

การนำกลับโมลิตีนัมจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้วโดยกรรมวิธีไหลการแบบใช้น้ำ

นางสาวศิริพร วิรัชดำรงค์

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.

RECOVERY OF MOLYBDENUM FROM SPENT HDS CATALYST BY
HYDROMETALLURGICAL PROCESS

Miss Siribhorn Wirachdomrong

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	การนำกลับโมลิตีนัมจากตัวเร่งปฏิกิริยาเฮกซ์ไอโซไซด์แล้ว โดยกรรมวิธีโลหการแบบใช้น้ำ
โดย	นางสาวศิริพร วิรัชดำรงค์
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวดี พฤษชาทร

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสุทธิ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวดี พฤษชาทร)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กานดา ว่องไวลิขิต)

ศิริพร วิรัชดำรงค์ : การนำกลับโมลิบดีนัมจากตัวเร่งปฏิกิริยาเฮกซ์เอสใช้แล้วโดย
กรรมวิธีโลหการแบบใช้น้ำ. (RECOVERY OF MOLYBDENUM FROM SPENT HDS
CATALYST BY HYDROMETALLURGICAL PROCESS)

อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ.ดร.เก็จวลิ พฤกษาทร, 68 หน้า.

ตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันใช้แล้ว ประกอบไปด้วยโลหะหลายชนิด เช่น
อะลูมิเนียม โมลิบดีนัม โคบอลต์ นิกเกิลและอื่นๆ ซึ่งสามารถนำกลับมาใช้ประโยชน์ได้โดยการแยก
โลหะออกมา งานวิจัยนี้จึงมีความสนใจที่จะนำโลหะโมลิบดีนัมกลับคืนอย่างจำเพาะโดยการชะ
ละลายด้วยกรดและการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์และการคายซับด้วยแอมโมเนียไฮดรอกไซด์
กระบวนการเริ่มต้นจากตัวแปรที่มีผลต่อการย่าง ได้แก่ อุณหภูมิ เวลา และการบดตัวเร่ง
ปฏิกิริยาใช้แล้วก่อนการย่าง พบว่าภาวะที่เหมาะสม คือ การย่างตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้วที่ผ่านการ
บดที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เวลา 180 นาที สามารถกำจัดสิ่งเจือปนได้เกือบทั้งหมดและ
ยังให้ปริมาณของโมลิบดีนัมในรูปของออกไซด์สูงขึ้นจากร้อยละ 9.34 เป็น 13.64 โดยสิ่งเจือปน
ที่หายไปคือซัลเฟอไรด์ จากนั้นศึกษาตัวแปรที่มีต่อการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก ได้แก่ ความ
เข้มข้น อุณหภูมิ และเวลาในการสัมผัสกัน พบว่าการใช้กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร
อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เวลาในการสัมผัสกัน 240 นาที สามารถชะละลายโลหะโมลิบดีนัม
ได้สูงถึงร้อยละ 96.7 ซึ่งเป็นภาวะที่ดีที่สุดในช่วงที่ทำการทดสอบ สำหรับการดูดซับโมลิบดีนัม
ไอออนด้วยถ่านกัมมันต์ พบว่าภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับ คือ ค่าความเป็นกรด-เบส 1.5
เวลา 60 นาที และปริมาณตัวอย่างต่อสารชะละลายร้อยละ 20 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ตัวดูด
ซับสามารถดูดซับโมลิบดีนัมสูงสุดถึงร้อยละ 87.5 และในการคายซับโลหะโมลิบดีนัมด้วย
แอมโมเนียไฮดรอกไซด์ พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นจะทำให้ประสิทธิภาพในการคายซับสูงขึ้น
โดยแอมโมเนียไฮดรอกไซด์ ที่ความเข้มข้นร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก ที่เวลา 240 นาที สามารถ
สกัดโลหะโมลิบดีนัมออกมาได้ถึงร้อยละ 78 และสามารถนำกลับโมลิบดีนัมในรูปของโมลิบดีนัม
ไตรออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูงถึงร้อยละ 90.1 ได้โดยวิธีการตกตะกอนแอมโมเนียโมลิบเดต

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อนิสิต.....

สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

ปีการศึกษา.....2555.....

5272657823 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: HYDRODESULPHURIZATION / MOLYBDENUM / SPENT CATALYST

SIRIBHORN WIRACHDOMRONG: RECOVERY OF MOLYBDENUM FROM
SPENT HDS CATALYST BY HYDROMETALLURGICAL PROCESS.

ADVISOR : ASSOC. PROF. KEJVALEE PRUKSATHORN, Ph, D. 68 pp.

Spent hydrodesulphurization (HDS) catalysts consisted of many kinds of metals such as Al, Mo, Ni, etc are reusable material if metals are separated. This research was carried out to recover molybdenum by using acid leaching, adsorption with activated carbon and desorbed by ammonium hydroxide process. In roasting experiment, temperature, time and crushing spent catalyst have been investigated. The optimum conditions were crushed spent HDS catalyst roasting at 900°C for 180 min., the overall contaminants (especially sulfur) were removed and molybdenum content in spent catalyst roasting was increased from 9.34 to 13.64%. Afterward, leaching procedure was carried out by investigating the effect of parameters including sulfuric acid concentration leaching temperature and contact time. The optimum leaching condition was 1 M H₂SO₄, 90°C and 240 min, 96.7% of Mo was leached. Activated carbon was used for molybdenum ion adsorption. The optimal condition of adsorption process was pH 1.5, 60 min, and 20% solid/liquid (S/L), in which more than 87.5% Mo was adsorbed. Then, in desorption procedure by ammonium hydroxide, desorption efficiency of Mo was increased with concentration increased. 78% of Mo was recovered at 40%wt of ammonium hydroxide for 240 min. 90.1% purity of Mo recovery from desorbed solution as MoO₃ was achieved by ammonium molybdate precipitation method.

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

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

Academic Year.....2012.....

กิตติกรรมประกาศ

การทำวิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความอนุเคราะห์ ความร่วมมือ ตลอดจนคำแนะนำต่างๆ ที่เป็นประโยชน์ยิ่งแก่ผู้จัดทำจากบุคลากรหลายฝ่ายและทางภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ผู้วิจัยใคร่ขอกราบขอบพระคุณในความกรุณาของท่านมา ณ โอกาสนี้

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. เกียรติ พงษ์พานิช อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์นี้ ที่กรุณาให้คำแนะนำ คำปรึกษาในด้านต่างๆ และความช่วยเหลือให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณ คณาจารย์ทุกท่านที่ประสิทธิ์ประสาทความรู้ อบรมสั่งสอนและให้คำแนะนำต่างๆ อันเป็นประโยชน์ยิ่ง

ขอขอบคุณ PLUS Exploration Co., Ltd ที่ให้ความอนุเคราะห์ตัวอย่างของเสียและทุนวิจัยในการทำงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่และข้าราชการภาควิชาเคมีเทคนิคและภาควิชาธรณีวิทยา คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการทำวิจัยนี้

ขอขอบคุณ เพื่อนๆ พี่และน้องทุกคน ที่คอยห่วงใยและให้กำลังใจตลอดการศึกษาที่ผ่านมา
สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา และทุกคนในครอบครัวที่ให้กำลังใจ ความช่วยเหลือ และการสนับสนุนที่ดีเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญรูป.....	ฏ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตการวิจัย.....	2
1.4 ขั้นตอนวิธีดำเนินงานวิจัย.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 โมลิบดีนัม.....	5
2.2 กระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน.....	7
2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันใช้แล้ว.....	8
2.4 กระบวนการโลหวิทยา.....	9
2.4.1 กระบวนการแยกโลหะ.....	10
2.4.1.1 โลหวิทยาความร้อน.....	11
2.4.1.2 การแยกโลหะด้วยไฟฟ้า.....	11
2.4.1.3 โลหวิทยาสารละลาย.....	12
2.4.1.3.1 การชะละลาย.....	12
● การชะละลายโลหะหนักออกจากตะกอน.....	15
● จลนพลศาสตร์ของกระบวนการชะละลาย.....	17

	หน้า
2.4.1.3.2 การตกตะกอน.....	18
● การตกตะกอนเชิงเคมี.....	18
2.5 การดูดซับ.....	21
2.5.1 ตัวดูดซับ.....	21
2.5.1.1 ถ่านกัมมันต์.....	22
2.5.1.2 การดูดซับด้วยแรงเชิงกายภาพ.....	25
2.5.1.3 การดูดซับด้วยแรงเชิงเคมี.....	26
2.5.2 จลนพลศาสตร์ของการดูดซับ.....	27
2.6 การคายซับ.....	27
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	27
3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	29
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	29
3.2 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย.....	30
3.3 ขั้นตอนการดำเนินงาน.....	30
3.3.1 การวิเคราะห์โดยประมาณ.....	30
3.3.1.1 การเตรียมตัวอย่าง.....	30
3.3.1.2 การยั่งตัวอย่าง.....	30
3.3.2.1 ศึกษาผลของการบดตัวอย่าง.....	31
3.3.2 การชะละลาย.....	31
3.3.3.1 ศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟูริก.....	31
3.3.3.2 ศึกษาผลของอุณหภูมิในการชะละลาย.....	31
3.3.3.4 การดูดซับ (Adsorption).....	32
3.3.4.1 เปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์ ที่เวลาต่างๆและความเป็นกรด-เบสของสารละลายจาก ขั้นตอนการชะละลาย.....	32
3.3.4.2 การเปรียบเทียบความสามารถการดูดซับของถ่านกัมมันต์ ที่ปริมาณต่างๆ.....	33
3.3.5 การคายซับ.....	33

	หน้า
3.3.6 การนำกลับโมลิบดีนัม.....	33
4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	35
4.1 ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้ว.....	36
4.2 การวิเคราะห์ปัจจัยในการย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้ว.....	36
4.3 การชะละลายของโลหะโมลิบดีนัมจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้ว ด้วยกรดซัลฟูริก.....	40
4.3.1 ผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกต่อประสิทธิภาพการชะละลาย.....	40
4.3.2 ผลของอุณหภูมิต่อประสิทธิภาพการชะละลาย.....	41
4.3.3 ผลของเวลาต่อประสิทธิภาพการชะละลาย.....	42
4.4 แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการชะละลายโลหะโมลิบดีนัม... ..	44
4.5 การวิเคราะห์ผลของการดูดซับโลหะโมลิบดีนัมจากตัวเร่งปฏิกิริยา เอชดีเอสใช้แล้วด้วยถ่านกัมมันต์.....	48
4.5.1 ผลของค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายต่อความสามารถ ในการดูดซับของถ่านกัมมันต์.....	48
4.5.2 ผลของเวลาต่อความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์.....	49
4.5.3 ผลของอัตราส่วนระหว่างปริมาณถ่านกัมมันต์และ สารละลายต่อความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์.....	50
4.6 การวิเคราะห์ผลของการคายซับโมลิบดีนัมไอออนจากถ่านกัมมันต์ ด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์.....	51
4.6.1 ผลของอัตราส่วนระหว่างปริมาณถ่านกัมมันต์และสารละลาย แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ต่อความสามารถในการคายซับ.....	51
4.6.2 ผลของความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ต่อ ความสามารถในการคายซับ.....	53
4.7 การวิเคราะห์การนำกลับโมลิบดีนัมด้วยวิธีตกตะกอน.....	54
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	55
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	55
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	56
รายการอ้างอิง.....	57

	หน้า
ภาคผนวก.....	62
ภาคผนวก ก วิธีวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันใช้แล้ว.....	63
ภาคผนวก ข ตัวอย่างการคำนวณ.....	66
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	68

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 ค่าความสามารถในการละลายของโลหะคาร์บอนเตต	20
ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์โดยประมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเอซดีเอสใช้แล้ว.....	36
ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรซัลเฟอไรเซชันใช้แล้ว ที่อบแห้งที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงด้วยเครื่องมือ X-Ray Fluorescence Spectroscopy	37
ตารางที่ 4.3 องค์ประกอบที่พบในตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรซัลเฟอไรเซชันใช้แล้ว ที่ไม่ผ่านการอบที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ	38
ตารางที่ 4.4 องค์ประกอบที่พบในตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรซัลเฟอไรเซชันใช้แล้ว ผ่านการอบที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ	39
ตารางที่ 4.5 ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (k) ของปฏิกิริยาการชะละลาย โลหะโมลิบดีนัมที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....	47

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 ปริมาณความต้องการโลหะโมลิบดีนัมแบ่งตามประเภท การใช้งานในปี 2008	5
รูปที่ 2.2 ปริมาณความต้องการใช้โลหะโมลิบดีนัมทั่วโลกย้อนหลัง 50 ปี	6
รูปที่ 2.3 กระบวนการของหน่วยไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันในโรงกลั่นทั่วไป	7
รูปที่ 2.4 การแยกโลหะโดยใช้ความร้อน โดยกระบวนการ Paul Wurth PRIMUS	11
รูปที่ 2.5 เซลล์เคมีไฟฟ้าทั่วไป	12
รูปที่ 2.6 กระบวนการชะละลายแบบ Heap leaching	14
รูปที่ 2.7 โครงสร้างของถ่านกัมมันต์	23
รูปที่ 2.8 ไอโซเทิร์มของการดูดซับแบบแลงเมียร์	26
รูปที่ 3.1 ชุดอุปกรณ์การทดลองหาค่าทางจลนพลศาสตร์	32
รูปที่ 4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสไอ้แล้ว	35
รูปที่ 4.2 ร้อยละการชะละลายโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสไอ้แล้วด้วยกรด ซัลฟูริกที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิห้อง	41
รูปที่ 4.3 ร้อยละการชะละลายโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยาไอ้แล้วด้วยกรดซัลฟูริก ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตรเป็นเวลา 300 นาทีที่อุณหภูมิต่างๆ	42
รูปที่ 4.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของโลหะโมลิบดีนัมที่ถูกชะละลาย ด้วยกรดซัลฟูริก 1 โมลาร์ อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสที่เวลาต่างๆ	43
รูปที่ 4.5 ร้อยละของโลหะโมลิบดีนัมที่ถูกชะละลายที่เวลาและอุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ กรดซัลฟูริกเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร อัตราส่วนระหว่างตัวอย่างต่อกรด 100 กรัมต่อลิตร	45
รูปที่ 4.6 แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาอันดับที่ 2 เทียม ในการชะละลาย โลหะโมลิบดีนัมที่อุณหภูมิต่างๆ	46
รูปที่ 4.7 ความเข้มข้นของโมลิบดีนัมที่ภาวะอิ่มตัวที่อุณหภูมิต่างๆ	47
รูปที่ 4.8 ร้อยละการดูดซับโมลิบดีนัมของถ่านกัมมันต์กับความเป็นกรด-เบส ที่อุณหภูมิห้อง อัตราส่วนระหว่างถ่านกัมมันต์ต่อสารชะละลาย 100 กรัมต่อลิตร เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	49

รูปที่ 4.9 ร้อยละการดูดซับโลหะของถ่านกัมมันต์กับเวลาในการดูดซับที่อุณหภูมิห้อง และอัตราส่วนระหว่างถ่านกัมมันต์ต่อสารละลาย 100 กรัมต่อลิตร	50
รูปที่ 4.10 ร้อยละการดูดซับโลหะด้วยถ่านกัมมันต์กับอัตราส่วนระหว่างถ่านกัมมันต์ ต่อสารละลาย ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	51
รูปที่ 4.11 ประสิทธิภาพในการคายซับกับอัตราส่วนระหว่างถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการดูดซับ และแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นร้อยละ 27 โดยปริมาตร.....	52
รูปที่ 4.12 ประสิทธิภาพในการคายซับด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น ต่างๆ ที่อัตราส่วนระหว่างถ่านกัมมันต์และแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 10.....	53

บทที่ 1

บทนำ

ปัจจุบันในภาคอุตสาหกรรม โลหะโมลิบดีนัมถือว่าเป็นโลหะที่มีความสำคัญมากตัวหนึ่ง ซึ่งถูกนำไปใช้อย่างแพร่หลายไม่ว่าจะให้เป็นโลหะผสมในกระบวนการเตรียมเหล็กกล้า [1] โดยการผสมโลหะโมลิบดีนัมลงในเหล็กเพื่อทำให้เหล็กมีความแข็งแรงมากยิ่งขึ้นและยังนิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมปิโตรเคมี อุตสาหกรรมเคมีและอุตสาหกรรมการบินและอวกาศ [2] โดยทั่วไปโลหะโมลิบดีนัมได้มาจากแร่โมลิบดีไนต์เป็นหลัก และยังได้จากธาตุอื่นๆ อีก เช่น วุลฟิไนต์ (Wulfenite; $PbMoO_4$) และโพเวลไลต์ (Powellite; $CaMoO_4$) [3]

ด้วยการเจริญเติบโตอย่างรวดเร็วของอุตสาหกรรมปิโตรเคมี อุตสาหกรรมเคมีและอุตสาหกรรมการบินและอวกาศ ทำให้ความต้องการใช้โลหะโมลิบดีนัมเพิ่มสูงขึ้น ส่งผลให้ทรัพยากรหลักค่อยๆ ลดจำนวนน้อยลง จึงจำเป็นต้องหาแหล่งทรัพยากรใหม่เพื่อทดแทนแหล่งทรัพยากรเดิม โดยทรัพยากรแหล่งใหม่ก็คือวัสดุของเสียหรือใช้แล้ว และผลิตภัณฑ์พลอยได้จากปฏิกิริยา โดยวัสดุที่ได้รับความสนใจในปัจจุบันคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้วจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ซึ่งส่วนใหญ่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีนั้น จะประกอบด้วยโลหะหลายชนิด เช่น โมลิบดีนัม โคบอลต์ นิกเกิล และ/หรือวานาเดียม บนตัวรองรับอะลูมินา โดยใช้ในปฏิกิริยาการกำจัดซัลเฟอร์ (Desulphurization) ของปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและถ่านหินเหลว เพื่อลดปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่จะถูกปลดปล่อยจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิง จากรายงานผลกล่าวไว้ว่าอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะอยู่ในช่วงตั้งแต่ 3-6 ปี ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสิ่งเจือปนในสารป้อนและจำนวนครั้งของการใช้ [4] หลังจากตัวเร่งปฏิกิริยาหมดอายุการใช้งานแล้วก็จะถูกทิ้งกลายเป็นของเสีย และถือว่าเป็นสารที่เป็นอันตรายอีกด้วย [5, 6] ดังนั้นจึงต้องมีการกำจัดที่เหมาะสมหรือเข้าสู่กระบวนการนำโลหะมีค่ากลับคืน (Metal recovery) ต่อไป

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันได้มีการพัฒนากระบวนการในการสกัดโลหะออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้ว โดยในงานวิจัยได้ศึกษาภาวะที่สามารถสกัดโมลิบดีนัมออกมาได้อย่างมีประสิทธิภาพ เพื่อตอบสนองความต้องการของตลาดอุตสาหกรรม และยังเป็นการช่วยกำจัดของเสียด้วย

กระบวนการทางโลหะวิทยาเป็นกระบวนการที่ใช้ในการสกัดโลหะออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้ว โดยแบ่งเป็น 2 กระบวนการหลักๆ คือ โลหวิทยาแบบใช้น้ำ (Hydrometallurgy) และ

โลหวิทยาความร้อน (Pyrometallurgy) โดยในกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย จะเริ่มต้นด้วยการนำวัสดุของเสียหรือใช้แล้วไปย่าง (roasting) แล้วตามด้วยการชะด้วยกรดหรือด่าง [1, 7 - 9] หรือชะตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้วโดยตรงที่ความดันสูง [10, 11] ในกระบวนการโลหวิทยาความร้อนหลังจากที่นำวัสดุของเสียที่ย่างแล้ว อาจจะทำตามด้วยเทคนิคการหลอมโดยตรง (Direct melting) [12] การเผาและหลอม (Calcinations and melting) [13] คลอรีเนชัน (Chlorination) [14] และการย่างเกลือ (Salt roasting) [15] โดยทั้งสองกระบวนการนี้ต่างก็พบปัญหาและอุปสรรคมากมาย เช่น จลนพลศาสตร์ของโมลิบดีนัมซัลไฟด์ ทำให้ได้โมลิบดีนัมคืนกลับมาน้อย เป็นต้น จึงจำเป็นที่จะต้องมีการพัฒนาเพื่อกำจัดปัญหาเหล่านี้ออกไป โดยใช้กรรมวิธีโลหการ (Metallurgical process)

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะหาภาวะที่มีความเหมาะสมในการสกัดโมลิบดีนัมออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้ว เพื่อที่จะเพิ่มขีดความสามารถในการสกัดโมลิบดีนัม โดยใช้กรรมวิธีโลหการ (Metallurgical process) ตัวแปรที่สนใจคือ ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้ว อุณหภูมิ และเวลาในขั้นตอนการย่างต่อปริมาณความเข้มข้นของโมลิบดีนัมและปริมาณของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และศึกษาความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกและอุณหภูมิในขั้นตอนการชะละลาย และสุดท้ายศึกษาผลของตัวดูดซับในกระบวนการดูดซับและคายซับ แล้วนำกลับในรูปของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ โดยสามารถนำไปใช้ในกระบวนการเตรียมโลหะโมลิบดีนัม ซึ่งนำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น เพิ่มความแข็งแรงและลดการกัดกร่อนให้กับเหล็กกล้าในอุตสาหกรรมเหล็กกล้า เพิ่มความทนไฟให้กับวัสดุจำพวกเรซิน และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมในหลายๆ ปฏิกิริยา เช่น ปฏิกิริยาการเตรียมอะคริโลไนไตรล์ (Acrylonitrile) ในอุตสาหกรรมพอลิเมอร์ เป็นต้น

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการนำกลับโมลิบดีนัมออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้ว

1.3 ขอบเขตการวิจัย

1. ศึกษาการย่างตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้วด้วยเครื่องให้ความร้อนแบบ Tubular furnace และแบบ Muffle furnace โดยตัวแปรที่ทำการศึกษา ได้แก่ การบดตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้ว อุณหภูมิในการย่างตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้ว และเวลาที่ใช้ในการย่างตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้ว

2. ศึกษาการชะละลายของตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสไอ้แล้วที่ผ่านการย่างแล้วด้วยกรดซัลฟูริก โดยตัวแปรที่ทำการศึกษา ได้แก่ ความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกที่ใช้เป็นสารชะละลาย เวลาในการสัมผัสกันของตัวอย่างกับสารชะละลาย และอุณหภูมิกับการชะละลาย

3. ศึกษาการดูดซับที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศด้วยถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) ปัจจัยที่ทำการศึกษา ได้แก่ ความเป็นกรด-เบสของสารที่ถูกชะละลาย เวลาในการดูดซับ และปริมาณของถ่านกัมมันต์ และศึกษาผลของการคายซับด้วยแอมโมเนียไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

1.4 ขั้นตอนวิธีดำเนินงานวิจัย

1. ค้นคว้าข้อมูล เอกสารที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย
2. วิเคราะห์องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสไอ้แล้วด้วยเครื่อง XRF และวิเคราะห์โดยประมาณ (Proximate analysis)
3. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการนำกลีบโมลิบดีนัมจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสไอ้แล้ว โดยแบ่งเป็น 4 ส่วน คือ

3.1 ศึกษาการย่างตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสไอ้แล้ว โดยมีตัวแปรต่าง ๆ ดังนี้

3.1.1 การบดตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสไอ้แล้ว ให้มีขนาดเล็กกว่าหรือเท่ากับ 250 ไมครอน

3.1.2 อุณหภูมิ 400-1,200 องศาเซลเซียส

3.1.3 เวลา 30-300 นาที

3.2 ศึกษาการชะละลายโลหะด้วยกรดซัลฟูริก ที่อัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสไอ้ต่อกกรดเท่ากับ 1:10 โดยมีตัวแปรต่าง ๆ ดังนี้

3.2.1 ความเข้มข้น 0.5-3 โมลต่อลิตร

3.2.2 เวลาในการสัมผัส 5-300 นาที

3.2.3 อุณหภูมิ 30-90 องศาเซลเซียส

3.3 ศึกษาการดูดซับโลหะด้วยถ่านกัมมันต์

3.3.1 ค่าความเป็นกรด-เบส

3.3.2 เวลา 5-300 นาที

3.3.3 ปริมาณของถ่านกัมมันต์

3.4 ภาวะที่เหมาะสมในการคายซับด้วยแอมโมเนียไฮดรอกไซด์

3.4.1 ความเข้มข้นของแอมโมเนียไฮดรอกไซด์ 10-40 โมลต่อลิตร

3.4.2 เวลา 60-300 นาที

4. ตักตะกอนเกลือแอมโมเนียมโมลิบเดต ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นโมลิบดินัมไตรออกไซด์

5. วิเคราะห์ปริมาณโลหะโมลิบดินัม, โคบอลต์และอะลูมิเนียม ด้วยเครื่องอะตอมมิก แอบซอร์ปชัน

6. วิเคราะห์ สรุปลผลและเขียนวิทยานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

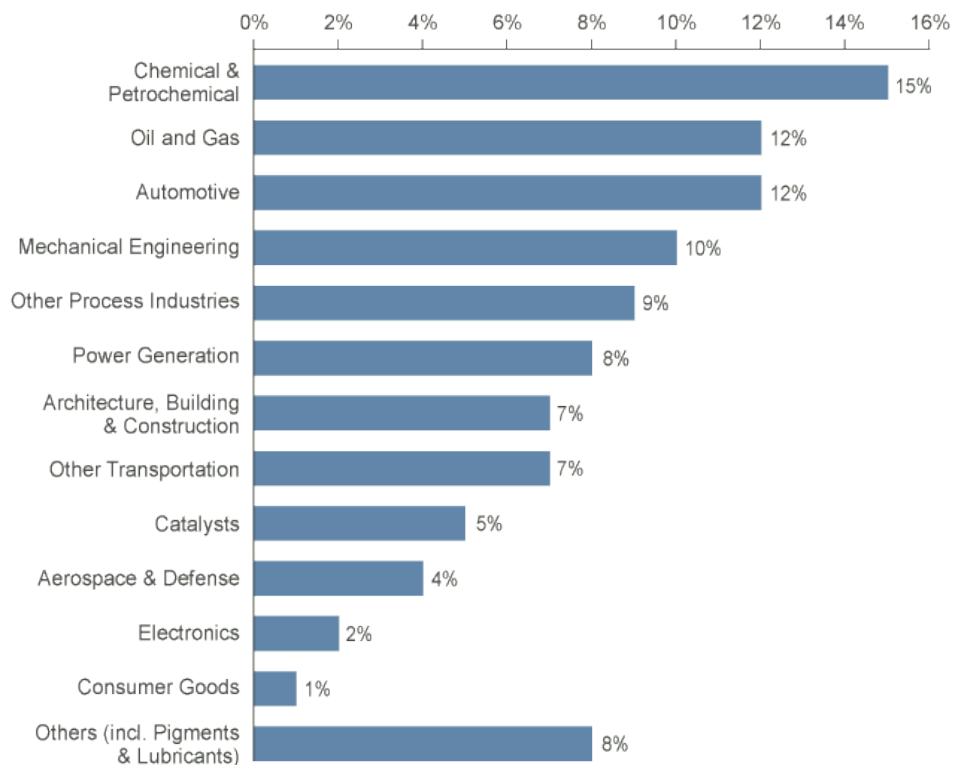
1. สามารถนำกลับโมลิบดินัมออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้วได้อย่างมีประสิทธิภาพ
2. เป็นแนวทางสำหรับการนำของเสียจากอุตสาหกรรมมาใช้ให้เกิดประโยชน์

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

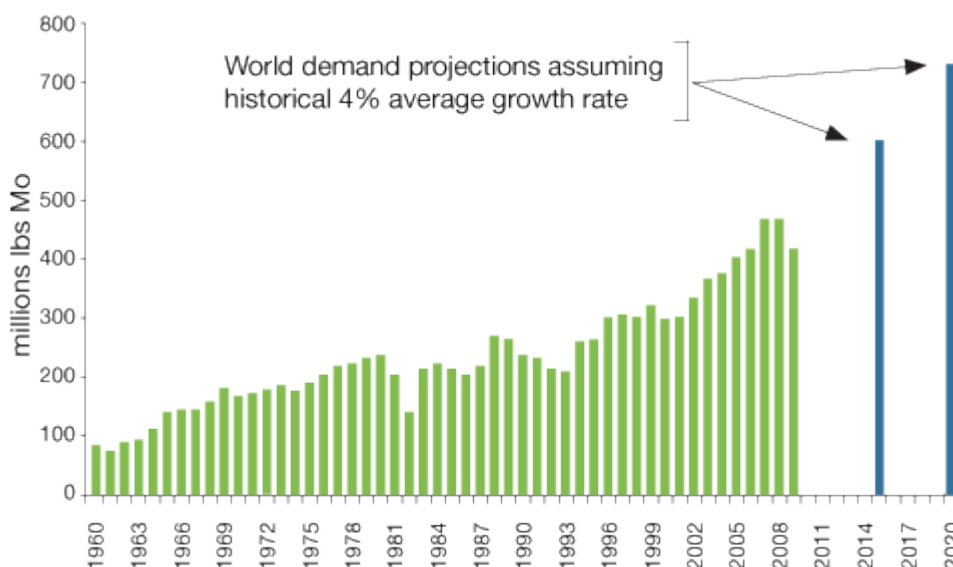
2.1 โมลิบดีนัม

โลหะโมลิบดีนัม เป็นโลหะที่ถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมที่มีโลหะผสมที่มีเหล็กเป็นพื้นฐาน เช่น การผลิตเหล็กกล้า เหล็กปลอดสนิม (Stainless steel) เพื่อให้โลหะผสมที่ได้มีสมบัติที่ดีขึ้น เช่น แข็งแกร่งขึ้น ต่อด้านการผุกร่อนและการขึ้นสนิม และช่วยทำให้การหล่อทำได้ง่ายขึ้น เป็นต้น โมลิบดีนัมมีจุดหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 2,610 องศาเซลเซียส จุดเดือดที่อุณหภูมิ 5,560 องศาเซลเซียส และมีค่าความถ่วงจำเพาะเท่ากับ 10.22 ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส โมลิบดีนัมมีความแข็งแรงที่ดีที่อุณหภูมิสูงทำให้สามารถใช้งานในอุตสาหกรรมต่างๆ ได้ อย่างไรก็ตามในการใช้โมลิบดีนัมยังมีข้อจำกัดที่ไม่สามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูงในอากาศได้เนื่องจากจะเกิดออกซิเดชันอย่างรวดเร็ว และออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะระเหิดได้ดังนั้นการใช้โลหะโมลิบดีนัมหรือโลหะผสมโมลิบดีนัมต้องใช้ระบบสุญญากาศหรือบรรยากาศของแก๊สเฉื่อย [16]



รูปที่ 2.1 ปริมาณความต้องการโลหะโมลิบดีนัมแบ่งตามประเภทการใช้งานในปี 2008 [17]

รูปที่ 2.1 แสดงปริมาณความต้องการโลหะโมลิบดีนัมโดยแบ่งตามประเภทการใช้งานในปี พ.ศ. 2551 พบว่าอุตสาหกรรมเคมีและปิโตรเคมีมีความต้องการโลหะโมลิบดีนัมในปริมาณสูงที่สุดถึงร้อยละ 15 รองลงมาคือการนำโลหะโมลิบดีนัมมาใช้ในอุตสาหกรรมน้ำมันและยานยนต์ ร้อยละ 12 และการนำโลหะโมลิบดีนัมมาใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ รวมร้อยละ 61 ตามลำดับ



รูปที่ 2.2 ปริมาณความต้องการใช้โลหะโมลิบดีนัมทั่วโลกย้อนหลัง 50 ปี [17]

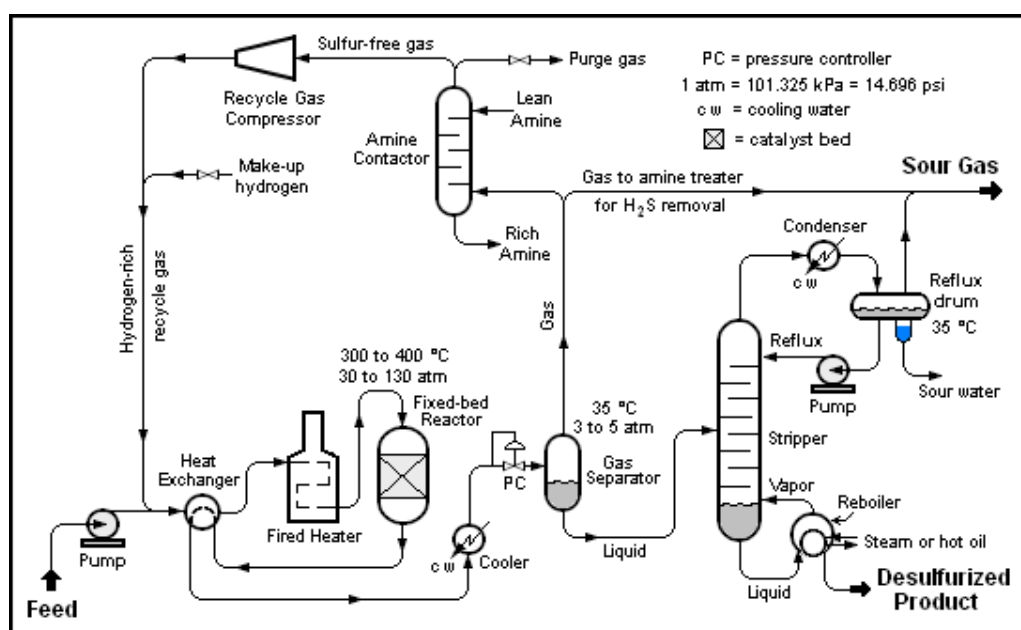
รูปที่ 2.2 แสดงความต้องการโลหะโมลิบดีนัมทั่วโลก โดยปริมาณความต้องการโมลิบดีนัมเติบโตขึ้นในอัตราร้อยละ 4 ต่อปี และคาดว่าในอีก 10 ปีข้างหน้าความต้องการโมลิบดีนัมทั่วโลกจะสูงถึง 700 ล้านปอนด์ โดยประเทศที่มีโมลิบดีนัมสำรองอยู่และเป็นผู้ผลิตรายใหญ่ที่สุดคือประเทศจีน รองลงมาคือ ประเทศสหรัฐอเมริกา [17]

แหล่งที่พบโมลิบดีนัมสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 แบบ ตามลักษณะที่พบ ดังนี้ [3]

- แบบปฐมภูมิ เป็นกระบวนการทางธรณีวิทยา ทำให้เกิดการสะสมของแร่โมลิบดีนัมในรูปของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (Molybdenum disulfide, MoS_2) ซึ่งจะพบบนแร่ลูฟีไนต์หรือเลดโมลิเบต (Wulfenite, PbMoO_4) และแร่โพเวลไลต์หรือแคลเซียมโมลิเบต (Powellite, CaMoO_4)
- แบบทุติยภูมิ โดยได้โลหะโมลิบดีนัมจากการนำกลับจากกระบวนการทางอุตสาหกรรมหรือเหมืองแร่

2.2 กระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (Hydrodesulfurization process)

ไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน เป็นกระบวนการที่ถูกใช้ในการกำจัดซัลเฟอร์จากแก๊สธรรมชาติและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการกลั่นปิโตรเลียมอย่างแพร่หลาย เช่น แก๊สโซลีน (Gasoline) เชื้อเพลิงเครื่องบินเจ็ท (Jet fuel) คีโรซีน (Kerosene) และน้ำมันดีเซล (Diesel fuel) [18, 19] จุดประสงค์เพื่อลดการปลดปล่อยซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (Sulfur dioxide, SO_2) ซึ่งเป็นผลมาจากการใช้เชื้อเพลิงในยานพาหนะต่างๆ การเผาไหม้ของแก๊สและน้ำมันจากโรงไฟฟ้า และจากการเผาไหม้เชื้อเพลิง โดยกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันถูกนำไปใช้เป็นหนึ่งหน่วยของอุตสาหกรรมโรงกลั่นปิโตรเลียม ที่เรียกว่า ไฮโดรทรีตเตอร์ (Hydrotreater) ซึ่งเป็นหน่วยที่ทำหน้าที่กำจัดกำมะถันโดยใช้แก๊สไฮโดรเจน ในโรงกลั่นปิโตรเลียม ปฏิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันจะเกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่อุณหภูมิ 300 – 400 องศาเซลเซียส และความดัน 30 – 130 บาร์ โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาที่พบประกอบด้วยอะลูมินาเป็นตัวรองรับซึ่งถูกฝังเคลือบด้วยโคบอลต์และโมลิบดีนัม (โดยทั่วไปเรียกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโคโม (CoMo catalyst)) และในบางครั้งอาจเกิดการรวมตัวกับนิกเกิลและโมลิบดีนัม (เรียกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยานิโม (NiMo catalyst)) จากรูปที่ 2.3 แสดงอุปกรณ์และกระบวนการของหน่วยไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันในโรงกลั่นทั่วไป



รูปที่ 2.3 กระบวนการของหน่วยไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันในโรงกลั่นทั่วไป [20]

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลไฟด์เฟอโรเซชันใช้แล้ว (Spent hydrodesulfurization catalyst)

ในปัจจุบันความต้องการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในหน่วยกำจัดสารปนเปื้อนในน้ำมัน (Hydrotreating catalyst) ที่มีกำมะถันสูง เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการไฮโดรดีซัลไฟด์เฟอโรเซชัน (Hydrodesulfurization, HDS) และไฮโดรดีไนโตรเจเนชัน (Hydrodenitrogenation, HDN) ของตลาดเพิ่มสูงขึ้นถึงร้อยละ 10 [21] โดยตลาดมีความต้องการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อกำจัดสารปนเปื้อนในน้ำมันสูงถึง 120,000 ตันต่อปี ซึ่งครึ่งหนึ่งจะถูกนำไปใช้ในกระบวนการกลั่นเพื่อทำให้เชื้อเพลิงสะอาด และอีกครึ่งหนึ่งถูกนำไปใช้เพื่อเพิ่มคุณภาพของกากตกค้าง (Residue upgrading) [1] และความต้องการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้แตกโมเลกุลด้วยสารเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ไฮโดรเจนร่วม (Hydrocracking catalyst) ปีละประมาณ 10,000 ตัน โดยมีการคาดการณ์ว่า อัตราการเติบโตของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะสูงมากกว่าร้อยละ 5 ต่อปี จึงเป็นผลให้เกิดตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้วซึ่งถือว่าเป็นวัสดุที่เป็นพิษ (Hazardous waste) เป็นจำนวนมาก โดยปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้วที่ได้จากทุกกระบวนการทั่วโลกอยู่ในช่วง 150,000 ถึง 170,000 ตันต่อปี และคาดว่าอีกไม่นานปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้วจะเพิ่มสูงขึ้นถึง 200,000 ตันต่อปี

โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้วที่ได้จากกระบวนการต่าง ๆ จะประกอบด้วย โมลิบดีนัม (Molybdenum) ร้อยละ 10-30 วานาเดียม (Vanadium) ร้อยละ 1-12 นิกเกิล (Nickel) ร้อยละ 0.5-6 โคบอลต์ (Cobalt) ร้อยละ 1-6 ซัลเฟอร์ (Sulfur) ร้อยละ 8-12 และคาร์บอน (Carbon) ร้อยละ 10-12 บนตัวรองรับอะลูมินา (Alumina, Al_2O_3) [22]

ในการกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้วจะต้องสอดคล้องกับกฎระเบียบด้านสิ่งแวดล้อม (Environment regulations) [23] ซึ่งเข้มงวดมาก จากการจัดระบบของหน่วยงานคุ้มครองสิ่งแวดล้อม (Environmental protection agency; EPA) ประเทศสหรัฐอเมริกา จัดให้ตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้วเป็นวัสดุที่เป็นพิษ โดยโลหะที่พบในตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้ว เช่น โคบอลต์ นิกเกิล และวานาเดียม ทำให้สถานะแวดล้อมเป็นพิษ และถ้าหากตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้วสัมผัสกับน้ำสามารถปล่อยแก๊สพิษได้ เนื่องจากกฎระเบียบด้านสิ่งแวดล้อมที่เข้มงวดเกี่ยวกับขั้นตอนของการจัดการและกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้ว ดังนั้นจึงทำให้งานวิจัยเกี่ยวกับการพัฒนาของกระบวนการรีไซเคิลและการใช้ประโยชน์จากของเสียที่เป็นของแข็งเหล่านี้ได้รับความนิยมมาก จากงานวิจัยของ Sun และคณะ [24], Van den berg และคณะ [25] และ Zhang และ Zhao [26] ซึ่งเกี่ยวกับการจัดการด้านสิ่งแวดล้อมและการใช้ประโยชน์จากตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้วที่ได้จากโรงกลั่น โดยจะมุ่งเน้นไปที่ลักษณะและองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้วแต่ละตัว จากงานวิจัยของ

Marafi และ Stanislaus [27] ศึกษาวิธีลดปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้ว การฟื้นฟูและการใช้ประโยชน์เพื่อผลิตวัสดุที่สามารถใช้ประโยชน์ต่อได้ เช่น เซรามิกส์ วัสดุทนไฟ เป็นต้น โดยไม่รวมการนำโลหะกลับคืน (Metal recovery) และยังมีงานวิจัยอื่นๆ ที่มุ่งเน้นไปทางด้าน การนำโลหะกลับคืนจากตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้ว และวิธีการจัดการและการกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้วที่ปลอดภัย

2.4 กระบวนการโลหวิทยาหรือการถลุงโลหะ (Metallurgical operation) [28]

กระบวนการโลหวิทยา เป็นวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีการแปรรูปวัสดุเพื่อที่จะแยกสกัดทำให้บริสุทธิ์ และนำโลหะกลับมาใช้ใหม่ กระบวนการดังกล่าวครอบคลุมถึงการพัฒนาและการใช้โลหะและโลหะผสมที่มีสมบัติทางกายภาพที่เฉพาะเจาะจง หลังจากที่ได้มีการขุดแร่ (mining) ขึ้นมาจากพื้นดินแล้ว ต้องมีวิธีการที่ใช้แยกโลหะออกจากสินแร่เหล่านี้ การที่จะเลือกใช้วิธีใดนั้นขึ้นอยู่กับสมบัติทางกายภาพของโลหะนั้นๆ และค่าใช้จ่ายในการแยกด้วย การถลุงโลหะโดยทั่วไปมีสองขั้นตอน [28]

1. การร่อนแร่ (Concentration) เป็นการทำให้สินแร่มีสิ่งเจือปนจำพวก หิน ททราย น้อยที่สุด บางครั้งอาจใช้วิธีล้างออกด้วยน้ำ แต่ส่วนใหญ่มักต้องบดหรือโม่ให้เป็นชิ้นเล็กๆ (crushing) การแยกให้ผงโลหะลอยอยู่บนของเหลว โดยอาศัยสมบัติทางกายภาพ คือ ความถ่วงจำเพาะและน้ำหนักที่แตกต่างกันของแร่โลหะและสารเจือปน ซึ่งในการแยกโลหะโดยอาศัยสมบัติทางกายภาพนี้ จะไม่ทำให้สมบัติทางเคมีของโลหะเปลี่ยนแปลง

2. การลอยแร่ (Froth-flotation process) เป็นกระบวนการหนึ่งสำหรับแยกแร่โลหะที่อยู่ในสินแร่ นิยมใช้ในทางอุตสาหกรรม ปกติมักใช้กับสินแร่จำพวกคอปเปอร์ซัลไฟด์ เมื่อแร่ถูกบดให้เป็นชิ้นเล็กๆ แล้วเติมน้ำและสารเคมีบางชนิดผสมลงไปในถังลอยตะกอน คนผสมให้เป็นเนื้อเดียวกัน โดยการเติมน้ำและสารเคมีลงไปจะทำให้แร่โลหะลอยแยกออกจากแร่อื่นๆ ที่ไม่ต้องการ เนื่องจากแร่โลหะแต่ละชนิดมีสมบัติของพื้นผิวแตกต่างกัน

สำหรับสารเคมีที่เติมลงไป ได้แก่

1. สารที่ทำให้เกิดฟองหรือโฟม (Frothing reagents) ได้แก่ สบู่ สารซักฟอก น้ำมันสน แอลกอฮอล์ โพลีโพรไพลีนไกลคอล ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ กรดซัลฟิวริก สารประกอบไซยาไนด์ ปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอน กรดไฮโดรคลอริก และผงฝุ่น (zinc fume) โดยการเลือกใช้สารเหล่านี้จะขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะ

2. สารที่ใช้สำหรับเคลือบผิวของโลหะไม่ให้รวมกับน้ำ (Collecting reagents) เช่น น้ำมัน แซนเธต (Xanthates) ไดไธโอโอฟอสเฟต (Dithiophosphates) และปิโตรเลียมซัลโฟเนต (Petroleum sulfonates)

2.4.1 กระบวนการแยกโลหะ (Separation of the metal process)

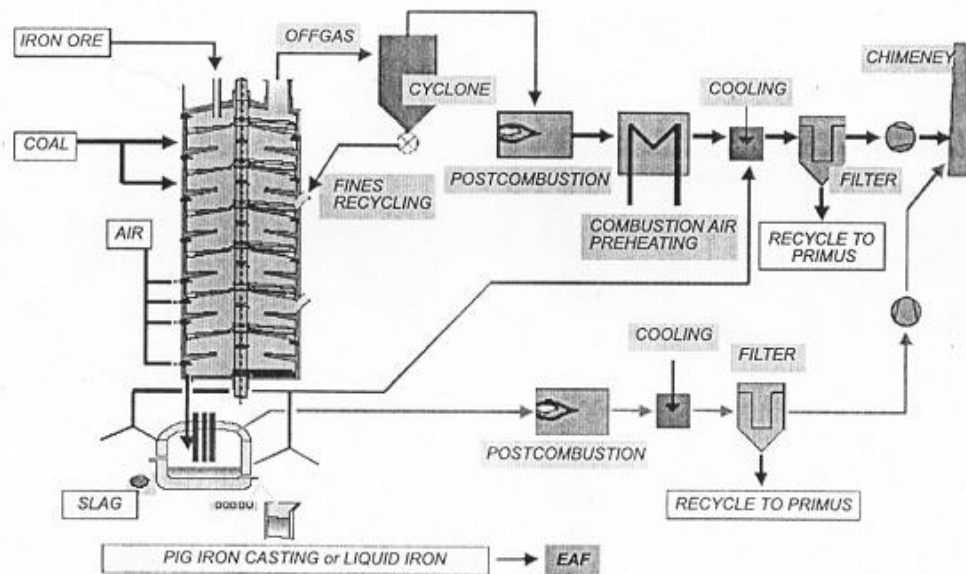
การแยกโลหะเป็นกระบวนการแยกธาตุ โลหะออกจากสารเจือปนที่ไม่ต้องการ มักใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน เพื่อให้ได้ธาตุโลหะที่บริสุทธิ์ขึ้นโดยใช้ตัวรีดิวซ์ที่เหมาะสม วิธีการแยกขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะที่แยกและสารประกอบที่ปนอยู่ จะพบว่าธาตุโลหะที่พบปนอยู่กับธาตุอื่นในธรรมชาติต้องใช้ปฏิกิริยาเคมีในการแยกโลหะให้เป็นอิสระ กระบวนการทางเคมีที่ใช้ในการแยก เช่น โลหวิทยาความร้อน (pyrometallurgy) เป็นการแยกโลหะด้วยความร้อน การแยกโลหะด้วยไฟฟ้า (electrometallurgy) และโลหวิทยาแบบใช้น้ำ (hydrometallurgy) เป็นวิธีการแยกโลหะด้วยน้ำ

2.4.1.1 โลหวิทยาความร้อน (Pyrometallurgy)

โลหวิทยาความร้อนสูง เป็นกระบวนการแยกโลหะแต่ละชนิดออกจากกัน โดยใช้ความร้อนในการหลอมและเผา ถ้าสินแร่มีสารประกอบโลหะออกไซด์ เมื่อถูกหลอมกับตัวรีดิวซ์ เช่น คาร์บอน (จากถ่านโค้กหรือถ่านหิน) สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับสารประกอบโลหะออกไซด์ เกิดการรวมตัวกับออกซิเจนได้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ดังรูปที่ 2.4 โดยกระบวนการนี้ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ได้แก่

1. การทำให้เป็นไอ (Vaporization) คือ การทำให้โลหะที่อยู่ในสถานะของแข็งเปลี่ยนสถานะเป็นแก๊ส โดยให้ความร้อนกับโลหะทำให้โลหะมีความดันไอสูงขึ้น แล้วสามารถเปลี่ยนสถานะเป็นแก๊ส ในขั้นตอนนี้จะต้องค่อย ๆ เพิ่มอุณหภูมิขึ้นเพื่อแยกโลหะแต่ละชนิดออกจากกันให้ได้

2. การควบแน่น (Condensation) คือ การทำให้โลหะที่อยู่ในสถานะแก๊สเปลี่ยนสถานะกลับมาเป็นของเหลว และปล่อยให้เย็นตัวลงเป็นของแข็งอีกครั้ง เมื่อโลหะอยู่ในสถานะแก๊สมาสัมผัสกับความเย็น ให้ความดันไอของโลหะลดลงจึงเปลี่ยนสถานะกลับมาเป็นของแข็งอีกครั้ง

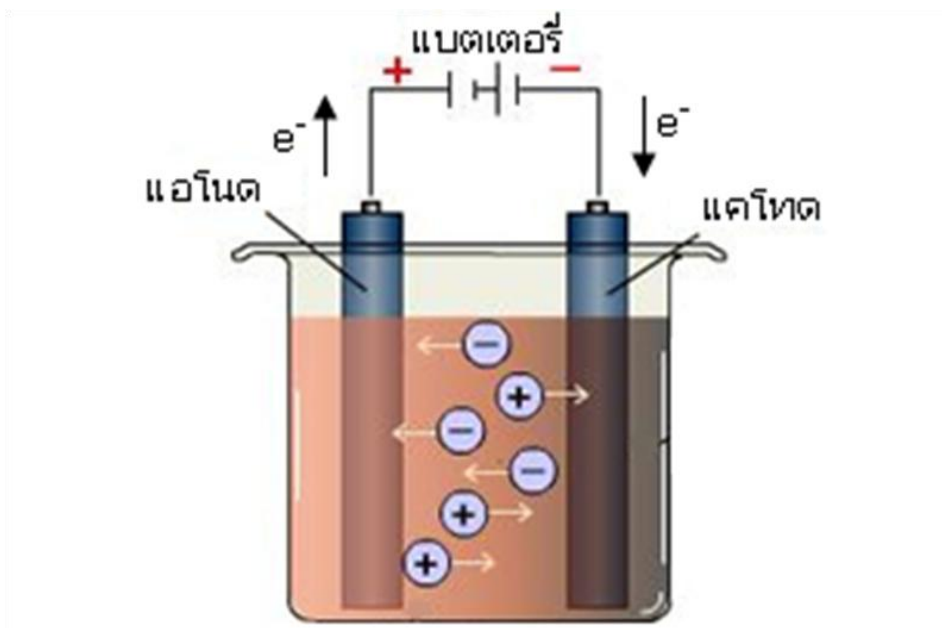


รูปที่ 2.4 การแยกโลหะโดยใช้ความร้อน โดยกระบวนการ Paul Wurth PRIMUS [29]

สำหรับของเหลวที่ได้จากการหลอมของแร่โลหะเรียกว่ากากถลุง (slag) คาร์บอนถูกใช้มากในการถลุงโลหะทางการค้า โดยเฉพาะอย่างยิ่งในการถลุงเหล็กและการทำเหล็กกล้า เพราะราคาถูก สำหรับแร่โลหะซัลไฟด์เมื่อถูกเผาในอากาศ จะได้โลหะออกไซด์และแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ จากนั้นจึงนำโลหะออกไซด์ที่ได้มารีดิวซ์อีกครั้ง ส่วนแร่โลหะคาร์บอนเนตเมื่อนำมาหลอม จะเกิดโลหะออกไซด์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

2.4.1.2 การแยกโลหะด้วยไฟฟ้า (Electrometallurgy)

เป็นการแยกโลหะออกจากสารประกอบอื่น โดยวิธีการผ่านกระแสไฟฟ้าลงไปในสินแร่ที่อยู่ในสภาพสารละลาย โดยโลหะบริสุทธิ์จะไปเกาะขั้วแคโทด (ขั้วลบ) ประกอบด้วยโลหะที่มีความว่องไวสูง เช่น อะลูมิเนียม แคลเซียม แบเรียม แมกนีเซียม และโซเดียม ดังแสดงในรูปที่ 2.5 แต่วิธีการนี้ใช้ค่าใช้จ่ายค่อนข้างสูง



รูปที่ 2.5 เซลล์เคมีไฟฟ้าทั่วไป [30]

2.4.1.3 โลหวิทยาสารละลาย (Hydrometallurgy)

โลหวิทยาสารละลาย (Hydrometallurgy) เป็นกระบวนการแยกโลหะออกจากกันโดยอาศัยสมบัติทางเคมีด้วยการใช้สารละลายกรด เพื่อแยกโลหะแต่ละชนิดออกจากกัน อาจจะมีการใส่สารเคมีบางชนิดลงไปเพื่อละลายโลหะ และทิ้งสิ่งเจือปนไว้ หรือละลายสิ่งเจือปนแล้วทิ้งโลหะไว้ กระบวนการแยกโลหะด้วยปฏิกิริยาเคมี ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน ได้แก่

1. การชะละลายโลหะ (Leaching)
2. การแยกสารละลายออกจากสิ่งเจือปน (Filtration)
3. การแยกโลหะออกจากสารละลายโดยการตกตะกอน (Precipitation) หรือเคมีไฟฟ้า (Electrochemistry)

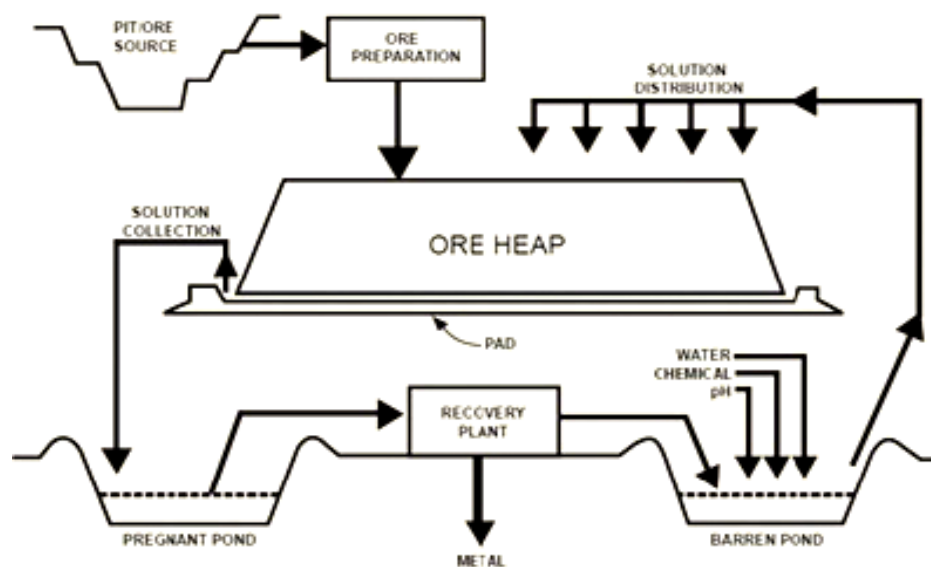
2.4.1.3.1 การชะละลาย [31, 32]

กระบวนการชะละลาย (Leaching Process) เป็นส่วนหนึ่งในสาขาวิชาการสกัดโลหะ (Extractive metallurgy) เป็นการนำกลับโลหะมีค่าจากสินแร่ธรรมชาติ โดยการทำให้โลหะอยู่ในสถานะของเหลวแบ่งเป็น 3 กระบวนการ คือ กระบวนการชะละลาย (Leaching) การทำให้สารละลายเข้มข้นและทำให้บริสุทธิ์ (Concentration and Purification) และการนำกลับโลหะ (Metal recovery)

1. กระบวนการชะละลาย (Leaching Process) เป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการใช้สารละลายที่ทำหน้าที่เป็นตัวทำละลาย (Lixiviant) นำมาสัมผัสกับวัสดุหนึ่งๆ ซึ่งประกอบด้วยโลหะมีค่า โดยตัวทำละลายอาจมีความเป็นกรดหรือเบส สารละลายกรดเป็นตัวทำละลายที่นิยมใช้เนื่องจากสามารถชะละลายโลหะส่วนใหญ่ได้ ชนิดและความเข้มข้นของตัวทำละลายโดยทั่วไปจะถูกควบคุมเพื่อให้กระบวนการชะละลายของโลหะที่ต้องการเกิดได้ดี รวมถึงค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน อุณหภูมิ และค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายซึ่งเป็นตัวแปรที่สำคัญที่ต้องทำการควบคุมด้วย ซึ่งในขั้นตอนการชะละลายนี้จะได้โลหะออกมาในรูปไอออนของโลหะในสารละลาย เทคนิคการชะละลายพื้นฐานได้แก่ In-situ leaching, Heap leaching และ Vat leaching

- In-situ leaching สามารถทำได้โดยการขุดเจาะในบริเวณที่มีสินแร่ธรรมชาติสะสมอยู่ โดยมักใช้วิธีระเบิดหรือการฉีดด้วยน้ำเพื่อทำให้เกิดรอยแตกเพื่อผ่านสารละลายลงไป สารละลายที่ใช้ในการชะละลายจะถูกส่งลงไปในรอบแยก ซึ่งทำให้สารละลายและสินแร่สัมผัสกัน สารละลายผสมที่ได้จะถูกเก็บเข้ามาและส่งต่อไปในกระบวนการต่อไป

- Heap leaching เทคนิคนี้สามารถทำได้โดยการนำสินแร่ที่ผ่านการบดแล้วนำไปกองรวมกันแล้วฉีดพ่นสารละลายจากด้านบนลงด้านล่างให้ทั่ว และปล่อยให้สารละลายที่ได้ไหลผ่านลงมาทางด้านล่าง โดยออกแบบให้สารละลายไหลไปรวมกันที่บ่อพัก (Sump) สารละลายที่ได้จากขั้นตอนนี้ (Pregnant leach solution) เป็นสารละลายที่เต็มไปด้วยโลหะที่ต้องการอยู่เป็นจำนวนมาก ซึ่งจะถูส่งไปใช้ในกระบวนการต่อไป โดยแผนผังของกระบวนการชะละลายแบบ Heap leaching แสดงดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 กระบวนการชะละลายแบบ Heap leaching [33]

- Vat leaching โดยปกติแล้วจะทำการลดขนาดของอนุภาคและแบ่งแร่ออกเป็นหมวดหมู่เพื่อนำมาสัมผัสกับสารละลายที่ใช้สกัดในถังขนาดใหญ่ ภายในถังมีการติดตั้งใบพัดเพื่อกวนให้ของแข็งไม่ตกตะกอน และเพื่อเพิ่มการสัมผัสระหว่างของแข็งกับของเหลว หลังจากการทำ Vat leaching แล้วสารละลายที่ได้จากขั้นตอนนี้ที่เติมไปด้วยโลหะที่ต้องการ (pregnant solution) จะถูกแยกออกจากกันก่อนเข้าสู่กระบวนการต่อไป

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

2. การทำให้สารละลายเข้มข้นและทำให้บริสุทธิ์ (Solution concentration and purification) หลังจากผ่านกระบวนการชะละลายแล้ว โดยปกติสารละลายที่ผ่านการสกัดแล้วต้องผ่านกระบวนการนำกลับโลหะ ซึ่งโลหะที่ไม่ต้องการบางชนิดอาจถูกละลายอยู่ในสารละลายในระหว่างการชะละลาย ดังนั้น สารละลายต้องผ่านการทำให้บริสุทธิ์เพื่อกำจัดโลหะที่ไม่ต้องการ กระบวนการที่ใช้ในการทำให้สารละลายเข้มข้นและการทำให้บริสุทธิ์ ได้แก่ การตกตะกอน (Precipitation) การสกัดด้วยตัวทำละลาย (Solvent extraction) และการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange)

3. การนำกลับโลหะ (Metal recovery) เป็นขั้นตอนสุดท้ายในกระบวนการโลหะวิทยา โลหะที่เหมาะสมต่อการขายเพื่อใช้เป็นวัตถุดิบโดยส่วนใหญ่ผลิตขึ้นโดยตรงจาก

กระบวนการนำกลับโลหะ แต่ในบางกรณีจำเป็นต้องมีการสกัด (Refining) เพื่อให้ได้โลหะที่มีความบริสุทธิ์สูง การนำกลับโลหะสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การแยกด้วยไฟฟ้า (Electrolysis) การลดปริมาณแก๊ส (Gaseous reduction) และการตกตะกอน (Precipitation)

– การแยกด้วยไฟฟ้า (Electrolysis) กระบวนการ Electrowinning และ Electrorefining เป็นกระบวนการที่ใช้ในการนำกลับโลหะ (นิยมใช้ในอุตสาหกรรมการถลุงแร่) และทำให้โลหะมีความบริสุทธิ์มากขึ้นตามลำดับ โดยโลหะจะเกิดการพอกพูน (Electrodeposition) ที่ขั้วแคโทด ส่วนโลหะชนิดอื่นจะละลายอยู่ในสารละลายในรูปของไอออน หรือแข่งขันกันเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด โดยหากสามารถควบคุมค่าศักย์ของขั้วไฟฟ้าที่ต้องการให้เกิดการพอกพูนให้มีค่าตามต้องการได้ จะทำให้การแยกสารเกิดได้อย่างสมบูรณ์

– การตกตะกอน (Precipitation) ในการตกตะกอนประกอบด้วยการเติมรีเอเจนท์ การระเหยน้ำออก การปรับค่าความเป็นกรด-เบส หรือการปรับอุณหภูมิ และการทำให้สารนั้น ๆ อยู่ในภาวะเกินขีดจำกัดของการละลาย

• การชะละลายโลหะหนักออกจากตะกอน

กระบวนการชะละลายโลหะหนักออกจากกากตะกอนสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ

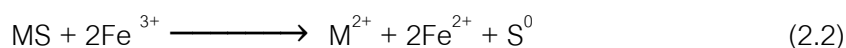
1. กระบวนการทางชีวภาพ [34]

เป็นกระบวนการชะละลายโลหะหนักโดยอาศัยประโยชน์จากกระบวนการเมตาบอลิซึม (Metabolism) ของจุลินทรีย์ ซึ่งจะก่อให้เกิดกรดขึ้นโดยกรดที่เกิดขึ้นนี้จะไปชะละลายโลหะออกจากตะกอน จุลินทรีย์ที่ใช้ได้แก่ จุลินทรีย์ตระกูล (Genus) *Thiobacillus* เช่น *Thiobacillus thiooxidans*, *Thiobacillus ferrooxidans* ซึ่งจัดอยู่ในจุลินทรีย์ชนิดที่สามารถสร้างอาหารเองได้โดยใช้พลังงานจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของสาร กระบวนการชะละลายทางชีวภาพสามารถแบ่งเป็น

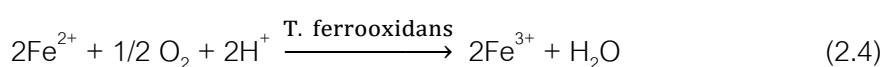
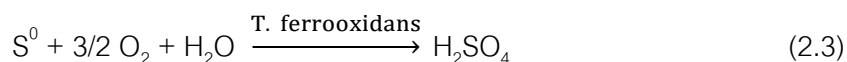
- แบบทางตรง (Direct process) เปลี่ยนจากโลหะซัลไฟด์ที่ไม่ละลายให้อยู่ในรูปโลหะซัลเฟตที่สามารถละลายได้ ดังสมการการเกิดปฏิกิริยาที่ (2.1)



- แบบทางอ้อม (Indirect process) ในขั้นแรกโลหะซัลไฟด์จะถูกออกซิไดซ์ด้วยไฮดรอนทรี (Fe^{3+}) ดังสมการการเกิดปฏิกิริยาที่ (2.2)



จากนั้นแบคทีเรียจะออกซิไดซ์ซัลเฟอร์และไอรอนทู (Fe^{2+}) ดังสมการปฏิกิริยาที่ (2.3) และ (2.4) จากนั้นปฏิกิริยาจะเริ่มต้นใหม่ในปฏิกิริยาที่ (2.2) เป็นวัฏจักรต่อเนื่อง



วิธีการนี้จะเกิดกรดซัลฟิวริก ในปฏิกิริยาที่ (2.4) ที่ทำให้ค่าความเป็นกรด / เบส ลดลง ช่วยในการละลายโลหะอีกทางหนึ่ง

2. กระบวนการทางเคมี [30]

เป็นกระบวนการชะละลายโลหะด้วยสารเคมี ตัวทำละลายที่ใช้ได้แก่ กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) กรดไนตริก (HNO_3) กรดไฮโดรคลอริก (HCl) และสารละลายไฮดรอกไซด์ เช่น แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) เป็นต้น โดยที่สารละลายกรดเป็นตัวทำละลายที่นิยมใช้ เนื่องจากสามารถชะละลายโลหะเป็นส่วนมากได้ปัจจัยที่มีผลต่อการชะละลายคือ

- ชนิดของกรด สารละลายกรดที่นิยมใช้ในการชะละลายคือ กรดซัลฟิวริก เนื่องจากมีราคาถูกและง่ายในการกรองแยก และกรดเกลือ เช่น กรดไนตริก และกรดไฮโดรคลอริก สามารถชะละลายได้ดีกว่ากรดอินทรีย์

- ปริมาณกรด โดยปริมาณของสารละลายกรดที่ใช้ในการชะละลายขึ้นกับชนิดของตะกอน โดยเฉพาะค่าปริมาณสารแห้ง (Dry matter) ของตะกอน ซึ่งถ้าปริมาณสารแห้งมีค่ามาก ปริมาณสารละลายกรดที่ใช้ก็มากขึ้นด้วย

- ค่าความเป็นกรด-เบส (pH) ความสามารถในการชะละลายจะเพิ่มมากขึ้น เมื่อค่าความเป็นกรด-เบสลดลง โดยมีช่วงที่เหมาะสมอยู่ในช่วง 1-2

- ปริมาณของตะกอน การชะละลายของโลหะจะมีค่าน้อยลงเมื่อปริมาณของตะกอนเพิ่มมากขึ้น

- เวลาในการสัมผัส เวลาที่ใช้ในการสัมผัสขึ้นกับตัวแปรหลายชนิด เช่น ค่าความเป็นกรด-เบส ชนิดของกรดและโลหะในตะกอน

- ชนิดและความเข้มข้นของโลหะ โลหะจะสามารถชะละลายได้ง่ายขึ้น เมื่อความเข้มข้นของโลหะในตะกอนเพิ่มมากขึ้น โดยที่โลหะแต่ละชนิดมีความสามารถในการละลายไม่เท่ากันขึ้นอยู่กับสถานะของโลหะที่อยู่ในตะกอน โลหะที่อยู่ในรูปของสารประกอบอนินทรีย์จะมีแรงในการยึดเกาะพันธะกันน้อย จึงสามารถละลายได้ง่ายและรวดเร็วกว่าโลหะที่เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน

- ความชื้นในตะกอน ตะกอนที่ผ่านการตกตะกอนเป็นเวลานาน ความชื้นภายในตะกอนจะระเหยออกไป ทำให้อนุภาคภายในตะกอนอยู่ชิดกันมากขึ้น ตะกอนมีความเสถียรมากขึ้น ค่าการละลายจึงลดลง

- ขนาดอนุภาคของตะกอน ตะกอนที่มีขนาดใหญ่มีพื้นที่ผิวสัมผัสกับกรดน้อย ทำให้ชะละลายได้น้อยกว่าตะกอนขนาดเล็ก

- อุณหภูมิ การชะละลายส่วนใหญ่เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน กล่าวคือ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นการชะละลายจะเพิ่มขึ้น

เนื่องจากตัวแปรเหล่านี้มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาการละลายไม่เท่ากัน ดังนั้นความสัมพันธ์ของสมการทางจลนพลศาสตร์ของตัวแปรในการละลายของโลหะหนักออกจากตะกอนสามารถบอกผลกระทบที่มีต่อการละลายได้ดียิ่งขึ้น

● จลนพลศาสตร์ของกระบวนการชะละลาย (Kinetic of Leaching) [32]

ปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบของของแข็งกับสถานะของเหลวค่อนข้างคล้ายกับกระบวนการเปลี่ยนวัฏภาคของคาร์บอน หรือการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกไซด์โลหะ (Reduction of metal oxides) โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาอาจจะถูกควบคุมโดยขั้นตอนการแพร่เข้าและออกบริเวณผิวของของแข็งหรือถูกควบคุม โดยปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นบนผิวของของแข็ง นอกจากนี้อาจจะถูกควบคุมจากทั้งสองขั้นตอนดังกล่าวพร้อมกันก็ได้ ซึ่งถ้าถูกควบคุมโดยขั้นตอนการแพร่จะทำให้การรบกวนสารเคมีมีผลเพิ่มขึ้นต่ออัตราการละลาย ส่วนถ้าถูกควบคุมโดยขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมีก็จะมีผลต่อการเคลื่อนที่ของของเหลวต่อการรบกวนเลย ในทั้งสองกรณีอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นขององค์ประกอบที่เกิดปฏิกิริยาในตัวทำละลายเพิ่มขึ้น ขั้นตอนการแพร่เข้าและออกบริเวณผิวของแข็งมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่ต่ำกว่าขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมี และจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

โดยปกติในการชะละลายสินแร่โลหะให้ออกมาอยู่ในรูปของของเหลว สินแร่ที่นำมาชะละลายควรบดให้ละเอียดก่อน เพื่อให้สามารถชะละลายโลหะออกมาได้ดีปฏิกิริยาการชะละลายโดยส่วนใหญ่สามารถแบ่งได้เป็น 2 ชนิด คือ

1. การละลายพื้นฐาน (Simple dissolution) โดยธรรมชาติอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะมีค่าสูงสุดและถูกควบคุมโดยขั้นตอนการแพร่ (Diffusion controlled) อย่างไรก็ตาม อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะแตกต่างกันไปเมื่อเป็นสารประกอบออกไซด์ต่างชนิดกัน

2. การละลายร่วมกับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Dissolution combined with oxidation) เมื่อความเข้มข้นของไอออนต่ำ การชะละลายจะถูกควบคุมโดยขั้นตอนการแพร่ของสารบริเวณพื้นผิวสัมผัส (Diffusion controlling) แต่เมื่อความเข้มข้นของไอออนสูงซึ่งเป็นภาวะที่ใช้ในอุตสาหกรรม การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนจะเป็นตัวควบคุมในขั้นตอนนี้ (Chemical reaction control) อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่อความดันย่อยของออกซิเจนเพิ่มมากขึ้น โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาของออกซิเจนจะเพิ่มขึ้นเมื่อมีเหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลาย โดยเหล็กทำหน้าที่จ่ายและรับอิเล็กตรอนกับอากาศ

2.4.1.3.2 การตกตะกอน (Precipitation)

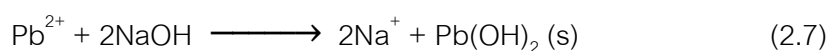
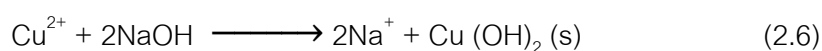
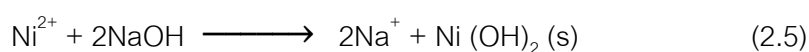
● การตกตะกอนเชิงเคมี (Chemical precipitation) [35]

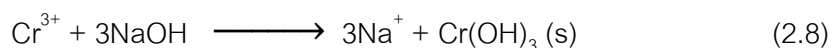
การตกตะกอนทางเคมีเป็นกระบวนการที่ทำให้โลหะซึ่งอยู่ในรูปแตกตัว (Ionized form) ซึ่งละลายน้ำ (Soluble) แยกออกมาโดยทำปฏิกิริยากับสารเคมีที่เติมลงไป เปลี่ยนแปลงไปเป็นสารใหม่ซึ่งไม่ละลายน้ำ หรือความสามารถในการละลายน้ำ (Solubility) ลดน้อยลงอย่างมาก จึงทำให้โลหะดังกล่าวตกตะกอนเป็นผลึก

วิธีการตกตะกอนเชิงเคมีสามารถแบ่งออกได้หลายวิธีตามลักษณะของสารเคมีที่ใช้ในการตกตะกอนต่างๆ ดังนี้

1. การตกตะกอนในรูปของสารประกอบไฮดรอกไซด์ (Hydroxide precipitation)

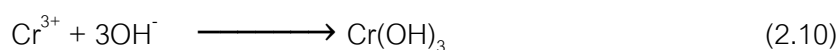
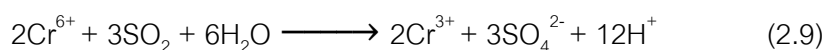
การทำให้ไอออนบวกของโลหะตกตะกอนออกมาในรูปของสารประกอบไฮดรอกไซด์ โดยการปรับค่าความเป็นกรด-เบสให้สูงกว่า 7 สารที่นิยมใช้ได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และแคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Ca(OH)₂) สามารถแสดงสมการเคมีการตกตะกอนของโลหะในรูปไฮดรอกไซด์ ได้ดังสมการที่ (2.5) - (2.8)





การใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ในการปรับค่าความเป็นกรด-เบสให้เป็นอย่างนั้นมีข้อดีอยู่หลายประการด้วยกัน คือ สะดวกในการเตรียมสาร ไม่ยุ่งยาก แต่ก็ยังมีข้อเสียอยู่ คือ ตะกอนไฮดรอกไซด์ที่ได้ค่อนข้างเบาจึงจับตัวได้ยากและกรองให้แห้งยากอีกด้วย

ในกรณีที่สารละลายมีโครเมียมปนเปื้อนอยู่ จำเป็นต้องมีการเติมซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ลงไปเพื่อเป็นตัวรีดิวซ์ Cr^{6+} เป็น Cr^{3+} แล้วจึงตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ ดังสมการที่ (2.9) และ (2.10)



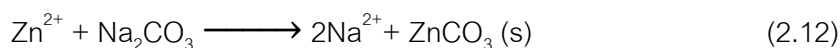
2. การตกตะกอนในรูปของสารประกอบคาร์บอเนต (Carbonate precipitation)

การแยกโลหะที่อยู่ในรูปไอออนบวกด้วยการตกตะกอนออกมาในรูปของผลึกคาร์บอเนต ซึ่งโลหะส่วนใหญ่สามารถตกตะกอนเป็นผลึกคาร์บอเนตได้ ทั้งนี้เนื่องจากโลหะคาร์บอเนตเกือบทุกตัวมีความสามารถในการละลายที่ต่ำ ดังแสดงในตาราง 2.1

ตารางที่ 2.1 ค่าความสามารถในการละลายของโลหะคาร์บอเนต ($pK_s = -\log K_s$) [35]

สารประกอบ	pK_s	สารประกอบ	pK_s
CaCO ₃	8.2	CrPO ₄	17.0
BaCO ₃	8.2	SnS ₂	18.3
NiCO ₃	8.3	FeS	21.2
ZnCO ₃	9.1	SnS	25.9
MnCO ₃	9.3	Sb ₂ S ₃	26.0
CuCO ₃	9.9	NiS	26.6
CoCO ₃	10.0	CdS	27.0
FeCO ₃	10.5	PbS	27.4
Ag ₂ CO ₃	11.1	As ₂ S ₃	27.5
PbCO ₃	13.5	CuS	36.1
CdCO ₃	13.7	Ag ₂ S	50.1
HgCO ₃	16.0	HgS	53.3

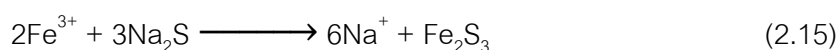
การเติมโซเดียมคาร์บอเนตเพื่อตกตะกอนคาร์บอเนตและปรับค่าความเป็นกรด-เบสให้อยู่ในช่วงที่เหมาะสม แสดงสมการเคมีการตกตะกอนของโลหะในรูปคาร์บอเนตดังสมการ (2.11)- (2.13)



ข้อดีของการตกตะกอนในรูปคาร์บอเนต เมื่อเปรียบเทียบกับ การตกตะกอนในรูปของไฮดรอกไซด์ คือ มีประสิทธิภาพในการตะกอนสูงกว่า และตะกอนที่ได้จะอยู่ในรูปของผลึกเม็ดโต จึงทำให้แยกออกมาได้ง่าย

3. การตกตะกอนในรูปของสารประกอบซัลไฟด์ (Sulfide precipitation)

การตกตะกอนโลหะหนักในรูปซัลไฟด์ โดยเติมสารโซเดียมซัลไฟด์ (Na_2S) หรือ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) มักนิยมใช้ในการตกตะกอนโลหะหนัก เช่น อาร์เซนิก แคดเมียม เหล็ก อลูมิเนียมและปรอท เนื่องจากโลหะซัลไฟด์ส่วนใหญ่มีค่าการละลายต่ำมาก ดังนั้นประสิทธิภาพการกำจัดโลหะหนักโดยการตกตะกอนในรูปซัลไฟด์จึงสูงกว่าในรูปไฮดรอกไซด์และคาร์บอเนต ปฏิกิริยาเคมีของการตกตะกอนของโลหะในรูปซัลไฟด์แสดงดังสมการ (2.14) และ (2.15)



แต่การตกตะกอนในรูปซัลไฟด์มีข้อเสีย คือ สารประกอบซัลไฟด์ที่เติมลงไปอาจจะก่อให้เกิดความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นจึงต้องมีการควบคุมที่ดี ในการตกผลึกต่างๆ ให้ได้ผลดีจะต้องพิจารณาค่าความเป็นกรด-เบส หลังจากเกิดปฏิกิริยาทางเคมีแล้ว โดยทั่วไปค่าความเป็นกรด-เบสควรสูงกว่า 7 จึงจะได้ผลดี

2.5 การดูดซับ (Adsorption) [36, 37]

การดูดซับ (Adsorption) เป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการสะสมความเข้มข้นของอนุภาคที่ผิวหน้าหรือระหว่างผิวของสารสองสถานะ โดยโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับ เรียกว่า ตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) ส่วนของแข็งที่พื้นผิวเป็นที่เกาะจับของตัวถูกดูดซับ เรียกว่า ตัวดูดซับ (Adsorbent) ซึ่งการเกาะติดบนพื้นผิวดังกล่าวสามารถจำแนกออกเป็นการเกาะติดด้วยแรงเชิงกายภาพหรือด้วยแรงเชิงเคมี โดยขึ้นกับสมบัติของตัวถูกดูดซับและสมบัติของพื้นผิวดูดซับ

2.5.1 ตัวดูดซับ (Adsorbent) [38]

ตัวดูดซับหรือสารดูดติด คือ สารที่มีอำนาจดูดโมเลกุลต่างๆ มาติดผิวได้ ซึ่งแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท ดังนี้

1. ประเภทสารอนินทรีย์ เช่น ดินเหนียวต่างๆ แมกนีเซียมออกไซด์ ถ่านกระดูก แอคติเวตเต็ดซิลิกา เป็นต้น สารธรรมชาติมักมีพื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 50 - 200 ตารางเมตรต่อกรัม แต่สารสังเคราะห์อาจมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงมาก อย่างไรก็ตามมีข้อเสีย คือ สามารถจับโมเลกุลได้เพียงไม่กี่ชนิด ทำให้การใช้ประโยชน์จากสารดูดติดประเภทอนินทรีย์มีข้อจำกัดมากนั่นเอง

2. ถ่านกัมมันต์ หรือแอคติเวทเต็ดคาร์บอน (Activated carbon) สารดูดติดผิวชนิดนี้อาจจัดว่าเป็นสารอินทรีย์สังเคราะห์ก็ได้ แต่เป็นสารดูดติดผิวที่ดีกว่าสารอินทรีย์ชนิดอื่นๆ เนื่องจากมีพื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 600-1200 ตารางเมตรต่อกรัม

3. ประเภทอินทรีย์สังเคราะห์ ได้แก่ สารเรซินแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange resin) ชนิดพิเศษสังเคราะห์ขึ้นมาเพื่อกำจัดสารอินทรีย์ต่างๆ สารเรซินเหล่านี้มีพื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 300 - 500 ตารางเมตรต่อกรัม แต่อย่างไรก็ตาม เรซินมีข้อได้เปรียบกว่า คือสามารถปรับคืนสภาพ (Regenerate) ได้ง่ายกว่ามาก และเป็นสารที่ใช้ในการปรับคืนสภาพ มักเป็นสารที่ราคาถูก เช่น เกลือโซเดียมคลอไรด์

ส่วนการดูดติดผิวหรือการดูดซับ (Adsorption) เป็นความสามารถของสารบางชนิดในการดึงโมเลกุลหรือคอลลอยด์ที่อยู่ในของเหลวหรือแก๊ส ให้มาเกาะจับและติดบนผิว ปฏิกิริยาการนี้ เช่นนี้ จัดเป็นการเคลื่อนย้ายสารจากของเหลวหรือแก๊สมายังผิวของของแข็ง โมเลกุลหรือคอลลอยด์เรียกว่า ตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) ส่วนของแข็งที่มีผิวเป็นที่เกาะจับของตัวถูกดูดซับ เรียกว่า ตัวดูดซับ (Adsorbent) ซึ่งก็คือถ่านกัมมันต์นั่นเอง

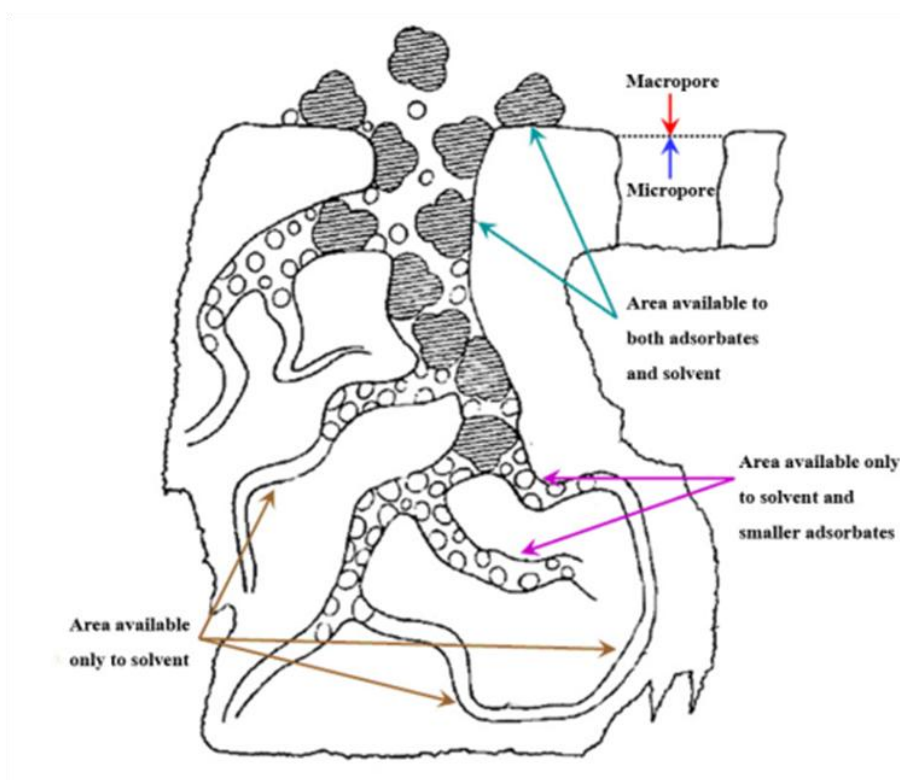
2.5.1.1 ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) [39]

ถ่านกัมมันต์เป็นถ่านที่อยู่ในรูปคาร์บอนอสัณฐาน (Amorphous carbon) ชนิดหนึ่ง แต่ถูกผลิตขึ้นมาเป็นพิเศษโดยกระบวนการก่อกัมมันต์ (Activation) ซึ่งทำให้พื้นที่ผิวภายในเพิ่มขึ้นอันเนื่องมาจากโครงสร้างที่เป็นรูพรุนจำนวนมาก แต่ถ้าหากศึกษาด้วยเอ็กซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray diffraction) หรือศึกษาโครงสร้างจากการสะท้อนและการเบี่ยงเบนของรังสีเอ็กซ์เมื่อตกกระทบวัตถุ โครงสร้างของถ่านกัมมันต์จะมีความเป็นผลึกอยู่บ้าง แต่ไม่สมบูรณ์เหมือนกับแกรไฟต์ จากคุณสมบัติเหล่านี้จึงทำให้ถ่านกัมมันต์แตกต่างจากถ่านชนิดอื่นๆ เช่น ถ่านลิกไนต์ ถ่านโค้ก ถ่านไม้ หรือแกรไฟต์ เป็นต้น ถ่านกัมมันต์มีความสามารถในการดูดซับสูง อันเนื่องมาจากมีพื้นที่ผิวจำนวนมาก มีความจุในการดูดซับสูง ผิวของโครงสร้างเป็นแบบรูพรุนขนาดเล็กจำนวนมาก และมีความว่องไวในการดูดซับสูง

โดยทั่วไปแล้วผิวหน้าของถ่านกัมมันต์นั้นจะไม่มีขั้ว แต่เนื่องจากมีสารประกอบออกไซด์เกิดขึ้นเสมอที่ผิวหน้า และการจัดเรียงของอะตอมอยู่ในลักษณะเฮกซะโกนัล (Hexagonal) ทำให้ผิวหน้าของถ่านกัมมันต์มีพื้นที่ผิวสูงกว่าตัวดูดซับอื่น ๆ เช่น ซิลิกาเจล จึงทำให้ดูดซับสารได้มากกว่า

ถ่านกัมมันต์เป็นถ่านที่เตรียมขึ้นเป็นพิเศษเพื่อให้มีพื้นที่ผิวมากที่สุด ซึ่งทำได้โดยการทำให้รูพรุนหรือโครงสร้างภายในเนื้อคาร์บอนมากที่สุดเท่าที่จะทำได้ โดยรูพรุนนี้มีขนาดตั้งแต่

20 อังสตรอม (Angstrom: Å) ถึง 20,000 อังสตรอม ดังนั้นพื้นที่ผิวจึงสูง และมีความสามารถในการดูดซับ (Adsorption capacity) สูงด้วยเช่นกัน การวัดพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์กระทำได้โดยการหาปริมาณไนโตรเจนที่ถูกถ่านกัมมันต์ดูดไว้ วิธีวัดสมรรถนะของถ่านกัมมันต์อาจทำได้โดยการวิเคราะห์ ค่าการดูดซับไอโอดีน ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์ โดยปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ ได้แก่ ขนาดและพื้นที่ผิวในการดูดซับ (Size and surface area) ลักษณะของสารดูดซับ (Nature of adsorbate) ค่าความเป็นกรดต่าง อุณหภูมิ และเวลาในการสัมผัสกัน



รูปที่ 2.7 โครงสร้างของถ่านกัมมันต์ [40]

- ชนิดของถ่านกัมมันต์ แบ่งตามเกณฑ์ต่างๆ ดังนี้

1. แบ่งตามชนิดของสารที่ถูกดูดซับ

- 1.1 สำหรับดูดซับแก๊ส (Gas adsorbent) เป็นถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการดูดซับสารพิษ กลิ่น และไอของสารอินทรีย์ ส่วนมากเป็นถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการเผาถ่านประเภท Hard artificial char ซึ่งเป็นถ่านที่ได้จากเมล็ดผลไม้หรือถ่านไม้ที่เผาที่ความดันสูง

1.2 สำหรับดูดซับสี (Color adsorbent) เป็นถ่านกัมมันต์ที่ใช้เป็นตัวฟอกสี ส่วนมากเป็นถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการเผาถ่านประเภท Soft artificial char ซึ่งเป็นถ่านที่ได้จาก ถ่านไม้ ถ่านซ่านอ้อย ถ่านจากแกลบและถ่านจากกากน้ำตาล

1.3 สำหรับดูดซับโลหะ (Metal adsorbent) เป็นถ่านกัมมันต์ที่เป็นตัวแยก พวกโลหะชนิดต่างๆ เช่น ถ่านที่ใช้ในการแยกทอง เงิน แพลทินัมและแร่

2. แบ่งตามรูปร่างลักษณะ

2.1 ประเภทเป็นผง (Powder) เป็นถ่านกัมมันต์ที่ผ่านตะแกรงร่อนขนาด 150 ไมโครเมตร ไม่น้อยกว่าร้อยละ 99 โดยน้ำหนัก มีลักษณะเป็นผง ใช้สำหรับฟอกสีในของเหลว ดูด กลิ่นในสารละลายได้หลายชนิด

2.2 ประเภทเป็นเม็ด (Pellet) เป็นถ่านกัมมันต์ที่ผ่านตะแกรงร่อนขนาด 150 ไมโครเมตร ไม่นเกินร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก

● โครงสร้างและสมบัติของถ่านกัมมันต์

1. ลักษณะและโครงสร้างของถ่านกัมมันต์

ถ่านกัมมันต์นั้นมีโครงสร้างเช่นเดียวกับแกรไฟต์ แต่มีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบ น้อยกว่า ผลึกแกรไฟต์ประกอบด้วยชั้นคาร์บอนอะตอมในรูปของวงเบนซีน หรือกลุ่มของคาร์บอน อะตอมที่มีโครงสร้างคล้ายรูปหกเหลี่ยม นั่นคือแต่ละอะตอมจะเกิดพันธะเดียวกับอีก 3 อะตอมใน แผ่นแนวราบ (Plane) ในลักษณะสมมาตรกัน อิเล็กตรอนที่ใช้ในการเกิดพันธะนี้เป็นซิกมา อิเล็กตรอน ความยาวระหว่างอะตอมภายในชั้นประมาณ 1,442 อังสตรอม อิเล็กตรอนที่เหลืออีก หนึ่งเป็นไพอิเล็กตรอน จะเคลื่อนที่ไปทั่วทั้งโครงสร้างเกิดเป็นเรโซแนนซ์ (Resonance) เพื่อให้ โครงสร้างเสถียรยิ่งขึ้น แรงยึดเหนี่ยวระหว่างชั้นเป็นแรงแวนเดอวาลส์ (Van der Waals) แต่ละ แผ่นแนวราบห่างกัน 3,354 อังสตรอม การสลับตำแหน่ง (Displacement) ในทิศทางขนานกับแผ่น (Layer) จะเกิดง่ายเพราะแรงแวนเดอวาลส์อ่อน ดังนั้นจะเกิดข้อบกพร่อง (Defect) ในโครงสร้างที่ จุดนี้ได้ง่าย

2. โครงสร้างรูพรุนของถ่านกัมมันต์

ในการกระตุ้น (Activated) จะทำให้ถ่านที่ได้จากการคาร์บอนไนซ์เซชันมีความเป็น รูพรุนมากขึ้น เนื่องจากการสูญเสียสารประกอบระหว่างช่องของผลึกคาร์บอน รูพรุนทำให้เกิด พื้นที่ผิวสัมผัสมากขึ้น ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับ การกระตุ้นที่เหมาะสม คือการทำให้มี ความพรุนมากขึ้น

Dubin (1966) [41] ได้จำแนกชนิดของรูพรุนตามขนาดของรัศมีของรูพรุนได้ดังนี้

1. แมโครพอร์ (Macropores) มีรัศมีของรูพรุนมากกว่าหรือเท่ากับ 1,000-2,000 อังสตรอม ปริมาตรอยู่ระหว่าง 0.2-0.8 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม พื้นที่ผิวไม่เกิน 0.5 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งน้อยมากเมื่อเทียบกับรูพรุนประเภทอื่น

2. มีโซพอร์ (Mesopores) หรือทรานซิชันนัลพอร์ (Transitional pores) มีขนาดรัศมีอยู่ระหว่าง 15-2,000 อังสตรอม ปริมาตรอยู่ระหว่าง 0.1-0.5 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม พื้นที่ผิว 20-100 ตารางเมตรต่อกรัม

3. ไมโครพอร์ (Micropores) มีขนาดรัศมีน้อยกว่า 15-16 อังสตรอม ปริมาตร 0.2-0.6 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม พื้นที่ผิวมีความจำเพาะมาก ไมโครพอร์มีความสำคัญที่สุดในการดูดซับ เนื่องจากมีพื้นที่การดูดซับ และพลังงานในการดูดซับ (Adsorption energy) มากที่สุด ทำให้การดูดซับเพิ่มมากขึ้นที่ความดันต่ำๆ รูพรุนขนาดเล็กมีความสัมพันธ์กับค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ซึ่งเชื่อว่า ปริมาตรรูพรุนแต่ละขนาด หรือที่เรียกว่า การกระจายของรูพรุน (Pore size distribution) จะขึ้นอยู่กับชนิดของวัตถุดิบที่ใช้และวิธีการกระตุ้น ตัวอย่างเช่น ซีโอไลต์ (Zeolite)

- ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ

1. คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวดูดซับ ได้แก่ พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน เป็นต้น

2. คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวถูกดูดซับ ได้แก่ ขนาดของโมเลกุล ประจุไฟฟ้าของโมเลกุล เป็นต้น

3. ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับในสารละลาย

4. ลักษณะของสารละลาย เช่น ค่าความเป็นกรดต่าง อุณหภูมิ เป็นต้น

5. ระยะเวลาในการดูดซับ

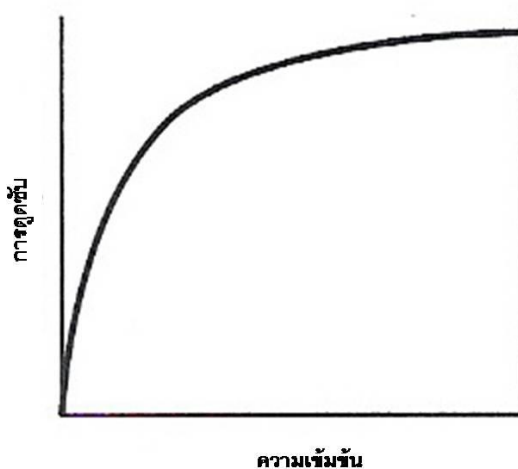
2.5.1.2 การดูดซับด้วยแรงเชิงกายภาพ (Physical adsorption)

การดูดซับแบบนี้เป็นการดูดซับที่อ่อนและไม่มีพันธะเคมีเกิดขึ้น แรงดึงดูดระหว่างอะตอมผิวหน้ากับตัวถูกดูดซับคือ แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals force) มีค่าความร้อนของการถูกดูดซับต่ำ (น้อยกว่า 25 กิโลจูลต่อโมล) เป็นกระบวนการคายความร้อน ไม่มีพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy) และไม่มี การแตกของพันธะ ดังนั้นจึงสามารถเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วในทันทีที่โมเลกุลเดินทางมาถึงผิวหน้า แต่ในกรณีที่ตัวดูดซับมีความพรุนสูงอัตราการดูดซับจะช้าลง เนื่องจากถูกจำกัดด้วยอัตราเร็วของการแพร่ (Diffusion rate) การดูดซับด้วยแรงเชิงกายภาพเป็น

การดูดซับหลายชั้น (Multilayer) และปริมาณของการดูดซับเป็นแบบไม่เลือก กล่าวคือขึ้นกับจุดเดือดของตัวถูกดูดซับ แต่ไม่ขึ้นกับชนิดของพื้นผิวและชนิดของตัวถูกดูดซับ

2.5.1.3 การดูดซับด้วยแรงเชิงเคมี (Chemical adsorption)

การดูดซับแบบนี้เป็นการดูดซับที่แข็งแรง เป็นการเกิดพันธะเคมีระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ ความร้อนของการถูกดูดซับมีค่าประมาณ 60-85 กิโลจูลต่อโมล การดูดซับแบบนี้เป็นแบบเฉพาะเจาะจง กล่าวคือขึ้นกับชนิดโมเลกุลสารและชนิดของผิวหน้า เกิดขึ้นจากการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ หรือการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนและการเปลี่ยนรูปของพันธะเคมีระหว่างตัวถูกดูดซับกับผิวหน้าของแข็ง หลังการดูดซับโมเลกุลสารที่ผิวหน้าจะเป็นชั้นเดียว การที่จะให้การดูดซับด้วยแรงเชิงเคมีเข้าสู่สมดุลนั้นจะต้องใช้เวลานาน โดยเฉพาะที่อุณหภูมิต่ำ ผลของอุณหภูมิต่อปริมาณที่ดูดซับที่สภาวะสมดุลจะขึ้นกับชนิดของระบบ ปริมาณของสารที่ดูดซับจะมีค่ามากที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดของสารนั้นมาก และการดูดซับที่อุณหภูมิต่ำมักจะมีค่าน้อย เนื่องจากอัตราเร็วของการดูดซับมีค่าต่ำทำให้ไม่เกิดการอิ่มตัว ซึ่งการดูดซับเชิงเคมีเกี่ยวข้องกับพันธะทางเคมีจึงมักเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง และมีความสัมพันธ์กับพลังงานกระตุ้น (Activation energy) ดังนั้นจึงทำให้โมเลกุลที่ถูกดูดซับติดอยู่ที่ใดที่หนึ่งเฉพาะที่ไม่สามารถเคลื่อนที่ไปมาได้บนพื้นผิวดังกล่าวได้ จึงอาจกล่าวได้ว่าการดูดซับเชิงเคมีเป็นปฏิกิริยาแบบไม่ย้อนกลับ และเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียวตามไอโซเทอรัมแบบแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) ดังรูปที่ 2.8 เป็นการดูดซับเชิงเคมีบนผิวหน้าของตัวดูดซับแบบอุดมคติ เป็นไอโซเทอรัมที่ง่ายที่สุดซึ่งนิยมใช้กันมาก



รูปที่ 2.8 ไอโซเทอรัมของการดูดซับแบบแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) [37]

2.5.2 จลนพลศาสตร์ของการดูดซับ (Kinetic adsorption) [37]

ลักษณะการดูดซับ หรือการส่งถ่ายมวลสารที่อยู่ภายในสารละลายไปยังพื้นผิวของของแข็งมีหลายขั้นตอน คือ

1. การถ่ายโอนมวลสารของสารที่ถูกดูดซับ จากบริเวณหนึ่งสู่บริเวณรอบนอกที่ใกล้กับพื้นผิวของตัวดูดซับ (External diffusion)
2. การถ่ายโอนมวลสารที่ถูกดูดซับจากรอบนอกที่ใกล้กับพื้นผิวของตัวดูดซับเข้าสู่พื้นผิวภายในรูพรุน (Pore) ของตัวดูดซับ (Internal diffusion)
3. การดูดซับ คือ การที่โมเลกุลที่อยู่ภายในรูพรุนถูกดูดซับ จากสารละลายไปยังวัฏภาคของแข็ง ซึ่งเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อเทียบกับสองขั้นตอนที่ผ่านมา ดังนั้น จึงสมมติว่า ภาวะสมดุลเกิดขึ้นระหว่างวัฏภาคทั้งสองนี้

2.6 การคายซับ (Desorption) [42]

กระบวนการคายซับหรือการปรับคืนสภาพ (Regenerate) เป็นกระบวนการนำตัวดูดซับที่ใช้แล้วมาผ่านกระบวนการทางเคมีเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ ซึ่งสามารถทำได้โดยการล้างตัวดูดซับด้วยสารละลายที่เหมาะสม โดยทั่วไปแล้วไอออนบวกจะถูกปล่อยออกมาด้วยการล้างด้วยกรดที่ไม่รุนแรง

เนื่องด้วยความแตกต่างของสัมพรรคภาพ (Affinities) ของไอออนโลหะสำหรับบริเวณดูดซับ (Sorption site) จะมีดีกรีของความสามารถในการเลือก (Selectivity) ของโลหะที่ถูกดูดซับโดยตัวดูดซับที่แตกต่างกัน หนึ่งในตัวแปรที่มีผลต่อระบบกระบวนการคายซับ คืออัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว หรือ S/L โดยที่ S แทนปริมาณของตัวดูดซับที่มีโลหะไหลดอยู่ และ L คือปริมาตรของสารคายซับ (Desorbing agent)

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยที่ทำการศึกษาคือเป็นงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการทางโลหวิทยาสารละลาย ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน และได้นำมาใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้ด้วย โดยมีการกล่าวถึงวิธีการนำโลหะกลับคืนจากตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันใช้แล้วดังนี้

Kar และคณะ [43] ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมที่สามารถนำโมลิบดีนัมคืนกลับได้สูงที่สุดโดยตัวแปรที่ทำการศึกษาคือ อุณหภูมิ เวลา และปริมาณโซเดียมคาร์บอเนตที่ถูกเติมเข้าไป พบว่าเมื่อเติมโซเดียมคาร์บอเนตลงไปร้อยละ 12 โดยน้ำหนัก ที่เวลา 30 นาทีและที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส สามารถสกัดโมลิบดีนัมออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้วได้ถึงร้อยละ 92 โดยโมลิบดีนัมที่สกัดได้อยู่ในรูปโซเดียมโมลิบเดต ซึ่งโซเดียมโมลิบเดตจะถูกนำไปทำให้บริสุทธิ์โดยใช้

วิธีการดูดซับด้วยคาร์บอน (Carbon adsorption) ทำให้ได้สารบริสุทธิ์ในรูปของโมล็ดีนัมไตรออกไซด์

Park และคณะ [3] ศึกษากระบวนการชะด้วยกรด/เบส เพื่อแยกโมล็ดีนัมและนิกเกิล/โคบอลต์จากสารตัวอย่างที่ไม่ได้บด หลังจากผ่านการชะด้วยกรดและเบสและกระบวนการสกัดตัวทำละลายด้วย Cyanex-272 แล้วพบว่า ได้โมล็ดีนัม โคบอลต์ นิกเกิลและอะลูมิเนียม สามารถคืนกลับได้กว่าร้อยละ 98, 93, 90 และ 21 ตามลำดับ

Mishra และคณะ [44] ได้นำเสนอเทคนิคการชะด้วยกรดแล้วตามด้วยการสกัดตัวทำละลาย เพื่อนำกลับโลหะมีค่าคืนออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้วที่มีองค์ประกอบหลักเป็นนิกเกิลวานาเดียมและโมล็ดีนัม จากการศึกษาการชะด้วยกรดให้ผลว่าสามารถสกัดแยกโลหะอื่นๆ ออกมาได้ดียิ่งขึ้นโมล็ดีนัม อาจเป็นเพราะเกิดชั้นซัลเฟอร์บนเมทริกซ์โมล็ดีนัมทำให้การแยกของโมล็ดีนัมต่ำ จึงได้ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เพื่อกำจัดชั้นซัลเฟอร์ทำให้เพิ่มประสิทธิภาพในการชะ จากนั้นเข้าสู่กระบวนการการสกัดด้วยตัวทำละลายโดยใช้ LIX-84I ทำให้โมล็ดีนัมและวานาเดียมในสารละลายถูกชะแยกออกได้สูงขึ้น

Zhang และคณะ [45] ศึกษาการสกัดและการแยกโลหะทั้ง 6 ชนิด ได้แก่ โมล็ดีนัม วานาเดียม นิกเกิล โคบอลต์ เหล็กและอะลูมิเนียม ในสารละลายที่ชะด้วยตัวสกัดประเภท ออร์แกนอพอสฟอรัส (Organophosphorus) ที่มีฤทธิ์เป็นกรด ได้แก่ TR-83, PC-88A และ Cyanex-272 จากผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าเมื่อสกัดด้วยสารสกัดทั้งสามตัวที่พีเอช 2 จะได้ว่า โมล็ดีนัม(VI) วานาเดียม(IV) เหล็ก(III) และอะลูมิเนียม(III) ถูกสกัดออกมาได้มากกว่านิกเกิล(II) และโคบอลต์(II) และเมื่อสกัดด้วย Cyanex-272 นิกเกิล(II) และโคบอลต์(II) จะถูกสกัดแยกและนำกลับคืนได้อย่างง่ายดาย

Park และ Mohapatra [7] ศึกษาการนำกลับโมล็ดีนัมจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสไอใช้แล้ว โดยใช้สารผสมระหว่างโซเดียมคาร์บอเนตและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวชะ และตามด้วยการทำให้บริสุทธิ์โดยกระบวนการตกตะกอนเชิงเคมี โดยภายใต้ภาวะที่เหมาะสมที่สุด คือ 20 % PD (pulp density) โซเดียมคาร์บอเนตเข้มข้น 85 กรัมต่อลิตร ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 10 โดยปริมาตร และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง พบว่าสามารถนำโมล็ดีนัมกลับคืนจากตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้วได้ถึงร้อยละ 84 และสามารถนำโมล็ดีนัมกลับคืนจากสารละลายชะในรูปแบบของโมล็ดีนัมไตรออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์ถึงร้อยละ 97.3

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง (Analytical Balance) บริษัท Sartorius
2. เตาอบ (Oven)
3. เตาเผาชนิดท่อ (Tubular furnace)
4. เตาเผา (Muffle furnace)
5. หม้อดูดความชื้น (Desiccator)
6. เครื่องกวนแบบใช้แม่เหล็ก (Magnetic stirrer)
7. แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar)
8. ถ้วยกระเบื้องพร้อมฝา (Crucibles porcelain with porcelain lids)
9. ขวดรูปชมพู่ (Concial flasks)
10. กระจกทรง
11. กระจกตวง (Measuring cylinder)
12. เครื่องวัดค่าความเป็นกรด-เบส (pH meter)
13. โกร่งบดสาร
14. ปิเปต (Pipette)
15. ลูกยาง (Rubber bulb)
16. หลอดหยด (Dropper)
17. ช้อนตักสาร
18. ขวดเก็บตัวอย่าง (Sample bottle)
19. ปีกเกอร์ (Beaker)
20. อ่างควบคุมอุณหภูมิ (Water bath)
21. ขวดก้านกลม 3 คอ
22. เทอร์มิเตอร์ (Thermometer)
23. กรวยแยก (Funnel)
24. ขวดปรับปริมาตร (Volumetric flask)
25. ตะแกรงร่อน (Sieve)
26. นาฬิกาจับเวลา

27. ขวดน้ำกั้่น (Washing bottle)
28. เครื่องเขย่า (Shaker)
29. เครื่องวิเคราะห์หาปริมาณธาตุ (X-Ray Fluorescence Spectroscopy, model XRF-EDS ยี่ห้อ Oxford รุ่น ED 2000)
30. เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Atomic Absorption Spectrophotometer) รุ่น AAS 6800

3.2 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

1. โซเดียมคลอไรด์ ยี่ห้อ LOBA Chemie ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5
2. สารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น จากบริษัท Mallinckrodt CHEMICAL ความเข้มข้นร้อยละ 98 โดยปริมาตร
3. น้ำปราศจากไอออน
4. สารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นร้อยละ 37 จากบริษัท CARLO ERBA
5. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ จากบริษัท Ajax Finechem Pty จำกัด
6. ถ่านกัมมันต์ชนิดเม็ด (Pelleted activated Carbon)
7. สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้นร้อยละ 27 จากศึกษาภัณฑ์พาณิชย์

3.3 ขั้นตอนการดำเนินงาน

3.3.1 การวิเคราะห์โดยประมาณ (Proximate analysis)

3.3.1.1 การเตรียมตัวอย่าง

1. บดตัวอย่าง และคัดขนาดของตัวอย่างให้ผ่านตะแกรงขนาด 20 mesh (850 ไมครอน) โดยการบดต้องใช้เวลาไม่มากนักเพราะจะทำให้เกิดความร้อนขึ้น ทำให้มีการสูญเสียความชื้นและสารระเหย นอกจากนั้นยังทำให้ตัวอย่างมีขนาดเล็กเกินไป จะทำให้เกิดความผิดพลาดในการวิเคราะห์ได้ เนื่องจากอาจมีการสูญเสียไปจากถ้วยกระเบื้องในระหว่างการไล่สารระเหย

2. นำตัวอย่างที่บดได้มาผสมรวมกันเก็บในภาชนะที่ป้องกันความชื้นได้

3.3.2 การย่างตัวอย่าง (Roasting)

1. บดตัวอย่าง และคัดขนาดของตัวอย่างให้ผ่านตะแกรงขนาด 250 ไมครอน
2. นำตัวอย่างที่บดได้มาผสมรวมกันเก็บในภาชนะที่ป้องกันความชื้นได้
3. นำไปอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1-2 ชั่วโมง ก่อนทำการทดลอง

3.3.2.1 ศึกษาผลของการบดตัวอย่าง

1. นำตัวอย่างที่ไม่ผ่านการบดประมาณ 10 กรัมใส่ในถ้วยกระเบื้อง
2. ให้ความร้อนกับถ้วยกระเบื้องที่บรรจุตัวอย่างอย่างช้าๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ด้วยเตาเผาชนิดท่อ (Tubular furnace)
3. ทิ้งให้เย็น จากนั้นนำเข้าไปใส่ในหม้อดูดความชื้น
4. ทำซ้ำตั้งแต่ข้อแรก โดยเปลี่ยนอุณหภูมิเป็น 650, 900 และ 1200 องศาเซลเซียส และเปลี่ยนตัวอย่างเป็นแบบบดแล้ว
5. นำตัวอย่างที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส และนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบธาตุของสารตัวอย่างด้วยเครื่อง X-rays Fluorescence spectroscopy ต่อไป

3.3.3 การชะละลาย (Leaching)

3.3.3.1 ศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก

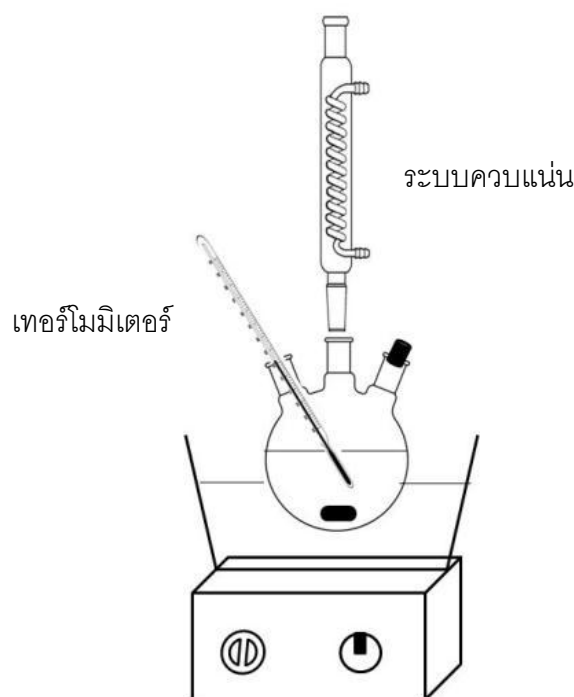
1. ชั่งตัวอย่างแบบบดที่ผ่านขั้นตอนการย่าง 10 กรัม
2. ชะละลายตัวอย่างด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร (อัตราส่วนตัวอย่างของเสียต่อตัวทำละลายเท่ากับ 1:10)
3. เก็บสารละลายปริมาตร 5 มิลลิลิตร ที่เวลา 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240 และ 300 นาที
4. กรองสารละลาย
5. วิเคราะห์หาปริมาณโมลิบดีนัมในตัวอย่างสารละลายด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Atomic Absorption Spectrophotometer, AAs)
6. ทำซ้ำในข้อ 1-5 แต่ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกเป็น 1, 2 และ 3 โมลต่อลิตร
7. นำผลการวิเคราะห์มาหาค่าร้อยละการชะละลายของโมลิบดีนัม

3.3.3.2 ศึกษาผลของอุณหภูมิในการชะละลาย

1. ชั่งตัวอย่างแบบบดที่ผ่านขั้นตอนการย่าง 10 กรัม
2. ชะละลายตัวอย่างด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ซึ่งเป็นภาวะที่เหมาะสมในขั้นตอนการศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก ปริมาตร 100 มิลลิลิตร (อัตราส่วนตัวอย่างของเสียต่อตัวทำละลายเท่ากับ 1:10) ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส โดยใช้อุปกรณ์การทดลองที่แสดงดังรูปที่ 3.1
3. ทำเหมือนข้อ 3-5 ในหัวข้อ 3.5.3.1

4. ทำซ้ำในข้อ 2 แต่อุณหภูมิในการชะละลายเปลี่ยนเป็น 70 และ 90 องศาเซลเซียส

5. นำผลการวิเคราะห์มาหาค่าร้อยละการชะละลายของโพลิบดีนัม



รูปที่ 3.1 ชุดอุปกรณ์การทดลองหาค่าทางจลนพลศาสตร์

3.3.4 การดูดซับ (Adsorption)

3.3.4.1 เปรียบเทียบความสามารถการดูดซับของถ่านกัมมันต์ที่เวลาต่างๆและความเป็นกรด-เบสของสารละลายจากขั้นตอนการชะละลาย

1. ชั่งถ่านกัมมันต์ 1 กรัม ใส่ขวดรูปชมพู่ปริมาตร 250 มิลลิลิตร
2. เติมสารละลายที่ได้จากขั้นตอนการชะละลายลง 100 มิลลิลิตร
3. ปรับความเป็นกรด-เบส ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลต่อลิตร และสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร นำไปเขย่าด้วยความเร็ว 200 รอบ/นาทีที่อุณหภูมิห้อง

4. เก็บสารละลายที่เวลาต่าง ๆ ครั้งละ 5 มิลลิลิตร ที่เวลา 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240 และ 300 นาที กรองและนำไปวัดหาปริมาณของโลหะด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

5. ทำซ้ำในข้อ 1-4 แต่ปรับค่าความเป็นกรด-เบสเป็น 2 และ 3 (ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายที่ได้จากขั้นตอนการชะละลายมีค่าเท่ากับ 1)

3.5.4.2 การเปรียบเทียบความสามารถการดูดซับของถ่านกัมมันต์ที่ปริมาณต่างๆ

1. นำถ่านกัมมันต์จำนวน 0.5, 1, 1.5 และ 2 กรัม ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ ปริมาตร 250 มิลลิลิตร

2. เติมสารละลายที่ได้จากขั้นตอนการชะละลาย ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 ปริมาตร 100 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปเขย่าด้วยความเร็ว 200 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และกรอง

3. ทำการวัดความเข้มข้นของโลหะด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

3.3.5 การคายซับ (Desorption)

1. นำถ่านกัมมันต์ที่ผ่านขั้นตอนการดูดซับแล้วจำนวน 2 กรัม ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ ปริมาตร 250 มิลลิลิตร

2. เติมสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นร้อยละ 10, 15, 20 และ 40 โดยปริมาตร นำไปเขย่าด้วยความเร็ว 200 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และกรอง

3. ทำการวัดความเข้มข้นของโลหะด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

4. ทำซ้ำตั้งแต่ข้อ 1 แต่เวลาในการคายซับเปลี่ยนเป็น 2, 3, 4 และ 5 ชั่วโมง ตามลำดับ

3.3.6 การนำกลับโมลิบดีนัม (Molybdenum recovery)

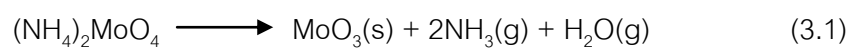
1. นำสารละลายที่ได้จากการคายซับด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ปริมาตร 10 มิลลิลิตร

2. ปรับความเป็นกรด-เบสของสารละลายให้มีฤทธิ์เป็นกรดด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เพื่อให้เกิดการตกตะกอนของแอมโมเนียมโมลิบเดต

3. กรองสารละลาย

4. ล้างตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดตด้วยน้ำปราศจากไอออน เพื่อปรับค่าความเป็นกรด-เบสให้เป็นกลาง

5. นำไปเผาในเตาเผา (Muffle furnace) ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เพื่อได้แอมโมเนียม แล้วทำให้ได้โมลิบดินัมในรูปโมลิบดินัมไตรออกไซด์ ซึ่งจะเป็นไปตามสมการ 3.1



บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

ตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรซันหรือเอชดีเอสไอ้แล้วที่นำมาศึกษาในงานวิจัยนี้ ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-โมลิบดีนัมบนตัวรองรับอะลูมินาใช้แล้ว (Spent Co-Mo/Al₂O₃ catalyst) ลักษณะทางกายภาพมีสีดำสนิท มีรูปทรงกระบอกเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2 มิลลิเมตร และยาวประมาณ 4 มิลลิเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.1 โดยการทดลองได้ศึกษาถึงปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อกระบวนการนำกลีบโมลิบดีนัมจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสไอ้แล้วโดยกรรมวิธีโลหการแบบใช้น้ำ ได้แก่ การบด อุณหภูมิ เวลา นอกจากนี้ยังศึกษาการชะละลายโลหะโมลิบดีนัมด้วยกรดซัลฟิวริกที่ อุณหภูมิ เวลาและความเข้มข้นต่างๆ พร้อมทั้งศึกษาผลของความสามารถในการเลือกดูดซับโลหะโมลิบดีนัมด้วยถ่านกัมมันต์และการคายซับด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์



รูปที่ 4. 1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสไอ้แล้ว

โดยผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลองจะแบ่งออกเป็น 5 ส่วนด้วยกัน ส่วนที่ 1 คือผลการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสไอ้แล้ว ได้แก่ การวิเคราะห์โดยประมาณ ส่วนที่ 2 คือผลการศึกษาปัจจัยการย่างตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสไอ้แล้ว เพื่อดูองค์ประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสไอ้แล้ว ส่วนที่ 3 คือผลการศึกษาปัจจัยที่มีต่อการชะละลายโลหะออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้ว ส่วนที่ 4 คือผลการศึกษาปัจจัยที่มีต่อการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ ได้แก่

ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายและปริมาณของถ่านกัมมันต์ที่มีต่อความสามารถในการดูดซับโลหะโมลิบดีนัม และส่วนที่ 5 คือผลการศึกษาปัจจัยในการคายซับด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ได้แก่ ความเข้มข้นของแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ และอัตราส่วนระหว่างถ่านกัมมันต์ที่ได้จากขั้นตอนการดูดซับต่อปริมาณของแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์

4.1 ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้ว

ตารางที่ 4.1 แสดงผลการวิเคราะห์โดยประมาณเพื่อศึกษาสมบัติของตัวอย่าง โดยตัวอย่างที่นำมาศึกษา คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้ว พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้วมีปริมาณเถ้าเป็นองค์ประกอบในปริมาณสูง แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้วนี้มีสารประกอบโลหะในปริมาณสูง โดยสังเกตได้จากปริมาณของเถ้าที่เกิดขึ้น

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์โดยประมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้ว

ชนิด	องค์ประกอบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)			
	ความชื้น	สารระเหย	เถ้า	คาร์บอนคงตัว
ตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้ว	13.4	1.6	84.6	0.4

4.2 การวิเคราะห์ปัจจัยในการย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้ว

การย่าง (Roasting) เป็นกระบวนการทางโลหวิทยา (Metallurgical process) ซึ่งเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาแก๊ส-ของแข็งที่อุณหภูมิสูง สำหรับจุดประสงค์ในการย่างตัวอย่าง เพื่อไล่ถ่านโค้ก (Coke) และสปีชีส์ที่ระเหยได้อื่นๆ โดยในขั้นตอนนี้เป็นการทำงานให้ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาสะอาด ซึ่งเป็นการลดการสูญเสียโลหะที่สามารถนำกลับได้ และเป็นการเปลี่ยนโลหะซัลไฟด์ซึ่งละลายในสารละลายกรดได้ไม่ดีให้อยู่ในรูปของโลหะออกไซด์ซึ่งละลายได้ดีกว่า [46] ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการย่างตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้วแบบผ่านการอบและไม่อบที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ โดยเปรียบเทียบผลที่ได้กับตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้วที่ผ่านการอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้วด้วยเทคนิค X-Ray Fluorescence Analysis (XRF) เพื่อตรวจสอบชนิดและปริมาณธาตุองค์ประกอบในสารตัวอย่าง จากตารางที่ 4.2 แสดงผลที่ได้จากการทดสอบด้วยเทคนิค X-Ray Fluorescence Analysis ของตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้วที่ผ่านการอบแห้งที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และตารางที่ 4.3 และ 4.4 แสดงองค์ประกอบที่พบในตัวเร่งที่ไม่ผ่านการอบและผ่านการอบที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ ตามลำดับ พบว่าเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการย่างตัวอย่าง

สูงขึ้น ทำให้ปริมาณของสปีชีส์ที่ระเหยได้ง่ายอย่างซัลเฟอร์ไดรอกไซด์ที่พบทั้งในตัวอย่างที่ผ่านมา การอบและไม่บดมีแนวโน้มลดลงเรื่อย ๆ จนกระทั่งตรวจไม่พบที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ที่เวลาตั้งแต่ 3 ชั่วโมงเป็นต้นไป และยังทำให้การเปลี่ยนรูปของโลหะโมลิบดีนัมในรูปของออกไซด์มีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย และยังสังเกตพบว่าการอบตัวอย่างให้มีขนาดเล็กลง ทำให้การเปลี่ยนรูปของโลหะโมลิบดีนัมในรูปของออกไซด์มีค่าสูงขึ้น เมื่อเทียบกับการไม่บดตัวอย่าง

การอบตัวอย่างให้มีขนาดเล็กลง และทำการย่างที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จึงเป็นภาวะที่เหมาะสมที่สุดในขั้นตอนการย่าง เนื่องจากให้ผลที่ดีที่สุดเมื่อเทียบกับแบบไม่บดตัวอย่าง แต่ถ้าหากทำในอุตสาหกรรมขนาดใหญ่แล้ว การอบหรือไม่บดตัวอย่างนั้นไม่ได้มีความสำคัญมากนัก เพราะปริมาณของโมลิบดีนัมที่พบในตัวอย่างทีบดหรือไม่บด ต่างกันเพียงประมาณ 1-2% เท่านั้น

ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรซัลเฟอร์ไรเซชันใช้แล้วที่อบแห้งที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงด้วยเครื่องมือ X-Ray Fluorescence Spectroscopy

โลหะที่พบ	ร้อยละโดยน้ำหนัก
ซิลิกา (Si)	0.44
อะลูมิเนียม (Al)	32.34
ฟอสฟอรัส (P)	0.28
โคบอลต์ (Co)	3.15
นิกเกิล (Ni)	0.20
โมลิบดีนัม (Mo)	6.43
ซัลเฟอร์ (S)	1.28
อื่นๆ	55.88
รวม	100.00

ตารางที่ 4.3 องค์ประกอบที่พบในตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรซัลเฟอไรเซชันใช้แล้วที่ไม่ผ่านการบำบัดที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ

ร้อยละโดยน้ำหนัก										
สารประกอบ	400°ซ 60 นาที	400°ซ 300 นาที	650°ซ 60 นาที	650°ซ 180 นาที	650°ซ 300 นาที	900°ซ 60 นาที	900°ซ 180 นาที	900°ซ 300 นาที	1200°ซ 30 นาที	1200°ซ 60 นาที
Si	0.64	0.60	0.6	0.60	0.61	0.57	0.57	0.57	0.57	0.56
Al	40.53	40.75	40.51	41.37	41.21	42.62	42.81	42.92	44.35	44.97
P	0.29	0.29	0.29	0.29	0.30	0.31	0.31	0.30	0.31	0.30
Co	3.48	3.49	3.51	3.56	3.34	3.52	3.49	3.55	3.09	3.04
Ni	0.20	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.19	0.19
Mo	8.43	8.23	8.28	8.45	8.32	7.98	7.87	7.83	6.43	5.76
S	1.41	1.40	1.1	0.77	0.47	0.14	0.08	-	-	-
อื่นๆ	45.02	45.03	45.5	44.75	45.54	44.65	44.66	44.62	45.06	45.18
รวม	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

ตารางที่ 4.4 องค์ประกอบที่พบในตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรซัลเฟอร์ไรเซชันใช้แล้วที่ผ่านการบดที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ

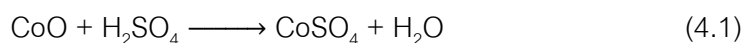
ร้อยละโดยน้ำหนัก										
สารประกอบ	400°ซ 60 นาที	400°ซ 300 นาที	650°ซ 60 นาที	650°ซ 180 นาที	650°ซ 300 นาที	900°ซ 60 นาที	900°ซ 180 นาที	900°ซ 300 นาที	1200°ซ 30 นาที	1200°ซ 60 นาที
Si	0.58	0.56	0.56	0.58	0.57	0.57	0.57	0.57	0.58	0.58
Al	40.85	40.41	41.60	41.60	40.54	42.27	41.71	42.27	42.12	42.57
P	0.29	0.29	0.30	0.31	0.30	0.27	0.33	0.27	0.30	0.29
Co	3.48	3.54	3.51	3.50	3.54	3.62	3.78	3.62	3.65	3.75
Ni	0.21	0.20	0.22	0.20	0.21	0.20	0.23	0.20	0.22	0.23
Mo	8.08	8.47	8.36	8.25	8.28	8.22	8.89	8.22	8.23	8.03
S	1.43	1.43	1.13	0.73	0.41	0.25	-	-	0.27	0.00
อื่นๆ	45.08	45.10	44.32	44.83	46.15	44.60	44.49	44.85	44.63	44.55
รวม	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

4.3 การชะละลายของโลหะโมลิบดีนัมจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอซดีเอสไอ้แล้วด้วยกรดซัลฟูริก

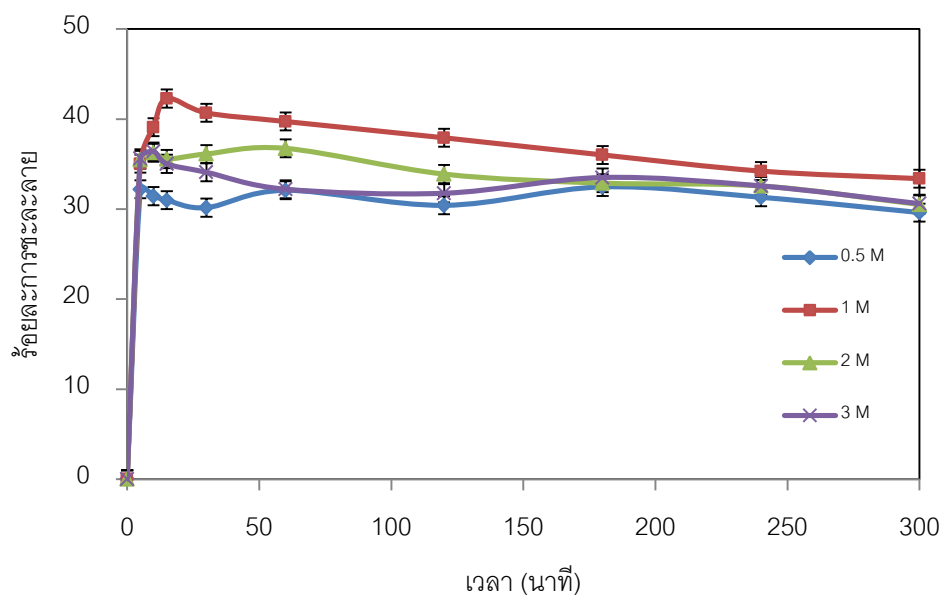
4.3.1 ผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกต่อประสิทธิภาพการชะละลาย

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอซดีเอสไอ้แล้วที่นำมาวิเคราะห์นี้ พบว่ามีองค์ประกอบที่เป็นโลหะอยู่หลายชนิด ซึ่งโลหะที่มีค่าเหมาะแก่การนำกลับมาใช้คือ โลหะโมลิบดีนัม ซึ่งโลหะโมลิบดีนัมที่พบในตัวเร่งปฏิกิริยาเอซดีเอสไอ้แล้วนี้จะอยู่ในรูปของสารประกอบซัลไฟด์ โดยจะต้องผ่านการย่างเพื่อเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ ซึ่งทำให้ง่ายในการชะละลายด้วยกรด [47] ซึ่งกรดที่ใช้ได้มีอยู่หลายชนิด เช่น กรดซัลฟูริก กรดไฮโดรคลอริก กรดไนตริก เป็นต้น โดยในงานวิจัยนี้เลือกใช้กรดซัลฟูริกเป็นสาร ชะละลาย เนื่องจากราคาถูกและไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม

จากสมการที่ 4.1-4.3 แสดงปฏิกิริยาของโลหะที่สำคัญในตัวเร่งปฏิกิริยาไอ้แล้ว (Spent Co-Mo/Al₂O₃ catalyst) กับกรดซัลฟูริก



จากการวิเคราะห์ปริมาณของโมลิบดีนัมในสารชะละลายที่พบในตัวเร่งปฏิกิริยาเอซดีเอสไอ้แล้วที่ผ่านการบำบัดด้วยเครื่อง Atomic absorption spectroscopy แสดงผลดังรูปที่ 4.2 พบว่าร้อยละการชะละลายได้ของโมลิบดีนัมเพิ่มสูงขึ้นเมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของกรดซัลฟูริก โดยที่ความเข้มข้นของกรดซัลฟูริก 1 โมลต่อลิตร สามารถชะละลายโลหะโมลิบดีนัมออกมาได้ร้อยละ 42 และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกเป็น 2 และ 3 โมลต่อลิตรจะให้แนวโน้มที่ลดลงเพียงเล็กน้อย เนื่องจากการเพิ่มความเข้มข้นของกรด ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ในรูปของแข็งเช่น แคลเซียมซัลเฟต (CaSO₄) แล้วไปบดบังการแพร่ภายใน (Internal diffusion) ของไอออนในสารละลายสู่ชั้นที่เกิดผลิตภัณฑ์ (Product layer) จึงเป็นผลให้การชะละลายลดลง [48]

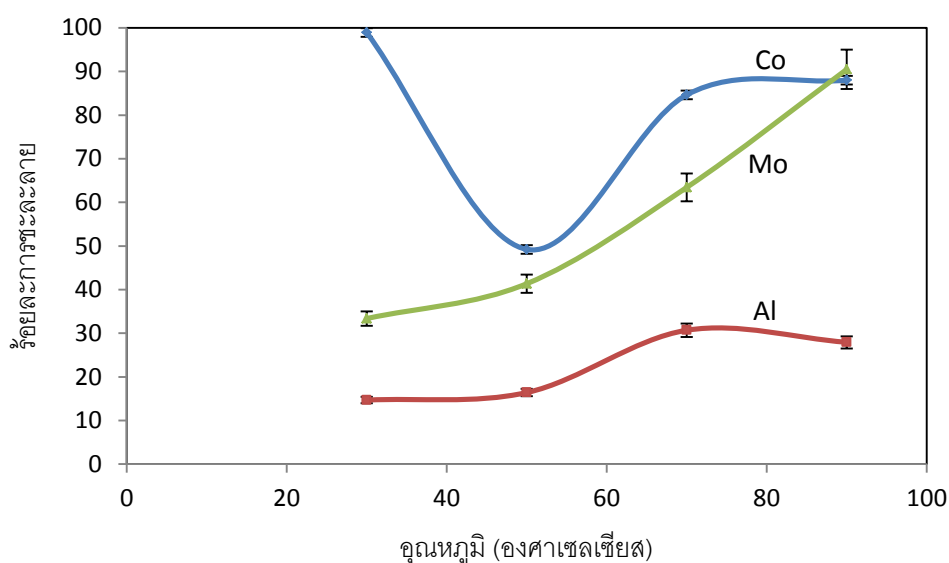


รูปที่ 4.2 ร้อยละการชะละลายโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยาเอซีดีเอสใช้แล้วด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิห้อง

4.3.2 ผลของอุณหภูมิต่อประสิทธิภาพการชะละลาย

การศึกษาหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการชะละลายโลหะโมลิบดีนัมด้วยกรดซัลฟิวริก โดยทำการศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 50-90 องศาเซลเซียส โดยใช้กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร อัตราส่วนระหว่างตัวอย่างที่ผ่านการย่างแล้วต่อกรด 100 กรัมต่อลิตร เวลา 300 นาที โดยทำการทดลองในขวดก้นกลม 3 คอ ต่อกับคอนเดนเซอร์เพื่อป้องกันการระเหยซึ่งจะทำให้มีผลต่อความเข้มข้นของสารละลาย รูปที่ 4.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของโลหะถูกชะละลายที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าอุณหภูมิมีผลต่อการชะละลาย กล่าวคือเมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นทำให้โลหะโมลิบดีนัมถูกชะละลายออกมาได้มากขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส สามารถชะละลายโลหะโมลิบดีนัมออกมาได้ร้อยละ 41 และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นไปที่ 70 องศาเซลเซียส สามารถชะละลายโลหะโมลิบดีนัมออกมาได้ร้อยละ 63 และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปถึง 90 องศาเซลเซียส สามารถชะละลายโลหะโมลิบดีนัมได้เพิ่มขึ้น คือร้อยละ 91 แสดงให้เห็นว่า การที่เพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นตั้งแต่ 50 องศาเซลเซียสขึ้นไป ทำให้โลหะที่ชะละลายได้มีปริมาณมากขึ้น แต่ไม่สามารถทำที่อุณหภูมิสูงกว่า 90 องศาเซลเซียสได้ เนื่องจากองค์ประกอบในสารละลายส่วนใหญ่เป็นน้ำ ซึ่งจะเดือดที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ซึ่งเมื่อ

พิจารณาแล้วที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นภาวะที่เหมาะสมสำหรับการชะละลายโลหะโมลิบดีนัมด้วยกรดซัลฟิวริก พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้โลหะโมลิบดีนัมรวมถึงโลหะโคบอลต์ถูกชะละลายออกมาเพิ่มขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาการชะละลายเป็นปฏิกิริยาการดูดความร้อน (Endothermic reaction) [49] เพราะว่าเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นทำให้โมเลกุลของกรดแตกตัวเป็นโปรตอนและมีพลังงานจลน์สูงขึ้น จึงสามารถที่จะเข้าไปทำลายพันธะไอออนิกที่ยึดเหนี่ยวโลหะไว้ในรูปของสารประกอบให้หลุดออกมาในรูปของไอออนของโลหะในสารละลาย ดังนั้นการเพิ่มอุณหภูมิจึงส่งผลให้โลหะโมลิบดีนัมถูกชะละลายออกมาได้มากขึ้น



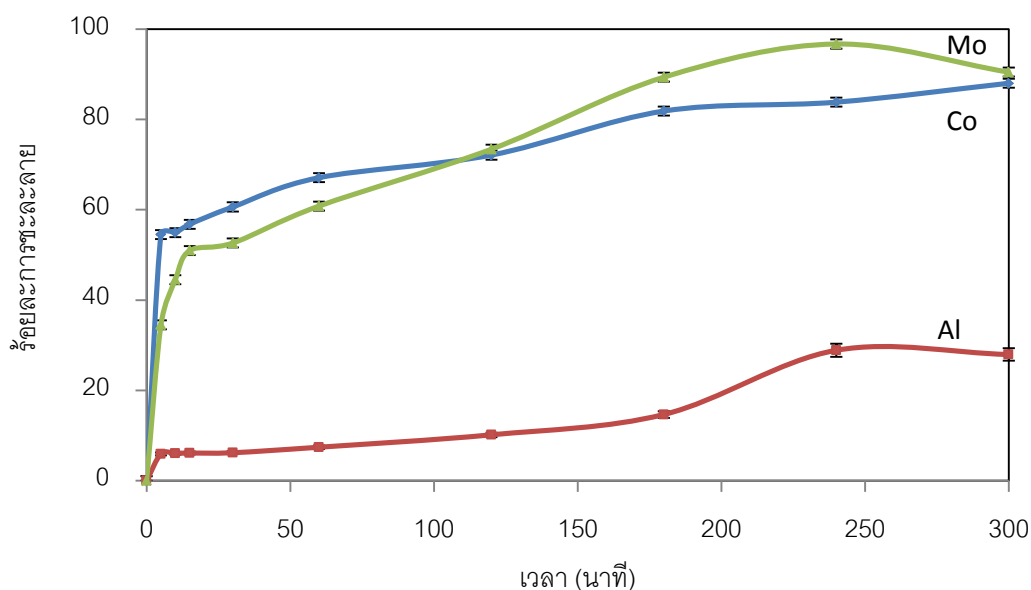
รูปที่ 4.3 ร้อยละการชะละลายโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้วด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตรเป็นเวลา 300 นาที ที่อุณหภูมิต่างๆ

4.3.3 ผลของเวลาต่อประสิทธิภาพการชะละลาย

การศึกษาหาเวลาที่เหมาะสมในการชะละลายโลหะโมลิบดีนัมด้วยกรดซัลฟิวริก จะทำการศึกษาเวลาช่วง 5-300 นาที โดยใช้กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างตัวอย่างที่ผ่านการย่างแล้วต่อกรด 100 กรัมต่อลิตร

ในรูปที่ 4.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของโลหะที่ถูกชะละลายที่เวลาต่างๆ พบว่าเวลาในการสัมผัสกันมีผลต่อการชะละลายของโลหะโมลิบดีนัม กล่าวคือเมื่อเวลาผ่านไปสามารถชะละลายโลหะโมลิบดีนัมออกมาได้มากขึ้น โดยในช่วงเวลาตั้งแต่ 5-180 นาที โลหะ

โมลิบดีนัมจะถูกชะละลายออกมาได้ค่อนข้างรวดเร็ว และเมื่อเวลาผ่านไปถึง 240 นาที ปริมาณโลหะโมลิบดีนัมที่ชะละลายออกมาได้จะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ เนื่องจากในสารละลายมีปริมาณของตัวถูกละลายอยู่เต็มที่ จนไม่สามารถละลายต่อไปได้อีก [49] จึงทำให้ปริมาณของโลหะโมลิบดีนัมถูกชะละลายได้เพิ่มขึ้นค่อนข้างรวดเร็วในช่วงเวลาแรก และเริ่มช้าลงจนกระทั่งคงที่เมื่อเวลาผ่านไป ซึ่งเมื่อพิจารณาแล้วที่เวลา 240 นาที จึงเป็นภาวะที่เหมาะสมสำหรับการชะละลาย



รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของโลหะที่ถูกชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 1 โมลาร์ อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส ที่เวลาต่าง ๆ

จากการทดลองนี้จึงสามารถกล่าวได้ว่า ภาวะที่เหมาะสมในการชะละลายโลหะโมลิบดีนัมออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสใช้แล้ว คือ การใช้กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร อัตราส่วนระหว่างตัวอย่างต่อกรด 100 กรัมต่อลิตร อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เวลาในการสัมผัสกัน 240 นาที สามารถชะละลายโลหะโมลิบดีนัมได้ร้อยละ 96.7

4.4 แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการชะละลายโลหะโมลิบดีนัม

การศึกษาแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ (Kinetic model) ของปฏิกิริยาการชะละลายตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสไอแล้ว สามารถอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้โดยใช้แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์เอมพิริคัล (Empirical kinetic model) ซึ่งแบบจำลองนี้จะแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาการชะละลายโลหะโมลิบดีนัมเป็นปฏิกิริยาอันดับที่ 2 เทียม (Pseudo second order) ดังสมการที่ (4.4) [50-51]

$$dC_t/dt = k(C_s - C_t)^2 \quad (4.4)$$

โดยที่ k คือ ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับที่ 2 เทียม (Pseudo second-order rate constant) มีหน่วยเป็น ลิตรต่อมิลลิโมล-นาที ($l/mm\text{ol}\cdot\text{min}$) C_s คือ ความเข้มข้นของโลหะในสารละลายที่ภาวะอิ่มตัว (Concentration of metal in solution at saturation) มีหน่วยเป็นมิลลิโมลต่อลิตร ($mm\text{ol}/l$) C_t คือ ความเข้มข้นของโลหะในสารละลายที่เวลาใดๆ (Concentration of metal in solution at any time) มีหน่วยเป็นมิลลิโมลต่อลิตร ($mm\text{ol}/l$) และ t คือ เวลาที่ใช้ในการชะละลาย (Leaching time) มีหน่วยเป็นนาที (min)

เมื่ออินทิเกรตสมการที่ (4.4) โดยกำหนดขอบเขต $t = 0$ ถึง t และ $C_t = 0$ ถึง C_t ซึ่งแสดงดังสมการ (4.5) และ (4.6) จะได้สมการที่ (4.7)

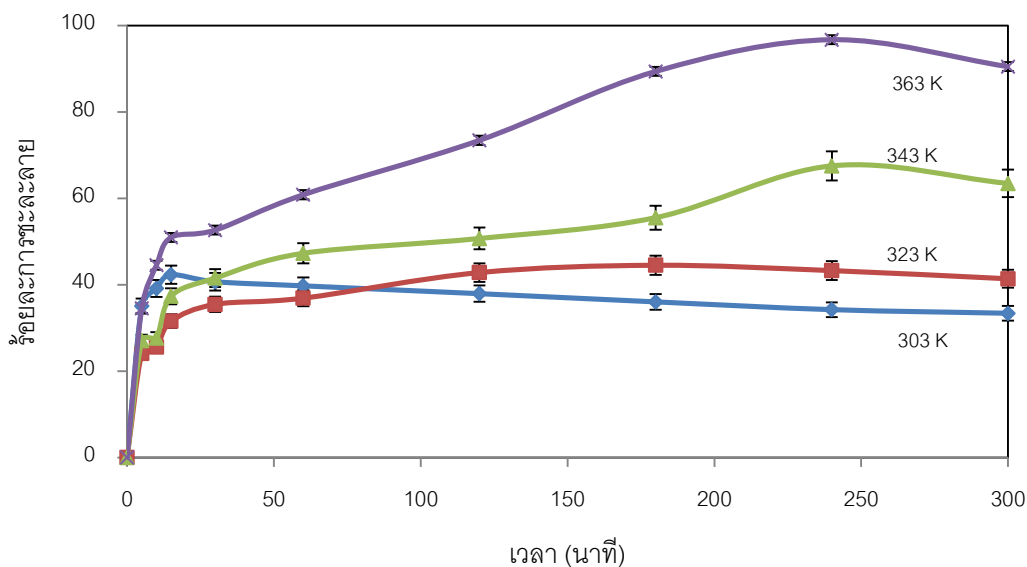
$$\int_0^{C_t} dC_t = \int_0^t k(C_s - C_t)^2 dt \quad (4.5)$$

$$C_t = \frac{C_s^2 kt}{1 + C_s kt} \quad (4.6)$$

$$\frac{t}{C_t} = \frac{1}{kC_s^2} + \frac{t}{C_s} \quad (4.7)$$

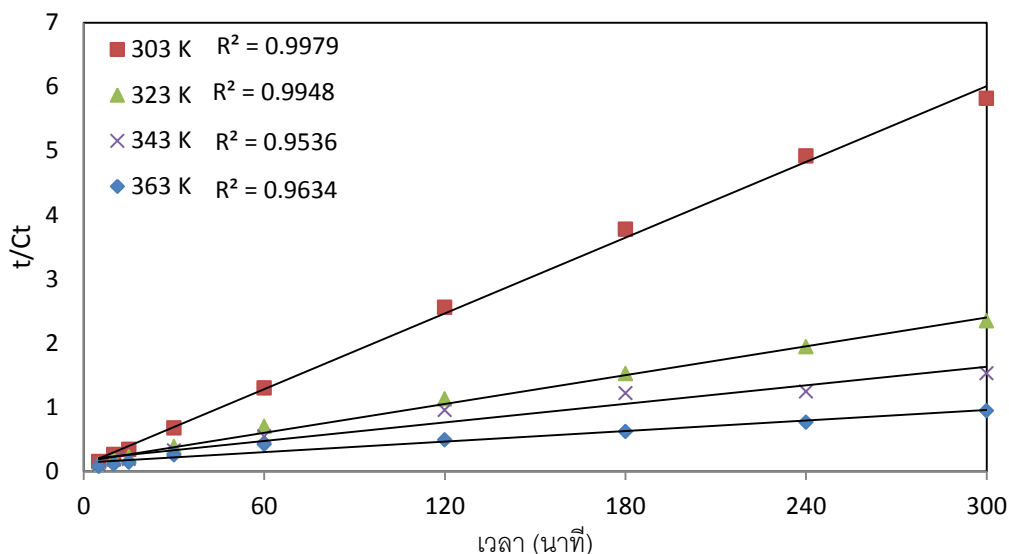
จากสมการที่ (4.8) ถ้าเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง t/C_t กับ t จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $1/C_s$ และตัดแกน y ที่ $1/kC_s^2$ จากความชันและจุดตัดดังกล่าวทำให้สามารถคำนวณหาค่า k และ C_s ได้

ในการศึกษาแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ได้ทำการทดลองเพิ่มเติม เพื่อนำมาใช้เป็นข้อมูลโดยทำการชะละลายโลหะโมลิบดีนัมด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 30 50 70 และ 90 องศาเซลเซียส หรือ 303 323 343 และ 363 เคลวิน ตามลำดับ ในช่วงเวลา 5- 300 นาที



รูปที่ 4.5 ร้อยละของโลหะโมลิบดีนัมที่ถูกชะละลายที่เวลาและอุณหภูมิต่างๆ ของโลหะโมลิบดีนัม โดยใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร อัตราส่วนระหว่างตัวอย่างต่อกรด 100 กรัมต่อลิตร

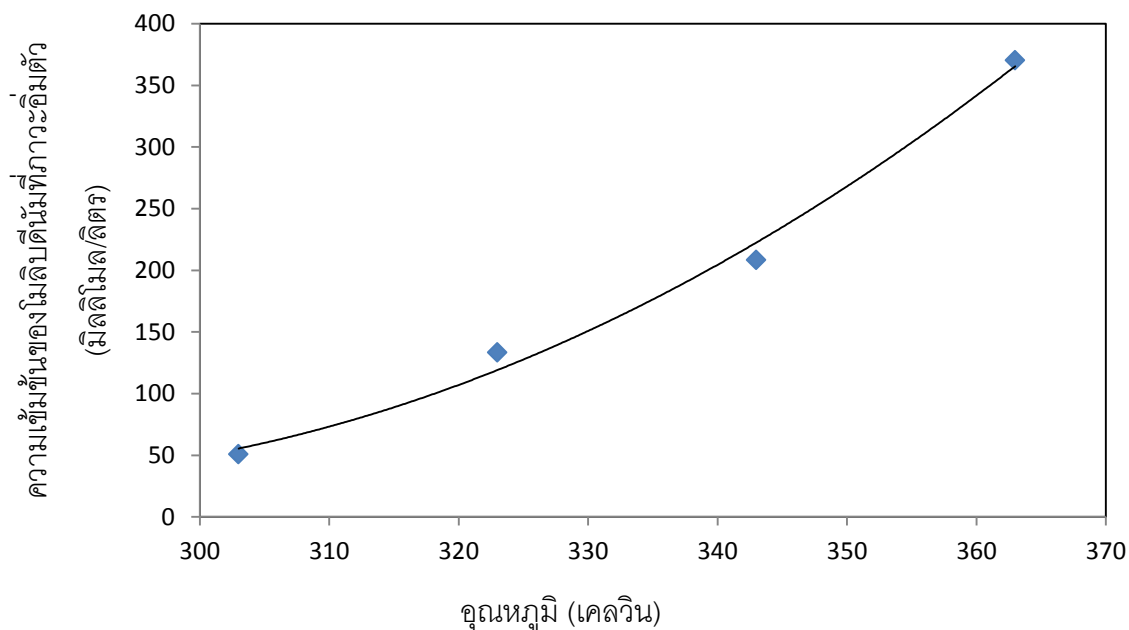
จากรูปที่ 4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของโลหะที่ถูกชะละลายที่เวลาและอุณหภูมิต่างๆ ของโลหะโมลิบดีนัม พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นตามไปด้วย ซึ่งเมื่อนำข้อมูลไปเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง t/C_t กับ t ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของปฏิกิริยา ดังรูปที่ 4.6 พบว่าความสัมพันธ์ของกราฟที่ได้เป็นเส้นตรง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาการชะละลายโลหะโมลิบดีนัมเป็นปฏิกิริยาอันดับที่ 2 เทียบจริงตามแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์เอมพิริคัลที่ได้นำเสนอ



รูปที่ 4.6 แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาอันดับที่ 2 เทียม ในการชะละลายโลหะโมลิบดีนัมที่อุณหภูมิต่าง ๆ

จากกราฟรูปที่ 4.6 สามารถหาค่า C_s ได้จากความชัน นำมาสร้างความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของโลหะโมลิบดีนัมที่ภาวะอิ่มตัวที่อุณหภูมิต่าง ๆ ดังแสดงในรูป 4.7 พบว่าความเข้มข้นของโลหะโมลิบดีนัมที่ภาวะอิ่มตัวของสารละลายจะเพิ่มสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งสามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของโลหะโมลิบดีนัมในสารละลายที่ภาวะอิ่มตัวที่อุณหภูมิต่างๆ สำหรับโลหะโมลิบดีนัมในรูปของสมการที่ 4.8

$$C_{s,Mo} = 0.0497T^2 - 27.908T + 3951.9 \quad (4.8)$$



รูปที่ 4.7 ความเข้มข้นของโมลิบดีนัมที่ภาวะอิ่มตัวที่อุณหภูมิต่าง ๆ

จากตารางที่ 4.5 แสดงค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (k) ของปฏิกิริยาการชะละลายโลหะโมลิบดีนัม ที่หาได้จากจุดตัดแกน y ของกราฟรูปที่ 4.6 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

ตารางที่ 4.5 ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (k) ของปฏิกิริยาการชะละลายโลหะโมลิบดีนัมที่อุณหภูมิต่าง ๆ

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา(k) (ลิตรต่อมิลลิโมล-นาที่)
30	4.62
50	0.014
70	0.003
90	0.001

4.5 การวิเคราะห์ผลของการดูดซับโลหะโมลิบดีนัมจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสไอซ์แล้วด้วยถ่านกัมมันต์

4.5.1 ผลของค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายต่อความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์

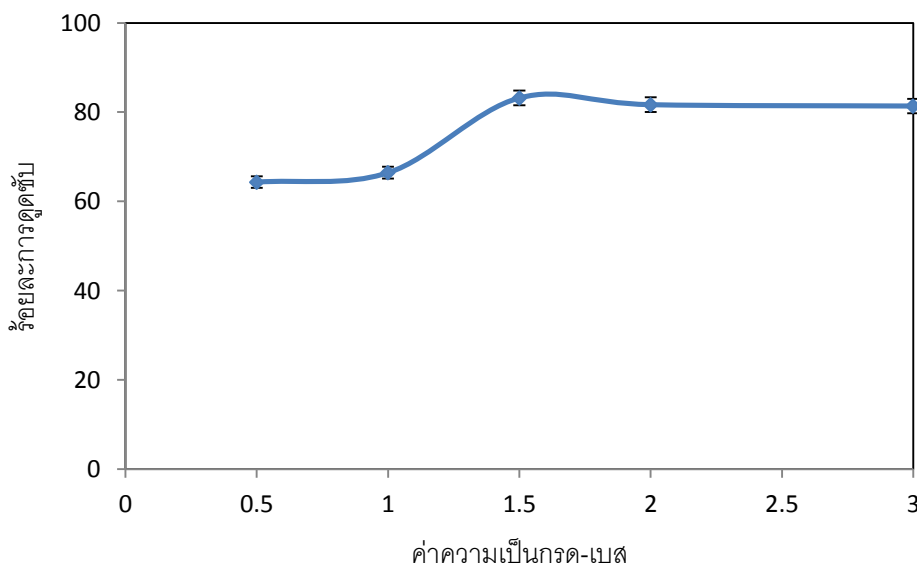
ในการดูดซับโลหะพบว่าตัวแปรหนึ่งที่มีผลต่อการดูดซับ คือ ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลาย จากรูป 4.8 แสดงผลของค่าความเป็นกรด-เบสสำหรับดูดซับโลหะโมลิบดีนัมตั้งแต่ 0.5 -3 ที่มีต่อการดูดซับโลหะโมลิบดีนัม ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ โดยกำหนดให้อัตราส่วนระหว่างถ่านกัมมันต์และสารละลายและเวลาคงที่ ที่อัตราส่วนถ่านกัมมันต์ต่อสารละลาย 100 กรัมต่อลิตร เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยพบว่าที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1.5 ถ่านกัมมันต์สามารถดูดซับโลหะออกจากสารละลายได้ดี ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Park และคณะ [3] โดยที่ค่าความเป็นกรดต่ำตั้งแต่ 0.5 – 1.5 ถ่านกัมมันต์สามารถดูดซับโลหะโมลิบดีนัมได้สูงถึงร้อยละ 83 เนื่องจากที่ค่าความเป็นกรด-เบสต่ำ (น้อยกว่า 3) จะมีความหนาแน่นโปรตอนสูง ซึ่งโปรตอนจากกรดและไอออนของโลหะจากสารละลายจะแย่งชิง (Competitive) เพื่อแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนที่ปล่อยออกมาจากตัวถ่านกัมมันต์สู่สารละลายมากขึ้น จึงเป็นผลให้การดูดซับของถ่านกัมมันต์สูงขึ้นด้วย และที่ค่าความเป็นกรดน้อย (ตั้งแต่ 3-6) โดยเมื่อเพิ่มค่าความเป็นกรด-เบสในสารละลายให้สูงขึ้น พบว่าความหนาแน่นของโปรตอนจะลดลง ซึ่งเป็นผลให้การแย่งชิงเพื่อแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของโลหะลดลง จึงทำให้การดูดซับโลหะของถ่านกัมมันต์ลดลง และยังพบว่าขนาดโมเลกุลของสารมีผลต่อการดูดซับด้วย เมื่อโมเลกุลของตัวถูกดูดซับมีขนาดเล็กกว่าโพรงของตัวดูดซับเล็กน้อย หรือ ขนาดของโมเลกุลเข้าโพรงได้พอดี เพราะแรงดึงดูดระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับจะมีค่ามากที่สุด [52] โดยในการคำนวณหาร้อยละการดูดซับโลหะด้วยถ่านกัมมันต์ สามารถหาได้จากผลต่างของความเข้มข้นของไอออนในสารละลายเริ่มต้นและความเข้มข้นของไอออนที่เหลืออยู่ในสารละลาย ดังแสดง

$$\text{ร้อยละการดูดซับ (\%)} = ((C_0 - C)/C_0) \times 100$$

เมื่อ C_0 = ความเข้มข้นของไอออนในสารละลายเริ่มต้น (มิลลิโมลต่อลิตร)

C = ความเข้มข้นของไอออนที่เหลืออยู่ในสารละลาย (มิลลิโมลต่อลิตร)

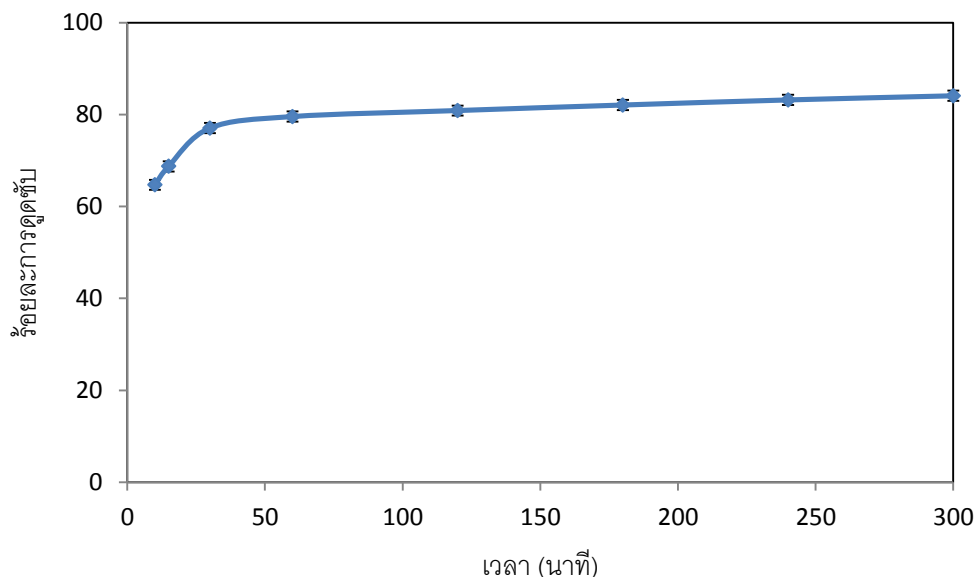
โดยที่ $C_0 = 312.197$ มิลลิโมลต่อลิตร ที่ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 1 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เวลา 240 นาที



รูปที่ 4.8 ร้อยละการดูดซับโมเลกุลไขมันของถ่านกัมมันต์กับความเข้มข้นของกรด-เบส ที่อุณหภูมิห้อง อัตราส่วนระหว่างถ่านกัมมันต์ต่อสารละลาย 100 กรัมต่อลิตร เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

4.5.2 ผลของเวลาต่อความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์

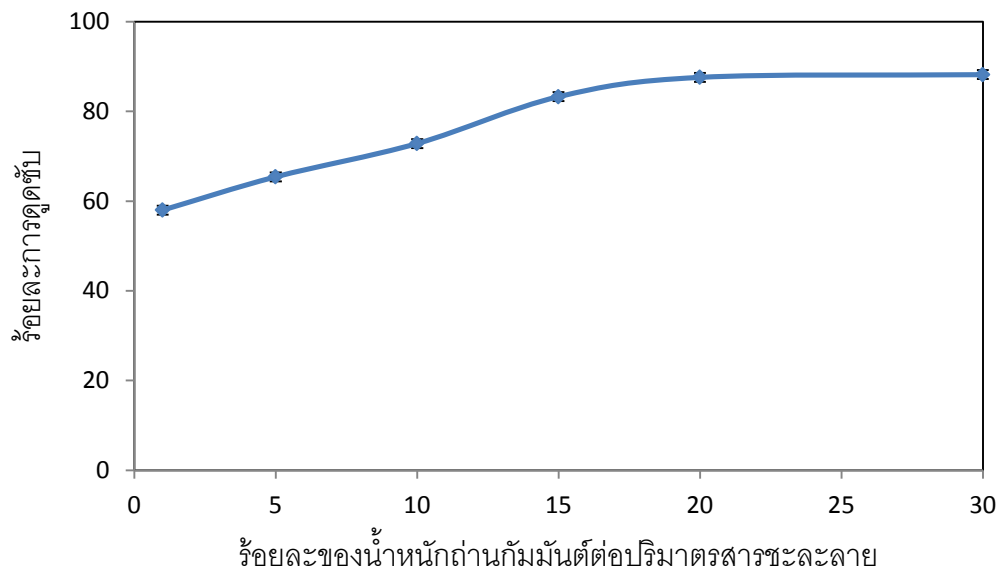
เพื่อศึกษาเวลาในการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ที่เหมาะสมในการดูดซับโลหะ จากรูปที่ 4.9 แสดงผลของเวลาในการดูดซับตั้งแต่ 0 – 300 นาที ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ กำหนดให้อัตราส่วนระหว่างถ่านกัมมันต์กับสารละลายและค่าความเป็น กรด-เบสคงที่ ที่อัตราส่วน ถ่านกัมมันต์ต่อสารละลาย 100 กรัมต่อลิตร และค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1.5 พบว่าที่เวลา ตั้งแต่ 10 – 30 นาที การดูดซับโลหะของถ่านกัมมันต์ค่อยๆ เพิ่มขึ้นทีละน้อย และเมื่อเวลาผ่านไป ความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์เริ่มคงที่ ซึ่งเมื่อพิจารณาแล้วที่เวลา 60 นาที เป็นภาวะที่เหมาะสมที่สุดที่ให้ร้อยละการดูดซับโมเลกุลไขมันสูงสุดถึงร้อยละ 83.2 คิดเป็นความจุการดูดซับโลหะ โมเลกุลไขมัน 110 มิลลิกรัมโมเลกุลไขมันต่อกรัมของตัวดูดซับ



รูปที่ 4.9 ร้อยละการดูดซับโมลิบดีนัมของถ่านกัมมันต์กับเวลาในการดูดซับที่อุณหภูมิห้อง และอัตราส่วนระหว่างถ่านกัมมันต์ต่อสารชะละลาย 100 กรัมต่อลิตร

4.5.3 ผลของอัตราส่วนระหว่างปริมาณถ่านกัมมันต์และสารชะละลายต่อความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์

ในการศึกษาอัตราส่วนระหว่างปริมาณถ่านกัมมันต์และสารชะละลายที่เหมาะสมในการดูดซับโลหะโมลิบดีนัม จากรูปที่ 4.10 แสดงร้อยละของน้ำหนักถ่านกัมมันต์ต่อปริมาตรสารชะละลายตั้งแต่ร้อยละ 1 - 30 ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ โดยกำหนดให้ค่าความเป็นกรด-เบสของสารชะละลายเท่ากับ 1.5 และเวลา 60 นาที พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักถ่านกัมมันต์ต่อปริมาตรของสารชะละลาย ตัวดูดซับสามารถดูดซับโลหะทั้งสามตัวได้เพิ่มมากขึ้น และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักถ่านกัมมันต์ต่อปริมาตรของสารชะละลายจนถึงร้อยละ 20 จะเห็นว่าความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์มีแนวโน้มคงที่



รูปที่ 4.10 ร้อยละการดูดซับโลหะด้วยถ่านกัมมันต์กับอัตราส่วนระหว่างถ่านกัมมันต์ต่อสารชะละลาย ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

จากการทดลองนี้จึงสามารถกล่าวได้ว่า ภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับโลหะจากสารละลายด้วยถ่านกัมมันต์ คือ การปรับค่าความเป็นกรด-เบสให้เป็น 1.5 เวลาในการดูดซับ 60 นาที และอัตราส่วนระหว่างถ่านกัมมันต์ต่อสารละลายร้อยละ 20 สามารถดูดซับโมลิบดีนัมไอออนได้สูงกว่าร้อยละ 87.5

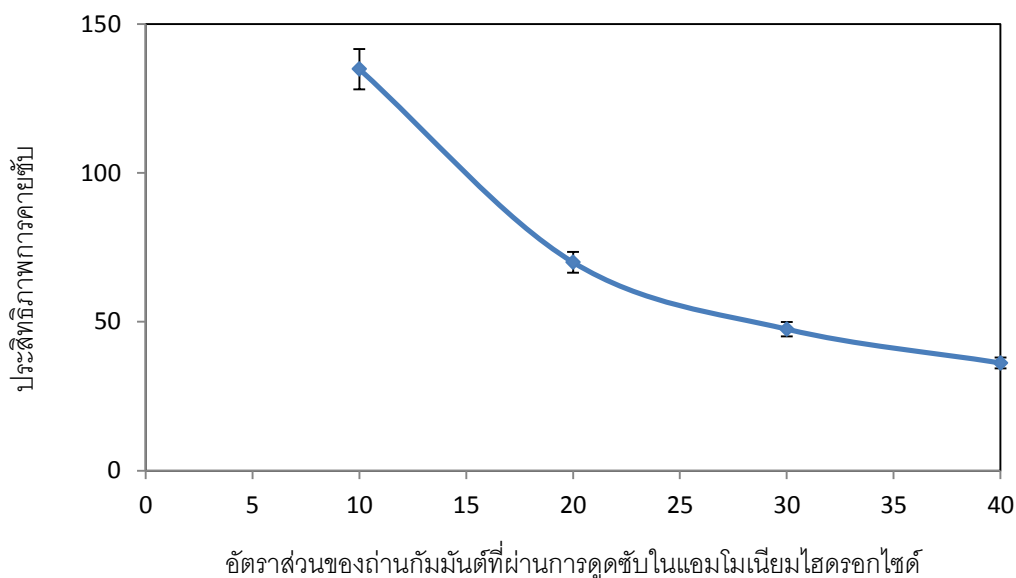
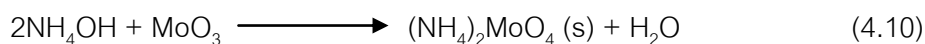
4.6 การวิเคราะห์ผลของการคายซับโมลิบดีนัมไอออนจากถ่านกัมมันต์ด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์

4.6.1 ผลของอัตราส่วนระหว่างปริมาณถ่านกัมมันต์และสารชะละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ต่อความสามารถในการคายซับ

ในการศึกษาการคายซับโมลิบดีนัมไอออนออกจากถ่านกัมมันต์ ด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ทำโดยนำถ่านกัมมันต์ที่ได้จากขั้นตอนการดูดซับ ซึ่งมีความจุในการดูดซับโมลิบดีนัมไอออน 1.21 มิลลิโมลต่อกรัม ตามลำดับ จากรูปที่ 4.11 พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการดูดซับในแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์จากร้อยละ 10-40 ประสิทธิภาพในการคายซับของไอออนทั้งสองชนิดมีแนวโน้มลดลง โดยสามารถคำนวณได้จาก

$$\text{ประสิทธิภาพในการคายซับ} = \frac{\text{ปริมาณของไอออนโลหะที่อยู่ในสารละลาย} \times 100}{\text{ปริมาณไอออนโลหะในถ่านกัมมันต์}}$$

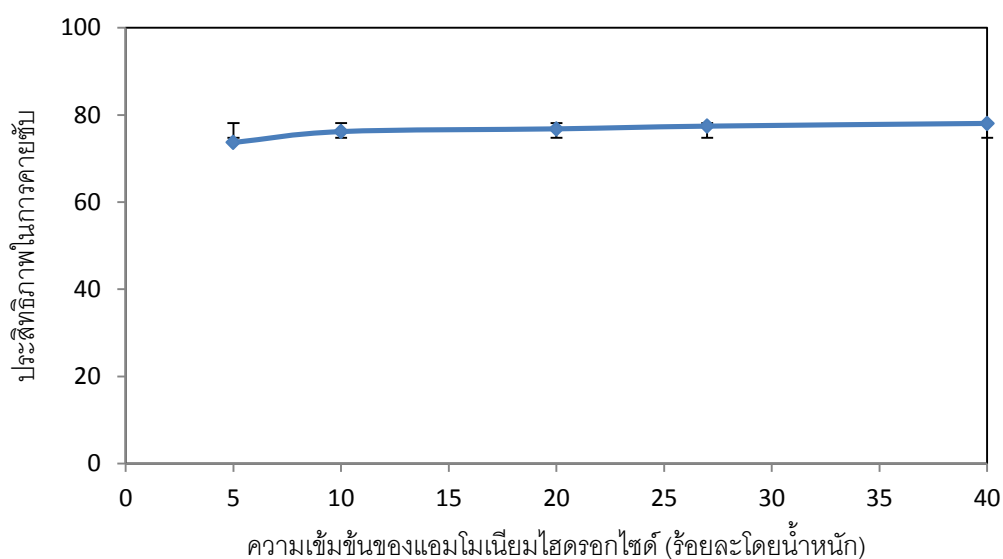
โดยเมื่อทำการเพิ่มอัตราส่วนของถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการดูดซับในแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์จากร้อยละ 10-40 โดยประสิทธิภาพในการคายซับที่อัตราส่วนร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ให้ประสิทธิภาพในการคายซับสูงถึงร้อยละ 134 อาจเนื่องจากความผิดพลาดของเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ และประสิทธิภาพในการคายซับของโมลิบดีนัมไอออนลดลงเมื่อเพิ่มอัตราส่วน เนื่องจากเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกันระหว่างไอออนโลหะในถ่านกัมมันต์กับไอออนของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ทำให้เกิดเกลือของแอมโมเนียมโมลิบเดต ซึ่งละลายอยู่ในสารละลาย [53] ดังสมการ 4.10



รูปที่ 4.11 ประสิทธิภาพในการคายซับกับปริมาณถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการดูดซับในแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นร้อยละ 27 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิห้อง เวลา 1 ชั่วโมง

4.6.2 ผลของความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ต่อความสามารถในการคายซับ

จากรูปที่ 4.12 จะเห็นว่าความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ในการคายซับหรือสารละลายแอมโมเนียมที่ใช้ในการศึกษานี้ มีผลต่อประสิทธิภาพการคายซับของโลหะ โดยเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์สูงขึ้นจากร้อยละ 10-40 โดยน้ำหนัก ประสิทธิภาพในการคายซับของโมลิบดีนัมมีแนวโน้มสูงขึ้นเล็กน้อย เนื่องจากเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ความหนาแน่นของไฮดรอกไซด์ไอออนก็เพิ่มขึ้นเช่นกัน ทำให้มีการแลกเปลี่ยนไอออนกันระหว่างไอออนของโลหะกับไฮดรอกไซด์ไอออนเพิ่มมากขึ้นเป็นผลให้ประสิทธิภาพในการคายซับโลหะสูงขึ้นไปด้วย



รูปที่ 4.12 ประสิทธิภาพในการคายซับด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อัตราส่วนระหว่างถ่านกัมมันต์และแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 10 เวลา 1 ชั่วโมง

จากการทดลองนี้จึงสามารถสรุปได้ว่า ภาวะที่เหมาะสมในการนำกลับไอออนโลหะจากตัวดูดซับด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ คือ ความเข้มข้นของแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 40 โดยปริมาตร ที่อัตราส่วนระหว่างถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการดูดซับและแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 10 โดยสามารถนำโลหะโมลิบดีนัมคืนกลับได้ประมาณร้อยละ 78

4.7 การวิเคราะห์การนำกลับโมลิบดีนัมด้วยวิธีตกตะกอน

หลังจากทำการคายน้แล้ว ได้นำสารละลายที่ได้จากภาวะที่เหมาะสมในการคายน้ มาปรับค่าความเป็นกรด-เบสด้วยสารละลายไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เพื่อให้เกิดการตกตะกอนของเกลือแอมโมเนียมโมลิบเดต โดยในการปรับค่าความเป็นกรด-เบสเพื่อให้สารละลายมีประจุเป็นบวกมากๆ จะตกตะกอนได้ดีขึ้น และการใช้อุณหภูมิสูงนั้น เพื่อให้ปฏิกิริยาการตกตะกอนเกิดได้อย่างรวดเร็วนั่นเอง หลังจากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ออกมาคือ โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (MoO_3) และเมื่อนำโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ไปทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอบชันแล้ว โดยนำโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่ได้ละลายในสารละลายกรดซัลฟิวริก แล้วเจือจางสารละลายลง 200 เท่าด้วยน้ำกลั่น พบว่าสามารถนำโมลิบดีนัมคืนกลับในรูปของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ได้สูงถึงร้อยละ 90.1

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสไอแล้วที่ผ่านการบดสามารถกำจัดสิ่งเจือปนและสารระเหยได้ดี อีกทั้งยังทำให้เกิดสารประกอบในรูปของออกไซด์มากขึ้นซึ่งเป็นผลดีในการชะละลายด้วยกรด โดยที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เวลา 3 ชั่วโมง ทำให้สิ่งเจือปนต่างๆ ถูกกำจัดไปจนเกือบหมด และให้โมลลิบดินัมในรูปของสารประกอบออกไซด์สูงที่สุดร้อยละ 8.8

จากการศึกษาการชะละลายโลหะโมลลิบดินัมออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสไอแล้วที่่างแล้วด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น เวลา และอุณหภูมิต่างๆ สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้ ผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก อุณหภูมิ และเวลาต่อประสิทธิภาพการชะละลาย โดยที่ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 1 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 240 นาที ด้วยอัตราส่วนระหว่างตัวอย่างต่อกรด 100 กรัมต่อลิตร เป็นภาวะที่เหมาะสมในการชะละลายโลหะโมลลิบดินัมออกมาได้ถึงร้อยละ 96.7 เนื่องจากปฏิกิริยาการชะละลายเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ดังนั้นเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น ทำให้โมเลกุลของกรดแตกตัวเป็นโปรตอนทำให้มีพลังงานจลน์สูงขึ้น จึงสามารถที่จะเข้าไปทำลายพันธะ ไอออนิกที่ยึดเหนี่ยวโลหะไว้ในรูปของสารประกอบให้หลุดออกมาในรูปของไอออนของโลหะในสารละลาย ดังนั้นการเพิ่มอุณหภูมิและเนื่องด้วยโมลลิบดินัมมีสมบัติเป็นกรด จึงสามารถถูกชะละลายออกมาได้มากขึ้น

การศึกษาหาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการชะละลายโมลลิบดินัม พบว่า อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาการชะละลายโมลลิบดินัมเป็นปฏิกิริยาอันดับ 2 เทียม

จากการศึกษาการดูดซับโลหะโมลลิบดินัมจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอชดีเอสไอแล้วด้วยถ่านกัมมันต์ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ สามารถสรุปผลการทดลองได้ ดังนี้ ผลของค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลาย ปริมาณถ่านกัมมันต์และสารชะละลายและเวลาต่อความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์ พบว่าที่ค่าความเป็นกรด-เบส 1.5 ร้อยละระหว่างปริมาณถ่านกัมมันต์และสารชะละลายต่อความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์เท่ากับร้อยละ 20 เวลา 60 นาที เป็นภาวะที่เหมาะสมที่ตัวดูดซับสามารถดูดซับโลหะโมลลิบดินัมได้สูงที่สุดถึงร้อยละ 87.5 โดยเมื่อค่าความเป็นกรด-เบสสูงขึ้น ความสามารถในการดูดซับของตัวดูดซับมีแนวโน้มลดลง อาจเนื่องจากโลหะโมลลิบดินัมจับและสร้างพันธะใหม่กับไฮดรอกไซด์ไอออนเกิดเป็นสารประกอบไฮดรอกไซด์แล้วตกตะกอน

การศึกษาการคายซับโลหะโมลลิบดินัมออกจากถ่านกัมมันต์ที่ได้จากกระบวนการดูดซับด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ พบว่าที่ปริมาณถ่านกัมมันต์ในสารละลาย

แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 10 และความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 40 ที่เวลา 240 นาที เป็นภาวะที่เหมาะสม ที่สามารถทำให้ถ่านกัมมันต์คายซับออกมาได้สูงสุดถึงร้อยละ 78 และหลังจากนั้นได้ทำการตกตะกอนในรูปของเกลือแอมโมเนียมโมลิบเดต โดยทำการปรับค่าความเป็นกรด-เบสด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ได้ผลิตภัณฑ์เป็นโมลิบดินัมไตรออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูงถึงร้อยละ 90.1

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. สารละลายที่ได้จากการชะละลายควรกำจัดธาตุชนิดอื่นออกไปก่อน เช่น ฟอสฟอรัส ด้วยการตกตะกอนด้วยแมกนีเซียมคลอไรด์ ($MgCl_2$) แล้วจึงนำสารละลายนี้ไปทำการนำกลับโมลิบดินัมด้วยวิธีดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์และคายซับด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ต่อไป เพื่อให้สามารถนำกลับโมลิบดินัมได้มากขึ้น
2. ศึกษาการเติมสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ลงในสารละลายที่ได้จากขั้นตอนการชะละลาย โดยไม่ผ่านขั้นตอนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ อาจจะทำให้สามารถนำกลับโมลิบดินัมได้เพิ่มมากขึ้น และเป็นการประหยัดเวลา

รายการอ้างอิง

- [1] Furimsky, E. Spent refinery catalysts: environment, safety and utilization. Catal. Today, 30, (1996):223–286.
- [2] Anon, Vanadium Statistics and Information in Mineral Commodity Summaries. U.S.A. Government Minerals Publications Website.(2003).
- [3] Park, K.H., Reddy, B.R., Mohapatra, D., Nam, C.W. Hydrometallurgical processing and recovery of molybdenum trioxide from spent catalyst. Int.J.Miner.Process. 80 (2006): 261- 265.
- [4] B.W. Jong, S.C. Rhoads, A.M. Stubbs,T.R. Stoelting, Recovery of principal metal values from waste hydroprocessing catalysts,US Bureau of Mines,US Department of Interior RI 9252, USA (1989): 31.
- [5] Export and Import of Hazardous Wastes Regulations; User's Guide to Hazardous Waste Classification, Environment Canada, 1993.
- [6] D. Rapaport, Are spent hydrocracking catalysts listed hazardous wastes? Hydrocarb. Process. 79 (2000): 49–53.
- [7] Park, K.H. and Mohapatra, D. Two stage leaching of activated spent HDS catalyst and solvent extraction of aluminium using organo-phosphinic extractant, Cyanex 272. Journal of Hazardous Materials. 148 (2007): 287–295.
- [8] Kim, H.I., Park, K.H. and Mishra, D. Influence of sulfuric acid baking on leaching of spent Ni–Mo/Al₂O₃ hydro-processing catalyst.Hydrometallurgy. 98 (2009): 192–195.
- [9] Park, K.H., Kim, H.I. and Parhi, P.K. Recovery of molybdenum from spent catalyst leach solutions by solvent extraction with LIX 84-I. Separation and Purification Technology. 74 (2010): 294–299.
- [10] Wiewiorowsk, E.I., Tinnin, L.R. and Crnojevich, R. Cyclic process for recovering metal values and alumina from spent catalysts. US Pat. No. 4670229 (1987).
- [11] Grzechowiak, J., Grysiewicz, W., Ostrowski, A., Radomyski, B., Walendziewski, J. Recovery of aluminium, cobalt, iron and nickel from used catalysts containing

- metals of ferrous group and possibly molybdenum on alumina support. Polish Pat.No.136713 (1987).
- [12] Medvedev, A.S. and Malochkina, N.V. Sublimation of molybdenum trioxide from exhausted catalysts employed from the purification of oil products. Metallurgy of Rare and Noble Metals. 2 (2007): 31–34.
- [13] Howard, R.A. and Barnes, W.R. Smelting process for recovery of valuable metals from spent catalysts on an oxide support. US Pat. No.5013533, (1991).
- [14] Gaballah, I. and Djona, M. Recovery of Co, Ni, Mo and V from unroasted spent hydrorefining catalysts by selective chlorination. Metallurgical and Materials Transactions B 26B. 41 (1995).
- [15] Parkinson, G. and Ishio, S. Recyclers try new ways to process spent catalysts. Chemical Engineering. 94 (1987): 25–31.
- [16] ไพพรรณ สันติสุข. วัสดุอุตสาหกรรม. กรุงเทพมหานคร: โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2541.
- [17] International Molybdenum Association (IMO) 2008.
- [18] Gary, J.H. and Handwerk, G.E. Petroleum Refining Technology and Economics. Marcel Dekker, Inc, 1984.
- [19] Yamaguchi, N. Hydrodesulfurization Technologies and Costs Trans Energy Associates, William and Flora Hewlett Foundation Sulfur Workshop, Mexico City, 2003.
- [20] Daage, M. and Chianelli, R. R. Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts - the Rim-Edge Model. J. of Catalysis. 149 (1994): 414-427.
- [21] Topsoe, H., Clausen, B.S. and Massoth, F.E. Hydrotreating Catalysts-Science and Technology. Berlin: Springer-Verlag, 1996.
- [22] Biswas, R.K., Wakihara, M. and Taniguchi, M. Characterisation and leaching of the heavy oil desulphurisation waste catalyst. Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research. 21 (1986): 228–237.
- [23] Kahn, J., Yardley, J. As China Roars, Pollution Reaches Deadly Extremes, New York Times, 2006.

- [24] Sun, D., Tay, J.H., Cheong, H.K., Leung, D.L.K. and Qian, G.R. Recovery of heavy metals and stabilization of spent hydrotreating catalyst using a glass–ceramic matrix. Journal of Hazardous Materials. 87 (2001): 213–223.
- [25] Van den Berg, J.A.M., Yang, Y., Nauta, H.H.K., van Sandwijk, A. and Reuter, M.A. Comprehensive processing of low grade sulphidic molybdenum ores. Minerals Engineering. 15 (2002): 879–883.
- [26] Zhang, Q.X., Zhao, Q.S. Metallurgy of Tungsten and Molybdenum. Metallurgy and Industry Publisher, Beijing: China, 2005.
- [27] Marafi, M., Stanislaus, A. Preparation of heavy oil hydrotreating catalyst from spent residue hydro-processing catalysts. Catalysis Today. 130 (2008): 421–428.
- [28] ชูศักดิ์ แซ่มเกษมและสมชาย พวงเพิกคี่ก. สารานุกรมไทยสำหรับเยาวชน เล่มที่ 2. กรุงเทพมหานคร : อมรินทร์พริ้นติ้งกรุ๊ป, 2533.
- [29] Juergen, R. Application of Pyrometallurgy Process on resources recycling of steel mill dust. EARTH, 2007.
- [30] กระทรวงศึกษาธิการ. หนังสือเรียนวิชาเคมี เล่ม 6. กรุงเทพมหานคร : ครูสภาลาดพร้าว, 2534.
- [31] John, O. Marsden., and Lain House, C. The Chemistry of Gold Extraction. Colorado: SME, 1960.
- [32] Rosenqvist, T. Principles of Extractive Metallurgy, New York: McGRAWHILL, 1983.
- [33] Van Zyl, D.J.A. Hutchinson, I.P.G., and Kiel, J.E. Introduction to Evaluation, Design and Operation of Precious Metal Heap Leaching Projects, (1988):122-145.
- [34] Mishra, C.S.K., and Champagne, P. Biotechnology Applications. New Delhi: I.K. International Publishing House, 2009.
- [35] สุเมธ ขวเดช. การบำบัดน้ำเสียโรงงานอุตสาหกรรม. กรุงเทพมหานคร : สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2535.
- [36] จตุพร วิทยาคุณ และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. การเร่งปฏิกิริยาพื้นฐานและการประยุกต์. กรุงเทพมหานคร : โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, 2547.
- [37] Ralph T.Y. Adsorbents: Fundamental and Application. New York: John Wiley & Sons, 2003.

- [38] เพียรพรรค ทศคร. หน่วยปฏิบัติการทั่วไป. กรุงเทพมหานคร : คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2534.
- [39] บุญชัย ตระกูลมหชัย. การผลิตถ่านกัมมันต์จากกะลาตาลโตเนด. วิทยานิพนธ์ปริญญา มหาบัณฑิต, คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2536.
- [40] Culp, G.L. and Culp, R.L. New Concepts in Water purification. New york: Van Nostrand Reinhold Company, 1974.
- [41] Dubinin, M.M. Chemistry and physics of Carbon. New York: P.L. Walker Jr, 1966.
- [42] อภิปรียา คงสุวรรณ. การคืนสภาพทองแดงจากสารละลายผสมของทองแดงและตะกั่วโดยใช้ การดูดซับและการคายซับ. วิทยานิพนธ์ปริญญา มหาบัณฑิต, สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2549.
- [43] Kar, B.B., Datta, P., Misra, V.N. Spent catalyst: secondary source for molybdenum recovery., Hydrometallurgy. 72 (2004): 87–92.
- [44] 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.
- [45] Zhang, P., Inoue, K. and Tsuyama, H. Recovery of metal values from spent hydrodesulfurization catalysts by liquid-liquid extraction. Energy & Fuels. 9 (1995): 231-239.
- [46] Valverde, I.M., Paulino, J.F. and Afonso, J.C. Hydrometallurgical routh to recover molybdenum, nickel, cobalt, cobalt and aluminum from spent hydrotreating catalysts in sulphuric acid medium. Journal of Hazardous Materials. 160 (2008): 310-317.
- [47] Zeng, L. and Cheng, C.Y. A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts Part I: Metallurgical processes. Hydrometallurgy. 98 (2009): 1–9.
- [48] Qu-ming, F., Yan-hai,S., Le-ming, O., Guo-fan,Z. and Yi-ping, L. Kinetics of nickel leaching from roasting-dissolving residue of spent catalyst with sulfuric acid. J. Cent. South Univ. Technol. 16 (2009): 0410-0415.
- [49] เทพจำนงค์ แสงสุนทร. เคมีพื้นฐาน. กรุงเทพมหานคร : สำนักพิมพ์ภูมิบัณฑิต, 2538.

- [50] Ho, Y.S., Harouna-Oumarou, H.A., Fauduet, H. and Porte, C. Kinetics and model building of leaching of water-soluble compound of Tilia sapwood. Separation and Purification Technology. 45 (2005): 169-173.
- [51] Lee, I.H., Wang, Y.J.M. Extraction kinetics of heavy metal-containing sludge. Journal of Hazardous Materials. B123 (2005): 112-119.
- [52] มั่นสิน ตัณฑุลเวศม์. วิศวกรรมการประปา เล่ม 2. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2535.
- [53] Sarkar, M. Heavy metals in the environment. New York: Marcel Dekker, 2005.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

วิธีวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันใช้แล้ว

1. การวิเคราะห์โดยประมาณ (Proximate analysis): ASTM D3172

1.1 การหาค่าความชื้น (Moisture, M)

วิธีการทดลอง

1. เผาถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นทิ้งให้เย็นในหม้อดูดความชื้น
2. ชั่งน้ำหนักที่แน่นอนของถ้วยกระเบื้องพร้อมฝา จากนั้นใส่ตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ ประมาณ 1 กรัม ลงในถ้วยกระเบื้องและบันทึกน้ำหนักก่อนอบแห้ง
3. นำไปอบแห้งในเตาอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งให้เย็นในหม้อดูดความชื้น
4. ชั่งและบันทึกน้ำหนักหลังอบแห้ง
5. ทำการคำนวณผลการทดสอบเพื่อหาค่าความชื้นในสารตัวอย่าง

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$M = 100(W_1 - W_2) / W$$

เมื่อ M = ร้อยละความชื้น

W_1 = น้ำหนักของถ้วยครุชชีเบลพร้อมฝารวมกับน้ำหนักของตัวอย่างก่อนอบ (กรัม)

W_2 = น้ำหนักของถ้วยครุชชีเบลพร้อมฝารวมกับน้ำหนักของตัวอย่างหลังอบ (กรัม)

W = น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)

1.2 การหาปริมาณสารระเหย (Volatile Matter, VM)

วิธีการทดลอง

1. ตั้งอุณหภูมิของเตาเผา (Tubular furnace) ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ทำการให้ความร้อนกับถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาที่บรรจุตัวอย่าง โดยวางไว้ที่ส่วนบนของเตาเป็นเวลา 2 นาที (อุณหภูมิประมาณ 300 องศาเซลเซียส) จากนั้นหย่อนถ้วยตัวอย่างลงให้ปากถ้วยอยู่ที่ขอบเตาเป็นเวลา 6 นาที (อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส) จากนั้นหย่อนลงไปที่ยกกลางเตาเป็นเวลา 6 นาที (อุณหภูมิประมาณ 950 องศาเซลเซียส) ระหว่างทำการทดลองให้สังเกตว่า ไม่มีสะเก็ดไฟ

ออกมาจากถ้วยตัวอย่างหรือเกิดเปลวไฟขึ้น ถ้ามีให้หยุดทำการทดลองและทำการทดลองใหม่ โดยผลการทดลองนี้ใช้ไม่ได้

2. นำออกจากเตาทิ้งให้เย็นพอประมาณ จากนั้นนำเข้าไปใส่ในหม้อดูดความชื้น
3. ชั่งและบันทึกน้ำหนักที่ได้ของตัวอย่างหลังการทดลอง
4. ทำการคำนวณผลการทดสอบเพื่อหาปริมาณสารระเหยในสารตัวอย่าง

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$VM = [100(W_1 - W_2)/W] - M$$

เมื่อ VM = ร้อยละของสารระเหย

W_1 = น้ำหนักของถ้วยครุชชีเบลพร้อมฝาพร้อมกับน้ำหนักของตัวอย่างก่อนเผา (กรัม)

W_2 = น้ำหนักของถ้วยครุชชีเบลพร้อมฝาพร้อมกับน้ำหนักของตัวอย่างหลังเผา (กรัม)

W = น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)

M = ร้อยละความชื้น

1.3 การหาค่าเถ้า (Ash Content, A)

วิธีการทดลอง

1. ทำการให้ความร้อนกับถ้วยกระเบื้องที่บรรจุตัวอย่างแล้วพร้อมฝาปิดด้วยเตาเผา (Muffle furnace) ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงและที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ

2. ชั่งและบันทึกน้ำหนักที่ได้ของตัวอย่างหลังการทดลอง
3. ทำการคำนวณผลการทดสอบเพื่อหาค่าเถ้าในสารตัวอย่าง

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$A = 100(W_3 - W_4)/W$$

เมื่อ A = ร้อยละของเถ้า

W_3 = น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝาที่มีเถ้า (กรัม)

W_4 = น้ำหนักของครุฑีเบลพร้อมฝา (กรัม)

W = น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)

1.4 ปริมาณคาร์บอนคงตัว (Fixed carbon)

สูตรที่ใช้คำนวณ

ร้อยละของคาร์บอนคงตัว = $100 - M - A - VM$

ภาคผนวก ข

ตัวอย่างการคำนวณ

1. การคำนวณปริมาณโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันใช้แล้ว

ตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันใช้แล้วที่นำไปวิเคราะห์หาปริมาณโลหะที่เป็นองค์ประกอบด้วยเครื่อง XRF จะแสดงผลการวิเคราะห์ออกมาในรูปของร้อยละโดยน้ำหนัก ตัวอย่างเช่น มีโลหะโมลิบดีนัมอยู่ร้อยละ 8.893 โดยน้ำหนัก ซึ่งสามารถคำนวณหาน้ำหนักที่ใช้ในการทดลองได้เมื่อใช้ตัวอย่าง 10 กรัม ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณโลหะโมลิบดีนัม} &= \frac{8.893 \times 10}{100} \\ &= 0.8893 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

2. การคำนวณปริมาณโลหะที่ถูกชะละลายได้ในกรดซัลฟิวริก

โลหะที่ถูกชะละลายได้ในกรดจะนำไปวิเคราะห์หาปริมาณโลหะที่อยู่ในรูปของสารละลายด้วยเครื่อง AAs จะแสดงผลออกมาในหน่วยของมิลลิกรัมต่อลิตร หรือ ppm (part per million) ซึ่งสามารถคำนวณปริมาณร้อยละของโลหะที่ชะละลายออกมาได้ ตัวอย่างเช่น ในการชะละลายโดยใช้อัตราส่วนระหว่างตะกอนต่อกรดเท่ากับ 8.893 กรัมของตะกอนต่อลิตรของกรดซัลฟิวริก หรือ 8,893 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยโลหะโมลิบดีนัมถูกชะละลายได้ 8,599.99 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เวลา 240 นาที ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 1 โมลต่อลิตร

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณร้อยละของโลหะที่ชะละลายได้} &= \frac{8,599.99 \times 100}{8,893} \\ &= 96.72 \% \end{aligned}$$

3. การคำนวณหาค่าต่าง ๆ ในแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์

3.1 คำนวณหาค่า k และ Cs จากสมการแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์เอมพิริคัล

$$\frac{t}{C_t} = \frac{1}{kC_s^2} + \frac{t}{C_s}$$

สร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง t/C_t กับ t จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $1/C_s$ และตัดแกน y ที่ $1/kC_s^2$ จากความชันและจุดตัดนี้ ทำให้สามารถหาค่า k และ C_s ได้ ยกตัวอย่าง กราฟความสัมพันธ์ระหว่างระหว่าง t/C_t กับ t ของอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส หรือ 363 เคลวิน มีสมการเป็นดังนี้

$$y = 0.004x + 1.0996$$

ดังนั้น $1/C_s = 0.004$

จะได้ $C_s = 25$ มิลลิโมลต่อลิตร

และ $1/kC_s^2 = 1.0996$

แทนค่า C_s ลงไป

จะได้ $k = 0.0015$ ลิตรต่อมิลลิโมล-นาที

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาว ศิริพร วิรัชดำรงค์ เกิดเมื่อวันที่ 12 กันยายน พ.ศ. 2528 ที่จังหวัดเพชรบุรี สำเร็จ การศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนสามร้อยยอดวิทยาคม จังหวัดประจวบคีรีขันธ์ ใน ปีการศึกษา 2546 หลังจากนั้นเข้าศึกษาต่อระดับอุดมศึกษาจนสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ในปี 2551 และ เข้าศึกษาต่อระดับปริญญาโทวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2552