในระบบเซลล์เคมีไฟฟ้าแบบอิเล็กโทรไลต์ เกิดพลังงานไฟฟ้าภายในระบบเพิ่มมากขึ้นกว่าที่คำนวณได้จากศักย์ไฟฟ้าทางเทอร์โมไดนามิกส์ แสดงดังสมการ (2.12)

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} + E_j \quad (2.12)$$

- ศักย์ไฟฟ้าจากความต้านทานของเซลล์ (Ohmic potential, IR drop, E_R) เป็นศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจริงในทางปฏิบัติ ซึ่งเป็นพลังงานไฟฟ้าในรูปของศักย์ที่มีจำนวนมากพอที่ชนะความต้านทานของวงจร จึงทำให้มีการไหลของกระแสเกิดขึ้น โดยมีค่าเท่ากับผลคูณของกระแสกับความต้านทาน (IR) ดังนั้นในระบบเซลล์เคมีไฟฟ้าแบบอิเล็กโทรไลต์ จึงจำเป็นต้องมีการให้ศักย์ไฟฟ้าแก่วงจรมากกว่าศักย์ไฟฟ้าทางเทอร์โมไดนามิกส์ แสดงดังสมการ (2.13)

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} - E_R \quad (2.13)$$

- ศักย์ไฟฟ้าจากการเกิดโพลาไรเซชัน (E_p , π) เป็นศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจริงในทางปฏิบัติ ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้า ทำให้มีการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ผิดไปจากที่

เป็นอยู่ เมื่อมีการเกิดโพลาริเซชันขึ้นจำเป็นต้องมีการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าแก่วงจร โดยศักย์ที่เพิ่มขึ้น เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าเกินตัว (overpotential, π) การแสดงศักย์รวมตัวของเซลล์ คือ

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} - E_R - \pi \quad (2.14)$$

2.4.4 ตัวแปรที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า

2.4.4.1 ตัวแปรทางไฟฟ้า (Electrical parameters) มีดังนี้

1. ศักย์ไฟฟ้า (Potential, E) ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วไฟฟ้ามีอิทธิพลต่อทิศทางของการเกิดปฏิกิริยา เมื่อพิจารณาในรูปผลต่างของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วกับค่าศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาที่เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) ชนิดเดียวกัน โดยส่วนใหญ่ชนิดของขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่ใช้มีดังนี้

- ขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐาน (Standard hydrogen electrode, SHE) มีลักษณะเฉพาะคือ เป็นขั้วไฟฟ้าที่มีค่าศักย์เป็นศูนย์ที่ทุกอุณหภูมิ

- ขั้วไฟฟ้ามาตรฐานคาโลเมล (Saturated calomel electrode, SCE) มีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.245 V/SHE

- ขั้วไฟฟ้ามาตรฐานเงิน-เงินคลอไรด์ (Silver-silver chloride electrode) มีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.222 V/SHE

- ขั้วไฟฟ้าเมอร์คิวรี-เมอร์คิวรีซัลเฟต (Mercury-mercury sulfate electrode) มีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ -0.573 V/SHE

2. ค่ากระแสไฟฟ้าหรือความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า (Current, I หรือ current density, i) มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาและค่าศักย์ไฟฟ้า รวมถึงชนิดของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในระบบ

3. ประจุ (Charge) หรือปริมาณไฟฟ้า (Quantity of electricity, Q) เป็นความสัมพันธ์ของค่ากระแสกับเวลา ซึ่งแสดงถึงปริมาณของสารที่เกิดขึ้นแปรผันโดยตรงกับปริมาณของ ประจุ (Charge) ตามกฎของฟาราเดย์

2.4.4.2 ตัวแปรภายนอก (External parameters) มีดังนี้

- อุณหภูมิ มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

- เวลา มีผลต่อปริมาณสารที่เกิดปฏิกิริยา

- ความดัน มีผลต่อระบบที่เป็นแก๊ส

2.4.4.3 ตัวแปรขั้วไฟฟ้า (Electrode parameters)

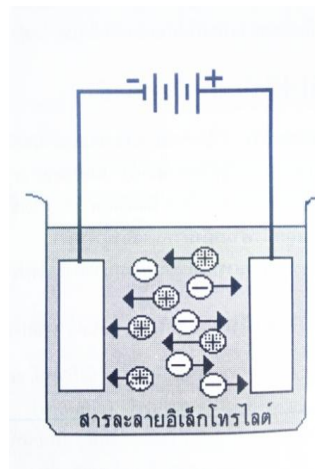
- พื้นที่ผิว ลักษณะ รูปร่างและชนิดของขั้วไฟฟ้า ในระบบของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่ต้องการให้เกิดการพอกพูนของโลหะ ตัวแปรนี้จะส่งผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาและปริมาณสารที่พอกพูนที่ขั้วไฟฟ้าได้

2.4.4.4 ตัวแปรสารละลาย (Solution parameters) โดยสมบัติของสารละลายจะส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในระบบ เช่น ความเข้มข้นของสารละลาย ค่าความเป็นกรด-ด่าง ค่าการนำไฟฟ้า ค่าความสามารถในการเคลื่อนที่ (Mobility) ของไอออนหรือโมเลกุลที่อยู่ในสารละลาย

2.4.5 การถ่ายโอนมวลในเซลล์เคมีไฟฟ้า

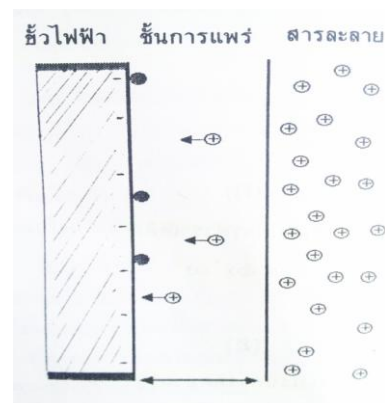
การเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าทั้งในระบบเซลล์กัลวานิกและระบบเซลล์อิเล็กโทรไลต์ การเกิดปฏิกิริยาการรับและการให้อิเล็กตรอน หรือเรียกว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ ภายในสารละลาย ซึ่งทำให้เกิดการไหลของกระแสในวงจรได้ จะต้องเกิดขึ้นที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าเท่านั้น โดยไอออนจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต้องมีการเคลื่อนย้ายหรือถูกนำพามาถึงผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า ก่อนที่จะเกิดกระบวนการส่งผ่านประจุหรืออิเล็กตรอนข้ามรอยต่อระหว่างสารละลายกับผิวหน้าของขั้วไฟฟ้านั้น โดยไอออนของสารอิเล็กโทรไลต์ในสารละลาย จะถูกพาไปยังผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าได้ด้วย 3 กลไก ดังนี้

2.4.5.1 ไมเกรชัน (migration) เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในสารละลายนั้น โดยไอออนบวกเคลื่อนที่เข้าหาขั้วลบ และไอออนลบเคลื่อนที่ไปทางขั้วบวก แสดงดังรูปที่ 2.3 โดยความเร็วของการที่ไอออนเคลื่อนที่เข้าหาหรือเคลื่อนที่ออกจากผิวหน้าของขั้วไฟฟ้านั้น อาจเพิ่มขึ้นหรือลดลงตามแต่ศักย์ไฟฟ้าที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้านั้น ซึ่งมีผลทำให้การไหลของกระแสในวงจรของเซลล์นั้น เพิ่มขึ้นหรือลดไปด้วยเช่นกัน



รูปที่ 2.3 การเคลื่อนที่ของไอออนแบบไมเกรชัน [6]

2.4.5.2 การแพร่ (diffusion) เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนหรือโมเลกุลในสารละลายจากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงกว่าไปยังบริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า จนกว่าไม่เกิดความแตกต่างของความเข้มข้น โดยอัตราเร็วของการแพร่เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นที่ต่างกัน แสดงดังรูป 2.4

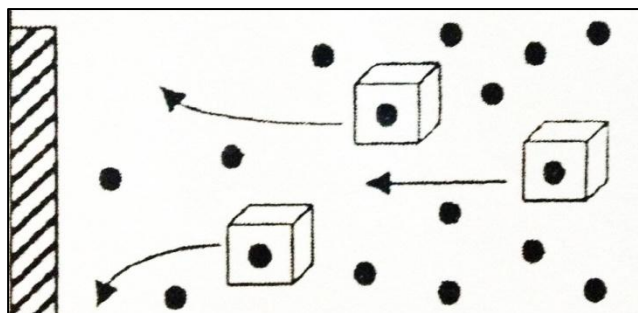


- ประจุบนขั้วไฟฟ้า
- อะตอมของโลหะที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า
- ไอออนของโลหะในสารละลาย

รูปที่ 2.4 การนำพาไอออนจากชั้นสารละลายไปยังผิวหน้าขั้วไฟฟ้าด้วยการแพร่ [6]

2.4.5.3 การพา (convection) การที่ไอออนในสารละลายถูกเคลื่อนที่พาเข้าหาหรือเคลื่อนที่ออกจากผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ซึ่งเป็นผลจากความแตกต่างของอุณหภูมิหรือความหนาแน่น

ของสารละลายหรือด้วยกลไกภายนอก เช่น การกวน หรือเขย่าสารละลาย ซึ่งเป็นการเร่ง การเคลื่อนที่ของไอออนภายในสารละลาย แสดงกลไกดังรูป 2.5



รูปที่ 2.5 การเคลื่อนที่ของไอออนแบบการพา [21]

2.4.6 กฎของฟาราเดย์

กฎการแยกสลายด้วยไฟฟ้าของฟาราเดย์ คือปริมาณสารที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าเป็นปฏิภาคกับปริมาณไฟฟ้าที่ผ่านสารละลายและปริมาณสารแต่ละชนิดที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าโดยการผ่านไฟฟ้าปริมาณเท่ากันเป็นปฏิภาคกับน้ำหนักสมมูลของสาร แสดงสมการดังนี้

$$Q = F \cdot (\text{No. equivalents}) \quad (2.15)$$

ซึ่ง F คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์ เป็น ปริมาณประจุที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของหนึ่ง กรัมสมมูลของสารที่ขั้วไฟฟ้าซึ่งมีค่าเท่ากับ 6.022×10^{23} อิเล็กตรอน หรือ 96,485 คูลอมป์ (C) ต่อ 1 กรัมสมมูลของสาร

Q คือ ปริมาณประจุไฟฟ้าที่ เข้าสู่เซลล์ โดยการไหลของกระแสที่คงที่ ที่ 1 แอมแปร์ (A) ในเวลา 1 วินาที (S) มีหน่วยเป็น C (คูลอมป์) ซึ่งเขียนเป็นสมการได้เป็น

$$Q = i \cdot t \quad (2.16)$$

ในระหว่างการดำเนินปฏิกิริยาการแยกสลายสาร กระแสไฟฟ้าแปรไปตามเวลาดังนั้น ปริมาณประจุไฟฟ้าที่เกี่ยวข้องกับการดำเนินปฏิกิริยาของสารตัวอย่าง มีค่าดังสมการ

$$Q = \int_0^t i(t) \cdot dt \quad (2.17)$$

สมการแสดงความสัมพันธ์ของน้ำหนักสารตัวอย่างกับปริมาณประจุไฟฟ้า เพื่อใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณสารตัวอย่างได้ ดังนี้

$$\text{Weight of sample (g)} = [Q \cdot (M.W)] / nF \quad (2.18)$$

2.4.7 ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า (Current efficiency)

การวัดประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า ของกระบวนการเคมีไฟฟ้า นิยมวัดจากค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า เนื่องจากกระแสไฟฟ้าเป็นต้นทุนที่มีมูลค่าสูง ดังนั้นกระบวนการที่สามารถใช้กระแสไฟฟ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพ จึงเป็นกระบวนการที่ดีซึ่งประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าหาได้จาก

$$\text{ประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า} = \frac{\text{มวลที่ได้จริงจากกระบวนการ}}{\text{มวลที่ได้จากการคำนวณตามทฤษฎี}} \quad (2.19)$$

ซึ่งมวลที่ได้ตามทฤษฎีนั้นสามารถคำนวณได้ตามกฎฟาราเดย์

2.4.8 การพอกพูนโลหะด้วยไฟฟ้า (Electrodeposition) [7, 21, 22]

การพอกพูน โลหะด้วยกระแสไฟฟ้าเป็น กระบวนการ นำกลับโลหะที่ต้องการโดย อาศัยกระแสไฟฟ้าจากแหล่งพลังงานภายนอก ผ่านเข้าไปในเซลล์เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันทางด้านขั้วแอโนด เป็นไอออนของโลหะในสารละลาย และเกิดปฏิกิริยารีดักชันทางด้านขั้วแคโทดเป็นโลหะพอกพูนที่ขั้วไฟฟ้า ทำให้สามารถนำกลับโลหะที่ต้องการได้ กระบวนการพอกพูนโลหะด้วยไฟฟ้ามีหลักการสำคัญดังนี้

- ประการแรก พลังงานของศักย์ไฟฟ้าจากแหล่งกระแสไฟฟ้าภายนอกต้องมีค่ามากกว่า ศักย์ไฟฟ้าที่โลหะใช้ในกา รสลายสาร เพื่อเกิดเป็นไอออนของโลหะในสารละลาย (เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน) โดยศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับเซลล์จะต้องคำนึงถึงผลการไหลของกระแส ที่มีผลต่อค่า ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ทั้งหมด ซึ่งค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสลายโลหะคำนวณได้จากสมการ (2.20)

$$E_D = E_{\text{cell}} - E_R - \pi \quad (2.20)$$

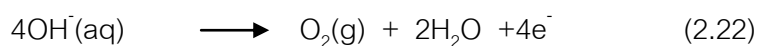
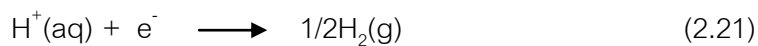
- ประการสอง ในการดำเนินปฏิกิริยาการพอกพูนโลหะด้วยไฟฟ้าจะต้องทำการกวนสารละลายตลอดเวลา เพื่อช่วยให้ไอออนของโลหะในสารละลายเกิดการนำพาจากชั้นของสารละลายเคลื่อนที่เข้าใกล้กับผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า จากนั้นไอออนของโลหะ จะแพร่เข้าและออกจากขั้วไฟฟ้า โดยการแพร่ของไอออนจะมีชั้นที่บางมากเพื่อให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันมีโลหะพอกพูนที่ขั้วไฟฟ้าได้

- ประการสาม เกิดปฏิกิริยาการพอกพูนโลหะอย่างสมบูรณ์ กระแสไฟฟ้าที่ไหลภายในวงจรจะมีค่าลดลง แม้ยังคงให้พลังงานแก่เซลล์ ปฏิกิริยาหรือการไหลของกระแส ไฟฟ้าย่อมไม่เกิดเพิ่มขึ้นอีก ซึ่งควรนำ ขั้วไฟฟ้าที่มีการพอกพูนของ โลหะ ออกจากวงจรของเซลล์ ก่อนนำแหล่งพลังงานไฟฟ้า ภายนอก ออก เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการผันกลับของปฏิกิริยา ซึ่งทำให้ โลหะที่พอกพูนกับขั้วไฟฟ้ากลับละลายไปในสารละลาย

ปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อลักษณะการพอกพูน โลหะด้วยไฟฟ้า คือ ความหนาแน่น ของกระแสไฟฟ้าที่จ่ายให้กับระบบ ระหว่าง การดำเนินปฏิกิริยา โดยทั่วไปพลังงานศักย์ ไฟฟ้าที่ให้กับเซลล์ไม่ควรมากจนทำให้ความหนาแน่นของกระแส ไฟฟ้า มากกว่า 0.1 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร [6] การให้กระแสไฟฟ้ามากเกินไป จะเป็นการเร่งการพอกพูนของ โลหะทำให้การพอกพูนโลหะไม่เรียบ และการที่ไอออนของโลหะในสารละลายมีการเคลื่อน ที่ตลอดเวลาด้วยแรงกวนสารละลาย หรือการหมุนของขั้วไฟฟ้า มีส่วนช่วยให้การพอกพูน ของโลหะเป็นไปได้ดี สม่่าเสมอ เพราะการกวนสารละลายเป็นการนำพาไอออนให้เข้าใกล้ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าและเกิดการแพร่เพื่อให้ เกิดปฏิกิริยาการพอกพูนโลหะที่ขั้วไฟฟ้าให้เป็นไปอย่างรวดเร็ว อีกทั้ง การเพิ่มอุณหภูมิของสารละลายในระหว่างการ ดำเนินปฏิกิริยา มีส่วนช่วยให้การเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลาย เร่งเกิดการพอกพูน โลหะที่ขั้วไฟฟ้า ได้ แต่ทั้งนี้ ต้องขึ้นกับลักษณะและ สภาวะการเกิดปฏิกิริยาของโลหะแต่ละชนิดด้วย

ในระหว่างการดำเนินปฏิกิริยาการพอกพูนของโลหะที่ต้องการ ภายในสารละลายจะเกิดการแข่งขันการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทด ทั้งไอออนของโลหะที่ปะปนในสารละลาย และ รวมถึงการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สไฮโดรเจนขึ้น ดังสมการ (2.21) และโดยทั่วไป ทางด้านขั้วแอโนด นอกจากมี

การเกิดปฏิกิริยา ออกซิเดชันของโลหะ ที่ต้องการ แล้ว มักจะมีปฏิกิริยาการ เกิดแก๊สออกซิเจน ขึ้น ด้วยเช่นกัน ดังสมการ (2.22)



การเกิดแก๊สขึ้นระหว่างการ ดำเนินปฏิกิริยานี้ ทั้งการเกิดรีดักชันของไฮโดรเจน หรือการ เกิดออกซิเดชันของออกซิเจนในระหว่างการพอกพูน โลหะ ถึงแม้ฟองแก๊สทำให้เกิดการเคลื่อนพา ไอออนดีขึ้น แต่ขณะเดียวกันก็สกัดกั้นการพอกพูนของ โลหะบนขั้วไฟฟ้า ทำให้การเกาะตัวของ โลหะไม่ราบเรียบ และหลุดออกได้ง่ายอีกด้วย [4]

ในการนำกลับโลหะที่ต้องการด้วยวิธีการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้ามีข้อดีดังนี้

- สามารถใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่หาได้ง่ายและราคาถูก เช่น กรดซัลฟิวริก กรด ไนตริก เป็นต้น
- ไม่เกิดกากตะกอนเพิ่มขึ้น
- มีความจำเพาะต่อปฏิกิริยาสูง หากควบคุมค่าศักย์ไฟฟ้าให้คงที่ จะสามารถนำกลับ โลหะที่ต้องการได้อย่างมีประสิทธิภาพและมีความบริสุทธิ์สูง

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Abbas และ Binder [1] ศึกษาการละลายของโลหะโมลิบดีนัมด้วยกระบวนการเคมีไฟฟ้า โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์แอมโมเนียมไนเตรต /แอมโมเนีย ($\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3$) ที่ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ -35 องศาเซลเซียส ซึ่งสารละลายอิเล็กโทรไลต์นี้สามารถนำ ไฟฟ้าและกัด กร่อนได้ดี ใน งานวิจัยนี้ ใช้เทคนิคกัลวานอสแตติก (Galvanostatic) เพื่อวิเคราะห์หาการละลาย ของโมลิบดีนัม ที่ใช้เป็นขั้วแอโนด ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3$ ภายในระบบมี ความ ต่างศักย์ของเซลล์ เท่ากับ 4 โวลต์ พบว่าประสิทธิภาพการละลาย ของโลหะโมลิบดีนัม ร้อยละ 79 และประสิทธิภาพของการพอกพูนโลหะด้วยไฟฟ้า (Electrodeposition) ที่ขั้วแคโทดร้อยละ 76

Zeng และ Cheng [5] ศึกษาทบทวนและอภิปรายงานวิจัยเกี่ยวกับกระบวนการแยก การทำให้บริสุทธิ์ และการนำกลับโลหะโมลิบดีนัมและวาเนเดียมในสารละลายที่ชะละลายจากตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้ว พบว่ามีกระบวนการมากมายทั้ง การตกตะกอนซัลไฟด์ การตกตะกอนเกลือแอมโมเนียม การดูดซับด้วยคาร์บอน การแลกเปลี่ยนไอออน และการสกัดด้วยตัวทำละลาย ซึ่งเปรียบเทียบกระบวนการเหล่านี้โดยใช้ค่าความจำเพาะ ประสิทธิภาพและคุณภาพของผลิตภัณฑ์ เป็นเกณฑ์ สำหรับกระบวนการตกตะกอนเป็นกระบวนการที่ง่ายและประหยัดต้นทุนแต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความบริสุทธิ์ต่ำ (น้อยกว่าร้อยละ 99) ส่วนกระบวนการดูดซับด้วยคาร์บอนเป็นวิธีที่ให้ประสิทธิภาพที่ต่ำ ซึ่งเป็นผลทำให้ในอุตสาหกรรมจึงไม่นิยมใช้กระบวนการนี้ในการนำกลับโลหะโมลิบดีนัมและวาเนเดียม และในส่วนของกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนเป็นวิธีนำกลับโลหะโมลิบดีนัมและวาเนเดียมที่ให้ความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์สูง แต่การนำไปใช้ในอุตสาหกรรมนั้นยังมีข้อจำกัด และสุดท้ายคือกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย เป็นวิธีที่ให้ความจำเพาะสูงในการแยกและการนำกลับโลหะทั้งสองนี้

Barik และคณะ [9] ศึกษาการชะละลายโลหะโมลิบดีนัม โคบอลต์ และอะลูมิเนียม จากตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้วด้วยกรดซัลฟิวริก โดยองค์ประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้วประกอบด้วย โคบอลต์ร้อยละ 2.24 โมลิบดีนัมร้อยละ 9.93 อะลูมิเนียมร้อยละ 24.09 และกำมะถันร้อยละ 9.12 ซึ่งส่วนใหญ่โลหะเหล่านี้จะอยู่ในรูปของซัลไฟด์ หรือออกไซด์ดังนี้ CoS, CoO, MoO, MoS, Al₂O₃ และ S ในการสกัดโลหะโมลิบดีนัม โคบอลต์และอะลูมิเนียม ทำโดยการชะละลายกับกรดซัลฟิวริกโดยตรง ซึ่งได้ร้อยละการชะละลายที่ต่ำ (21.3, 56.11 และ 8.2 ตามลำดับ) เนื่องจากเป็นการละลายของโลหะที่อยู่ในรูปออกไซด์ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการเติมตัวทำละลาย (oxidant) เพื่อช่วยละลายโลหะซัลไฟด์และกำมะถัน ตัวทำละลายที่ศึกษาในงานวิจัยนี้และเรียงลำดับตามประสิทธิภาพในการละลายโลหะให้ค่าสูงคือ H₂O₂>HNO₃>NaClO₃>FeCl₃>NaOCl ซึ่งภาวะที่เหมาะสมในงานวิจัยนี้คือ ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 0.5 โมลต่อลิตรและความเข้มข้นของไฮโรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นปริมาณ 5 เท่าของกรดซัลฟิวริก ขนาดอนุภาค 51-70 ไมโครเมตร ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ให้ค่า

ร้อยละการละลายสูงสุดของโลหะโมลิบดีนัม โคบอลต์ และอะลูมิเนียมเท่ากับ 99.8, 96.25 และ 11.03 ตามลำดับ

Lai และคณะ [23] ศึกษาการนำกลับของโลหะมีค่าจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอซดีเอสใช้แล้ว โดยวิธีการชะละลายด้วยกรดผสมและกระบวนการอิเล็กโทรไลซิส โดยในงานวิจัยศึกษากกรดผสมของกรดไนตริก กรดซัลฟิวริก และกรดไฮโดรคลอริก ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HCl}$) ที่มีอัตราส่วนความเข้มข้นเท่ากับ 2:1:1 ให้ผลการชะละลายที่ดีกว่ากรดผสมของกรดไนตริกและกรดซัลฟิวริก ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) ที่อัตราส่วนความเข้มข้นเท่ากับ 1:1 ภาวะที่เหมาะสมในงานวิจัยนี้คือ อัตราส่วนของตัวชะละลายกับตัวถูกชะละลายเท่ากับ 40 กรัมต่อลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ให้ค่าร้อยละการชะละลายของโลหะที่ต้องการดังนี้ ร้อยละของโลหะโมลิบดีนัม (Mo) 90 ร้อยละของโลหะนิกเกิล (Ni) 99 และร้อยละของโลหะวาเนเดียม (V) 99 จากนั้นนำสารละลายที่ชะละลายได้ ไปเข้าสู่กระบวนการนำกลับโลหะด้วยวิธีอิเล็กโทรไลซิส ภาวะที่เหมาะสมในการนำกลับคือ ระยะเวลา 2 ชั่วโมง ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 35.7 มิลลิแอมแปร์ ต่อตารางเซนติเมตร กำลังไฟฟ้า 5 โวลต์ ได้ค่าร้อยละของการนำกลับโลหะคือ ร้อยละของโลหะโมลิบดีนัม 15 ร้อยละของโลหะนิกเกิล 61 และร้อยละของโลหะวาเนเดียม 66 โดยผลรวมของการนำกลับทั้ง 2 กระบวนการ (ผลจากการชะละลาย x ค่าจากการนำกลับด้วยวิธีอิเล็กโทรไลซิส) มีค่าเท่ากับคือ โลหะโมลิบดีนัมร้อยละ 14 โลหะนิกเกิลร้อยละ 60 และโลหะวาเนเดียมร้อยละ 65

Morley และคณะ [24] ศึกษาการพอกพูนโลหะโมลิบดีนัมด้วยไฟฟ้าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีไอออนโมลิเบต เป็นองค์ประกอบ โดยกระบวนการพอกพูนโลหะด้วยไฟฟ้าทำในสารละลายแอซีเตตที่มีความเข้มข้นสูงถึง 10 โมลต่อลิตร พบว่าโลหะโมลิบดีนัมพอกพูนหนา 20 ไมโครเมตร ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) และเครื่องวิเคราะห์ผิววัสดุ XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ประสิทธิภาพในการพอกพูนโลหะโมลิบดีนัม ไม่ดีนัก เนื่องจากกระแสไฟฟ้าส่วนใหญ่ (มากกว่า 99%) ถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสของน้ำทำให้เกิดเป็นแก๊สไฮโดรเจนจำนวนมาก โดยปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการพอกพูนโลหะโมลิบดีนัมคือ ค่าความเข้มข้นของสารละลายแอซีเตต ค่าความเป็นกรด-เบส กระแสไฟฟ้าและสมบัติทางกายภาพของโลหะโมลิบดีนัม

Angelidis และคณะ [25] ศึกษาการนำกลับโลหะโมลิบดีนัม โคบอลต์และนิกเกิลจาก ตัวเร่งปฏิกิริยาเอซดีเอสไอ้แล้วไม่บด 2 ชนิดคือ Mo-Co/Al₂O₃ และ Mo-Ni/Al₂O₃-SiO₂ โดย กระบวนการชะละลายด้วยเบส -กรด คือสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และกรด ซัลฟิวริก (H₂SO₄) ตัวแปรที่ศึกษาในงานวิจัยนี้คือ เวลาในการทำปฏิกิริยา ความเข้มข้นของตัวทำ ละลาย และอุณหภูมิ จากการศึกษาค่าร้อยละการนำกลับโลหะโคบอลต์และ นิกเกิลเท่ากับ 97, 92 และ 92 ตามลำดับ

Barik และคณะ [26] ศึกษาการสกัดโลหะโมลิบดีนัมและโลหะโคบอลต์จากตัวเร่ง ปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมใช้แล้ว (Co-Mo/Al₂O₃) ด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกและกรด ไนตริกโดย กระบวนการชะละลายโดยตรง พบว่าเมื่อใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวทำละลายในการชะ ละลายโลหะได้ผลไม่ดีนัก แต่เมื่อนำกรดซัลฟิวริกผสมกับกรดไนตริกให้ผลการนำกลับโลหะ โมลิบดีนัมและโคบอลต์ได้ดี โดยปัจจัยที่ศึกษาในงานวิจัยนี้คือ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ความ เข้มข้นของกรด อุณหภูมิ อัตราส่วนระหว่างของแข็งต่อตัวทำละลาย และขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้แล้ว ภาวะที่เหมาะสมในงานวิจัยนี้คือ อัตราส่วนระหว่างของแข็งและสารละลายร้อยละ 10 ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 0.5 โมลต่อลิตร ความเข้มข้นของกรดไนตริก 4 โมลต่อลิตร ขนาด ของอนุภาค 51-70 ไมโครเมตร ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ให้ค่าร้อยละการ ชะละลายของโลหะโมลิบดีนัมและโคบอลต์เท่ากับ 99.7 และ 99.6 ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบ โลหะอะลูมิเนียมร้อยละการชะละลายเท่ากับ 14.9

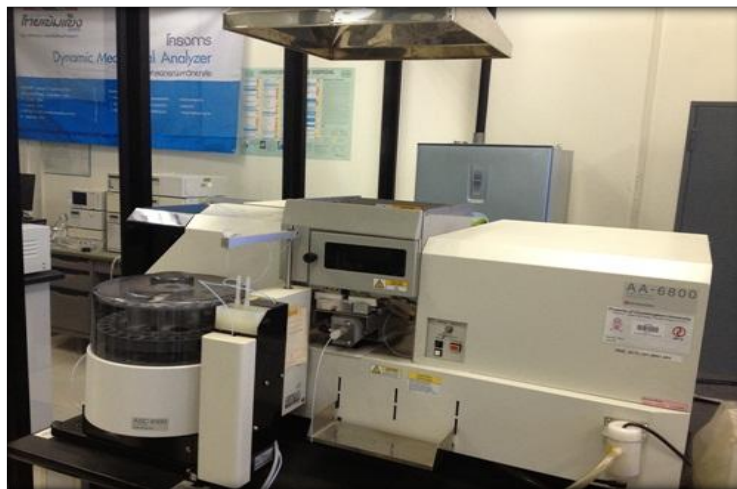
Park และคณะ [27] ศึกษาการนำกลับของโลหะโมลิบดีนัมโดยใช้ตัวทำละลายคือโซเดียม คาร์บอเนตและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยผลของการนำกลับของโลหะโมลิบดีนัมขึ้นกับค่าความ เข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนตและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในปฏิกิริยา โดยมีการควบคุมค่าความ เป็นกรด-เบสของสารละลาย และภาวะของการชะละลายคือ Na₂CO₃ 40 กรัมต่อลิตร H₂O₂ ร้อย ละ 6 โดยปริมาตร ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ได้ค่าร้อยละการนำกลับของโลหะโมลิบดีนัม เท่ากับ ร้อยละ 85 จากนั้นผ่านเข้ากระบวนการดูดซับด้วยคาร์บอน ซึ่งเลือกดูดซับเฉพาะ โมลิบดีนัม ที่ค่าความเป็นกรด -เบส 0.75 และคายซับของโมลิบดีนัมโดยใช้สารละลาย NH₄OH ร้อยละ 15 โดยปริมาตร ซึ่งได้ประสิทธิภาพมากกว่า ร้อยละ 99

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการดำเนินการ

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. เครื่องวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนัก (Atomic Absorption Spectrophotometer, AAs) รุ่น AA-6800 บริษัท shimadzu แสดงดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 เครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer

2. เครื่องกวนแม่เหล็กไฟฟ้า (Magnetic Stirrer)
3. เครื่องจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงและสายไฟ
4. เครื่องชั่งละเอียด
5. ขั้วไฟฟ้า
 - 5.1 ขั้วแอโนด ทำจากโลหะไทเทเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์
 - 5.2 ขั้วแคโทด ทำจากคาร์บอน หรือทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless Steel)
6. นาฬิกาจับเวลา
7. กระดาษกรองวอทแมน เบอร์ 40
8. ขวดเก็บสารตัวอย่าง
9. กรวยแก้ว

10. ขวดวัดปริมาตร ขนาด 50 มิลลิลิตร
11. ปีกเกอร์ 50, 100, 500 มิลลิลิตร
12. ปิเปตชนิดปรับปริมาตรได้
13. ถุงผ้า
14. กระจกนาฬิกาและชั้นตักสาร
15. ถ้วยบด
16. แท่งกวนสาร (magnetic bar)

3.2 สารเคมี

1. สารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น (98% w/v) บริษัท Qrec
2. สารละลายกรดไนตริกเข้มข้น (65% w/v) บริษัท Qrec
3. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ บริษัท Ajax Finechem Pty จำกัด
4. ตัวเร่งปฏิกิริยาเฮกซีเอสที่ใช้แล้ว บริษัท PLUS Exploration
5. น้ำปราศจากไอออน

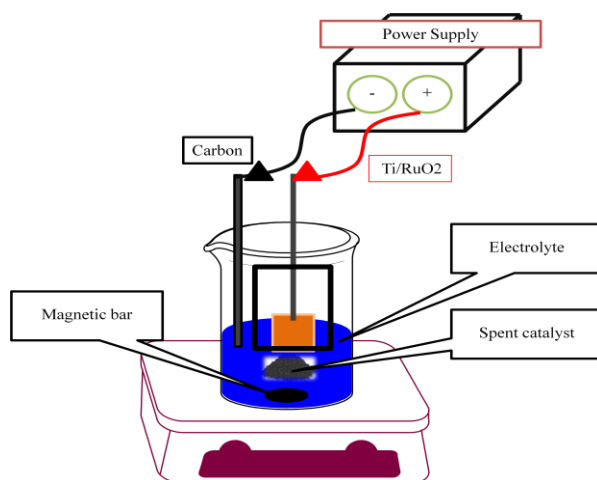
3.3 ขั้นตอนการดำเนินการทดลอง

ตอนที่ 1 วิเคราะห์หาปริมาณธาตุด้วยเครื่อง XRF (X-Ray Fluorescence Spectroscopy)

1. บดตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาเฮกซีเอสที่ใช้แล้วให้ละเอียดแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
2. นำตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาเฮกซีเอสที่อบแล้วไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุด้วยเครื่อง XRF

ตอนที่ 2 ขั้นตอนในการนำกลับโลหะด้วยกระแสไฟฟ้า ดังนี้

1. บดตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้ว
2. ชั่งกากของแข็ง 25 กรัม ใส่ถุงผ้าที่บรรจุขั้วแอโนดคือไทเทเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์ ขั้วแคโทดคือคาร์บอน และติดตั้งอุปกรณ์ตาม รูป 3.2 ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์คือ กรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ปริมาตร 500 มิลลิลิตร อัตราส่วน ระหว่างของแข็งและสารละลายอิเล็กโทรไลต์เท่ากับ 1 ต่อ 20 กวนสารละลายตลอดเวลาทำการทดลอง
3. ในช่วงการทดลองแรกจะทำการชะละลายโลหะที่บรรจุภายในถุงผ้าเป็นเวลา 15 นาที และยังไม่จ่ายกระแสไฟฟ้าให้แก่ระบบ จากนั้นเก็บตัวอย่างสารละลายปริมาตร 10 มิลลิลิตร
4. เริ่มให้กระแสไฟฟ้าแก่ระบบที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 26.54 แอมแปร์ต่อตารางเมตร (กระแสไฟฟ้า 0.01 แอมแปร์) เป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยเก็บตัวอย่างสารละลายปริมาตร 10 มิลลิลิตร ทุกๆ 15 นาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และเก็บตัวอย่างสารละลายปริมาตร 10 มิลลิลิตร ทุกๆ 1 ชั่วโมง เป็นเวลา 5 ชั่วโมง
5. นำตัวอย่างสารละลายไปวิเคราะห์หาค่าปริมาณโมลิบดีนัม อะลูมิเนียม และโคบอลต์ ด้วยเครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer
6. ทำการทดลองซ้ำข้อ 1-5 โดยเปลี่ยนตัวแปรศึกษาที่มีผลต่อการนำกลับโลหะโมลิบดีนัมดังต่อไปนี้



รูปที่ 3.2 การติดตั้งเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทดลอง

ชนิดและความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

	0.1 โมลต่อลิตร	1 โมลต่อลิตร	2 โมลต่อลิตร	3 โมลต่อลิตร
กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4)	✓	✓	✓	✓
กรดไนตริก (HNO_3)	✓	✓	✓	✓
สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)	✓	✓	✓	✓

ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า

ในการศึกษาความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ใช้ละลายอิเล็กโทรไลต์คือกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ทำตามขั้นตอนก่อนหน้าโดยศึกษาช่วงความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า ดังนี้

- ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 79.63 แอมแปร์ต่อตารางเมตร (กระแสไฟฟ้า 0.03 แอมแปร์)
- ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 132.70 แอมแปร์ต่อตารางเมตร (กระแสไฟฟ้า 0.05 แอมแปร์)
- ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 185.77 แอมแปร์ต่อตารางเมตร (กระแสไฟฟ้า 0.07 แอมแปร์)
- ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 238.85 แอมแปร์ต่อตารางเมตร (กระแสไฟฟ้า 0.09 แอมแปร์)

ผลของชนิดขั้วไฟฟ้า

ในการศึกษาผลของชนิดขั้วไฟฟ้า ใช้ละลายอิเล็กโทรไลต์คือกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 132.70 แอมแปร์ต่อตารางเมตร (กระแสไฟฟ้า 0.05 แอมแปร์) ทำการทดลองตามขั้นตอนก่อนหน้าโดยเปลี่ยนขั้วไฟฟ้าแคโทดที่ ศึกษาเป็นเหล็กกล้าไร้สนิม

ผลของอัตราส่วนของของแข็งต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์

ในการศึกษาผลของชนิดขั้วไฟฟ้า ใช้ละลายอิเล็กโทรไลต์คือกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 132.70 แอมแปร์ต่อตารางเมตร (กระแสไฟฟ้า 0.05 แอมแปร์) ทำการทดลองตามขั้นตอนก่อนหน้านี้ โดยศึกษาอัตราส่วนของของแข็งต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ดังนี้

- อัตราส่วน 2:20 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเฮกซีเอส 50 กรัม สารละลายอิเล็กโทรไลต์ 500 มิลลิลิตร
- อัตราส่วน 3:20 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเฮกซีเอส 75 กรัม สารละลายอิเล็กโทรไลต์ 500 มิลลิลิตร

ตอนที่ 3 การชะละลายโลหะที่ต้องการโดยตรง

1. ชั่งตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาเฮกซีเอสใช้แล้ว 25 กรัม
2. ชะละลายตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาเฮกซีเอสใช้แล้ว ด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ปริมาตร 500 มิลลิลิตร อัตราส่วนของของแข็งต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์เท่ากับ 1 ต่อ 20 กวนสารละลายตลอดเวลาทำการทดลอง
3. เก็บตัวอย่างสารละลาย ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ทุกๆ 15 นาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และ เก็บตัวอย่างสารละลายปริมาตร 10 มิลลิลิตร ทุกๆ 1 ชั่วโมง เป็นเวลา 5 ชั่วโมง
4. นำตัวอย่างสารละลายไปวิเคราะห์หาค่าปริมาณโมลิบดีนัม อะลูมิเนียม และโคบอลต์ ด้วยเครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer

ตอนที่ 4 การชะละลายโลหะที่ต้องการในถุงผ้าโดยไม่ใส่กระแสไฟฟ้า

1. บดตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้ว
2. ชั่งตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้ว 25 กรัม ใส่ถุงผ้า และชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ปริมาตร 500 มิลลิลิตร อัตราส่วนของของแข็งต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เท่ากับ 1:20 กวนสารละลายตลอดเวลาทำการทดลอง
3. เก็บตัวอย่างสารละลายปริมาตร 10 มิลลิลิตร ทุกๆ 15 นาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และเก็บตัวอย่างสารละลายปริมาตร 10 มิลลิลิตร ทุกๆ 1 ชั่วโมง เป็นเวลา 5 ชั่วโมง
4. นำตัวอย่างสารละลายไปวิเคราะห์หาค่าปริมาณโมลิบดีนัม อะลูมิเนียม และโคบอลต์ ด้วยเครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer

ตอนที่ 5 ศึกษาประสิทธิภาพของกระแสไฟฟ้า

1. ชั่งตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้ว 25 กรัม
2. ชะละลายตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้ว ด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ปริมาตร 500 มิลลิลิตร อัตราส่วนของของแข็งต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์เท่ากับ 1 ต่อ 20 กวนสารละลายตลอดเวลาทำการทดลอง เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
3. กรองสารละลาย
4. นำสารละลายที่กรองแล้วไปนำกลับโลหะด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า โดยใช้ ขั้วแอโนดคือไทเทเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์ ขั้วแคโทดคือคาร์บอน กวนสารละลายตลอดเวลาทำการทดลอง
5. โดยเก็บตัวอย่างสารละลายปริมาตร 10 มิลลิลิตร ทุกๆ 15 นาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และเก็บตัวอย่างสารละลายปริมาตร 10 มิลลิลิตร ทุกๆ 1 ชั่วโมง เป็นเวลา 5 ชั่วโมง
6. นำตัวอย่างสารละลายไปวิเคราะห์หาค่าปริมาณโมลิบดีนัม อะลูมิเนียม และโคบอลต์ ด้วยเครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการนำกลับโลหะโมลิบดีนัมจากตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรซันหรือเอชดีเอสที่ใช้แล้วด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า โดยศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการแยกดังนี้ ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ชนิดขั้วไฟฟ้า และอัตราส่วนของตะกอนต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยวิเคราะห์ปริมาณโลหะในสารละลายด้วยเครื่อง Atomic Absorption Spectroscopy

4.1 การวิเคราะห์หาปริมาณโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสที่ใช้แล้ว

ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสที่ใช้แล้ว อบที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อกำจัดความชื้น จากนั้นนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบโลหะ ในตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอส ใช้แล้วด้วยเครื่อง XRF (X-Ray Fluorescence Spectroscopy) พบว่ามีปริมาณโลหะที่มากที่สุดคือ อะลูมิเนียม (Al) ร้อยละ 31.80 รองลงมาคือ โมลิบดีนัม (Mo) ร้อยละ 11.09 และ โคบอลต์ (Co) ร้อยละ 2.36 เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสที่ใช้แล้วชนิดนี้เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ - โมลิบดีนัมบนตัวรองรับอะลูมินาใช้แล้ว (Spent Co-Mo/Al₂O₃ catalyst) จึงทำให้โลหะทั้งสามชนิดนี้มีปริมาณมากที่สุด ในงานวิจัยจึงเลือกศึกษาการนำกลับของโลหะทั้งสามชนิดนี้ สำหรับปริมาณโลหะอื่นที่พบในตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสที่ใช้แล้ว แสดงไว้ในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสที่ใช้แล้ว

องค์ประกอบ	ร้อยละโดยน้ำหนัก
อะลูมิเนียม (Al)	31.80
โมลิบดีนัม (Mo)	11.95
โคบอลต์ (Co)	2.36
กำมะถัน (S)	1.24
ซิลิคอน (Si)	0.43
ฟอสฟอรัส (P)	0.28
แคลเซียม (Ca)	0.11
สารอื่นๆ	51.83
รวม	100.0

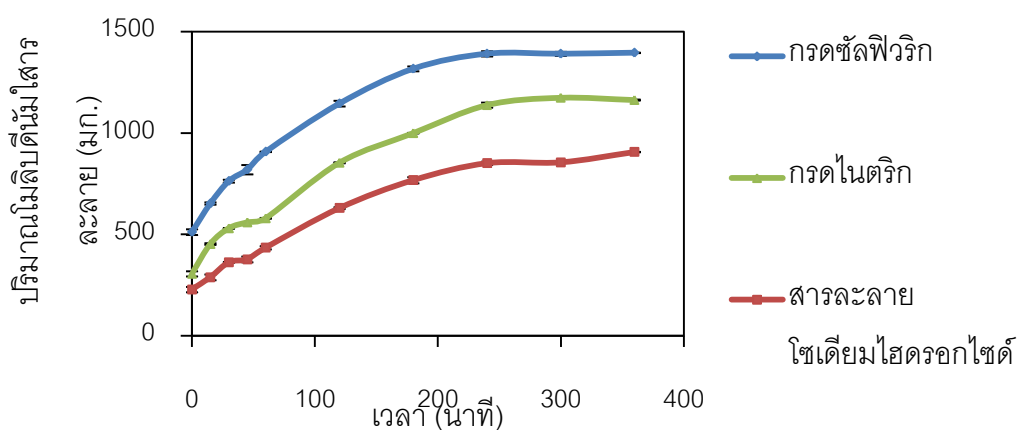
4.2 การศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการนำกลับโลหะจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอส ที่ใช้แล้ว ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า

4.2.1 ผลของชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

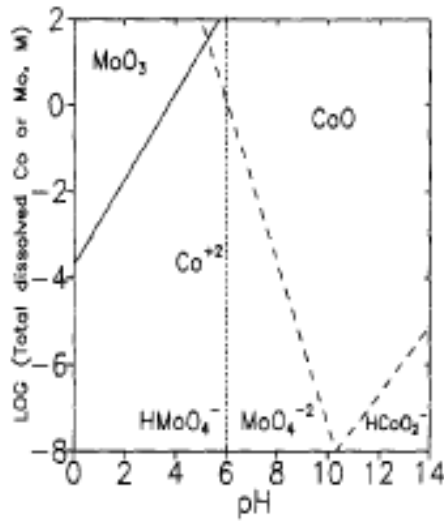
ศึกษาชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่สามารถชะละลายโมลิบดีนัมออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสที่ใช้แล้ว ในงานวิจัยก่อนหน้านี้นี้ได้มีการศึกษาชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่สามารถชะละลายโลหะออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอส เช่น กรดไฮโดรคลอริก (HCl) กรดไฮโดรฟลูออริก (HF) และสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ซึ่งตัวทำละลายเหล่านี้สามารถชะละลายโลหะออกมาแล้วให้ค่าการละลายโลหะที่สูง แต่เนื่องจากในงานวิจัยนี้เป็นกรมนำกลับโลหะด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า ตัวทำละลายเหล่านี้จึงไม่เหมาะสม เนื่องจากสามารถเกิดความเป็นพิษและทำลายขั้วไฟฟ้าได้ [23]

ในงานวิจัยนี้จึงนี้เลือกศึกษา กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) กรดไนตริก (HNO_3) และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 2 โมลต่อลิตร ที่อัตราส่วน

ระหว่างตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยา เอชดีเอสที่ใช้แล้วต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1:20 โดยใช้ขั้วแคโทดคือ คาร์บอน และขั้วแอโนดคือ โลหะไทเทเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์ ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า 26.54 แอมแปร์ต่อตารางเมตร จากรูปที่ 4.1 แสดงปริมาณโลหะโมลิบดีนัมในสารละลายที่เวลาต่างๆ โดยเวลาที่ 0 นาที มีปริมาณของโลหะในสารละลายเกิดขึ้นเนื่องจาก ทำการชะละลายโลหะเป็นเวลา 15 นาที แล้วจึงจ่ายกระแสไฟฟ้าเข้าไปที่เวลา 15 นาที พบว่ามีปริมาณโลหะโมลิบดีนัมในสารละลายกรดซัลฟิวริกสูงสุด 1,396 มิลลิกรัม ปริมาณโลหะโมลิบดีนัมในสารละลายกรดไนตริกสูงสุด 1,163 มิลลิกรัม และปริมาณโลหะโมลิบดีนัมในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 906 มิลลิกรัม ที่เวลา 360 นาที โดยอัตราปริมาณของโลหะโมลิบดีนัมจะเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องในช่วง 180 นาทีแรก และเริ่มคงที่ที่เวลา 240-360 นาที ที่เวลาเดียวกันโลหะโมลิบดีนัมสามารถละลายได้ในกรดซัลฟิวริกมากกว่า กรดไนตริกและสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เนื่องจากกรดซัลฟิวริกมีความสามารถในการออกซิไดส์โลหะสูง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา [9] จากรูปที่ 4.2 แสดงความสามารถในการละลายของโลหะโมลิบดีนัมและโลหะโคบอลต์ในช่วงค่าความเป็นกรด ต่างๆ พบว่าโลหะโมลิบดีนัมสามารถละลายได้ดีทั้งในสารละลายกรดและสารละลายเบส ในงานวิจัยจึงพบปริมาณโลหะโมลิบดีนัมถูกชะละลายอยู่ในสารละลายกรดซัลฟิวริก กรดไนตริกและสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

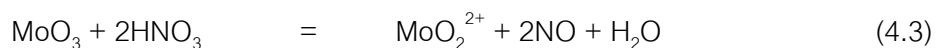
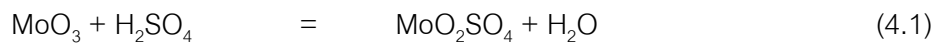


รูปที่ 4.1 ปริมาณโลหะโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสที่ละลายอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ที่เวลาต่างๆและความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า 26.54 แอมแปร์ต่อตารางเมตร



รูปที่ 4.2 ผลความสามารถในการละลายของโลหะโมลิบดีนัมและโลหะโคบอลต์ในช่วงค่าความเป็นกรดต่างๆ [15]

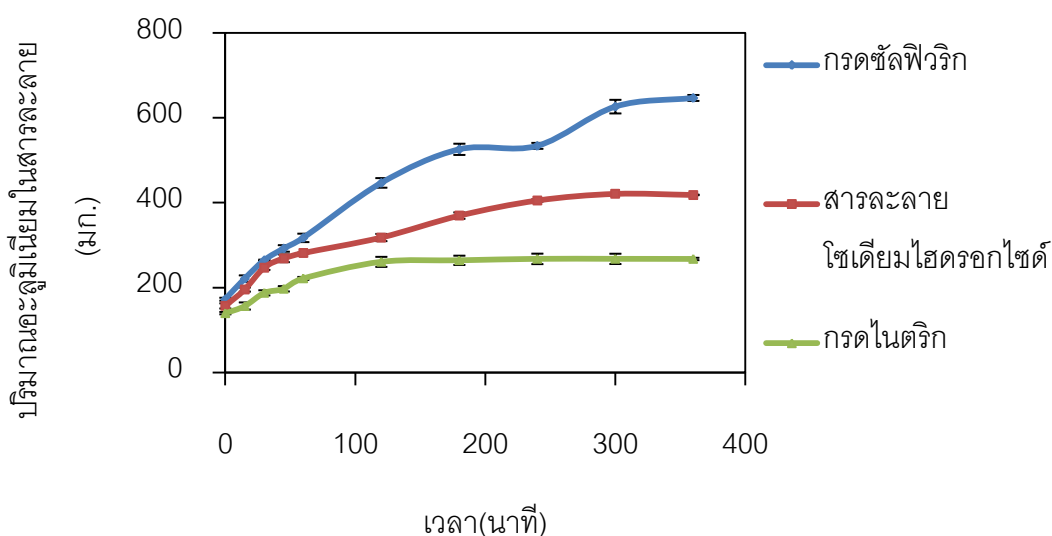
จากสมการ 4.1- 4.3 แสดงการเกิดปฏิกิริยาของโลหะโมลิบดีนัมในสารละลายกรดซัลฟิวริก สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และสารละลายกรดไนตริก ตามลำดับ [28, 29]



ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อโลหะโมลิบดีนัมที่อยู่ในรูปของแข็งออกไซด์ถูกชะละลายด้วยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่างๆ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์อยู่ในรูปของสารละลาย ที่ละลายน้ำได้ อีกทั้งโลหะโมลิบดีนัมสามารถละลายได้ทั้งสารละลายกรดและสารละลายเบส

รูปที่ 4.3 แสดงปริมาณโลหะอะลูมิเนียมที่ละลายด้วยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทั้ง กรดซัลฟิวริก สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และกรดไนตริก โดยเวลาที่ 0 นาที มีปริมาณของโลหะในสารละลายเกิดขึ้นเนื่องจาก ทำการชะละลายโลหะเป็นเวลา 15 นาที แล้วจึงจ่ายกระแสไฟฟ้าเข้าไปที่เวลา 15 นาที พบว่ากรดซัลฟิวริกให้ค่าปริมาณโลหะอะลูมิเนียมในสารละลายสูงสุด 646 มิลลิกรัม สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ให้ค่าปริมาณโลหะอะลูมิเนียมในสารละลายสูงสุด 418

มิลลิกรัม และสารละลายกรดไนตริกให้ค่าปริมาณโลหะอะลูมิเนียมในสารละลายสูงสุด 267 มิลลิกรัมที่เวลา 360 นาที โดยอัตราปริมาณของโลหะอะลูมิเนียมจะเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องในช่วง 180 นาทีแรก และเริ่มคงที่ที่เวลา 240-360 นาที จากรูปพบว่า อะลูมิเนียมสามารถละลายได้ทั้งในภาวะกรดและเบส เช่นเดียวกับโมลิบดีนัม แต่เนื่องจากกรดซัลฟิวริกเป็นสารออกซิไดส์ที่แรงจึงสามารถทำให้อะลูมิเนียมละลายออกมาในสารละลายได้มากกว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดอื่น



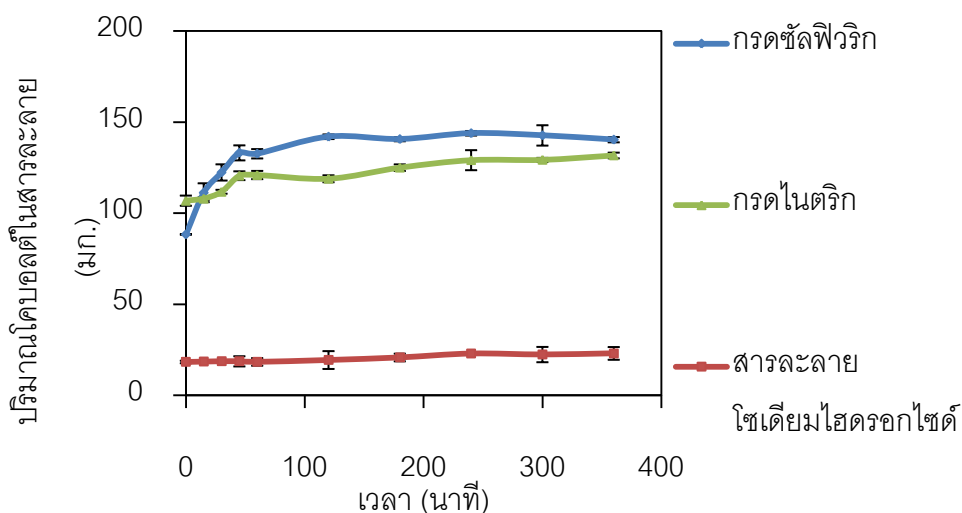
รูปที่ 4.3 ปริมาณโลหะอะลูมิเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยาเฮกซีเอสที่ละลายอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ที่เวลาต่างๆ และความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า 26.54 แอมแปร์ต่อตารางเมตร

จากสมการ 4.4-4.6 แสดงการเกิดปฏิกิริยาของโลหะอะลูมิเนียมในสารละลายกรดซัลฟิวริก สารละลายไฮโดรคลอริก และสารละลายกรดไนตริก ตามลำดับ [30]



ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อโลหะอะลูมิเนียมที่อยู่ในรูปของแข็งออกไซด์ถูกชะละลายด้วยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่างๆ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์อยู่ในรูปของสารละลายที่ละลายน้ำได้ อีกทั้งโลหะอะลูมิเนียมสามารถละลายได้ทั้งสารละลายกรดและสารละลายด่าง การที่พบปริมาณโลหะอะลูมิเนียมในสารละลายน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณเริ่มต้น เนื่องจาก ออกไซด์ของอะลูมิเนียมค่อนข้างเสถียรทำให้ถูกชะละลายได้น้อยหรือ ไอออนของอะลูมิเนียมในสารละลายสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ในสารละลายได้ จึงทำให้พบปริมาณอะลูมิเนียมในสารละลายลดลง [26, 31]

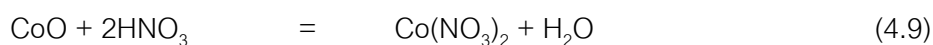
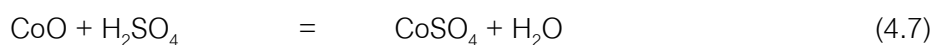
รูปที่ 4.4 แสดงปริมาณโลหะโคบอลต์ด้วยตัวทำละลายคือ กรดซัลฟิวริก สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และกรดไนตริก โดยเวลาที่ 0 นาที มีปริมาณของโลหะในสารละลายเกิดขึ้น เนื่องจาก ทำการชะละลายโลหะเป็นเวลา 15 นาที แล้วจึงจ่ายกระแสไฟฟ้าเข้าไปที่เวลา 15 นาที พบว่ากรดซัลฟิวริกให้ค่าปริมาณโลหะโคบอลต์ในสารละลายสูงสุด 140 มิลลิกรัม สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ให้ค่าปริมาณโลหะโคบอลต์ในสารละลายสูงสุด 23 มิลลิกรัม และสารละลายกรดไนตริกให้ค่าปริมาณโลหะโคบอลต์ในสารละลายสูงสุด 131 มิลลิกรัมที่เวลา 360 นาที โดยอัตราปริมาณของโลหะโคบอลต์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟิวริกและกรดไนตริกจะเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องในช่วง 180 นาทีแรก และเริ่มคงที่ที่เวลา 240-360 นาที แต่ในภาวะของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ โลหะโคบอลต์จะละลายออกมาได้น้อยเนื่องจากโคบอลต์ละลายได้ไม่ดีในสารละลายที่ค่ากรด-เบสสูง [25] และพบว่าปริมาณโลหะโคบอลต์ที่ละลายอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีปริมาณน้อย เนื่องจาก ปริมาณเริ่มต้น (W_0) มีค่าเพียง 591 มิลลิกรัม ซึ่งน้อยมากเมื่อเทียบกับปริมาณของโลหะทั้งหมดในตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสที่ใช้แล้ว และกรดซัลฟิวริกสามารถละลายโลหะโคบอลต์ได้มากที่สุดเมื่อเทียบกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดอื่น เนื่องจากกรดซัลฟิวริกเป็นสารออกซิไดส์ที่แรงสามารถชะละลายโลหะออกมาได้ดี



รูปที่ 4.4 ปริมาณโลหะโคบอลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยาเอซดีเอสที่ละลายอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ที่เวลาต่างๆ และความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า 26.54 แอมแปร์ต่อ

ตารางเมตร

จากสมการ 4.7-4.9 แสดงการเกิดปฏิกิริยาของโลหะโคบอลต์ในสารละลายกรดซัลฟิวริก สารละลายไฮดรอกไซด์ และสารละลายกรดไนตริก ตามลำดับ

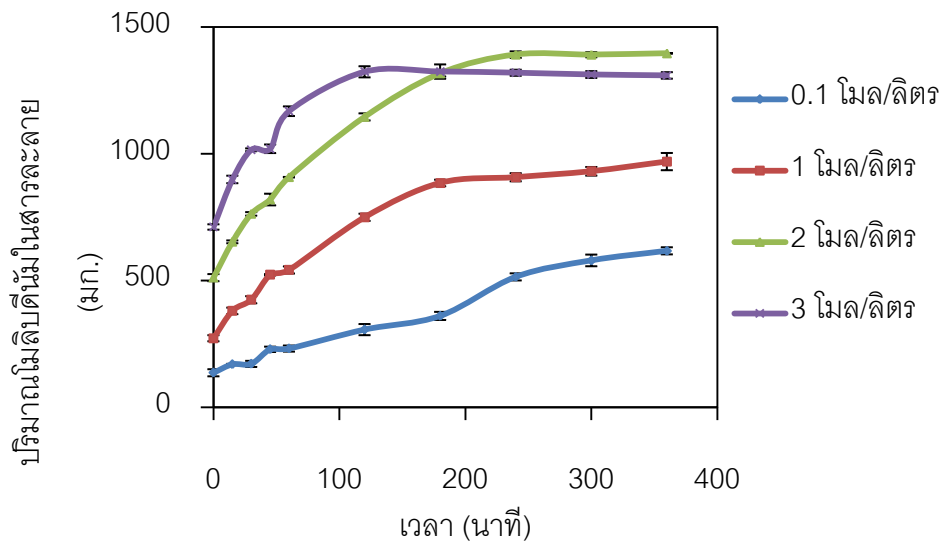


ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นของโลหะโคบอลต์ถูกชะละลายด้วยตัวทำละลายชนิดต่างๆ พบว่าธรรมชาติของกรดซัลฟิวริกสามารถชะละลายโคบอลต์ได้ดีกว่า โดยค่าความสามารถในการละลาย (Solubility product constant, K_{sp}) ของโคบอลต์ซัลเฟต (CoSO_4) มีค่าเท่ากับ 38.3 กรัมต่อ 100 มิลลิตรของน้ำ ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส อีกทั้งจากรูปที่ 4.2 พบว่าโคบอลต์สามารถละลายได้ดีในภาวะกรดอีกด้วย

ในงานวิจัยนี้เลือกใช้ กรดซัลฟิวริกเป็นสารละลายอิ เล็กโทรไลต์เพื่อใช้ในการนำกลับโลหะ โมลิบดีนัมเนื่องจากผลการทดลองพบว่ากรดซัลฟิวริกให้ปริมาณของโลหะที่ละลายอยู่ใน สารละลายมากที่สุด อีกทั้งเป็นสารที่หาง่ายและไม่ทำลายขั้วไฟฟ้า

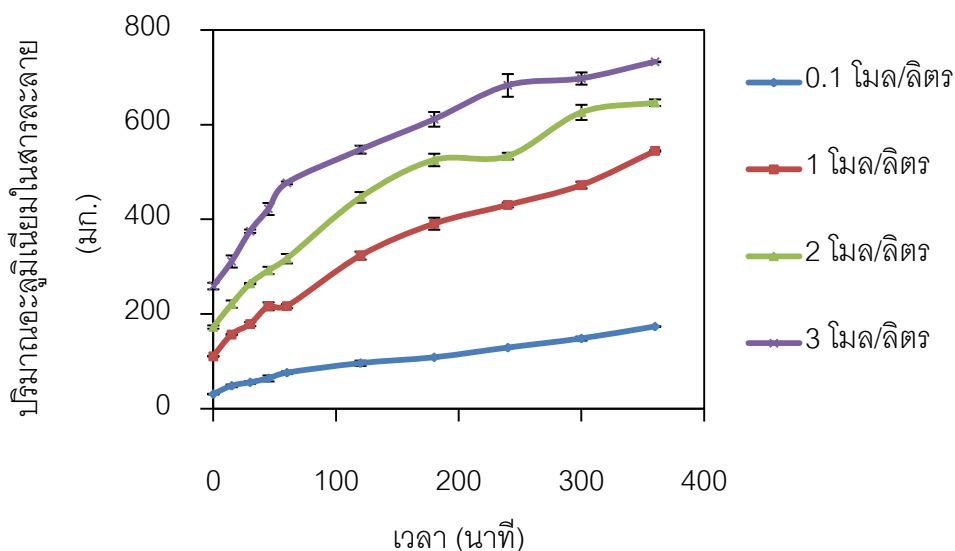
4.2.2 ผลของความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

การศึกษาความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีผลต่อการละลายโลหะ ในงานวิจัยนี้เลือก ศึกษากรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 0.1, 1, 2 และ 3 โมลต่อลิตร ที่อัตราส่วนระหว่างตัวอย่างของ ตัวเร่งปฏิกิริยา เอซดีเอสที่ใช้แล้วต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1:20 โดยใช้ขั้วแคโทดคือ คาร์บอน และขั้วแอโนดคือ โลหะไท เทเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์ ความหนาแน่น กระแสไฟฟ้า 26.54 แอมแปร์ต่อตารางเมตร แสดงผลดังรูปที่ 4.5 พบว่าที่เวลา 360 นาที กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตรให้ค่าปริ มานโลหะโมลิบดีนัมในสารละลายที่ 617 มิลลิกรัม ที่เวลาเดียวกันกรด ซัลฟิวริกความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตรให้ค่าปริมาณโลหะโมลิบดีนัมในสารละลายที่ 969 มิลลิกรัม และกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตรให้ค่าปริมาณโลหะโมลิบดีนัมในสารละลายที่ 1396 มิลลิกรัม เมื่อเพิ่มคว ามเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ 0.1 ถึง 2 โมลต่อลิตร พบว่าปริมาณ โลหะโมลิบดีนัมในสารละลายมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องที่เวลา 0 ถึง 240 นาที และเริ่มคงที่จน เวลาถึง 360 นาที เมื่อพิจารณากรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 3 โมลต่อลิตร พบว่ามีปริมาณโลหะ โมลิบดีนัมในสารละลาย 1,309 มิลลิกรัม ซึ่งปริมาณโลหะโมลิบดีนัมในสารละลายลดลงเล็กน้อย จากสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร เนื่องจากเมื่อเพิ่มความเข้มข้นสูงขึ้นจะ มี การตกตะกอนร่วมของไฮดรอกไซด์ในสารละลาย เช่น ในตัวเร่งปฏิกิริ ยาเอซดีเอสใช้แล้วที่นำมา วิเคราะห์มีแคลเซียมเป็นองค์ประกอบทำให้เกิด แคลเซียมซัลเฟต (CaSO_4) ซึ่งบดบังการแพร่ ภายใน (Internal diffusion) ของไฮดรอกไซด์ในสารละลายสู่ชั้นที่เกิดผลิตภัณฑ์ (Product layer) มีผล ให้โลหะถูกชะละลายลดลง [9, 31]



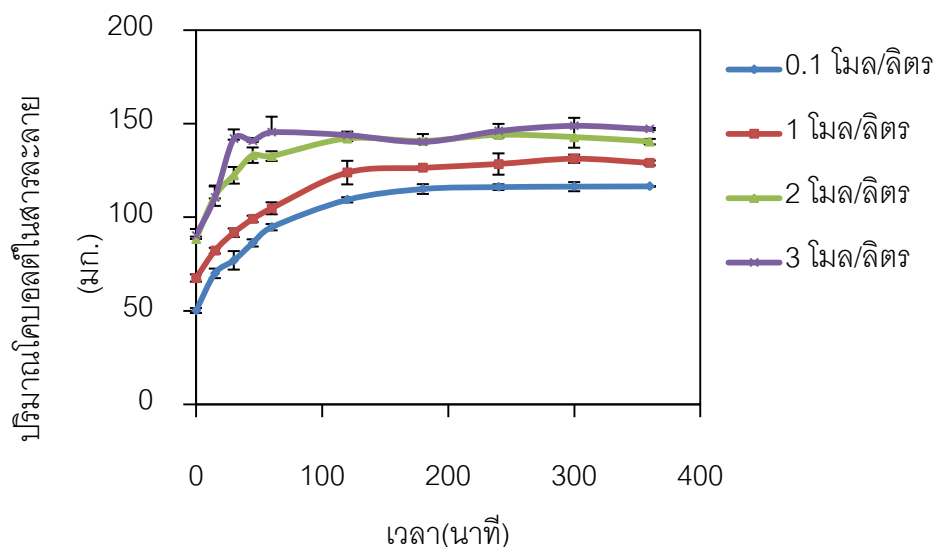
รูปที่ 4.5 ปริมาณโลหะโมลิบดีนัมละลายอยู่ในสารละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 0.1, 1, 2 และ 3 โมลต่อลิตร ที่เวลาต่างๆและความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า 26.54 แอมแปร์ต่อตารางเมตร

รูปที่ 4.6 แสดงปริมาณโลหะอะลูมิเนียมที่ละลายอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยเวลา ที่ 0 นาที มีปริมาณของโลหะในสารละลายเกิดขึ้นเนื่องจาก ทำการชะละลายโลหะเป็นเวลา 15 นาที แล้วจึงจ่ายกระแสไฟฟ้าเข้าไปที่เวลา 15 นาที พบว่าที่เวลา 360 นาที มีปริมาณโลหะอะลูมิเนียมในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร เท่ากับ 173 มิลลิกรัม ที่เวลาเดียวกันสารละลายอิเล็กโทรไลต์ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตรมีปริมาณโลหะอะลูมิเนียมในสารละลายเท่ากับ 544 มิลลิกรัม และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ความเข้มข้น 2 และ 3 โมลต่อลิตร มีปริมาณโลหะอะลูมิเนียมในสารละลายเท่ากับ 646 และ 732 ตามลำดับ พบว่าเมื่อเพิ่มเวลาและความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ปริมาณโลหะอะลูมิเนียมในสารละลายมีค่าเพิ่มขึ้นตามไปด้วย เนื่องจากการเพิ่มความเข้มข้นทำให้มีปริมาณความเป็นกรดที่มากพอทำให้โลหะอะลูมิเนียมถูกชะละลายออกมา ได้มากขึ้นและภายในระบบมีการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างต่อเนื่อง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ศึกษา [31]



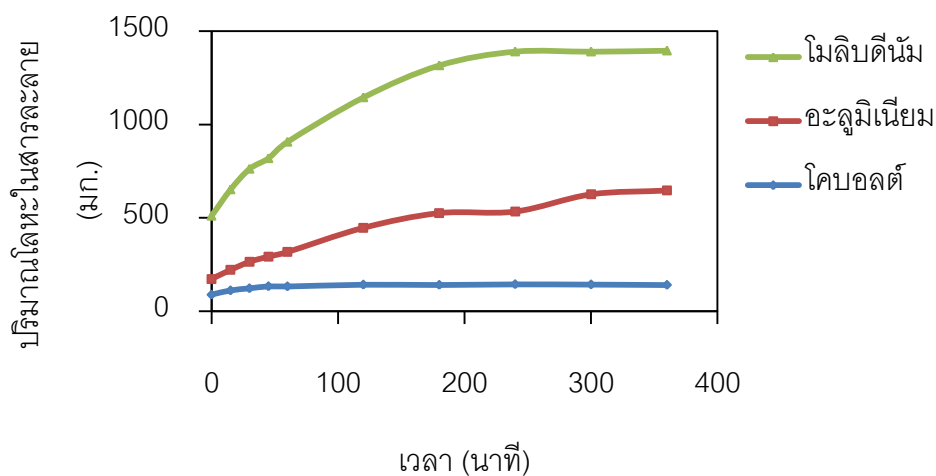
รูปที่ 4.6 ปริมาณโลหะโคบอลต์ที่ละลายอยู่ในสารละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 0.1, 1, 2 และ 3 โมลต่อลิตร ที่เวลาต่างๆ และความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า 26.54 แอมแปร์ต่อตารางเมตร

เมื่อพิจารณาปริมาณโลหะโคบอลต์ในสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่เวลา 360 นาที โดยเวลาที่ 0 นาที มีปริมาณของโลหะในสารละลายเกิดขึ้นเนื่องจาก ทำการชะละลายโลหะเป็นเวลา 15 นาที แล้วจึงจ่ายกระแสไฟฟ้าเข้าไปที่เวลา 15 นาที พบว่ามีปริมาณโลหะโคบอลต์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร เท่ากับ 116 มิลลิกรัม ที่ความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1 โมลต่อลิตร มีปริมาณโลหะโคบอลต์ในสารละลาย 129 มิลลิกรัม ที่ความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 2 โมลต่อลิตร มีปริมาณโลหะโคบอลต์ในสารละลายเท่ากับ 140 มิลลิกรัม และความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 3 โมลต่อลิตร มีปริมาณโลหะโคบอลต์ในสารละลาย 147 มิลลิกรัม เมื่อเพิ่มความเข้มข้น ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ขึ้น ปริมาณโลหะโคบอลต์ที่ละลายเพิ่มขึ้นด้วย และอัตราในการละลายเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ในช่วงเวลา 0 – 120 นาทีแรก และเริ่มคงที่เมื่อเวลา 120 – 360 นาที แสดงดังรูปที่ 4.7 เนื่องจากโคบอลต์สามารถละลายได้ดีในสารละลายที่มีความเป็นกรด ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ศึกษา [25]



รูปที่ 4.7 ปริมาณโลหะโคบอลต์ที่ละลายอยู่ในสารละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 0.1, 1, 2 และ 3 โมลต่อลิตร ที่เวลาต่างๆ และความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า 26.54 แอมแปร์ต่อตารางเมตร

ในงานวิจัยนี้เลือกศึกษากรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์เนื่องจากกรดซัลฟิวริกสามารถละลายโลหะที่สำคัญคือ โมลิบดีนัม อะลูมิเนียม และโคบอลต์ ในตัวเร่งปฏิกิริยาเฮกซีเอสที่ใช้แล้วมีค่าสูงที่สุด และที่ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร เป็นความเข้มข้นที่เหมาะสมในงานวิจัยนี้เนื่องจากการนำกลับโลหะโมลิบดีนัมด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า หากใช้ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่สูงมาก เช่น 3 โมลต่อลิตร ภายในระบบจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรเจน ทำให้เกิดฟองแก๊สจำนวนมาก ซึ่งไปบดบังการพอกพูนของโลหะที่ขั้วไฟฟ้าได้ [24] รูปที่ 4.8 แสดงผลของปริมาณโลหะโมลิบดีนัม อะลูมิเนียม และโคบอลต์ ในสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร

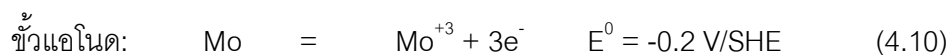


รูปที่ 4.8 ปริมาณโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสที่ละลายอยู่ในสารละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ที่เวลาต่างๆและความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า 26.54 แอมแปร์ต่อตารางเมตร

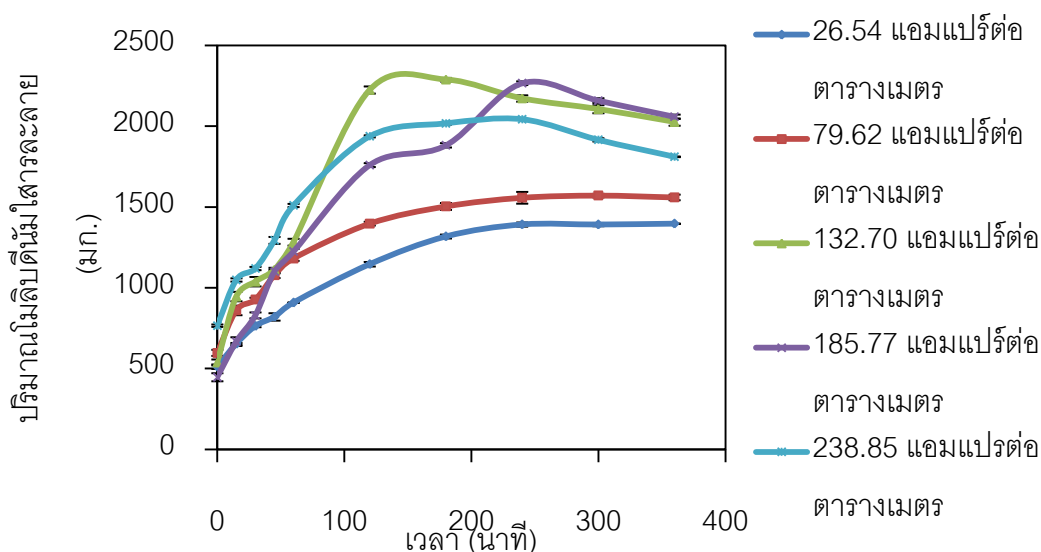
4.2.3 ผลของความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า

จากการศึกษาวิจัยที่ผ่านมาพบว่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า เป็นปัจจัยสำคัญต่อการพอกพูนโลหะ ในงานวิจัยนี้ ศึกษาการนำกลับโลหะโมลิบดีนัมในช่วงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 26.54 ถึง 238.85 แอมแปร์ต่อตารางเมตร โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์คือ กรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ขั้วแคโทดคือ คาร์บอน และขั้วแอโนด คือ ไททาเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์ อัตราส่วนระหว่างตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้วต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์คือ 1:20 จากรูปที่ 4.9 พบว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 26.54 และ 79.62 แอมแปร์ต่อตารางเมตร มีปริมาณโลหะโมลิบดีนัมเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาเพิ่ม โดยปริมาณโลหะสูงสุดเท่ากับ 1369 และ 1559 มิลลิกรัม ที่เวลา 360 นาที เนื่องจากการเพิ่มกระแสไฟฟ้าส่งผลให้ภายในระบบเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโลหะที่ขั้วแอโนดอย่างต่อเนื่อง ดังสมการ (4.10) ทำให้มีปริมาณโลหะในสารละลายมากขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น และที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทั้งสองนี้ยังไม่พบปริมาณโลหะในสารละลายที่ลดลงแสดง ถึงการพอกพูนโลหะโมลิบดีนัมที่ขั้วไฟฟ้า หรือเกิดน้อยมาก เนื่องจากปริมาณโลหะที่เพิ่มขึ้น อาจมีสาเหตุมาจากในสารละลายมีโลหะชนิดอื่นๆ ที่ละลายอยู่ใน

สารละลายอีก ทำให้เกิดการ แย่งชิงกระแสไฟฟ้าได้ ส่งผลให้ โลหะ โม ลิบ ดี นั ม ไม่สามารถ เกิดปฏิกิริยารีดักชันเป็นโลหะเกาะที่ขั้วไฟฟ้าได้ [24]

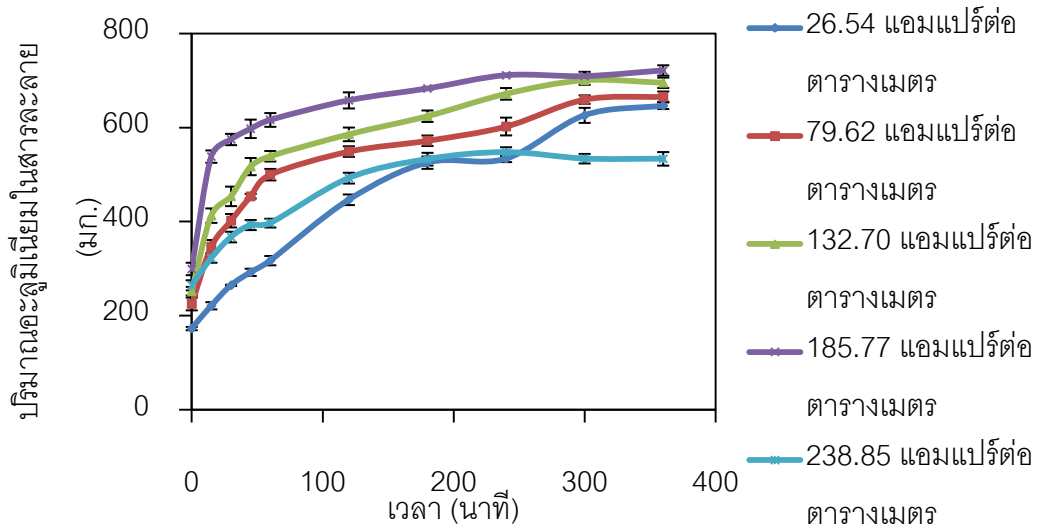


เมื่อพิจารณาที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในช่วง 132.70 ถึง 238.85 แอมแปร์ต่อตารางเมตร ในช่วงเวลาเริ่มต้นถึงที่ 180 นาที ปริมาณโลหะโมลิบ ดี นั ม มีอัตราการเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดยที่ เวลา 180 นาที ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 132.70 แอมแปร์ต่อตารางเมตร (ค่าศักย์ไฟฟ้า ที่วัด จากเครื่องจ่ายกระแสไฟฟ้า เท่ากับ 2.2 โวลต์) มีปริมาณโลหะโมลิ บ ดี นั ม ในสารละลายเท่ากับ 2,287 มิลลิกรัม และลดลงเหลือ 2,025 มิลลิกรัม ที่เวลา 360 นาที ในส่วนความหนาแน่น กระแสไฟฟ้า 185.77 (ค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดจากเครื่องจ่ายกระแสไฟฟ้า เท่ากับ 2.8 โวลต์) และ 238.85 แอมแปร์ต่อตารางเมตร (ค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดจากเครื่องจ่ายกระแสไฟฟ้า เท่ากับ 3.0 โวลต์) มีปริมาณโลหะสูงสุดเท่ากับ 2,266 และ 2,042 มิลลิกรัม ที่เวลา 240 นาที จากนั้นลดลงเหลือ 2,058 และ 1810 มิลลิกรัม ที่เวลา 360 นาที ตามลำดับ แสดงดังรูป 4.9 การเพิ่มความหนาแน่น กระแสไฟฟ้า จะทำให้โลหะ เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างต่อเนื่องจึงเกิดเป็นไอออนของโลหะใน สารละลายมากขึ้น มีผลทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เพิ่มขึ้นเช่นกัน และเมื่อกระแสไฟฟ้า ถึงจุดที่ ไอออนในสารละลายสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันเป็นโลหะโมลิบ ดี นั ม ได้ ปริมาณโลหะใน สารละลายจึงลดลง [23]



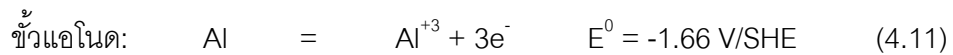
รูปที่ 4.9 ปริมาณไอโอดีนที่ละลายในตัวอย่างสารละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ที่เวลาและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ

การศึกษาหาความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เหมาะสมในการนำกลับอะลูมิเนียม จะทำในช่วงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าช่วงใด ยกกับการนำกลับโมลิบดีนัมคือ ที่ 26.54 ถึง 238.85 แอมแปร์ต่อตารางเมตร และใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ คือ กรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ขั้วแคโทดทำจาก คาร์บอน และขั้วแอโนด ทำจากโลหะ ไททาเนียมเคลือบรูทีเนียม ออกไซด์ อัตราส่วนระหว่างตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาเอซดีเอสใช้แล้ว ต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์คือ 1:20 จากรูปที่ 4.10 พบว่าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 26.54, 79.62, 132.70 และ 185.77 แอมแปร์ต่อตารางเมตร ปริมาณไอโอดีนที่ละลายในสารละลายเท่ากับ 646, 665, 700 และ 721 มิลลิกรัม ซึ่งเมื่อเพิ่มความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและเวลา ทำให้ปริมาณไอโอดีนที่ละลายมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากไอโอดีนมีค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันต่ำกว่าไอโอดีนและโคบอลต์ จึงทำให้ถูกออกซิไดส์เป็นไอออนในสารละลายได้ง่าย การเพิ่มกระแสไฟฟ้าจึงเป็นการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วย ซึ่งสมการที่ (4.11) แสดงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไอโอดีนที่ขั้วไฟฟ้า



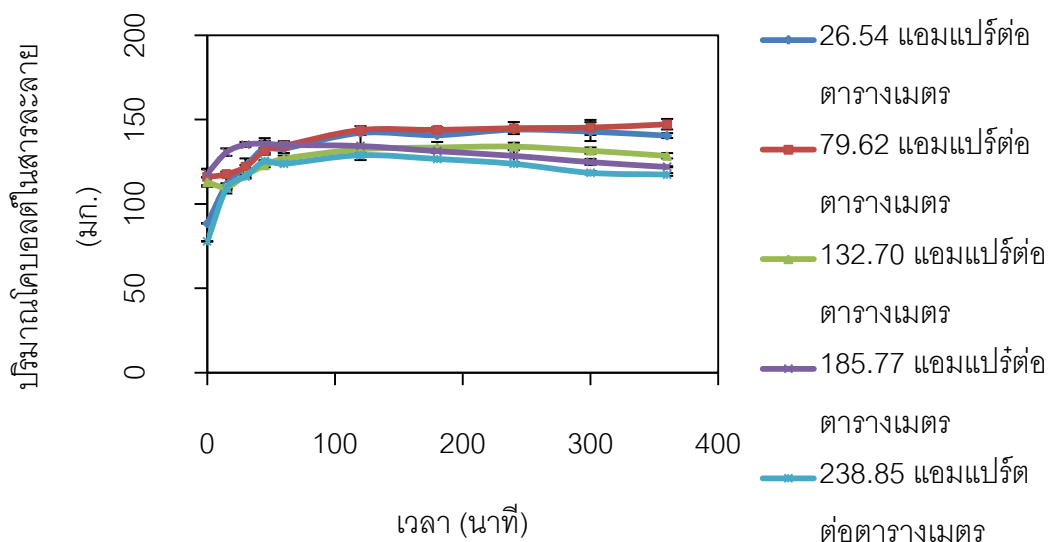
รูปที่ 4.10 ปริมาณโลหะอะลูมิเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสที่ละลายอยู่ในสารละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ที่เวลาและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ

สมการแสดงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโลหะอะลูมิเนียมที่ขั้วแอโนด



จากการศึกษาการนำกลับโลหะโคบอลต์ ในช่วงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 26.54 ถึง 238.85 แอมแปร์ต่อตารางเมตร โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์คือ กรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ขั้วแคโทดทำจากคาร์บอน และขั้วแอโนดทำจากโลหะไททาเนียมเคลือบรูทีเนียม ออกไซด์ อัตราส่วนระหว่างตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้ว ต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์คือ 1:20 โดยปริมาณโลหะโคบอลต์ในสารละลายมีแนวโน้มเช่นเดียวกับปริมาณโมลิบดีนัม คือ เมื่อเพิ่มความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 26.54 ถึง 79.62 แอมแปร์ต่อตารางเมตร จะมีปริมาณโลหะในสารละลายเพิ่มขึ้นเท่ากับ 140 และ 147 มิลลิกรัม ตามลำดับ และเมื่อเพิ่มความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในช่วง 132.70 ถึง 238.85 แอมแปร์ต่อตารางเมตร พบว่าปริมาณโลหะโคบอลต์มีค่าลดลงตามลำดับ ดังรูป 4.11 เนื่องจากโคบอลต์มีค่าศักย์ไฟฟ้าใกล้เคียงกับโมลิบดีนัม แสดงดังสมการที่ (4.12) ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน -รีดักชัน ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าใกล้เคียงกัน แต่เนื่องจากปริมาณเริ่มต้นของโคบอลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสมีค่าน้อย ดังนั้นปริมาณ

การละลายโคบอลต์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ จึงมีค่าไม่แตกต่างกันมากนักเมื่อเปรียบเทียบในแต่ละเวลาของการทดลอง



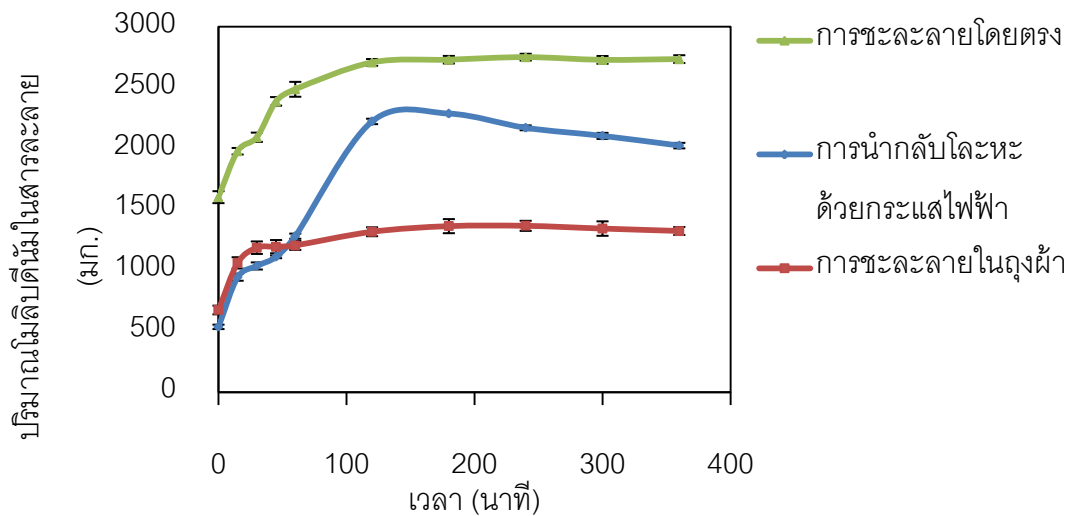
รูปที่ 4.11 ปริมาณโลหะโคบอลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยาเฮกซีเอสที่ละลายอยู่ในสารละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ที่เวลาและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ

สมการแสดงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโลหะโคบอลต์ที่ขั้วแอโนด



จากการศึกษาความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามีผลต่อการนำกลับโลหะ พบว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 132.70 แอมแปร์ต่อตารางเมตร เป็นช่วงความหนาแน่นที่ให้ปริมาณโลหะโมลิบดีนัมในสารละลายสูงสุด อีกทั้งในเวลาต่อมา ไอออนของโลหะในสารละลายเกิดการพอกพูนที่ขั้วแคโทด มีผลให้ปริมาณโลหะในสารละลายมีปริมาณลดลง ในงานวิจัยนี้จึงศึกษาเพิ่มเติมเพื่อเปรียบเทียบปริมาณโลหะโมลิบดีนัมระหว่างวิธีการชะละลายโลหะโมลิบดีนัมโดยตรง วิธีการชะละลายโลหะโมลิบดีนัมที่ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาเฮกซีเอสถูกบรรจุภายในถุงผ้าโดยไม่ผ่านกระแสไฟฟ้า และวิธีการชะละลายโลหะโมลิบดีนัมที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาเฮกซีเอสไว้ในถุงผ้าโดยผ่านกระแสไฟฟ้าที่มีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 132.70 แอมแปร์ต่อตารางเมตร เพื่อศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน –รีดักชัน ด้วยกระแสไฟฟ้า

จากรูปที่ 4.12 พบว่าวิธีการชะละลายโลหะโดยตรงให้ปริมาณโลหะโมลิบดีนัมในสารละลายมากที่สุด โดยอัตราการชะละลายจะเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องจนถึงที่เวลา 120 นาที จากนั้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ปริมาณโลหะโมลิบดีนัมเริ่มคงที่ โดยปริมาณการละลายของโลหะสูงสุดที่ 2,751 มิลลิกรัม ที่เวลา 240 นาที รองลงมาคือวิธีการชะละลายโลหะโมลิบดีนัมที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสไว้ในถุงผ้าโดยผ่านกระแสไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 132.70 แอมแปร์ต่อตารางเมตร ที่เวลา 180 นาที มีปริมาณโลหะโมลิบดีนัมในสารละลายสูงสุดเท่ากับ 2,287 มิลลิกรัม ใกล้เคียงกับปริมาณของโมลิบดีนัมที่ได้จากการชะละลายโดยตรง จากนั้นปริมาณโมลิบดีนัมในสารละลายลดลงเหลือ 2,025 มิลลิกรัม ที่เวลา 360 นาที ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการใส่กระแสไฟฟ้าให้กับระบบทำให้เกิดการนำกลับโลหะด้วยวิธีการพอกพูนโลหะที่ขั้วไฟฟ้าได้ สุดท้ายคือวิธีการชะละลายโลหะโมลิบดีนัมที่บรรจุตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสไว้ในถุงผ้าโดยไม่ผ่านกระแสไฟฟ้า มีปริมาณโลหะโมลิบดีนัมสูงสุดที่เวลา 240 นาที เท่ากับ 1,367 มิลลิกรัม ซึ่งน้อยกว่าการชะละลายโดยตรงอย่างมาก เนื่องจากพื้นที่สัมผัสกับสารชะละลายน้อยลงจากการเปรียบเทียบผลแสดงว่าการผ่านกระแสไฟฟ้าลงไปมีผลทำให้โลหะโมลิบดีนัม (Mo) ถูกออกซิไดส์เป็นไอออนของโลหะ (Mo^{3+}) ละลายสู่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้มากขึ้น อีกทั้งหากกระแสไฟฟ้าและความเข้มข้นของโมลิบดีนัมมีค่ามากพอในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ไอออนของโลหะในสารละลายอิเล็กโทรไลต์สามารถเปลี่ยนเป็นโลหะเกาะที่ขั้วไฟฟ้าได้ จึงทำให้ที่เวลาตั้งแต่ 240 ถึง 360 นาที ปริมาณโลหะโมลิบดีนัมในสารละลายจึงลดลง



รูปที่ 4.12 ปริมาณโลหะโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสที่ละลายอยู่ในสารละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร

เพื่อศึกษาการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ ภายในระบบที่นำกลับโลหะต้องการ ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 132.70 แอมแปร์ต่อตารางเมตร จึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอส ก่อนและหลังการชะละลายโลหะด้วยกระแสไฟฟ้า ไปวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณ โลหะเริ่มต้นและเหลืออยู่ ด้วยเครื่อง X-ray fluorescence พบว่ามีปริมาณโลหะโมลิบดีนัม อะลูมิเนียม และโคบอลต์ ในกากตะกอน ดังนี้

โลหะ	ปริมาณโลหะก่อนชะละลาย (มก.)	ปริมาณโลหะหลังชะละลาย (มก.)
	ละลาย (มก.)	ละลาย (มก.)
โมลิบดีนัม	2,987	683
อะลูมิเนียม	7,951	6,118
โคบอลต์	591	414

จากผลการวิเคราะห์แสดงถึงโมลิบดีนัมสามารถถูกชะละลายลงสู่สารละลายได้สูงสุด 2,304 มิลลิกรัม อะลูมิเนียม 1,833 มิลลิกรัม และโคบอลต์ 177 มิลลิกรัม

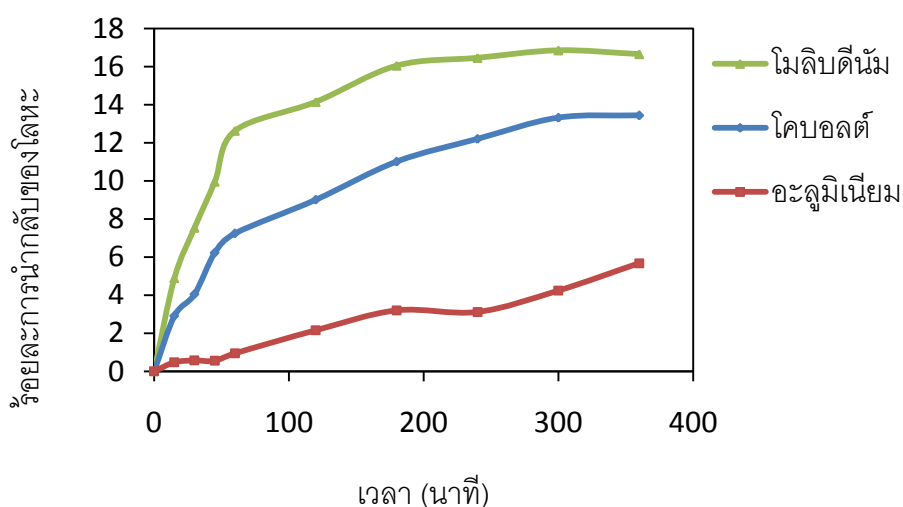
เมื่อทำคุณมวลของโลหะเพื่อหาปริมาณโลหะที่พอกพูนทางด้านขั้วแคโทด โดยคำนวณจากปริมาณโลหะสูงสุดที่ชะละลายลงสู่สารละลาย และปริมาณโลหะที่เหลืออยู่ใน สารละลายที่เวลา 360 นาที ดังนี้

โลหะ	ปริมาณโลหะสูงสุดใน สารละลาย (มก.)	ปริมาณโลหะที่เหลือ ในสารละลาย (มก.)
โมลิบดีนัม	2,287	2,025
อะลูมิเนียม	700	695
โคบอลต์	133	128

ดังนั้นปริมาณโลหะที่ พอกพูนขั้วแคโทด ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 132.70 แอมแปร์ ต่อตารางเมตร คือ โมลิบดีนัม 262 มิลลิกรัม อะลูมิเนียม 5 มิลลิกรัม และโคบอลต์ 5 มิลลิกรัม และเมื่อชั่งน้ำหนักขั้วแคโทดก่อนทำการนำกลับโลหะด้วยกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 714.3 มิลลิกรัมและ น้ำหนักขั้วแคโทดหลังทำการนำกลับโลหะด้วยกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 872.7 มิลลิกรัม พบว่าน้ำหนักของขั้วแคโทดมีปริมาณเพิ่มขึ้นเท่ากับ 158.4 มิลลิกรัม แสดงว่ามีการพอกพูนของโลหะโมลิบดีนัมที่ขั้วแคโทดจริง แต่ค่าที่ได้ไม่เท่ากับค่าจากการทำสมคุณมวลของโมลิบดีนัม อาจเป็น เพราะขั้วคาร์บอนมีการเจือปนด้วยสารอื่น เมื่อให้กระแสไฟฟ้าหรือสัมผัสกับสารละลายกรดจะเกิดการเปลี่ยนแปลงสภาพไปทำให้น้ำหนักน้อยกว่าที่ควรจะเป็น

เพื่อศึกษาว่า มีการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะ เมื่อให้กระแสไฟฟ้าแก่ระบบ จริง จึงทำการ ศึกษาการนำกลับโลหะโมลิบดีนัม จากสารละลายที่ได้จากการชะละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยาเอซดีเอสด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า เพื่อห่าร้อยละในการนำกลับโลหะโมลิบดีนัมและประสิทธิภาพของกระแสไฟฟ้า โดยทำการชะละลายโลหะ 6 ชั่วโมง ใช้ตัวทำละลายคือกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร อัตราส่วนระหว่างตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาเอซดีเอสใช้แล้ว ต่อตัวทำละลายคือ 1:20 จากนั้นนำ สารละลายที่ชะละลายโลหะแล้วมาให้ กระแสไฟฟ้าเพื่อนำกลับโลหะที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 132.70 แอมแปร์ต่อตารางเมตร ขั้วแคโทดทำจากคาร์บอน และขั้วแอโนดทำจากโลหะไททานเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์ จากรูปที่ 4.13 พบว่า ที่เวลา 180 นาทีโลหะโมลิบดีนัมมีค่าร้อยละการนำกลับเท่ากับ 16 ที่เวลา 300 นาที โลหะโคบอลต์มีค่าร้อยละการนำกลับเท่ากับ 13

และ ที่เวลา 360 นาที โลหะอะลูมิเนียมมีค่าร้อยละการนำกลับเท่ากับ 5 ซึ่งค่าร้อยละการนำกลับโลหะโมลิบดีนัมมีค่ามากกว่าโลหะโคบอลต์และอะลูมิเนียม เนื่องจากโลหะโมลิบดีนัมมีค่าศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าโคบอลต์และอะลูมิเนียมจึงทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ดี กว่า สามารถเกิดเป็นโลหะพอกพูนที่ขั้วแคโทดได้มากกว่า และส่วนอะลูมิเนียมมีค่าศักย์ไฟฟ้าต่ำมากเมื่อเทียบกับโมลิบดีนัมและโคบอลต์ จึงทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ไม่ดี จากสมการที่ 4.13 – 4.16 แสดงการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วแคโทด



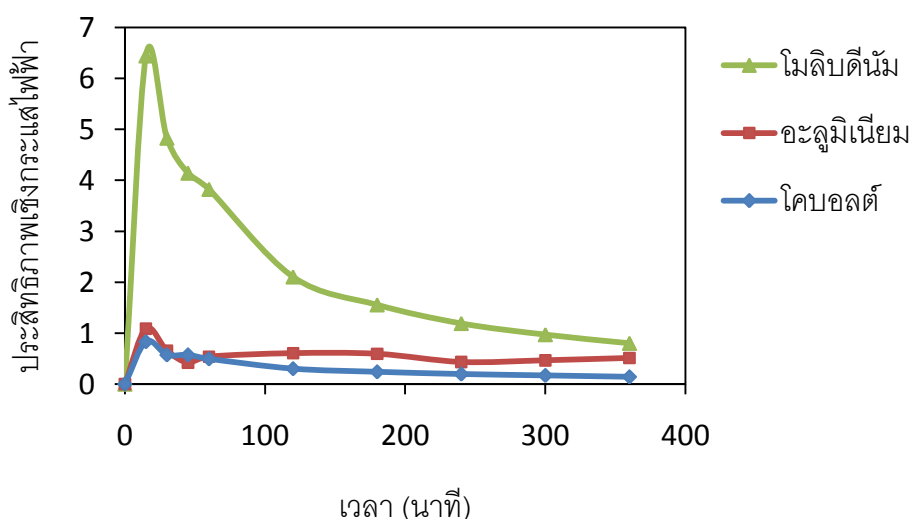
รูปที่ 4.13 ค่าร้อยละการนำกลับของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาเฮกซ์ดีเอสด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้าที่เวลาต่างๆ ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า 132.70 แอมแปร์ต่อตารางเมตร

สมการ 4.13 – 4.16 แสดงการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรเจน โลหะโมลิบดีนัม โลหะโคบอลต์ และโลหะอะลูมิเนียม ที่ขั้วแคโทด

ขั้วแคโทด:



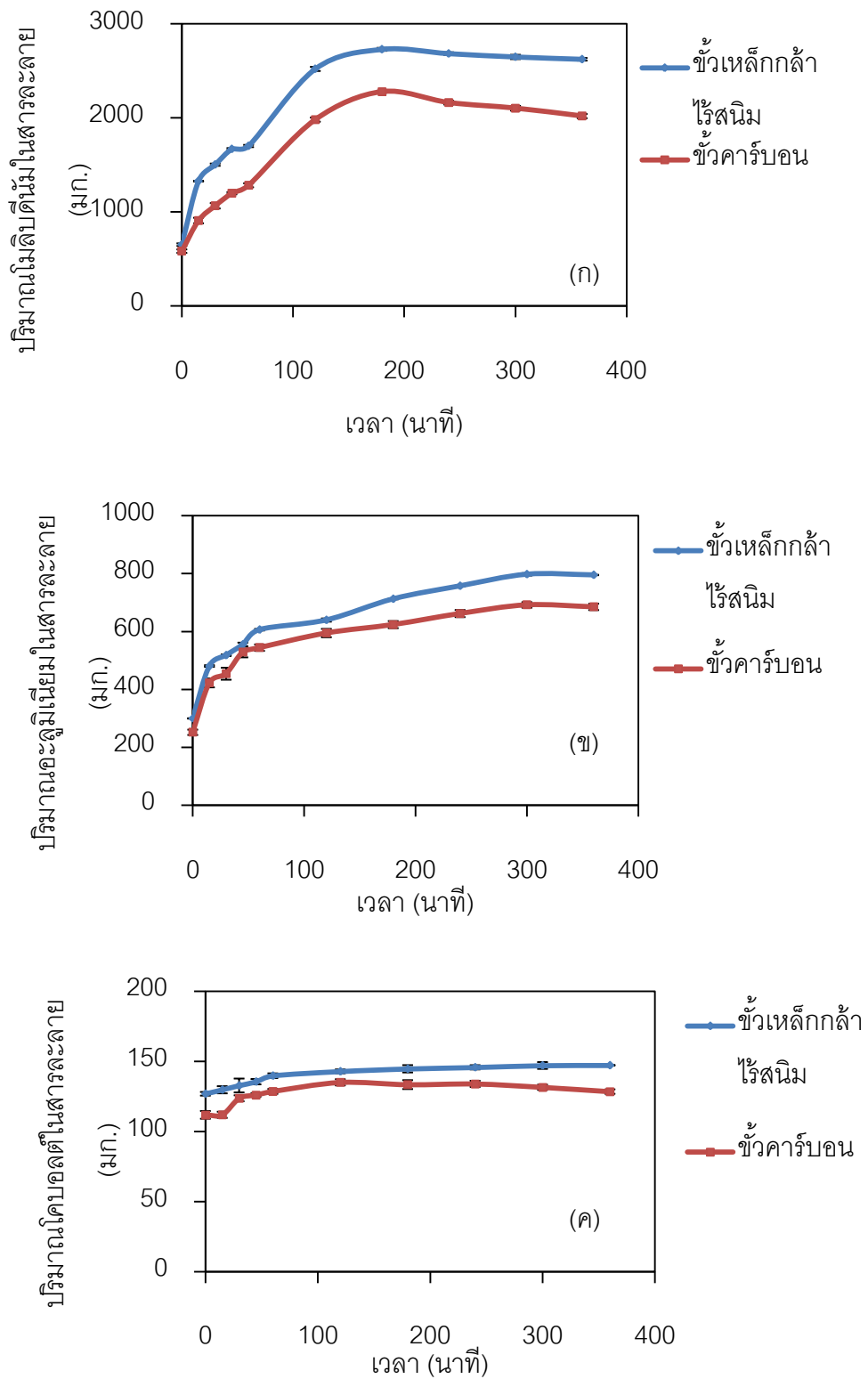
เมื่อศึกษาผลความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 132.70 แอมแปร์ต่อตารางเมตร ที่มีต่อประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า ค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้าของโมลิบดีนัมมีค่าสูงกว่าของโลหะโคบอลต์และอะลูมิเนียม ดังรูปที่ 4.14 เนื่องจากเวลาที่ใช้ในการนำกลับโลหะนั้นต่างกัน โลหะโมลิบดีนัมสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ดีกว่าโลหะโคบอลต์และอะลูมิเนียม จึงทำให้มีประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าสูงกว่า และเมื่อพิจารณาประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้า พบว่าโลหะทั้งสามชนิดมีประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าที่ต่ำมาก มีสาเหตุจากการที่กระแสไฟฟ้าที่ให้กับระบบส่วนใหญ่ถูกนำไปใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรเจน แสดงดังสมการ (4.13) เพราะค่าศักย์รีดักชันของโมลิบดีนัมมีค่าต่ำกว่าค่าศักย์รีดักชันของไฮโดรเจน มาก ซึ่งจากงานวิจัยที่ศึกษา [24] พบว่าการพอกพูนของโลหะโมลิบดีนัมเกิดได้ เนื่องจาก การที่ในสารละลายมีโลหะที่มีค่าศักย์รีดักชันต่ำกว่าโมลิบดีนัม เช่น โคบอลต์ อะลูมิเนียม เป็นต้น ไปเร่งการเกิดการพอกพูนโลหะโมลิบดีนัมที่ขั้วไฟฟ้า โดยการเกิดปฏิกิริยาแบบซ้ำไปซ้ำมา ทำให้มีโลหะพอกพูนที่ขั้วแคโทด และในขณะเดียวกันของการพอกพูนโลหะโมลิบดีนัม ที่ขั้วไฟฟ้าก็ไปเร่งการเกิดปฏิกิริยา รีดักชันของไฮโดรเจน ทำให้กระแสไฟฟ้าที่ให้ ให้กับระบบถูก นำไปใช้ในปฏิกิริยาของไฮโดรเจน จึงส่งผลให้ค่าประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าของโลหะต่ำลง



รูปที่ 4.14 ผลความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 132.70 แอมแปร์ต่อตารางเมตรต่อประสิทธิภาพเชิงกระแสไฟฟ้า ใช้สารละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์

4.2.4 ผลของชนิดขั้วไฟฟ้า

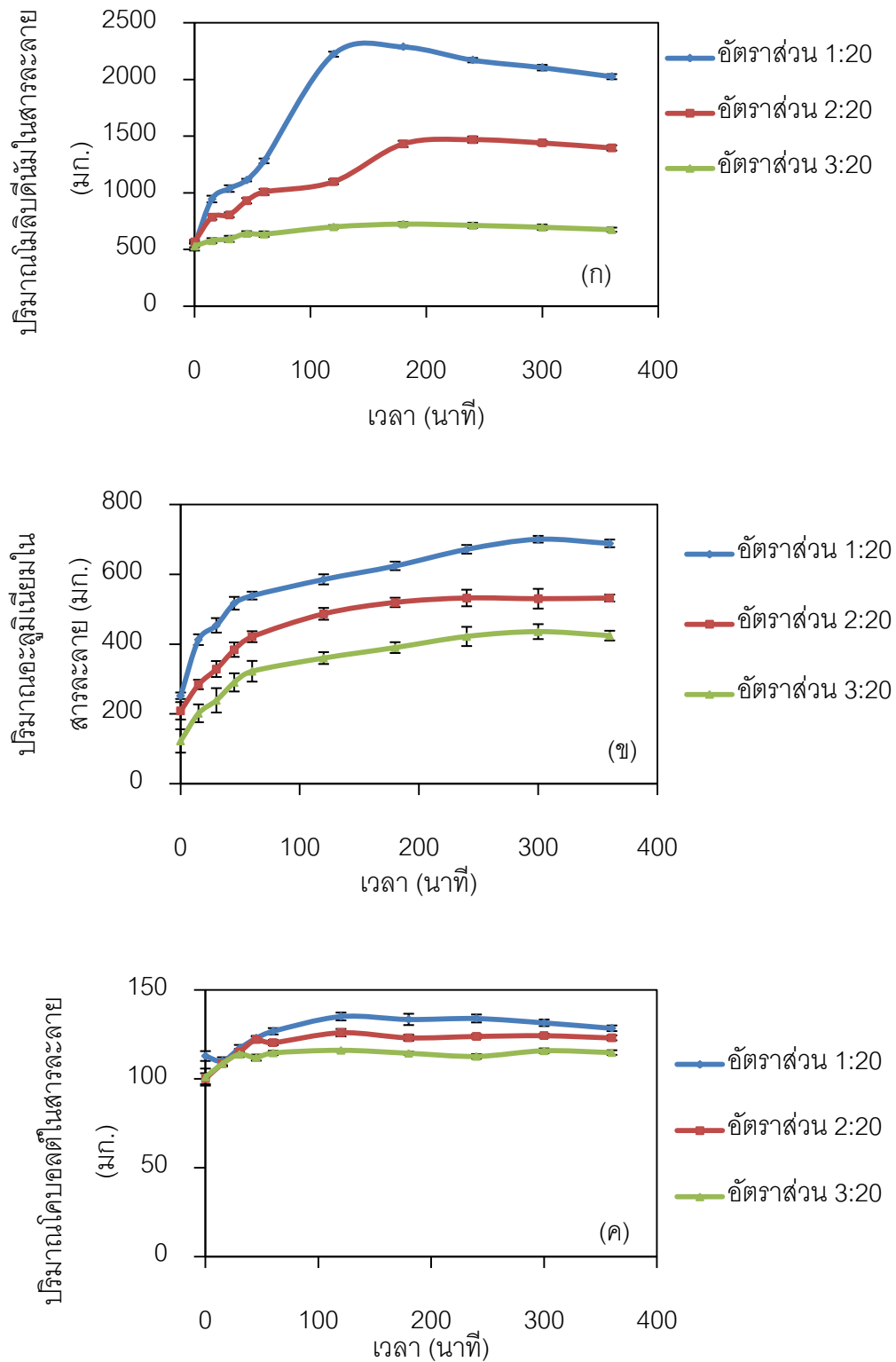
จากการศึกษาผลของชนิดขั้วไฟฟ้าที่เหมาะสมต่อการนำกลับโลหะโมลิบดีนัมด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า ในงานวิจัยนี้เลือกศึกษา ขั้วไฟฟ้าแคโทดคือ ขั้วคาร์บอน และ ขั้วเหล็กกล้าไร้สนิม จากรูปที่ 4.15ก, 4.15ข และ 4.15ค แสดงปริมาณโลหะโมลิบดีนัม อะลูมิเนียม และโคบอลต์ ตามลำดับ ที่เวลาต่างๆ มีสารละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตรเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 132.7 แอมแปร์ต่อตารางเมตร อัตราส่วนระหว่างของแข็งต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์คือ 1:20 พบว่าปริมาณโลหะที่ละลายอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์โดยใช้ขั้วแคโทดคือเหล็กกล้าไร้สนิม มีปริมาณโลหะในสารละลายอิเล็กโทรไลต์มากกว่าในระบบที่ใช้ขั้วแคโทดคือคาร์บอน โดยในระบบที่ใช้ขั้วแคโทดคือเหล็กกล้าไร้สนิม มีปริมาณโลหะโมลิบดีนัม อะลูมิเนียม และโคบอลต์ ที่มีอัตราการเพิ่มขึ้นในช่วง 60 นาทีแรก และค่อนข้างคงที่จนถึงเวลา 360 นาที โดยไม่แสดงปริมาณโลหะลดลง ในขณะที่ปริมาณโลหะในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ขั้วแคโทดคือคาร์บอนมีปริมาณโลหะโมลิบดีนัมและโคบอลต์ลดลง แสดงดังรูปที่ 4.15 ทั้งนี้มีสาเหตุจากขั้วคาร์บอนมีสมบัติความมีรูพรุน สามารถดูดซับไอออนในสารละลายได้ ไอออนของโลหะในสารละลายสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันพอกพูนที่ขั้วคาร์บอนได้ดีกว่าเหล็กกล้าไร้สนิม จึงทำให้มีปริมาณไอออนของโลหะในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ขั้วคาร์บอนเป็นขั้วแคโทดเหลือน้อยกว่า [32, 33]



รูปที่ 4.15 ผลของชนิดขี้ไฟฟ้าเหล็กกล้า ไรสนิม และ ขี้คาร์บอน ที่มีผลต่อปริมาณของโลหะในสารละลาย (ก) ปริมาณโลหะโมลิบดีนัม (ข) ปริมาณโลหะอะลูมิเนียม (ค) ปริมาณโลหะโคบอลต์

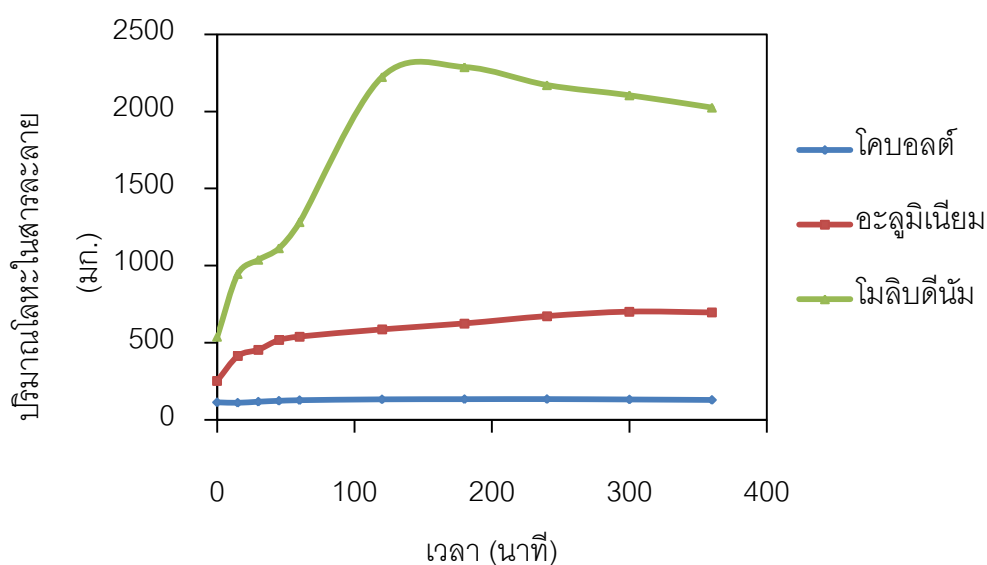
4.2.5 ผลของอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าอัตราส่วนของแข็งต่อปริมาณตัวทำละลายมีผลต่อการนำกลับโลหะด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า ในงานวิจัยนี้จึงเลือกศึกษาในช่วงอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสที่บรรจุภายในถุงผ้าต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เท่ากับ 1:20 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอส 25 กรัม สารละลายอิเล็กโทรไลต์ 500 มิลลิลิตร อัตราส่วน 2:20 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอส 50 กรัม สารละลายอิเล็กโทรไลต์ 500 มิลลิลิตร และที่อัตราส่วน 3:20 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอส 75 กรัม สารละลายอิเล็กโทรไลต์ 500 มิลลิลิตร ใช้ละลายอิเล็กโทรไลต์คือกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ขั้วแคโทดคือ คาร์บอน และขั้วแอโนดคือ โลหะไทเทเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์ ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า 132.70 แอมแปร์ต่อตารางเมตร จากรูปที่ 4.16 (ก) แสดงปริมาณโลหะโมลิบดีนัม 4.16 (ข) แสดงปริมาณโลหะอะลูมิเนียม และ 4.16 (ค) แสดงปริมาณโลหะโคบอลต์ พบว่าการเพิ่มอัตราส่วนมีผลทำให้ปริมาณการละลายของโลหะในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ลดลง ซึ่งอัตราส่วน 1:20 มีปริมาณไอออนในสารละลายมากที่สุด และอัตราส่วน 3:20 มีปริมาณไอออนในสารละลายน้อยที่สุด เนื่องจากการเพิ่มอัตราส่วนทำให้ปริมาณตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอส เพิ่มขึ้น ซึ่งถูกบรรจุไว้ภายในถุงผ้าทำให้มีบางส่วนสัมผัสกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ไม่ทั่วถึง



รูปที่ 4.16 ผลของอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาเอซดีเอสต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ที่มีผลต่อปริมาณของโลหะในสารละลาย (ก) ไมลิตีนัม (ข) อะลูมิเนียม (ค) โคบอลต์

จากการศึกษาพบว่าภาวะที่เหมาะสมในงานวิจัยนี้คือ กรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 132.70 แอมแปร์ต่อตารางเมตร อัตราส่วนระหว่างของแข็งต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์คือ 1:20 ขั้วแคโทดคือ คาร์บอน และขั้วแอโนดคือ อไทเทเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์ ซึ่งให้ปริมาณของโลหะโมลิบดีนัม อะลูมิเนียม และโคบอลต์ ในสารละลายได้สูงที่สุด แสดงดังรูปที่ 4.17



รูปที่ 4.17 ปริมาณโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาเอซดีเอสที่ละลายอยู่ในสารละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ที่เวลาต่างๆ ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า 132.70 แอมแปร์ต่อตารางเมตร

บทที่ 5

สรุปผลงานวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้ศึกษาการนำกลับโลหะโมลิบดีนัมจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้วด้วยวิธีการชะละลายร่วมกับวิธี เคมีไฟฟ้า อีกทั้งยังพิจารณาโลหะมีค่าอื่นๆอีก เช่น โคบอลต์ และ อะลูมิเนียม โดยศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการนำกลับโลหะ คือ ชนิดและความเข้มข้นของ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า ชนิดขั้วไฟฟ้า และอัตราส่วนระหว่าง ตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้วต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์ พบว่าภาวะที่เหมาะสมในงานวิจัยนี้คือ กรดซัลฟิวริก ที่ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร อัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้วต่อ สารละลายอิเล็กโทรไลต์คือ 1:20 ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า 132.70 แอมแปร์ต่อตารางเมตร ขั้วแคโทดคือคาร์บอน และขั้วแอโนดคือไททาเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์ ให้ค่าปริมาณการ ละลายของโลหะโมลิบดีนัมสูงสุดที่ 2,287 มิลลิกรัม ที่เวลา 180 นาที และค่าปริมาณการละลาย โลหะอะลูมิเนียมและโคบอลต์ที่เวลาเดียวกัน คือ 624 และ 133 มิลลิกรัม ตามลำดับ โดยโลหะ โมลิบดีนัมสามารถชะละลายได้ดีในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดกรดมากกว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดเบส โดยสามารถเรียงลำดับการชะละลายจากมากไปน้อย ดังนี้ กรดซัลฟิวริก > กรดไนตริก > สารละลายไฮเดรอกไซด์

จากการนำภาวะเหมาะสมที่ได้มาทำการทดลองด้วยวิธีการชะละลายโลหะโดยตรงเป็น เวลา 6 ชั่วโมง และนำสารละลายที่ชะละลายแล้วมาทำการนำกลับโลหะโมลิบดีนัมด้วยวิธี เคมีไฟฟ้าเพื่อหาร้อยละการนำกลับโลหะและประสิทธิภาพของกระแสไฟฟ้า พบว่า ร้อยละการ นำกลับโลหะโมลิบดีนัมสูงสุดเท่ากับ 22 ที่เวลา 180 นาที และประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าสูงสุด เท่ากับ 8

เมื่อทำการ วิจัยเปรียบเทียบปริมาณกา ระละลายของโลหะโมลิบดีนัมที่สาม ภาวะการ ทดลอง คือ การชะละลายโลหะโมลิบดีนัมโดยตรง การชะละลายโลหะโมลิบดีนัมที่บรรจุ ภายในถุง ผ้าโดยไม่ใส่กระแสไฟฟ้า และการชะละลายโลหะโมลิบดีนัมที่บรรจุภายในถุงผ้าโดยใส่

กระแสไฟฟ้า พบว่าการใส่กระแสไฟฟ้าให้กับระบบสามารถทำให้โลหะโมลิบดีนัมชะละลายได้ดีขึ้น แต่ปริมาณโลหะในการชะละลายด้วยกระแสไฟฟ้ายังน้อยกว่าปริมาณโลหะในการชะละลายโดยตรง เนื่องจาก การบรรจุภายในถุงผ้าทำให้ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้สัมผัสกับสารละลายโดยตรง

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ในการทำงานวิจัยการนำกลับโลหะโมลิบดีนัมด้วยวิธีเคมีไฟฟ้าสามารถใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดที่มีเยื่อแลกเปลี่ยนไอออนบวก (Cation Membrane) กั้นระหว่างขั้วแคโทดและขั้วแอโนด เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการชะละลายโลหะและการนำกลับโลหะที่ต้องการ
2. ในขณะที่ทำการทดลองควร ทำการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วแคโทดหรือขั้วแอโนด เนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้ามีผลต่อการพอกพูนโลหะที่ขั้วไฟฟ้า

รายการอ้างอิง

- [1] Abbas, Q., and Binder, L. The electrochemical dissolution of molybdenum in non-aqueous media. Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 29 (2011): 542-546.
- [2] Kar, B.B., Datta, P., and Misra, V.N. Spent catalyst: secondary source for molybdenum recovery. Hydrometallurgy. 72 (2004): 87-92.
- [3] Henry, P., Lierde A.V., Selective separation of vanadium from molybdenum by electrochemical ion exchange. Hydrometallurgy. 48 (1998): 73-81.
- [4] Chen, J.P., and Lim, L.L. Recovery of precious metals by an electrochemical deposition method. Chemosphere. 60 (2005): 1384-1392.
- [5] Zeng, L., and Cheng C.Y. A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurization catalyst Part II: Separation and purification. Hydrometallurgy. 98 (2009): 10-20.
- [6] เพ็ญศรี ทองนพเนื่อ. เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า. พิมพ์ครั้งที่ 3. สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2549.
- [7] Lou, H.H., and Huang, Y. Electroplating. Encyclopedia of Chemical Processing. (2006)
- [8] ไพพวรรณ สันติสุข. วัสดุอุตสาหกรรม. กรุงเทพมหานคร : โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2539.
- [9] Barik, S.P., Park, K.H., Parhi, P.K., and Park, J.T. Direct leaching of molybdenum and cobalt from spent hydrodesulphurization catalyst with sulphuric acid. Hydrometallurgy. 111-112 (2012): 46-51.
- [10] Park, K.H., Reddy, B.R., Mohapatra, D., and Nam, C.W. Hydrometallurgical processing and recovery of molybdenum trioxide from spent catalyst. Int. J. Miner. Process. 80 (2006): 261-265.

- [11] ลักษณะของแร่ [ออนไลน์]. Available from:
<http://webmineral.com> [03, 2013]
- [12] Gary, J.H., and Handwerk, G.E. Petroleum Refining Technology and Economics. 3rd edition. Marcel Dekker, Inc, 1984.
- [13] Valverde Jr, I.M., Paulino, J.F., and Afonso, J.C. Hydrometallurgical route to recover molybdenum, nickel, cobalt and aluminum from spent hydrotreating catalyst in sulphuric acid medium. Journal of Hazardous Materials. 160 (2008): 310-317.
- [14] ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้ว [ออนไลน์]. Available from:
<http://metvan.com/spentcatalysts.html> [03, 2013]
- [15] Ammen, C.W. Recovery and Refining of Precious Metals. Van Nostrand Reinhold Company, 1984.
- [16] Cottrell, A.H. An Introduction to Metallurgy. London. Edward Arnold (Publishers) Ltd., 1968.
- [17] เผ่าเทพ โชติณัฐิต. โลหวิทยาเบื้องต้น. ฉบับที่ 10. กรมโลหกิจ, 2505.
- [18] Field, S. The Principles of Electrodeposition (The Electro-Chemistry of Electro-Plating). 2nd edition. Sir Isaac Pitman & Sons, Ltd., 1949.
- [19] Paunovic, M., and Schlessinger, M. Fundamentals of Electrochemical Deposition. 2nd edition. John Wiley & Sons, Inc., 2006
- [20] Maloy, J.T. Factors affecting the shape of current-potential curves. Chemical Education. 60 (1983): 285-288.
- [21] Schwarzacher, W. Electrodeposition: A Technology for the Future. The Electrochemical Society Interface 2006.

- [22] Siah, A.H., Aziz, N., Samad, Z., Noordin, N., Idris, M.N., and Miskam, M.A. A review of the fundamentals studies for the electroplating process. Project report, Engineering Campus University Sains Malaysia, 2002.
- [23] Lai, Y.C., Lee, W.J., Huang, K.L., and Wu, C.M. Metal recovery from spent hydrodesulfurization catalysts using a combined acid-leaching and electrolysis process. Journal of Hazardous Materials. 154 (2008): 588-594.
- [24] Morley, T.J., Penner, L., Schaffer, P., Ruth, T.J., Benard, F., and Asselin, E. The deposition of smooth metallic molybdenum from aqueous electrolytes containing molybdate ions. Electrochemistry Communications. 15 (2012): 78-80.
- [25] Angelidis, T.N., Tourasanidis, E., Marinou, E., and Stalidis, G.A. Selective dissolution of critical metals from diesel and naphtha spent hydrodesulphurization catalysts. Resources, Conservation and Recycling. 13 (1995): 269-282.
- [26] Barik, S.P., Park, K.H., Parhi, P.K., Park, J.T., and Nam, C.W. Extraction of metal values from waste spent petroleum catalyst using acidic solutions. Separation and Purification Technology. 101 (2012): 85-90.
- [27] Park, K.H., Mohapatra, D., and Reddy B.R. Selective recovery of molybdenum from spent HDS catalyst using oxidative soda ash leach/carbon adsorption method. Journal of Hazardous Materials. B138 (2006): 311-316.
- [28] Khoshnevisan, A., Yoozbashizadeh, H., Mozammel, M., and Sadrnezhad, S.K. Kinetics of pressure oxidative leaching of molybdenite concentrate by nitric acid. Hydrometallurgy. 111-112 (2012): 52-57.
- [29] Wang, M., Wang, X., and Liu, W. A novel technology of molybdenum extraction from low grade Ni-Mo ore. Hydrometallurgy. 97 (2009): 126-130.

- [30] Mishra, D., Chaudhury, G.R., Kim, D.J., and Ahn, J.G. Recovery of metal values from spent petroleum catalyst using leaching-solvent extraction technique. Hydrometallurgy. 101 (2010): 35-40.
- [31] Kim, H.I., Park, K.H., and Mishra, D. Sulfuric acid baking and leaching of spent Co-Mo/Al₂O₃ catalyst. Journal of Hazardous Materials. 166 (2008): 1540-1544.
- [32] หทัยทัต ชื้อสุวรรณ. การนำโลหะหนักกลับคืนจากสลัดจ์โดยวิธีไฟฟ้าเคมี. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารธุรกิจ, สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2544.
- [33] วรมน ชุ่มบางหลวง และ กรนุช จันทร์สุข. ภาวะที่เหมาะสมในการแยกทองแดงและเงินด้วยวิธีเคมีไฟฟ้า. รายงานโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์, สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2550.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ตัวอย่างการคำนวณ

ก-1 การเตรียมสารละลายกรดซัลฟูริก

เตรียมสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ปริมาตร 1000 มิลลิลิตร จากกรดซัลฟูริกเข้มข้นร้อยละ 98 โดยมวล

$$\text{สูตรคำนวณ} \quad N_1 = \frac{\% \times 10 \times d}{MW}$$

$$\text{และ} \quad N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$\text{จะได้} \quad \frac{\% \times 10 \times d \times V_1}{MW} = N_2 V_2$$

$$\text{โดยที่} \quad N_1 = \text{ความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกเริ่มต้น (โมลต่อลิตร)}$$

$$N_2 = \text{ความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกที่ต้องการ (โมลต่อลิตร)}$$

$$\% = \text{ร้อยละโดยมวลต่อปริมาตรของกรดซัลฟูริกเข้มข้น}$$

$$d = \text{ความหนาแน่นของกรดซัลฟูริกเข้มข้น (กรัมต่อลิตร)}$$

$$MW = \text{มวลโมเลกุล}$$

$$V_1 = \text{ปริมาตรของกรดซัลฟูริกที่เตรียม (มิลลิลิตร)}$$

$$V_2 = \text{ปริมาตรของกรดซัลฟูริกเริ่มต้นที่ต้องการ (มิลลิลิตร)}$$

$$\text{แทนค่า} \quad V_1 = \frac{2 \times 1000 \times 98.08}{98 \times 10 \times 1.84}$$

$$V_1 = 108.78 \text{ มิลลิลิตร}$$

ดังนั้นต้องใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 98 โดยมวล ปริมาตร 108.78 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่นและปรับให้มีปริมาตรเป็น 1000 มิลลิลิตร

ก-2 การเตรียมสารละลายกรดไนตริก

เตรียมสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ปริมาตร 1000 มิลลิลิตร จากกรดไนตริกเข้มข้นร้อยละ 65.5 โดยมวล

$$\text{สูตรคำนวณ} \quad N_1 = \frac{\% \times 10 \times d}{MW}$$

$$\text{และ} \quad N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$\text{จะได้} \quad \frac{\% \times 10 \times d \times V_1}{MW} = N_2 V_2$$

$$\text{โดยที่} \quad N_1 = \text{ความเข้มข้นของกรดไนตริกเริ่มต้น (โมลต่อลิตร)}$$

$$N_2 = \text{ความเข้มข้นของกรดไนตริกที่ต้องการ (โมลต่อลิตร)}$$

$$\% = \text{ร้อยละโดยมวลต่อปริมาตรของกรดไนตริกเข้มข้น}$$

$$d = \text{ความหนาแน่นของกรดไนตริกเข้มข้น (กรัมต่อลิตร)}$$

$$MW = \text{มวลโมเลกุล}$$

$$V_1 = \text{ปริมาตรของกรดไนตริกที่เตรียม (มิลลิลิตร)}$$

$$V_2 = \text{ปริมาตรของกรดซัลฟิวริกเริ่มต้นที่ต้องการ (มิลลิลิตร)}$$

$$\begin{aligned} \text{แทนค่า} \quad V_1 &= \frac{2 \times 1000 \times 63.01}{65.5 \times 10 \times 1.4} \\ V_1 &= 137.62 \text{ มิลลิลิตร} \end{aligned}$$

ดังนั้นต้องใช้กรดไนตริกเข้มข้นร้อยละ 65.5 โดยมวล ปริมาตร 137.62 มิลลิลิตร เติมในน้ำกลั่นและปรับให้มีปริมาตรเป็น 1000 มิลลิลิตร

ก-3 การเตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

เตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ปริมาตร 1000 มิลลิลิตร

$$\begin{aligned} \text{สูตรคำนวณ} \quad \frac{g}{MW} &= \frac{N \times V}{1000} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{โดยที่} \quad g &= \text{น้ำหนักสาร (กรัม)} \\ N &= \text{ความเข้มข้น (โมลต่อลิตร)} \\ MW &= \text{มวลโมเลกุล} \\ V &= \text{ปริมาตร (มิลลิลิตร)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{แทนค่า} \\ g &= \frac{40 \times 2 \times 1000}{1000} \\ g &= 80 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

ดังนั้นต้องใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ 80 กรัม ละลายในน้ำกลั่น แล้วปรับปริมาตรเป็น 1000 มิลลิลิตร

ก-4 การคำนวณพื้นที่ผิวของขั้วแคโทด

ขั้วคาร์บอนมีรัศมีเท่ากับ 1 มิลลิเมตร ความยาวของพื้นที่ใช้งานเท่ากับ 6 เซนติเมตร

$$\begin{aligned} \text{พื้นที่ใช้งานของขั้วคาร์บอน} &= 2\pi rL \\ &= 2 \times 3.14 \times (1 \times 10^{-3}) \times (6 \times 10^{-2}) \\ &= 3.77 \times 10^{-4} \text{ ตารางเมตร} \end{aligned}$$

ก-5 การคำนวณความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า

$$\begin{aligned} \text{กระแสไฟฟ้า (I)} &= 0.01 \text{ แอมแปร์} \\ \text{พื้นที่ใช้งานของขั้วแคโทด (A)} &= 3.77 \times 10^{-4} \text{ ตารางเมตร} \\ \text{ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (i)} &= \frac{\text{กระแสไฟฟ้า (I)}}{\text{พื้นที่ผิวขั้วไฟฟ้า (A)}} \\ &= \frac{0.01}{3.77 \times 10^{-4}} \end{aligned}$$

$$\text{ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (i)} = 26.54 \text{ แอมแปร์ต่อตารางเมตร}$$

ก-6 การคำนวณค่าร้อยละการชะละลายของโลหะด้วยกระแสไฟฟ้า

$$\text{ร้อยละการนำกลับของโลหะ} = \frac{(W_0 - W_t) \times 100}{W_0}$$

โดยที่

$$W_0 = \text{มวลของสารที่เวลาเริ่มต้น (มิลลิกรัม)}$$

$$W_t = \text{มวลของสารที่เวลาใดๆ (มิลลิกรัม)}$$

เมื่อทำการชะละลายโลหะโดยตรงด้วย กรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร อัตราส่วนระหว่างของแข็งต่อตัวทำละลายเท่ากับ 1:20 เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นจึงนำสารละลายที่ชะละลายมานำกลับโลหะที่ต้องการด้วยวิธีเคมีไฟฟ้าที่ภาวะการทดลอง คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 132.70 แอมแปร์ต่อตารางเมตร ขั้วแคโทดคือ คาร์บอน และขั้วแอโนดคือ ไททาเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์

- การคำนวณค่าร้อยละการนำกลับของโลหะโมลิบดีนัม

$$\begin{aligned}
 W_0 &= 2065.887 \text{ มิลลิกรัม} \\
 \text{ที่เวลา 180 นาที} \quad W_t &= 1734.393 \text{ มิลลิกรัม} \\
 \text{ร้อยละการนำกลับโลหะโมลิบดีนัม} &= \frac{(2065.887 - 1734.393) \times 100}{2065.887} \\
 &= 16
 \end{aligned}$$

ดังนั้น ร้อยละการนำกลับโลหะโมลิบดีนัมที่เวลา 180 นาที เท่ากับ 16

- การคำนวณค่าร้อยละการนำกลับของโลหะโคบอลต์

$$\begin{aligned}
 W_0 &= 405.54 \text{ มิลลิกรัม} \\
 \text{ที่เวลา 300 นาที} \quad W_t &= 351.52 \text{ มิลลิกรัม} \\
 \text{ร้อยละการนำกลับโลหะโคบอลต์} &= \frac{(405.54 - 351.52) \times 100}{405.54} \\
 &= 13
 \end{aligned}$$

ดังนั้น ร้อยละการนำกลับโลหะโคบอลต์ที่เวลา 300 นาที เท่ากับ 13

- การคำนวณค่าร้อยละการนำกลับของโลหะอะลูมิเนียม

$$W_0 = 964.87 \text{ มิลลิกรัม}$$

ที่เวลา 360 นาที $W_t = 910.17 \text{ มิลลิกรัม}$

$$\text{ร้อยละการนำกลับโลหะอะลูมิเนียม} = \frac{(964.87 - 910.17) \times 100}{964.87}$$

$$= 5$$

$$= 5$$

ดังนั้น ร้อยละการนำกลับโลหะอะลูมิเนียมที่เวลา 360 นาที เท่ากับ 5

ภาคผนวก ข

ตารางที่ ข-1 ค่าเฉลี่ยของปริมาณโลหะโคบอลต์ อะลูมิเนียม และโมลิบดีนัม เมื่อใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์คือ กรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ที่อัตราส่วนระหว่างตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยา เอชดีเอส ที่ใช้แล้วต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1:20 โดยใช้ขั้วแคโทดคือ คาร์บอน และขั้วแอโนดคือ โลหะไททาเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์ ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า 26.54 แอมแปร์ต่อตารางเมตร

เวลา (นาที)	ปริมาณสารละลาย (มิลลิลิตร)	โคบอลต์ (Co)	อะลูมิเนียม (Al)	โมลิบดีนัม (Mo)
0	500	88.39	172.53	511.57
15	490	111.28	221.02	652.84
30	480	122.42	264.40	763.05
45	470	133.17	292.11	819.67
60	460	132.67	316.97	907.89
120	450	142.02	446.42	1145.69
180	440	140.69	525.45	1317.25
240	430	143.92	533.62	1391.39
300	420	142.75	625.97	1391.05
360	410	140.40	646.44	1396.37

ตารางที่ ข-2 ค่าเฉลี่ยของปริมาณโลหะโคบอลต์ อะลูมิเนียม และโมลิบดีนัม เมื่อใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์คือ กรดไนตริก ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ที่อัตราส่วนระห ว่างตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยา เอชดีเอส ที่ใช้แล้วต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1:20 โดยใช้ขั้วแคโทดคือ คาร์บอน และขั้วแอโนดคือ โลหะไททาเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์ ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า 26.54 แอมแปร์ต่อตารางเมตร

เวลา (นาที)	ปริมาตร สารละลาย (มิลลิลิตร)	โคบอลต์ (มิลลิกรัม)	อะลูมิเนียม (มิลลิกรัม)	โมลิบดีนัม (มิลลิกรัม)
0	500	106.91	139.79	305.67
15	490	108.06	156.61	452.78
30	480	111.81	187.58	530.25
45	470	120.63	197.12	559.30
60	460	121.00	221.60	579.67
120	450	118.95	260.52	853.81
180	440	125.03	264.09	999.92
240	430	129.15	267.53	1138.29
300	420	129.30	267.57	1174.55
360	410	131.72	267.29	1163.30

ตารางที่ ข-3 ค่าเฉลี่ยของปริมาณโลหะโคบอลต์ อะลูมิเนียม และโมลิบดีนัม เมื่อใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์คือ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ที่อัตราส่วนระหว่างตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสที่ใช้แล้วต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1:20 โดยใช้ขั้วแคโทดคือคาร์บอน และขั้วแอโนดคือ โลหะไททาเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์ ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า 26.54 แอมแปร์ต่อตารางเมตร

เวลา (นาที)	ปริมาณสารละลาย (มิลลิลิตร)	โคบอลต์ (มิลลิกรัม)	อะลูมิเนียม (มิลลิกรัม)	โมลิบดีนัม (มิลลิกรัม)
0	500	18.34	156.81	228.11
15	490	18.53	195.32	288.54
30	480	18.73	247.09	362.37
45	470	18.70	268.93	376.86
60	460	18.40	281.39	434.53
120	450	19.41	317.85	629.95
180	440	20.81	369.38	767.64
240	430	22.93	405.03	851.41
300	420	22.42	420.70	855.59
360	410	23.05	418.10	906.54

ตารางที่ ข-4 ผลของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่อค่าเฉลี่ยของปริมาณโลหะโมลิบดีนัม เมื่อใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์คือ สารละลาย กรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ที่อัตราส่วนระหว่างตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยา เอชดีเอส ที่ใช้แล้วต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1:20 โดยใช้ขั้วแคโทดคือ คาร์บอน และขั้วแอโนดคือ โลหะไททาเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์

เวลา (นาที)	ปริมาตร สารละลาย (มิลลิลิตร)	ค่าเฉลี่ยของปริมาณโมลิบดีนัม (มิลลิกรัม)				
		26.54 A/m ²	79.63 A/m ²	132.70 A/m ²	185.77 A/m ²	238.85 A/m ²
0	500	511.57	597.18	538.06	446.42	765.41
15	490	652.84	859.89	945.73	666.84	1048.43
30	480	763.05	927.18	1037.88	829.17	1119.16
45	470	819.67	1077.73	1112.63	1100.79	1293.21
60	460	907.89	1181.82	1282.12	1223.93	1509.35
120	450	1145.69	1396.91	2223.91	1759.40	1937.03
180	440	1317.25	1503.40	2287.83	1881.58	2017.58
240	430	1391.39	1557.00	2171.34	2266.10	2042.92
300	420	1391.05	1570.42	2105.15	2158.42	1915.42
360	410	1396.37	1559.18	2025.45	2058.19	1810.60

ตารางที่ ข-5 ผลของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่อค่าเฉลี่ยของปริมาณโลหะอะลูมิเนียม เมื่อใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์คือ สารละลาย กรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ที่อัตราส่วนระหว่างตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยา เอซดีเอส ที่ใช้แล้วต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1:20 โดยใช้ขั้วแคโทดคือ คาร์บอน และขั้วแอโนดคือ โลหะไททาเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์

เวลา (นาท)	ปริมาตรสารละลาย (มิลลิลิตร)	ค่าเฉลี่ยของปริมาณอะลูมิเนียม (มิลลิกรัม)				
		26.54 A/m ²	79.63 A/m ²	132.70 A/m ²	185.77 A/m ²	238.85 A/m ²
0	500	172.53	224.86	252.04	299.33	264.55
15	490	221.02	346.49	412.734	538.23	322.37
30	480	264.40	401.88	453.70	574.64	367.18
45	470	292.11	453.94	517.03	597.35	392.74
60	460	316.97	499.85	539.02	616.20	396.82
120	450	446.42	549.01	585.56	657.79	492.49
180	440	525.45	571.97	624.16	682.96	532.76
240	430	533.62	602.22	671.71	711.23	547.47
300	420	625.97	659.46	700.62	709.31	533.83
360	410	646.44	665.70	695.25	721.45	533.50

ตารางที่ ข-6 ผลของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่อค่าเฉลี่ยของปริมาณโลหะโคบอลต์ เมื่อใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์คือ สารละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ที่อัตราส่วนระหว่างตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยา เอชดีเอส ที่ใช้แล้วต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1:20 โดยใช้ขั้วแคโทดคือ คาร์บอน และขั้วแอโนดคือ โลหะไททาเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์

เวลา (นาที)	ปริมาตรสารละลาย (มิลลิลิตร)	ค่าเฉลี่ยของปริมาณโคบอลต์ (มิลลิกรัม)				
		26.54 A/m^2	79.63 A/m^2	132.70 A/m^2	185.77 A/m^2	238.85 A/m^2
0	500	88.39	115.89	112.83	118.00	77.72
15	490	111.28	117.60	109.93	130.61	108.96
30	480	122.42	122.01	116.95	135.17	116.33
45	470	133.17	131.59	122.87	135.68	125.38
60	460	132.67	134.35	126.77	134.97	123.75
120	450	142.02	143.73	132.36	134.33	128.83
180	440	140.69	143.82	133.43	131.27	126.59
240	430	143.92	144.84	133.96	128.52	123.71
300	420	142.75	145.22	131.52	124.81	118.38
360	410	140.40	147.14	128.44	121.93	117.35

ตารางที่ ข- 7 ผลของชนิดข้าวไฟฟ้าต่อค่าเฉลี่ยของปริมาณโลหะโคบอลต์ อะลูมิเนียม และ โมลิบดีนัม เมื่อใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์คือ สารละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ที่อัตราส่วนระหว่างตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยา เอชดีเอสที่ใช้แล้วต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1:20 โดยใช้ขั้วแคโทดคือ คาร์บอน และขั้วแอโนดคือ โลหะไททาเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์ ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า 123.70 แอมแปร์ต่อตารางเมตร

เวลา (นาทีก)	ปริมาณ สารละลาย (มิลลิลิตร)	ขั้วคาร์บอน			ขั้วเหล็กกล้าไร้สนิม		
		โคบอลต์	อะลูมิเนียม	โมลิบดีนัม	โคบอลต์	อะลูมิเนียม	โมลิบดีนัม
0	500	112.83	252.04	538.06	126.88	300.03	652.25
15	490	109.93	412.734	945.73	129.76	481.13	1328.15
30	480	116.95	453.70	1037.88	132.80	518.38	1502.79
45	470	122.87	517.03	1112.63	135.52	555.57	1668.85
60	460	126.77	539.02	1282.12	139.78	606.55	1701.36
120	450	132.36	585.56	2223.91	142.87	640.00	2521.25
180	440	133.43	624.16	2287.83	144.72	712.80	2729.59
240	430	133.96	671.71	2171.34	145.76	757.65	2684.06
300	420	131.52	700.62	2105.15	147.07	797.84	2648.65
360	410	128.44	695.25	2025.45	147.22	795.57	2623.88

ตารางที่ ข-8 ผลของอัตราส่วนระหว่างของแข็งต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ที่มีต่อค่าเฉลี่ยของ ปริมาณโลหะโคบอลต์ อะลูมิเนียม และโมลิบดีนัม เมื่อใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์คือ สารละลาย กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร โดยใช้ขั้วแคโทดคือ คาร์บอน และขั้วแอโนดคือ โลหะไท ทาเนียมเคลือบรูทีเนียมออกไซด์ ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า 123.70 แอมแปร์ต่อตารางเมตร

เวลา (นาทีก)	ปริมาณ สารละลาย (มิลลิลิตร)	อัตราส่วน 1:20			อัตราส่วน 2:20		
		โคบอลต์	อะลูมิเนียม	โมลิบดีนัม	โคบอลต์	อะลูมิเนียม	โมลิบดีนัม
0	500	112.83	252.04	538.06	100.08	208.87	567.69
15	490	109.93	412.73	945.73	108.54	284.26	785.19
30	480	116.95	453.70	1037.88	115.10	328.62	806.27
45	470	122.87	517.03	1112.63	122.10	384.12	930.68
60	460	126.77	539.02	1282.12	120.40	421.20	1007.82
120	450	135.06	585.56	2223.91	125.97	486.77	1098.08
180	440	133.43	624.16	2643.97	123.13	519.46	1432.40
240	430	133.96	671.71	2515.34	123.90	532.13	1470.02
300	420	131.52	700.62	2373.95	124.31	530.08	1441.12
360	410	128.44	688.69	2296.05	123.05	531.99	1396.59

เวลา (นาที)	ปริมาตรสารละลาย (มิลลิลิตร)	อัตราส่วน 3:20		
		โคบอลต์	อะลูมิเนียม	โมลิบดีนัม
0	500	100.98	122.43	530.04
15	490	108.45	201.63	578.33
30	480	113.78	238.81	594.03
45	470	111.94	290.26	642.41
60	460	114.59	322.19	635.87
120	450	116.08	360.00	700.52
180	440	114.41	389.98	725.28
240	430	112.63	421.95	713.69
300	420	115.79	435.74	697.10
360	410	114.79	424.28	675.41

ตารางที่ ข-9 องค์ประกอบของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้ว ที่นำกลับโลหะด้วยความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 132.70 แอมแปร์ต่อตารางเมตร

องค์ประกอบ	ร้อยละโดยน้ำหนัก	
	ก่อนการชะละลาย	หลังการชะละลาย
อะลูมิเนียม (Al)	31.80	24.47
โมลิบดีนัม (Mo)	11.95	2.73
โคบอลต์ (Co)	2.36	1.65
กำมะถัน (S)	1.24	13.68
ซิลิคอน (Si)	0.43	0.33
ฟอสฟอรัส (P)	0.28	0.18
แคลเซียม (Ca)	0.11	0.03
สารอื่นๆ	51.83	56.93
รวม	100	100

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวสโรชา บุญมีสุข เกิดวันที่ 9 มกราคม พ.ศ. 2531 ที่จังหวัดอุตรดิตถ์ สำเร็จ การศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนอุตรดิตถ์ดรุณี จังหวัดอุตรดิตถ์ ใน ปีการศึกษา 2548 หลังจากนั้นเข้าศึกษาต่อระดับอุดมศึกษาจนสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีวิทยาศาสตร์ บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ในปี 2552 และเข้าศึกษา ต่อหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2553