

การใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และกรดไนตริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการละลายขี้เตาทองเหลืองในกรดซัลฟิวริก

Usage of hydrogen peroxide and nitric acid to enhance the leaching of brass scrap
by sulfuric acid

ดลธิชา กระจางฉาย, พิมพ์พิสุทธิ์ จูทิน, อมรรัตน์ ปิณโยทรัพย์ และ ราชธีร์ เตชไพศาลเจริญกิจ*

Donthicha Krajangchai, Pimpisut Jutin, Amornrat Pinyosap, and Ratchatee Techapiesanchaenokij*

บทคัดย่อ

รายงานนี้แสดงผลศึกษาการสกัดทองแดงจากขี้เตาทองเหลืองด้วยการละลายในกรดซัลฟิวริก โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และกรดไนตริก (HNO_3) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการละลายขี้เตาทองเหลือง โดยแบ่งการศึกษาเป็น 2 ส่วน ได้แก่ (1) ศึกษาการละลายทองแดงบริสุทธิ์ด้วยกรดซัลฟิวริกโดยใช้ H_2O_2 หรือ HNO_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อศึกษาหาสัดส่วนโดยปริมาตร Vol% ที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดและหาระยะเวลาในการทำละลายที่เหมาะสม และ (2) ศึกษาการละลายขี้เตาทองเหลืองด้วยกรดซัลฟิวริกโดยใช้สัดส่วนปริมาตรและระยะเวลาการละลายที่เหมาะสมที่ได้จากส่วนที่ 1 และนำสารละลายขี้เตาทองเหลืองไปทำการซีเมนต์ขึ้น ด้วยการละลายสังกะสีเพื่อให้ได้ตะกอนทองแดงตกตะกอนออกมา และนำตะกอนทองแดงดังกล่าวไปละลายต่อในกรดซัลฟิวริกที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด เพื่อศึกษาความสามารถในการละลายต่อไป ผลการทดลองพบว่าสัดส่วนโดยปริมาตรของ H_2O_2 ที่เหมาะสมมีค่าเท่ากับ 12 Vol% และสัดส่วนปริมาตร HNO_3 ที่เหมาะสมเท่ากับ 8 Vol% โดยทองแดงในขี้เตาทองเหลืองสามารถละลายได้เกือบหมดในกรดซัลฟิวริกที่มี H_2O_2 หรือ HNO_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่ทองแดงละลายได้ต่ำในสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาใดๆ สำหรับระยะเวลาในการทำละลายที่เหมาะสมสำหรับสัดส่วนปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีค่าเท่ากับ 2 ชั่วโมง ในส่วนของผลการวิเคราะห์เฟสสารประกอบของตะกอนสีน้ำตาลแดงที่สกัดได้จากการซีเมนต์ขึ้นพบว่าตะกอนสีน้ำตาลแดงที่ได้จากสารละลายซัลฟิวริกที่มี HNO_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา มีสารประกอบ Cuprite (Cu_2O) และ $CuAl_2O_4$ เจือปนอยู่ซึ่งไม่เหมาะต่อการนำไปละลายและสกัดแยกทองแดงด้วยไฟฟ้าเคมีต่อไป ในขณะที่ตะกอนสีน้ำตาลแดงที่ได้จากการซีเมนต์ขึ้นสารละลายซัลฟิวริกที่มี H_2O_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้น อยู่ในรูปของสารประกอบ Cu, CuO, Zn และ ZnO ซึ่งเหมาะที่จะนำไปละลายและสกัดแยกทองแดงด้วยวิธีการทางไฟฟ้าเคมีต่อไป

Abstract

This paper reports the study of the copper extraction from brass scrap by leaching the scrap in sulfuric acid with hydrogen peroxide (H_2O_2) or nitric acid (HNO_3) as oxidizing-agent catalyst. The study was conducted in 2 parts: 1) study of the dissolution of pure copper in sulfuric acid with two different oxidizing agents (H_2O_2 or HNO_3) to find the optimal volume percentage of the oxidizing agents and optimal dissolution time and 2) study of the dissolution of brass scrap in sulfuric acid with two different oxidizing agents (H_2O_2 or HNO_3) using optimal volume percentage and dissolution time obtained from

¹ ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ 50 ถ.พหลโยธิน เขตจตุจักร กรุงเทพฯ 10900

Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University, 50 Phahonyothin, Chatuchak, Bangkok 10900

โทร. 0-2942-8555 ext. 2116 โทรสาร 0-2549-3422

part 1. The Cu-rich precipitates were precipitated from the brass-scrap solutions via cementation process by dissolving zinc in place of copper ions. The results show that the optimal volume percentage of H_2O_2 to enhance the Cu dissolution in sulfuric acid is 12% vol and the optimal percentage of HNO_3 is 8% vol. Copper in the brass scraps could dissolve well in the sulfuric solutions containing H_2O_2 or HNO_3 , while poorly dissolve in the sulfuric solution without any catalyst. The optimal time for Cu dissolution at 60 °C is 2 hours. The Cu-rich precipitates from cementation process were analyzed for their structural phases by X-Ray Diffraction (XRD) method. The Cu-rich precipitates extracted from the HNO_3 -contained brass-scrap solution consist of the undesired compounds including Cu_2O and CuAl_2O_4 ; the Cu_2O poorly dissolves in the sulfuric acid (even with catalyst). On the contrary, the Cu-rich precipitates extracted from the H_2O_2 -contained brass-scrap solutions consist of the desired compounds including Zn, ZnO, Cu and CuO; these compounds can be readily dissolved in the sulfuric solution and further extracted by electrochemical method for high-purity Cu or Zn.

Keywords: Brass scrap, Copper, Zinc, cementation, Hydrogen peroxide, nitric acid, sulfuric acid, oxidative leaching

*e-mail address: fengrct@ku.ac.th

1. คำนำ

ปัจจุบันกระบวนการผลิตทองเหลืองใช้วิธีการหลอมทองแดงให้เป็นของเหลวแล้วใส่สังกะสีไปในทองแดงที่หลอมเหลว ทำให้ได้ทองเหลืองที่เป็นของเหลวอยู่ในเตาสำหรับเทเข้าแม่พิมพ์หล่อต่อไป โดยหลังจากการถ่ายเททองเหลืองออกไปจากเตา ภายในเตายังมีเศษชี้เตาตกค้างจากการหลอมทองเหลือง ที่ยังมีองค์ประกอบของทองแดงและสังกะสีอยู่ในปริมาณที่สูง ซึ่งหากนำชี้เตานี้กลับมาหลอมอีกครั้งจะสามารถหลอมทองเหลืองออกมาจากชี้เตาได้บางส่วน (แต่เป็นทองเหลืองเกรดที่ต่ำกว่าทองเหลืองที่หลอมได้ในครั้งแรก) ซึ่งหลังจากการหลอมในครั้งที่สองนี้ภายในเตานี้ยังคงมีเศษชี้เตาตกค้างอีก ซึ่งเป็นชี้เตาเกรดที่ต่ำมากเกินกว่าที่จะนำกลับไปหลอมเป็นทองเหลืองได้อีก เนื่องจากชี้เตาเกรดต่ำนี้มีปริมาณสังกะสีและทองแดงในปริมาณที่ลดลงมาก และมีธาตุอื่นๆในอัตราส่วนที่เพิ่มขึ้น หากนำไปหลอมอีกครั้งจะส่งผลให้ได้ทองเหลืองที่มีสีดำนปนเปื้อนไม่ได้ราคา แต่อย่างไรก็ตามชี้เตาเกรดต่ำนี้ยังมีปริมาณสังกะสีและทองแดงในปริมาณที่สูง ซึ่งหากสามารถสกัดแยกทองแดงและสังกะสีออกมาจากชี้เตาเหล่านี้ได้ จะเป็นการเพิ่มมูลค่าของชี้เตาให้เพิ่มหลายสิบเท่าเช่นกัน (ทิพากร และ ณัฐริวั, 2551; ชัยนันต์ และ อนวัช, 2551)

การสกัดแยกโลหะออกจากสินแร่ของโลหะนั้น สามารถทำได้ 2 วิธีหลัก คือ โลหวิทยาความร้อน (Pyrometallurgy) เป็นกระบวนการใช้ความร้อนเพื่อการสกัด และ โลหวิทยาสารละลาย (Hydrometallurgy) เป็น การสกัดโดยการใช้สารละลายและกระบวนการไฟฟ้าเคมี (Rosenqvist 1974; Moore 1990) ในการเลือกกระบวนการเพื่อแยกสกัดโลหะที่ต้องการนั้นจะส่วนมากจะเลือกกระบวนการที่ขึ้นอยู่กับความยากง่ายในการละลายโลหะที่ต้องการหรือโลหะที่ไม่ต้องการและยังคำนึงถึง ค่าใช้จ่ายและกรรมวิธีเป็นหลักด้วย โดยทั่วไปแล้ว สำหรับการสกัดธาตุในกรณีที่ต้องการความบริสุทธิ์สูงหรือสินแร่มีคุณภาพต่ำ กระบวนการ Hydrometallurgy จะ

เหมาะสมกว่า กระบวนการ Pyrometallurgy เนื่องจากกระบวนการ Hydrometallurgy มีความสามารถในการทำละลายและสกัดแยกแบบเฉพาะเลือก (Selective leaching and extraction) ทำให้ได้ธาตุโลหะที่มีความบริสุทธิ์สูง

โดยทั่วไปกรดที่นิยมในการละลายทองแดงและสังกะสีได้แก่ กรดซัลฟิวริก และ กรดไนตริก แต่เนื่องจากกรดซัลฟิวริกมีราคาถูกกว่ากรดไนตริก เพราะกรดซัลฟิวริกเป็นผลพลอยได้จากการถลุงแร่ซัลไฟด์ และกรดไนตริกเป็นกรดที่มีอันตรายมาก หากสัมผัสจะทำให้เกิดแผลไหม้ขั้นรุนแรง เมื่อทำปฏิกิริยากับโลหะจะเกิดก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ ซึ่งเป็นอันตรายต่อร่างกายมาก ดังนั้นกรดซัลฟิวริกจึงมีความเหมาะสมต่อการนำมาใช้ประโยชน์มากกว่าการใช้กรดไนตริก อย่างไรก็ตามจากการศึกษาละลายซีเตาทองเหลืองในกรดซัลฟิวริก (ทิพากร และ ณัฐธีร์, 2551; ชัยนันต์ และ อนวัช, 2551) พบว่าสังกะสีสามารถละลายได้เป็นจำนวนมาก แต่ทองแดงละลายได้เป็นจำนวนน้อยกว่าสังกะสีเนื่องจากทองแดงเป็นโลหะที่ค่อนข้างเสถียร จึงจำเป็นต้องหาวิธีการอื่นมาช่วยให้ทองแดงสามารถละลายได้มากขึ้นในกรดซัลฟิวริก

ได้มีการศึกษาการละลายทองแดงโดยใส่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในกรดซัลฟิวริก (Ping *et al.*, 2008) เมื่อละลายทองแดงในกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 0.0078 M แล้วใส่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0-12 Vol% พบว่าอัตราการละลายดีที่สุดเมื่อความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 6 Vol% โดยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะทำปฏิกิริยากับทองแดงกลายเป็นคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) และคอปเปอร์ (II) ไฮดรอกไซด์ ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) ซึ่งถ้าความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มากกว่า 6 Vol% แนวโน้มอัตราการละลายจะลดลง

การศึกษาการละลายแผ่น Printed circuit board (PCBS) (Chen *et al.*, 2004) โดยแผ่น PCBS 100 กรัม ซึ่งมีส่วนที่เป็นโลหะอยู่ 25 กรัม โดยในส่วนที่เป็นโลหะนี้ประกอบด้วยทองแดง 86.1% จากนั้นนำผงโลหะไปละลายด้วย H_2SO_4 (98%) โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) และ Aerobics pump number โดย Aerobics pump number คือปริมาณการนำเอาออกซิเจนเข้ามาทำปฏิกิริยา พบว่าอัตราการละลายสูงเกือบ 100% เมื่อใส่ H_2SO_4 (98%) ปริมาณ 18 มิลลิลิตร โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) 12 กรัม และ Aerobics pump number ระดับ 2 ที่อุณหภูมิปกติ (289K) จึงสรุปได้ว่าตัวแปรที่ส่งผลมากต่อความสามารถในการละลายคือ ปริมาณกรดซัลฟิวริก ปริมาณโซเดียมคลอไรด์และ Aerobics pump number

จากงานวิจัยในข้างต้น พบว่าทองแดงสามารถละลายในกรดซัลฟิวริกได้ดีขึ้นหากถูกออกซิไดซ์ให้อยู่ในรูปของ CuO ก่อน เนื่องจาก CuO มีความสามารถในการละลายในกรดซัลฟิวริกได้ดี ซึ่งเป็นลักษณะการทำละลายแบบ Oxidative leaching ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้เทคนิค Oxidative leaching โดยเลือกใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และกรดไนตริก (HNO_3) เป็น Oxidizing agent ใส่ลงในกรดซัลฟิวริกเพื่อให้ไปทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับทองแดง (Cu) กลายเป็น CuO หรือ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ซึ่งสามารถละลายในกรดซัลฟิวริกได้ดี ส่งผลช่วยให้ทองแดงละลายได้มากขึ้นในกรดซัลฟิวริก โดยขอบเขตในการศึกษาของงานวิจัยนี้ จะศึกษาหาสัดส่วนโดยปริมาตรของ Oxidizing agent และระยะเวลาในการทำละลายที่เหมาะสม สำหรับการละลายทองแดงบริสุทธิ์ในกรดซัลฟิวริก และจึงนำตัวแปรการทดลองที่เหมาะสมที่ศึกษาได้มาทำการสกัดละลายทองแดงจากกากซีเตาทองเหลืองต่อไป

2. อุปกรณ์และวิธีการ

2.1 การเตรียมซีเตา มีขั้นตอนหลัก ดังนี้

อบซีเตาเพื่อกำจัดความชื้นที่มีอยู่ในซีเตา ที่ 60°C นาน 12 ชั่วโมง นำซีเตาที่ผ่านการอบไปบดเพื่อให้ได้ซีเตาขนาดเล็ก เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัส ทำให้ความสามารถในการละลายดีขึ้น ต่อจากนั้นทำการร่อนซีเตาโดยใช้

ตะแกรงเพื่อแยกเอาหินที่ไม่ละลายหรือชิ้นใหญ่ๆออก เพราะตะกอนใหญ่เหล่านี้จะทำให้น้ำหนักเพิ่มขึ้นและความสามารถในการละลายไม่เท่ากัน ใช้เครื่อง Scanning electron microscope (SEM) with Energy dispersive X-Ray spectroscopy (EDS) เพื่อตรวจสอบสัดส่วนเคมีของธาตุต่างๆในซีเตา

2.2 การละลายทองแดงบริสุทธิ์

ละลายทองแดงบริสุทธิ์ในสารละลายกรดซัลฟิวริกที่อัตราส่วนโดยปริมาตรของ Oxidizing agent (H_2O_2 หรือ HNO_3) ต่างๆดัง Table 1 ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ใส่แมกเนติกบาร์ (Magnetic Bar) กวนสารเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อครบ 2 ชั่วโมง แยกเอาทองแดงส่วนที่ไม่ละลายออกจากสารละลายนั้น โดยชั่งน้ำหนักทองแดงก่อนและหลังละลายเพื่อหาปริมาณทองแดงที่ละลาย

Table 1 Volume percentage of Oxidizing agent in Sulfuric acid

Vol%	ปริมาณกรดซัลฟิวริก 1M (ml)	ปริมาณ Oxidizing agent (H_2O_2 หรือ HNO_3) (ml)*
0	100	0
4	96	4
6	94	6
8	92	8
10	90	10
12	88	12
14	86	14
16	84	16

*ใช้ conc. Nitric Acid Analytical grade ความเข้มข้น 70% w/w

*ใช้ conc. Hydrogen peroxide Analytical grade ความเข้มข้น 30% w/w

หลังจากทดสอบการทำละลายที่ความเข้มข้นต่างกัน เลือกอัตราส่วนโดยปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ละลายทองแดงบริสุทธิ์ได้ดีที่สุด มาทดสอบเวลาในการละลาย โดยละลายทองแดงบริสุทธิ์ ที่ 60 °C เป็นเวลา 0.5, 1, 1.5, 2.5, 3, 3.5 ชั่วโมง

2.3 การละลายซีเตาทองเหลือง เลือกอัตราส่วนของกรดที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและเวลาที่เหมาะสมมาทดสอบการละลายซีเตาทองเหลือง โดยใช้ซีเตาทองเหลืองปริมาณ 6.008 ± 0.005 กรัม กวนด้วยแมกเนติกบาร์ (Magnetic Bar) ให้ความร้อนที่ 60 °C เมื่อครบเวลาการละลาย กรองแยกเอาซีเตาส่วนที่ไม่ละลายออกจากสารละลาย นำซีเตาที่เหลือที่กรองได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลาหนึ่งคืน นำมาชั่งน้ำหนักและวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM-EDS เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบเคมีของซีเตาที่เหลือ

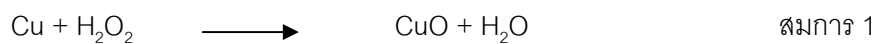
นำสารละลายซีเตาที่ละลายได้ในข้างต้นมาผ่านกระบวนการซีเมนต์ชัน (Cementation) ด้วยสังกะสี ซึ่งเป็นกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน โดย Zn ที่เสถียรน้อยกว่าละลายและผลักให้ Cu ที่เสถียรมากกว่าตกตะกอนออกมา จากนั้นนำสารละลายมากรองแยกเอาตะกอนสีน้ำตาลแดง (Cu-rich) ออกมาล้างน้ำและอบแห้ง และชั่งน้ำหนักตะกอน แล้วนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวิเคราะห์ X-Ray diffraction (XRD) โดยใช้ 2θ step size = 0.02° และ count time = 0.5 วินาที จากช่วงมุม $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$

3. ผลการทดลองและวิจารณ์

3.1 การทดสอบการละลายทองแดงบริสุทธิ์

3.1.1 การทดสอบการละลายทองแดงบริสุทธิ์

Figure 1 แสดงผลการละลายทองแดงบริสุทธิ์ ที่อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาสองชนิด ได้แก่ 30%w/w H_2O_2 และ 70%w/w HNO_3 โดยกรดซัลฟิวริกที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาผสมอยู่ ละลายทองแดงบริสุทธิ์ในปริมาณที่น้อยจนเกือบไม่ละลาย ในขณะที่ในกรณีของการใช้ H_2O_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ H_2O_2 ทองแดงสามารถละลายได้มากขึ้น โดยสีของสารละลายเปลี่ยนจากสีใสเป็นสีฟ้าเข้มมากขึ้น ปริมาณทองแดงที่ละลายเริ่มคงที่เมื่ออัตราส่วน H_2O_2 มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับ 12 Vol% ขึ้นไป โดยการละลายของทองแดงบริสุทธิ์ในกรดซัลฟิวริกโดยมี H_2O_2 สามารถแสดงดังสมการเคมีต่อไปนี้



จากสมการเคมีข้างต้นทำให้ทราบได้ว่าทองแดงบริสุทธิ์จำนวน 1 โมล สามารถละลายได้ในกรดซัลฟิวริก 1 โมล ดังนั้น จาก Figure 1 พบว่าที่ปริมาตรของ 30%w/w ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 12 Vol% ค่าอัตราส่วนระหว่างโมลของทองแดงกับโมลของซัลฟิวริกเข้าใกล้ 1:1 แล้ว ดังนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณ H_2O_2 ขึ้นไป ปริมาณการละลายทองแดงก็ไม่ได้เพิ่มขึ้นอีกเนื่องจากไม่มีโมลของกรดเหลือที่จะละลาย เนื่องจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นเพียงแค่ตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น ดังนั้นอัตราส่วนโดยปริมาตรที่เหมาะสมของ 30%w/w H_2O_2 มีค่าเท่ากับ 12 Vol%

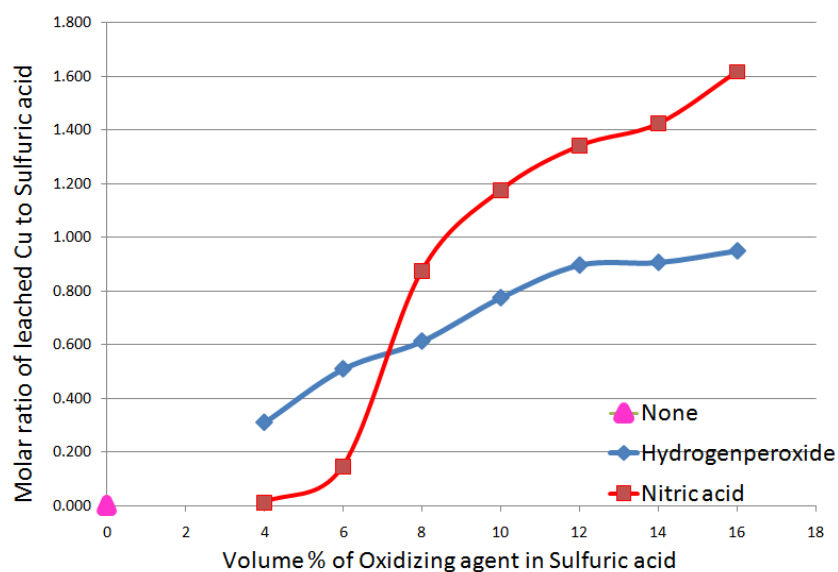


Figure 1 The Cu-leaching degree as a function of the volume percentage of the oxidizing agents (Hydrogen peroxide and Nitric acid) in a H_2SO_4 . The Y-axis quantity shows the molar ratio of dissolved-Cu to H_2SO_4 quantity.

สำหรับกรณีใช้ 70%w/w HNO_3 (ดังแสดงผลใน Figure 1) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ HNO_3 สีของสารละลายเป็นสีฟ้าเข้มมากขึ้น และทองแดงสามารถละลายได้มากขึ้นเรื่อยๆ ไปตามปริมาณ HNO_3 ที่เพิ่มขึ้นโดยสามารถละลายในอัตราส่วนของโมลทองแดงที่ละลายต่อจำนวนโมลกรดซัลฟิวริกที่เกิน 1:1 เนื่องจาก 70%w/w HNO_3 เป็นกรดโดยตัวเองที่สามารถละลายทองแดงได้ดี จึงทำหน้าที่เป็นทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวทำ

ละลาย ดังนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณ HNO_3 จำนวนโมลของกรดโดยรวมย่อมเพิ่มสูงขึ้น ทองแดงบริสุทธิ์จึงละลายได้มากขึ้น ทำให้กราฟของอัตราการละลาย (Figure 1) สูงขึ้นไปกับปริมาณกรดไนตริกที่เพิ่มขึ้นนั่นเอง แต่อย่างไรก็ดี เนื่องจากเราต้องการใช้กรดไนตริกเป็นเพียงตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นอัตราส่วนโดยปริมาตรของ 70%w/w HNO_3 ที่เหมาะสมจึงได้แก่ 8 %vol เนื่องจากสัดส่วนการละลายของทองแดงต่อโมลของกรดซัลฟิวริกมีค่าเข้าใกล้ 1:1

3.1.2 การทดสอบหาเวลาที่เหมาะสมในการละลายทองแดงบริสุทธิ์

อัตราส่วนโดยปริมาตรของ 30%w/w H_2O_2 และ 70%w/w HNO_3 ในกรดซัลฟิวริกที่ใช้ในการทดสอบหาระยะเวลาการละลาย เท่ากับ 12 Vol% และ 8 Vol% ตามลำดับ ผลการทดลองเรื่องเวลาการทำละลายแสดงใน Figure 2 พบว่าเมื่อเวลาในการละลายเพิ่มขึ้น ทองแดงสามารถละลายได้มากขึ้นจนเริ่มคงที่ในช่วงเวลาการละลายมากกว่าหรือเท่ากับ 2 ชม. ซึ่งมีผลการทดลองที่ใกล้เคียงกันสำหรับทั้งกรณีใช้ H_2O_2 และ HNO_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สรุปได้ว่าเวลาที่เหมาะสมในการละลายทองแดงบริสุทธิ์คือ 2 ชม.

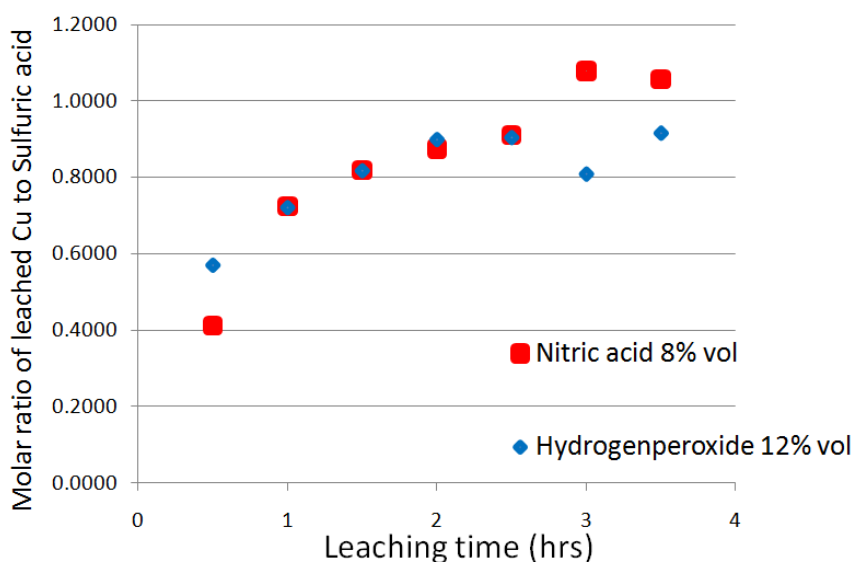


Figure 2 Cu-leaching degree as a function of leaching time for 2 types of leaching solvent: (i) 8 Vol% HNO_3 in H_2SO_4 and (ii) 12 Vol% H_2O_2 in H_2SO_4

3.2 การทดสอบการละลายซีไตาทองเหลือง

3.2.1 การละลายซีไตาทองเหลือง

ผลการละลายซีไตาทองเหลือง 6.008 ± 0.005 กรัม ในกรดซัลฟิวริก 3 ชนิดได้แก่ (1) กรดซัลฟิวริกเมื่อไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาใดๆ, (2) กรดซัลฟิวริกที่มี 30% w/w ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 12 Vol% และ (3) กรดซัลฟิวริกที่มี 70% w/w HNO_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 8 Vol%, ที่ 60°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงใน Table 2 โดยปริมาณซีไตาโดยรวมสามารถละลายได้ในสารละลายกรดทั้ง 3 ชนิดได้ใกล้เคียงกันที่ 90%wt โดยสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาละลายได้สัดส่วนน้อยที่สุด

Table 2 Weight percentage of the leached brass scrap for 3 types of leaching solvents

ความเข้มข้น	สัดส่วนซีเตาที่ละลาย (Wt %)	ปริมาณซีเตาที่ละลาย(กรัม)
12 Vol% H ₂ O ₂ : 88 Vol% 1M H ₂ SO ₄	91.42% ± 0.02	5.493
8 Vol% HNO ₃ : 92 Vol% 1M H ₂ SO ₄	92.85% ± 0.00	5.579
1M H ₂ SO ₄	87.58% ± 0.14	5.259

จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบเคมีของซีเตาที่กรองได้ดังแสดงใน Table 3 พบว่าตะกอนที่กรองจากสารละลาย (2) และ (3) มีเปอร์เซ็นต์ทองแดงเหลืออยู่ต่ำกว่า 0.6%wt และสัดส่วนสังกะสีที่ลดต่ำลงเช่นกัน แสดงถึงการละลายที่ดีของทองแดงในสารละลายดังกล่าว ในขณะที่ตะกอนที่กรองจากสารละลาย (1) (ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา) พบว่าสัดส่วนทองแดงที่เหลือในซีเตายังอยู่ในปริมาณที่สูงขึ้น (เนื่องจากปริมาณสังกะสีที่ลดลงไปจากการละลาย) ซึ่งบ่งชี้ถึงความสามารถในการละลายที่ต่ำของทองแดงในกรดซัลฟิวริกธรรมดา เนื่องจากทองแดงบริสุทธิ์สามารถละลายได้ดีในกรดซัลฟิวริก แต่ทองแดงที่อยู่ในรูปของ CuO สามารถละลายในกรดซัลฟิวริกได้ดี ดังนั้นเมื่อใส่ 30%w/w H₂O₂ จึงสามารถทำให้ทองแดงที่อยู่ในรูปบริสุทธิ์สามารถเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของ CuO จึงทำให้ทองแดงในซีเตาทองเหลืองสามารถละลายได้เพิ่มมากขึ้น การละลายของทองแดงในซีเตาทองเหลืองในกรดซัลฟิวริกที่มี 70% w/w HNO₃ ก็เช่นกัน เมื่อใส่ 70% w/w HNO₃ ผสมสามารถทำปฏิกิริยาเปลี่ยนทองแดงบริสุทธิ์ (Cu) ให้อยู่ในรูปของ Cu(NO₃)₂ ซึ่งส่งผลให้ทองแดงในซีเตาทองเหลืองสามารถละลายได้เพิ่มขึ้นเช่นกัน และการละลายของสังกะสีในในกรดซัลฟิวริกที่มี 30% w/w H₂O₂ และในกรดซัลฟิวริกที่มี 70% w/w HNO₃ ลดน้อยลงอาจเนื่องมาจากทองแดงและธาตุอื่นๆถูกละลายแทนที่

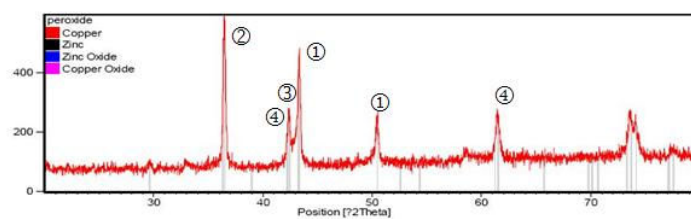
Table 3 Chemical compositions of the brass scrap residues after leaching in 3 types of leaching solvents: (1) H₂SO₄, (2) 12 Vol%-H₂O₂ + 88 Vol%-H₂SO₄ and (3) 8 Vol%-HNO₃ + 92 Vol%-H₂SO₄

ธาตุ	สัดส่วนเคมีของซีเตาก่อนการละลาย (%)	สัดส่วนเคมีของตะกอนซีเตาที่กรองได้หลังการละลาย (%)		
		1M H ₂ SO ₄	12%vol H ₂ O ₂ : 88%vol 1M H ₂ SO ₄	8%vol HNO ₃ : 92%vol 1M H ₂ SO ₄
ออกซิเจน (O)	28.07 %	26.39 %	35.00 %	33.60 %
อลูมิเนียม (Al)	2.16 %	16.85 %	27.28 %	27.11 %
ซิลิกอน (Si)	3.95 %	5.41 %	2.68 %	1.80 %
ทองแดง (Cu)	4.55 %	23.63 %	0.00 %	0.54 %
สังกะสี (Zn)	56.64 %	15.48 %	27.69 %	25.12 %
ตะกั่ว (Pb)	0.46 %	11.71 %	6.10 %	9.54 %
โพแทสเซียม (K)	0.27 %	0.00 %	0.00 %	0.00 %
แคลเซียม (Ca)	2.63 %	0.00 %	0.00 %	0.42 %
เหล็ก (Fe)	1.28 %	0.54 %	1.27 %	1.88 %

3.2.2 การซีเมนต์ชั้นสารละลายซีเตาทองเหลือง

จากผลการซีเมนต์ชั้นโดยการละลายสังกะสีในสารละลายซีเตาเพื่อตกตะกอนน้ำตาลแดงที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบหลัก พบว่าตะกอนที่ได้จากสารละลายซีเตาในกรดซัลฟิวริกที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา มีปริมาณน้อยสุด เนื่องจากในขั้นตอนของการละลายซีเตาทองเหลือง ทองแดงสามารถละลายได้น้อยที่สุดในสารละลายชนิดนี้เมื่อเทียบกับตะกอนที่ได้จากสารละลายซีเตาในกรดซัลฟิวริกที่มี H_2O_2 หรือ HNO_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

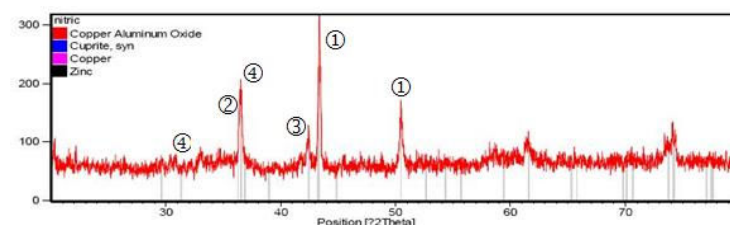
เมื่อนำตะกอนที่ได้จากการซีเมนต์ชั้นของสารละลายที่มี H_2O_2 และ HNO_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไปทำการวิเคราะห์ XRD เพื่อเปรียบเทียบโครงสร้างผลึกของสารประกอบในตะกอน ดังแสดงใน Figure 3 และ 4 พบว่าตะกอนซีเมนต์ชั้นที่ได้จากสารละลายซีเตาที่ผสม H_2O_2 มีองค์ประกอบของ Cu, CuO, Zn และ ZnO ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่ต้องการ เนื่องจากอยู่ในรูปของออกไซด์ที่สามารถละลายได้ดีในกรดซัลฟิวริก (ชัยนันต์ และ อนวัช, 2551) เหมาะต่อการนำไปละลายในกรดซัลฟิวริกอีกครั้งเพื่อนำไปแยกด้วยกระบวนการทางไฟฟ้าเคมีเพื่อความบริสุทธิ์ต่อไป ในส่วนตะกอนซีเมนต์ชั้นที่ได้จากสารละลายซีเตาที่ผสม HNO_3 มีองค์ประกอบของ Cu, CuO, Cu_2O , Zn และ CuAl_2O_4 ผสมอยู่ ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่ไม่เหมาะต่อการนำไปละลายในกรดซัลฟิวริกและสกัดแยกทองแดงด้วยไฟฟ้าเคมีอีกครั้ง เนื่องจากมีส่วนประกอบอะลูมิเนียมเจือปนอยู่ และสารประกอบ Cu_2O (Cuprite) ละลายได้ไม่ดีในกรดแม้จะมีตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยก็ตาม



① = Copper, ② = Copper Oxide, ③ = Zinc, ④ = Zinc Oxide



Figure 3 XRD crystal structure analyses on the brass-scrap precipitates. The precipitates were obtained from the cementation of the brass scrap-dissolved solution with H_2O_2 as an oxidizing agent. The XRD setup is as following: 2θ step size = 0.02° และ count time = 0.5 วินาที จากช่วงมุม $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$. JCPDS's structure ID: Copper 01-085-1326, Copper Oxide 03-065-3288, Zinc 03-065-3358, Zinc Oxide 01-077-0191.



① = Copper, ② = Cuprite, syn, ③ = Zinc, ④ = Copper Aluminum Oxide



Figure 4 XRD crystal structure analyses on the brass-scrap precipitates. The precipitates were obtained from the cementation of the brass scrap-dissolved solution with HNO_3 as an oxidizing agent. The XRD setup is as following: 2θ step size = 0.02° และ count time = 0.5 วินาที จากช่วงมุม $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$. JCPDS's structure ID: Copper 01-085-1326, Cuprite 01-077-0199, Copper Aluminum Oxide 00-033-0448, Zinc 03-065-3358.

3.2.3 การละลายตะกอนซีเมนต์ชั้น

ผลการนำตะกอนที่ได้จากการซีเมนต์ชั้นของสารละลายทั้ง 3 ไปละลายต่อ (ที่ปริมาณตะกอนเริ่มต้นที่เท่ากัน) ไปทำการละลายอีกครั้งในสารละลาย 3 ชนิดตามเดิม พบว่าตะกอนสามารถละลายได้ดีที่สุดเมื่อละลายในกรดซัลฟิวริกที่มี 30% w/w H_2O_2 (ละลายได้ 92 Wt%) รองลงมาคือในกรดซัลฟิวริกที่มี 70% w/w HNO_3 (ละลายได้ 87 Wt%) และละลายได้น้อยที่สุดในกรดซัลฟิวริก 1M (ละลายได้ 37 Wt%) การที่ตะกอนจากการซีเมนต์ชั้นสามารถละลายได้ในปริมาณมากในกรดซัลฟิวริกที่มี H_2O_2 เนื่องจากตะกอนมีองค์ประกอบของ CuO , Zn , ZnO ซึ่งสามารถละลายได้ดีในกรดซัลฟิวริก และยังมีการเพิ่ม 30% w/w ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ช่วยให้ตะกอนละลายได้มากขึ้น ส่วนการที่ตะกอนจากการซีเมนต์ชั้นสามารถละลายได้ในปริมาณน้อยลงในกรดซัลฟิวริกที่มี 70% w/w HNO_3 อาจเนื่องจากตะกอนมีองค์ประกอบของ Cu_2O และ $CuAl_2O_4$ ซึ่งสารเหล่านี้อยู่ในรูปของสารประกอบความสามารถละลายได้ต่ำ สำหรับการที่ตะกอนจากการซีเมนต์ชั้นสามารถละลายได้ในปริมาณที่น้อยมากในกรดซัลฟิวริกธรรมดา เนื่องจากทองแดงบริสุทธิ์ (Cu) ไม่สามารถละลายได้ดีในกรดซัลฟิวริกหากไม่มีตัวช่วยเร่งปฏิกิริยา จึงมีเพียงแต่ CuO ที่ละลายได้ในกรดซัลฟิวริก และเหลือตะกอนจากการซีเมนต์ชั้นอยู่ปริมาณมาก

จากการกรองตะกอนซีเมนต์ชั้นที่ไม่ละลายในกรดซัลฟิวริกที่มี H_2O_2 และ ในกรดซัลฟิวริกที่มี HNO_3 พบว่าได้ตะกอนสีขาวละเอียดทั้ง 2 กรณี และเมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD (Figure 5 และ 6) พบว่ามีลักษณะโครงสร้างแบบไม่เป็นผลึก (Amorphous) ไม่พบว่าเป็นสารใด จึงสันนิษฐานว่าน่าจะเป็นผงของซิลิกาหรือที่เจือปนอยู่ในโครงสร้างของซีเมนต์ของเหล็องเริ่มต้น

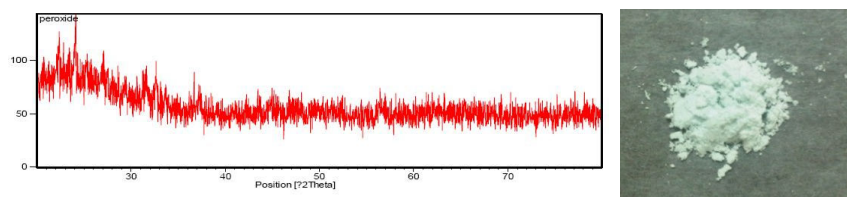


Figure 5 XRD crystal structure analyses on the unknown white powders obtained after cementation the brass-scrap solution with H_2O_2 as an oxidizing agent. The XRD setup is as following: 2θ step size = 0.02° และ count time = 0.5 วินาที จากช่วงมุม $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$

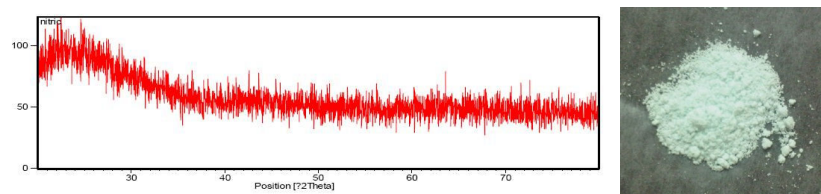


Figure 6 XRD crystal structure analyses on the unknown white powders obtained after cementation the brass-scrap solution with HNO_3 as an oxidizing agent. The XRD setup is as following: 2θ step size = 0.02° และ count time = 0.5 วินาที จากช่วงมุม $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$.

4. สรุป

ในการละลายทองแดงบริสุทธิ์ที่ $60^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชม. พบว่าทองแดงสามารถละลายได้น้อยมากในกรดซัลฟิวริกที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาใดๆ ในขณะที่ทองแดงบริสุทธิ์สามารถละลายได้ดีใกล้เคียงกันในกรดซัลฟิวริกเมื่อใส่ 30% w/w H_2O_2 ที่สัดส่วน 12% vol และเมื่อใส่ 70% w/w HNO_3 ที่สัดส่วน 8% vol

ซีเตาทองเหลืองสามารถละลายได้ดีใกล้เคียงกันในสารละลายกรดซัลฟิวริก 3 ชนิด (สารละลายกรดซัลฟิวริกธรรมดา, สารละลายกรดซัลฟิวริกเมื่อใส่ 30% w/w H_2O_2 ที่สัดส่วน 12%vol, และสารละลายกรดซัลฟิวริกเมื่อใส่ 70% w/w HNO_3 ที่สัดส่วน 8%vol) เนื่องจากธาตุส่วนใหญ่ในซีเตาทองเหลืองได้แก่ Zn, ZnO และ CuO

สัดส่วนของทองแดงในซีเตาทองเหลืองสามารถละลายได้ดีในกรดซัลฟิวริกเมื่อใส่ 30% w/w H_2O_2 และเมื่อใส่ 70% w/w HNO_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่ทองแดงในซีเตาทองเหลืองละลายได้น้อยมากในกรดซัลฟิวริกที่ไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาใดๆ

ตะกอนที่ได้จากการซีเมนต์ขึ้นจากสารละลายซีเตาทองเหลืองในกรดซัลฟิวริกที่มี 70% w/w HNO_3 เกิดเป็นสารประกอบทองแดงในรูปที่แปลกไป เช่น Cu_2O และ $CuAl_2O_3$ ซึ่งมีผลต่อการนำไปละลายในกรดและสกัดแยกต่อด้วยกระบวนการทางไฟฟ้าเคมีต่อไป ในขณะที่ตะกอนซีเมนต์ขึ้นจากสารละลายซีเตาทองเหลืองที่ใช้ 30%w/w H_2O_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อยู่ในรูปที่ต้องการได้แก่ Cu, CuO, Zn และ ZnO เหมาะต่อการนำไปละลายและสกัดแยกให้บริสุทธิ์

การใช้กรดไนตริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นพบว่า ในขั้นตอนของการละลายเกิดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ขึ้น ซึ่งเป็นอันตรายต่อสุขภาพ และตะกอนซีเมนต์ขึ้นที่ได้เป็นสารประกอบในรูปแบบที่แปลกและมีการเจือปนของอลูมิเนียม จึงไม่เหมาะที่จะนำตะกอนไปใช้ใหม่ ดังนั้นจึงควรเลือกใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

5. กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากกองทุนส่งเสริมและพัฒนาการวิจัย คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ผู้เขียนขอขอบพระคุณ อ.ดร.อภิชาติ โรจนโรวรรณ,อ.ธนวรรธก์ มีศักดิ์ และ อ.ดร.อรรถัย จงประทีป ที่ให้คำปรึกษาตรวจสอบในการทำโครงการวิจัยในครั้งนี้

6. เอกสารอ้างอิง

- ชัยนันต์ สุขสำราญชัย และ อนวัช วงษ์ประดู่. 2551. การสกัดทองแดงจากทองเหลือง. ปรินูญานิพนธ์. ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุ, คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2551.
- ทิพากร จำปาทอง และ ณัฐธีร์ ชัยบวรวิวัฒน์. 2551. การสกัดทองแดงจากซีเตาผลิตทองเหลือง. ปรินูญานิพนธ์. ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุ, คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2551.
- Chen, J.-C *et al.* 2004. Effects of oxidizing agent and hydrodynamic condition on copper dissolution in chemical mechanical polishing electrolytes., National Cheng Kung University.
- Moore, J.J. 1990. Chemical Metallurgy. London, UK: Butterworths.
- Ping, Z. *et al.* 2008. Enhancement of leaching copper by electro-oxidation from metal powders of waste printed circuit board. Chemical Engineering, Shanghai University.
- Rosenqvist, T. 1974. Principles of Extractive Metallurgy. New York, NY: McGraw-Hill.