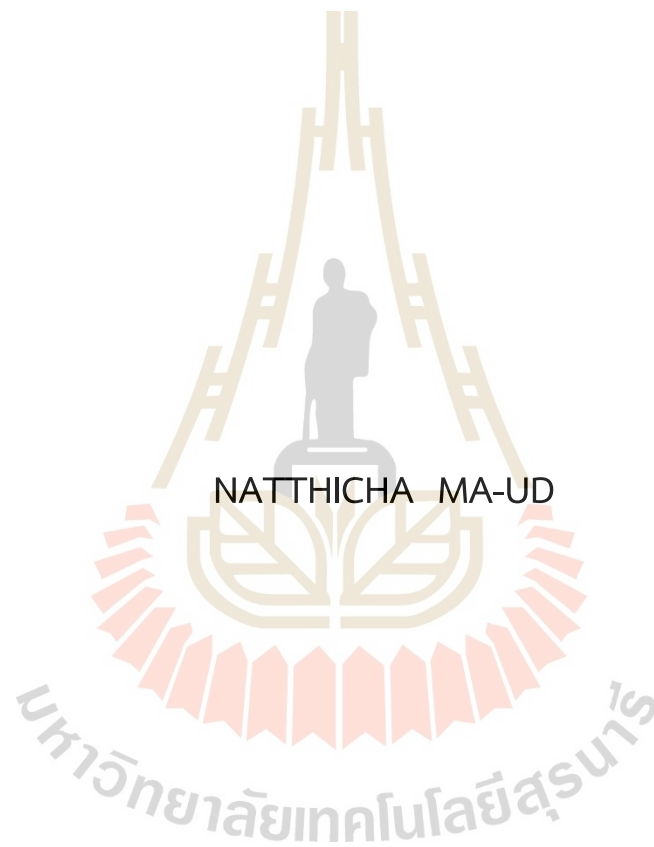


การรีไซเคิลกากตะกอนกล้วยานิกที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบ  
โดยการผลิตเป็นโลหะทองแดง



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี  
ปีการศึกษา 2564

RECYCLING OF GALVANIC SLUDGE CONTAINING COPPER TO  
PRODUCE COPPER METAL



A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements for the  
Degree of Master of Engineering in Material Engineering  
Suranaree University of Technology  
Academic Year 2021

การริเริ่มโครงการตะกอนกัลวานิกที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบโดยการผลิตเป็น  
โลหะทองแดง

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้หน่วยวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา  
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



(ผศ. ดร.อุษณีย์ กิตกัธร์)

ประธานกรรมการ



(ผศ. ดร.สงบ คำค้อ)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)



(ผศ. ดร.ฐาปนีย์ พิชรวิชญ์)

กรรมการ



(ดร.ธีรวัช ตันนุกิจ)

กรรมการ



(รศ. ดร.ฉัตรชัย โชติชูชูยางกูร)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและประกันคุณภาพ



(รศ. ดร.พรศิริ จงกล)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

ณัฐธิชา มาออด : การรีไซเคิลกากตะกอนกัลวานิกที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบโดยการผลิตเป็นโลหะทองแดง (RECYCLING OF GALVANIC SLUDGE CONTAINING COPPER TO PRODUCE COPPER METAL) อาจารย์ที่ปรึกษา: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สงบ คำค้อ, 149 หน้า

คำสำคัญ : การรีไซเคิลโลหะ/ตะกอนกัลวานิก/โลหวิทยาสารละลาย/อิเล็กโทรวินนิ่งของทองแดง

งานวิจัยนี้ศึกษาการรีไซเคิลกากตะกอนกัลวานิกชนิดที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบโดยผลิตเป็นโลหะทองแดงด้วยกระบวนการโลหวิทยาสารละลายและกระบวนการอิเล็กโทรวินนิง การดำเนินงานประกอบด้วยการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรในการชะละลายกากตะกอนที่ไม่ผ่านการเผาและผ่านการเผาคู่การละลายของทองแดงในสารละลาย ซึ่งได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกซึ่งเป็นสารละลาย และอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวซึ่งเป็นอัตราส่วนของน้ำหนักของตะกอนกัลวานิกต่อปริมาตรของสารละลายกรดซัลฟิวริก จากนั้นนำสารละลายมาปรับสภาพให้เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์สำหรับกระบวนการอิเล็กโทรวินนิง ในขั้นตอนอิเล็กโทรวินนิงได้ศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่มีผลต่อปริมาณและความบริสุทธิ์ของทองแดงที่เกาะที่ขั้วแคโทด ซึ่งได้แก่ ค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ค่าแรงดันไฟฟ้าของเซลล์อิเล็กโทรวินนิง และชนิดของวัสดุของขั้วแอโนด จากการทดลองพบว่ากากตะกอนที่ไม่ผ่านการเผาถูกชะละลายได้ดีกว่ากากตะกอนที่ผ่านการเผาอย่างมีนัยสำคัญ สำหรับการชะละลายกากตะกอนที่ไม่ผ่านการเผาด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2 M อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 150 g/l เวลาของการชะละลาย 1 ชั่วโมง ส่งผลทำให้มีทองแดงในสารละลายสูงสุดและมีสารมลทินต่ำ ซึ่งสารละลายนี้ได้ถูกนำมาปรับให้มีค่า pH 2 และนำมาทำเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ในขั้นตอนอิเล็กโทรวินนิง จากการทดลองพบว่าการใช้แอโนดทำมาจากโลหะไทเทเนียมเคลือบอริเดียมออกไซด์มีการเกาะตัวของทองแดงที่แคโทดได้ดีกว่าการใช้แอโนดทำมาจากโลหะไทเทเนียมเคลือบแพลตินัมอย่างมีนัยสำคัญ โดยการสกัดทองแดงจากสารละลายด้วยไฟฟ้าโดยใช้ค่าแรงดันไฟฟ้าของเซลล์ 2.5 V อุณหภูมิห้อง ระยะเวลา 12 ชั่วโมง ส่งผลทำให้การเกาะตัวของทองแดงที่แคโทดมีค่าสูงซึ่งทองแดงที่ได้มีความบริสุทธิ์ 99% และการกู้คืนโลหะทองแดงจากตะกอนกัลวานิกโดยผลิตเป็นทองแดงบริสุทธิ์มีค่า 93.5%

สาขาวิชา วิศวกรรมโลหการ

ปีการศึกษา 2564

ลายมือชื่อนักศึกษา ณัฐธิชา มาออด

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา สงบ คำค้อ

NATTICHA MA-UD : RECYCLING OF GALVANIC SLUDGE CONTAINING COPPER TO PRODUCE COPPER METAL. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. SAKHOB KHUMKOA, Ph. D., 149 PP.

Keyword: Recycling of Metal/Galvanic Sludge/Hydrometallurgy/Electrowinning of Copper

This research investigated recycling of galvanic sludge to produce copper metal via hydrometallurgy and electrowinning process. The procedure has initiated on investigating effects of parameters in the leaching of non-calcined galvanic sludge and calcined galvanic sludge on dissolution of copper into leachate. Leaching parameters included concentration of sulfuric acid solution as leachant and solid/liquid ratio (ratio of weight of galvanic sludge to volume of sulfuric acid solution). The leachate was subsequently treated for use as an electrolyte. For electrowinning process, effects of electrowinning parameters on amount and purity of deposited copper at cathode were investigated, which are pH of electrolyte, cell voltage and anode materials. The results showed that the non-calcined galvanic sludge was leached significantly better than the calcined one. Leaching of non-calcined galvanic sludge using 2 M sulfuric acid, 150 g/l solid/liquid ratio, and 1 hour leaching time resulted in the highest dissolution of copper into leachate with minimal impurities. The leachate was adjusted to pH 2 and further used as electrolyte. For electrowinning process, the results showed that utilizing titanium coated with iridium oxide as an anode provided copper deposited at the cathode significantly better than that obtained by using titanium coated with platinum. Electrowinning of copper from leached solution using cell voltage of 2.5 V, electrolysis time for 12 hours, resulted in highly deposited copper at the cathode with a purity of 99% and the recovery of copper from galvanic sludge of 93.5% can be achieved.

School of Metallurgical Engineering

Academic Year 2021

Student's Signature

นัททิชา มาอุด

Advisor's Signature

Dr. Sak

## กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณบุคคลและกลุ่มบุคคลต่อไปนี้เป็นอย่างสูงที่ได้กรุณาให้คำปรึกษาแนะนำและช่วยเหลืออย่างดียิ่งทั้งในด้านวิชาการและด้านการดำเนินงานวิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สงบ คำค้อ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ สำหรับการจัดหาทุนการศึกษาและทุนในการทำวิจัย ทั้งยังเมตตาให้การอบรม สั่งสอน ชี้แนะ ช่วยเหลือในการทำการศึกษาวิจัยตลอดจนให้คำแนะนำในการเขียนและตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์จนเสร็จสมบูรณ์

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อุษณีย์ กิตติภัทร ประธานกรรมการ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ฐาปณีย์ พัทธวิษณุ และ ดร.ธีรวิธ ตันนุกิจ กรรมการ ที่กรุณาให้การแนะนำ คำปรึกษา ชี้แนะแนวทางการเขียน และช่วยตรวจทานเนื้อหาวิทยานิพนธ์จนเสร็จสมบูรณ์

ขอขอบคุณ สถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้ทุนสนับสนุนในการทำวิจัย รวมถึงบุคลากรประจำศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ที่ได้ให้ความช่วยเหลือในการใช้อุปกรณ์และเครื่องมือต่าง ๆ ในการทำวิจัยนี้

ขอขอบคุณ กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ (กพร.) ที่มีส่วนในการสนับสนุนเงินทุนสำหรับดำเนินงานวิจัยนี้จนสำเร็จลุล่วง

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ที่ให้การอุปการะอบรมเลี้ยงดูตลอดจนส่งเสริมการศึกษาและให้กำลังใจเป็นอย่างดีเสมอมา อีกทั้งขอขอบคุณอาจารย์ทงศักดิ์ ยี่งนคร นางเอมอร ก่อเกียรติสกุล นางสาวเลิศลักษณ์ ศรีคลัง และนายปรีชา คำสีทา ที่ให้การสนับสนุนและเป็นกำลังใจให้จนกระทั่งวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จ

ณัฐธิชา มาอุดม

# สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูป.....	ญ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ.....	ฒ
<b>บทที่</b>	
<b>1 บทนำ.....</b>	<b>1</b>
1.1. ความสำคัญและที่มาของปัญหา.....	1
1.2. วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	7
1.3. ขอบเขตของงานวิจัย.....	7
1.3.1 กระบวนการชะละลาย.....	7
1.3.2 กระบวนการอิเล็กโตรวินนิ่ง.....	7
1.4. ประโยชน์ที่ได้รับ.....	7
<b>2 ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....</b>	<b>8</b>
2.1 แหล่งที่มาของโลหะทองแดง.....	8
2.1.1 แหล่งแร่ทองแดง.....	8
2.1.2 แหล่งของทองแดงทุติยภูมิ.....	9
2.2 การผลิตโลหะทองแดง.....	11
2.2.1 การผลิตทองแดงจากแหล่งแร่.....	11
2.2.2 การผลิตทองแดงจากเศษโลหะทองแดง.....	16
2.3 การจำแนกประเภททองแดง.....	17

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.3.1	โลหะทองแดงและโลหะทองแดงผสมโดยการขึ้นรูป (wrought copper alloys).....	17
2.3.2	โลหะทองแดงและโลหะทองแดงผสมโดยการหล่อ (cast copper alloys).....	18
2.4	การใช้งานโลหะทองแดง.....	19
2.4.1	อุตสาหกรรมไฟฟ้า.....	19
2.4.2	อุตสาหกรรมก่อสร้าง.....	19
2.4.3	เครื่องจักรอุตสาหกรรม.....	19
2.4.4	อุตสาหกรรมขนส่ง.....	19
2.4.5	การใช้ประโยชน์ด้านอื่น ๆ.....	20
2.5	สถานภาพอุตสาหกรรมทองแดงของโลก.....	20
2.5.1	ปริมาณสำรองแร่ทองแดงของโลก.....	20
2.5.2	การผลิตทองแดงบริสุทธิ์ของโลก.....	22
2.5.3	การค้าโลหะทองแดงของโลก.....	23
2.5.4	ความต้องการใช้งานทองแดงของโลก.....	25
2.5.5	การเคลื่อนไหวของราคาโลหะทองแดงในตลาดโลก.....	27
2.6	สถานภาพอุตสาหกรรมทองแดงในประเทศไทย.....	28
2.7	การรีไซเคิลทองแดงบริสุทธิ์จากกากตะกอนกัลวานิกที่มีทองแดง เป็นองค์ประกอบ.....	32
2.7.1	แหล่งที่มาและปริมาณกากตะกอนกัลวานิกที่มีทองแดงเป็น องค์ประกอบ.....	32
2.7.2	การจัดการกากตะกอนกัลวานิกที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบ.....	34
2.7.3	กฎระเบียบที่เกี่ยวกับการจัดการกากตะกอนที่มีทองแดงเป็น องค์ประกอบ.....	34
2.7.4	การศึกษาปรีทัศน์วรรณกรรมการรีไซเคิลกากตะกอนที่มี ทองแดงเป็นองค์ประกอบ.....	34



## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.7.5	43
2.7.6	52
<b>3</b>	<b>64</b>
3.1	64
3.2	66
3.3	68
3.4	71
3.5	74
3.5.1	74
3.5.2	75
<b>4</b>	<b>78</b>
4.1	78
4.1.1	78
4.1.2	81
4.1.3	85
4.2	89
4.2.1	90
4.2.2	92
<b>5</b>	<b>94</b>
รายการอ้างอิง	95

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
ภาคผนวก ก ตัวอย่างลักษณะการชะละลายจากตะกอนกัลวานิกและผลการทดลอง.....	101
ภาคผนวก ข ตัวอย่างลักษณะของเซลล์อิเล็กโตรวินนิ่งและผลการทดลอง.....	113
ภาคผนวก ค บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่.....	124
ประวัติผู้เขียน.....	154



## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	การจำแนกประเภทย่อยและการกำหนดรหัสของโลหะทองแดงและโลหะทองแดงผสมโดยการขึ้นรูป.....17
2.2	การจำแนกประเภทย่อยและการกำหนดรหัสของโลหะทองแดงและโลหะผสมทองแดงโดยการหล่อ.....18
2.3	ตัวอย่างองค์ประกอบทางเคมีของตะกอนกัลวานิกที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบ.....33
2.4	อุณหภูมิการสลายตัวในสภาวะปกติของสารประกอบประเภทซัลเฟต.....41
2.5	องค์ประกอบทางเคมีของกากตะกอนกัลวานิกและกากตะกอนถ่านหิน.....42
2.6	สภาวะการชะละลายทองแดงด้วยกรดซัลฟิวริก.....44
2.7	สภาวะการชะละลายด้วยสารละลายกลุ่มแอมโมเนีย.....44
2.8	สภาวะการทดลองชะละลายด้วยกรดชนิดต่าง ๆ.....46
2.9	สภาวะการทดลองและตัวแปรต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อชะละลายทองแดงด้วยกรด.....48
2.10	ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งเซลล์รีดักชันที่ 25°C.....55
2.11	สภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งของโลหะบางชนิด.....60
2.12	สภาวะการทดลองที่ส่งผลต่อการสกัดทองแดงจากแหล่งทรัพยากรต่าง ๆ ด้วยกรรมวิธีทางโลหการ.....61
2.13	สภาวะการทดลองของกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งโดย L. Cifuentes et al.....62
3.1	สภาวะการทดลองชะละลาย.....70
3.2	สภาวะการทดลองการอิเล็กโทรวินนิ่งของทองแดง.....74
4.1	ผลวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีของกากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผาและผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยเทคนิค WD-XRF.....78
4.2	ผลวิเคราะห์ชนิดและปริมาณของสารประกอบของกากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผาด้วยเทคนิค XRD-D2 และโปรแกรม Topas.....80

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4.3 ผลวิเคราะห์ชนิดและปริมาณของสารประกอบของกากตะกอนกัลวานิกที่ผ่านการเผาด้วยเทคนิค XRD-D2 และโปรแกรม Topas.....	80
4.4 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค ICP-OES ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เริ่มต้นและหลังปรับให้มีค่า pH 2.....	90



## สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1.1	สัดส่วนปริมาณการใช้โลหะทองแดงเป็นส่วนประกอบในรถยนต์แต่ละประเภท.....	2
1.2	สัดส่วนปริมาณของเสียอันตรายที่เกิดขึ้นจากแหล่งกำเนิดของเสียต่าง ๆ ระหว่าง พ.ศ. 2559-2561.....	3
1.3	สัดส่วนของเสียที่เกิดขึ้นจากแหล่งกำเนิดของเสียต่าง ๆ ซึ่งเป็นค่าเฉลี่ยใน ระหว่าง พ.ศ. 2559-2561.....	3
2.1	แหล่งแร่ทองแดงที่สำคัญในภูมิภาคต่าง ๆ ของโลก.....	9
2.2	ขั้นตอนการผลิตโลหะทองแดงจากแร่ทองแดง.....	12
2.3	ขั้นตอนการสกัดทองแดงที่อยู่ในรูปของออกไซด์ คาร์บอนเนต ซัลเฟต หรือซิลิเกต ด้วยกระบวนการชะละลาย การสกัดด้วยตัวทำละลาย และอิเล็กโตรวินนิ่ง.....	15
2.4	แหล่งแร่ทองแดงสำรองทั่วโลก (ก) สามารถระบุได้ และ (ข) ยังไม่ถูกค้นพบ.....	21
2.5	ประเทศผู้ผลิตแร่ทองแดง 20 อันดับแรกของโลกในปี ค.ศ. 2019.....	22
2.6	ปริมาณการผลิตทองแดงบริสุทธิ์ของทั้งโลกระหว่างปี ค.ศ. 1960-2019.....	23
2.7	การนำเข้าและส่งออกผลิตภัณฑ์โลหะทองแดงในรูปแบบต่าง ๆ ของโลกใน ปี ค.ศ. 2019.....	24
2.8	ปริมาณการใช้ทองแดงบริสุทธิ์จากทั่วโลกระหว่างปี ค.ศ. 1900-2020.....	25
2.9	สัดส่วนการใช้งานผลิตภัณฑ์โลหะทองแดงในลักษณะต่าง ๆ ทั่วโลกในปี ค.ศ. 2020 (ก) การใช้งานทองแดงกิ่งสำเร็จรูป (ข) การใช้งานทองแดงชั้นปลายน้ำ.....	26
2.10	ราคาทองแดงในตลาดโลกระหว่างปี ค.ศ. 2017-2022 ในหน่วยดอลลาร์ต่อตัน.....	27
2.11	ปริมาณและมูลค่าการนำเข้าทองแดงในประเทศไทยระหว่างปี พ.ศ. 2558-2564 (ไตรมาส 1/64).....	30
2.12	ปริมาณและมูลค่าการส่งออกทองแดงในประเทศไทยระหว่างปี พ.ศ. 2558-2564 (ไตรมาส 1/64).....	31
2.13	ตัวอย่างลักษณะของตะกอนกัลวานิกที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบ.....	32
2.14	ขั้นตอนการสกัดทองแดงและนิกเกิลจากกากตะกอนกัลวานิก.....	35

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.15	ขั้นตอนการสกัดทองแดงจากกากตะกอนที่เกิดจากอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์.....36
2.16	ภาพสเก็ทของเซลล์ในกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งของ Porocell reactor.....36
2.17	ขั้นตอนการสกัดทองแดงจากกากตะกอนที่เกิดจากการบำบัดน้ำเสียใน กระบวนการชุบเคลือบผิวโลหะ.....37
2.18	ภาพสเก็ทของเซลล์ในกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า.....38
2.19	ปริมาณทองแดงในขั้นตอนต่าง ๆ ของการทดลองกู้คืนทองแดงจากกาก ตะกอนของเสียที่เกิดจากการผลิตแผงวงจรพิมพ์ด้วยการชะละลายร่วมกับ กระบวนการทางเคมีไฟฟ้า.....39
2.20	ขั้นตอนการสกัดทองแดงจากกากตะกอนทองแดงที่ผ่านการเผามาแล้ว.....40
2.21	การชะละลายโลหะที่อยู่ในกากตะกอนของเสียด้วยสารชะละลายชนิดต่าง ๆ (ก) แอมโมเนีย (ข) แอมโมเนียมคาร์บอเนต และ (ค) กรดซัลฟิวริก.....45
2.22	การชะละลายโลหะทองแดงจากกากตะกอนของเสียด้วยกรดชนิดต่าง ๆ ที่มีความเข้มข้นต่างกัน.....47
2.23	ความสามารถในการชะละลายทองแดงด้วยกรดซัลฟิวริก กรดไนตริก และ กรดแอสซิติค ในระยะเวลาที่แตกต่างกัน.....47
2.24	ผลการทำนายความสามารถในการชะละลายทองแดงจากตะกอนของเสียที่ เกิดจากการผลิตแผงวงจรพิมพ์ด้วยกรดซัลฟิวริก กรดไนตริก และกรด ไฮโดรคลอริก.....48
2.25	การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโลหะที่เกิดจากการชะละลายตะกอนบำบัด น้ำเสียด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 100 g/l ในระยะเวลาที่แตกต่างกัน.....49
2.26	ปริมาณของทองแดงในสารละลายที่ชะละลายตะกอนกัลวานิกด้วยกรด ซัลฟิวริกที่มีความเข้มข้นต่างกันในเวลา 30 นาที.....50
2.27	ปริมาณของทองแดงในสารละลายที่ชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 หรือ 1 M ในระยะเวลาต่างกัน.....51
2.28	สัดส่วนการกู้คืนทองแดงจากตะกอนของเสียโดยการชะละลายด้วยกรด ซัลฟิวริกความเข้มข้นต่าง ๆ.....52

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
2.29	ภาพสเก็ทของเซลล์อิเล็กโทรไลต์ของกระบวนการอิเล็กโทรวินนิง.....	53
2.30	แบบจำลองแรงดันไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าที่จำเป็นสำหรับกระบวนการ อิเล็กโทรวินนิงของทองแดง.....	57
2.31	ภาพสเก็ทเซลล์อิเล็กโทรวินนิงโดย L. Cifuentes et al.....	63
3.1	ขั้นตอนการศึกษาวิจัย.....	65
3.2	ตู้อบลมร้อน.....	66
3.3	อุปกรณ์บดและร่อนคัดขนาด.....	67
3.4	ลักษณะตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผาและผ่านการเผา พร้อมนำมาบด และร่อนคัดขนาด.....	67
3.5	เตาเผาอุณหภูมิสูง.....	67
3.6	กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 98%.....	68
3.7	เครื่องชั่งน้ำหนักทศนิยม 2 ตำแหน่ง.....	69
3.8	เครื่องกวนสารละลายพร้อมให้ความร้อน.....	69
3.9	ชุดกรองและเครื่องกรองสารละลาย.....	69
3.10	เครื่องวัดความเป็นกรด-ด่าง.....	70
3.11	ชุดอุปกรณ์สำหรับเซลล์อิเล็กโทรวินนิงของทองแดง.....	72
3.12	การจัดเซลล์อิเล็กโทรวินนิงของทองแดง.....	73
3.13	แคลมป์มีเตอร์.....	73
3.14	เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรเมทรีแบบกระจายความยาวคลื่น.....	75
3.15	เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์.....	75
3.16	เครื่องย่อยตัวอย่างด้วยระบบไมโครเวฟ.....	76
3.17	เครื่องวิเคราะห์ชนิดและปริมาณธาตุโดยหลักการคายแสงของธาตุด้วยการ กระตุ้นจากพลาสมา.....	77
4.1	ผลวิเคราะห์กากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผา (DGS) ด้วยเทคนิค XRD-D2.....	79
4.2	ผลวิเคราะห์กากตะกอนกัลวานิกที่ผ่านการเผา (CGS) ด้วยเทคนิค XRD-D2.....	79

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
4.3	อิทธิพลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกต่อปริมาณของโลหะในสารละลาย (ก) ทองแดง และ (ข) โลหะต่าง ๆ (การชะละลายกากตะกอนที่ไม่ผ่านการเผา (DGS, เส้นทึบ) และตะกอนที่ผ่านการเผา (CGS, เส้นประ) อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 g/l อุณหภูมิห้อง เวลาการชะละลาย 1 ชั่วโมง ความเร็วรอบในการกวน 600 rpm).....	82
4.4	ลักษณะของกากตะกอนที่เหลือจากการชะละลาย (residual) ด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (ก) กากตะกอนกัลวานิกที่ผ่านการเผา และ (ข) กากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผา.....	83
4.5	ผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD-D2 ของกากตะกอนที่เหลือจากการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 1 M อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 g/l อุณหภูมิห้อง เวลาการชะละลาย 1 ชั่วโมง ความเร็วรอบในการกวน 600 rpm.....	84
4.6	ผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD-D2 ของกากตะกอนที่เหลือจากการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 1.5 M อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 g/l อุณหภูมิห้อง เวลาการชะละลาย 1 ชั่วโมง ความเร็วรอบในการกวน 600 rpm.....	84
4.7	ผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD-D2 ของกากตะกอนที่เหลือจากการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 2 M อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 g/l อุณหภูมิห้อง เวลาการชะละลาย 1 ชั่วโมง ความเร็วรอบในการกวน 600 rpm.....	85
4.8	อิทธิพลของอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวต่อปริมาณของโลหะในสารละลายของการชะละลายตะกอนกัลวานิกด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 2 M อุณหภูมิห้อง เวลาการชะละลาย 1 ชั่วโมง ความเร็วรอบในการกวน 600 rpm.....	86
4.9	ลักษณะของกากตะกอนที่เหลือจากการชะละลายในการชะละลายกากกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผาด้วยกรดซัลฟิวริก 2 M อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 200 g/l อุณหภูมิห้อง เวลาการชะละลาย 1 ชั่วโมง และความเร็วรอบในการกวน 600 rpm.....	87



## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.10	ผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD-D2 ของกากตะกอนที่เหลือจากการชะละลาย กากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผาด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 2 M อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 200 g/l อุณหภูมิห้อง เวลาการ ชะละลาย 1 ชั่วโมง ความเร็วรอบในการกวน 600 rpm.....88
4.11	อิทธิพลของอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวต่อความสามารถในการละลาย ของทองแดงในสารชะละลายจากการชะละลายกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผาด้วย กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2 M อุณหภูมิห้อง เวลาการชะละลาย 1 ชั่วโมง ความเร็วรอบในการกวน 600 rpm.....89
4.12	อิทธิพลของแรงดันไฟฟ้าต่อความบริสุทธิ์ (เส้นทึบ) และการกู้คืนโลหะทองแดง (เส้นประ) ในการสกัดทองแดงบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งจากสาร ละลายอิเล็กโทรไลต์เริ่มต้น (สามเหลี่ยม) และหลังปรับให้มีค่า pH 2 (สี่เหลี่ยม).....91
4.13	อิทธิพลของชนิดของขั้วแอโนดต่อความบริสุทธิ์ (เส้นทึบ) และการกู้คืนโลหะ ทองแดง (เส้นประ) ในการสกัดทองแดงบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง โดยใช้แอโนดทำจากแผ่นไทเทเนียมเคลือบแพลทตินัม (สี่เหลี่ยม) และแผ่น แอโนดทำจากไทเทเนียมเคลือบอิริเดียมออกไซด์ (วงกลม).....93

## คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

$w_i$	=	น้ำหนักภาคก่อนเริ่มต้น
$w_f$	=	น้ำหนักภาคก่อนสุดท้าย
$E^\circ$	=	ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งเซลล์รีดอกซ์ที่ 25°C
$\eta_c$	=	ค่าแรงดันไฟฟ้าส่วนเกินสำหรับการสะสมทองแดงที่แคโทด
$\eta_a$	=	ค่าแรงดันไฟฟ้าส่วนเกินสำหรับการวิวัฒนาการของออกซิเจนที่แอโนด
$V_s$	=	ค่าแรงดันไฟฟ้าของโอห์มตกร่วมอิเล็กโทรไลต์
$V_h+V_r$	=	ค่าแรงดันไฟฟ้าของโอห์มตกร่วมในฮาร์ดแวร์และตัวเรียงกระแสของเซลล์
$Cl_c$	=	การสูญเสียประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าเนื่องจากปฏิกิริยาข้างเคียง
$Cl_s$	=	การสูญเสียประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าเนื่องจากกระแสไฟฟ้าไม่พอ
SC	=	กระแสจลน์ภายในเซลล์
P	=	พลังงานที่จำเป็น
V	=	แรงดันไฟฟ้า
I	=	กระแสไฟฟ้า
m	=	น้ำหนักของโลหะที่มาเกาะที่ขั้วแคโทด
M	=	น้ำหนักอะตอมของโลหะที่มาเกาะที่ขั้วแคโทด
t	=	เวลาในการสกัดโลหะด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า
$\xi$	=	ประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้า
n	=	จำนวนอิเล็กตรอนอิสระของโลหะที่มาเกาะที่ขั้วแคโทด
F	=	ค่าคงที่ฟาราเดย์ (96,485 คุลอมป์)
$E_{Total}$	=	ค่าศักย์ไฟฟ้าที่จำเป็นต่อการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง
$E_{ohmic}$	=	ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเอาชนะความต้านทานของสารละลายอิเล็กโทรไลต์
R	=	ความต้านทานของสารละลายอิเล็กโทรไลต์
$E_{reaction}$	=	ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการทำให้ปฏิกิริยาของเซลล์เกิดขึ้น
R	=	ค่าคงตัวของแก๊ส มีค่า 8.314472 J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>
T	=	อุณหภูมิ
$a_{product}$	=	ค่าแอกติวิตีของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง

## คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

- $a_{\text{reductant}}$  = ค่าแอกติวิตีของสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอนในปฏิกิริยารีดอกซ์
- $E_{\text{polarization}}$  = ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเอาชนะโพลาไรเซชันประเภทต่าง ๆ
- $E_{\text{contact}}$  = ค่าศักย์ไฟฟ้าตกคร่อมเนื่องจากความต้านทานของอุปกรณ์เชื่อมต่อระหว่างเซลล์กับแหล่งจ่ายไฟฟ้า

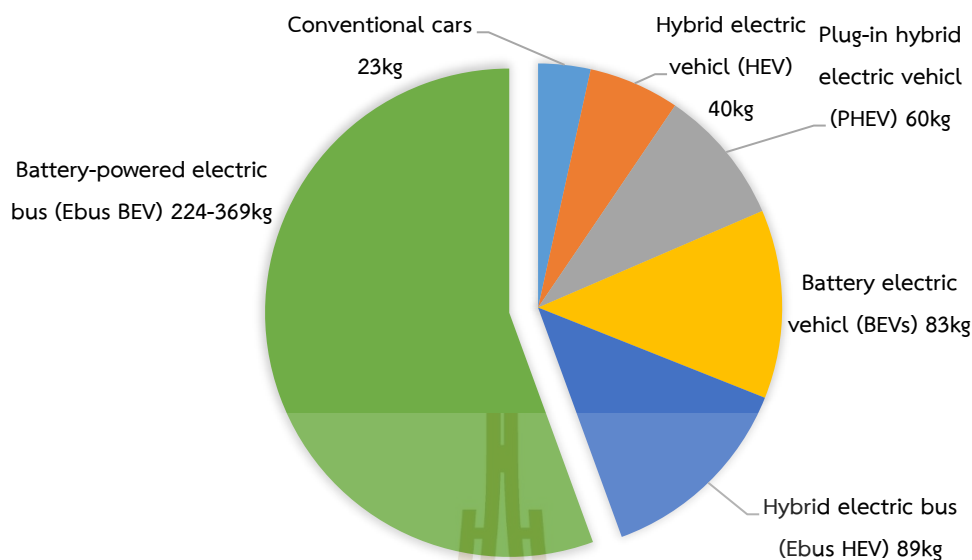


# บทที่ 1

## บทนำ

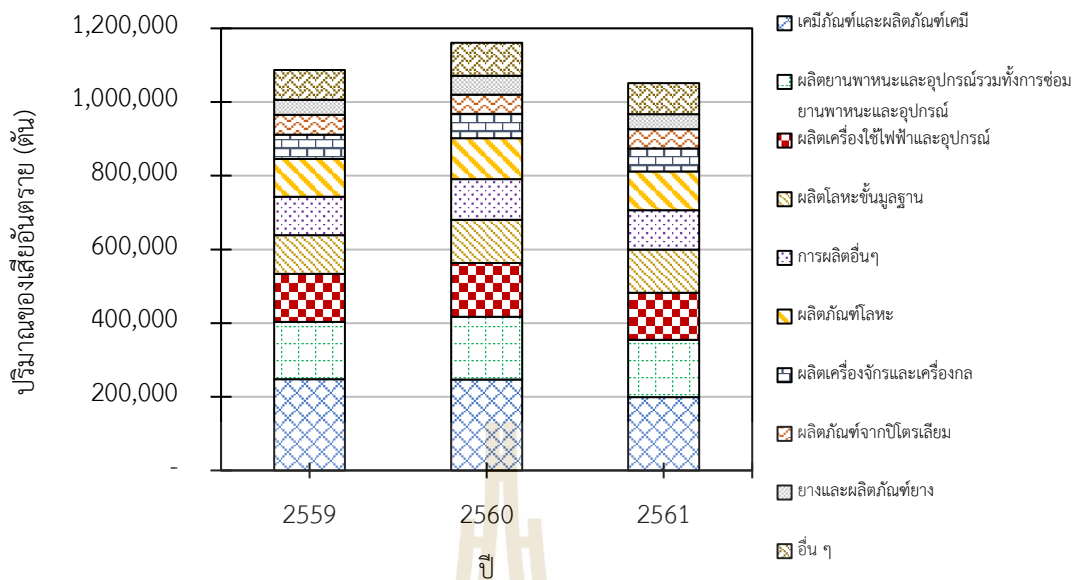
### 1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

มนุษย์เริ่มรู้จักและนำโลหะทองแดงมาใช้งานตั้งแต่ 9,000 ปีก่อนคริสต์ศักราช (J. Desjardins, 2012) จวบจนถึงปัจจุบันมนุษย์ได้นำทองแดงมาใช้งานอย่างแพร่หลาย ทั้งนี้เนื่องจากสมบัติการนำไฟฟ้าและนำความร้อนได้ดี ทนทานต่อการกัดกร่อนและแปรรูปได้ง่าย ทองแดงที่ถูกนำมาใช้งานในปัจจุบันได้มาจากแหล่งแร่ในธรรมชาติและส่วนหนึ่งได้มาจากการนำทองแดงกลับมาใช้ใหม่โดยการรีไซเคิล ซึ่งทองแดงที่ได้จากการรีไซเคิลถือเป็นแหล่งโลหะสำรองของโลกที่ได้มีการให้ความสำคัญมากขึ้นตามแนวคิดเศรษฐกิจหมุนเวียน (circular economy) โลหะทองแดงมีบทบาทสำคัญอย่างมากต่ออุตสาหกรรมต่อเนื่องต่าง ๆ เช่น อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ ไฟฟ้าและการสื่อสาร อุตสาหกรรมยานยนต์ แม้กระทั่งอุปกรณ์เครื่องใช้ในครัวเรือนและเครื่องประดับ เป็นต้น นอกจากนี้ ได้มีการรายงานไว้ในปี ค.ศ. 2020 โดย International Copper Study Group (ICSG) ว่าในอุตสาหกรรมยานยนต์สมัยใหม่ที่ใช้การขับเคลื่อนด้วยไฟฟ้าหรือเรียกว่า Electric Vehicles (EVs) นั้น ได้มีการใช้ทองแดงในปริมาณที่มากกว่า 3.6 เท่า เมื่อเทียบกับปริมาณการใช้ทองแดงในรถยนต์แบบสันดาปภายใน ซึ่งสัดส่วนปริมาณการใช้โลหะทองแดงเป็นส่วนประกอบในรถยนต์แต่ละประเภทแสดงดังรูปที่ 1.1 การที่แนวโน้มของการใช้รถยนต์ EVs เพิ่มขึ้นนั้นก็ส่งผลต่อปริมาณการบริโภคทองแดงที่ใช้ทำเป็นส่วนประกอบของรถยนต์ EVs เพิ่มขึ้นด้วย นอกจากนี้ ICSG ยังได้คาดการณ์ไว้ว่าการบริโภคทองแดงในปริมาณ 32% ของการบริโภคทองแดงทั้งหมดนำมาจาก การรีไซเคิลหรือแหล่งทองแดงทุติยภูมิ โดยที่แหล่งของทองแดงดังกล่าวอาจมาจากวัสดุที่หมดอายุการใช้งานหรือข่า รุด หรือของเสียที่เกิดขึ้นจากกระบวนการผลิตในภาคอุตสาหกรรม เช่น กากตะกอน (sludge) ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการผลิตชิ้นส่วนไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น

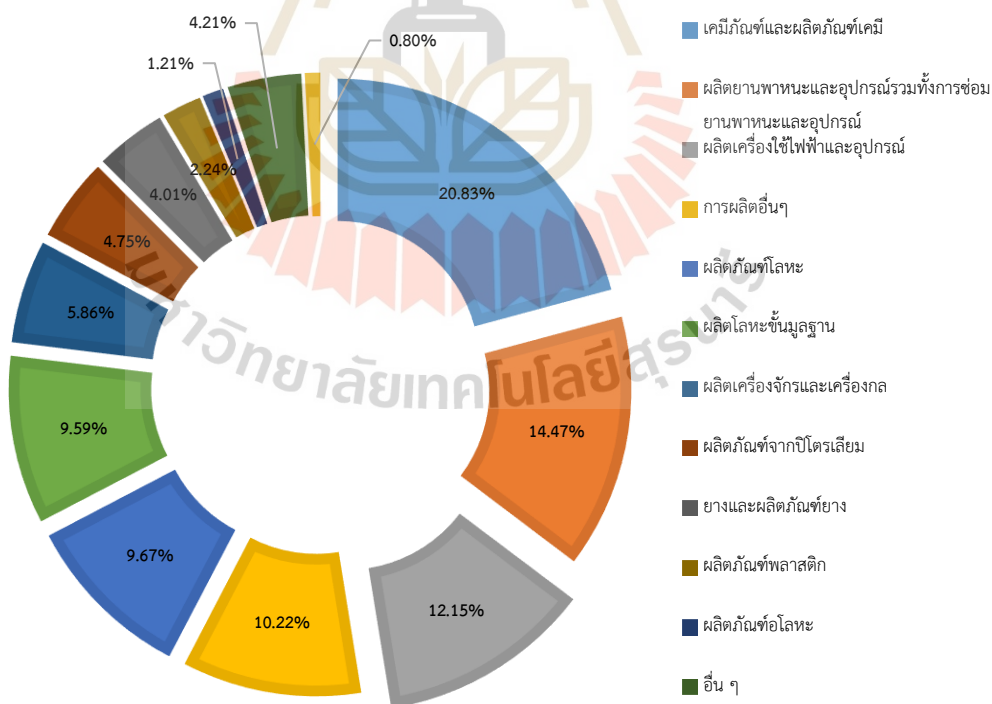


รูปที่ 1.1 สัดส่วนปริมาณการใช้โลหะทองแดงเป็นส่วนประกอบในรถยนต์แต่ละประเภท  
(International Copper Study Group: ICSG, 2020)

กากตะกอนที่เกิดจากกระบวนการผลิตซึ่งมีโลหะหนักเป็นองค์ประกอบนั้น มีชื่อเรียกได้ในอีกชื่อหนึ่งว่า กากตะกอนกัลวานิก (galvanic sludge, GS) ซึ่งปริมาณการเกิดกากตะกอนกัลวานิกจะแปรผันตามการเติบโตของอุตสาหกรรมการผลิตชิ้นส่วนไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ ทั้งนี้ พบว่าอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ทำให้เกิดของเสียที่มีโลหะหนักเป็นองค์ประกอบในปริมาณสูงเป็นอันดับต้น ๆ เมื่อเทียบกับของเสียชนิดอื่น (F. Veglio, R. Quaresima, P. Fornari and S. Ubadini, 2003) จากการสำรวจและรวบรวมปริมาณของเสียอันตรายในประเทศไทยระหว่างปี พ.ศ. 2559-2561 พบว่าปริมาณของเสียจากอุตสาหกรรมการผลิตชิ้นส่วนไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์มีมากเป็นอันดับ 3 ซึ่งคิดเป็นสัดส่วนประมาณ 12% โดยน้ำหนักของปริมาณของเสียที่เกิดขึ้นทั้งหมด โดยที่รูปที่ 1.2 และ 1.3 แสดงให้เห็นถึงสัดส่วนปริมาณของเสียอันตรายที่เกิดขึ้นจากแหล่งกำเนิดของเสียต่าง ๆ และสัดส่วนของเสียที่เกิดขึ้นจากแหล่งกำเนิดของเสียต่าง ๆ ซึ่งเป็นค่าเฉลี่ยในระหว่าง พ.ศ. 2559-2561 ตามลำดับ



รูปที่ 1.2 สัดส่วนปริมาณของเสียอันตรายที่เกิดขึ้นจากแหล่งกำเนิดของเสียต่าง ๆ ระหว่าง พ.ศ. 2559-2561 (กรมโรงงานอุตสาหกรรม, 2562)



รูปที่ 1.3 สัดส่วนของเสียที่เกิดขึ้นจากแหล่งกำเนิดของเสียต่าง ๆ ซึ่งเป็นค่าเฉลี่ย ในระหว่าง พ.ศ. 2559-2561 (กรมโรงงานอุตสาหกรรม, 2562)

ในปี พ.ศ. 2564 ได้มีการคาดการณ์ว่าการผลิตและการส่งออกสินค้าอิเล็กทรอนิกส์จะเพิ่มขึ้นร้อยละ 4.7 และ 5.0 ตามลำดับ (กระทรวงอุตสาหกรรม สำนักงานเศรษฐกิจอุตสาหกรรม, 2564) ทั้งนี้ เพราะมีความต้องการการใช้งานชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับปีก่อน และจากการที่ทั่วโลกได้มีการพัฒนาและการใช้ระบบเทคโนโลยี 5G, Data Center และผลิตภัณฑ์สำหรับโครงสร้างพื้นฐานทางไอทีกันอย่างกว้างขวาง จึงส่งผลให้เกิดความต้องการใช้สินค้าเครื่องใช้ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ทั้งในและต่างประเทศเพิ่มขึ้น เมื่อมีความต้องการการใช้งานชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์เพิ่มขึ้นก็จะส่งผลโดยตรงต่อปริมาณการผลิตที่เพิ่มขึ้น ซึ่งก็เป็นที่ยอมรับได้ว่าปริมาณกากตะกอนกัลวานิกก็จะเพิ่มขึ้นเป็นเงาตามตัว

จากข้อมูลทางสถิติระหว่างปี 2558-2564 (ไตรมาส 1/64) โดยศูนย์เทคโนโลยีสารสนเทศและการสื่อสาร สำนักงานปลัดกระทรวงพาณิชย์พบว่าประเทศไทยได้นำเข้าผลิตภัณฑ์ทองแดงรวมถึงเศษทองแดงเพื่อตอบสนองความต้องการภายในประเทศเฉลี่ยปีละประมาณ 1.0-1.1 ล้านตัน และมีมูลค่าเฉลี่ยปีละ 2 แสนล้านบาท อย่างไรก็ตาม ถ้ามีการผลิตทองแดงได้ภายในประเทศ ก็จะเป็นการช่วยลดปริมาณการนำเข้าทองแดงจากต่างประเทศได้ไม่มากนักน้อย ซึ่งการผลิตทองแดงภายในประเทศนั้นสามารถทำได้โดยการกู้คืนโลหะทองแดงจากของเสียประเภทต่าง ๆ โดยการกู้คืนทองแดงจากแหล่งของเสียชนิดกากตะกอนกัลวานิกเป็นสิ่งที่น่าสนใจ ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาการรีไซเคิลกากตะกอนกัลวานิกที่มีโลหะทองแดงเป็นองค์ประกอบโดยการผลิตเป็นทองแดงบริสุทธิ์ ซึ่งคาดว่าผลิตภัณฑ์ทองแดงที่ได้จะสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ในทางใดทางหนึ่ง เช่น การนำทองแดงไปผสมกับอะลูมิเนียม หรือเรียกว่า บรอนซ์อะลูมิเนียม (Aluminium bronze) ซึ่งใช้ทำแบริ่ง (bearing) เกียร์ (gear) เฟืองตัวหนอน (worm wheel) และลูกบิด (impellers) เป็นต้น

กากตะกอนกัลวานิกโดยทั่วไปถูกกำจัดโดยการฝังกลบ (landfill) (C. Vilarinho, F. Castro, F. Carneiro and A. Ribeiro, 2012; F. Veglio et al., 2003; G. Rossini and A. M. Bernardes, 2006; J. Jandova, T. A. Stefanova and R. Niemczykova, 2000; P. T. Huyen, T. D. Dang, M. T. Tung, N. T. T. Huyen, T. A. Green and S. Roy, 2016) ซึ่งการฝังกลบนั้นถือว่าเป็นวิธีการกำจัดของเสียที่ไม่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และส่งผลเสียในระยะยาว อย่างไรก็ตาม เพื่อเป็นการหลีกเลี่ยงการฝังกลบและเป็นการนำของเสียกลับมาใช้ประโยชน์ใหม่ กระบวนการรีไซเคิลกากตะกอนกัลวานิกโดยการสกัดเอาทองแดงกลับมาใช้ประโยชน์ใหม่จึงเป็นแนวความคิดที่เหมาะสม การสกัดเอาทองแดงจากกากตะกอนกัลวานิกสามารถทำได้หลายวิธี ได้แก่ กรรมวิธีโลหวิทยาความร้อน (pyrometallurgy) กรรมวิธีโลหวิทยาละลาย (hydrometallurgy) และกรรมวิธีโลหวิทยาเคมีไฟฟ้า (electrometallurgy) หรือการใช้หลายกรรมวิธีร่วมกัน (C. Vilarinho et al., 2012; F. Veglio et al., 2003; G. Rossini et al., 2006; J. Jandova et al., 2000; P. P. Li, C. S. Peng, F. M. Li, S. X. Song and A. O. Juan, 2011; P. Fornari and C. Abbruzzese, 1999; P. T. Huyen et al.,

2016) กรรมวิธีโลหวิทยาความร้อนนั้นต้องใช้พลังงานสูงในการสกัด และยังได้โลหะที่มีความบริสุทธิ์ไม่สูงมาก ส่วนกรรมวิธีโลหวิทยาสารละลายซึ่งประกอบด้วยกระบวนการชะละลาย (leaching) ด้วยสารละลายกรดหรือด่าง และการทำให้บริสุทธิ์ (purification) ด้วยวิธีการต่าง ๆ เช่น อิเล็กโทรวินนิ่ง (electrowinning) การตกตะกอน (precipitation) และการละลายโลหะแทนที่ (cementation) เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพสูงและใช้พลังงานต่ำ และสามารถสกัดโลหะที่มีความบริสุทธิ์ได้ค่อนข้างสูง

F. Veglio et al. (2003) ได้ทดลองในระดับห้องปฏิบัติการเพื่อสกัดทองแดงและนิกเกิลจากกากตะกอนที่เกิดจากระบบบำบัดน้ำเสียในกระบวนการผลิตชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ (galvanic industrial waste) โดยได้ทดลองชะละลายโลหะที่อยู่ในกากตะกอนด้วยกรดซัลฟิวริกเพื่อให้โลหะที่อยู่ในตะกอนซึ่งเป็นของแข็งเปลี่ยนสภาพเป็นโลหะที่อยู่ในสภาพของสารละลายของเหลว จากนั้นไอออนของโลหะที่ละลายอยู่ในของเหลวจะถูกเปลี่ยนสภาพให้เป็นก้อนโลหะด้วยกรรมวิธีอิเล็กโทรวินนิ่ง (electrowinning) นอกจากนี้ P. T. Huyen et al. (2016) ได้ศึกษาการสกัดทองแดงจากกากตะกอนกัลวานิกด้วยวิธีเดียวกัน โดยที่ขั้นตอนในการแยกโลหะด้วยเคมีไฟฟ้า นั้นได้ใช้ขั้วแคโทดแบบทรงกระบอกคาร์บอนที่บุด้วยสักหลาด (carbon felt cathode) เนื่องจากมีต้นทุนต่ำและพื้นที่ผิวสัมผัสที่สูง P. P. Li et al. (2011) ได้ศึกษาการสกัดทองแดงและนิกเกิลจากกากตะกอนที่เกิดจากการบำบัดน้ำเสียในการกระบวนการชุบเคลือบผิวด้วยโลหะ (electroplating sludge) ด้วยวิธีการชะละลายร่วมกับกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง C. Vilarinho et al. (2012) ได้ทดลองกู้คืน (recovery) ทองแดงกลับมาใช้ใหม่จากกากตะกอนกัลวานิก โดยการชะละลายตะกอนด้วยกรดซัลฟิวริก จากนั้นนำสารละลายไปทำให้ทองแดงบริสุทธิ์ด้วยวิธีการละลายโลหะแทนที่ (cementation) และได้ผลิตภัณฑ์เป็นทองแดงบริสุทธิ์ J. Jandova et al. (2000) ได้ทดลองกู้คืนโลหะทองแดงในรูปของทองแดงความเข้มข้นสูงจากตะกอนทองแดงโดยการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 M และทำการตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ จากนั้นตะกอนที่ได้จะถูกนำไปเผาที่อุณหภูมิ 800 °C ถึง 900°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วจึงนำตะกอนดังกล่าวไปชะละลายด้วยกรดอีกครั้ง ในขั้นตอนนี้จะทำให้ได้สารละลายทองแดงที่มีความบริสุทธิ์สูง ทั้งนี้ เนื่องจากการเผาตะกอนจะทำให้ธาตุมลทินอย่างเช่น เหล็ก อะลูมิเนียม สังกะสี และซิลิกอนกลายเป็นสารประกอบออกไซด์ เมื่อธาตุมลทินต่าง ๆ กลายเป็นสารประกอบออกไซด์แล้วก็จะสามารถละลายในกรดได้น้อยลงและแยกออกมาอยู่ในรูปของตะกอน ดังนั้น การชะละลายตะกอนที่ผ่านการเผามาแล้วจะทำให้ความบริสุทธิ์ของทองแดงในสารละลาย (leachate) เพิ่มขึ้น ด้วยข้อมูลดังกล่าว งานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาถึงพฤติกรรมการชะละลายทองแดงจากกากตะกอนกัลวานิกที่ผ่านการเผาและไม่ผ่านการเผาพร้อมด้วย จากนั้น ยังได้ศึกษาถึงตัวแปรที่ส่งผลต่อความสามารถในการชะละลายทองแดง ได้แก่ ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว (S/L ratio) จากการสำรวจและรวบรวมข้อมูลทางวิชาการพบว่ากรรมวิธีการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกนั้น มีข้อดี ดังนี้ 1) มีความสามารถในการละลายทองแดงที่สูง 2) ราคาถูก



และหาง่าย 3) เพิ่มประสิทธิภาพในการแยกสกัดด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิงในตัวกลางที่เป็น สารละลายซัลเฟต และ 4) สามารถนำกรดที่ใช้แล้วกลับมาเป็นตัวทำละลายได้อีก (N. K. Sahu, B. Dash, S. Sahu, I. N. Bhattacharya, and T. Subbaiah, 2012) นอกจากนี้ P. T. Huyen et al. (2016) ได้รายงานว่าการกรดซัลฟิวริกซึ่งเป็นกรดที่มีราคาถูกนั้นมีประสิทธิภาพในการชะละลายที่ดี แต่มีความสามารถในการเลือกชะละลายโลหะได้ต่ำ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับสารละลายแอมโมเนีย (ammoniacal) ซึ่งมีความสามารถในการเลือกชะละลายได้ดีกว่า แต่มีประสิทธิภาพการชะละลายต่ำ เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น ทั้งนี้ J. E. Silva et al. (2005) ได้ทดลองเปรียบเทียบพฤติกรรมการชะละลายทองแดงด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกกับสารละลายแอมโมเนีย พบว่าการกรดซัลฟิวริกมีความสามารถในการชะละลายทองแดงได้ดีกว่าสารละลายแอมโมเนียภายใต้การควบคุมตัวแปรในการทดลองเดียวกัน ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงได้มุ่งเน้นศึกษาการใช้เคลือบตะกอนกัลวานิกที่มีโลหะทองแดงเป็นองค์ประกอบโดยการผลิตเป็นทองแดงบริสุทธิ์ โดยใช้กรรมวิธีการชะละลายตะกอนของเสียด้วยกรดซัลฟิวริก และการทดลองได้ศึกษาถึงสภาวะที่เหมาะสมในการชะละลายตะกอนทองแดงเพื่อให้ได้สารละลายทองแดงที่จะนำไปทำให้บริสุทธิ์ด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิง

ส่วนขั้นตอนการทำให้ทองแดงบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิงนั้น นอกจากแรงดันไฟฟ้าที่เป็นตัวแปรที่มีผลต่อปริมาณและความบริสุทธิ์ของทองแดงที่เกาะที่แคโทดแล้ว ชนิดของขั้วแอโนดของเซลล์เคมีไฟฟ้าก็เป็นอีกตัวแปรหนึ่งที่น่าสนใจในการศึกษาด้วยเช่นกัน ในอดีตได้นิยมนำโลหะตะกั่วมาทำเป็นแอโนดในกระบวนการอิเล็กโทรวินนิง (W. Zhang, E. Ghali and G. Houlachi, 2017) เนื่องจากราคาถูกเมื่อเทียบกับวัสดุอื่น ๆ อีกทั้งยังมีสมบัตินำไฟฟ้าที่ดี มีความเสถียรในระหว่างการทำอิเล็กโทรไลซิส และทนทานการสึกหรองได้ดี อย่างไรก็ตาม การใช้ขั้วแอโนดดังกล่าวต้องใช้พลังงานไฟฟ้าสูงและมีความต้านทานการกัดกร่อนที่ต่ำซึ่งนำไปสู่การปนเปื้อนของโลหะที่เกาะที่ขั้วแคโทด กล่าวคือ ส่งผลโดยตรงต่อความบริสุทธิ์ของโลหะที่ต้องการสกัดด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิง ดังนั้น เพื่อแก้ไขปัญหาเหล่านี้ ขั้วแอโนดได้ใช้โลหะไทเทเนียมซึ่งเคลือบผิวด้วยสารประกอบออกไซด์ (oxide coated catalytic anode: OCAs) โดยโลหะดังกล่าวได้ถูกพัฒนาโดย L. Cifuentes, R. Glasner, and J. M. Casas. (2004) เมื่อเปรียบเทียบการใช้วัสดุต่างชนิดกันเป็นขั้วแอโนด ได้แก่ แผ่นแพลตตินัม แผ่นตะกั่ว กราไฟต์ทรงกระบอก แผ่นตาข่ายไทเทเนียมเคลือบแพลตตินัม (Ti/Pt) แผ่นตาข่ายไทเทเนียมเคลือบรูทีเนียมไบออกไซด์ (Ti/RuO<sub>2</sub>) และแผ่นตาข่ายไทเทเนียมเคลือบอิริเดียมไบออกไซด์ (Ti/IrO<sub>2</sub>) พบว่าขั้วแอโนดชนิดแพลตตินัมมีประสิทธิภาพสูงสุด แต่ชนิดตะกั่วมีประสิทธิภาพต่ำสุด ในขณะที่ขั้วแอโนดชนิดอื่น ๆ มีประสิทธิภาพเป็นที่น่าพอใจและได้ผลที่ใกล้เคียงกัน ดังนั้น ขั้วแอโนดที่ถูกเคลือบด้วยสารประกอบออกไซด์จึงเป็นตัวแปรที่สนใจในการศึกษาด้วยเช่นกัน

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์ เพื่อศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการสกัดทองแดงจากกากตะกอนกัลวานิก ด้วยวิธีโลหวิทยาสารละลาย (การชะละลาย) และโลหวิทยาเคมีไฟฟ้า (อิเล็กโทรวินนิ่ง) โดยการผลิตเป็นทองแดงบริสุทธิ์

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

การสกัดทองแดงจากกากตะกอนกัลวานิกมี 2 ขั้นตอนคือ การชะละลายกากตะกอนกัลวานิก และการทำให้ทองแดงบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งมีตัวแปรการศึกษาดังนี้

### 1.3.1 กระบวนการชะละลาย

ตัวแปรต้น : ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 1, 1.5 และ 2 M และอัตราส่วน โดยน้ำหนักของแข็งซึ่งเป็นตะกอนทองแดงต่อปริมาตรของเหลว ซึ่งเป็นสารละลายกรด หรือ S/L ratio 100 และ 200 g/l

ตัวแปรตาม : ปริมาณทองแดงที่ละลายลงในสารชะละลาย (ความสามารถในการชะละลาย)

ตัวแปรควบคุม : ตัวอย่างตะกอนของเสียที่ใช้ในการทดลองทั้งชนิด 1) กากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผา (Dried Galvanic Sludge: DGS) และ 2) กากตะกอนกัลวานิกที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (Calcined Galvanic Sludge: CGS) ความเร็วรอบในการกวน 600 rpm อุณหภูมิห้อง เวลา 1 ชั่วโมง

### 1.3.2 กระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง

ตัวแปรต้น : แรงดันไฟฟ้า (2.0, 2.2 และ 2.5 V) และชนิดของขั้วแอโนด (แผ่นตาข่าย Ti/Pt และ แผ่นตาข่าย Ti/IrO<sub>2</sub>)

ตัวแปรตาม : ปริมาณและความบริสุทธิ์ของทองแดงที่เกาะที่ขั้วแคโทด

ตัวแปรควบคุม : ความเร็วรอบในการกวน 200 rpm อุณหภูมิห้อง เวลา 12 ชั่วโมง

## 1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ

ประโยชน์ที่ได้จากการวิจัยนี้คือ ทราบถึงสถานะที่เหมาะสมของการชะละลายทองแดงและของกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งในการสกัดทองแดงบริสุทธิ์

## บทที่ 2

### ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 แหล่งที่มาของโลหะทองแดง

โลหะทองแดง (copper) มีสัญลักษณ์ทางเคมี คือ Cu ย่อมาจากคำว่า Cuprum ในภาษาละตินซึ่งหมายถึงเกาะไซปรัส (Cyprus) เป็นเกาะขนาดใหญ่ที่ได้มีการค้นพบและนำโลหะทองแดงมาใช้ประโยชน์ โดยมนุษย์เริ่มรู้จักและนำโลหะทองแดงมาใช้ประโยชน์ตั้งแต่ 9,000 ปีก่อนคริสต์ศักราช (J. Desjardins, 2012) จวบจนปัจจุบันมนุษย์ยังคงนำโลหะทองแดงมาใช้ประโยชน์และใช้งานอย่างแพร่หลาย ทั้งนี้ เนื่องจากทองแดงมีสมบัติการนำไฟฟ้าและนำความร้อนที่ดี ทนทานต่อการกัดกร่อนและแปรรูปได้ง่าย

โลหะทองแดงที่ถูกนำมาใช้งานในปัจจุบันได้มาจากแหล่งแร่ในธรรมชาติ และส่วนหนึ่งได้มาจากการสกัดทองแดงจากแหล่งของทองแดงทุติยภูมิโดยการรีไซเคิล

##### 2.1.1 แหล่งแร่ทองแดง

แร่ทองแดงพบมากที่สุดในประเทศชิลี รองลงมาคือเปรู จีน คองโก และสหรัฐอเมริกา เหมืองแร่ทองแดงที่ใหญ่ที่สุดในโลกตั้งอยู่ที่เมืองชูคุยคามาดา ประเทศชิลี โดยตำแหน่งที่ตั้งของเหมืองแร่ทองแดงที่สำคัญต่าง ๆ ในโลกแสดงดังในรูปที่ 2.1

แร่ทองแดงส่วนใหญ่อยู่ในรูปของประกอบซิลไฟด์ รองลงมาจะพบแร่ทองแดงในรูปของออกไซด์ คาร์บอเนต ซัลเฟต และซิลิเกต นอกจากนี้ ยังพบทองแดงที่ปะปนอยู่กับสินแร่ชนิดอื่น ๆ เช่น แร่พลวง แร่ निकเกิล และแร่บิสมัท เป็นต้น โดยแร่ทองแดงในรูปสารประกอบซิลไฟด์ ได้แก่ คาลโคไพไรต์ ( $\text{CuFeS}_2$ ) คาลโคไซด์ ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) บอร์ไนต์ ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) และโคเวลไลต์ ( $\text{CuS}$ ) แร่เหล่านี้อยู่ในธรรมชาติในลักษณะที่เป็นสายแร่ที่เกิดจากการเย็นตัวของหินหนืดที่อุณหภูมิต่างกัน มีสีเข้ม มีความวาวแบบโลหะ และมีค่าความถ่วงจำเพาะสูง ส่วนแร่ทองแดงที่อยู่ในรูปสารประกอบออกไซด์ ได้แก่ มาลาไคต์ ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ ) อะซูไรต์ ( $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ ) คิวไพไรต์ ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) และแอนเทิลไรต์ ( $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ ) แร่ทองแดงกลุ่มนี้อาจพบในหินแปรหรือหินอัคนีซึ่งเป็นหินที่มีการยึดจับตัวกันอย่างแข็งแรงระหว่างธาตุออกซิเจนกับธาตุอื่น ๆ ทำให้แร่ออกไซด์เป็นแร่ที่แข็งแกร่ง และทนต่อสารเคมี



รูปที่ 2.1 แหล่งแร่ทองแดงที่สำคัญในภูมิภาคต่าง ๆ ของโลก (Maps of World. www, 2012)

โดยทั่วไปแร่ทองแดงที่อยู่ในรูปของสารประกอบซัลไฟด์มักมีทองแดงเป็นองค์ประกอบอยู่ในช่วงร้อยละ 0.5-2.0 โดยมวล ส่วนแร่ทองแดงที่อยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์มักประกอบด้วยทองแดงประมาณร้อยละ 0.5 โดยมวล (M. E. Schlesinger, M. J. King, K. C. Sole and W. G. Davenport, 2011) ถือได้ว่าสินแร่เหล่านี้มีทองแดงเป็นองค์ประกอบที่ค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับปริมาณทองแดงที่อยู่ในแหล่งของทองแดงทุติยภูมิ

### 2.1.2 แหล่งของทองแดงทุติยภูมิ

M. E. Schlesinger et al. (2011) ได้จำแนกประเภทของแหล่งทองแดงทุติยภูมิออกเป็น 3 ประเภท ได้แก่ 1) เศษซากทองแดงที่เกิดขึ้นในอุตสาหกรรมถลุงแร่และหลอมเศษทองแดง (home scrap) เช่น เศษซากแผ่นแอโนด (anode scrap) เศษซากบัสบาร์ (busbar scrap) และเศษซากแท่งทองแดง (rods scrap) เป็นต้น 2) เศษซากทองแดงที่เกิดขึ้นในอุตสาหกรรมกลางน้ำและปลายน้ำ (new scrap) เช่น ท่อน เส้น ลวด แผ่น และฟอยด์ เป็นต้น และ 3) เศษซากทองแดงที่เกิดขึ้นหลังการใช้งานผลิตภัณฑ์สำเร็จรูปต่าง ๆ ที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบ (old scrap) โดยแหล่งที่มาของเศษซากของเสียประเภท old scrap สามารถแบ่งออกเป็น 6 กลุ่ม ดังนี้

(1) ยานพาหนะที่หมดอายุการใช้งานหรือชำรุด (end-of-life vehicles: ELV) ได้แก่ รถยนต์ รถบรรทุก และรถประจำทาง ยกเว้น เครื่องบิน เรือ และรถไฟ ซึ่งแหล่งของทองแดงในกลุ่มนี้มาจากสายไฟเป็นหลัก รองลงมาคือมอเตอร์ไฟฟ้าและชุดสายไฟที่เป็นตัวเชื่อมต่อระหว่างไฟฟ้ากับมอเตอร์ ซึ่งกลุ่ม ELV มีปริมาณทองแดงโดยประมาณอยู่ในช่วงร้อยละ 1.0-2.1 โดยมวล

(2) ของเสียที่เกิดจากการก่อสร้างและรื้อถอน (construction and demolition: C&D) ได้แก่ ทองแดงที่ใช้ในการเดินสายไฟของอาคาร ท่อและอุปกรณ์ท่อปะปา ลูกบิดประตู และวงกบที่ทำจากทองเหลือง รวมถึงชิ้นส่วนอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง ซึ่งของเสียในกลุ่มนี้ประกอบด้วยทองแดงร้อยละ 0.3 โดยมวล

(3) ขยะจากอุปกรณ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ (waste from electrical and electronic equipment: WEEE) สามารถแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มย่อย ประกอบด้วย 1) สินค้าสีขาว (white goods) คือ เครื่องใช้ไฟฟ้าภายในบ้าน เช่น เครื่องซักผ้า ตู้เย็น และเครื่องล้างจาน เป็นต้น 2) สินค้าสีน้ำตาล (brown goods) คือ เครื่องใช้ไฟฟ้า เช่น โทรทัศน์ และเครื่องเล่นซีดี เป็นต้น และ 3) สินค้าสีเทา (gray goods) คือ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์และการสื่อสาร เช่น คอมพิวเตอร์ และเครื่องมือสื่อสาร เป็นต้น ซึ่งขยะในกลุ่มนี้ถือว่าเป็นแหล่งของเศษซากทองแดงขนาดใหญ่ ทั้งนี้ เพราะทั่วโลกมีความต้องการการใช้งานอุปกรณ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ในปริมาณมากและเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องจึงส่งผลให้ปริมาณขยะจากอุปกรณ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์เพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณขยะจากอุปกรณ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์เพิ่มขึ้นก็จะส่งผลโดยตรงต่อปริมาณการเกิดเศษซากทองแดงที่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามของเสียประเภทนี้มีทองแดงเป็นองค์ประกอบอยู่ในช่วงร้อยละ 2-20 โดยมวล

(4) ขยะอุปกรณ์ไฟฟ้าในอุตสาหกรรม (Industrial electrical equipment waste: IEW) ได้แก่ สายไฟ (ใต้ดินและบนดิน) หม้อแปลงไฟฟ้า และอุปกรณ์ไฟฟ้าอื่น ๆ โดยขยะประเภท IEW จัดเป็นขยะที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบที่สูงมาก (ร้อยละ 5-80 โดยมวล) เมื่อเทียบกับปริมาณทองแดงในสินแร่และของเสียประเภทอื่น ๆ

(5) ของเสียที่ไม่ใช่อุปกรณ์ไฟฟ้าในอุตสาหกรรม (industrial non-electrical equipment waste: INEW) หรืออุปกรณ์การขนส่งขนาดใหญ่ ได้แก่ เครื่องบิน เรือ และรถไฟ รวมถึงกระสุนและอาวุธยุทโธปกรณ์ที่ใช้แล้ว และเครื่องจักรอื่น ๆ แม้ยังไม่มีการระบุถึงปริมาณทองแดงในกลุ่ม INEW นี้ มีเพียงการคาดเดาว่าอาจมีทองแดงเป็นองค์ประกอบที่ค่อนข้างต่ำ

(6) ขยะมูลฝอยชุมชน (municipal solid waste: MSW) เป็นขยะหรือของเสียที่ยากแก่การนำไปบำบัด ทั้งยังมีปริมาณทองแดงเป็นองค์ประกอบที่ค่อนข้างน้อยมาก (ร้อยละ 0.05-0.2 โดยมวล) อีกด้วย

อย่างไรก็ดี นอกจากแหล่งของทองแดงทุติยภูมิทั้ง 3 ประเภทนี้แล้ว ยังมีของเสียที่เกิดขึ้นจากกระบวนการผลิตในภาคอุตสาหกรรม เช่น กากตะกอน (sludge) ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการ

ผลิตชิ้นส่วนอุปกรณ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ หรือกากตะกอนที่เกิดจากการบำบัดน้ำเสียในกระบวนการชุบเคลือบผิวด้วยทองแดง ซึ่งของเสียเหล่านี้ก็ถือเป็นแหล่งของทองแดงทุติยภูมิด้วยเช่นเดียวกัน เนื่องจากเป็นของเสียที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบหลัก

## 2.2 การผลิตโลหะทองแดง

สถาบันเหล็กและเหล็กกล้าแห่งประเทศไทย (2557) ได้แบ่งวิธีการผลิตโลหะทองแดงออกเป็น 2 วิธี ได้แก่ 1) การผลิตทองแดงจากแหล่งแร่ และ 2) การผลิตทองแดงจากเศษซากโลหะ มีข้อมูลดังนี้

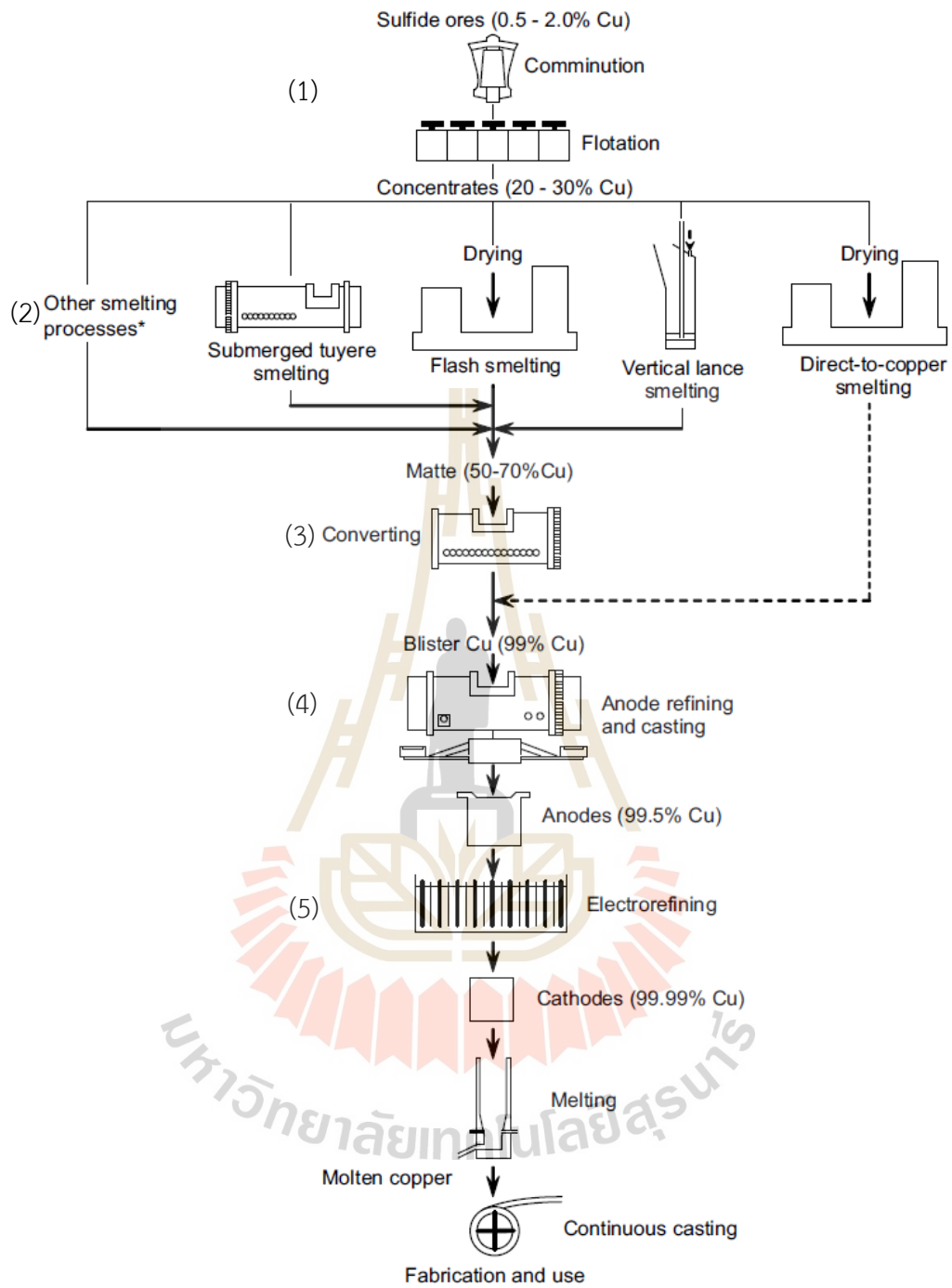
### 2.2.1 การผลิตทองแดงจากแหล่งแร่

โดยทั่วไปการผลิตทองแดงจากแหล่งแร่ตามธรรมชาติสามารถแบ่งกระบวนการผลิตตามชนิดของสินแร่ทองแดง ซึ่งปริมาณของทองแดงในสัดส่วนร้อยละ 80 ถูกผลิตมาจากแร่ซัลไฟด์ชนิดคาลโคไพไรต์ ( $\text{CuFeS}_2$ ) หรือคาลโคไซด์ ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) ด้วยกรรมวิธีโลหวิทยาความร้อน (pyrometallurgy) ร่วมกับกรรมวิธีโลหวิทยาเคมีไฟฟ้า (electrometallurgy) ซึ่งมีขั้นตอนการผลิตประกอบด้วยการแต่งแร่ (concentration) การถลุงแร่ (smelting and converting) และการทำให้บริสุทธิ์ (refining) ด้วยความร้อนและเคมีไฟฟ้า ส่วนแร่ทองแดงที่อยู่ในรูปของออกไซด์จะถูกสกัดด้วยกรรมวิธีโลหวิทยาสารละลาย (hydrometallurgy) ร่วมกับกรรมวิธีโลหวิทยาเคมีไฟฟ้า (electrometallurgy) มีขั้นตอนการผลิตที่สั้นกว่า ได้แก่ การชะละลาย (leaching) การสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction) และการเลือกสกัดโลหะจากสารละลายด้วยไฟฟ้า (electrowinning)

#### 2.2.1.1 การถลุงทองแดงโดยใช้กรรมวิธีโลหวิทยาความร้อนร่วมกับกรรมวิธีโลหวิทยาเคมีไฟฟ้า

กรรมวิธีนี้มีขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 2.2 ซึ่งอธิบายพอสังเขปได้ดังนี้

(1) ขั้นตอนการแต่งแร่ (comminution) ขั้นตอนนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อแยกสิ่งเจือปนที่ไม่ต้องการออกจากแร่ทองแดง ทำให้หัวแร่สะอาดขึ้น สามารถทำได้โดยนำแร่ทองแดงที่บดละเอียด (ขนาดประมาณ 50 ไมครอน) มาเข้าสู่กระบวนการลอยแร่ (froth flotation) โดยบรรจุแร่ลงในถัง เติมน้ำต่าง น้ำมัน และสารลดแรงตึงผิวลงไป ทำการกวนตลอดเวลาเพื่อให้เกิดฟองอากาศขึ้น ทั้งนี้ เนื่องจากแร่ซัลไฟด์มีคุณสมบัติเป็น hydrophobic ซึ่งมีสมบัติไม่เปียกน้ำ จึงรวมตัวกับน้ำมัน และมีฟองอากาศเป็นตัวช่วยทำให้แร่ลอยขึ้นสู่ผิวของสารละลาย ส่วนที่ลอยขึ้นมาจะเป็นหัวแร่ทองแดง หรือ copper concentrate ส่วนหางแร่และเศษหินอื่น ๆ จะจมอยู่ด้านล่าง ซึ่งวิธีการนี้เป็น การเพิ่มความเข้มข้นของทองแดงในผงแร่ให้สูงขึ้น โดยมีทองแดงเป็นองค์ประกอบในปริมาณร้อยละ 20-30 โดยมวล



รูปที่ 2.2 ขั้นตอนการผลิตโลหะทองแดงจากแร่ทองแดง (M. E. Schlesinger et al., 2011, p. 2)

(2) ขั้นตอนการถลุง (smelting) เป็นขั้นตอนการหลอมถลุงหัวแร่ทองแดงแห้งกับซิลิกาต์ ร่วมกับการพ่นอากาศหรือออกซิเจนเข้าไปภายในเตาฟลัช (flash smelter) โดยออกซิเจนจะทำปฏิกิริยากับซัลเฟอร์และเหล็กเกิดเป็นแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์และเหล็กออกไซด์ที่จับตัวกับซิลิกาต์กลายเป็นกากตะกอนเหลวลอยขึ้นสู่ด้านบนของน้ำโลหะเรียกว่า สแลก (slag) ส่วนแมตต์ (matte) หรือทองแดงซัลไฟด์หลอมเหลวที่มีความหนาแน่นมากกว่าสแลกจมอยู่ด้านล่างซึ่งแมตต์ที่ได้อยู่ในรูปของคอปเปอร์ (I) ซัลไฟด์ที่มีเนื้อทองแดงอยู่ประมาณร้อยละ 50-70 โดยมวล

(3) ขั้นตอนการแยกโลหะทองแดง (converting) ซึ่งทำได้โดยการรีนแยกสแลกออกจากเตาหลอม ส่วนแมตต์จะถูกกำจัดเหล็กออกโดยการเติมซิลิกาต์พร้อมกับพ่นลมเข้าไปในเตาคอนเวอร์เตอร์ (converter furnace) เพื่อให้ออกซิเจนจับตัวกับไอออนเหล็กกลายเป็นเหล็กออกไซด์แล้วจึงมาจับตัวกับซิลิกาต์กลายเป็นสแลกลอยขึ้นสู่ผิวด้านบนของทองแดงหลอมเหลว ส่วนออกซิเจนยังจับตัวกับไอออนซัลไฟด์จากคอปเปอร์ (I) ซัลไฟด์ซึ่งจะส่งผลทำให้ได้ทองแดงหลอมเหลวและเกิดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ทองแดงหลอมเหลวที่ได้จะถูกนำไปหล่อเป็นโลหะแท่งโดยเรียกว่า บรีสเตอร์ (blister) ซึ่งมีความบริสุทธิ์ของทองแดงอยู่ร้อยละ 99 โดยมวล

(4) การทำให้บรีสเตอร์บริสุทธิ์ (fire refining) โดยการนำบรีสเตอร์ไปเผาในเตาเผาแอนอด (anode refining) เพื่อกำจัดซัลเฟอร์และออกซิเจนโดยพ่นอากาศและแก๊สไฮโดรคาร์บอนลงไป เพื่อนำทองแดงที่ได้จากขั้นตอนนี้ไปหล่อแล้วจะเรียกว่า คอปเปอร์แอนอด (copper anode) ซึ่งมีความบริสุทธิ์ของทองแดงเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 99.5 โดยมวล

(5) ขั้นตอนการทำให้ทองแดงมีความบริสุทธิ์สูง (high purified copper) ถ้าต้องการทำให้ทองแดงบริสุทธิ์มากขึ้นอีกต้องนำคอปเปอร์แอนอดที่ได้ไปแยกสกัดต่อด้วยกระบวนการอิเล็กโตรรีไฟนิง (electrorefining) เพื่อแยกธาตุทนมิลคังคังออกจากเนื้อทองแดง ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการนี้เรียกว่า คอปเปอร์แคโทด (copper cathode) ที่มีความบริสุทธิ์ของทองแดงไม่น้อยกว่าร้อยละ 99.99 โดยมวล และมีธาตุมลทินเจือปนไม่เกิน 20 ppm โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้นี้สามารถส่งขายไปยังลูกค้า หรือนำไปหลอมในเตาอีกครั้ง เพื่อแปรรูปโลหะทองแดงด้วยกระบวนการหล่อแบบต่อเนื่อง (continuous casting) และแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ทองแดงตามความต้องการการใช้งานในลักษณะต่าง ๆ ต่อไป



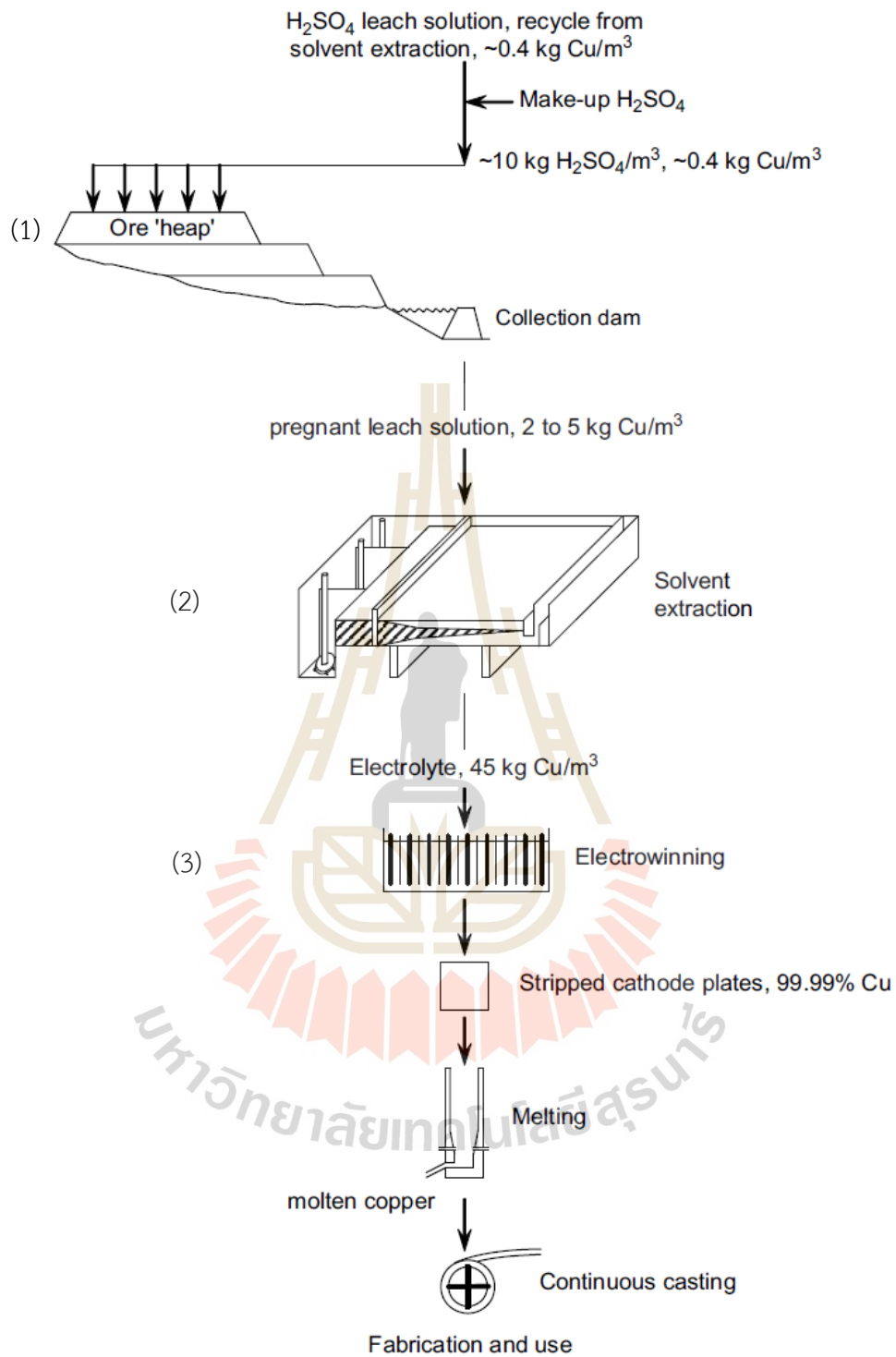
### 2.2.1.2 การสกัดทองแดงโดยใช้กรรมวิธีโลหวิทยาสารละลายร่วมกับกรรมวิธีโลหวิทยาเคมีไฟฟ้า

กรรมวิธีนี้มีขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 2.3 ซึ่งอธิบายพอสังเขปได้ดังนี้

(1) ขั้นตอนการชะละลาย (leaching) สามารถทำได้โดยกระบวนการ heap leaching ซึ่งจะพรมกรดซัลฟิวริกเจือจาง (ประมาณ  $10 \text{ kg H}_2\text{SO}_4/\text{m}^3$ ) ลงบนกองแร่ทองแดงที่ผ่านการบด (crushing) ให้มีขนาดระหว่าง 1.0-1.5 นิ้ว โดยทองแดงจากแร่จะถูกชะละลายให้กลายเป็นสารละลายคอปเปอร์ซัลเฟตเจือจางซึ่งเรียกว่า pregnant leach solution ที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบ  $2-5 \text{ kg Cu}/\text{m}^3$  และสารละลายนี้จะไหลลงไปรวมกันในบ่อเก็บรวบรวมสารละลาย อย่างไรก็ตาม สารละลายดังกล่าวยังมีการปนเปื้อนของสารมลทินต่าง ๆ ที่ละลายน้ำได้ เช่น เหล็กและแมงกานีส เป็นต้น ดังนั้น จึงทำให้สารละลายนี้ไม่เหมาะแก่การนำไปการสกัดทองแดงบริสุทธิ์ด้วยวิธีการเคมีไฟฟ้าในทันที

(2) ขั้นตอนการสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction) โดยการนำสารชะละลายไปเข้าสู่กระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายเพื่อให้สารละลายทองแดงมีความบริสุทธิ์สูงขึ้นด้วยการเติมตัวทำละลายอินทรีย์จำเพาะที่สามารถจับกับไอออนของทองแดงได้ดี เพื่อแยกไอออนทองแดงออกจากธาตุมลทินและสารละลาย จากนั้นแยกไอออนทองแดงจากสารอินทรีย์ด้วยกรดซัลฟิวริกให้เป็นสารละลายคอปเปอร์ซัลเฟตที่มีปริมาณทองแดงเข้มข้นขึ้นจาก  $2-5 \text{ kg Cu}/\text{m}^3$  เป็น  $45-55 \text{ kg Cu}/\text{m}^3$  โดยสารละลายที่ได้จะถูกนำไปเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte solution) ในกระบวนการแยกสกัดทองแดงด้วยวิธีอิเล็กโทรวินนิ่ง

(3) ขั้นตอนการแยกโลหะทองแดงจากสารละลายด้วยวิธีอิเล็กโทรวินนิ่ง (electro-winning of copper) กระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งเป็นวิธีที่ใช้หลักการทางเคมีไฟฟ้าในการแยกสกัดโลหะ สามารถทำได้โดยการจ่ายกระแสไฟฟ้าจากแหล่งไฟฟ้ากระแสตรงให้กับเซลล์เคมีไฟฟ้าจนทำให้สารละลายคอปเปอร์ซัลเฟตเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ซึ่งจะเกิดการแตกตัวให้อิเล็กตรอนและไอออนทองแดงออกมา และไอออนทองแดงจะเคลื่อนที่ไปรับอิเล็กตรอนที่ขั้วแคโทดกลายเป็นของแข็ง เมื่อสิ้นสุดกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งแล้ว ของแข็งที่ได้จะถูกลอกออกเป็นแผ่นและเรียกว่าคอปเปอร์แคโทด (copper cathode) ซึ่งมีความบริสุทธิ์ของทองแดงไม่น้อยกว่าร้อยละ 99.99 โดยมวล โดยทองแดงบริสุทธิ์ดังกล่าวจะสามารถส่งขายไปยังลูกค้า หรือนำไปหลอม (melting) ในเตาอีกครั้ง เพื่อแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ทองแดงตามความต้องการการใช้งานในลักษณะต่าง ๆ ต่อไป



รูปที่ 2.3 ขั้นตอนการสกัดทองแดงที่อยู่ในรูปของออกไซด์ คาร์บอนेट ซัลเฟต หรือซิลิเกต ด้วยกระบวนการชะละลาย การสกัดด้วยตัวทำละลาย และอิเล็กโทรวินนิ่ง (M. E. Schlesinger et al., 2011, p. 3)

## 2.2.2 การผลิตทองแดงจากเศษโลหะทองแดง

สถาบันเหล็กและเหล็กกล้าแห่งประเทศไทยได้รายงานไว้ในปี พ.ศ. 2557 ว่า การผลิตทองแดงจากเศษโลหะแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มหลัก ได้แก่ กลุ่มที่ 1 คือ เศษโลหะทองแดงใหม่ เป็นเศษโลหะที่เกิดขึ้นภายในโรงงานอุตสาหกรรม (returned scrap) หรือเศษโลหะที่เกิดขึ้นในโรงงานแปรรูปทองแดง เช่น โรงกลึงเจาะ ไซ และโรงหล่อ เป็นต้น กลุ่มที่ 2 คือ เศษโลหะทองแดงเก่า (obsolete scrap) เป็นเศษโลหะที่ได้จากโรงงานรับซื้อเศษโลหะ หรือ ผลิตภัณฑ์โลหะที่ผ่านการใช้งานแล้ว เช่น ลวดทองแดง สายไฟ ท่อทองแดง ชิ้นส่วนอุปกรณ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ที่หมดอายุการใช้งานหรือชำรุดเสียหาย เป็นต้น

กระบวนการผลิตทองแดงจากเศษโลหะ ประกอบด้วย 4 ขั้นตอน ดังนี้

(1) การเตรียมวัตถุดิบตั้งต้นของการผลิตทองแดงจากเศษโลหะ ในเบื้องต้นเป็นการแยกเศษทองแดงตามปริมาณธาตุผสมที่ปะปนอยู่ในเศษทองแดง จากนั้นจึงทำความสะอาดเศษโลหะทองแดงเพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนออกจากเศษโลหะทองแดง อย่างไรก็ตาม การเตรียมวัตถุดิบตั้งต้นดังกล่าวสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การแยกด้วยมือ การแยกโดยใช้เครื่องจักร หรือแม้แต่การแยกด้วยความร้อน เช่น การอบสายไฟเพื่อกำจัดฉนวนที่หุ้มโลหะทองแดงออก เป็นต้น นอกจากนี้ ยังมี การแยกทองแดงด้วยสารเคมี เช่น การแยกทองแดงจากตะกั่วด้วยสารเคมี ซึ่งวิธีนี้เหมาะสำหรับตะกั่วหรือสแลกที่มีเนื้อทองแดงในปริมาณสูง

(2) การหลอมทองแดง เป็นการใช้ความร้อนเพื่อหลอมเศษทองแดงที่ผ่านการเตรียมเพื่อเป็นวัตถุดิบตั้งต้นในเตา โดยทั่วไปใช้อุณหภูมิในการหลอมประมาณ  $1,200^{\circ}\text{C}$  หรือไม่ต่ำกว่า  $1,084^{\circ}\text{C}$  ซึ่งอาจใช้เตาฟืนลม เตาหมุน เตาอนอน หรือเตาไฟฟ้า ขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณของโลหะทองแดง สำหรับทองแดงที่ถูกหลอมภายในเตาฟืนลมจะมีความบริสุทธิ์ร้อยละ 80-90 โดยมวล ในขณะที่ทองแดงที่ถูกหลอมด้วยเตาอนอนจะมีความบริสุทธิ์สูงถึงร้อยละ 99 โดยมวล

(3) ขั้นตอนการปรับแต่งคุณภาพ ซึ่งจะทำการปรับปรุงส่วนผสมทางเคมี โดยการปรับธาตุผสมต่าง ๆ ของทองแดงหลอมเหลวในเตาหลอมเพื่อให้ส่วนผสมทางเคมีของทองแดงหลอมเหลวตรงตามความต้องการการใช้งานของลูกค้า

(4) การขึ้นรูปกึ่งสำเร็จ ซึ่งทองแดงหลอมเหลวที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพแล้วจะถูกนำไปหล่อด้วยกระบวนการหล่อแบบต่อเนื่อง (continuous casting) ต่อด้วยกระบวนการรีดหรือดึงเพื่อแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ทองแดงตามความต้องการของลูกค้า หรืออาจจะนำไปเทลงในแบบหล่อเป็นโลหะแท่งเพื่อจำหน่ายให้กับลูกค้าต่อไป

## 2.3 การจำแนกประเภททองแดง

ในปัจจุบันได้มีการใช้งานทองแดงและโลหะทองแดงผสมประมาณ 400 เกรด อย่างไรก็ตาม Copper Development Association (CDA) ได้จำแนกโลหะทองแดงและโลหะทองแดงผสมออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่

### 2.3.1 โลหะทองแดงและโลหะทองแดงผสมโดยการขึ้นรูป (wrought copper alloys)

โลหะทองแดงและโลหะทองแดงผสมที่ผ่านการขึ้นรูปถูกแบ่งออกเป็นเกรดต่าง ๆ โดยใช้รหัส ซึ่งหน่วยงาน The Unified Numbering System (UNS) ได้เป็นผู้กำหนดขึ้น มีรายละเอียดดังแสดงในตารางที่ 2.1 ซึ่งเกรดของโลหะทองแดงและโลหะทองแดงผสมมีรหัสเรียงตั้งแต่ C10000 ถึง C79999 โดยโลหะทองแดงประเภทนี้สามารถผลิตได้จากกระบวนการที่หลากหลาย เช่น การอบอ่อน (annealed) การชุบแข็งด้วยการอบคืนไฟ (hardened by heat treatments) การอบคลายความเค้น (stress relieved) และการขึ้นรูปเย็น (cold worked) เป็นต้น

ตารางที่ 2.1 การจำแนกประเภทย่อยและการกำหนดรหัสของโลหะทองแดงและโลหะทองแดงผสมโดยการขึ้นรูป (Copper Development Association: CDA, 2014)

ประเภท	ชื่อสามัญ	องค์ประกอบหลัก	รหัส	
ทองแดงและโลหะทองแดงผสมที่มีปริมาณทองแดงสูง (Coppers)	Coppers	$\geq 99.3\%$ Cu	C10100...C15999	
	High-Copper Alloys	$> 96\%$ Cu but $< 99.3\%$ Cu	C16000...C19999	
ทองเหลือง (Brasses)	Yellow Brasses	Cu-Zn	C21000...C28999	
	Leaded Red Brasses	Cu-Zn-Pb	C30000...C39999	
	Tin Brasses	Cu- Zn- Sn-Pb	C40000...C49999	
	Phosphor Bronzes	Cu-Sn-P	C50000...C52999	
บรอนซ์ หรือ สัมฤทธิ์ (Bronzes)	Leaded Phosphor Bronzes	Cu-Sn-Pb-P	C53000...C54999	
	Copper- Phosphorous Alloys	Cu-P / Cu-P-Ag	C55000...C55299	
	Copper-Silver-Zinc Alloys	Cu-Ag-Zn	C55300...C60799	
	Aluminum Bronzes	Cu-Al-Ni-Fe-Si-Sn	C60800...C64699	
	Silicon Bronzes and Silicon Brasses	Cu-Si-Sn	C64700...C66199	
		C64700...C66199	Cu-Zn-...	C66200...C69999
	ทองแดงและโลหะผสมนิกเกิล/เงิน (Copper-Nickels)	Copper-Nickel-Iron Alloys / Spinodal Bronzes	Cu-Ni-Fe / Cu-Ni-Sn	C70000...C73499
Nickel Silvers		Cu-Ni-Zn	C73500...C79999	

### 2.3.2 โลหะทองแดงและโลหะทองแดงผสมโดยการหล่อ (cast copper alloys)

หน่วยงาน UNS ได้แบ่งประเภทของโลหะทองแดงและโลหะทองแดงผสมโดยการหล่อออกเป็นรหัสตั้งแต่ C80000 ถึง C99999 ดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 การจำแนกประเภทย่อยและการกำหนดรหัสของโลหะทองแดงและโลหะผสมทองแดง โดยการหล่อ (Copper Development Association: CDA, 2014)

ประเภท	ชื่อสามัญ	องค์ประกอบหลัก	รหัส
ทองแดงและโลหะผสมทองแดง (Cast Coppers)	Coppers	$\geq 99.3\%$ Cu	C80000...C81399
	High-Copper Alloys	$> 96\%$ Cu but $< 99.3\%$ Cu	C81400...C83299
ทองเหลืองหล่อ (Cast Brasses)	Red Brasses and Lead Red	Cu-Sn-Zn / Cu-Sn-	C83300...C84999
	Brasses	Zn-Pb	
	Yellow Brasses	Cu-Zn	C85000...C85999
บรอนซ์ หรือ สัมฤทธิ์หล่อ (Cast Bronzes)	Manganese Bronzes and Lead Manganese Bronzes	Cu-Zn-Mn-Fe-Pb	C86000...C86999
	Silicon Bronzes and Silicon Brasses	Cu-Zn-Si	C87000...C87999
	Copper-Bismuth and Copper- Bismuth-Selenium Alloys	Cu-Bi / Cu-Bi-Se	C88000...C89999
	Tin Bronzes and Lead Tin Bronzes	Cu-Sn-Zn / Cu-Sn- Zn-Pb	C90000...C94500
	Nickel-Tin Bronzes	Cu-Ni-Sn-Zn-Pb	C94600...C94999
ทองแดงและโลหะผสมนิกเกิลและ อื่น ๆ (Cast Copper-Nickel Alloys)	Aluminum Bronzes	Cu-Al-Ni-Fe	C95000...C95999
Alloys)	Copper-Nickel-Iron Alloys / Spinodal Bronzes	Cu-Ni-Fe / Cu-Ni-Sn	C96000...C96999
	Nickel Silvers	Cu-Ni-Zn-Pb-Sn	C97000...C97999
Copper-Lead Alloys	Cu-Pb	C98000...C98999	
Special alloys	Cu-...	C99000...C99999	

## 2.4 การใช้งานโลหะทองแดง

โลหะทองแดงมีความสามารถในการถูกขึ้นรูปได้ง่าย นำไฟฟ้าและนำความร้อนได้ดี มีความแข็งแรงและมีความต้านทานความล้าสูง ดังนั้น ทองแดงจึงถูกนำไปใช้งานอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมแขนงต่าง ๆ ดังนี้

### 2.4.1 อุตสาหกรรมไฟฟ้า

เนื่องจากทองแดงเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี ทองแดงจึงถูกนำไปใช้เป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตชิ้นส่วนอุปกรณ์ไฟฟ้า เช่น ใช้ทำสายไฟ เคเบิล มอเตอร์ เครื่องกำเนิดไฟฟ้า ไดนาโม พัดลม ระบบควบคุมในโรงงาน ระบบจ่ายกำลัง เครื่องปรับอากาศ และอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ (สายไฟ สายโทรศัพท์ อุปกรณ์วิทยุและโทรทัศน์) นอกจากนี้ ทองแดงยังถูกนำไปทำเป็นบัสบาร์ (busbar) ที่เป็นอุปกรณ์ไฟฟ้าซึ่งทำจากแท่งทองแดง

### 2.4.2 อุตสาหกรรมก่อสร้าง

จากสมบัติของทองแดงที่มีความต้านทานการกัดกร่อนที่ดี ทองแดงจึงถูกนำมาใช้งานในอุตสาหกรรมก่อสร้างในหลายรูปแบบ เช่น ทำหลังคา ท่อน้ำและข้อต่อต่าง ๆ รวมถึงระบบการทำความร้อน และระบบปรับอากาศภายในอาคารก่อสร้างต่าง ๆ

### 2.4.3 เครื่องจักรอุตสาหกรรม

ทองแดงถูกนำมาใช้ทำเป็นส่วนประกอบต่าง ๆ ในเครื่องจักรอุตสาหกรรม เช่น เฟืองลูกปืน ใบพัด เครื่องจักรกล เครื่องใช้ภายในบ้าน รวมถึงการใช้ทองแดงทำเป็นท่อ วาล์ว ข้อต่อ ในโรงกลั่นน้ำจากน้ำทะเล อุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อน และเครื่องมือกลอื่น ๆ เนื่องจากจุดเด่นของทองแดงคือ สามารถทนทานต่อการกัดกร่อนได้เป็นอย่างดี แม้ถูกใช้งานในน้ำทะเลที่วากันว่ามีฤทธิ์ในการกัดกร่อนมากที่สุด

### 2.4.4 อุตสาหกรรมขนส่ง

อุตสาหกรรมขนส่งเป็นอุตสาหกรรมที่มีการบริโภคทองแดงในหลายรูปแบบ เช่น โลหะผสมทองแดง-นิกเกิลที่ถูกใช้เป็นวัสดุเพื่อทำตัวถังของเรือ รวมถึงการผลิตรถยนต์และรถบรรทุก ก็มีการใช้ทองแดงทำมอเตอร์ สายไฟหม้อน้ำ ขั้วต่อเบรคและแบร์ริง แม้แต่ในอุตสาหกรรมขนส่งยานยนต์สมัยใหม่อย่างเช่น รถยนต์ที่มีการขับเคลื่อนด้วยไฟฟ้าหรือเรียกว่า Electric Vehicles (EVs) ที่มีการใช้ทองแดงเพิ่มขึ้น 3.6 เท่า เมื่อเทียบกับปริมาณการใช้ทองแดงในรถยนต์แบบสันดาปภายใน (International Copper Study Group: ICSG, 2020)

## 2.4.5 การใช้ประโยชน์ด้านอื่น ๆ

การใช้ประโยชน์โลหะทองแดงในด้านอื่น ๆ เช่น

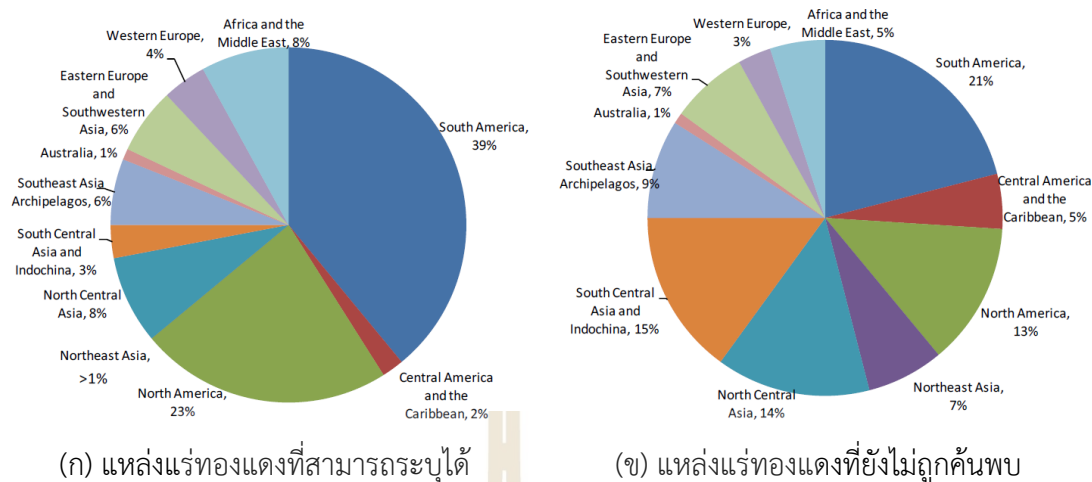
- ยาต้านจุลชีพ (antimicrobial) เนื่องจากทองแดงกำลังได้รับความนิยมให้เป็นวัสดุทางเลือกแทนพลาสติก จึงทำให้ถูกนำมาใช้งานทางการแพทย์ เช่น โตะฆ่าเชื้อและที่จับสำหรับรถเข็นทางการแพทย์ เป็นต้น
- การเพาะเลี้ยงสัตว์น้ำ (aquaculture) เช่น อวนสำหรับเพาะเลี้ยงสัตว์น้ำในทะเลที่ทำด้วยตาข่ายโลหะทองแดงผสม เป็นต้น
- พลังงานหมุนเวียน (renewable energy) ซึ่งทองแดงมีบทบาทสำคัญในระบบพลังงานสะอาด ตั้งแต่ลมไปจนถึงโรงไฟฟ้าพลังงานแสงอาทิตย์
- การกระจายพลังงานแผ่นดินไหว (seismic energy dissipation) ความเสียหายจากแผ่นดินไหวสามารถควบคุมได้โดยการใช้อุปกรณ์ที่ทำจากทองแดงซึ่งดูดซับพลังงานเพื่อจำกัดการเคลื่อนไหวของอาคาร รวมถึงใช้ผลิตภัณฑ์ในอุตสาหกรรมเคมีเครื่องวัดต่าง ๆ เครื่องประดับ เครื่องตกแต่ง เหยี่ยูกษาปณ์ บรรจุภัณฑ์ และใช้ผลิตโลหะผสม เช่น ทองเหลือง และทองสัมฤทธิ์ เป็นต้น

## 2.5 สถานภาพอุตสาหกรรมทองแดงของโลก

### 2.5.1 ปริมาณสำรองแร่ทองแดงของโลก

United States Geological Survey [USGS] (2013 อ้างถึงใน ICSG, 2020, หน้า 7) ได้ทำการสำรวจและประเมินแหล่งทรัพยากรทองแดงทั่วโลกไว้ว่า แหล่งแร่ทองแดงที่สามารถระบุได้มีปริมาณของแร่ทองแดงประมาณ 2,100 ล้านตัน ส่วนแหล่งแร่ทองแดงที่ยังไม่ถูกค้นพบ ได้แก่ ทองแดงจากหินอัคนี (porphyry copper deposits) และตะกอนทองแดงซึ่งจับตัวกันอยู่ในชั้นหิน (sediment-hosted-strata-bound copper deposits) น่าจะมีแร่ทองแดงประมาณ 3,100 และ 400 ล้านตันตามลำดับ ดังนั้น จึงคาดได้ว่ามีปริมาณแร่ทองแดงจากแหล่งทรัพยากรทั่วโลกประมาณ 5,600 ล้านตัน

แหล่งแร่ทองแดงที่สามารถระบุได้โดยส่วนใหญ่พบอยู่ในภูมิภาคอเมริกาใต้ (South America) และอเมริกาเหนือ (North America) เป็นหลัก ในขณะที่แหล่งแร่ทองแดงที่ยังไม่ถูกค้นพบส่วนใหญ่ คาดว่าตั้งอยู่ในภูมิภาคอเมริกาใต้ (South America) เอเชียตะวันออกเฉียงใต้ และอินโดจีน (South Central Asia and Indochina) โดยแหล่งทรัพยากรทองแดงสำรองทั่วโลกแสดงดังในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 แหล่งแร่ทองแดงสำรองทั่วโลก (ก) สามารถระบุได้ และ (ข) ยังไม่ถูกค้นพบ  
(International Copper Study Group: ICSG, 2020, p. 7)

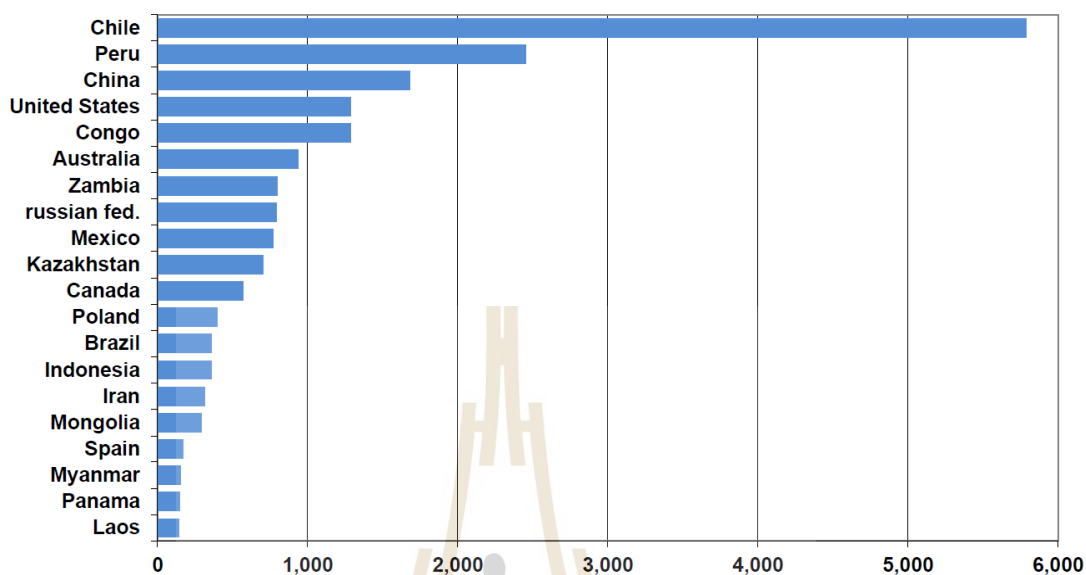
การผลิตแร่ทองแดงทั่วโลกในปี ค.ศ. 2019 มีประมาณ 20.5 ล้านตัน ดังแสดงในรูปที่ 2.5 จะพบว่าประเทศชิลีสามารถผลิตแร่ทองแดงได้ในปริมาณมากที่สุดถึง 5.8 ล้านตัน หรือคิดเป็นร้อยละ 29 ของปริมาณการผลิตแร่ทองแดงทั้งหมด ในลำดับรองลงไป ได้แก่ ประเทศเปรู จีน และสหรัฐอเมริกา (International Copper Study Group: ICSG, 2020, p. 12) นอกจากนี้ ประเทศชิลียังเป็นผู้ส่งออกสินแร่และหัวแร่ทองแดง (copper ores and concentrates) มากที่สุดในโลกอีกด้วย โดยส่งออกทองแดงในปริมาณ 3.2 ล้านตัน คิดเป็นมูลค่าการส่งออกทั้งสิ้น 18.4 พันล้านดอลลาร์ ส่วนประเทศจีนเป็นผู้รับซื้อแร่ทองแดงรายใหญ่ คิดเป็นมูลค่าการนำเข้าสินแร่และหัวแร่ทองแดงประมาณ 34.08 พันล้านดอลลาร์ รองลงมาคือประเทศญี่ปุ่น มีมูลค่าการนำเข้าคิดเป็น 8.19 พันล้านดอลลาร์ ส่วนสหภาพยุโรปและเกาหลีใต้เป็นผู้รับซื้อรายใหญ่อันดับที่ 3 และ 4 มีมูลค่าการนำเข้าประมาณ 6.01 และ 3.45 พันล้านดอลลาร์ ตามลำดับ (World Integrated Trade Solution: WITS, 2019)



### Copper Mine Production by Country: Top 20 Countries in 2019

(Thousand metric tonnes copper)

Source: ICSG



รูปที่ 2.5 ประเทศผู้ผลิตแร่ทองแดง 20 อันดับแรกของโลกในปี ค.ศ. 2019

(International Copper Study Group: ICSG, 2020, p. 12)

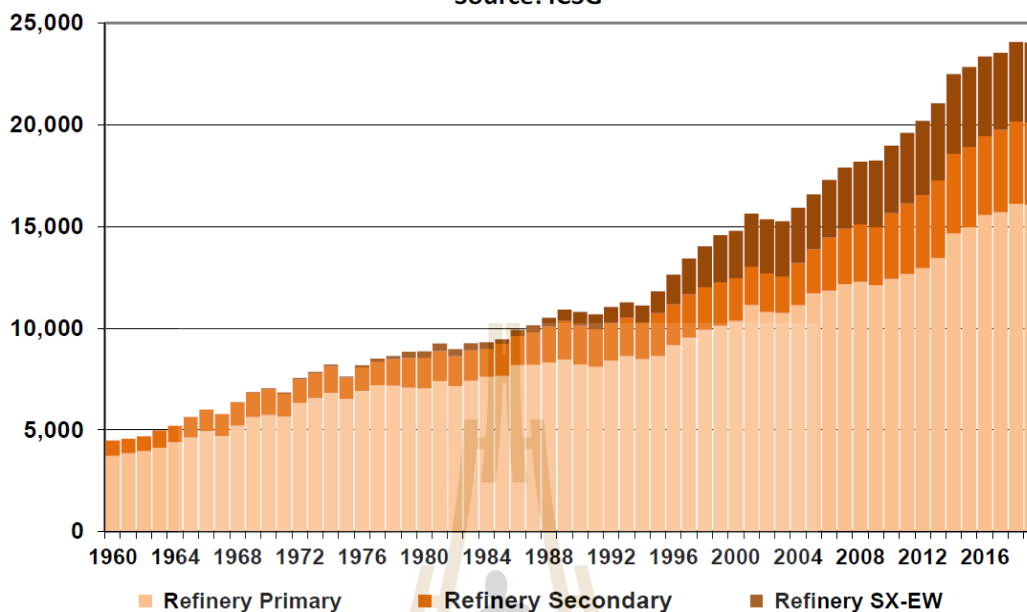
#### 2.5.2 การผลิตทองแดงบริสุทธิ์ของโลก

ปริมาณการผลิตทองแดงบริสุทธิ์ (refined copper production) ของทั้งโลกในปี ค.ศ. 2019 อยู่ที่ 24.0 ล้านตัน โดยสัดส่วนการผลิตทองแดงบริสุทธิ์ด้วยวิธีการต่าง ๆ ในแต่ละปีแสดงดังในรูปที่ 2.6 ซึ่งเป็นการผลิตทองแดงบริสุทธิ์จากสินแร่ (refinery primary) ประมาณ 16.0 ล้านตัน และจากแหล่งทองแดงทุติยภูมิ (refinery secondary) ประมาณ 4.0 ล้านตัน ส่วนอีกประมาณ 4.0 ล้านตัน เป็นการผลิตด้วยกรรมวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลายร่วมกับกรรมวิธีอิเล็กโทรวินนิง (refinery SX-EW) ทองแดงบริสุทธิ์ส่วนใหญ่ผลิตในประเทศจีน ในสัดส่วนร้อยละ 41 รองลงไปเป็นประเทศชิลี ญี่ปุ่น และสหรัฐอเมริกา ในสัดส่วนร้อยละ 9, 6 และ 4 ตามลำดับ (International Copper Study Group: ICSG, 2020, p. 21, 24)

## World Refined Copper Production, 1960-2019

Thousand metric tonnes copper

Source: ICSG



รูปที่ 2.6 ปริมาณการผลิตทองแดงบริสุทธิ์ของทั้งโลกระหว่างปี ค.ศ. 1960-2019  
(International Copper Study Group: ICSG, 2020, p. 21)

### 2.5.3 การค้าโลหะทองแดงของโลก

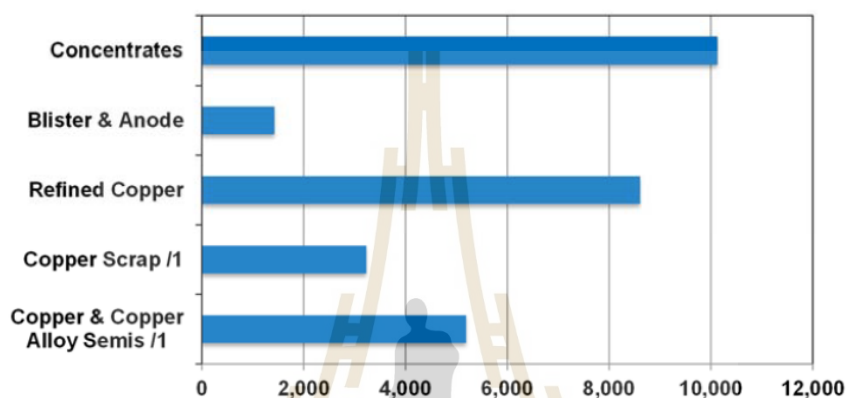
อุตสาหกรรมการผลิตโลหะทองแดง สามารถแบ่งโครงสร้างตามขั้นตอนการผลิตได้ ดังนี้ 1) อุตสาหกรรมขั้นต้นน้ำ ได้แก่ การทำเหมืองแร่ทองแดง อุตสาหกรรมถลุงแร่และหลอมเศษโลหะ ซึ่งเป็นอุตสาหกรรมการผลิตแร่ทองแดงให้เป็นทองแดงที่ยังไม่ขึ้นรูป (unwrought) 2) อุตสาหกรรมขั้นกลางน้ำเป็นอุตสาหกรรมผลิตทองแดง โดยการนำคอปเปอร์แคโทดมาแปรรูปให้เป็นรูปทรงต่าง ๆ และ 3) อุตสาหกรรมขั้นปลายน้ำ ได้แก่ การผลิตผลิตภัณฑ์สำเร็จรูปในอุตสาหกรรมต่อเนื่องต่าง ๆ เช่น ชิ้นส่วนอุปกรณ์ สิ่งก่อสร้าง และงานโครงสร้างพื้นฐานที่มีส่วนประกอบของสายไฟ ข้อต่อ และอุปกรณ์อื่น ๆ เป็นต้น (สถาบันเหล็กและเหล็กกล้าแห่งประเทศไทย, 2557)

หน่วยงาน ICSG ได้รายงานไว้ในปี ค.ศ. 2020 ว่าวัตถุดิบหลักที่เกี่ยวข้องกับทองแดง ซึ่งมีการนำเข้าและส่งออกกันทั่วโลกในปี ค.ศ. 2019 ดังแสดงในรูปที่ 2.7 ได้แก่

- หิวแร่ทองแดง (copper concentrates)
- คอปเปอร์บลิสเตอร์และคอปเปอร์แอโนด (copper blister and anode)
- ทองแดงบริสุทธิ์ (refined copper) ได้แก่ คอปเปอร์แคโทดและก้อนทองแดง (copper cathode and ingots)

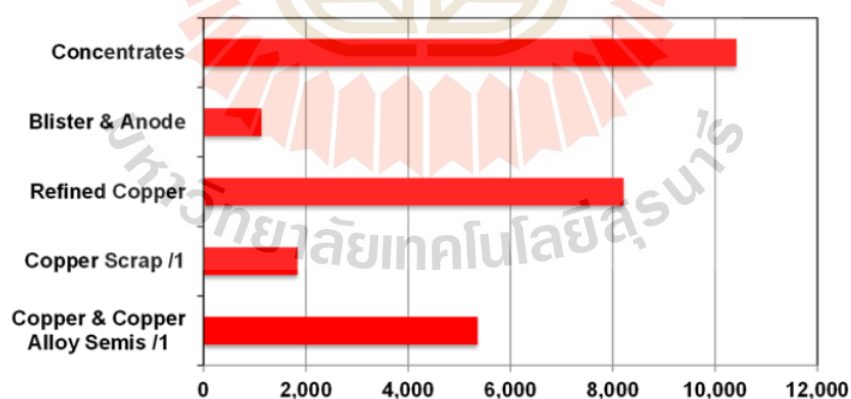
- เศษทองแดง (copper scrap)
- ผลิตภัณฑ์ทองแดงและทองแดงผสมกึ่งสำเร็จรูป (copper semis) เช่น ลวดและสายไฟทองแดง หลอดหรือท่อทองแดง แผ่นและฟลอย์ทองแดง เป็นต้น

**World Copper Imports by Product Category, 2019 /2**  
 Thousand metric tonnes copper (unless otherwise noted)  
 Source: ICSG



(ก) การนำเข้า

**World Copper Exports by Product Category, 2019 /2**  
 Thousand metric tonnes copper (unless otherwise noted)  
 Source: ICSG



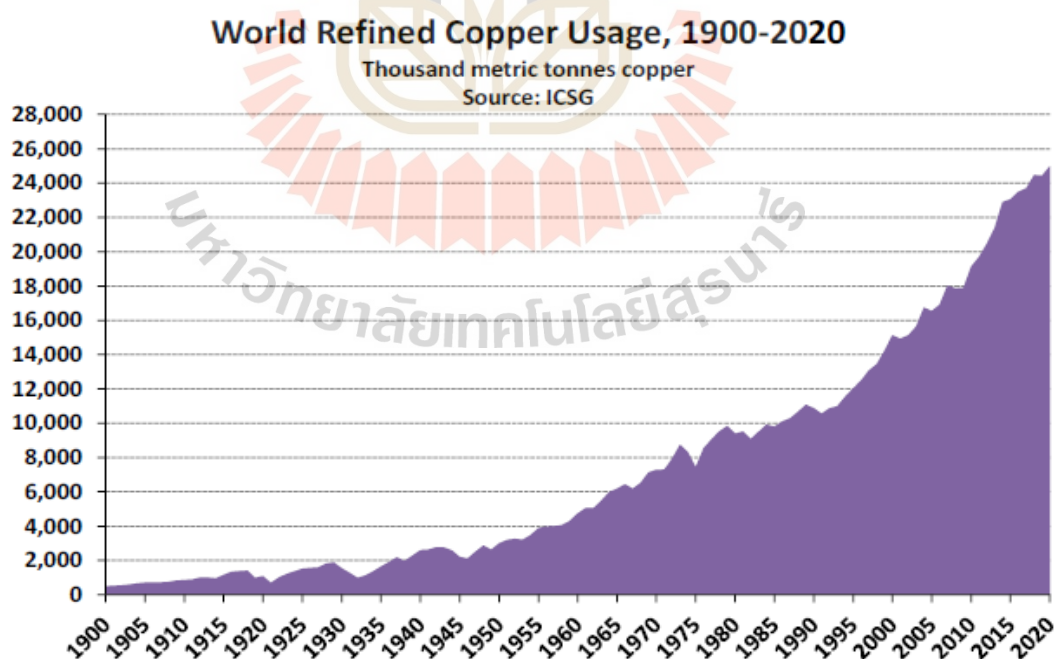
(ข) การส่งออก

รูปที่ 2.7 การนำเข้าและส่งออกผลิตภัณฑ์โลหะทองแดงในรูปแบบต่าง ๆ ของโลกในปี ค.ศ. 2019  
 (International Copper Study Group: ICSG, 2020, p. 27)

#### 2.5.4 ความต้องการใช้งานทองแดงของโลก

ปริมาณการใช้งานทองแดงบริสุทธิ์จากทั่วโลกระหว่างปี ค.ศ. 1900-2020 ดังแสดงในรูปที่ 2.8 พบว่าแนวโน้มของการใช้งานทองแดงบริสุทธิ์จากอดีตจวบจนปัจจุบันเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเป็นเงาตามตัวของการเติบโตของอุตสาหกรรมการผลิตอุปกรณ์ไฟฟ้า และอิเล็กทรอนิกส์ ทั้งนี้ เพราะทองแดงมีสมบัติการนำไฟฟ้าและนำความร้อนที่ดี เป็นวัสดุที่แข็งแกร่งและทนทานต่อการกัดกร่อนได้ดี ดังนั้น จึงเป็นผลทำให้ทองแดงถูกนำมาใช้งานอย่างแพร่หลาย ทองแดงจึงเป็นโลหะที่มีบทบาทสำคัญอย่างมากในอนาคตต่อการขับเคลื่อนอุตสาหกรรมยุคใหม่ เช่น อุตสาหกรรมรถยนต์ไฟฟ้า และอุตสาหกรรมเซลล์แสงอาทิตย์ เป็นต้น ซึ่งอุตสาหกรรมเหล่านี้ถือเป็นผู้บริโภคทองแดงที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เมื่อภาคอุตสาหกรรมเริ่มเปลี่ยนแปลงเข้าสู่อุตสาหกรรมที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากขึ้น ก็ย่อมส่งผลโดยตรงต่อความต้องการการใช้ทองแดงที่เพิ่มขึ้น ซึ่งอัตราการเติบโตของการใช้งานทองแดงบริสุทธิ์ของทั่วโลกมีอัตราเพิ่มขึ้นเฉลี่ย 3.4% ต่อปี (International Copper Study Group: ICSG, 2021, p. 36)

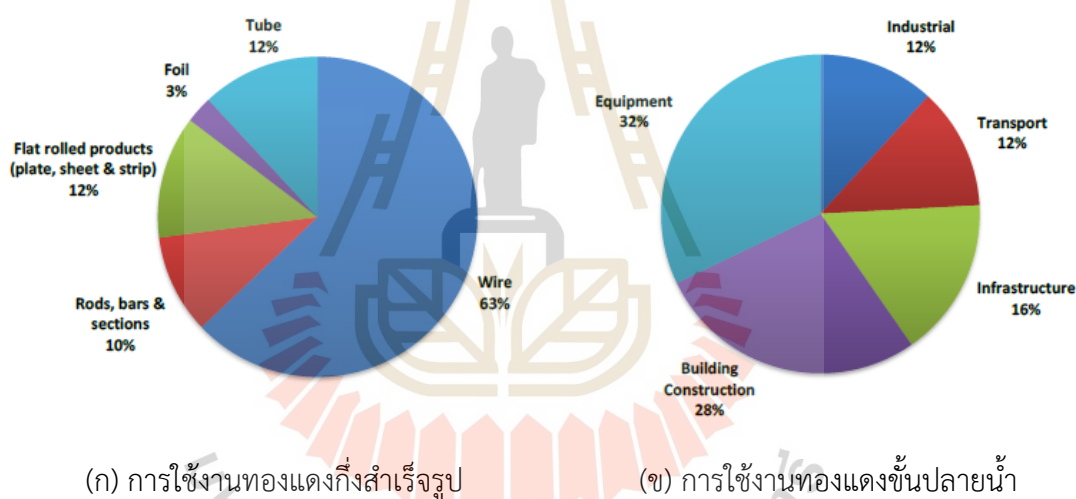
ในปี ค.ศ. 2021 หน่วยงาน ICSG ได้รายงานไว้ว่า การใช้งานทองแดงบริสุทธิ์ในปี ค.ศ. 2020 มีปริมาณมากถึง 25 พันล้านตัน โดยมีจีนเป็นผู้บริโภคทองแดงบริสุทธิ์รายใหญ่ที่สุดด้วยการใช้งานทองแดงบริสุทธิ์ราว 14.4 พันล้านตัน ซึ่งคิดเป็นร้อยละ 57.6 ของการใช้งานทองแดงบริสุทธิ์ทั้งหมด



รูปที่ 2.8 ปริมาณการใช้ทองแดงบริสุทธิ์จากทั่วโลกระหว่างปี ค.ศ. 1900-2020

(International Copper Study Group: ICSG, 2021, p. 36)

ICSG ได้รายงานถึงสัดส่วนการใช้งานทองแดงทั่วโลกในปี ค.ศ. 2020 ดังแสดงรูปที่ 2.9 โดยพบว่าในปี ค.ศ. 2020 ทั่วโลกมีสัดส่วนการใช้งานทองแดงกึ่งสำเร็จรูป (copper semis) มากที่สุดในกลุ่มลวดและสายไฟทองแดง (wire) โดยมีสัดส่วนการใช้ทองแดงมากถึงร้อยละ 63 รองลงมาคือ กลุ่มท่อทองแดงหนา/บาง (tube) และแผ่นทองแดงหนา/บาง/เส้น (plates/sheets/strips) ซึ่งมีสัดส่วนการใช้งานทองแดงเท่ากันอยู่ที่ร้อยละ 12 ส่วนกลุ่มที่มีสัดส่วนการใช้งานทองแดงเป็นอันดับ 3 และ 4 คือ กลุ่มหลอดหรือท่อทองแดง/บาร์และท่อนทองแดง (rod/bar & sections) และกลุ่มฟลอยด์ทองแดง (foil) ซึ่งคิดเป็นร้อยละ 10 และ 3 ตามลำดับ ในการใช้งานทองแดงขั้นปลายน้ำของโลกในปี ค.ศ. 2020 พบว่าทองแดงได้ถูกนำมาใช้ในกลุ่มชิ้นส่วนอุปกรณ์ (equipment) มากที่สุดในร้อยละ 32 รองลงไปเป็นกลุ่มงานก่อสร้าง กลุ่มโครงสร้างพื้นฐาน การขนส่งและอุตสาหกรรม ในสัดส่วนร้อยละ 28, 16, 12, และ 12 ตามลำดับ



รูปที่ 2.9 สัดส่วนการใช้งานผลิตภัณฑ์โลหะทองแดงในลักษณะต่าง ๆ ทั่วโลกในปี ค.ศ. 2020

(ก) การใช้งานทองแดงกึ่งสำเร็จรูป (ข) การใช้งานทองแดงขั้นปลายน้ำ

(International Copper Study Group: ICSG, 2021, p. 48)

### 2.5.5 การเคลื่อนไหวของราคาโลหะทองแดงในตลาดโลก

แนวโน้มของราคาทองแดงที่ตลาดซื้อขายโลหะล่วงหน้ากรุงลอนดอน (London Metal Exchange: LME) ระหว่างเดือนมีนาคม ค.ศ. 2017 ถึงเดือนมีนาคม ค.ศ. 2022 ดังแสดงในรูปที่ 2.10 พบว่า ช่วงปลายเดือนมีนาคม ค.ศ. 2017 จนถึงปลายปี ค.ศ. 2019 ราคาทองแดงในตลาดโลกมีความผันผวนขึ้นลงตามสถานการณ์ของเศรษฐกิจโลก แต่เมื่อเข้าสู่ต้นปี ค.ศ. 2020 พบว่าทองแดงมีราคาตกลงอย่างมาก ซึ่งปัจจัยสำคัญที่ทำให้เกิดเช่นนั้น เพราะสถานการณ์การระบาดของไวรัสโควิด-19 ซึ่งหลังจากสถานการณ์การแพร่ระบาดโควิด-19 เริ่มคลี่คลายลง บวกกับการกลับมาเปิดตลาดทองแดงอีกครั้งหลังเทศกาลตรุษจีนของสาธารณรัฐประชาชนจีน จึงส่งผลให้ราคาทองแดงในตลาดโลกเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง

แทบจะไม่มีเหตุผลที่ราคาทองแดงจะร่วงลง เพราะทองแดงเริ่มเป็นโมกษภัณฑ์ที่ดึงดูดใจนักลงทุน โดยเฉพาะเมื่อประเทศชั้นนำของโลกหันมาให้ความสำคัญกับการผลักดันนโยบายปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เหลือศูนย์เปอร์เซ็นต์ ซึ่งคาดว่าจะช่วยสนับสนุนการใช้รถขับเคลื่อนด้วยพลังงานไฟฟ้าทั้งคัน ใช้พลังงานจากลมและพลังงานจากแสงอาทิตย์ (เทสล่า อีโมริ อ้างถึงใน กรุงเทพฯธุรกิจ, 2564)



รูปที่ 2.10 ราคาทองแดงในตลาดโลกระหว่างปี ค.ศ. 2017-2022 ในหน่วยดอลลาร์ต่อตัน  
(The London Metal Exchange, 2022)

แม้ในอนาคตอันใกล้นี้ ภาคอุตสาหกรรมจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยเพียงใด โลหะทองแดงยังคงถูกนำมาใช้งานเป็นจำนวนมากในฐานะตัวนำไฟฟ้าและความร้อนที่ดี ทนทานและใช้งานง่าย

หนึ่งในผู้บริโภครองแดงเพื่อแปรรูปเป็นรูปทรงต่าง ๆ หรือการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์สำเร็จรูปต่าง ๆ คือ ประเทศไทย ทั้งนี้ เพราะประเทศไทยเป็นฐานการผลิตของอุตสาหกรรมทั้งขนาดเล็กและใหญ่ เช่น อุตสาหกรรมรถยนต์ อุตสาหกรรมไฟฟ้าและเครื่องใช้ไฟฟ้า และอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น

## 2.6 สถานภาพอุตสาหกรรมทองแดงในประเทศไทย

จากรายงานฉบับสมบูรณ์เรื่อง “การสำรวจสถานภาพอุตสาหกรรมโลหะนอกกลุ่มเหล็ก (Non-ferrous metals) ทองแดง” ในปี พ.ศ. 2557 โดยสถาบันเหล็กและเหล็กกล้าแห่งประเทศไทย พบว่าในปี พ.ศ. 2537 มีเพียงบริษัท ไทยคอปเปอร์ อินดัสตรี จำกัด (มหาชน) ตั้งอยู่ที่อำเภอบ้านค่าย จังหวัดระยอง เท่านั้นที่ได้รับอนุญาตให้ประกอบโลหกรรมการผลิตโลหะทองแดงจากสินแร่ ซึ่งได้นำเข้าแร่ทองแดงจากต่างประเทศ เช่น ชิลี ปาปัวนิวกินี อินโดนีเซีย และกลุ่มประเทศในอเมริกาใต้ เป็นต้น โดยโรงงานมีกำลังการผลิตทองแดงบริสุทธิ์ 165,000 ตันต่อปี อย่างไรก็ตาม ในปี พ.ศ. 2550 โรงงานนี้ได้ปิดกิจการลงเนื่องจากปัญหาสภาพคล่องจากราคาวัตถุดิบที่สูงขึ้นและปัญหาสิ่งแวดล้อม ส่งผลให้ในปัจจุบันมีเพียงการผลิตทองแดงในอุตสาหกรรมขึ้นกลางน้ำและขึ้นปลายน้ำเท่านั้น โดยได้นำเข้าทองแดงบริสุทธิ์ที่ยังไม่ขึ้นรูป (unwrought) ได้แก่ คอปเปอร์แคโทดและก้อนทองแดง (copper cathode and ingots) จากต่างประเทศเป็นจำนวนมากในแต่ละปี เพื่อแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ทองแดงกึ่งสำเร็จรูปและสำเร็จรูปต่าง ๆ โครงสร้างของอุตสาหกรรมทองแดงในประเทศไทยสามารถแบ่งออกได้เป็น 5 กลุ่ม ดังนี้

1. อุตสาหกรรมลวดและสายไฟทองแดง
2. อุตสาหกรรมหลอดหรือท่อทองแดง
3. อุตสาหกรรมแผ่น และฟอยด์ทองแดง
4. อุตสาหกรรมท่อ ถ่าง เส้น และโพรไฟล์ทองแดง
5. อุตสาหกรรมหล่อทองแดง

อุตสาหกรรมลวดและสายไฟทองแดง มีสัดส่วนการใช้งานทองแดงร้อยละ 70 ของการใช้งานทั้งหมด โดยสามารถแบ่งผู้ผลิตภายในประเทศออกเป็น 3 กลุ่ม ได้แก่ ผู้ผลิตขนาดใหญ่ ผู้ผลิตขนาดกลางและผู้ผลิตสินค้าเฉพาะ ผู้ผลิตขนาดใหญ่จะเป็นบริษัทที่มีสายการผลิตครบวงจร ตั้งแต่กระบวนการหลอมคอปเปอร์แคโทด กระบวนการรีดลวดและการผลิตสายไฟทองแดงตามขนาด

ที่ลูกค้าต้องการ ผู้ผลิตขนาดกลางส่วนใหญ่จะอาศัยการนำเข้าลวดทองแดง หรือใช้ลวดจากผู้ผลิตภายในประเทศมาผ่านกระบวนการรีดหรือดึงให้เป็นลวดและสายไฟ ในขณะที่กลุ่มผู้ผลิตสินค้าเฉพาะเป็นเพียงโรงงานที่ผลิตสินค้าทองแดงชั้นปลายน้ำเท่านั้น เช่น โรงงานผลิตลวดทองแดงอาบน้ำยา (magnet wires) โรงงานผลิตลวดทองแดงเปลือย และ โรงงานรีดลวดทองแดงสำหรับทำสายไฟฟ้า เป็นต้น

อุตสาหกรรมหลอดหรือท่อทองแดงส่วนใหญ่ใช้งานทองแดงในอุตสาหกรรมการผลิตเครื่องปรับอากาศ ตู้เย็น และเครื่องทำความเย็นชนิดต่าง ๆ รวมถึงระบบท่อน้ำ โดยในอุตสาหกรรมเครื่องปรับอากาศและตู้เย็น จะใช้ท่อทองแดงชนิดไร้ตะเข็บ (seamless copper tubes) ซึ่งท่อชนิดนี้ผลิตจากกระบวนการดึงและรีดขึ้นรูปแบบไร้กระบวนการเชื่อมใด ๆ

อุตสาหกรรมแผ่น และฟอยด์ทองแดง โดยบริษัท สยาม พงชาน เมทัล จำกัด ซึ่งเป็นบริษัทในเครือของบริษัท พงชาน คอร์ปอเรชั่น จำกัด ประเทศเกาหลีใต้ เป็นผู้ผลิตเพียงรายเดียวที่มีการผลิตทองแดงแผ่นและแถบเพื่อนำไปใช้ในการผลิตของอุตสาหกรรมชิ้นส่วนเครื่องจักรกลเครื่องใช้ไฟฟ้า และยานยนต์ อีกทั้งยังเป็นผู้ส่งมอบผลิตภัณฑ์เหรียญกษาปณ์ให้กับรัฐบาลไทย รวมถึงการผลิตแผ่นทองแดงเพื่อใช้ทำกระสุนปืนใหญ่ สำหรับอุตสาหกรรมฟอยด์ทองแดง มีบริษัท บางกอก อินดัสเตรียล ลามิเนท จำกัด เป็นผู้ผลิตรายใหญ่ที่จัดจำหน่ายทั้งในรูปแบบฟอยด์แผ่นและฟอยด์ม้วน ซึ่งส่วนใหญ่จะถูกนำไปผลิตเป็นชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์

อุตสาหกรรมท่อน แท่ง เส้น และโพรไฟล์ทองแดง มีบริษัท โอเรียนเต็ล คอปเปอร์ จำกัด เป็นผู้ผลิตรายใหญ่ในประเทศไทย โดยจำหน่ายผลิตภัณฑ์แท่ง และโพรไฟล์ทองแดงเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมไฟฟ้าและชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์

อุตสาหกรรมหล่อทองแดง มีการใช้งานทองแดงในอุตสาหกรรมการผลิตวาล์วและข้อต่อเป็นหลัก รองลงมาคือ ก๊อคน้ำและสุขภัณฑ์ โดยผู้ผลิตกลุ่มนี้จะนำเข้าโลหะผสมของทองแดงชนิดก้อน (copper alloy ingots) มาผสมกับเศษทองแดงที่เกิดขึ้นระหว่างการผลิตภายในโรงงาน ซึ่งงานหล่อทองแดงที่ได้จากโรงงานนี้มีทั้งในรูปแบบทองเหลือง (brass) และบรอนซ์ (bronze)

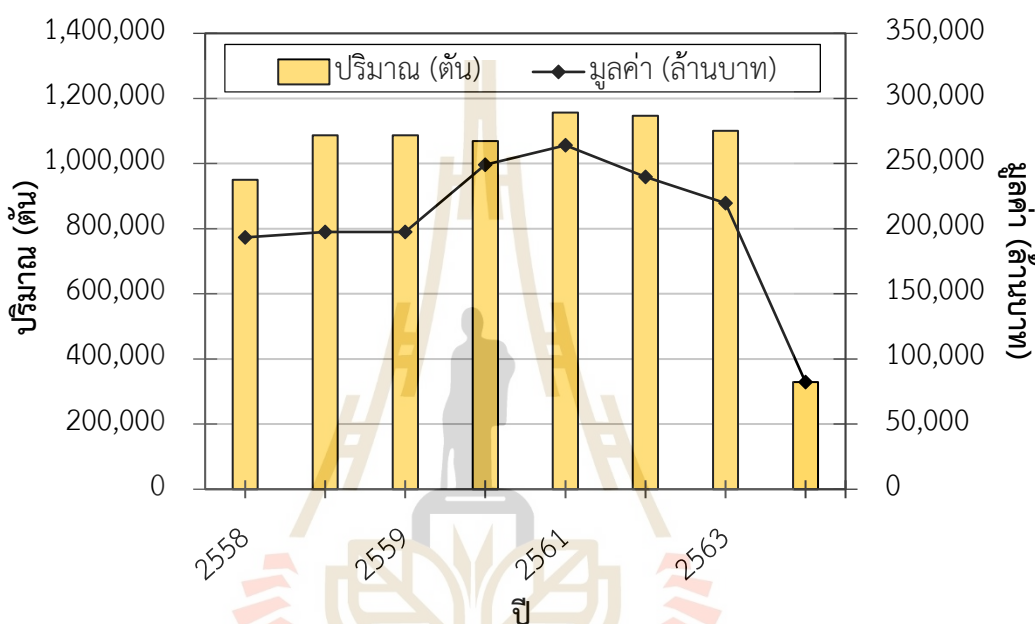
ปัจจุบันการนำเข้าสินค้าทองแดงเพื่อมาแปรรูปในประเทศไทย เป็นการนำเข้าอันดับ 10 ของหมวดสินค้าวัตถุดิบและกึ่งสำเร็จรูป ซึ่งได้แก่ ลวดและสายเคเบิล ด้วยปริมาณการนำเข้าเฉลี่ยปีละประมาณ 60,000 ล้านบาท (สำนักงานปลัดกระทรวงพาณิชย์ ศูนย์เทคโนโลยีสารสนเทศและการสื่อสาร, 2564)

จากข้อมูลทางสถิติโดยศูนย์เทคโนโลยีสารสนเทศและการสื่อสาร สำนักงานปลัดกระทรวงพาณิชย์ในปี พ.ศ. 2564 (ม.ค.-พ.ค.) ดังแสดงในรูปที่ 2.11 พบว่า ระหว่างปี พ.ศ. 2558-2564 (ไตรมาส 1/64) ส่วนใหญ่ไทยได้นำเข้าผลิตภัณฑ์ทองแดงเพื่อมาแปรรูปจาก ญี่ปุ่น จีน และได้หวัน ขณะเดียวกันก็นำเข้าเศษทองแดงจากกัมพูชา เพื่อตอบสนองความต้องการใช้งานทองแดงภายในประเทศ ซึ่งปริมาณ



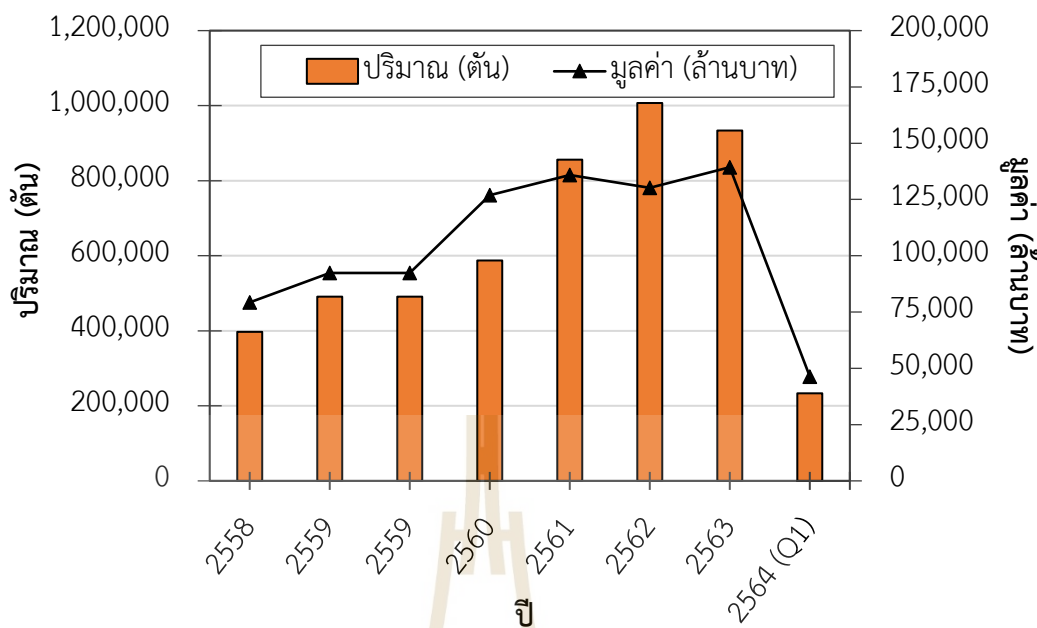
การนำเข้าทองแดงเหล่านี้ เฉลี่ยปีละ 1.0-1.1 ล้านตัน โดยมีมูลค่าการนำเข้าทองแดงเฉลี่ยปีละ 2.0 แสนล้านบาท

นอกจากนี้ ประเทศไทยยังมีโรงงานที่นำเศษทองแดงมาหลอมเพื่อนำทองแดงกลับมาใช้ประโยชน์ใหม่ภายในโรงงาน แต่กรณีเช่นนี้มีเพียงไม่กี่รายเท่านั้น เนื่องจากเศษทองแดงส่วนใหญ่จะถูกนำกลับไปหลอมในกระบวนการผลิตทองแดงของผู้ผลิตรายใหญ่อยู่แล้ว



รูปที่ 2.11 ปริมาณและมูลค่าการนำเข้าทองแดงในประเทศไทยระหว่างปี พ.ศ. 2558-2564 (ไตรมาส 1/64) (สำนักงานปลัดกระทรวงพาณิชย์ ศูนย์เทคโนโลยีสารสนเทศและการสื่อสาร, 2564)

อย่างไรก็ตาม ประเทศไทยมีการส่งออกผลิตภัณฑ์ทองแดงด้วย เช่น ผลิตภัณฑ์แปรรูปและของที่ทำด้วยทองแดง ฟอยล์ทองแดง และ หลอดหรือท่อทองแดง เป็นต้น โดยระหว่างปี พ.ศ. 2558-2564 (ไตรมาส 1/64) โดยมีข้อมูลแสดงดังในรูปที่ 2.12 พบว่าไทยได้ส่งออกผลิตภัณฑ์ทองแดงเหล่านี้เฉลี่ยปีละ 6.0-7.0 แสนตัน ซึ่งมีมูลค่าการส่งออกเฉลี่ยปีละ 1 แสนล้านบาท



รูปที่ 2.12 ปริมาณและมูลค่าการส่งออกทองแดงในประเทศไทยระหว่างปี พ.ศ. 2558-2564 (ไตรมาส 1/64) (ศูนย์เทคโนโลยีสารสนเทศและการสื่อสาร สำนักงานปลัดกระทรวงพาณิชย์, 2564)

ในปี ค.ศ. 2011 คณะกรรมาธิการยุโรป (European Commission) ได้พิจารณาว่า “หากเราสามารถนำของเสียกลับมาเป็นทรัพยากรที่จะป้อนเข้าสู่ระบบเศรษฐกิจด้วยกระบวนการนำกลับมาใช้ใหม่และการรีไซเคิล” โดยการนำกากตะกอนของเสียมาเป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมต่าง ๆ แสดงถึงความเป็นไปได้ที่ดีในการจัดการของเสียโดยพิจารณาจากแนวคิดเศรษฐกิจหมุนเวียน (A. Gherghel, C. Teodosiu, and S. D. Gisi, 2019) โดย รติมา คชนันท์ (2562) ได้อธิบายถึงแนวคิดเศรษฐกิจหมุนเวียนว่าเป็นระบบอุตสาหกรรมที่วางแผนและออกแบบมาเพื่อคืนสภาพหรือให้ชีวิตใหม่แก่วัสดุต่าง ๆ ในวงจรชีวิตผลิตภัณฑ์ แทนที่จะทิ้งไปเป็นขยะเมื่อสิ้นสุดการบริโภค เศรษฐกิจหมุนเวียนนำวัสดุที่เป็นองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหล่านั้นกลับมาสร้างคุณค่าใหม่ หมุนเวียนเป็นวงจรต่อเนื่องโดยไม่มีของเสีย

แม้ปัจจุบันประเทศไทยจะมีระบบการรีไซเคิลโลหะทองแดง เช่น การรีไซเคิลทองแดงจากชิ้นส่วนยานยนต์ การรีไซเคิลทองแดงจากชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ การรีไซเคิลทองแดงจากขี้น้ำทองเหลือง รวมไปถึง โรงงานที่มีการรีไซเคิลทองแดงจากกากตะกอนทองแดงด้วยกรรมวิธีโลหการทางความร้อน แต่ทว่าในประเทศไทยยังไม่พบโรงงานที่ดำเนินการรีไซเคิลทองแดงบริสุทธิ์จากกากตะกอนทองแดง หรือกากตะกอนกัลวานิกที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบ ผู้วิจัยจึงได้ศึกษาปรัทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องเกี่ยวกับการรีไซเคิลกากตะกอนกัลวานิกที่มีโลหะทองแดงเป็นองค์ประกอบโดย

การผลิตเป็นทองแดงบริสุทธิ์ เพื่อส่งเสริมและต่อยอดเทคโนโลยีการรีไซเคิลทองแดงบริสุทธิ์กลับมาใช้ใหม่ภายในประเทศ ทั้งนี้ เพื่อเป็นกลไกหนึ่งในการสนับสนุนและสนองนโยบายของภาครัฐในการจัดการขยะหรือของเสียที่มีประสิทธิภาพและครบวงจรเพื่อสร้างระบบหมุนเวียนวัสดุที่ใช้แล้วให้สามารถนำกลับมาใช้ประโยชน์เป็นทรัพยากรทดแทนให้แก่ภาคอุตสาหกรรมในประเทศ ภายใต้การขับเคลื่อนเศรษฐกิจของประเทศไทยไปสู่เศรษฐกิจหมุนเวียน (circular economy) ที่มีการหมุนเวียนการใช้ทรัพยากรอย่างคุ้มค่าและเกิดประโยชน์สูงสุด ตามนโยบายการพัฒนาและการขับเคลื่อนเศรษฐกิจแบบใหม่หรือ BCG Model ของภาครัฐ เพื่อสร้างคุณภาพสิ่งแวดล้อมที่ดี ลดการใช้ทรัพยากรธรรมชาติใหม่ ลดการเกิดขยะและปัญหามลพิษต่อสิ่งแวดล้อม

## 2.7 การรีไซเคิลทองแดงบริสุทธิ์จากกากตะกอนกัลวานิกที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบ

### 2.7.1 แหล่งที่มาและปริมาณกากตะกอนกัลวานิกที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบ

ในอุตสาหกรรมการผลิตชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ส่วนใหญ่จะก่อให้เกิดน้ำเสียซึ่งมีโลหะหนักปะปนลงไปด้วย เช่น ทองแดง นิกเกิล โครเมียม แมงกานีส เป็นต้น โดยน้ำเสียดังกล่าวจะต้องถูกนำไปผ่านระบบบำบัดน้ำเสีย เพื่อกำจัดไอออนของโลหะหนักหรือสารพิษออกก่อนเคลื่อนย้าย หรือนำไปผ่านกระบวนการรีไซเคิล ในเบื้องต้นโรงงานจะใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) หรือแคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Ca(OH)<sub>2</sub>) ในการปรับความเป็นกรดต่างให้เป็นกลางหรือปรับให้เป็นไปตามมาตรฐานสิ่งแวดล้อม หลังจากกรองน้ำเสียดังกล่าวจะก่อให้เกิดตะกอนของเสียที่มีโลหะหนักเป็นองค์ประกอบ เช่น ทองแดง เป็นต้น มักจะเรียกกากตะกอนดังกล่าวว่า “กากตะกอนกัลวานิก (galvanic sludge, GS)” ซึ่งมีตัวอย่างลักษณะและองค์ประกอบทางเคมีที่เกิดขึ้นจริงในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ดังแสดงในรูปที่ 2.13 และ ตารางที่ 2.3 ตามลำดับ



รูปที่ 2.13 ตัวอย่างลักษณะของตะกอนกัลวานิกที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบ

ตารางที่ 2.3 ตัวอย่างองค์ประกอบทางเคมีของตะกอนกัลวานิกที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบ

(G. Rossini et al., 2006; P. T. Huyen et al., 2016)

Element	Waste#1 (wt.%)	Waste#2 (wt.%)	Waste#3 (wt.%)	Waste#4 (wt.%)	Waste#5 (wt.%)
Cu	21.5	14.7	13.9	60.2	37.8
Ca	20.7	0.2	10.8	ND	ND
Fe	6.78	9.6	0.8	0.16	0.2
Mg	3.32	ND	ND	ND	ND
Mn	1.37	ND	ND	ND	ND
Al	0.26	2.35	0.11	0.19	0.46
Ni	0.12	3.08	ND	ND	ND
Cr	0.01	0.25	18	ND	ND
Zn	ND	7.2	7.5	3.22	21.2
Si	ND	0.66	0.1	0.14	0.13
P	ND	1.22	ND	ND	0.15
Na	ND	0.16	0.8	0.6	ND
S	ND	1.13	2.04	0.38	0.17
Sn	ND	0.26	1.01	ND	ND
Other	balance	balance	balance	balance	balance

\*ND: ไม่พบ

วรรณภา ยงพศาลภพ ได้รายงานไว้ในปี พ.ศ. 2564 ว่า “อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ของไทยในปี 2564-2566 คาดว่าจะกลับมาขยายตัว เนื่องจากการพัฒนาอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เพื่อรองรับเทคโนโลยี 5G รวมทั้งยานยนต์อัจฉริยะที่นำไปสู่การเปลี่ยนผ่านเทคโนโลยีสินค้าไฮเทค เชื่อมต่อกับอุปกรณ์ต่างๆ ผ่านเครือข่ายอินเทอร์เน็ต หรือ Internet of Things (IoT) ทำให้ความต้องการแผงวงจรไฟฟ้า (Integrated Circuit: IC) และฮาร์ดดิสก์ไดรฟ์ (Hard Disk Drive: HDD) เติบโตดี โดยเฉพาะ HDD ที่มีความจุสูงเพื่อรองรับความต้องการใช้งาน Cloud computing และ Data center ในการจัดการกับ Big data ที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว รวมถึงความต้องการสินค้า อาทิ PCs Notebooks Tablets และ Smartphones โดยมีปัจจัยสนับสนุนจากความจำเป็นที่ต้องทำงานและศึกษาในระยะทางไกลท่ามกลางภาวะโรคระบาด” ดังนั้น เมื่ออุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ของไทยมีการขยายตัวเพิ่มขึ้น ก็จะมีส่งผลโดยตรงต่อปริมาณการเกิดกากตะกอนกัลวานิกที่เพิ่มขึ้นตามไปด้วย

### 2.7.2 การจัดการกากตะกอนกัลวานิกที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบ

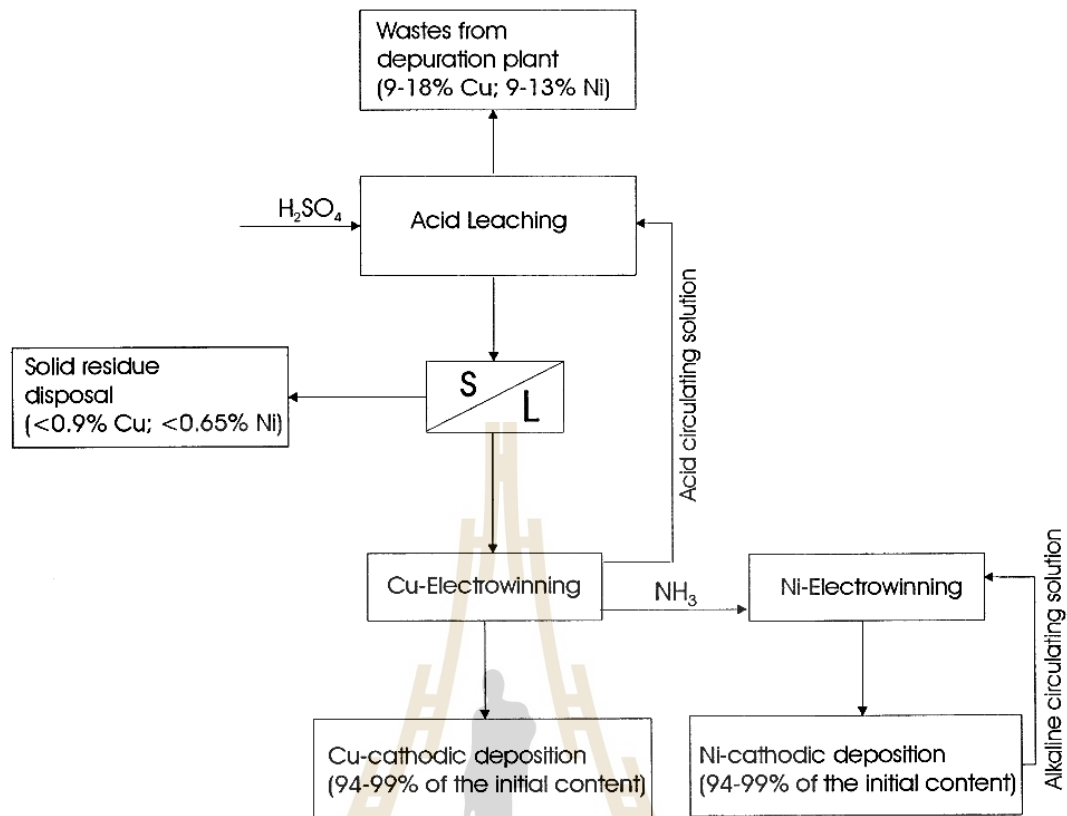
การจัดการกากตะกอนกัลวานิกที่เกิดขึ้นจากโรงงานผลิตชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ในปัจจุบันทำได้โดยการส่งขายไปยังบริษัทรับกำจัดของเสีย ซึ่งทางบริษัทฯ จะทำการรวบรวมของเสียเหล่านี้ไว้ก่อน แล้วจึงส่งออกไปยังต่างประเทศอีกทอดหนึ่ง เพื่อนำตะกอนดังกล่าวไปสกัดเอาโลหะหนักกลับมาใช้ประโยชน์ใหม่ด้วยหลักการทางโลหวิทยา (A. Gherghel et al., 2019; C. Vilarinho et al., 2012; F. Veglio et al., 2003; G. Rossini et al., 2006; H. B. Trinh, J. Le, S. Kim, J. Lee, J. C. F. Aceituno and S. Oh, 2020; I. Beauchesne, P. Drogui. B. Seyhi, G. Mercier, and J. F. Blais, 2014; J. Jandova et al., 2000; P. P. Li et al., 2011; P. Fornari et al., 1999; P. T. Huyen et al., 2016; S. H. Hu, S. C. Hu, and Y. P. Fu, 2011)

### 2.7.3 กฎระเบียบที่เกี่ยวกับการจัดการกากตะกอนที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบ

ในปัจจุบันยังไม่มีกฎระเบียบโดยตรงเกี่ยวกับการจัดการกากตะกอนกัลวานิกที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบ อย่างไรก็ตาม การบำบัดน้ำเสียที่เกิดจากภาคอุตสาหกรรมมีระเบียบข้อบังคับชัดเจน ส่วนการจัดการกากตะกอนที่เกิดจากการบำบัดน้ำเสียจะอยู่ภายใต้ระเบียบที่ว่าด้วยการจัดการกากอุตสาหกรรม ทั้งนี้ ยังไม่พบข้อมูลที่ระบุเกี่ยวกับการรีไซเคิลเพื่อสกัดเอาโลหะมีค่าจากกากตะกอนกัลวานิกที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบ

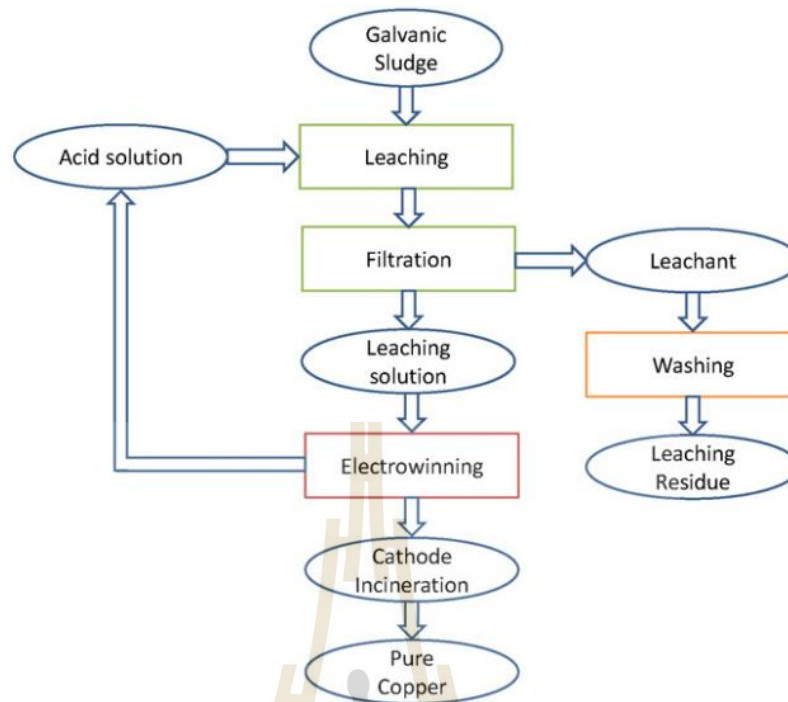
### 2.7.4 การศึกษาปรีทัศน์วรรณกรรมการรีไซเคิลกากตะกอนที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบ

จากการรวบรวมและศึกษาปรีทัศน์วรรณกรรมเบื้องต้นพบว่า F. Veglio et al. (2003) ได้ทดลองในระดับห้องปฏิบัติการในการสกัดทองแดงและนิกเกิลจากกากตะกอนที่เกิดจากระบบบำบัดน้ำเสียในกระบวนการผลิตชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ (galvanic industrial waste) โดยมีขั้นตอนในการดำเนินการดังแสดงในรูปที่ 2.14 ซึ่งในการทดลองได้ศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 0.05, 0.10 และ 0.15 M ต่อความสามารถในการชะละลายโลหะในตะกอนที่อุณหภูมิ 30, 50, 70 และ 90 °C จากการทดลองพบว่าเมื่อใช้กรดที่มีความเข้มข้น 0.15 M ที่อุณหภูมิ 50 °C ในระยะเวลา 20-30 นาที สามารถชะละลายโลหะทองแดงและโลหะนิกเกิลจากกากตะกอนของเสียให้ไปอยู่ในสารละลายกรดได้ทั้งหมด จากนั้นสารละลายที่ได้จากการชะละลายกากตะกอนด้วยอัตราส่วนกากตะกอนต่อสารละลาย 10 g/l ด้วยความเข้มข้นของกรด 0.15 M จะถูกนำไปใช้เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในกระบวนการเคมีไฟฟ้า โดยปรับให้สารละลายมีค่า pH 2.0-2.2 และควบคุมค่าศักย์ไฟฟ้าขั้วแคโทดของเซลล์เคมีไฟฟ้าที่ -0.4 V (ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์มีค่า 2.40 V) พร้อมกับกวนสารละลายอิเล็กโทรไลต์ด้วยอัตราเร็วคงที่ 200 rpm ซึ่งสามารถกู้คืนโลหะทองแดงและนิกเกิลจากกากตะกอนได้มากถึง 94-99%

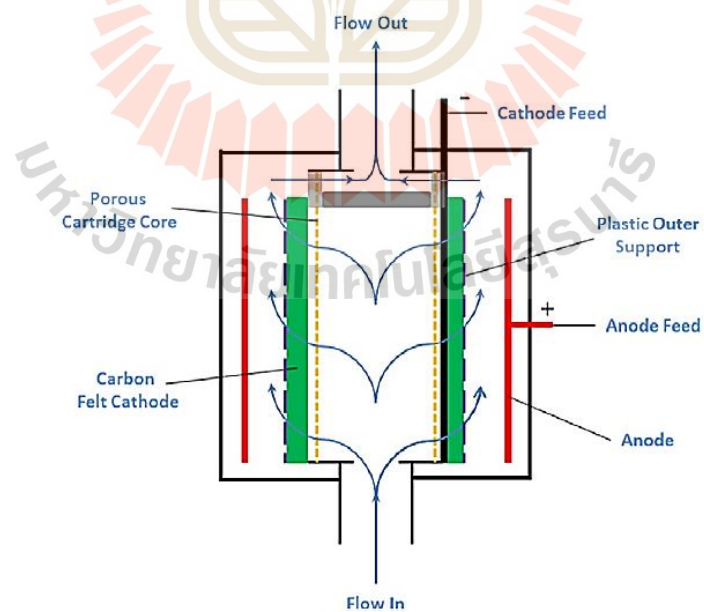


รูปที่ 2.14 ขั้นตอนการสกัดทองแดงและนิกเกิลจากกากตะกอนกัลวานิก  
(F. Veglio et al., 2003)

P. T. Huyen et al. (2016) ได้ทดลองศึกษาความเป็นไปได้ในการกู้คืนทองแดงจากกากตะกอนกัลวานิก โดยมีขั้นตอนการทดลองดังแสดงในรูปที่ 2.15 จากการทดลองพบว่าการชะละลายกากตะกอนทองแดงด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 M เวลา 90 นาที มีผลทำให้ได้สารละลายที่มีทองแดงที่สามารถทำให้บริสุทธิ์สูงด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง โดยจากการทดลองด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งได้ซึ่งใช้แคโทดเป็นทรงกระบอกคาร์บอนดังแสดงในรูปที่ 2.16 ใช้กระแสไฟฟ้า 3, 6, 9 และ 18 A โดยการคุมอัตราการไหลของอิเล็กโทรไลต์ที่ 200 l/h จะมีผลทำให้สามารถกู้คืนทองแดงได้มากกว่า 99% ในเวลา 2 ชั่วโมง

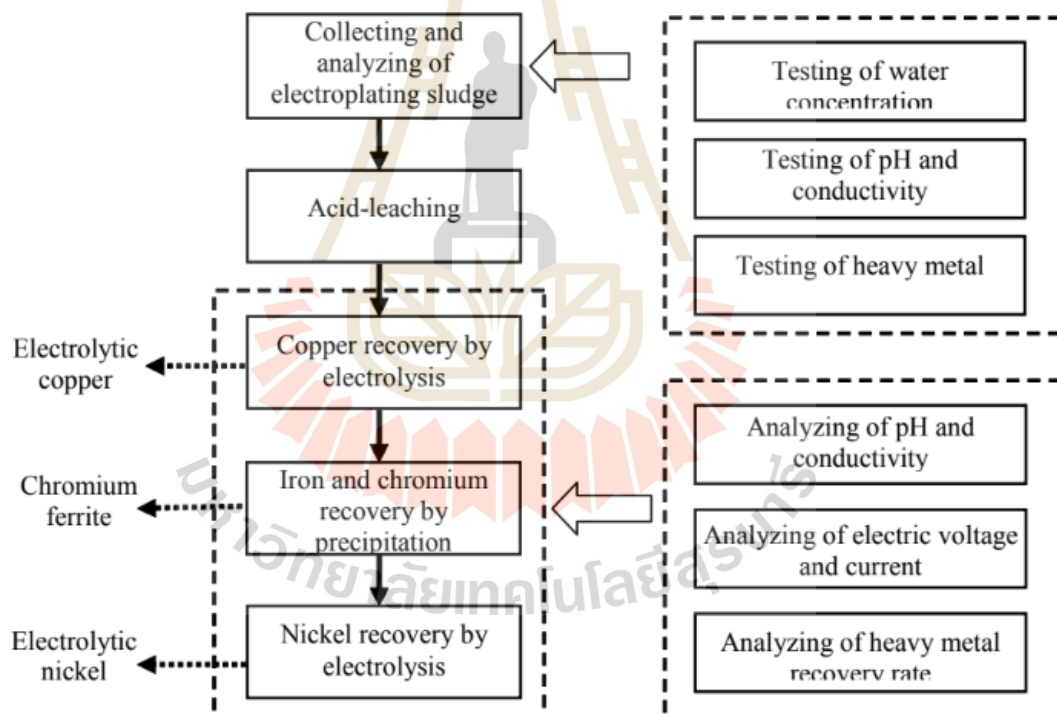


รูปที่ 2.15 ขั้นตอนการสกัดทองแดงจากกากตะกอนที่เกิดจากอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์  
(P. T. Huyen et al., 2016)



รูปที่ 2.16 ภาพสเก็ตของเซลล์ในกระบวนการอิเล็กโตรวินนิงของ Porocell reactor  
(P. T. Huyen et al., 2016)

P. P. Li et al. (2011) ได้ศึกษาการสกัดทองแดง เหล็ก โครเมียมและนิกเกิลจากกากตะกอนที่เกิดจากการบำบัดน้ำเสียในกระบวนการชุบเคลือบผิวโลหะ (electroplating sludge) ด้วยวิธีการชะละลายร่วมกับกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง โดยได้เสนอวิธีการสกัดโลหะมีค่าดังกล่าวซึ่งมีขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 2.17 ขั้นตอนที่สำคัญประกอบด้วย (1) รวบรวมและวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีของกากตะกอนของเสีย (collecting and analyzing of electroplating sludge) (2) ทดลองชะละลายกากตะกอนของเสียด้วยกรดซัลฟิวริก (acid-leaching) และ (3) ทดลองนำสารละลายมาแยกสกัดโลหะให้บริสุทธิ์ขึ้น โดยเริ่มแยกสกัดทองแดงออกจากสารละลายด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งก่อน จากนั้นนำสารละลายไปแยกเหล็ก โครเมียมออกต่อด้วยการตกตะกอนเป็นสารประกอบ chromium ferrite สุดท้ายนำสารละลายนี้ จะถูกนำไปแยกสกัดนิกเกิลด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้าต่อไป

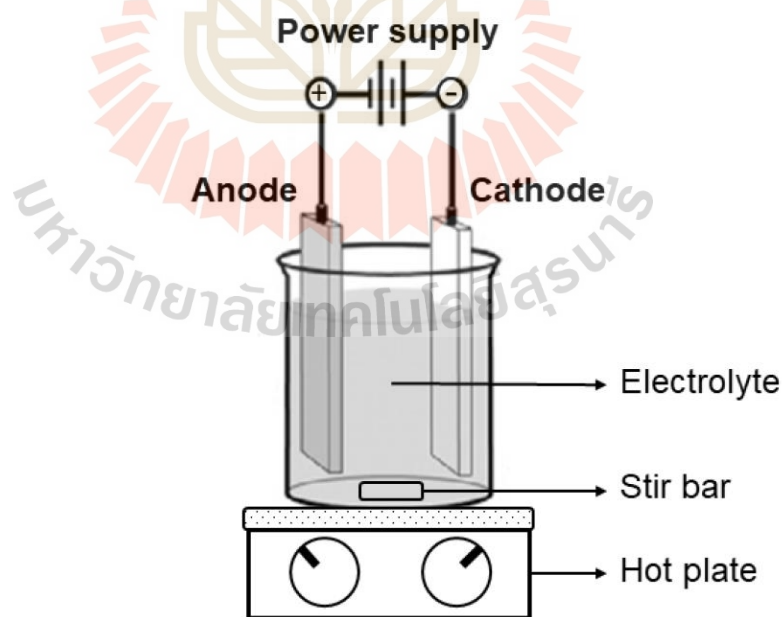


รูปที่ 2.17 ขั้นตอนการสกัดทองแดงจากกากตะกอนที่เกิดจากการบำบัดน้ำเสียในกระบวนการชุบเคลือบผิวโลหะ (P. P. Li et al., 2011)

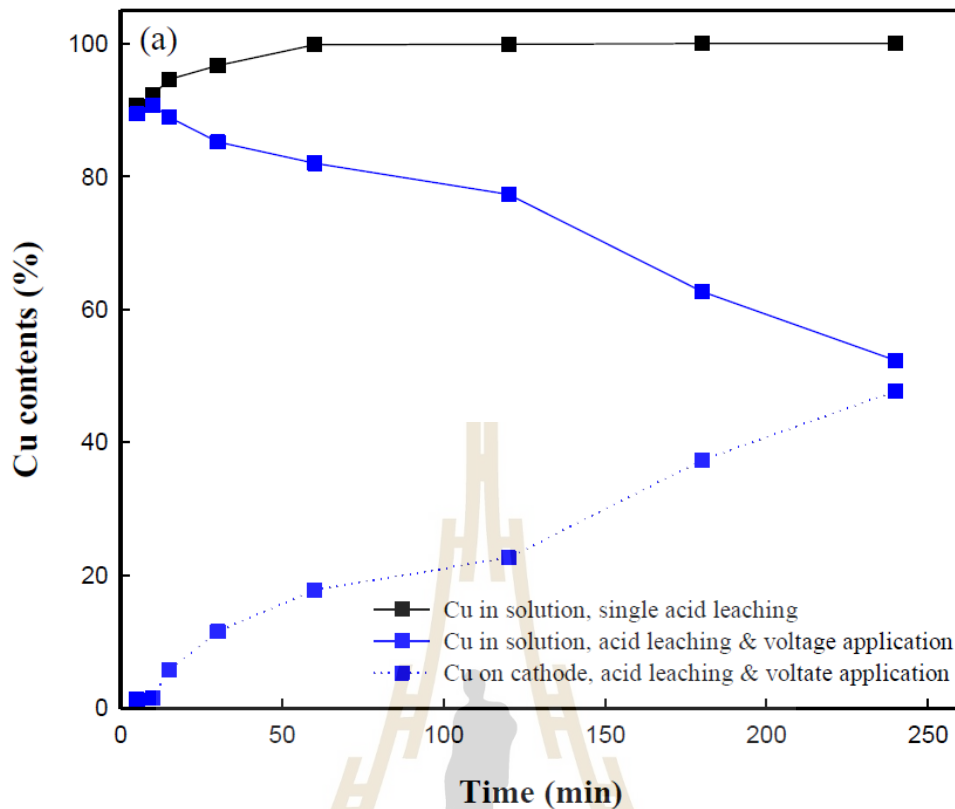


C. Vilarinho et al. (2012) ได้ศึกษาการกู้คืนทองแดงจากกากตะกอนกัลวานิก โดยได้ทดลองชะละลายตะกอนกัลวานิกด้วยกรดซัลฟิวริก จากนั้นจึงทำให้ทองแดงบริสุทธิ์โดยการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะ (cementation) จากการทดลองพบว่าสามารถกู้คืนทั้งทองแดงและนิกเกิลได้ถึง 99%

H. B. Trinh et al. (2020) ได้ทดลองการกู้คืนทองแดงจากตะกอนของเสียที่เกิดจากการผลิตแผงวงจรพิมพ์ (PCBs) ที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบด้วยวิธีการชะละลายร่วมกับกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง โดยการชะละลายตะกอนของเสีย 4 g ด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 100 g/l ปริมาตร 200 ml ที่อุณหภูมิ 25°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นจึงทำให้ทองแดงบริสุทธิ์โดยการแยกสกัดด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้าดังแสดงในรูปที่ 2.18 ด้วยสภาวะที่เหมาะสมคือ ใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 15 mA/cm<sup>2</sup> กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 100 g/l ปริมาณทองแดงในสารละลายเข้มข้น 20 g/l ที่อุณหภูมิ 45°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 2.19 ซึ่งพบว่าสามารถชะละลายทองแดงจากตะกอนของเสียได้ถึงร้อยละ 90 ภายในเวลา 5 นาที ในทางกลับกันเมื่อจ่ายแรงดันไฟฟ้าเข้าสู่เซลล์อิเล็กโทรไลซิสพบว่าสัดส่วนของทองแดงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ลดลงต่ำกว่าร้อยละ 90 เมื่อเวลาผ่านไป 10 นาที เมื่อสิ้นสุดกระบวนการทางเคมีไฟฟ้าพบว่าสามารถกู้คืนโลหะทองแดงที่มีความบริสุทธิ์ไม่ต่ำกว่าร้อยละ 99

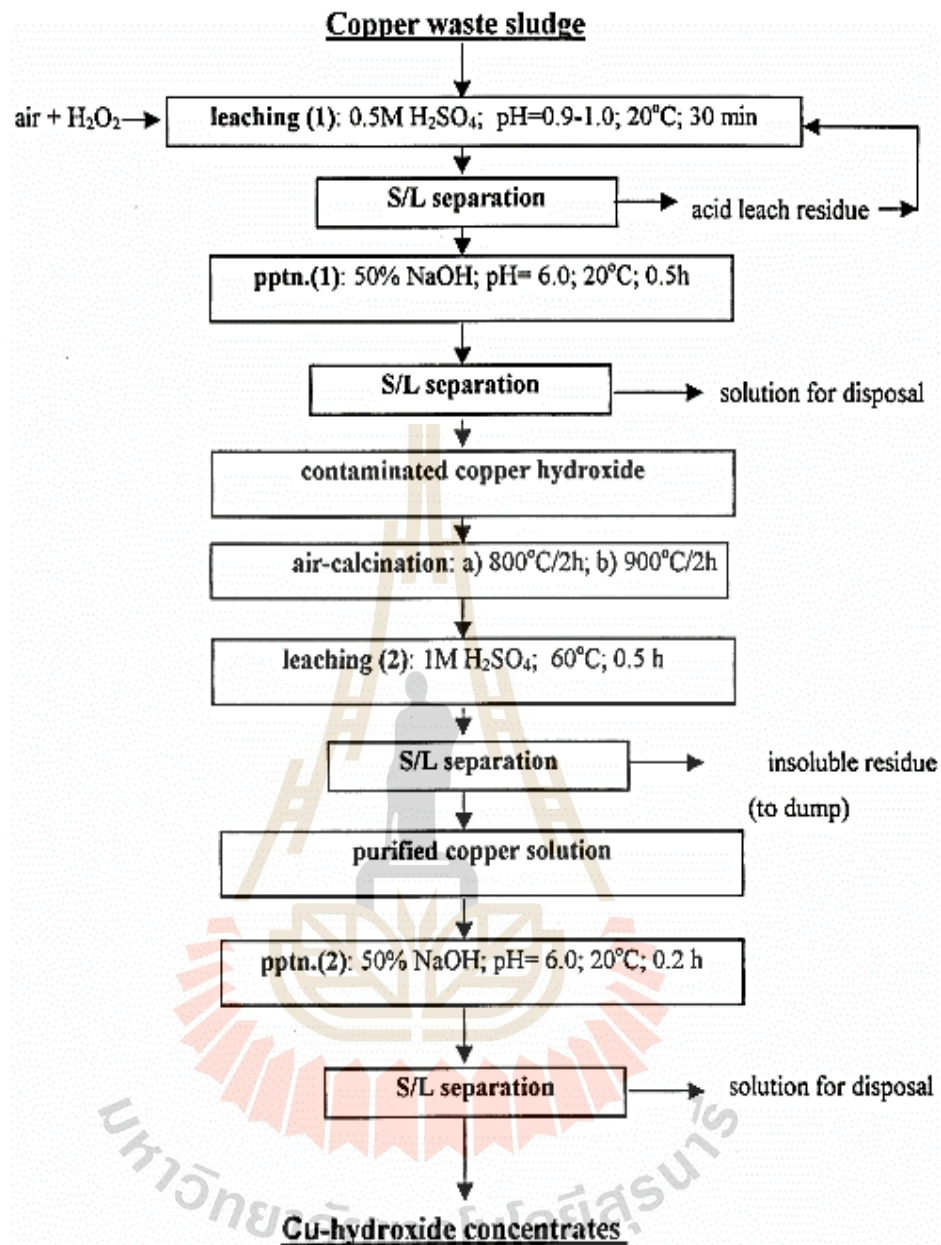


รูปที่ 2.18 ภาพสเก็ตของเซลล์ในกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า (H. B. Trinh et al., 2020)



รูปที่ 2.19 ปริมาณทองแดงในขั้นตอนต่าง ๆ ของการทดลองกู้คืนทองแดงจากกากตะกอนของเสียที่เกิดจากการผลิตแผงวงจรพิมพ์ด้วยการชะละลายร่วมกับกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า (H. B. Trinh et al., 2020)

J. Jandova et al. (2000) ได้ทดลองกู้คืนทองแดงจากตะกอนของเสียที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบซึ่งมีกระบวนการทดลองแสดงดังในรูปที่ 2.20 ในการทดลองได้กู้คืนทองแดงให้อยู่ในรูปของ copper concentrates โดยการชะละลายตะกอนของเสียด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 M จากนั้นได้ทำการตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ และนำตะกอนที่ได้ไปเผา (calcination) ที่อุณหภูมิ 800 ถึง 900°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นได้นำตะกอนดังกล่าวไปชะละลายด้วยกรดอีกครั้ง เพื่อให้ได้สารละลายทองแดงที่มีความบริสุทธิ์สูง ก่อนจะนำมาตกตะกอนเป็นสารประกอบทองแดงไฮดรอกไซด์เข้มข้น ทั้งนี้ เนื่องจากการเผาตะกอนจะทำให้ธาตุมลทินอย่างเช่น เหล็ก อะลูมิเนียม สังกะสี และซิลิกอนกลายเป็นสารประกอบออกไซด์ เมื่อธาตุมลทินต่าง ๆ กลายเป็นสารประกอบออกไซด์แล้ว ก็จะสามารถละลายในกรดได้น้อยลงและแยกออกมาอยู่ในรูปของตะกอนด้วยเหตุนี้ จึงเป็นที่มาให้ผู้วิจัยสนใจศึกษาพฤติกรรมการชะละลายทองแดงจากกากตะกอนก็ลวานิกที่ผ่านการเผาและไม่ผ่านการเผา



รูปที่ 2.20 ขั้นตอนการสกัดทองแดงจากกากตะกอนทองแดงที่ผ่านการเผามาแล้ว  
(J. Jandova et al., 2000)

อุณหภูมิของการเผาสารประกอบจะส่งผลต่อการเปลี่ยนรูปขององค์ประกอบโดยตรง ซึ่งในตารางที่ 2.4 แสดงถึงอุณหภูมิการสลายตัวในสภาวะปกติของสารประกอบประเภทซัลเฟต ยกตัวอย่างเช่น เมื่อเผา  $\text{FeSO}_4$  จะเริ่มเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิ  $500^\circ\text{C}$  จากนั้นจะเริ่มสลายตัวเป็น  $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  ที่อุณหภูมิ  $535^\circ\text{C}$  และกลายเป็นสารประกอบ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  เมื่อถึงอุณหภูมิ  $650^\circ\text{C}$  ในขณะที่ทำการเผา  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ที่อุณหภูมิ  $1,200^\circ\text{C}$  จึงเริ่มเกิดการสลายตัว (F. Habashi, S. A. Mikhail, and K. V. Van, 2011) ดังนั้น อุณหภูมิที่เหมาะสมแก่การเผากากตะกอนกัลวานิก เพื่อเปลี่ยนธาตุมลทิน อย่างเช่น เหล็ก อะลูมิเนียม สังกะสี และแมงกานีสให้กลายเป็นสารประกอบออกไซด์ ควรเลือกใช้ อุณหภูมิมากกว่า  $800^\circ\text{C}$  ขึ้นไป

ตารางที่ 2.4 อุณหภูมิการสลายตัวในสภาวะปกติของสารประกอบประเภทซัลเฟต  
(F. Habashi et al., 2011)

Sulfate	Starting temperature of decomposition ( $^\circ\text{C}$ )	Temperature of energetic decomposition ( $^\circ\text{C}$ )	Products
$\text{Cu}_2\text{SO}_4$	120	200 600 750	$\text{CuO}$ , $\text{CuSO}_4$ $\text{CuO-CuSO}_4$ $\text{CuO}$
$\text{CuSO}_4$	650	670 710	$\text{CuO-CuSO}_4$ $\text{CuO}$
$\text{HgSO}_4$	450	500 >500	$\text{HgO-HgSO}_4$ $2\text{HgO-HgSO}_4$
$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	800	900	$\text{Ag}$
$\text{NiSO}_4$	700	765	$\text{NiO}$
$\text{CdSO}_4$	825	850 890	$2\text{CdO-CdSO}_4$ $\text{CdO}$
$\text{CoSO}_4$	720	770	$\text{Co}_3\text{O}_4$
$\text{ZnSO}_4$	700	720 760	$2\text{ZnO-ZnSO}_4$ $\text{ZnO}$
$\text{PbSO}_4$	640	700	$\text{PbO-PbSO}_4$ $2\text{PbO-PbSO}_4$ $4\text{PbO-PbSO}_4$
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	590	960 640	$\text{PbO}$ $\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{FeSO}_4$	500	535 650	$\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2^*$ $\text{Fe}_2\text{O}_3$
$\text{MnSO}_4$	700	800	$\text{Mn}_3\text{O}_4$
$\text{MgSO}_4$	890	970	$\text{MgO}$
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	1,200	-	No decomposition

\*Formed as a result of oxidation:  $2\text{FeSO}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$

G. Rossini et al. (2006) ได้ศึกษาการกู้คืนโลหะทองแดง นิกเกิล และสังกะสี จากกากตะกอนกัลวานิก 4 ตัวอย่าง (GS1, GS2, GS3 และ GS4) และจากกากตะกอนถ่านหิน (leached coal wastes, LCW) ด้วยวิธีการเปลี่ยนสารประกอบซัลไฟต์ให้กลายเป็นสารประกอบซัลเฟต (sulphating roasting) โดยมีส่วนผสมทางเคมีและความชื้นของกากตะกอนแสดงดังในตารางที่ 2.5 ในการทดลองได้ทำการย่างกากตะกอนที่อุณหภูมิ 450-700°C เป็นเวลา 30-120 นาที จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปชะละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน (deionized water) และกรองเพื่อแยกตะกอนโลหะ (ทองแดง นิกเกิล และสังกะสี) ที่ตกตะกอนออกมา จากการทดลองพบว่าสามารถกู้คืนทองแดง นิกเกิล และสังกะสีได้ถึงร้อยละ 50, 43 และ 60 โดยมวล ตามลำดับ

ตารางที่ 2.5 องค์ประกอบทางเคมีของกากตะกอนกัลวานิกและกากตะกอนถ่านหิน

(G. Rossini et al., 2006)

	Galvanic sludge (%)				Leached coal wastes, LCW (%)
	GS1	GS2	GS3	GS4	
Cu	14.7	13.9	60.2	37.8	43.2
Fe	9.6	0.8	0.16	0.2	ND
Zn	7.2	7.5	3.22	21.2	ND
Ni	3.08	ND	ND	ND	ND
Ca	0.2	10.8	ND	0.35	1.8
Al	2.35	0.11	0.19	0.46	0.6
Si	0.66	0.1	0.14	0.13	1.2
P	1.22	ND	ND	0.15	ND
Na	0.16	0.8	0.6	ND	0.4
Sn	0.26	1.01	ND	ND	ND
S	1.13	2.04	0.38	0.17	37.8
Cr	0.25	18	ND	ND	ND
H <sub>2</sub> O	67.5	60.2	59.2	89	0.5

จากการศึกษาปรีทัศน์วรรณกรรมเบื้องต้นพบว่า การกู้คืนโลหะทองแดงจากกากตะกอนกัลวานิกด้วยกรรมวิธีโลหวิทยาความร้อนนั้น นอกจากต้องใช้พลังงานสูงในการกู้คืนโลหะแล้ว

ยังได้ความบริสุทธิ์ของโลหะหลังจากการกู้คืนที่ไม่สูงมากนัก ในขณะที่การกู้คืนโลหะทองแดงจากกากตะกอนกัลวานิกด้วยกรรมวิธีโลหวิทยาสามารถละลายอย่างเช่น การชะละลาย (leaching) ด้วยสารละลายกรดหรือต่างร่วมกับกรรมวิธีการทำให้บริสุทธิ์ (purification) ด้วยวิธีการต่าง ๆ เช่น อิเล็กโทรวินนิ่ง (electrowinning) การตกตะกอน (precipitation) และการละลายโลหะแทนที่ (cementation) เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพสูงและใช้พลังงานต่ำ และยังสามารถสกัดโลหะให้มีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูงอีกด้วย (P. T. Huyen et al., 2016; H. B. Trinh et al., 2020) ด้วยเหตุนี้ ผู้วิจัยจึงได้เลือกศึกษาการรีไซเคิลกากตะกอนกัลวานิกที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบโดยการผลิตเป็นทองแดงบริสุทธิ์ ซึ่งขั้นตอนการศึกษาได้แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน ดังนี้

### 2.7.5 ขั้นตอนการชะละลาย (leaching)

การชะละลายเป็นการเลือกละลายโลหะที่ต้องการด้วยสารชะละลาย (leaching reagent) ที่เหมาะสม กล่าวคือ ตัวทำละลายนั้นต้องสามารถที่จะละลายเฉพาะโลหะที่ต้องการ หรือทำให้โลหะชนิดอื่น ๆ ละลายลงในสารละลายด้วยน้อยที่สุด ดังนั้น การเลือกใช้ตัวทำละลายที่เหมาะสมจึงเป็นปัจจัยสำคัญสำหรับการชะละลายซึ่งปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถในการเลือกชะละลายทองแดง เช่น

- 1) ชนิดของกรด
- 2) ความเข้มข้นของกรด
- 3) อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว (S/L ratio)
- 4) อุณหภูมิ และ
- 5) เวลา เป็นต้น

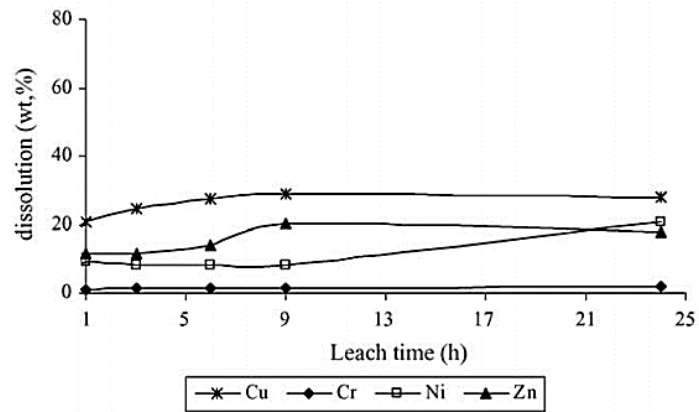
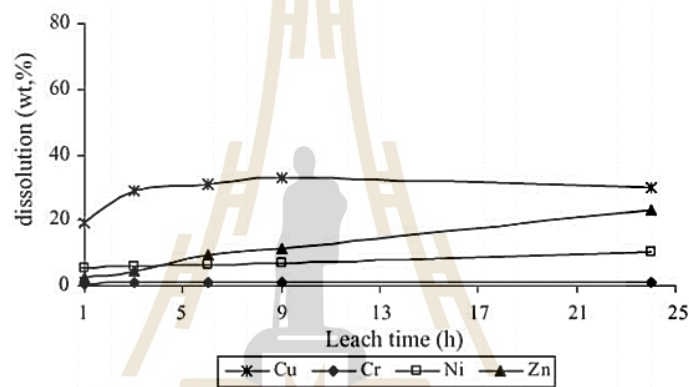
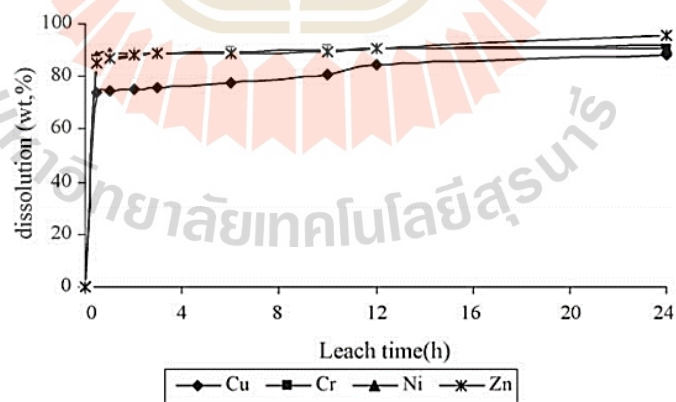
J. E. Silva et al. (2005) ได้ศึกษาพฤติกรรมการชะละลายของกากตะกอนที่เกิดจากระบบบำบัดน้ำเสียซึ่งมีนิกเกิลและโครเมียมเป็นองค์ประกอบ (Ni/Cr plating galvanic sludge) โดยได้ทดลองเปรียบเทียบพฤติกรรมการชะละลายของโลหะหนักที่อยู่ในกากตะกอนด้วยกรดซัลฟิวริกกับสารละลายแอมโมเนีย ( $\text{NH}_3$ ) และแอมโมเนียมคาร์บอเนต ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) สภาวะการทดลองการชะละลายกากตะกอนดังกล่าวแสดงดังตารางในที่ 2.6 และ 2.7 ซึ่งผลการทดลองการชะละลายด้วยสารชะละลายทั้ง 3 ชนิด โดยกำหนดให้อัตราส่วนของของเหลวต่อของแข็ง 10:1 และความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 100 g/l แสดงดังในรูปที่ 2.21 พบว่าเมื่อเวลาในการชะละลายผ่านไป 1 ชั่วโมงการชะละลายกากตะกอนด้วยกรดซัลฟิวริก (ดังแสดงในรูปที่ 2.21 (ค)) ให้ประสิทธิภาพในการชะละลายโลหะทองแดงได้ดีกว่าการชะละลายด้วยสารแอมโมเนียและสารแอมโมเนียมคาร์บอเนต (ดังแสดงในรูปที่ 2.21 (ก) และ (ข)) ตามลำดับ โดยที่กรดซัลฟิวริกมีประสิทธิภาพการชะละลายทองแดงได้ประมาณร้อยละ 80

ตารางที่ 2.6 สภาวะการชะละลายทองแดงด้วยกรดซัลฟิวริก (J. E. Silva et al., 2005)

Condition	Test number					
	1	2	3	4	5	6
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)	100	100	100	200	200	200
L/S ratio	5:1	10:1	20:1	5:1	10:1	20:1

ตารางที่ 2.7 สภาวะการชะละลายด้วยสารละลายกลุ่มแอมโมเนีย (J. E. Silva et al., 2005)

Reagent	Test number					
	1	2	3	4	5	6
Ammonia (g/l)	0	50	100	100	150	200
Amm. carbonate (g/l)	100	100	0	100	150	200
pH	8.54±0.64	9.63±0.13	11.32±0.41	9.61±0.17	9.75±0.15	9.85±0.19

(ก) L/S ratio 10:1; [NH<sub>3</sub>] 100 g/l(ข) L/S ratio 10:1; [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] 100 g/l(ค) L/S ratio 10:1; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] 100 g/l

รูปที่ 2.21 การชะละลายโลหะที่อยู่ในกากตะกอนของเสียด้วยสารละลายชนิดต่าง ๆ

(ก) แอมโมเนีย (ข) แอมโมเนียมคาร์บอเนต และ (ค) กรดซัลฟิวริก

(J. E. Silva et al., 2005)

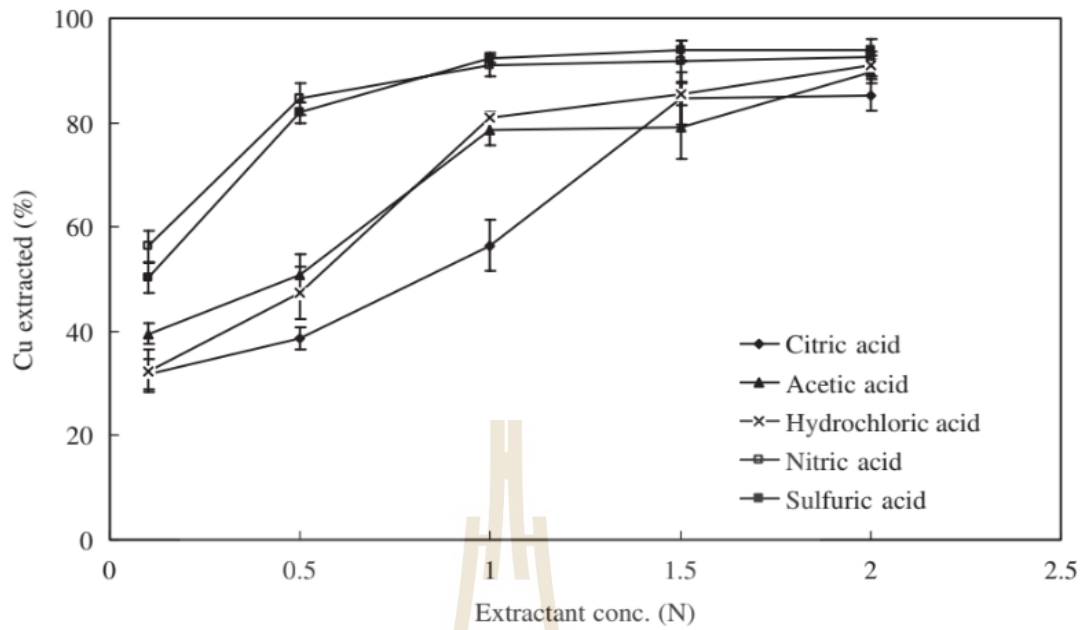


C. H. Wu, C. Y. Kuo, and S. L. Lo. (2004) ได้ศึกษาความเป็นไปได้ในการแยกสกัดทองแดงและนิกเกิลออกจากกากตะกอนกัลวานิก โดยการชะละลายด้วยกรดอินทรีย์ (organic acids) ซึ่งได้เปรียบเทียบความสามารถในการชะละลายด้วยกรดซิตริกและกรดแอสซิติค กับกรดอนินทรีย์ (inorganic acids) ได้แก่ กรดซัลฟิวริก กรดไนตริกและกรดไฮโดรคลอริก ในการทดลองได้ศึกษาถึงตัวแปรที่มีผลต่อความสามารถในการชะละลาย ได้แก่ ชนิดและความเข้มข้นของกรด อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว เวลา และความเร็วยกวนในการกวนสารละลายต่อความสามารถในการชะละลายทองแดงในตะกอน ซึ่งมีสภาวะการทดลองและผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 2.8 และรูปที่ 2.22 ตามลำดับ จากการทดลองพบว่าการชะละลายทองแดงด้วยกรดซัลฟิวริกและกรดไนตริกที่ความเข้มข้น 1 M สามารถชะละลายทองแดงได้ถึง 90% ขณะที่กรดแอสซิติคสามารถละลายทองแดงได้เพียง 80% และจากการทดลองชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก กรดไนตริก และแอสซิติคที่ความเข้มข้นของกรด 1 M ระยะเวลาในการชะละลายตั้งแต่ 5-180 นาที ซึ่งมีผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 2.23 พบว่าการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกและกรดไนตริกในเวลา 60 นาที สามารถชะละลายทองแดงได้ถึง 90% ในขณะที่กรดแอสซิติคสามารถชะละลายโลหะทองแดงได้ 50% ทั้งนี้การคำนวณหาร้อยละการชะละลาย (%leaching) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2.1)

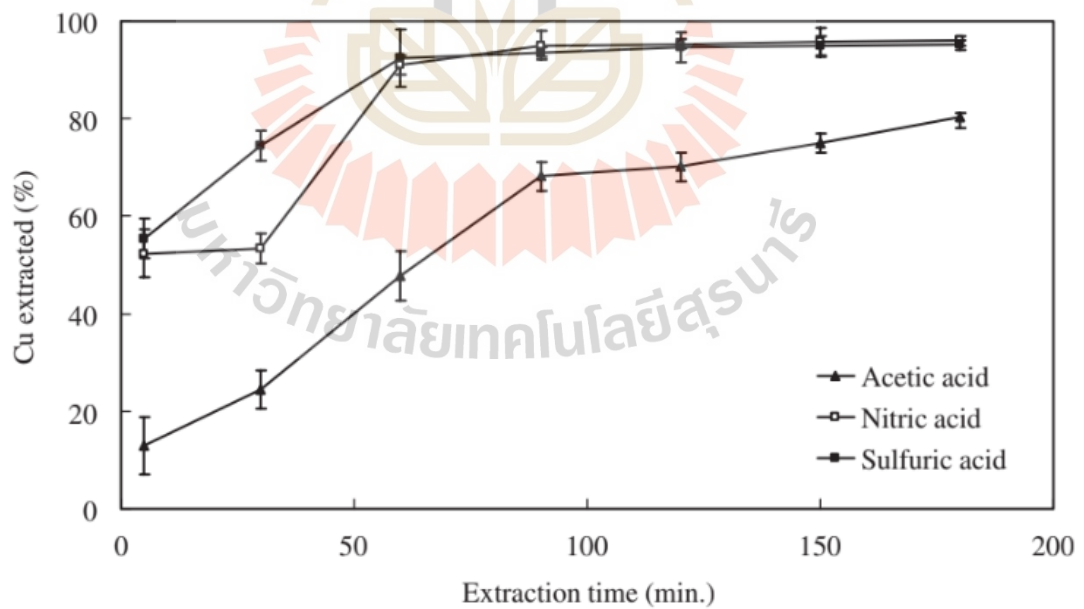
$$\%leaching = \frac{W_i - W_f}{W_i} \times 100 \quad (2.1)$$

ตารางที่ 2.8 สภาวะการทดลองชะละลายด้วยกรดชนิดต่าง ๆ (C. H. Wu et al., 2004)

Conditions	Extraction procedure
Sludge (g)	5
Diameter	< 9.5 mm
Solid/liquid ratio (S/L)	1/20
Extractant	Citric acid, acetic acid, hydrochloric acid, nitric acid, sulfuric acid
Concentration (N)	0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0
Time (h)	18
Mixing (rpm)	30



รูปที่ 2.22 การชะละลายโลหะทองแดงจากกากตะกอนของเสียด้วยกรดชนิดต่าง ๆ ที่มีความเข้มข้นต่างกัน (C. H. Wu et al., 2004)

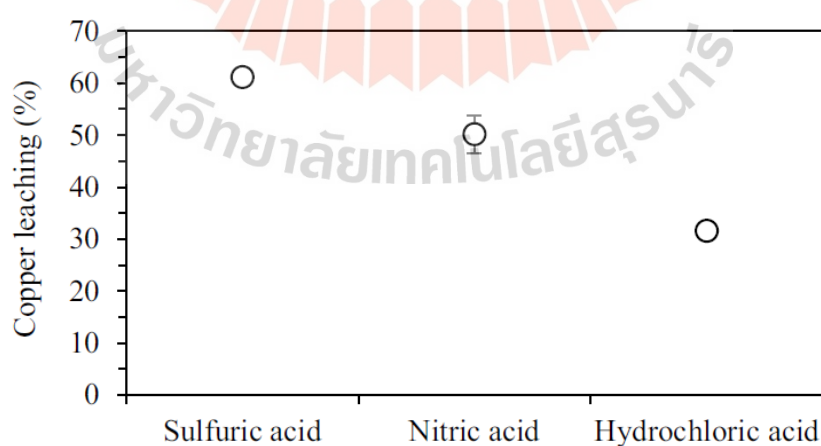


รูปที่ 2.23 ความสามารถในการชะละลายทองแดงด้วยกรดซัลฟิวริก กรดไนตริก และกรดแอสिटิก ในระยะเวลาที่แตกต่างกัน (C. H. Wu et al., 2004)

U. Thawornchaisit, K. Juthaisong, K. Parsongjeen, and P. Phoengchan. (2019) ได้ทำนายนายสภาวะที่เหมาะสมกับการชะละลายทองแดงจากตะกอนของเสียที่เกิดจากการผลิตแผงวงจรพิมพ์ (PCBs) ด้วยการออกแบบการทดลองแบบแฟกทอเรียล ซึ่งได้เปรียบเทียบความสามารถในการชะละลายทองแดงด้วยกรดซัลฟิวริก กรดไนตริก และกรดไฮโดรคลอริก ในการทดลองได้ศึกษาถึงตัวแปรที่มีผลต่อความสามารถในการชะละลาย ได้แก่ ชนิดและความเข้มข้นของกรด อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว และเวลาต่อความสามารถในการชะละลายทองแดงในตะกอน ซึ่งมีสภาวะการทดลองและผลการทดลองแสดงดังในตารางที่ 2.9 และรูปที่ 2.24 ตามลำดับจากการทำนายนพบว่า การชะละลายทองแดงด้วยกรดซัลฟิวริกสามารถชะละลายทองแดงได้ถึง  $61\pm 1\%$  รองลงไปคือกรดไนตริก และกรดไฮโดรคลอริกซึ่งสามารถชะละลายทองแดงได้เพียง  $50\pm 4\%$  และ  $32\pm 1\%$  ตามลำดับ

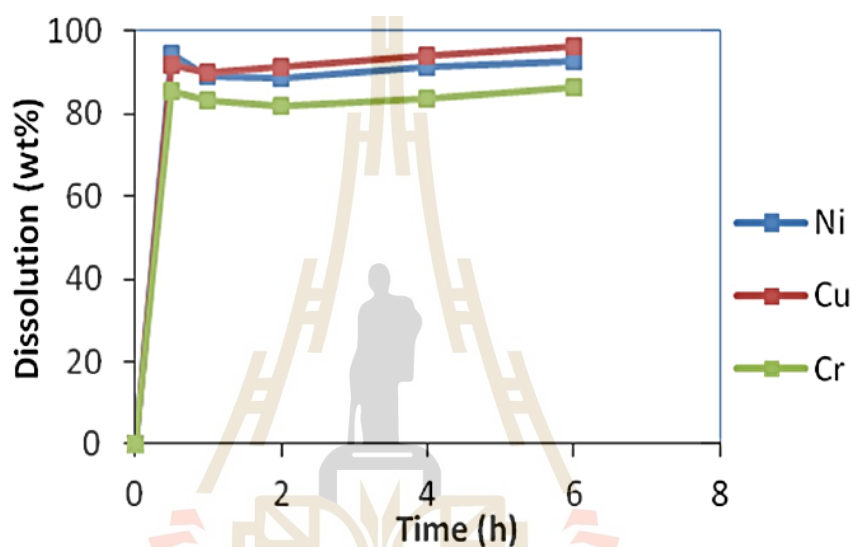
ตารางที่ 2.9 สภาวะการทดลองและตัวแปรต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อชะละลายทองแดงด้วยกรด  
(U. Thawornchaisit et al., 2019)

Coded variables	Description	Experimental field		
		Low (-1)	Central point (0)	High (+1)
A	Concentrations of acid (M)	0.2	0.6	1.0
B	L/S ratio (mL/g) 10	10:1	60:1	100:1
C	Leaching times (min.)	5	40	80



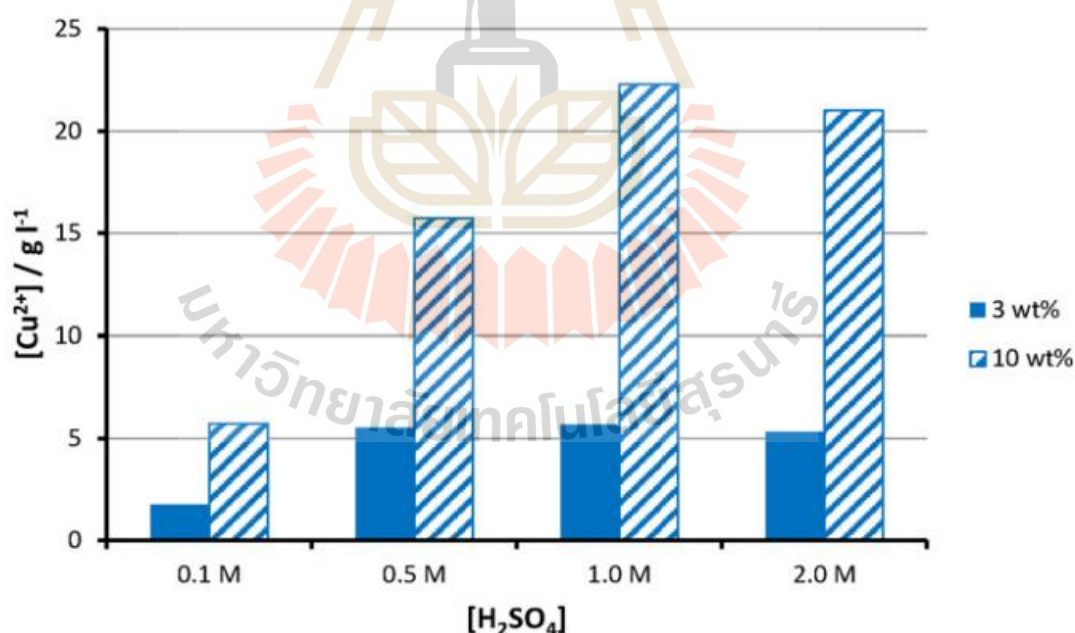
รูปที่ 2.24 ผลการทำนายนความสามารถในการชะละลายทองแดงจากตะกอนของเสียที่เกิดจากการผลิตแผงวงจรพิมพ์ด้วยกรดซัลฟิวริก กรดไนตริก และกรดไฮโดรคลอริก  
(U. Thawornchaisit et al., 2019)

C. Vilarinho et al. (2012) ได้ทดลองสกัดโลหะจากกากตะกอนที่เกิดจากระบบบำบัดน้ำเสีย ซึ่งตะกอนมีส่วนผสมทางเคมีประกอบด้วยทองแดง โคโรเนียม และนิกเกิลเป็นหลัก ในการทดลองได้ชะละลายกากตะกอนด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 100 g/L อัตราส่วนของของเหลวต่อของแข็ง 10:1 และกวนสารละลายด้วยความเร็ว 400 rpm ผลการทดลองแสดงดังในรูปที่ 2.25 โดยจะพบว่าในการชะละลายตะกอน 30 นาที สามารถที่จะทำให้เกิดการชะละลายของทองแดงและนิกเกิลได้ถึง 99%

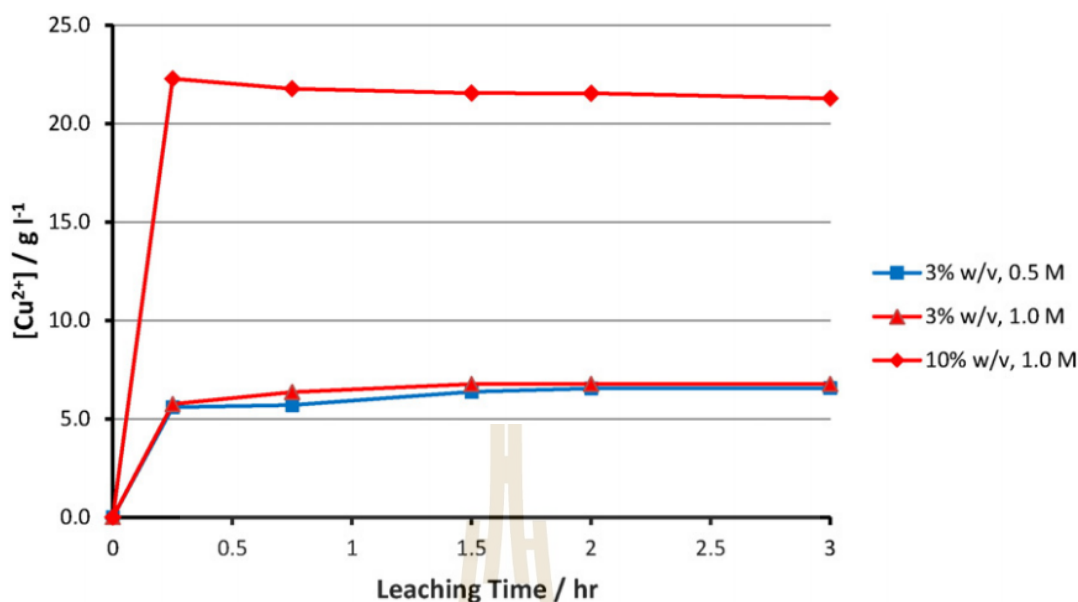


รูปที่ 2.25 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโลหะที่เกิดจากการชะละลายตะกอนบำบัดน้ำเสียด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 100 g/L ในระยะเวลาที่แตกต่างกัน (C. Vilarinho et al., 2012)

P. T. Huyen et al. (2016) ได้รายงานว่าการดซัลฟิวริกซึ่งเป็นกรดที่มีราคาถูกและมีประสิทธิภาพในการชะละลายทองแดงที่ดี แต่มีความสามารถในการเลือกชะละลายโลหะได้ต่ำ ส่วนสารละลายแอมโมเนีย (ammoniacal) มีความสามารถในการเลือกชะละลายได้ดีกว่า แต่มีประสิทธิผลการชะละลายต่ำเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น ซึ่ง P. T. Huyen et al ได้ทดลองชะละลายกากตะกอนกัลวานิกด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.10, 0.50, 1 และ 1 M โดยมีสัดส่วนการละลายของของแข็ง (ตะกอนของเสีย) ต่อของเหลว (ตัวทำละลาย) อยู่ที่ 3 และ 10 % อุณหภูมิ 35 °C เป็นเวลา 15 นาที ถึง 3 ชั่วโมง และกวนสารละลายด้วยความเร็ว 600 rpm จากนั้นทำการกรองแยกกากตะกอนที่ไม่ละลายออกจากสารละลาย โดยผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 2.26 ซึ่งพบว่าสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการชะละลายทองแดงจากตะกอนของเสียคือ ความเข้มข้นกรด 1 M สัดส่วนของของแข็งต่อของเหลว 10% ในขณะที่รูปที่ 2.27 แสดงถึงปริมาณของทองแดงในสารละลายเมื่อชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 หรือ 1 M ที่ระยะเวลาต่างกัน พบว่าการชะละลายด้วยเข้มข้นกรด 1 M และใช้สัดส่วนของแข็งต่อของเหลว 10% สามารถชะละลายทองแดงจากกากตะกอนได้ดีที่สุดเมื่อเวลาในการชะละลายผ่านไป 30 นาที

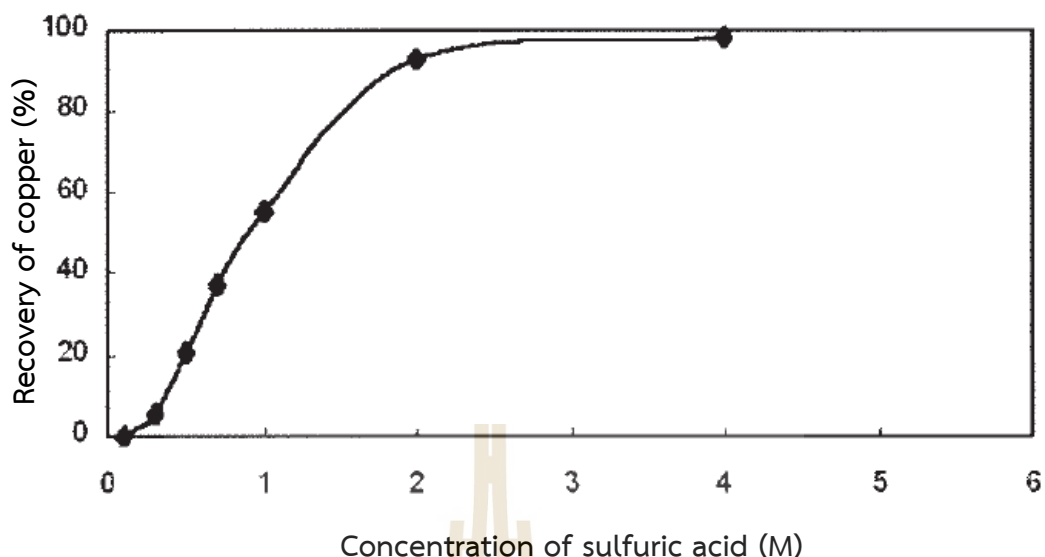


รูปที่ 2.26 ปริมาณของทองแดงในสารละลายที่ชะละลายตะกอนกัลวานิกด้วยกรดซัลฟิวริกที่มีความเข้มข้นต่างกันในเวลา 30 นาที (P. T. Huyen et al., 2016)



รูปที่ 2.27 ปริมาณของทองแดงในสารละลายที่ชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 หรือ 1 M ในระยะเวลาต่างกัน (P. T. Huyen et al., 2016)

S. H. Hu, S. C. Hu, and Y. P. Fu. (2005) ได้พัฒนาวิธีการชะละลายทองแดงให้มีประสิทธิภาพขึ้นเพื่อกู้คืนทองแดงจากกากตะกอนของเสียที่เกิดขึ้นระหว่างการผลิตแผงวงจรพิมพ์ (PCBs) ซึ่งประกอบด้วยวิธีการชะละลายตะกอนของเสียด้วยกรดซัลฟิวริกร่วมกับการทำให้ทองแดงบริสุทธิ์โดยการตกตะกอนด้วยสารละลายแอมโมเนีย โดยได้ทดลองชะละลายตะกอนของเสียด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.1-4 M อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวประมาณ 1:10 เวลาการชะละลาย 1 ชั่วโมง และกวนสารละลายด้วยความเร็ว 500 rpm แสดงดังในรูปที่ 2.28 พบว่าการชะละลายทองแดงจากตะกอนของเสียด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2 M สามารถสกัดทองแดงได้ถึง 85% ภายใน 15 นาที และเมื่อสิ้นสุดกระบวนการทดลองพบว่าสามารถกู้คืนทองแดงจากกากตะกอนของเสียที่เกิดขึ้นระหว่างการผลิตแผงวงจรพิมพ์ได้ถึง 95.2%



รูปที่ 2.28 สัดส่วนการกู้คืนทองแดงจากตะกอนของเสียโดยการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้นต่าง ๆ (S. H. Hu et al., 2005)

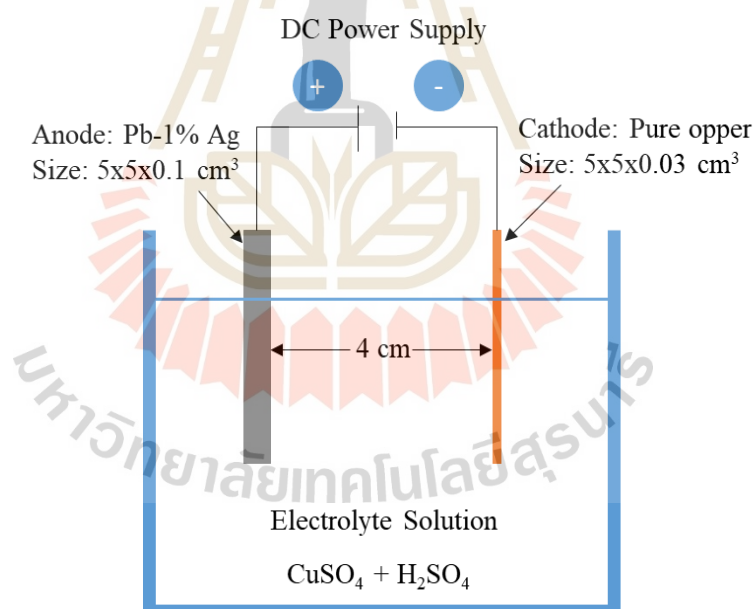
จากการศึกษาวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการชะละลายทองแดงจากกากตะกอนของเสียที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบข้างต้นพบว่าการชะละลายตะกอนทองแดงด้วยกรดซัลฟิวริกนั้น มีข้อดี ดังนี้ 1) มีความสามารถในการละลายทองแดงที่สูง 2) ราคาถูกและหาง่าย 3) เพิ่มประสิทธิภาพในการแยกสกัดด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิงในตัวกลางที่เป็นสารละลายซัลเฟต และ 4) สามารถนำกรดที่ใช้แล้วกลับมาเป็นตัวทำละลายได้อีก (N. K. Sahu et al., 2012) ดังนั้น ผู้วิจัยได้เลือกใช้กรดซัลฟิวริกเป็นสารละลายในการทดลองชะละลายทองแดงจากกากตะกอนกัสนิก นอกจากนี้ ยังได้สนใจศึกษาตัวแปรอื่น ๆ ที่ส่งผลต่อปริมาณทองแดงที่ละลายลงในสารละลาย (ความสามารถในการชะละลาย) ได้แก่ ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 1, 1.5 และ 2M และอัตราส่วนโดยน้ำหนักของแข็งซึ่งเป็นตะกอนทองแดงต่อปริมาตรของเหลวซึ่งเป็นสารละลายกรด หรือ S/L ratio 100 และ 200 g/l

### 2.7.6 ขั้นตอนอิเล็กโทรวินนิง (electrowinning)

การสกัดโลหะด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิง มีจุดประสงค์เพื่อสกัดโลหะจากสารละลายให้มีสภาพเป็นของแข็งที่มีความบริสุทธิ์สูง โดยสารละลายดังกล่าวอาจได้มาจากการชะละลาย (leaching) หรือขั้นตอนการเตรียมสารละลายด้วยกรรมวิธีโลหวิทยาสารละลาย (hydrometallurgy) ที่เหมาะแก่การนำมาแยกสกัดด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า (N. Perez, 2004)

M. E. Schlesinger et al. (2011) ได้รายงานว่าการสกัดโลหะทองแดงจากสารละลายด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งประกอบด้วยองค์ประกอบต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.29 ดังนี้

- 1) การจุ่มขั้วโลหะแคโทด และขั้วแอโนดเฉื่อย (inert) แต่เป็นสื่อนำไฟฟ้า ได้ดีลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์บริสุทธิ์ที่มี  $\text{CuSO}_4$  และ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  เป็นองค์ประกอบ
- 2) การจ่ายกระแสไฟฟ้าจากแหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงเข้าสู่เซลล์อิเล็กโทรวินนิ่ง โดยที่กระแสไฟฟ้าไหลแบบครบวงจรจากแหล่งจ่ายไฟฟ้าผ่านขั้วแอโนด และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ซึ่งเป็นสื่อนำไฟฟ้าจนไหลกลับเข้าสู่ขั้วอีกขั้วของแหล่งจ่ายไฟฟ้า (ขั้วแคโทด)
- 3) การเกาะของไอออนทองแดงจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ไปยังขั้วแคโทด โดยใช้พลังงานการขับเคลื่อนของปฏิกิริยาครีงเซลล์รีดักชันของ  $\text{Cu}^{2+}$  เป็น  $\text{Cu}^0$



รูปที่ 2.29 ภาพสเก็ตของเซลล์อิเล็กโทรไลต์ของกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง  
(N. Ma-ud et al., 2019)



### 2.7.6.1 ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งของทองแดง (electrochemistry of electrowinning of copper)

M. E. Schlesinger et al. (2011) ได้รายงานเกี่ยวกับปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งของทองแดงว่ามี 2 ประการ คือ 1) ที่ขั้วแอโนดซึ่งทำมาจากโลหะผสมของตะกั่วกับเงินจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation reaction) ขึ้น โดยที่แผ่นขั้วแอโนดจะไม่สลายตัวหรือละลายเพราะโลหะตะกั่วมีความต้านทานต่อการผุกร่อนในสารละลายกรดกำมะถันได้ดี แต่ที่ขั้วแอโนดนี้จะเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของน้ำกลายเป็นไฮโดรเจนไอออน ออกซิเจนไอออน และให้อิเล็กตรอนออกมาด้วย โดยที่ออกซิเจนไอออนจะเคลื่อนไปที่ขั้วแอโนดแล้วกลายเป็นแก๊สออกซิเจน ผุดขึ้นบริเวณขั้วแอโนดนั้น ส่วนไฮโดรเจนไอออนจะรวมตัวกับอนุมูลซัลเฟต ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) กลายเป็นกรดซัลฟิวริกโดยปรากฏการณ์ดังกล่าวแสดงในปฏิกิริยาเคมี (2.2) และ 2) ทองแดงที่มีประจุบวกจะสลายตัวแยกออกจากสารละลายคอปเปอร์ซัลเฟต และไปรับอิเล็กตรอนที่ขั้วแคโทดซึ่งทำมาจากแผ่นโลหะทองแดงบริสุทธิ์ โดยที่ขั้วแคโทดจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction reaction) ขึ้น ทำให้  $\text{Cu}^{2+}$  มารับอิเล็กตรอนแล้วกลายเป็นทองแดงบริสุทธิ์ ( $\text{Cu}^0$ ) เกาะอยู่บนแผ่นขั้วแคโทด โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวแสดงในปฏิกิริยาเคมี (2.3)

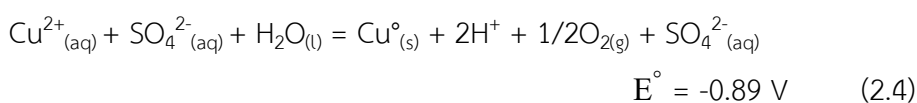
ปฏิกิริยาที่แอโนด



ปฏิกิริยาที่แคโทด (ตารางที่ 2.10)



ปฏิกิริยาโดยรวมระหว่าง (2.2) และ (2.3)



ตารางที่ 2.10 ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งเซลล์รีดักชันที่ 25°C (P. Vanýsek, 2010)

ปฏิกิริยาครึ่งเซลล์รีดักชัน	$E^\circ$ (V)
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.66
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}(\text{s})$	-1.63
$\text{TiO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	-1.076
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.41
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.23
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.14
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.13
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.04
<b><math>2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})</math></b>	<b>0.00</b>
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0.15
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$	+0.16
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.34
$\text{Cu}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.52
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.77
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.80
$\text{IrO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Ir}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.93
$\text{RuO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Ru}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.12
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}(\text{s})$	+1.19
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}(\text{s})$	+1.69

ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งของทองแดงมีดังนี้

- 1) โลหะทองแดงบริสุทธิ์ที่เกาะที่ขั้วแคโทด ซึ่งถูกนำขึ้นมาจากบ่อสารละลายเพื่อลอกเอาโลหะทองแดงบริสุทธิ์ไปหลอมเป็นโลหะทองแดงแท่ง หรือรูปทรงอื่น ๆ ตามที่ลูกค้าต้องการเพื่อจำหน่ายในรูปของทองแดงแคโทด
- 2) แก๊สออกซิเจนที่เกิดที่ขั้วแอโนด
- 3) กรดซัลฟิวริกที่สามารถวนกลับมาใช้ใหม่ (acid recycle)

M. E. Schlesinger et al. (2011) ได้รายงานว่แรงดันไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าที่จำเป็นสำหรับกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งของทองแดงมีข้อมูลดังนี้

แรงดันไฟฟ้าที่จำเป็นสำหรับกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งของทองแดง

- แรงดันไฟฟ้าตามทฤษฎีสำหรับปฏิกิริยาที่ (2.4) (theoretical voltage for reaction,  $E^{\circ}$ ) มีค่าประมาณ 0.9 V
- แรงดันไฟฟ้าส่วนเกินสำหรับการสะสมทองแดงที่แคโทด (overvoltage for copper deposition at cathode,  $\eta_c$ ) มีค่าประมาณ 0.05-1.0 V
- แรงดันไฟฟ้าส่วนเกินสำหรับการวิวัฒนาการของออกซิเจนที่แอโนด (overvoltage for oxygen evolution at anode,  $\eta_a$ ) มีค่าประมาณ 0.5 V
- แรงดันไฟฟ้าของโอห์มตกคร่อมอิเล็กโทรไลต์ (ohmic potential drop across electrolyte,  $V_s$ ) มีค่าประมาณ 0.25-0.3 V
- แรงดันไฟฟ้าของโอห์มตกคร่อมในฮาร์ดแวร์และตัวเรียงกระแสของเซลล์ (ohmic potential drops across cell hardware and rectifier,  $V_h+V_r$ ) มีค่าประมาณ 0.3 V

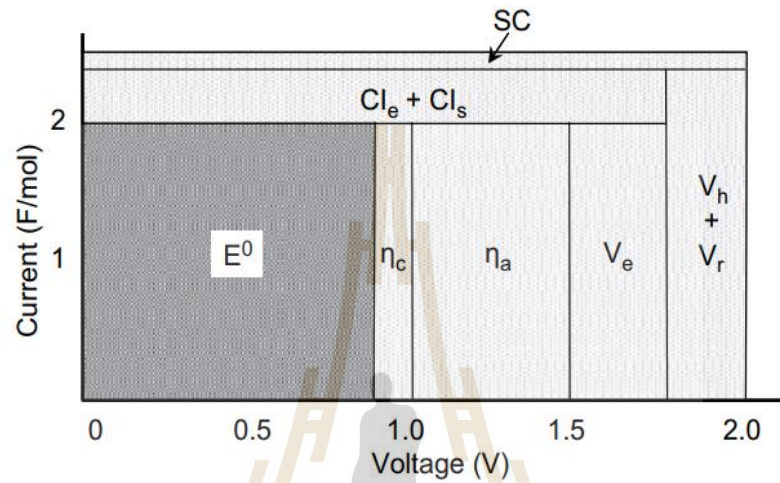
กระแสไฟฟ้าที่จำเป็นสำหรับกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งของทองแดง

- การสูญเสียประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าเนื่องจากปฏิกิริยาข้างเคียง (current inefficiencies due to side reactions,  $Cl_e$ )
- การสูญเสียประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าเนื่องจากกระแสไฟฟ้าไม่พอ (current inefficiencies due to shorts,  $Cl_s$ )
- กระแสจรจัดภายในเซลล์ (stray currents in the tankhouse,  $SC$ )

แบบจำลองแรงดันไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าที่จำเป็นสำหรับกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งของทองแดงดังแสดงในรูปที่ 2.30 พบว่าค่าแรงดันไฟฟ้าขั้นต่ำที่สามารถแยกสกัดโลหะทองแดงบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง คือ ประมาณ 2.0 V

พลังงานที่จำเป็น (Power requirement,  $P$ ) คือ ผลคูณของแรงดันไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้า ดังสมการที่ (2.5) และมีค่าเท่ากับพื้นที่ใต้กราฟทั้งหมดของรูปที่ 2.30

$$P = V \times I \quad (2.5)$$



รูปที่ 2.30 แบบจำลองแรงดันไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าที่จำเป็นสำหรับกระบวนการอิเล็กโทรวินนิงของทองแดง (M. E. Schlesinger et al., 2011)

### 2.7.6.2 กฎของฟาราเดย์สำหรับอิเล็กโทรไลซิส (Faraday's law of electrolysis)

M. E. Schlesinger et al. (2011) ได้รายงานว่า ไมเคิล ฟาราเดย์ (Michael Faraday) ได้ศึกษาความสัมพันธ์เชิงปริมาณเพื่ออธิบายปริมาณไฟฟ้า (amount of electricity) ที่เคลื่อนที่ผ่านระหว่างอิเล็กโทรดกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งจำนวนหรือปริมาณของวัสดุที่เกิดขึ้นหรือปริมาณที่ละลายลงไปในสารละลายมีความสัมพันธ์ดังแสดงในสมการที่ (2.6) ดังนี้ คือ

$$m \propto It$$

$$m = \frac{MIt\xi}{nF} \quad (2.6)$$

ค่าศักย์ไฟฟ้า หรือแรงดันไฟฟ้าที่ต้องการใช้ในปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ( $E_{Total}$ ) สำหรับอิเล็กโทรวินนิ่งของทองแดงมาจากผลรวมของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเอาชนะความต้านทานของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ( $E_{ohmic}$ ) โดยคำนวณได้จาก

$$E_{ohmic} = IR \quad (2.7)$$

ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของเซลล์เกิดขึ้น ( $E_{reaction}$ ) โดยคำนวณได้จาก

$$E_{reaction} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \left[ \frac{a_{product}}{a_{reductant}} \right] \quad (2.8)$$

ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเอาชนะโพลาริเซชันประเภทต่าง ๆ ( $E_{polarization}$ ) เช่น แก๊สออกซิเจนส่วนเกินที่ขั้วแอโนด ( $O_2$  overvoltage) และแก๊สไฮโดรเจนส่วนเกินที่ขั้วแคโทด ( $H_2$  overvoltage) ภายในเซลล์อิเล็กโทรไลซิส และค่าศักย์ไฟฟ้าตกคร่อมเนื่องจากความต้านทานของอุปกรณ์เชื่อมต่อระหว่างเซลล์กับแหล่งจ่ายไฟฟ้า ( $E_{contact}$ ) เช่น บัสบาร์ และสายไฟเชื่อมต่อ เป็นต้น ดังนั้น ผลรวมของค่าศักย์ไฟฟ้าแสดงได้ดังนี้

$$E_{Total} = E_{ohmic} + E_{reaction} + E_{polarization} + E_{contact} \quad (2.9)$$

จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการทำให้ทองแดงบริสุทธิ์ (purification) ด้วยกรรมวิธีทางเคมีไฟฟ้านั้น พบว่าปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อความบริสุทธิ์ของทองแดงคือ แรงดันไฟฟ้า (P. P. Li et al., 2011; P. Fornari and C. Abbruzzese, 1999) ซึ่งในการทดลองโดยทั่วไปพบว่า ต้องใช้แรงดันไฟฟ้าของเซลล์ระหว่าง 2.0-3.0 V ซึ่งในทางทฤษฎีจะใช้แรงดันไฟฟ้าประมาณ 2.0 V (M. E. Schlesinger et al., 2011) หรือ 1.8-2.5 V (J. J. Moore, 1990) ตารางที่ 2.11 แสดงค่าแรงดันไฟฟ้าของเซลล์อิเล็กโทรวินนิงสำหรับการสกัดโลหะชนิดต่าง ๆ ในขณะที่เดียวกันพบว่า ค่าแรงดันไฟฟ้าของสภาวะการทดลองที่ส่งผลต่อการสกัดทองแดงจากแหล่งทรัพยากรต่าง ๆ ด้วยกรรมวิธีทางโลหการดังแสดงในตารางที่ 2.12 มีค่าระหว่าง 1.6-2.53 V ด้วยเหตุนี้ ในการศึกษาวิจัยนี้ได้เลือกใช้แรงดันไฟฟ้า 2.0, 2.2 และ 2.5 V เป็นค่าที่ใช้ในการทดลอง นอกจากนี้ ชนิดของขั้วแอโนดในเซลล์อิเล็กโทรไลต์ยังเป็นปัจจัยหนึ่งที่เราสงสัยใจนำมาศึกษาต่อไป

ตารางที่ 2.11 สภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการอิเล็กโทรวินนิงของโลหะบางชนิด

(J. J. Moore, 1990)

โลหะ	ทองแดง	สังกะสี	แมกกาเนส	อลูมิเนียม	แมกนีเซียม
สารละลายอิเล็กโทรไลต์	6.5 to 8% CuSO <sub>4</sub> + 1.7 to 4.6% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10% ZnSO <sub>4</sub> + 0.5 to 22% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	13% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.01% SO <sub>2</sub> + 3% MnSO <sub>4</sub>	3.5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in fused Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> at 970°C	7 to 15% MgCl <sub>2</sub> + 20% KCl + 20 to 40% CaCl <sub>2</sub> + 30 to 45% NaCl
แรงเคลื่อนไฟฟ้าตามทฤษฎี (V)	-0.89	-1.99	-2.41	-1.50	-2.46
แรงเคลื่อนไฟฟ้าทั่วไปที่ใช้จริงในทางปฏิบัติ (V)	1.8- 2.5	3.2-3.7	5- 5.3	4.0-5.0	6- 9
ประสิทธิภาพการใช้กระแสไฟฟ้า (%)	80-90	90-95	40-70	75-90	75-90
ประสิทธิภาพการใช้พลังงาน (kWh/kg)	2.0-3.0	3.0-3.5	8.6-11.6	13-18	17.6-20
หมายเหตุ	- ชนิดของแอโนด: Pb-Sb /Pb-Ag - ถ้ามีไอออนของ Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะส่งผลให้ประสิทธิภาพการใช้กระแสไฟฟาลดลง	- ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 30°C จะรักษาให้ H <sub>2</sub> overvoltage บนขั้วแคโทดยังคงสูงอยู่เสมอ - ชนิดของแอโนด: Pb-Sb/Pb-Ag - สารละลายอิเล็กโทรไลต์: pH 7	- ควบคุม pH ระหว่าง 8.2-8.4 เพื่อรักษา H <sub>2</sub> overvoltage ให้สูง - ใส่ไดอะแฟรมที่ขั้วแคโทดเพื่อแยกไอออนของมลทินออกจากกัน	- ขั้วแอโนดทำจากคาร์บอน - ขั้วแคโทดเป็นเยื่อบุเซลล์ (คาร์บอน)	- ขั้วแอโนดทำจากคาร์บอน - ขั้วแคโทดทำจากเหล็กกล้า - แยกช่องระหว่างแอโนดกับแคโทดด้วยม่านเซรามิก

ตารางที่ 2.12 สภาวะการทดลองที่ส่งผลต่อการสกัดทองแดงจากแหล่งทรัพยากรต่าง ๆ ด้วยกรรมวิธีทางโลหการ (H. B. Trinh et al., 2020)

Cu Resources	Processes	Processing Conditions	Deposit Character	CE (%)	EC (kWh/kg)	References
Cu primary ores	Electrodeposition (Commercial process)	Cell voltage: 1.8–2.1 V Current density: 23–40 mA/cm <sup>2</sup> Electrolyte: Cu 37–55 g/L; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> > 150 g/L; 40–50°C	Cu-sheet	85–95	1.8–2.5	[15]
Cu bleed electrolyte	Electrodeposition	Cell voltage: 2.53 V Current density: 70 mA/cm <sup>2</sup> Electrolyte: Cu 36 g/L, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 90 g/L	Cu-powder	88	2.3	[21]
Industrial wastewater	Electrodeposition	Current density: 58.5 mA/cm <sup>2</sup> Electrolyte: Cu 36 g/L, Fe 100 g/L	Cu-sheet	NI	32.39	[23]
Electronic waste	Electro-leaching and electrodeposition	Electrolytic cell: 1.6 V Current density: 35 mA/cm <sup>2</sup> Electrolyte: Cu 40 g/L; NH <sub>3</sub> 12%; (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 155 g/L; 40°C	Cu-sheet	62.7	2.33	[30]
Simulated Cu solution	Electrodeposition	Current density: 15 mA/cm <sup>2</sup> Electrolyte: Cu 20 g/L; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 30 g/L; 50 °C	Cu-sheet	94–98	1.3–1.4	[32]
Cu-containing ammoniacal solution	Electrodeposition	Current density: 20 mA/cm <sup>2</sup> Electrolyte: Cu 0.03 M; NH <sub>3</sub> 5.0 M; NH <sub>4</sub> Cl 4.0 M; Cu <sub>2</sub> O 0.5 M	Cu-sheet	~90%	0.5	[33]
Cu sludge	Acid leaching And electrodeposition	Electrolytic cell: ~1.6 V Current density: 15 mA/cm <sup>2</sup> Electrolyte: Cu 20 g/L; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 100 g/L; 45°C	Cu-sheet	~81%	1.7	The present work

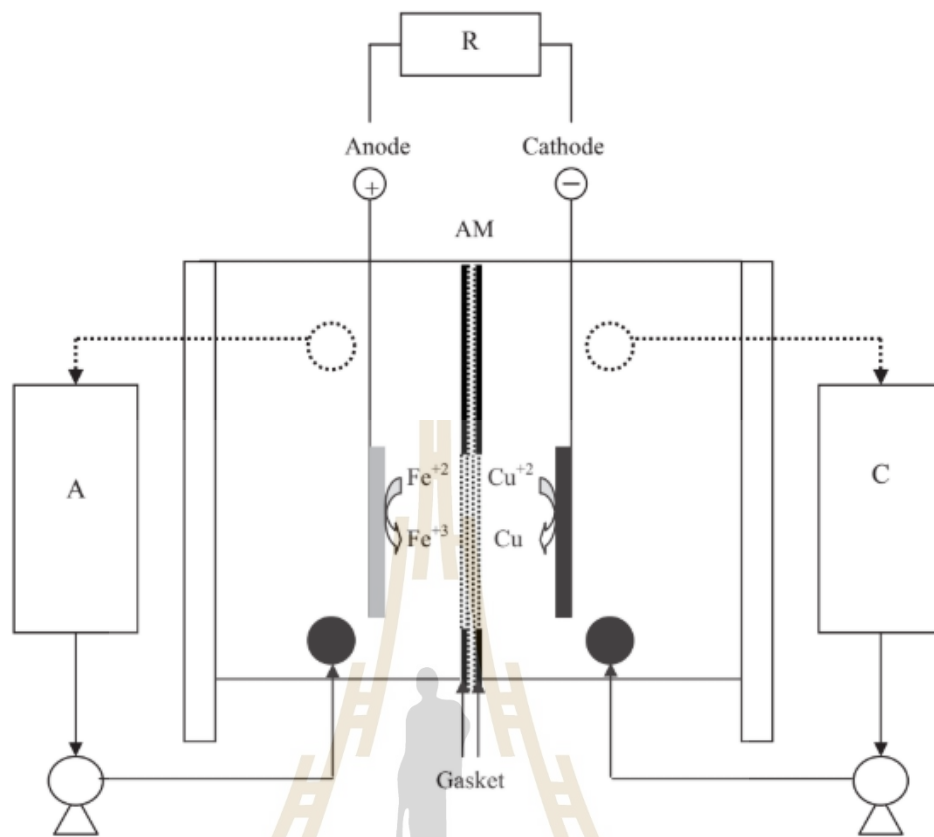


ในอดีตนิยมนำโลหะตะกั่วมาทำเป็นแอโนดในกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง (W. Zhang et al., 2017) เนื่องจากราคาถูกเมื่อเทียบกับวัสดุอื่น ๆ อีกทั้งยังมีสมบัตินำไฟฟ้าที่ดี มีความเสถียรในระหว่างการทำอิเล็กโทรไลซิส และทนทานต่อการสึกหรอได้ดี อย่างไรก็ตาม การใช้ขั้วแอโนดดังกล่าวต้องใช้พลังงานไฟฟ้าสูงและมีความต้านทานการกัดกร่อนที่ต่ำซึ่งนำไปสู่การปนเปื้อนของโลหะที่เกาะที่ขั้วแคโทด กล่าวคือ ส่งผลโดยตรงต่อความบริสุทธิ์ของโลหะที่ต้องการสกัดด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง ดังนั้น เพื่อแก้ไขปัญหาเหล่านี้ ขั้วแอโนดได้ใช้โลหะไทเทเนียมซึ่งเคลือบผิวด้วยสารประกอบออกไซด์ (oxide coated catalytic anode: OCAs) โดยโลหะดังกล่าวได้ถูกพัฒนาโดย L. Cifuentes et al. (2004) เมื่อเปรียบเทียบการใช้วัสดุต่างชนิดกันเป็นขั้วแอโนด ได้แก่ แผ่นแพลตตินัม แผ่นตะกั่ว กราไฟต์ทรงกระบอก แผ่นตาข่ายไทเทเนียมเคลือบแพลตตินัม (Ti/Pt) แผ่นตาข่ายไทเทเนียมเคลือบรูทีเนียมไบออกไซด์ (Ti/RuO<sub>2</sub>) และ แผ่นตาข่ายไทเทเนียมเคลือบอิริเดียมไบออกไซด์ (Ti/IrO<sub>2</sub>) โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่าง ๆ และลักษณะเซลล์ไฟฟ้าที่ใช้ในการทดลองดังแสดงในตารางที่ 2.13 และรูปที่ 2.31 ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่าขั้วแอโนดชนิดแพลตตินัมมีประสิทธิภาพสูงสุด แต่ชนิดตะกั่วมีประสิทธิภาพต่ำสุด ในขณะที่ขั้วแอโนดชนิดอื่น ๆ มีประสิทธิภาพเป็นที่น่าพอใจและได้ผลที่ใกล้เคียงกัน ดังนั้น ขั้วแอโนดจะถูกเคลือบด้วยสารประกอบออกไซด์จึงเป็นตัวแปรที่สนใจในการศึกษา

ตารางที่ 2.13 สภาวะการทดลองของกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งโดย L. Cifuentes et al. (L. Cifuentes et al., 2004)

Conditions	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (M)	[FeSO <sub>4</sub> ] (M)	Agitation setting <sup>a</sup>	Temperature (°C)
1	0.05	0.5	2	25
2	0.5	0.5	2	25
3	0.5	1.0	2	25
4	0.5	1.0	7	25
5	0.5	1.0	7	50

<sup>a</sup>Nova II agitator setting.



รูปที่ 2.31 ภาพสเก็ทเซลล์อิเล็กโทรวินนิงโดย L. Cifuentes et al.  
(L. Cifuentes et al., 2004)

## บทที่ 3

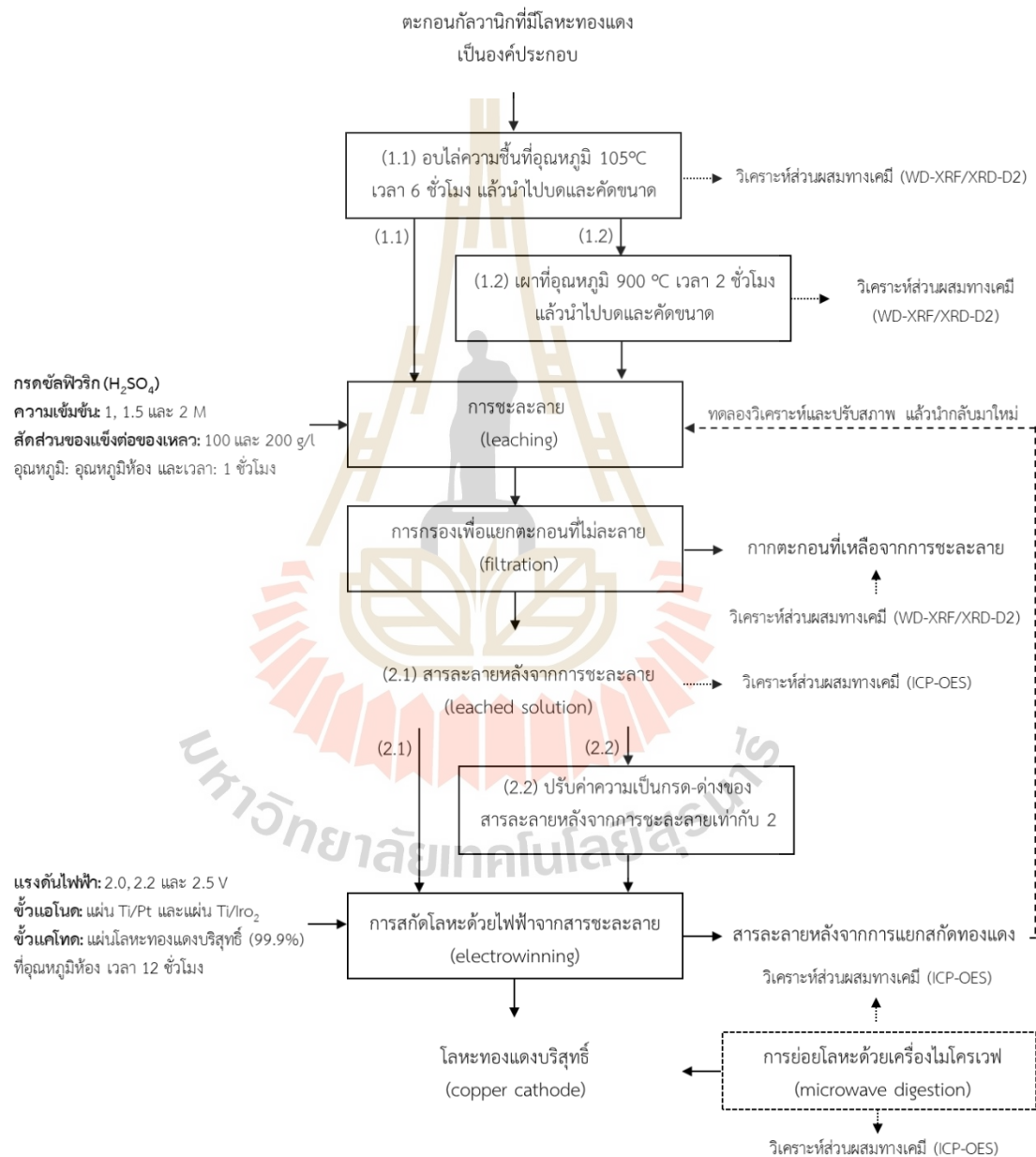
### วิธีดำเนินการวิจัย

#### 3.1 บทนำ

จากการศึกษาปริทัศน์วรรณกรรมพบว่า การรีไซเคิลทองแดงจากกากตะกอนของเสียที่มีทองแดง เป็นองค์ประกอบด้วยกรรมวิธีโลหวิทยาความร้อนนั้นต้องใช้พลังงานสูงในการสกัด และยังได้โลหะที่มีความบริสุทธิ์ไม่สูงมาก ส่วนกรรมวิธีโลหวิทยาสารละลายซึ่งประกอบด้วยกระบวนการชะละลาย (leaching) ด้วยสารละลายกรดหรือด่าง และการทำให้บริสุทธิ์ (purification) ด้วยวิธีการอิเล็กโทรวินนิ่ง (electro-winning) เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพสูงและใช้พลังงานต่ำ และสามารถสกัดโลหะที่มีความบริสุทธิ์ได้ค่อนข้างสูง ดังนั้น การศึกษาวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการรีไซเคิลทองแดงบริสุทธิ์จากกากตะกอนกัลวานิกที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบโดยการชะละลายกากตะกอนของเสียและการทำให้ทองแดงบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง

เนื่องจากการเผากากตะกอนของเสียที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบจะส่งผลให้ธาตุมลทิน อย่างเช่น เหล็ก สังกะสี และแมงกานีสกลายเป็นสารประกอบออกไซด์ เมื่อธาตุมลทินต่าง ๆ กลายเป็นสารประกอบออกไซด์แล้วก็จะสามารถละลายในกรดได้น้อยลงและแยกออกมาอยู่ในรูปของตะกอน (J. Jandova et al., 2000) ด้วยเหตุนี้ จึงเป็นที่มาให้ผู้วิจัยสนใจศึกษาพฤติกรรมการชะละลายทองแดงจากกากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผาและผ่านการเผา นอกจากนี้ ยังได้ศึกษาถึงตัวแปรที่ส่งผลต่อความสามารถในการชะละลายทองแดง ได้แก่ ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว (S/L ratio) จากการสำรวจและรวบรวมข้อมูลทางวิชาการพบว่า กรรมวิธีการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกนั้น มีข้อดี ดังนี้ 1) มีความสามารถในการละลายทองแดงที่สูง 2) ราคาถูกและหาง่าย 3) เพิ่มประสิทธิภาพในการแยกสกัดด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งในตัวกลางที่เป็นสารละลายซัลเฟต และ 4) สามารถนำกรดที่ใช้แล้วกลับมาเป็นตัวทำละลายได้อีก (N. K. Sahu et al., 2012) นอกจากนี้ ผู้วิจัยยังได้ศึกษาตัวแปรอื่น ๆ ที่ส่งผลต่อปริมาณทองแดงที่ละลายลงไปในสารชะละลาย (ความสามารถในการชะละลาย) ได้แก่ ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก และอัตราส่วนโดยน้ำหนักของของแข็งซึ่งเป็นตะกอนทองแดงต่อปริมาตรของเหลวซึ่งเป็นสารละลายกรด ส่วนขั้นตอนการทำให้ทองแดงบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งนั้น นอกจากแรงดันไฟฟ้า (P. P. Li et al., 2011; P. Fornari et al., 1999) ที่เป็นตัวแปรที่มีผลต่อปริมาณและความบริสุทธิ์ของทองแดงที่เกาะที่แคโทดแล้วชนิดของขั้วแอโนดของ

เซลล์เคมีไฟฟ้าที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของกระบวนการเป็นอีกตัวแปรหนึ่งที่ได้ทำการศึกษาด้วยเช่นกัน (L. Cifuentes et al., 2004) ดังนั้น การรีไซเคิลทองแดงบริสุทธิ์จากกากตะกอนกัลวานิกที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบโดยการชะละลายกากตะกอนของเสียและการทำให้ทองแดงบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง โดยมีขั้นตอนการศึกษาวิจัยแสดงดังในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการศึกษาวิจัย

### 3.2 การเตรียมกากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผาและผ่านการเผา

กากตะกอนกัลวานิก (galvanic sludge, GS) ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้รับความอนุเคราะห์มาจาก บริษัทผลิตชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์แห่งหนึ่งในประเทศไทย ทั้งนี้ เนื่องจากกากตะกอนกัลวานิกส่วนใหญ่เกิดขึ้นจากขั้นตอนการบำบัดน้ำเสียในอุตสาหกรรมการผลิตชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ซึ่งมีโลหะหนักเป็นองค์ประกอบ เช่น ทองแดง นิกเกิล โครเมียม และแมงกานีส เป็นต้น โดยน้ำเสียดังกล่าวจะถูกนำไปผ่านระบบบำบัดน้ำเสีย เพื่อกำจัดไอออนของโลหะหนักหรือสารพิษออกก่อนเคลื่อนย้าย หรือนำไปผ่านกระบวนการรีไซเคิล ในเบื้องต้นโรงงานจะใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ในการปรับความเป็นกรดต่างให้เป็นกลางหรือปรับให้เป็นไปตามมาตรฐานสิ่งแวดล้อม หลังจากกรองน้ำเสียดังกล่าวจะก่อให้เกิดตะกอนของเสียที่มีโลหะหนักเป็นองค์ประกอบ เช่น ทองแดง เป็นต้น อย่างไรก็ตาม กากตะกอนของเสียดังกล่าวยังคงมีปริมาณความชื้นคงค้างในตะกอนประมาณ 30-35% จึงทำให้ต้องนำตะกอนไปอบไล่ความชื้นด้วยตู้อบลมร้อน (hot air oven) ดังแสดงในรูปที่ 3.2 ที่อุณหภูมิ 105°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นบดตะกอนอบแห้งด้วยครกหินและร่อนคัดขนาดด้วยตะแกรงร่อนคัดขนาดในห้องปฏิบัติการขนาดช่อง 600  $\mu\text{m}$  (30 mesh) แสดงดังในรูปที่ 3.3 (ก) และ 3.3 (ข) ตามลำดับ โดยเรียกตะกอนดังกล่าวว่า “กากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผา (Dried Galvanic Sludge: DGS)” ซึ่งมีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 3.4 (ก) ส่วนในรูปที่ 3.4 (ข) แสดงถึงลักษณะของกากตะกอนกัลวานิกที่ผ่านการเผา (Calcined Galvanic Sludge: CGS) โดยการเตรียมตะกอนดังกล่าวทำได้โดยการเผากากตะกอนกัลวานิกหลังผ่านการอบแห้งบดและร่อนคัดขนาดด้วยเตาเผาอุณหภูมิสูง (muffle furnace) แสดงดังในรูปที่ 3.5 ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยกากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผา (DGS) และผ่านการเผา (CGS) ถูกนำไปตรวจสอบส่วนผสมทางเคมี และ ชนิดและปริมาณ ด้วยเทคนิค WD-XRF และ XRD-D2 ร่วมกับโปรแกรม Topas ตามลำดับ



รูปที่ 3.2 ตู้อบลมร้อน



(ก) ครกและสากหิน



(ข) ตะแกรงร่อนคัดขนาดในห้องปฏิบัติการ

รูปที่ 3.3 อุปกรณ์บดและร่อนคัดขนาด



(ก) ตะกอนกลุ่วานิกที่ไม่ผ่านการเผา



(ข) ตะกอนกลุ่วานิกที่ผ่านการเผา

รูปที่ 3.4 ลักษณะตะกอนกลุ่วานิกที่ไม่ผ่านการเผาและผ่านการเผา พร้อมนำมาบดและร่อนคัดขนาด



รูปที่ 3.5 เตาเผาอุณหภูมิสูง

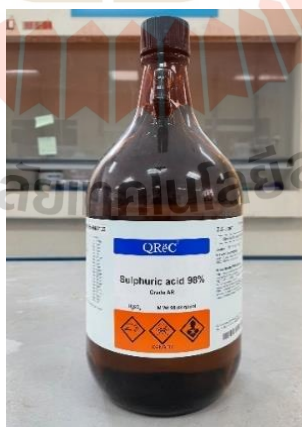
### 3.3 การศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการชะละลายกากตะกอนกัลวานิก

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาถึงตัวแปรที่ส่งผลต่อความสามารถในการชะละลายทองแดงจากกากตะกอนกัลวานิก ได้แก่ ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก และอัตราส่วนโดยน้ำหนักของของแข็งซึ่งเป็นตะกอนทองแดงต่อปริมาตรของเหลวซึ่งเป็นสารละลายกรด ขั้นตอนการชะละลายกากตะกอนกัลวานิกด้วยกรดซัลฟิวริก มีรายละเอียดดังนี้

1) เตรียมสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 1, 1.5 และ 2 M โดยการผสมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 98% (รูปที่ 3.6) กับน้ำดีไอ (Deionized water: DI) ตามหลักการปริมาณสารสัมพันธ์ พร้อมทั้งชั่งน้ำหนักกากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผา (DGS) และผ่านการเผา (CGS) ในอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 และ 200 g/L ด้วยเครื่องชั่งน้ำหนักทศนิยม 2 ตำแหน่งดังแสดงในรูปที่ 3.7

2) ชะละลายกากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผาและผ่านการเผาตามสภาวะการทดลองดังแสดงตารางที่ 3.1 ด้วยเครื่องกวนสารละลายพร้อมให้ความร้อน (รูปที่ 3.8) ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และกวนสารละลายด้วยความเร็ว 600 rpm

3) เมื่อสิ้นสุดการชะละลายจะทำการกรองสารละลายด้วยชุดกรองและเครื่องกรองสารละลายดังแสดงในรูปที่ 3.9 เพื่อแยกกากตะกอนที่ไม่ละลาย (residual) ออกจากสารละลาย พร้อมทั้งวัดค่า pH ของสารละลายด้วยเครื่องวัดความเป็นกรด-ด่างดังแสดงในรูปที่ 3.10 จากนั้นนำสารละลายหลังการชะละลาย (leached solution) และกากตะกอนที่เหลือจากการชะละลาย (residual) ไปวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีด้วยเทคนิค ICP-OES และ WD-XRF ตามลำดับ



ตารางที่ 3.6 กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 98%



รูปที่ 3.7 เครื่องชั่งน้ำหนักทศนิยม 2 ตำแหน่ง



รูปที่ 3.8 เครื่องกวนสารละลายพร้อมให้ความร้อน



รูปที่ 3.9 ชุดกรองและเครื่องกรองสารละลาย





รูปที่ 3.10 เครื่องวัดความเป็นกรด-ด่าง

ตารางที่ 3.1 สภาวะการทดลองชะละลาย

สภาวะการทดลองที่	ชนิดของตะกอน	อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว (g/L)	ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก (M)
1	กากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผา (DGS)	100	1.0
2			1.5
3			2.0
4	กากตะกอนกัลวานิกที่ผ่านการเผา (CGS)		1.0
5			1.5
6			2.0
7	กากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผา (DGS)	200	1.0
8			1.5
9			2.0
10	กากตะกอนกัลวานิกที่ผ่านการเผา (CGS)		1.0
11			1.5
12			2.0

### 3.4 การศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อปริมาณและความบริสุทธิ์ของทองแดงที่เกาะที่ขั้วแคโทด

การศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อปริมาณและความบริสุทธิ์ของทองแดงที่เกาะที่ขั้วแคโทดในขั้นตอนการสกัดทองแดงให้บริสุทธิ์จากสารละลายหลังจากการชะละลายด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งในงานวิจัยนี้ได้ ได้แก่ แรงดันไฟฟ้าและชนิดของขั้วแอโนดโดยขั้นตอนอิเล็กโทรวินนิ่งของทองแดงมีรายละเอียดดังนี้

1) เลือกใช้สารละลายที่ให้ผลดีที่สุดจากขั้นตอนการชะละลายโดยนำมาศึกษาเปรียบเทียบการสกัดทองแดงจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ก่อนและหลังปรับให้มีค่า pH 2 ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 2 M

2) เตรียมผิวชุดอุปกรณ์สำหรับเซลล์อิเล็กโทรวินนิ่งให้สะอาดปราศจากเคลือบน้ำมันหรือความชื้นซึ่งได้แก่

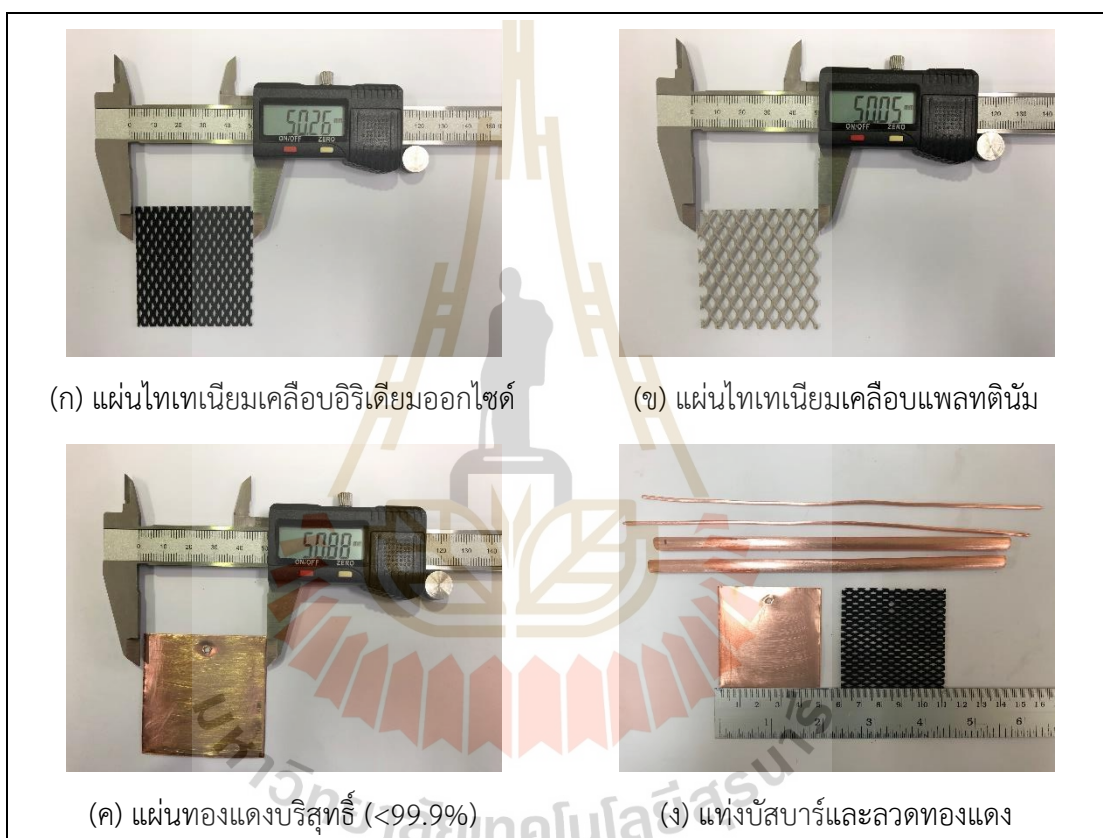
- แผ่นแอโนดทำจากไทเทเนียมเคลือบอิริเดียมออกไซด์ (Iridium oxide coated titanium anode, mesh) ขนาด 5 x 5 x 0.1 cm แสดงดังในรูปที่ 3.11 (ก)
- แผ่นแอโนดทำจากแผ่นไทเทเนียมเคลือบแพลตตินัม (Titanium platinized anode, mesh) ขนาด 5 x 5 x 0.1 cm แสดงดังในรูปที่ 3.11 (ข)
- แผ่นแคโทดทำจากทองแดงบริสุทธิ์ (<99.9%) ขนาด 5 x 5 x 0.03 cm แสดงดังในรูปที่ 3.11 (ค)
- แท่งบัสบาร์ทองแดง (copper busbar) และลวดทองแดง (copper wire) แสดงดังในรูปที่ 3.11 (ง)

3) ติดตั้งเซลล์อิเล็กโทรวินนิ่งของทองแดงแสดงดังในรูปที่ 3.12 โดยขังน้ำหนักแผ่นแอโนดและแคโทดก่อนเริ่มการทดลอง จากนั้นติดตั้งขั้วไฟฟ้าบวกเข้ากับแผ่นแอโนด (หมายเลข 1 ในรูปที่ 3.12) ติดตั้งขั้วไฟฟ้าลบเข้ากับแผ่นแคโทด (หมายเลข 2 ในรูปที่ 3.12) จากนั้นบรรจุสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในบีกเกอร์ขนาด 600 ml โดยระหว่างการทดลองสารละลายจะถูกกวนด้วยเครื่องกวนสารละลายพร้อมแท่งแม่เหล็ก (หมายเลข 3 ในรูปที่ 3.12) กวนสารละลายด้วยความเร็วรอบ 200 rpm

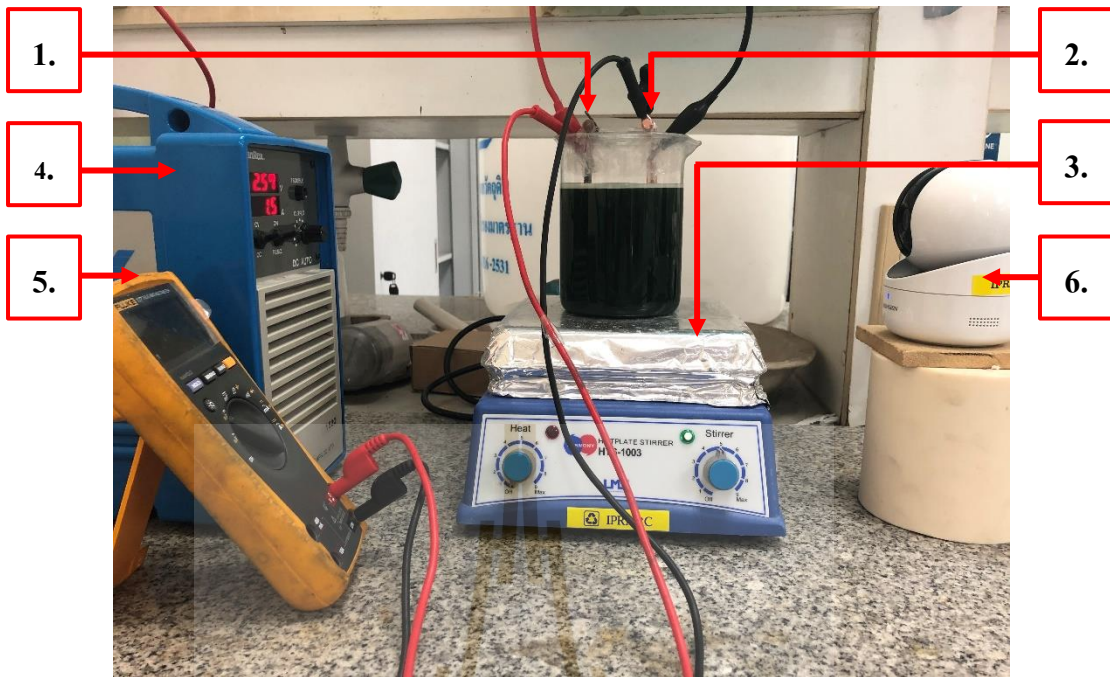
4) จ่ายแรงดันไฟฟ้าแบบคงที่ด้วยแหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง (หมายเลข 4 ในรูปที่ 3.12) เข้าสู่เซลล์อิเล็กโทรวินนิ่งโดยควบคุมค่าแรงดันไฟฟ้าตามสภาวะการทดลองที่กำหนดไว้ดังแสดงในตารางที่ 3.2 ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยระยะห่างระหว่างแผ่นแอโนดและแคโทดกำหนดให้เท่ากับ 5 cm

5) ติดตั้งเครื่องมัลติมิเตอร์ (หมายเลข 5 ในรูปที่ 3.12) เพื่อใช้วัดค่าแรงดันไฟฟ้าตกคร่อมภายในเซลล์อิเล็กโทรวินนิง และกล่องวงจรปิด (หมายเลข 6 ในรูปที่ 3.12) เพื่อใช้สังเกตการเปลี่ยนแปลงระหว่างการทดลอง นอกจากนี้ ยังใช้แคลมป์มิเตอร์ดังแสดงในรูปที่ 3.13 ในการวัดค่ากระแสไฟฟ้าทุกชั่วโมงขณะทำการทดลอง

6) เมื่อสิ้นสุดกระบวนการอิเล็กโทรวินนิงของทองแดง ทองแดงบริสุทธิ์ที่เกาะที่ขั้วแคโทดจะถูกนำไปล้างทำความสะอาดด้วยน้ำดีไอและแอลกอฮอล์ จากนั้นจะถูกทำให้แห้งก่อนนำไปชั่งน้ำหนัก



รูปที่ 3.11 ชุดอุปกรณ์สำหรับเซลล์อิเล็กโทรวินนิงของทองแดง



รูปที่ 3.12 การจัดเซลล์อิเล็กโทรวินนิ่งของทองแดง



รูปที่ 3.13 แคลมป์มิเตอร์

ตารางที่ 3.2 สภาวะการทดลองอิเล็กโทรวินนิ่งของทองแดง

สภาวะการทดลองที่	ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์	แรงดันไฟฟ้า (V)	ชนิดของขั้วแอโนด
1	สารละลายเริ่มต้น (pH 0.09)	2.0	Ti/Pt
2			Ti/IrO <sub>2</sub>
3		2.2	Ti/Pt
4			Ti/IrO <sub>2</sub>
5		2.5	Ti/Pt
6			Ti/IrO <sub>2</sub>
7	สารละลายหลังปรับให้มีค่า pH 2	2.0	Ti/Pt
8			Ti/IrO <sub>2</sub>
9		2.2	Ti/Pt
10			Ti/IrO <sub>2</sub>
11		2.5	Ti/Pt
12			Ti/IrO <sub>2</sub>

### 3.5 เครื่องมือและอุปกรณ์สำหรับการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องในการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของการศึกษาวิจัย โดยเรียงลำดับตามขั้นตอนการทดลอง ดังนี้

#### 3.5.1 เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรเมทรี

เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรเมทรี (X-Ray Fluorescence Spectrometry) หรือเรียกว่า XRF โดยใช้หลักการแบบกระจายความยาวคลื่น (wavelength dispersive) ดังแสดงในรูปที่ 3.14 ซึ่งเป็นเครื่องมือวิเคราะห์ธาตุที่วิเคราะห์ได้ทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณ ตั้งแต่ธาตุ Be ถึง U ในการศึกษาวิจัยนี้ใช้เทคนิคดังกล่าวในการวิเคราะห์กากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผา กากตะกอนกัลวานิกที่ผ่านการเผา และกากตะกอนที่เหลือจากการชะละลาย



รูปที่ 3.14 เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรเมทรีแบบกระจายความยาวคลื่น

### 3.5.2 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer) หรือเรียกว่า XRD แสดงดังในรูปที่ 3.15 เป็นเครื่องมือที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray) เพื่อใช้ระบุโครงสร้างผลึก หรือชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างที่วิเคราะห์ได้ทั้งเชิงคุณภาพ (qualitative) และเชิงปริมาณ (quantitative) โดยผลที่ได้จากการวิเคราะห์จะแสดงออกมาเป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ หรือเรียกว่า XRD pattern โดยในการศึกษาวิจัยนี้ ใช้เทคนิค XRD สำหรับการวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกของกากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผา กากตะกอนกัลวานิกที่ผ่านการเผา และกากตะกอนที่เหลือจากการชะละลาย



รูปที่ 3.15 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

โลหะทองแดงที่เกาะที่แคโทดได้ถูกนำมาวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมี โดยในขั้นตอนการวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีนั้นได้นำโลหะทองแดงไปทำให้อยู่ในรูปของสารละลาย และเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีด้วยเครื่องมือโครเวฟซึ่งมีขั้นตอนต่าง ๆ ดังนี้

1) สุ่มตัวอย่างทองแดงที่เกาะที่ขั้วแคโทดตามหลักวิชาการด้วยวิธี quartering โดยแบ่งเป็น 3 ตัวอย่าง ตัวอย่างละ 0.1 กรัม จากนั้นบรรจุในบรรจุภัณฑ์สำหรับย่อยตัวอย่าง (sample digestion vessels) จากนั้นเติมกรดไฮโดรคลอริกตามด้วยกรดไนตริกโดยใช้อัตราส่วน 3:1 หรือ 6:3 ml ลงไปใน sample digestion vessels ทิ้งไว้ในตู้ดูดไอระเหยสารเคมี 2 ชั่วโมง

2) นำ sample digestion vessels ที่บรรจุตัวอย่างและสารละลายกรดเข้าสู่เครื่องย่อยตัวอย่างด้วยระบบไมโครเวฟ (microwave digester, Ethos one) ดังแสดงในรูปที่ 3.16 พร้อมตั้งค่าโหมดสำหรับย่อยทองแดงตามคู่มือของเครื่องฯ

3) เมื่อสิ้นสุดกระบวนการย่อยตัวอย่าง จะนำสารละลายที่ได้ไปเจือจางในขวดปรับปริมาณ 50 ml เพื่อใช้เป็นข้อมูลตั้งต้นในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES ดังแสดงในรูปที่ 3.17

4) การวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ของทองแดงและองค์ประกอบทางเคมีของสารละลายทองแดงหลังการย่อยและสารละลายอิเล็กโทรไลต์หลังการทดลองอิเล็กโทรวินนิ่งของทองแดงด้วยเทคนิค ICP-OES ตามลำดับ ทำได้โดยการนำสารละลายเหล่านี้มาเจือจางในน้ำดีไอเพื่อให้ปริมาณองค์ประกอบทางเคมีในสารละลายอยู่ในช่วงของสารละลายมาตรฐานที่เครื่อง ICP กำหนด ซึ่งในงานวิจัยนี้สารละลายมาตรฐานอยู่ในช่วง 0.05-10 ppm



รูปที่ 3.16 เครื่องย่อยตัวอย่างด้วยระบบไมโครเวฟ



รูปที่ 3.17 เครื่องวิเคราะห์ชนิดและปริมาณธาตุโดยหลักการคายแสงของธาตุ  
ด้วยการกระตุ้นจากพลาสมา

โดยที่เครื่องย่อยตัวอย่างด้วยระบบไมโครเวฟ (microwave digester, Ethos one) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการย่อยตัวอย่างของแข็งและของเหลวให้เป็นสารละลายด้วยคลื่นไมโครเวฟ ส่วนเครื่องวิเคราะห์ชนิดและปริมาณธาตุโดยหลักการคายแสงของธาตุด้วยการกระตุ้นจากพลาสมา (inductive coupled plasma optical emission spectrometer) หรือเรียกว่า ICP-OES เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์หาชนิดและปริมาณธาตุต่าง ๆ พร้อมกันหลายชนิด ซึ่งหาชนิดธาตุได้จากความยาวคลื่นที่ปล่อยพลังงานออกมาเป็นเอกลักษณ์เฉพาะตัวของธาตุนั้น ๆ และหาปริมาณธาตุได้จากความเข้ม (intensity) ที่เป็นสัดส่วนแปรผันตรงกับความเข้มข้นของธาตุในสารละลายของสารตัวอย่าง อย่างไรก็ตาม การวิเคราะห์เชิงปริมาณของธาตุต่าง ๆ (quantitative analysis) สามารถทำได้โดยการนำมาเปรียบเทียบกับสารละลายมาตรฐานของธาตุนั้น ๆ (standard solution) ที่ต้องการวิเคราะห์ และทราบความเข้มข้นของธาตุในสารละลายที่แน่นอน



## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปรายผล

การศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการรีไซเคิลกากตะกอนกัลวานิกที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบโดยการผลิตเป็นทองแดงบริสุทธิ์แบ่งออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่ 1) การชะละลายทองแดงจากกากตะกอนกัลวานิก และ 2) การทำให้ทองแดงบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง มีผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง ดังนี้

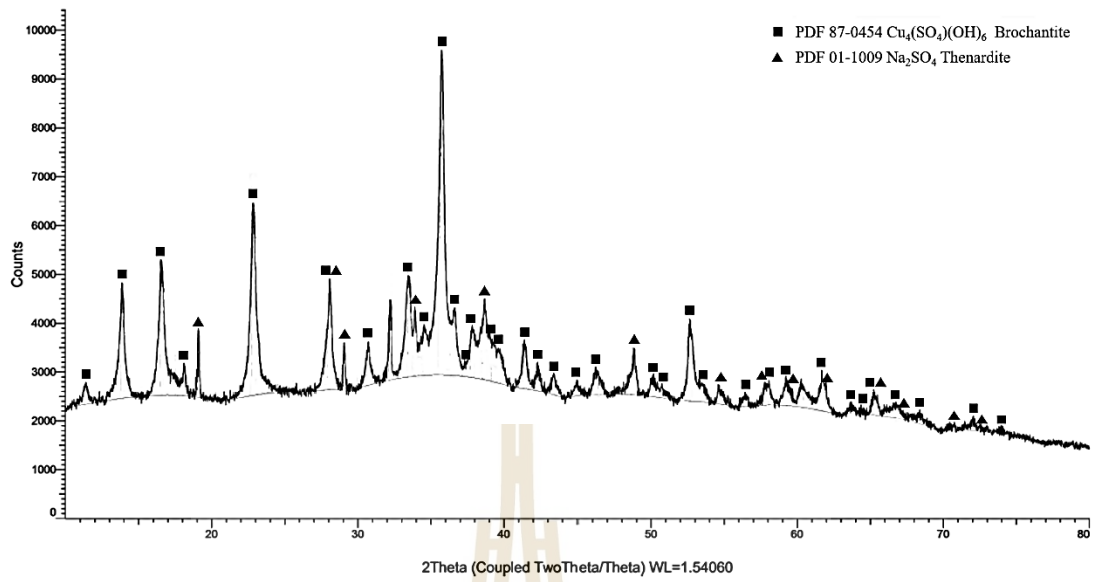
#### 4.1 การชะละลายกากตะกอนกัลวานิก

##### 4.1.1 องค์ประกอบทางเคมีของกากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผาและผ่านการเผา

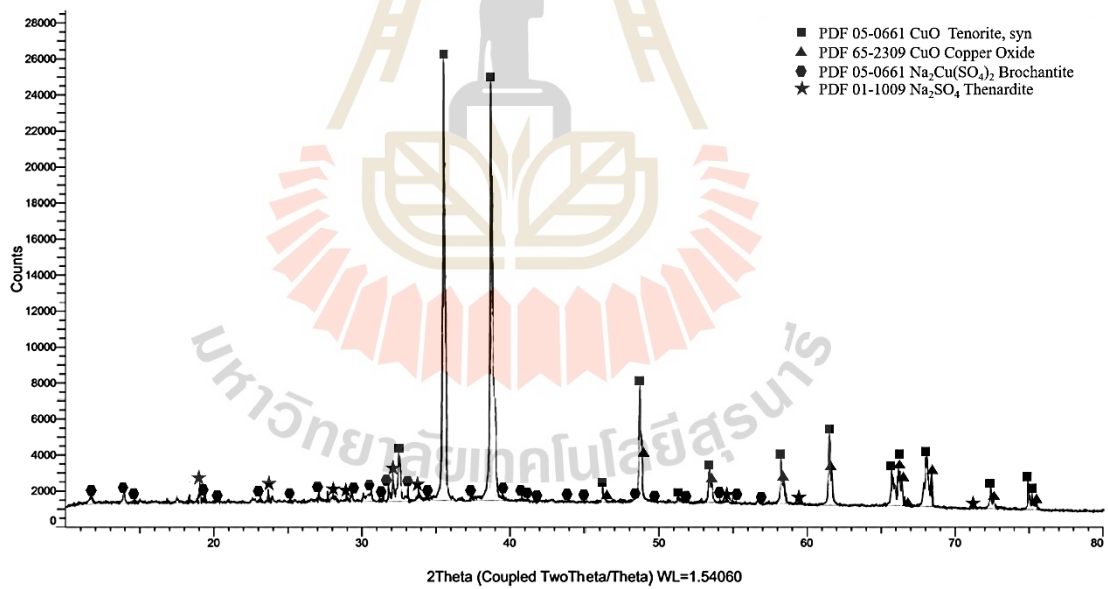
จากการวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีของชิ้นงานซึ่งเป็นกากตะกอนที่ไม่ผ่านการเผา (DGS) และกากตะกอนที่ผ่านการเผา (CGS) ด้วยเทคนิค WD-XRF มีผลการวิเคราะห์แสดงดังในตารางที่ 4.1 พบว่ามีธาตุซึ่งเป็นองค์ประกอบสำคัญ ได้แก่ ทองแดง ออกซิเจน กำมะถัน และคาร์บอน และจากการวิเคราะห์ชนิดและรูปของสารประกอบของชิ้นงานที่ไม่ผ่านการเผาและผ่านการเผาซึ่งแสดงดังในรูปที่ 4.1 และ 4.2 พบว่าตะกอนที่ไม่ผ่านการเผาประกอบด้วย  $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$  (Brochantite) และ  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Thenardite) ในขณะที่ตะกอนที่ผ่านการเผาประกอบด้วย  $\text{CuO}_{(l)}$  (Tenorite),  $\text{CuO}_{(ll)}$  (Copper Oxide),  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  (Sodium Copper Sulfate) และ  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Thenardite) และผลการวิเคราะห์หาปริมาณของสารประกอบในชิ้นตัวอย่างด้วยโปรแกรม Topas มีผลแสดงดังในตารางที่ 4.2 และ 4.3 พบว่าตะกอนที่ไม่ผ่านการเผามีสัดส่วนของสารประกอบโดยน้ำหนัก  $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$  90.8% และ  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  9.2% ในขณะที่ตะกอนที่ผ่านการเผามีสัดส่วนของสารประกอบโดยน้ำหนัก  $\text{CuO}_{(l)}$  80.3%,  $\text{CuO}_{(ll)}$  9.7%,  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  5.2% และ  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  4.8% ตัวอย่างลักษณะของตะกอนที่ไม่ผ่านการเผาและผ่านการเผาแสดงดังในรูปที่ 3.4

ตารางที่ 4.1 ผลวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีของกากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผาและผ่านการเผา ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยเทคนิค WD-XRF

DGS/CGS	Elements (wt.%)										
	Cu	O	S	C	Na	P	Fe	Zn	Si	Al	Mn
DGS	46.849	38.353	5.247	4.211	1.969	0.624	0.072	0.045	0.017	0.018	0.021
CGS	47.991	30.720	6.982	0.796	12.665	0.561	0.100	0.042	0.070	0.053	0.022



รูปที่ 4.1 ผลวิเคราะห์กากตะกอนกลวานิกที่ไม่ผ่านการเผา (DGS) ด้วยเทคนิค XRD-D2



รูปที่ 4.2 ผลวิเคราะห์กากตะกอนกลวานิกที่ผ่านการเผา (CGS) ด้วยเทคนิค XRD-D2

ตารางที่ 4.2 ผลวิเคราะห์ชนิดและปริมาณของสารประกอบของกากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผา ด้วยเทคนิค XRD-D2 และโปรแกรม Topas

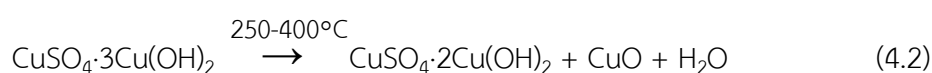
No.	Phase Name	Formula	Content %
1	Brochantite	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	90.8
2	Thenardite	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	9.2

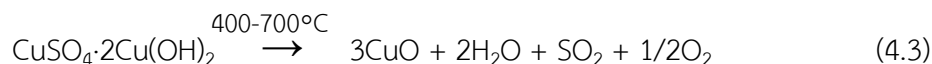
ตารางที่ 4.3 ผลวิเคราะห์ชนิดและปริมาณของสารประกอบของกากตะกอนกัลวานิกที่ผ่านการเผา ด้วยเทคนิค XRD-D2 และโปรแกรม Topas

No.	Phase Name	Formula	Content %
1	Tenorite	$\text{CuO}$	80.3
2	Copper Oxide	$\text{CuO}$	9.7
3	Sodium Copper Sulfate	$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$	5.2
4	Thenardite	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	4.8

การเผากากตะกอนกัลวานิกจากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 900°C ในเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศปกติในอัตราการให้ความร้อน 10 °C/นาที จะเกิดการเปลี่ยนรูปของสารประกอบ ในช่วงอุณหภูมิต่าง ๆ ดังนี้ สารประกอบ  $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$  ซึ่งเป็นสารประกอบในกากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผาในที่นี้คือตะกอนของเสียที่เกิดขึ้นจากแหล่งกำเนิดของเสียจะเริ่มเกิดการสลายตัว กลายเป็นสารประกอบ  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  และไอน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ที่อุณหภูมิ 80-170°C โดยมีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นแสดงดังในสมการ (4.1) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 250-400°C สารประกอบ  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  จะเกิดการสลายตัวเป็นสารประกอบ  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$  และ  $\text{CuO}$  และไอน้ำเกิดขึ้นโดยมีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นแสดงดังในสมการ (4.2) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเกิน 700°C สารประกอบ  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$  จะเกิดการสลายตัวโดยมีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นแสดงดังในสมการ (4.3)

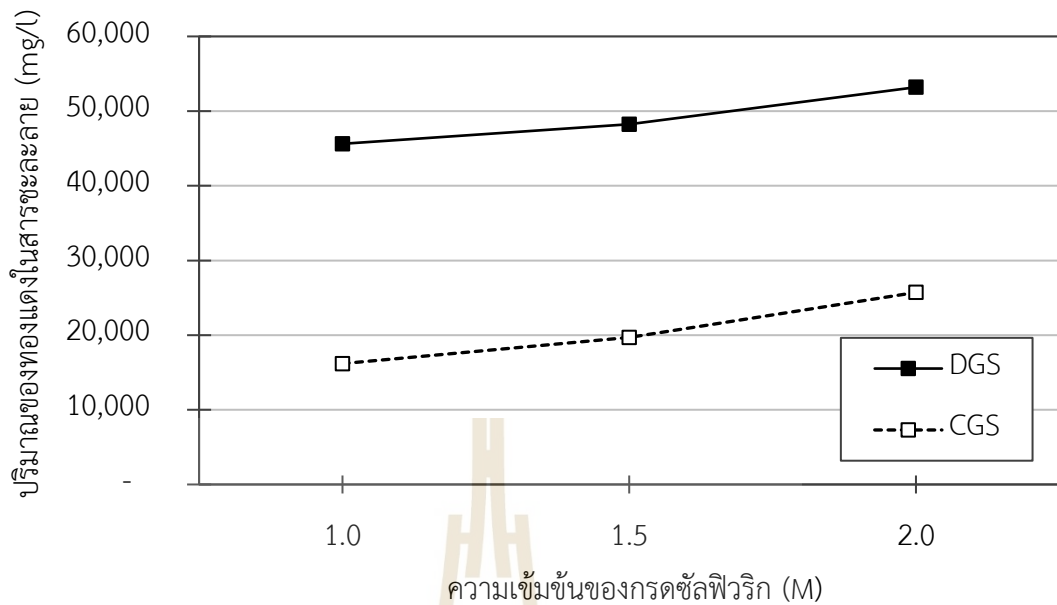
ปฏิกิริยาเคมีของการสลายตัวของสารประกอบ  $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$  ในระหว่างการเผา (F. Bakhtiari and E. Darezereshki, 2011)



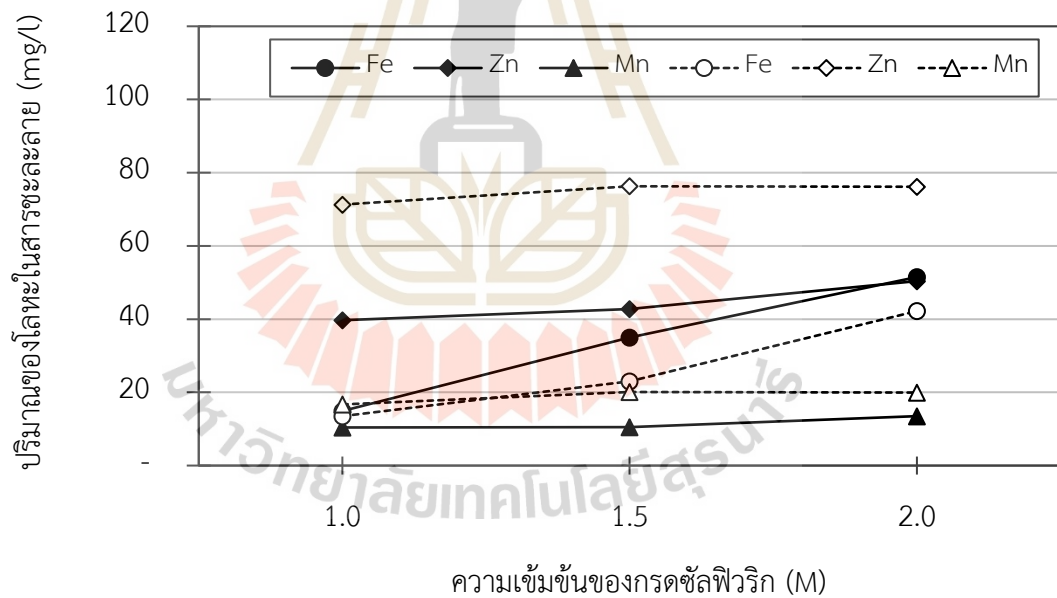


#### 4.1.2 อิทธิพลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกต่อการชะละลายกากตะกอนกัลวานิก

จากการทดลองชะละลายกากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผาและผ่านการเผาด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 1, 1.5 และ 2 M อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 g/l อุณหภูมิห้อง เวลาการชะละลาย 1 ชั่วโมง ความเร็วรอบในการกวน 600 rpm มีผลการทดลองแสดงดังในรูปที่ 4.3 และลักษณะของตะกอนที่เหลือจากการชะละลาย (residual) ในการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกที่มีความเข้มข้นต่างกันแสดงดังในรูปที่ 4.4 จากการทดลองพบว่าเมื่อความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกเพิ่มขึ้นส่งผลให้ปริมาณทองแดงที่ละลายลงไปในสารชะละลายเพิ่มขึ้น ทั้งนี้ เนื่องจากความเข้มข้นของกรดที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้มวลของตัวทำละลาย (กรดซัลฟิวริก) เพิ่มขึ้น เมื่อมวลของตัวทำละลายเพิ่มขึ้นก็จะส่งผลโดยตรงต่อปริมาณทองแดงที่ละลายลงไปในสารชะละลายที่เพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาถึงพฤติกรรมการชะละลายกากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผาและไม่ผ่านการเผาด้วยกรดซัลฟิวริกที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ พบว่าการละลายทองแดงจากกากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผาเกิดขึ้นได้มากกว่าการละลายทองแดงจากกากตะกอนกัลวานิกที่ผ่านการเผา ทั้งนี้ เนื่องจากการเผากากตะกอนกัลวานิกที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ส่งผลให้สารประกอบทองแดงที่อยู่ในรูป  $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$  กลายเป็นสารประกอบทองแดงออกไซด์ซึ่งสามารถละลายในกรดซัลฟิวริกได้น้อยลง ดังนั้น จึงก่อให้เกิดกากตะกอนที่เหลือจากการชะละลายดังแสดงในรูปที่ 4.4 (ก) เมื่อนำตะกอนนี้ไปวิเคราะห์ชนิดและลักษณะของสารประกอบด้วยเทคนิค XRD-D2 ซึ่งมีผลดังแสดงในรูปที่ 4.5-4.7 พบว่าตะกอนนี้มี CuO เป็นองค์ประกอบหลัก สำหรับการชะละลายกากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผานั้นพบว่าไม่มีตะกอนหลงเหลือจากการชะละลาย ซึ่งมีผลการทดลองแสดงดังในรูปที่ 4.4. (ข) จากสมมติฐานที่ว่า การเผาตะกอนของเสียที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบเพื่อให้ธาตุมลทินอย่างเช่น เหล็ก สังกะสี และแมงกานีสกลายเป็นสารประกอบออกไซด์แล้วจะสามารถละลายในกรดได้น้อยลงเมื่อถูกชะละลายด้วยกรดนั้น เป็นวิธีการที่ไม่เหมาะสมเพราะจะทำให้ทองแดงเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ซึ่งมีผลทำให้ทองแดงละลายลงไปในกรดได้น้อยลง

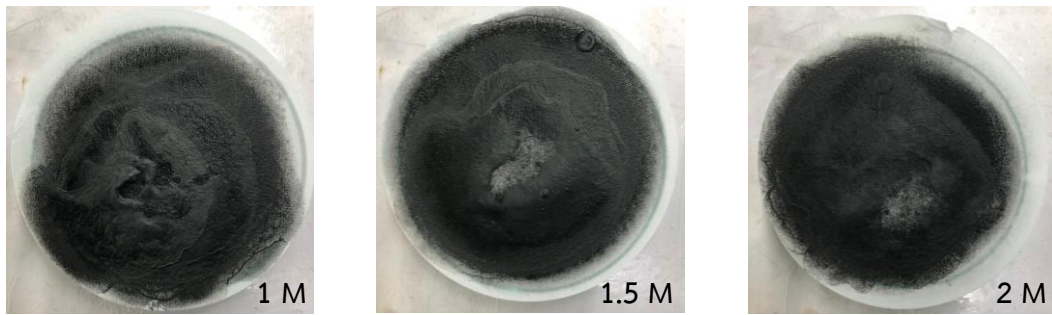


(ก) ปริมาณของทองแดงในสารละลาย

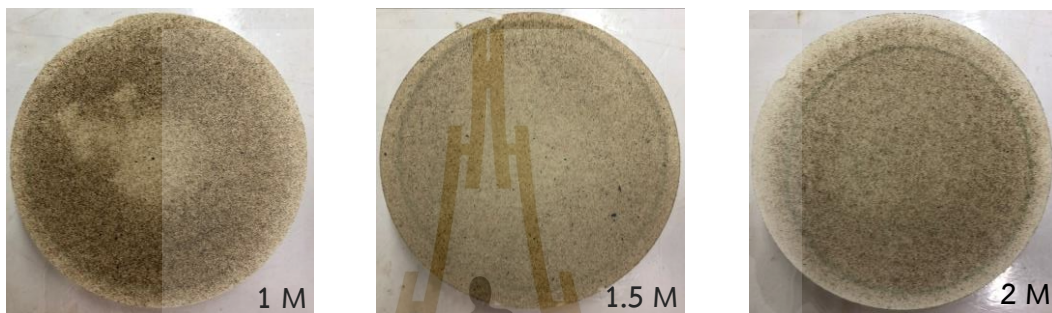


(ข) ปริมาณของโลหะต่าง ๆ ในสารละลาย

รูปที่ 4.3 อิทธิพลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกต่อปริมาณของโลหะในสารละลาย (ก) ทองแดง และ (ข) โลหะต่าง ๆ (การชะละลายกากตะกอนที่ไม่ผ่านการเผา (DGS, เส้นทึบ) และ ตะกอนที่ผ่านการเผา (CGS, เส้นประ) อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 g/l อุณหภูมิห้อง เวลาการชะละลาย 1 ชั่วโมง ความเร็วรอบในการกวน 600 rpm)

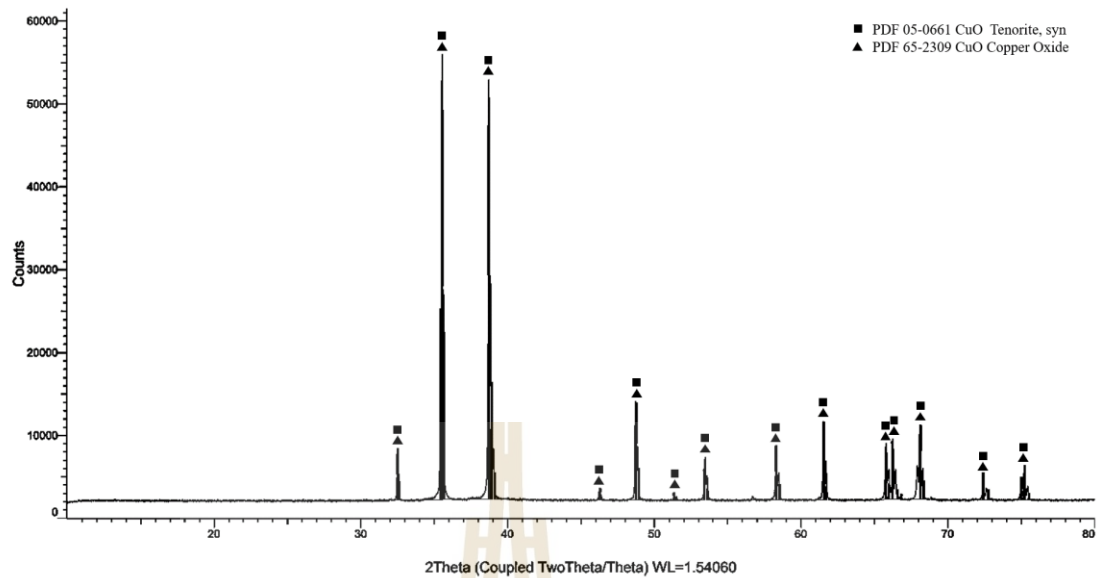


(ก) กากตะกอนกัลวานิกที่ผ่านการเผา

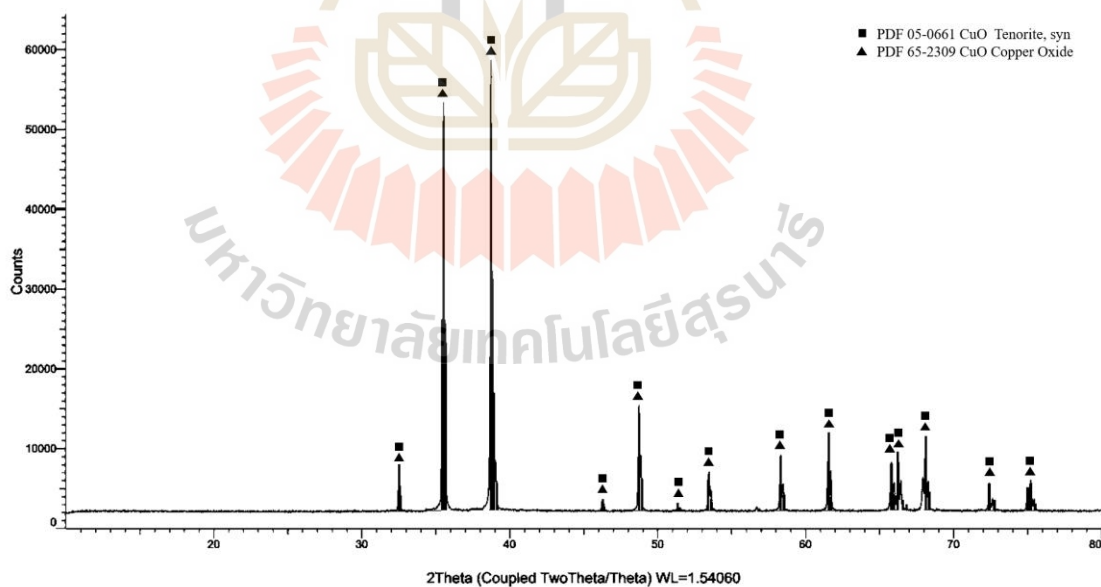


(ข) กากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผา

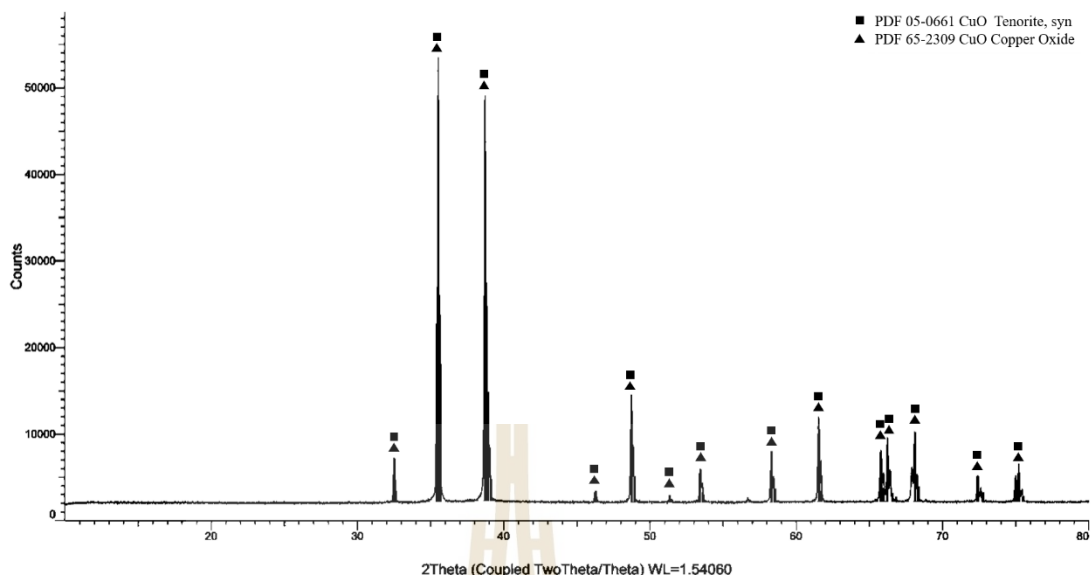
รูปที่ 4.4 ลักษณะของกากตะกอนที่เหลือจากการชะละลาย (residual) ในการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (ก) กากตะกอนกัลวานิกที่ผ่านการเผา และ (ข) กากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผา



รูปที่ 4.5 ผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD-D2 ของกากตะกอนที่เหลือจากการชะละลายด้วยกรด ซัลฟิวริกเข้มข้น 1 M อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 g/l อุณหภูมิห้อง เวลาการชะละลาย 1 ชั่วโมง ความเร็วรอบในการกวน 600 rpm



รูปที่ 4.6 ผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD-D2 ของกากตะกอนที่เหลือจากการชะละลายด้วยกรด ซัลฟิวริกเข้มข้น 1.5 M อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 g/l อุณหภูมิห้อง เวลาการชะละลาย 1 ชั่วโมง ความเร็วรอบในการกวน 600 rpm

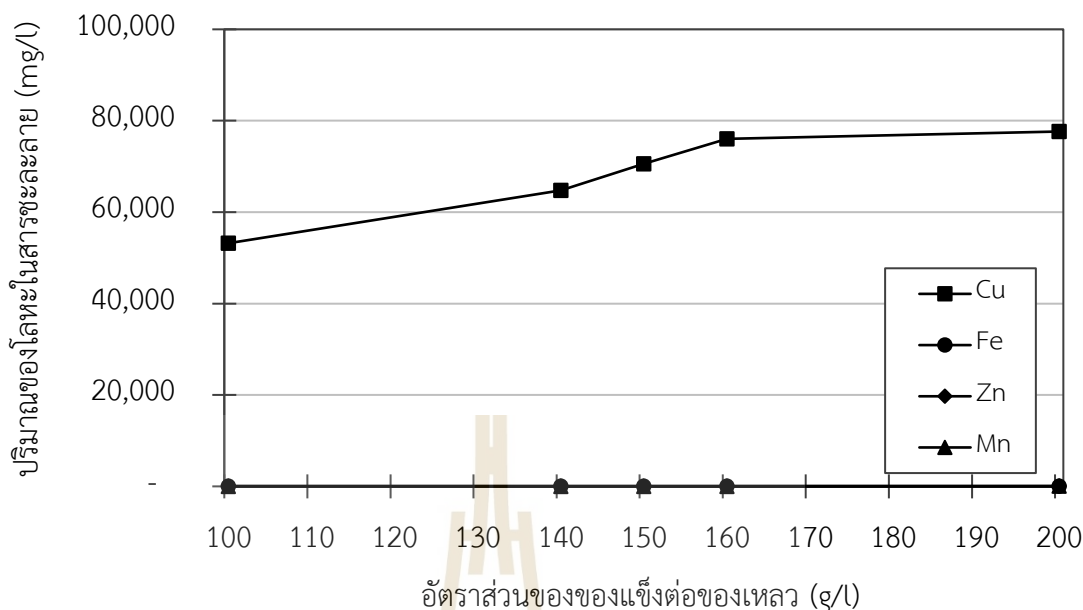


รูปที่ 4.7 ผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD-D2 ของกากตะกอนที่เหลือจากการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2 M อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 g/l อุณหภูมิห้อง เวลาการชะละลาย 1 ชั่วโมง ความเร็วรอบในการกวน 600 rpm

#### 4.1.3 อิทธิพลของอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวต่อความสามารถในการชะละลายกากตะกอนกัลวานิก

จากการทดลองชะละลายกากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผาและผ่านการเผาด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 1, 1.5 และ 2 M อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 g/l อุณหภูมิห้อง เวลาการชะละลาย 1 ชั่วโมง และความเร็วรอบในการกวน 600 rpm พบว่าการชะละลายตะกอนกัลวานิกด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 M ให้ประสิทธิภาพการชะละลายที่ดีที่สุด ซึ่งหมายถึงเกิดการละลายของทองแดงลงในสารละลายสูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับสถานะการทดลองอื่น และเพื่อเป็นการศึกษาว่าจะสามารถเพิ่มปริมาณของทองแดงในสารละลายได้หรือไม่ ดังนั้น จึงได้ศึกษาอิทธิพลอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวต่อความสามารถในการละลายของทองแดง โดยได้เพิ่มอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวจาก 100 g/l เป็น 200 g/l ซึ่งในการทดลองได้กำหนดสถานะการทดลองคือ ชะละลายกากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผาด้วยกรดซัลฟิวริก 2 M อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 200 g/l อุณหภูมิห้อง เวลาการชะละลาย 1 ชั่วโมง และความเร็วรอบในการกวน 600 rpm ผลการทดลองดังกล่าวแสดงดังในรูปที่ 4.8 พบว่าปริมาณทองแดงที่ละลายลงในสารละลายกรดเพิ่มขึ้นจาก 53,516 mg/l เป็น 78,253 mg/l อย่างไรก็ตาม เมื่อสิ้นสุดกระบวนการชะละลาย พบว่าสารละลายบางส่วนเกิดการตกผลึกกลายเป็นผลึกสีฟ้า





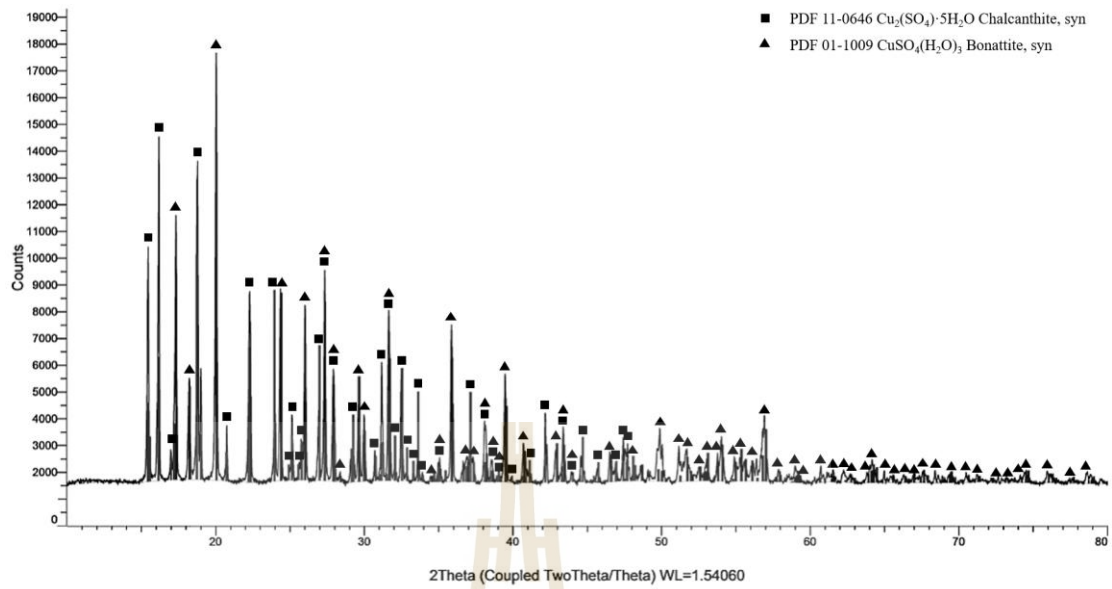
รูปที่ 4.8 อิทธิพลของอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวต่อปริมาณของโลหะในสารละลายในการละลายกากตะกอนกัลวานิกด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2 M อุณหภูมิห้อง เวลาการละลาย 1 ชั่วโมง ความเร็วรอบในการกวน 600 rpm

ปะปนกับกากตะกอนที่เหลือจากการละลายซึ่งมีลักษณะแสดงดังในรูปที่ 4.9 เมื่อนำตะกอนดังกล่าวไปวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค XRD-D2 ดังแสดงในรูปที่ 4.10 พบว่าตะกอนที่เหลือจากการละลายเป็นสารประกอบของทองแดงในรูปของสารประกอบคอปเปอร์ซัลเฟต ซึ่งประกอบด้วย  $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_3$  อย่างไรก็ตาม การละลายกากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผาด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2 M อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 200 g/L อุณหภูมิห้อง เวลาการละลาย 1 ชั่วโมง ความเร็วรอบในการกวน 600 rpm ส่งผลให้มีปริมาณของทองแดงที่ละลายลงในสารละลายที่สูงแต่มีความสามารถในการละลายที่ต่ำลงจาก 99.13% เป็น 97.21% ทั้งนี้ เนื่องจากความสามารถในการละลายกากตะกอนกัลวานิกด้วยกรดซัลฟิวริกที่อุณหภูมิห้องนั้นจะเกิดจากการละลายของทองแดงซัลเฟตในกรดซัลฟิวริกประมาณ 1.5 mol/kg (B. V. He. , www, 2014) เมื่อพิจารณาความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 2 M พบว่าปริมาณของทองแดงสามารถละลายลงในสารละลายกรดได้เท่ากับ 19.08 g ซึ่งคิดเป็นอัตราส่วนโดยน้ำหนักของของแข็งซึ่งเป็นกากตะกอนกัลวานิกต่อปริมาตรสารละลายกรดซัลฟิวริกได้ไม่เกิน 150.87 g/L ด้วยเหตุนี้ ผู้วิจัยจึงได้ทดลองละลายกากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผาด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2 M อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 140, 150 และ 160 g/L อุณหภูมิห้อง เวลาการละลาย 1

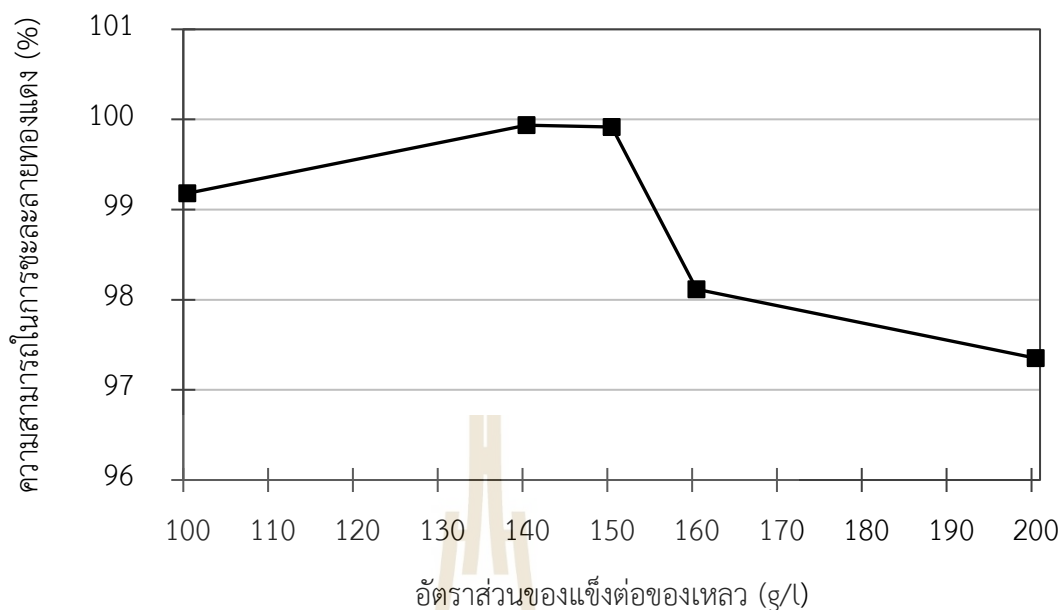
ชั่วโมง ความเร็วรอบในการกวน 600 rpm ซึ่งผลการทดลองแสดงดังในรูปที่ 4.8 พบว่าการชะละลายตะกอนกัลวานิกด้วยอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 140, 150 และ 160 g/l ส่งผลให้ทองแดงละลายลงในสารละลายในปริมาณ 64,975, 70,065 และ 76,140 mg/l ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม แม้ว่าการชะละลายจากตะกอนกัลวานิกด้วยอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 160 g/l จะสามารถทำให้เกิดการชะละลายของทองแดงได้ดีกว่าอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 140 และ 150 g/l แต่กลับพบว่าประสิทธิภาพในการชะละลายลดลงจากประมาณ 99.9% เป็น 98.1% ซึ่งผลการทดลองแสดงดังในรูปที่ 4.11 ทั้งนี้ เนื่องจากสภาวะการทดลองดังกล่าวเกิดผลึกคอปเปอร์ซัลเฟตขึ้นเมื่อสิ้นสุดกระบวนการชะละลายเช่นเดียวกับสภาวะการชะละลายที่อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 200 g/l ดังนั้น สภาวะการชะละลายจากตะกอนกัลวานิกด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2 M จะเลือกใช้อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 150 g/l เป็นสภาวะการทดลองที่เหมาะสมแก่การนำไปชะละลายจากตะกอนกัลวานิกที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบก่อนที่จะนำสารละลายไปแยกสกัดทองแดงให้บริสุทธิ์ด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งต่อไป



รูปที่ 4.9 ลักษณะของกากตะกอนที่เหลือจากการชะละลายในการชะละลายจากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผาด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2 M อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 200 g/l อุณหภูมิห้อง เวลาการชะละลาย 1 ชั่วโมง และความเร็วรอบในการกวน 600 rpm



รูปที่ 4.10 ผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD-D2 ของกากตะกอนที่เหลือจากการชะละลายกากตะกอน  
กัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผาด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2 M อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว  
200 g/l อุณหภูมิห้อง เวลาการชะละลาย 1 ชั่วโมง ความเร็วรอบในการกวน 600 rpm



รูปที่ 4.11 อิทธิพลของอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวต่อความสามารถในการละลายของทองแดงในสารละลายในการชะละลายกากตะกอนก่อนกลั่นที่ไม่ผ่านการเผาด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2 M อุณหภูมิห้อง เวลาการชะละลาย 1 ชั่วโมง ความเร็วรอบในการกวน 600 rpm

## 4.2 อิเล็กโทรวินนิ่งของทองแดง

จากการศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการชะละลายกากตะกอนก่อนกลั่นทำให้ทราบว่าสถานะที่เหมาะสมที่ทำให้เกิดปริมาณของทองแดงในสารละลายได้มากที่สุดคือ การชะละลายกากตะกอนก่อนกลั่นที่ไม่ผ่านการเผาด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2 M อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 150 g/l อุณหภูมิห้อง เวลาการชะละลาย 1 ชั่วโมง ความเร็วรอบในการกวน 600 rpm ดังนั้น สารละลายที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบซึ่งได้จากสถานะการทดลองดังกล่าวจะถูกนำไปใช้เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในขั้นตอนการทำให้ทองแดงบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง ในขั้นตอนนี้ได้ศึกษาถึงพฤติกรรมของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่มีการปรับค่า pH (มีค่า pH จากการชะละลายเท่ากับ 0.09) และหลังปรับให้มีค่า pH 2 ที่มีผลต่อปริมาณและความบริสุทธิ์ของทองแดงที่เกาะที่ขั้วแคโทด โดยที่องค์ประกอบทางเคมีของสารละลายเริ่มต้นและสารละลายหลังปรับให้มีค่า pH 2 แสดงดังในตารางที่ 4.4 นอกจากนี้ ยังได้ศึกษาถึงแรงดันไฟฟ้าและชนิดของขั้วแอโนดที่มีผลต่อปริมาณและความบริสุทธิ์ของทองแดงที่เกาะที่ขั้วแคโทด

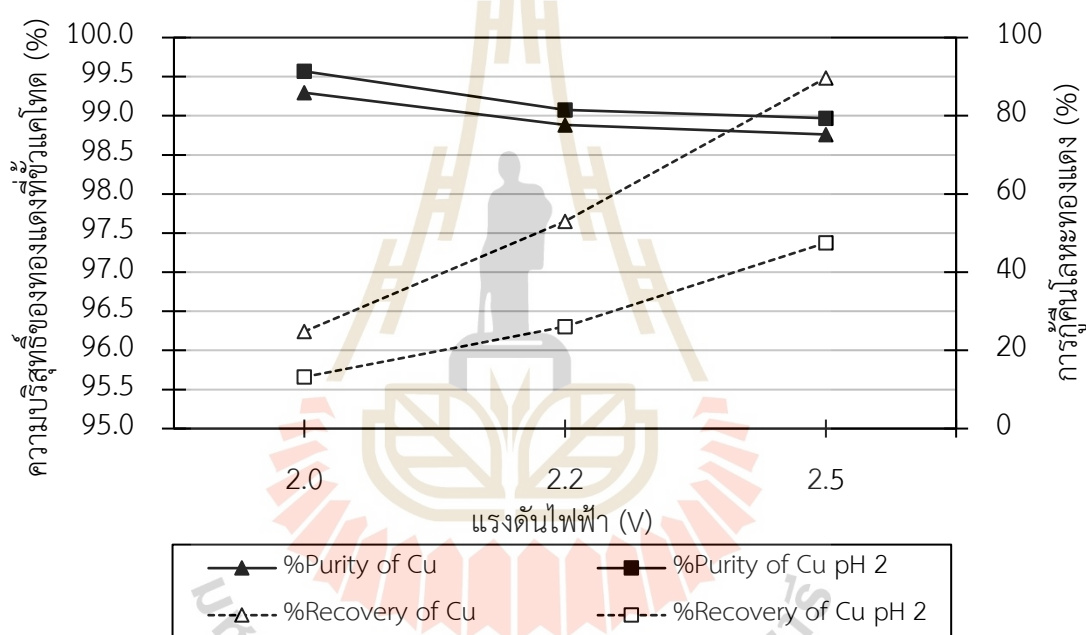
ตารางที่ 4.4 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค ICP-OES ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เริ่มต้นและหลังปรับให้มีค่า pH 2

ลักษณะของสารละลาย	ปริมาณของธาตุต่าง ๆ ในสารละลาย (mg/l)						
	Cu	Na	P	Fe	Al	Zn	Mn
สารละลายเริ่มต้น (pH 0.09)	70,470	4,240	1,410	52.1	41.4	56.8	16.4
สารละลายหลังปรับค่า pH 2	33,580	20,560	600	29.7	30.9	28.0	8.4

#### 4.2.1 อิทธิพลของแรงดันไฟฟ้าต่อปริมาณและความบริสุทธิ์ของทองแดงที่เกาะที่ขั้วแคโทด

การทดลองสกัดทองแดงให้บริสุทธิ์ด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์เริ่มต้น (ก่อนปรับให้มีค่า pH 2) และหลังปรับให้มีค่า pH 2 ด้วยแรงดันไฟฟ้า 2.0, 2.2 และ 2.5 V ใช้แผ่นแอโนดทำจากแผ่นไทเทเนียมเคลือบแพลตตินัม (Ti/Pt) อุณหภูมิห้อง เวลา 12 ชั่วโมง ความเร็วในการกวน 200 rpm มีผลการทดลองแสดงดังในรูปที่ 4.12 พบว่าเมื่อแรงดันไฟฟ้าเพิ่มขึ้นส่งผลให้ความบริสุทธิ์ของทองแดงที่เกาะที่ขั้วแคโทดลดลงแต่ไม่ต่ำกว่า 98% ทั้งนี้ เนื่องจากแรงดันไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นจะส่งผลทำให้เกิดการปนเปื้อนที่ขั้วแคโทดมากขึ้น โดยที่ความบริสุทธิ์ของทองแดงที่เกาะที่ขั้วแคโทด (%) คำนวณจากโลหะทองแดงตั้งต้นก่อนละลายลบด้วยสารปนเปื้อนทั้งหมด ซึ่งสารปนเปื้อนเหล่านี้ ได้แก่ ฟอสฟอรัส โซเดียม อะลูมิเนียม และแมงกานีสที่ปนเปื้อนอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ก่อนแล้ว (ดังแสดงในตารางที่ 4.4) ซึ่งการสกัดทองแดงให้บริสุทธิ์ด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์เริ่มต้น ด้วยแรงดันไฟฟ้า 2.2 และ 2.5 V ส่งผลให้มีปริมาณสารปนเปื้อนรวมกันอยู่ที่ 1.12 และ 1.24 wt.% ตามลำดับ ในขณะที่การสกัดทองแดงให้บริสุทธิ์ด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์หลังปรับให้มีค่า pH 2 มีปริมาณสารปนเปื้อนรวมกันอยู่ที่ 0.92 และ 1.03 wt.% ตามลำดับ ซึ่งการจ่ายแรงดันไฟฟ้าเข้าสู่เซลล์อิเล็กโทรวินนิ่งที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ปริมาณของทองแดงมาที่เกาะที่ขั้วแคโทดเพิ่มขึ้นเมื่อใช้เวลาที่เท่ากัน ทั้งนี้ สามารถพิจารณาได้จากกฎของโอห์มซึ่งได้อธิบายความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันไฟฟ้ากับกระแสไฟฟ้าว่ากระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านตัวนำใด ๆ จะแปรผันโดยตรงกับแรงดันไฟฟ้า กล่าวคือ หากค่าแรงดันไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้กระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน ทั้งนี้ ปริมาณของทองแดงที่เกาะที่ขั้วแคโทดที่ได้จะแปรผันโดยตรงกับกระแสไฟฟ้าซึ่งสามารถอธิบายได้จากกฎของฟาราเดย์ ดังแสดงในสมการที่ (2.6) ปริมาณของทองแดงที่เกาะที่ขั้วแคโทดส่งผลโดยตรงต่อความสามารถในการกู้คืนโลหะทองแดงซึ่งสามารถคำนวณได้จากในสมการที่ (4.4) โดยผลการกู้คืนโลหะทองแดงแสดงดังในรูปที่ 4.12 (แกนฝั่งขวา) ซึ่งพบว่าการสกัดทองแดงให้บริสุทธิ์ด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์เริ่มต้นด้วยแรงดันไฟฟ้า 2.5 V ใช้แผ่นแอโนดทำจากแผ่นไทเทเนียมเคลือบ

แพลตตินัม (Ti/Pt) อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 12 ชั่วโมง สามารถกู้คืนโลหะทองแดงได้เกือบ 90% ในขณะที่การสกัดทองแดงบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์หลังปรับค่า pH 2 สามารถกู้คืนโลหะทองแดงได้เพียง 47.50% ทั้งนี้ เนื่องจากการปรับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ให้มีค่า pH 2 ส่งผลให้สารละลายมีความเข้มข้นของกรดและทองแดงที่ลดลงทำให้การเคลื่อนที่ของไอออนทองแดงไปยังขั้วแคโทดเพื่อไปรับอิเล็กตรอนแล้วกลายเป็นทองแดงบริสุทธิ์เกิดขึ้นช้าลง เมื่อไอออนทองแดงเคลื่อนที่ไปรับอิเล็กตรอนที่ขั้วแคโทดได้ช้าลงจะส่งผลโดยตรงต่อปริมาณของทองแดงที่เกาะที่ขั้วแคโทดที่ลดลง เมื่อปริมาณของทองแดงที่เกาะที่ขั้วแคโทดลดลงจะส่งผลให้ประสิทธิภาพการกู้คืนโลหะทองแดงลดลงด้วยเช่นกัน

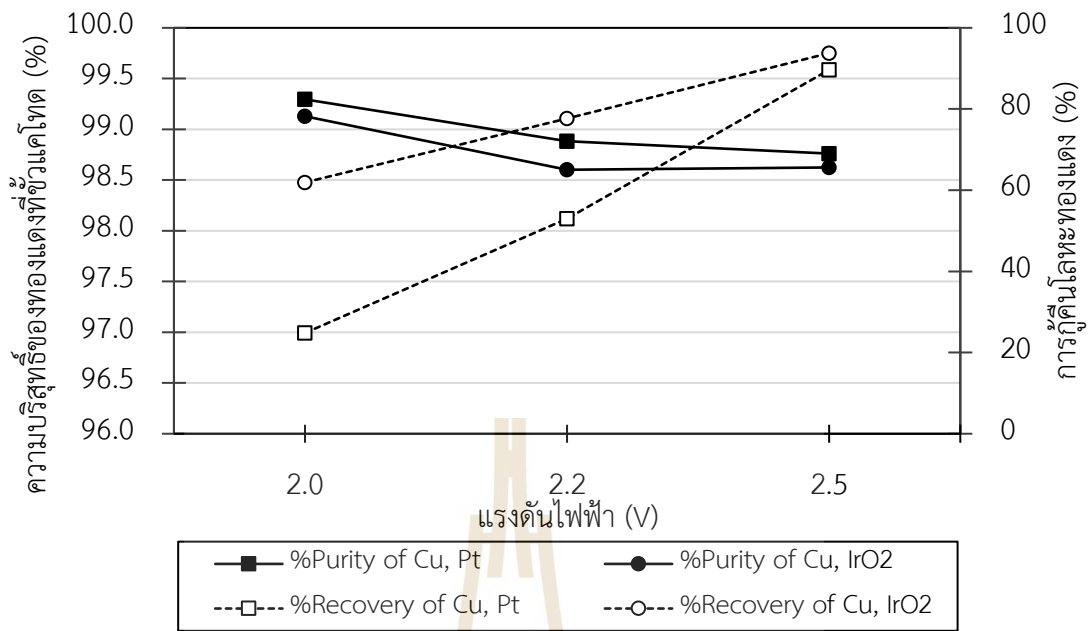


รูปที่ 4.12 อิทธิพลของแรงดันไฟฟ้าต่อความบริสุทธิ์ (เส้นทึบ) และการกู้คืนโลหะทองแดง (เส้นประ) ในการสกัดทองแดงบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์เริ่มต้น (สามเหลี่ยม) และหลังปรับให้มีค่า pH 2 (สี่เหลี่ยม)

$$\text{การกู้คืนโลหะทองแดง (\%)} = \frac{\text{น้ำหนักของทองแดงที่เกาะที่ขั้วแคโทด}}{\text{น้ำหนักของทองแดงในกากตะกอนกัลวานิก}} \times 100 \quad (4.4)$$

#### 4.2.2 อิทธิพลของชนิดของขั้วแอโนดต่อปริมาณและความบริสุทธิ์ของทองแดงที่เกาะที่ขั้วแคโทด

จากการทดลองสกัดทองแดงบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์เริ่มต้น และหลังปรับให้มีค่า pH 2 ด้วยแรงดันไฟฟ้า 2.0, 2.2 และ 2.5 V ใช้แผ่นแอโนดทำจากแผ่นไทเทเนียมเคลือบแพลทตินัม อุณหภูมิห้อง เวลา 12 ชั่วโมง ความเร็วในการกวน 200 rpm พบว่าการสกัดทองแดงบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์เริ่มต้นให้ประสิทธิภาพการสกัดทองแดงได้ดี ดังนั้น จึงเลือกใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์เริ่มต้น เพื่อศึกษาอิทธิพลของชนิดของขั้วแอโนดต่อปริมาณและความบริสุทธิ์ของทองแดงที่เกาะที่ขั้วแคโทด ในการทดลองได้ใช้แผ่นแอโนดทำจากแผ่นไทเทเนียมเคลือบแพลทตินัม และแผ่นไทเทเนียมเคลือบอิริเดียมออกไซด์ (Ti/IrO<sub>2</sub>) อุณหภูมิห้อง เวลา 12 ชั่วโมง ความเร็วรอบในการกวน 200 rpm มีผลการทดลองแสดงดังในรูปที่ 4.13 พบว่าการใช้แผ่นไทเทเนียมเคลือบแพลทตินัมเป็นขั้วแอโนดในการสกัดทองแดงให้บริสุทธิ์ด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งส่งผลทำให้ความบริสุทธิ์ของทองแดงที่เกาะที่ขั้วแคโทดสูงกว่าการใช้แผ่นไทเทเนียมเคลือบอิริเดียมออกไซด์ในทุกค่าแรงดันไฟฟ้าที่ได้ทำการทดลอง โดยที่ค่าแรงดันไฟฟ้า 2.0 V สามารถสกัดโลหะทองแดงให้บริสุทธิ์สูงถึง 99.3% ในขณะที่ค่าแรงดันไฟฟ้า 2.2 และ 2.5 V ส่งผลให้ความบริสุทธิ์ของทองแดงมีค่า 98.9 และ 98.8% ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม การสกัดทองแดงบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งโดยใช้แผ่นแอโนดที่ทำจากไทเทเนียมเคลือบอิริเดียมออกไซด์ให้ประสิทธิภาพในการกู้คืนโลหะทองแดงได้สูงกว่าแผ่นแอโนดชนิดไทเทเนียมเคลือบแพลทตินัมในทุกค่าแรงดันไฟฟ้าที่ได้ทำการทดลอง โดยจะเห็นได้จากผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.13 (แกนฝั่งขวา) ทั้งนี้ แผ่นไทเทเนียมเคลือบอิริเดียมออกไซด์มีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ดีกว่าแผ่นไทเทเนียมเคลือบแพลทตินัม เมื่อแผ่นแอโนดดังกล่าวสามารถนำไฟฟ้าได้ดีก็จะส่งผลโดยตรงต่อกระแสไฟฟ้าที่จ่ายเข้าสู่เซลล์อิเล็กโทรวินนิ่งที่มากขึ้น เมื่อกระแสไฟฟ้ามักขึ้นจะส่งผลให้อิออนทองแดงเคลื่อนที่ไปปรับอิเล็กตรอนที่ขั้วแคโทดได้มากยิ่งขึ้นซึ่งเป็นไปตามกฎของฟาราเดย์ อย่างไรก็ตาม สภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งในการสกัดทองแดงบริสุทธิ์ภายใต้สภาวะที่ได้ทำการทดลองในการศึกษาวิจัยนี้ คือการสกัดทองแดงบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์เริ่มต้นด้วยแรงดันไฟฟ้า 2.5 V อุณหภูมิห้อง เวลา 12 ชั่วโมง ความเร็วรอบในการกวน 200 rpm โดยสามารถกู้คืนโลหะทองแดงได้สูงสุดถึง 93.8% และโลหะทองแดงดังกล่าวมีความบริสุทธิ์ประมาณ 99%



รูปที่ 4.13 อิทธิพลของชนิดของขั้วแอโนดต่อความบริสุทธิ์ (เส้นทึบ) และการกู้คืนโลหะทองแดง (เส้นประ) ในการสกัดทองแดงบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งโดยใช้แอโนดทำจากแผ่นไทเทเนียมเคลือบแพลทตินัม (สี่เหลี่ยม) และแผ่นแอโนดทำจากไทเทเนียมเคลือบอิริเดียมออกไซด์ (วงกลม)



## บทที่ 5

### บทสรุป

การศึกษาการรีไซเคิลกากตะกอนกัลวานิกที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบโดยการผลิตเป็นทองแดงบริสุทธิ์ มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการสกัดทองแดงจากกากตะกอนกัลวานิกด้วยวิธีโลหวิทยาสารละลาย (การชะละลาย) และโลหวิทยาเคมีไฟฟ้า (อิเล็กโทรวินนิ่ง) แบ่งการศึกษาออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่ 1) การชะละลายทองแดงจากกากตะกอนกัลวานิก ซึ่งตัวแปรที่ได้ศึกษา ได้แก่ ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกและอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวที่มีผลต่อปริมาณของทองแดงในสารชะละลาย และ 2) การทำให้ทองแดงบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง ซึ่งตัวแปรที่ได้ศึกษา ได้แก่ แรงดันไฟฟ้าและชนิดของขั้วแอโนดที่มีผลต่อปริมาณและความบริสุทธิ์ของทองแดงที่เกาะที่ขั้วแคโทด สามารถสรุปผลการทดลองได้ ดังนี้

(1) การชะละลายกากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผาเกิดขึ้นได้ดีกว่าการชะละลายกากตะกอนกัลวานิกที่ผ่านการเผา ซึ่งกากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผาจะถูกชะละลายได้ทั้งหมด ในขณะที่การชะละลายกากตะกอนกัลวานิกที่ผ่านการเผาจะเกิดตะกอนเหลือค้างโดยมีองค์ประกอบของ  $\text{CuO}$  ซึ่งเป็นสารที่ทำให้เกิดการชะละลายได้ยาก

(2) การชะละลายกากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผาด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2 M อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 g/l อุณหภูมิห้อง เวลาการชะละลาย 1 ชั่วโมง ความเร็วรอบในการกวน 600 rpm มีผลทำให้มีปริมาณของทองแดงในสารชะละลายมากที่สุด และมีสารมลทินปนเปื้อนในสารชะละลายต่ำ

(3) การเพิ่มอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวจาก 100 g/l เป็น 200 g/l ในการชะละลาย กากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผาด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2 M อุณหภูมิห้อง เวลาการชะละลาย 1 ชั่วโมง ความเร็วรอบในการกวน 600 rpm ทำให้เกิดการละลายของทองแดงในสารชะละลายเพิ่มขึ้นแต่ประสิทธิภาพการชะละลายลดลง

(4) สารละลายที่มีค่า pH ประมาณ 0 ซึ่งเป็นสารละลายที่ได้จากการชะละลายมีความเหมาะสมที่จะนำมาเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งโดยไม่ต้องทำการปรับค่า pH ให้สูงขึ้น

(5) การเพิ่มแรงดันไฟฟ้าในกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งของทองแดงจาก 2.0 เป็น 2.2 และ 2.5 V มีผลทำให้ปริมาณทองแดงที่ขั้วแคโทดเพิ่มขึ้น แต่มีความบริสุทธิ์ลดลง

(6) การใช้แผ่นแอโนดที่ทำจากโลหะไทเทเนียมเคลือบอริเดียมออกไซด์ส่งผลทำให้การกู้คืนทองแดงในกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งดีกว่าการใช้แผ่นแอโนดที่ทำจากโลหะไทเทเนียมเคลือบแพลทตินัม แต่ความบริสุทธิ์ของทองแดงที่ได้จะต่ำกว่าเล็กน้อย

(7) การชะละลายกากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผาด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 M อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวจาก 150 g/l ชะละลายที่อุณหภูมิห้อง เวลาการชะละลาย 1 ชั่วโมง ความเร็วรอบในการกวน 600 rpm ส่งผลให้มีปริมาณของทองแดงในสารละลายสูง และเมื่อนำสารละลายดังกล่าวมาทำเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์โดยไม่ปรับค่า pH ในกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งที่ใช้แผ่นไทเทเนียมเคลือบอริเดียมออกไซด์เป็นแอโนดและใช้แรงดันไฟฟ้า 2.5 V อุณหภูมิห้อง เวลา 12 ชั่วโมง ความเร็วรอบในการกวน 200 rpm ส่งผลทำให้การกู้คืนโลหะทองแดงมีค่า 93.8% และมีความบริสุทธิ์ทองแดงประมาณ 99%



## รายการอ้างอิง

- กรมโรงงานอุตสาหกรรม. (2562). สรุปปริมาณการรับแจ้งรับกากของเสีย ปี 2559-2561 สืบค้นจาก <https://www.diw.go.th/webdiw/static-waste/>
- กระทรวงอุตสาหกรรม สำนักงานเศรษฐกิจอุตสาหกรรม. (2564) . รายงานภาวะเศรษฐกิจอุตสาหกรรมไทยรายสาขาไตรมาสที่ 4/2563 และแนวโน้มไตรมาสที่ 1/2564 สืบค้นจาก <https://www.oie.go.th/assets/portals/1 / fileups/2 / files/Industry%20 conditions/ Q4-2563.pdf>
- กรุงเทพธุรกิจ. (2564) . จีน-พลังงานสะอาดหนุนราคาโภคภัณฑ์โลก สืบค้นจาก. <https://www.bangkokbiznews.com/world/939921>
- รติมา คชนันทน์ (2562). เศรษฐกิจหมุนเวียน (Circular Economy). สืบค้นจาก. [https://www.parliament.go.th/ewtadmin/ewt/parliament\\_parcy/ewt\\_dl\\_link.php?nid=55024& filename=house2558](https://www.parliament.go.th/ewtadmin/ewt/parliament_parcy/ewt_dl_link.php?nid=55024& filename=house2558)
- วรรณษา ขงพศาลภพ (2564). แนวโน้มธุรกิจ/อุตสาหกรรม ปี 2564-2566: อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์. สืบค้นจาก. <https://www.krungsri.com/th/research/industry/industry-outlook/Hi-tech-Industries/Electronics/IO/io-Electronics-21>
- สถาบันเหล็กและเหล็กกล้าแห่งประเทศไทย. (2557). การสำรวจสถานภาพอุตสาหกรรมโลหะนอกกลุ่มเหล็ก (Non-ferrous metals) ทองแดง: ภายใต้โครงการพัฒนาศูนย์วิเคราะห์ข้อมูลเชิงลึกอุตสาหกรรมเหล็กและโลหการประจำปีงบประมาณ 2557. กรุงเทพฯ: สำนักงานเศรษฐกิจอุตสาหกรรม
- สำนักงานปลัดกระทรวงพาณิชย์ ศูนย์เทคโนโลยีสารสนเทศและการสื่อสาร (2564). การค้าไทย สืบค้นจาก <https://tradereport.moc.go.th/>
- A. Gherghel, C. Teodosiu, and S. D. Gisi. (2019). A review on wastewater sludge valorisation and its challenges in the context of circular economy. **Journal of Cleaner Production.**, 228, 244-263. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.04.240
- B. V. He. (2014). Retrieved December 8, 2020, from Wikipedia: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solubility\\_curve\\_of\\_copper\\_sulfate.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solubility_curve_of_copper_sulfate.png)

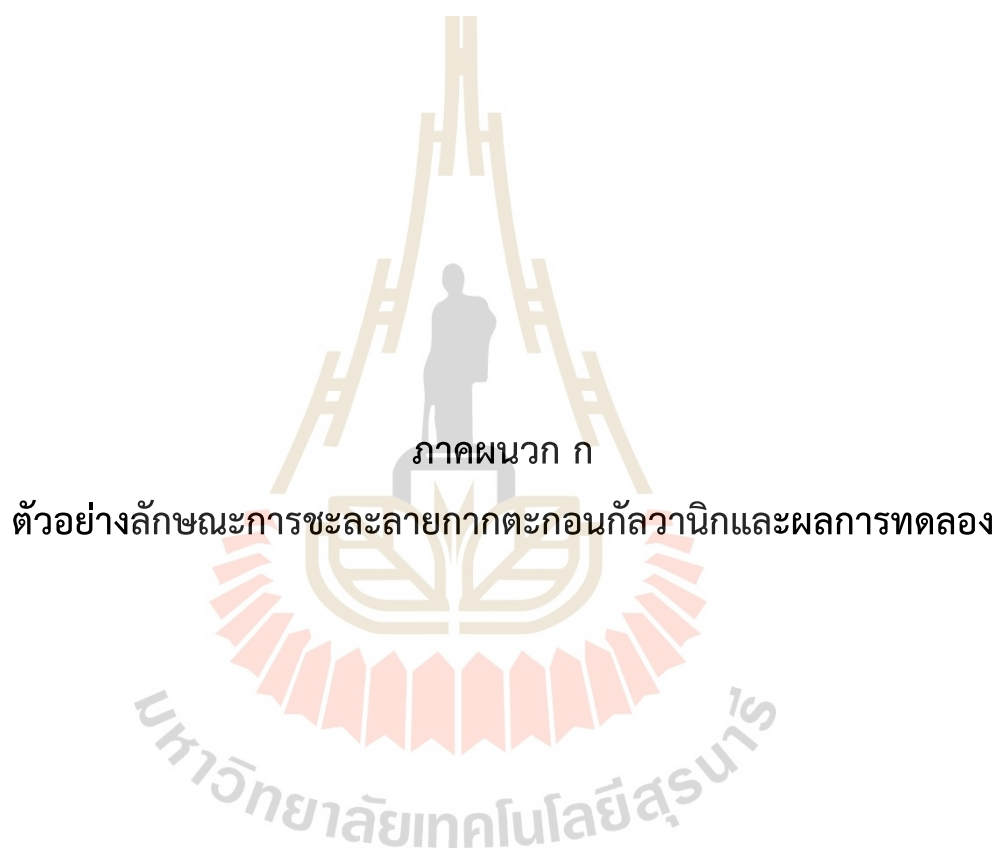
- C. H. Wu, C. Y. Kuo, and S. L. Lo. (2004). Removal of Metals from Industrial Sludge by Extraction with Different Acid. **Journal of Environmental Science and Health.**, A39 (8), 2205-2219. doi: 10.1081/ESE-120039385
- Copper Development Association Inc. (2014). UNS Standard Designations for Wrought and Cast Copper and Copper Alloys: Introduction. Retrieved from <https://www.copper.org/resources/standards/uns-standard-designations.html>
- C. Vilarinho, F. Castro, F. Carneiro and A. Ribeiro. (2012). Development of a Process for Copper Recovering from Galvanic Sludge. **Materials Science Forum.**, 730-732, 575-580. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.730-732.575
- F. Bakhtiari and E. Darezereshki. (2011). One-step synthesis of tenorite (CuO) nanoparticles from  $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$  by direct thermal-decomposition method. **Materials Letters.**, 65(2), 171–174. doi: 10.1016/j.matlet.2010.09.071
- F. Habashi, S. A. Mikhail, and K. V. Van. (2011). Reduction of sulfates by hydrogen. **Canadian Journal of Chemistry.**, 54 (23), 245-252. doi: 10.1139/v76-524
- F. Veglio, R. Quaresima, P. Fornari and S. Ubadini. (2003). Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning. **Waste Management.**, 23, 245-252. doi: 10.1016/S0956-053X(02)00157-5
- G. Rossini and A. M. Bernardes. (2006). Galvanic sludge metals recovery by pyrometallurgical and hydrometallurgical treatment. **Journal of Hazardous Materials.**, 131 (1-3), 210-216. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.09.035
- H. B. Trinh, J. Le, S. Kim, J. Lee, J. C. F. Aceituno and S. Oh. (2020). Selective Recovery of Copper from Industrial Sludge by Integrated Sulfuric Leaching and Electrodeposition. **Metals - Open Access Metallurgy Journal.**, 11 (1), 1-13. doi: 10.3390/met11010022
- I. Beauchesne, P. Drogui, B. Seyhi, G. Mercier, and J. F. Blais. (2014). Simultaneous Electrochemical Leaching and Electrodeposition of Heavy Metals in a Single-Cell Process for Wastewater Sludge Treatment. **American Society of Civil Engineers.**, 140 (8), 04014030-1-04014030-10. doi: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000856
- International Copper Study Group. (2020). THE WORLD COPPER FACTBOOK 2020. Retrieved from <https://www.icsg.org/index.php/component/jdownloads/finish/170/3046>

- International Copper Study Group. (2021). THE WORLD COPPER FACTBOOK 2021. Retrieved from <https://icsg.org/wp-content/uploads/2021/11/ICSG-Factbook-2021.pdf>
- J. Desjardins. (2012). Copper: The Essential Metal (Part I). Retrieved from <https://www.visualcapitalist.com/copper-the-essential-metal/>
- J. E. Silva, D. Soares, A. P. Paiva, J. A. Labrincha and F. Castro. (2005). Leaching behaviour of a galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media. **Journal of Hazardous Materials.**, B121 (1-3), 195-202. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.02.008
- J. Jandova, T. A. Stefanova and R. Niemczykova. (2000). Recovery of Cu-concentrates from waste galvanic copper sludges. **Hydrometallurgy.**, 57 (1), 77-84. doi: 10.1016/S0304-386X(00)00101-8
- J. J. Moore. (1990). Chemical Metallurgy. Second edition. ISBN-13: 978-0408053693, ISBN-10: 0408053690. **Butterworth-Heinemann**
- L. Cifuentes, R. Glasner, and J. M. Casas. (2004). Aspects of the development of a copper electrowinning cell based on reactive electrodialysis. **Chemical Engineering Science.**, 59 (5), 1087-1101. doi: 10.1016/j.ces.2003.12.013
- MAPS OF WORLD. (2012). World Copper Producing Countries. Retrieved from <https://www.mapsofworld.com/minerals/world-copper-producers.html>
- M. E. Schlesinger, M. J. King, K. C. Sole and W. G. Davenport. (2011). Extractive Metallurgy of Copper. fifth edition. ISBN: 978-0-08-096789-9. The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford OX5 1GB, UK Radarweg 29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands: **Elsevier**
- N. K. Sahu, B. Dash, S. Sahu, I. N. Bhattacharya, and T. Subbaiah. (2012). Extraction of copper by leaching of electrostatic precipitator dust and two step removal of arsenic from the leach liquor. **Korean Journal of Chemical Engineering.**, 29 (11), 1638-1642. doi: 10.1007/s11814-012-0081-5
- N. Ma-ud, S. Khumkoa, P. Buahombura, W. Piyawit, T. Patcharawit, S. Thongnak and T. Yingnakorn. (2019). Recycling of Galvanic Copper Sludge for Pure Copper Production. **Journal of Material Sciences & Engineering.**, 8 (5), 1-5
- N. Perez. (2004). ELECTROCHEMISTRY AND CORROSION SCIENCE. ISBN-10: 1402077440, ISBN-13: 978-1402077449. Bosto: **Kluwer Academic**

- P. Fornari and C. Abbruzzese. (1999). Copper and nickel selective recovery by electrowinning from electronic and galvanic industrial solutions. **Hydrometallurgy.**, 52 (3), 209-222. doi: 10.1016/S0304-386X(99)00019-5
- P. P. Li, C. S. Peng, F. M. Li, S. X. Song and A. O. Juan. (2011). Copper and Nickel Recovery from Electroplating Sludge by the Process of Acid-leaching and Electro-depositing. **International Journal of Environmental Research.**, 5(3), 797-804. doi: 10.22059/IJER.2011.386
- P. T. Huyen, T. D. Dang, M. T. Tung, N. T. T. Huyen, T. A. Green and S. Roy. (2016). Electrochemical copper recovery from galvanic sludge. **Hydrometallurgy.**, 164, 295-303. doi: 10.1016/j.hydromet.2016.06.028
- P. Vanýsek. (2010). ELECTROCHEMICAL SERIES. Retrieved from [http://www2.chm.ulaval.ca/gecha/chm2903/7\\_equilibres\\_electrochimiques/potentiels\\_reduction\\_CRC.pdf](http://www2.chm.ulaval.ca/gecha/chm2903/7_equilibres_electrochimiques/potentiels_reduction_CRC.pdf)
- S. H. Hu, M. S. Tsai, F. S. Yen, and T. Onlin. (2005). Recovery of Copper-Contaminated Sludge in a Two-Stage Leaching Process. **Environmental Progress.**, 25 (1) (2005), 72-78. doi: 10.1002/ep.10115
- S. H. Hu, S. C. Hu, and Y. P. Fu. (2011). Resource Recovery of Copper- Contaminated Sludge with Jarosite Process and Selective Precipitation, **Environmental Progress & Sustainable Energy.**, 31(3), 379-385. doi: 10.1002/ep.10559
- The London Metal Exchange. (2021). LME COPPER HISTORICAL PRICE GRAPH. Retrieved from <https://www.lme.com/en-GB/Metals/Non-ferrous/Copper#tabIndex=2>
- U. Thawornchaisit, K. Juthaisong, K. Parsongjeen, and P. Phoengchan. (2019). Optimizing acid leaching of copper from the wastewater treatment sludge of a printed circuit board industry using factorial experimental design. **Journal of Material Cycles and Waste Management.**, 21 (8), 1291–1299. doi: 10.1007/s10163-019-00882-w
- World Integrated Trade Solution: WITS. (2019). Copper ores and concentrates exports by country in 2019. Retrieved from <https://wits.worldbank.org/trade/comtrade/en/country/ALL/year/2019/tradeflow/Exports/partner/WLD/product/260300>
- World Integrated Trade Solution: WITS. (2019). Copper ores and concentrates imports by country in 2019. Retrieved from <https://wits.worldbank.org/trade/comtrade/en/country/ALL/year/2019/tradeflow/Imports/partner/WLD/product/260300>

- W. Zhang, E. Ghali, and G. Houlachi. (2017). Review of oxide coated catalytic titanium anodes performance for metal electrowinning. **Hydrometallurgy.**, 169, 456-467.  
doi: 10.1016/j.hydromet.2017.02.014





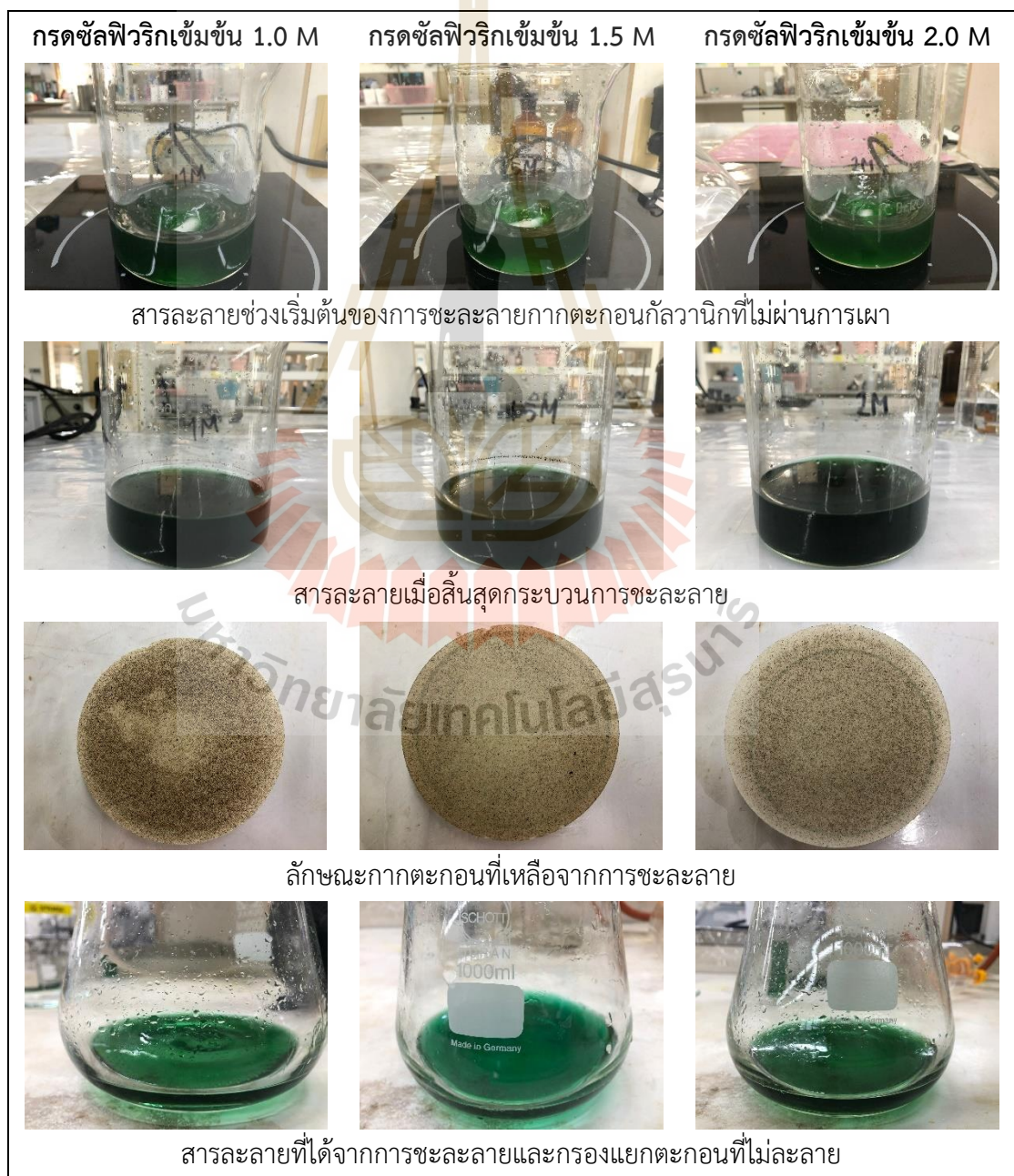


## ภาคผนวก ก

ตัวอย่างลักษณะการชะละลายกากตะกอนกัลวานิก

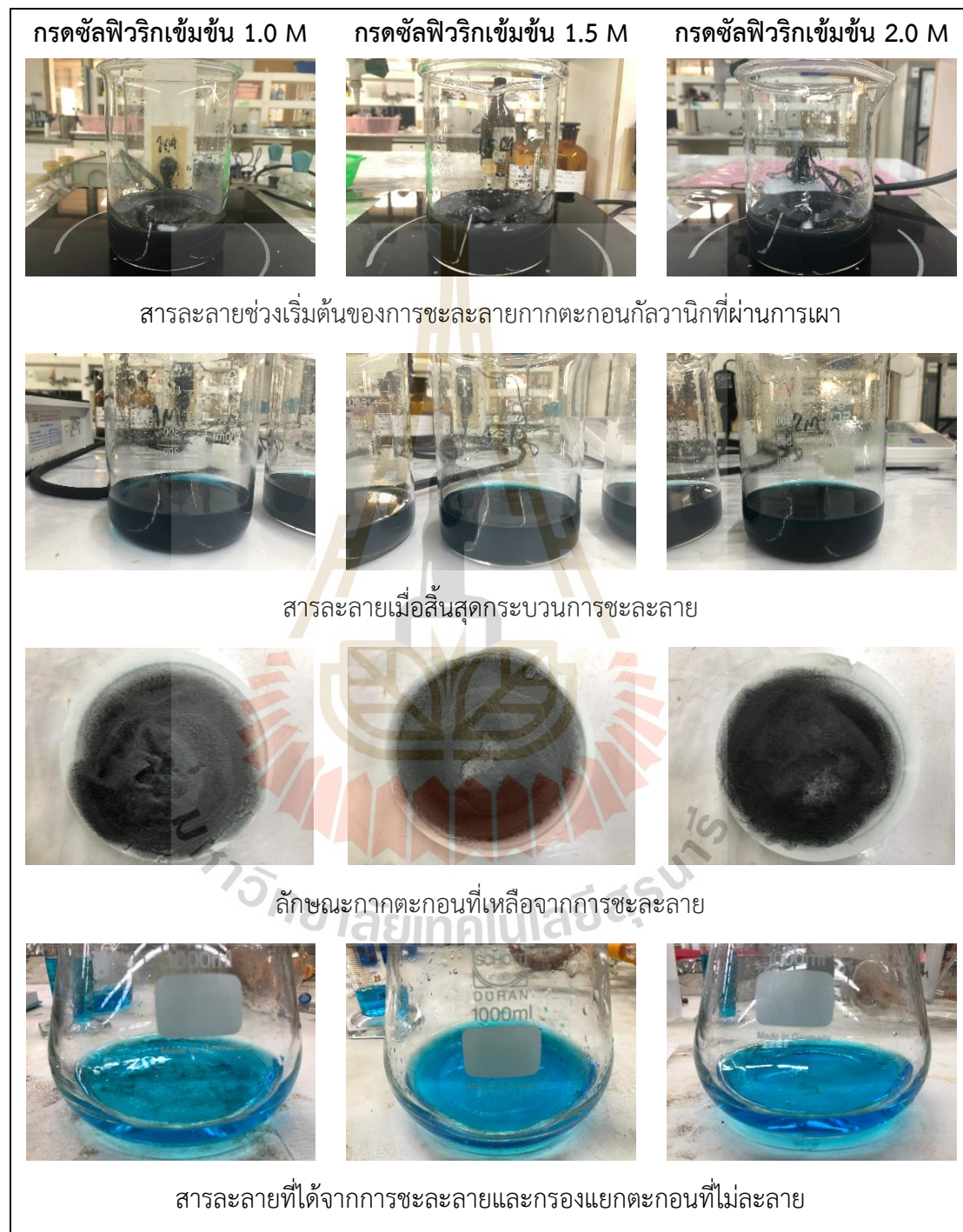
สภาวะการทดลองที่ 1-3

กากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผา (DGS), อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 g/l และความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 1.0, 1.5 และ 2.0 M



### สภาวะการทดลองที่ 4-6

กากตะกอนกัลวานิกที่ผ่านการเผา (CGS), อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 g/l และ ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 1.0, 1.5 และ 2.0 M



### สภาวะการทดลองที่ 7-9

กากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผา (DGS), อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 200 g/l และความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 1.0, 1.5 และ 2.0 M

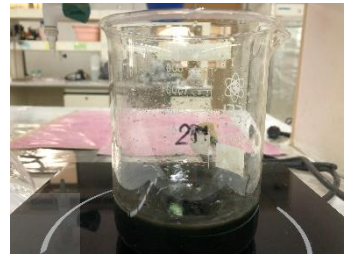
กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 1.0 M



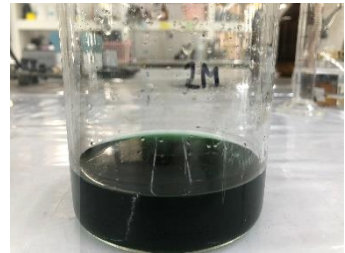
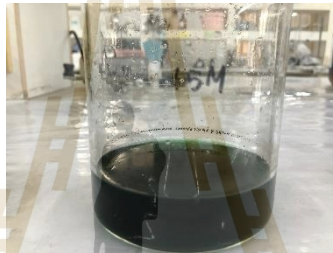
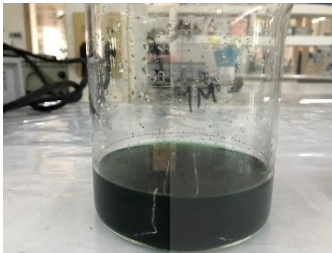
กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 1.5 M



กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2.0 M



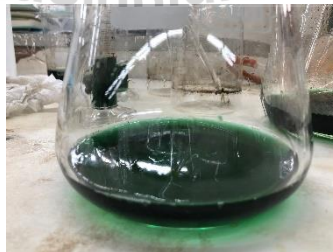
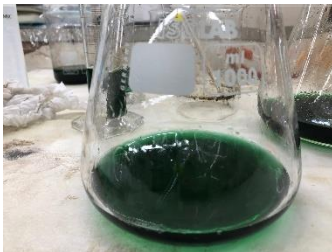
สารละลายช่วงเริ่มต้นของการชะละลายกากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผา



สารละลายเมื่อสิ้นสุดกระบวนการชะละลาย



ลักษณะกากตะกอนที่เหลือจากการชะละลาย

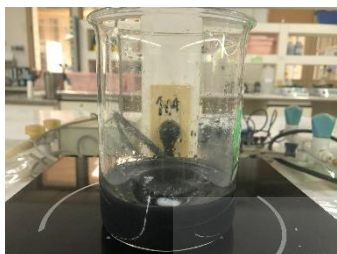


สารละลายที่ได้จากการชะละลายและกรองแยกตะกอนที่ไม่ละลาย

### สภาวะการทดลองที่ 10-12

กากตะกอนกัลวานิกที่ผ่านการเผา (CGS), อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 200 g/l และ ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 1.0, 1.5 และ 2.0 M

กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 1.0 M



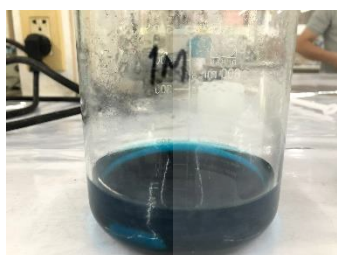
กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 1.5 M



กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2.0 M



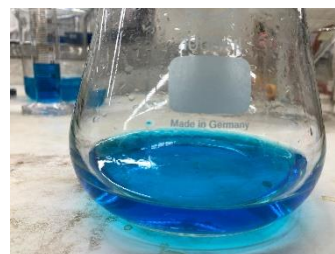
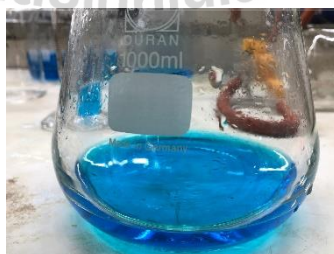
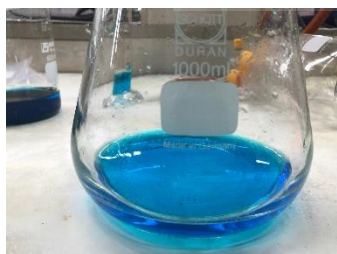
สารละลายช่วงเริ่มต้นของการชะละลายกากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผา



สารละลายเมื่อสิ้นสุดกระบวนการชะละลาย



ลักษณะกากตะกอนที่เหลือจากการชะละลาย



สารละลายที่ได้จากการชะละลายและกรองแยกตะกอนที่ไม่ละลาย

**สภาวะการทดลองเพิ่มเติม**

กากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผา (DGS), อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 140, 150 และ 160 g/l และความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 2.0 M



## ผลการทดลองการชะละลายกากตะกอนกัลวานิก

การทดลองครั้งที่ 1

ตาราง ก-1-1

สถานะการทดลองที่	ปริมาณสารละลายเริ่มต้น (ml)	ปริมาณสารละลายหลังการกรอง (ml)	น้ำหนักตะกอนของแข็งเริ่มต้น (g)	น้ำหนักตะกอนที่เหลือจากการชะละลาย (g)	การชะละลาย (%)
1	100	115	10	0.165	98.35
2		117		0.107	98.93
3		120		0.093	99.07
4		155		3.946	60.54
5		153		3.522	64.78
6		136		3.339	66.61
7		135	3.562	82.19	
8		147	0.153	99.24	
9		141	0.587	97.07	
10		144	9.716	51.42	
11		167	8.115	59.43	
12		165	8.286	58.57	

หมายเหตุ: ปริมาณสารละลายหลังการกรองที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากการฉีดไล่ตะกอนให้ลงไปอยู่ในกระตาศกรองทั้งหมดด้วยน้ำดีไอ

การทดลองครั้งที่ 1

ตาราง ก-1-2

สถานะการ ทดลองที่	ปริมาณของโลหะในสารชะละลาย (mg/l)						
	Cu	Na	P	Fe	Al	Zn	Mn
1	45,620	2,730	1,260	14.90	35.50	39.70	10.40
2	48,220	2,930	1,330	35.00	26.80	42.80	10.50
3	53,200	3,980	2,090	51.50	29.60	50.40	13.50
4	16,190	1,880	830	20.15	12.85	39.00	9.80
5	19,710	1,750	790	20.05	13.35	38.15	9.70
6	25,720	1,780	1,010	21.15	14.30	37.55	9.75
7	55,280	5,200	1,860	13.50	58.50	71.30	16.70
8	68,120	5,400	2,160	23.00	46.80	76.30	20.10
9	77,640	5,700	2,360	42.20	50.40	76.20	19.90
10	34,540	4,030	1,320	35.60	27.00	71.30	18.20
11	35,550	4,440	1,620	39.90	27.20	80.20	20.00
12	67,120	4,690	2,380	46.50	34.20	81.00	20.20



## การทดลองครั้งที่ 2

## ตาราง ก-2-1

สภาวะการทดลองที่	ปริมาณสารละลายเริ่มต้น (ml)	ปริมาณสารละลายหลังการกรอง (ml)	น้ำหนักตะกอนของแข็งเริ่มต้น (g)	น้ำหนักตะกอนที่เหลือจากการชะละลาย (g)	การชะละลาย (%)
1	100	124	10	0.041	99.59
2		127		0.084	99.16
3		147		0.082	99.18
4		141		3.494	65.06
5		150		3.002	69.98
6		150.5		2.502	74.98
7		174	20	3.361	83.20
8		169		0.144	99.28
9		161		0.530	97.35
10		147		8.981	55.10
11		150		6.821	65.90
12		144		5.237	73.81

หมายเหตุ: ปริมาณสารละลายหลังการกรองที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากการฉีดไล่ตะกอนให้ลงไปในกระดาษกรองทั้งหมดด้วยน้ำดีไอ



การทดลองครั้งที่ 2

ตาราง ก-2-2

สถานะการ ทดลองที่	ปริมาณของโลหะในสารชะละลาย (mg/l)						
	Cu	Na	P	Fe	Al	Zn	Mn
1	47,790	1,438	967	7.44	25.05	42.78	10.66
2	50,508	1,461	838	23.75	26.42	44.32	11.05
3	53,833	1,455	956	38.37	29.84	45.42	11.03
4	38,465	1,960	888	28.06	18.82	57.88	14.52
5	48,375	2,475	975	30.23	20.40	59.10	16.31
6	50,598	2,378	1,023	31.83	22.58	57.79	17.39
7	72,419	1,496	731	8.35	12.88	76.39	17.40
8	78,556	1,183	1,318	11.32	48.84	81.46	20.28
9	78,867	1,578	1,481	27.53	51.04	81.79	20.45
10	61,887	5,762	1,691	50.72	43.51	120.54	29.69
11	80,250	5,820	1,710	55.20	41.25	121.05	30.00
12	89,798	5,832	1,642	56.02	42.48	121.97	30.53



ตาราง ก-3

อัตราส่วน ของ ของแข็งต่อ ของเหลว (g/l)	ปริมาณ สารละลาย เริ่มต้น (ml)	ปริมาณ สารละลาย หลังการกรอง (ml)	น้ำหนัก ตะกอน ของแข็ง เริ่มต้น (g)	น้ำหนัก ตะกอนที่ เหลือจากการ ชะละลาย (g)	การชะละลาย (%)
การทดลองครั้งที่ 1					
140	100	105	14	0.011	99.92
150		106	15	0.015	99.90
160		117	16	0.310	98.06
การทดลองครั้งที่ 2					
140	100	125	14	0.009	99.94
150		144	15	0.013	99.92
160		138	16	0.302	98.12

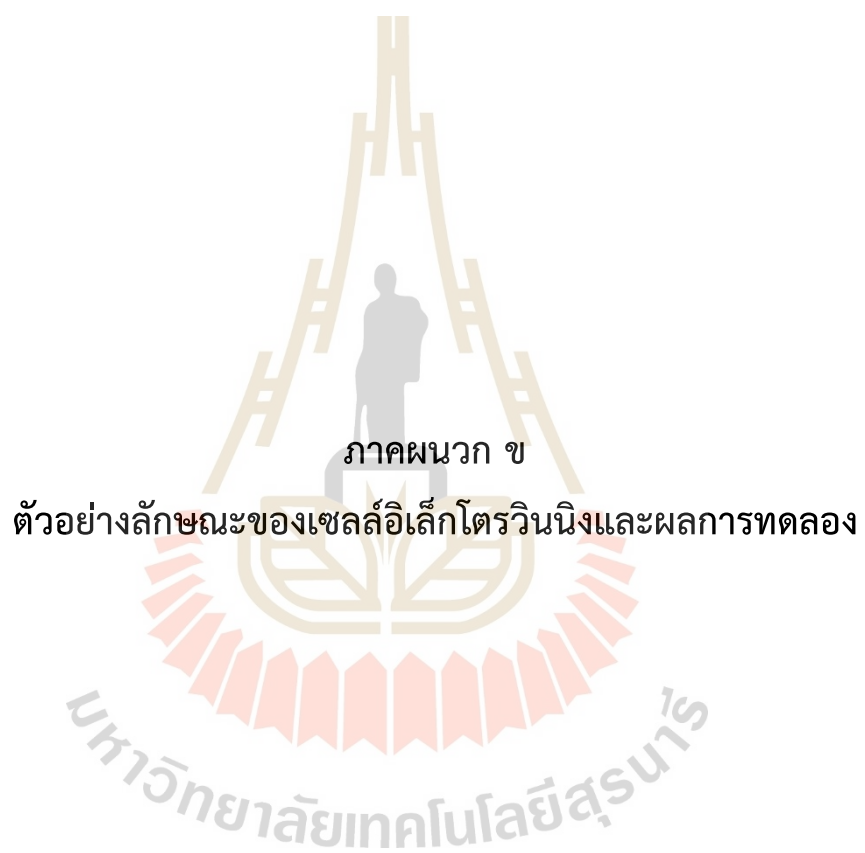
หมายเหตุ: การชะละลายกากตะกอนก็่วานิกที่ไม่ผ่านการเผาด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2 M อุณหภูมิห้อง เวลาในการชะละลาย 1 ชั่วโมง ความเร็วรอบในการกวน 600 rpm



ตาราง ก-4

อัตราส่วน ของของแข็ง ต่อของเหลว (g/l)	ปริมาณของโลหะในสารละลาย (mg/l)						
	Cu	Na	P	Fe	Al	Zn	Mn
การทดลองครั้งที่ 1							
140	65,190	2,130	2,500	46.70	43.40	54.10	14.10
150	70,050	2,410	2,380	47.70	43.30	58.30	14.90
160	76,240	2,940	2,320	51.60	44.10	64.00	16.40
การทดลองครั้งที่ 2							
140	64,760	2,730	2,060	47.60	36.30	50.70	14.10
150	70,080	2,930	2,350	47.90	39.50	55.30	15.30
160	76,040	3,980	2,550	49.40	39.40	58.80	16.20

หมายเหตุ: การชะละลายกากตะกอนกัลวานิกที่ไม่ผ่านการเผาด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2 M อุณหภูมิห้อง เวลาในการชะละลาย 1 ชั่วโมง ความเร็วรอบในการกวน 600 rpm



ภาคผนวก ข

ตัวอย่างลักษณะของเซลล์อิเล็กทรอนิกส์ทรานซิสเตอร์และผลการทดลอง

## ภาคผนวก ข

ตัวอย่างลักษณะของเซลล์อิเล็กโทรวินนิ่งและโลหะทองแดงที่ได้จากการทดลอง

สภาวะการทดลองที่ 1-2

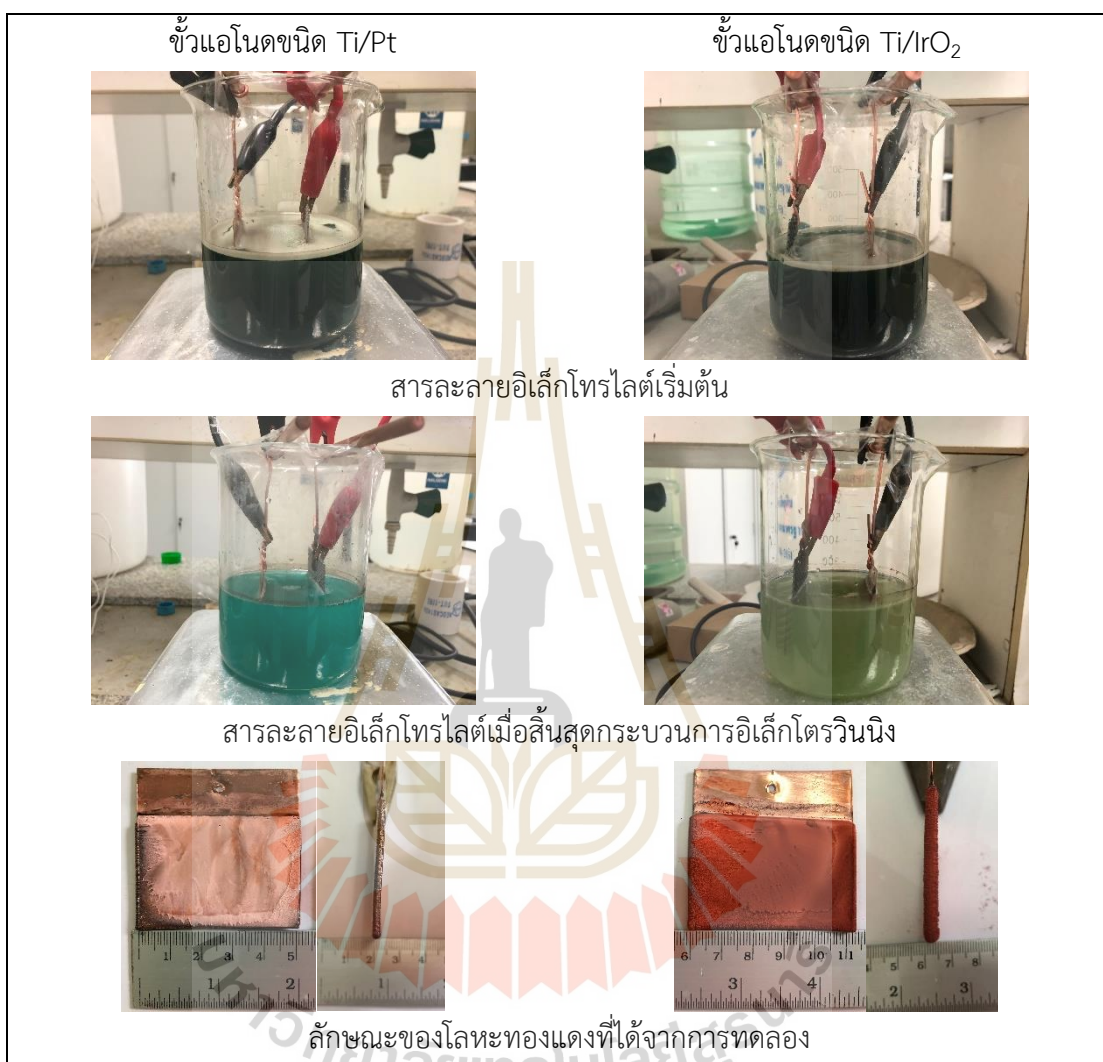
สารละลายอิเล็กโทรไลต์เริ่มต้น, แรงดันไฟฟ้า 2.0 V และชนิดของขั้วแอโนด Ti/Pt และ

Ti/IrO<sub>2</sub>



### สภาวะการทดลองที่ 3-4

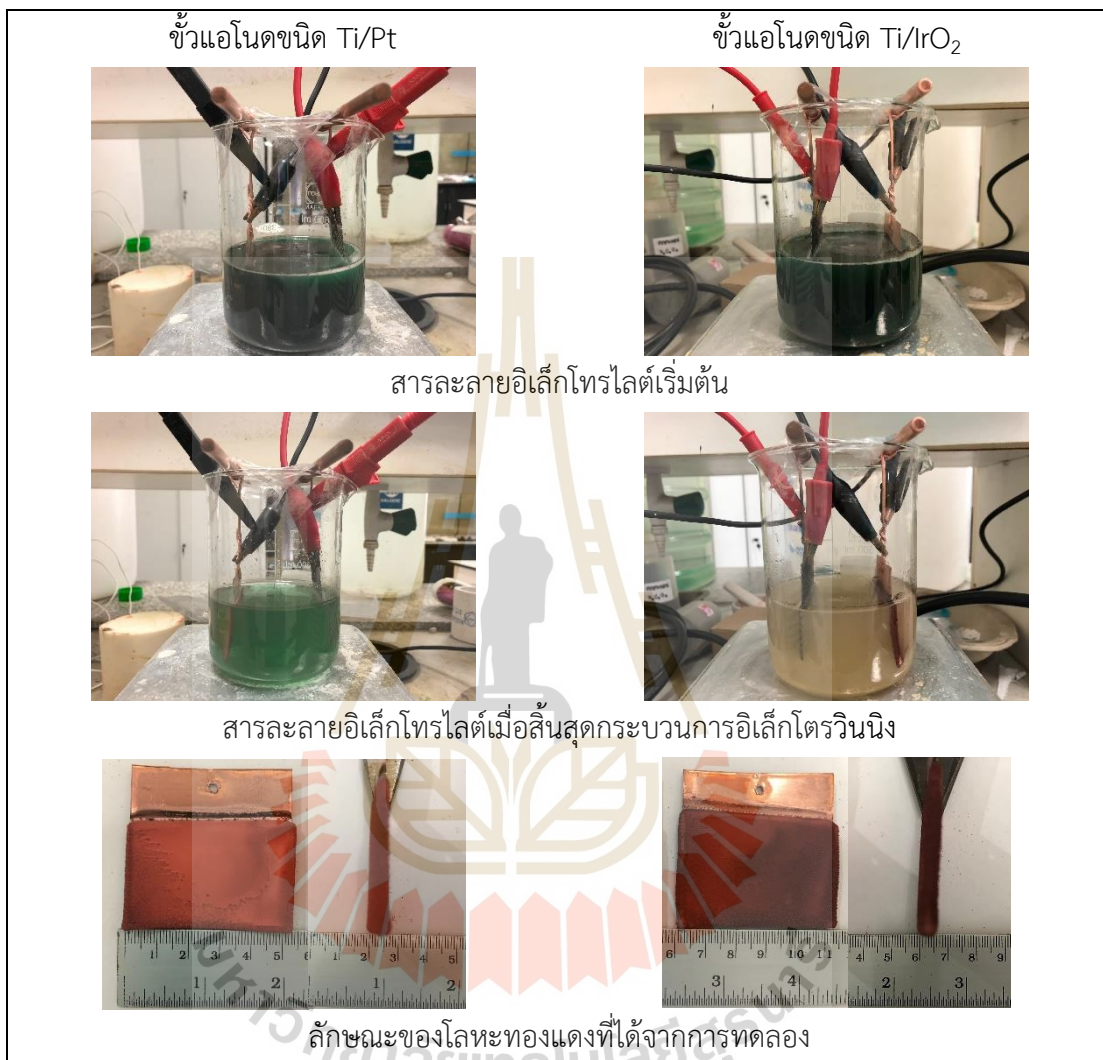
สารละลายอิเล็กโทรไลต์เริ่มต้น (pH 0.09), แรงดันไฟฟ้า 2.2 V และชนิดของขั้วแอโนด Ti/Pt และ Ti/IrO<sub>2</sub>



### สภาวะการทดลองที่ 5-6

สารละลายอิเล็กโทรไลต์เริ่มต้น (pH 0.09), แรงดันไฟฟ้า 2.5 V และชนิดของขั้วแอโนด

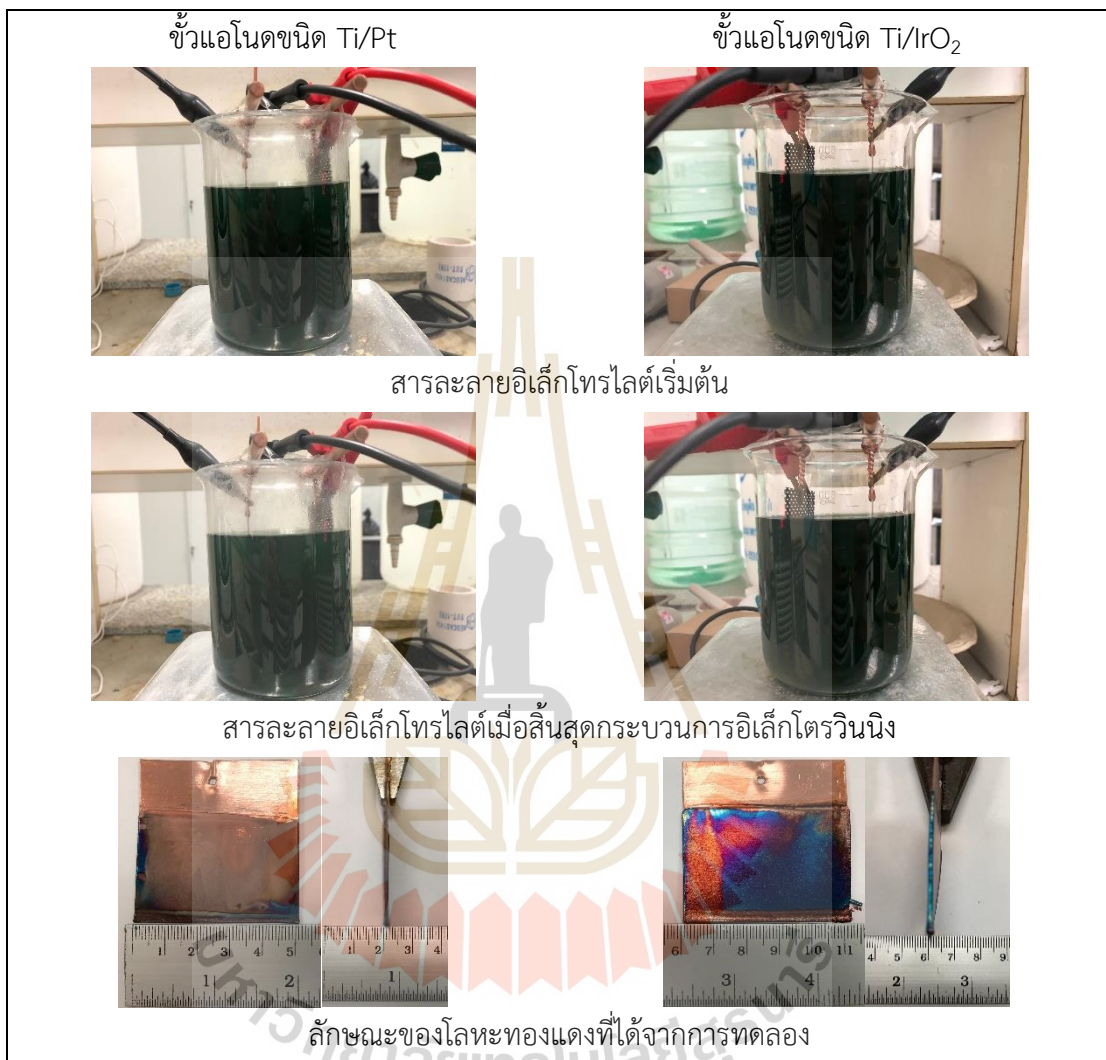
Ti/Pt และ Ti/IrO<sub>2</sub>



### สภาวะการทดลองที่ 7-8

สารละลายอิเล็กโทรไลต์หลังปรับให้มีค่า pH 2, แรงดันไฟฟ้า 2.0 V และชนิดของขั้วแอโนด

Ti/Pt และ Ti/IrO<sub>2</sub>



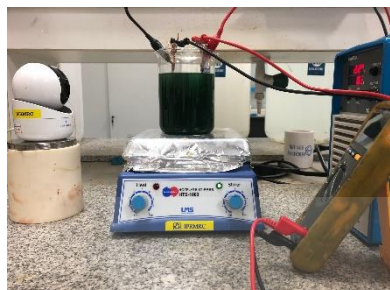


### สภาวะการทดลองที่ 9-10

สารละลายอิเล็กโทรไลต์หลังปรับให้มีค่า pH 2, แรงดันไฟฟ้า 2.2 V และชนิดของขั้วแอโนด

Ti/Pt และ Ti/IrO<sub>2</sub>

ขั้วแอโนดชนิด Ti/Pt



ขั้วแอโนดชนิด Ti/IrO<sub>2</sub>



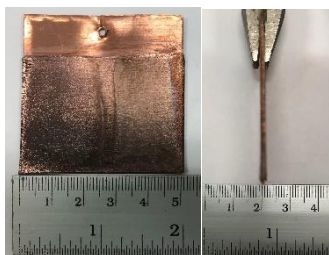
การจัดเซลล์อิเล็กโทรวินนิ่ง



สารละลายอิเล็กโทรไลต์เริ่มต้น



สารละลายอิเล็กโทรไลต์เมื่อสิ้นสุดกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง

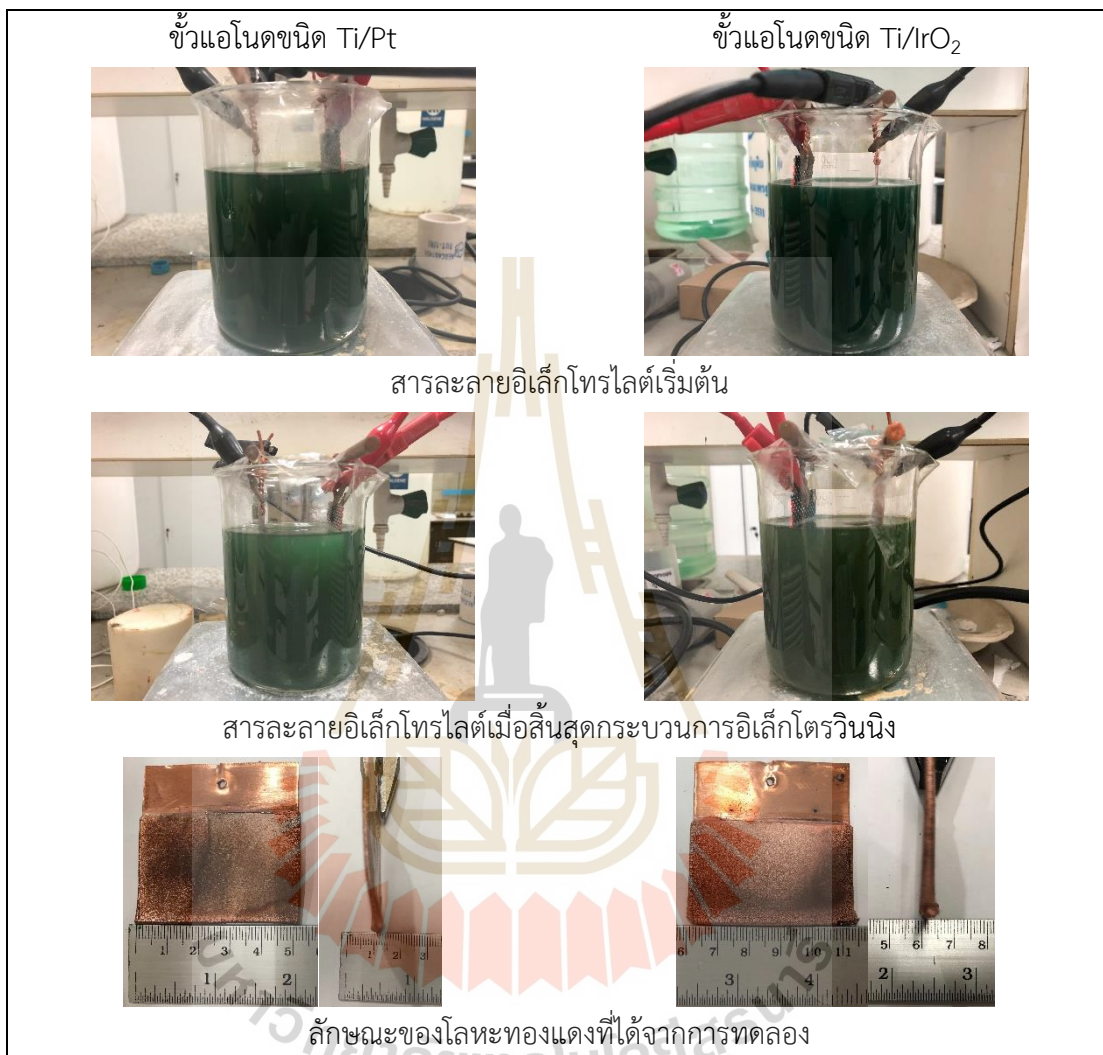


ลักษณะของโลหะทองแดงที่ได้จากการทดลอง

**สภาวะการทดลองที่ 11-12**

สารละลายอิเล็กโทรไลต์หลังปรับให้มีค่า pH 2, แรงดันไฟฟ้า 2.5 V และชนิดของขั้วแอโนด

Ti/Pt และ Ti/IrO<sub>2</sub>



## ผลการทดลองอิเล็กโทรวินนิงของทองแดง

ตาราง ข-1

Condition	pH	Voltage (V)	Anode Type	Cathode Weight (g)		
				#1	#2	avg
1	0.09	2.0	Ti/Pt	4.57	4.37	4.47
2			Ti/IrO <sub>2</sub>	10.95	11.35	11.15
3		2.2	Ti/Pt	10.58	8.50	9.54
4			Ti/IrO <sub>2</sub>	16.52	11.45	13.99
5		2.5	Ti/Pt	16.81	15.48	16.15
6			Ti/IrO <sub>2</sub>	17.00	16.77	16.89
7	2.00	2.0	Ti/Pt	1.50	2.93	2.22
8			Ti/IrO <sub>2</sub>	5.51	5.16	5.33
9		2.2	Ti/Pt	4.15	4.60	4.38
10			Ti/IrO <sub>2</sub>	6.39	6.36	6.37
11		2.5	Ti/Pt	7.87	8.08	7.98
12			Ti/IrO <sub>2</sub>	10.53	11.13	10.83



ตาราง ข-2

Condition	pH	Voltage (V)	Anode Type	%Recovery of copper		
				#1	#2	avg
1	0.09	2.0	Ti/Pt	25.38	24.27	24.83
2			Ti/IrO <sub>2</sub>	60.82	63.04	61.93
3		2.2	Ti/Pt	58.76	47.21	52.99
4			Ti/IrO <sub>2</sub>	91.75	63.59	77.67
5		2.5	Ti/Pt	93.36	85.98	89.67
6			Ti/IrO <sub>2</sub>	94.42	93.14	93.78
7	2.00	2.0	Ti/Pt	8.95	17.45	13.20
8			Ti/IrO <sub>2</sub>	32.81	30.73	31.77
9		2.2	Ti/Pt	24.72	27.40	26.06
10			Ti/IrO <sub>2</sub>	38.04	37.88	37.96
11		2.5	Ti/Pt	46.87	48.12	47.50
12			Ti/IrO <sub>2</sub>	62.72	66.29	64.50



ตาราง ข-3

Condition	pH	Voltage (V)	Anode Type	%Purity of copper		
				#1	#2	avg
1	0.09	2.0	Ti/Pt	99.48	99.11	99.30
2			Ti/IrO <sub>2</sub>	99.22	99.03	99.13
3		2.2	Ti/Pt	98.94	98.83	98.88
4			Ti/IrO <sub>2</sub>	98.34	98.86	98.60
5		2.5	Ti/Pt	98.65	98.87	98.76
6			Ti/IrO <sub>2</sub>	98.24	99.00	98.62
7	2.00	2.0	Ti/Pt	99.91	99.23	99.57
8			Ti/IrO <sub>2</sub>	99.34	99.10	99.22
9		2.2	Ti/Pt	99.02	99.13	99.08
10			Ti/IrO <sub>2</sub>	98.76	99.15	98.95
11		2.5	Ti/Pt	98.65	99.29	98.97
12			Ti/IrO <sub>2</sub>	98.57	99.08	98.83



ตาราง ข-4

Condition	pH	Voltage (V)	Anode Type	%Current efficiency		
				#1	#2	avg
1	0.09	2.0	Ti/Pt	98.85	99.90	99.37
2			Ti/IrO <sub>2</sub>	99.32	99.73	99.53
3		2.2	Ti/Pt	98.07	99.59	98.83
4			Ti/IrO <sub>2</sub>	98.83	93.77	96.30
5		2.5	Ti/Pt	99.86	97.45	98.65
6			Ti/IrO <sub>2</sub>	81.94	83.71	82.82
7	2.00	2.0	Ti/Pt	97.46	99.66	98.56
8			Ti/IrO <sub>2</sub>	98.88	99.15	99.01
9		2.2	Ti/Pt	97.24	99.50	98.37
10			Ti/IrO <sub>2</sub>	96.22	99.35	97.78
11		2.5	Ti/Pt	99.09	99.50	99.29
12			Ti/IrO <sub>2</sub>	99.80	98.83	99.32





ภาคผนวก ค

บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

## รายชื่อบทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

- ณัฐธิชา มาอูด, สงบ คำค้อ, ปัญญา บัวสมบุรา, วราภรณ์ ปิยวิทย์ และ อารียา เทพจันอัด (2561). การศึกษาการรีไซเคิล Galvanic Sludge ที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบหลัก. **การประชุมวิชาการทางโลหวิทยาแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 11 (TMETC11)** ณ โรงแรมเดอะ เฮอริเทจ พัทยา บีช รีสอร์ท เมืองพัทยา จังหวัดชลบุรี วันที่ 15-16 พฤศจิกายน 2561
- Ma-ud N, Khumkoa S, Buahombura P, Piyawit W, Patcharawit T, Thongnak S and Yingnakorn T (2019). Study on Recycling of Galvanic Sludge containing Copper for Pure Copper Production. **Journal of Material Sciences & Engineering**, Volume 8, Issue 5
- Natcha Wongnaree, Woranittha Kritsarikun, **Natthicha Ma-ud**, Chatisa Kansomket, Tapany Patcharawit and Sakhob Khumkoa (2020). Recovery of Silver from Solar Panel Waste: An Experimental Study. **Materials Science Forum (Volume 1009)**, 137-142
- Chatisa Kansomket, Thanapon Chandakhiaw, **Natthicha Ma-ud**, Tanongsak Yingnakorn, Tapany Patcharawit and Sakhob Khumkoa (2020). Study on Leaching of Molybdenum from a Spent HDS Catalyst. **Materials Science Forum (Volume 1009)**, 143-148
- Piamsak LAOKHEN, **Natthicha MA-UD**, Tanongsak YINGNAKORN, Tapany PATCHARAWIT, and Sakhob KHUMKOA (2022). Recovery of Nickel from Spent Electroplating Solution by Hydrometallurgical and Electrometallurgical Process. **Journal of Metals, Materials and Minerals (Volume 32)**, 95-100



## การศึกษาการรีไซเคิล-Galvanic-Sludge ที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบหลัก

¶

ณัฐริชา มาอุดม<sup>1,\*</sup>, สกน-คำ ค้อ, ปัญญา บัวอมมูรา, วรากรณ์ ปิยวิทย์ และ อริยา-เทพจันทร์<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>สาขาวิศวกรรมโลหการ, สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี, ประเทศไทย  
<sup>2</sup>ที่อยู่อีเมลของผู้เขียนที่รับผิดชอบบทความ: natthicha.12@gmail.com ¶

¶

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการรีไซเคิลตะกอนของเสียที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบ โดยใช้กระบวนการโลหวิทยาสารละลายและโลหวิทยาไฟฟ้าเคมี. โดยตะกอนของเสียเป็นกากอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ชนิด Galvanic Sludge ซึ่งมีทองแดงเป็นองค์ประกอบในปริมาณสูงและมีศักยภาพเพียงพอที่จะนำมารีไซเคิลเพื่อสกัดเอาทองแดงซึ่งเป็นโลหะที่มีค่าทางเศรษฐกิจสูงกลับมาใช้ประโยชน์ใหม่. ในการทดลองได้ศึกษาถึงสัดส่วนของน้ำหนักของตะกอนของเสียต่อปริมาณของสารละลาย-รวมถึงชนิดและความเข้มข้นของสารละลายที่มีผลต่อความสามารถในการชะละลายทองแดงจากตะกอนของเสียให้ไปอยู่ในสารละลาย. จากนั้นได้ศึกษาการทำให้ออกทองแดงในสารละลายให้บริสุทธิ์ โดยกระบวนการไฟฟ้าเคมี. โดยศึกษาถึงอิทธิพลของแรงดันไฟฟ้าของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีผลต่อปริมาณและความบริสุทธิ์ของทองแดงที่สกัดจากการทดลอง. เบื้องต้นพบว่า การชะละลายทองแดงจากตะกอนของเสียด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 1 และ 2 M เป็นเวลา 24 ชั่วโมง. โดยใช้ น้ำหนักของตะกอนของเสียต่อปริมาณสารละลายในอัตราส่วน 10:30% สามารถทำให้ได้สารละลายที่มีความเข้มข้นของทองแดงถึง 42,540 และ 45,850 mg/l ตามลำดับ. เมื่อนำสารละลายดังกล่าวไปแยกสกัดเป็นทองแดงบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งโดยใช้แรงดันไฟฟ้า 2.2, 2.4 และ 2.6 V ระยะเวลาในช่วง 7-24 ชั่วโมง พบว่าเงื่อนไขการทดลองที่ 4 (แรงดันไฟฟ้า 2.2 และสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2 M) สามารถที่จะทำให้ออกทองแดงบริสุทธิ์ได้ โดยคิดเป็นเปอร์เซ็นต์ของการนำทองแดงกลับมา โดยคิดเริ่มต้นจากทองแดงที่มีอยู่ในตะกอนของเสียได้ถึง 92% ¶

¶

คำสำคัญ: Hydrometallurgy / Electrometallurgy / Electrowinning / Galvanic Sludge / Copper Cathode ¶

¶ =====Section Break (Continuous)===== ¶

## บทนำ ¶

ปัจจุบันการนำโลหะมาใช้ในการผลิตเป็นวัสดุเพื่อใช้ในการอำนวยความสะดวกอย่างแพร่หลายนั้น ได้โลหะมาจากแหล่งแร่ตามธรรมชาติ ซึ่งจะต้องนำแร่ไปผ่านการแต่งแร่ด้วยกระบวนการทางโลหวิทยา. จากนั้นจะนำไปขึ้นรูปและปรับปรุงสมบัติและนำไปใช้งาน. และอีกแหล่งหนึ่งคือโลหะที่มาจากวัสดุที่หมดอายุการใช้งานหรือเสียหาย ซึ่งการนำโลหะออกจากวัสดุที่ใช้งานแล้วจะต้องมีการรวบรวมและคัดแยกประเภทของโลหะ. จากนั้นนำมาเข้าสู่กระบวนการทางโลหวิทยา ขึ้นรูป และปรับปรุงคุณสมบัติเพื่อให้สามารถนำกลับมาใช้งานได้อีกครั้ง. จากสถิติข้อมูลของกรมโรงงานอุตสาหกรรมเกี่ยวกับการนำเข้า-ส่งออกของเสียอันตรายตามอนุสัญญาบาเซล ตั้งแต่ปี พ.ศ. 2541-2554 ปรากฏว่าเป็นการเคลื่อนย้ายข้ามแดนทางน้ำทั้งสิ้น. โดยประเทศไทยมีการส่งออกของเสียอันตรายเฉลี่ยประมาณปีละตั้งแต่ 200 ตัน ขึ้นไป จนถึง 5,000 ตัน ทั้งนี้ ของเสียอันตรายส่วนใหญ่ที่มีการส่งออกคือ 1) ซากเครื่องใช้ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ (Electrical and Electronic scrap) ¶

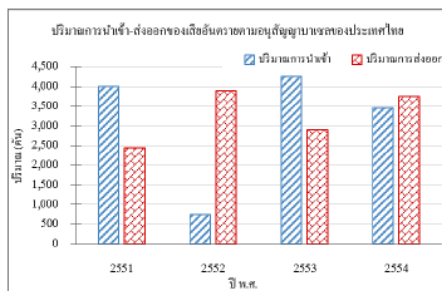
2) กากตะกอนจากการชุบโลหะ (Galvanic sludges) ¶

3) ตะกอนจากการชุบโลหะ (Solder Dross/Tin Alloy) ¶

4) ของเสียประเภทสารเร่งปฏิกิริยา (Waste catalysts) ¶

เนื่องจากประเทศไทยยังมีข้อจำกัดเกี่ยวกับสถานที่จัดการของเสียอันตรายบางประเภท อาทิ การสกัดโลหะมีค่าจากแผงวงจรและกากตะกอน. โดยการส่งออกไปยังประเทศดังกล่าว ทั้งเพื่อการนำกลับมาใช้ประโยชน์ และเพื่อการกำจัดขั้นสุดท้าย. แต่สัดส่วนการส่งออกไปเพื่อการนำกลับมาใช้ประโยชน์สูงกว่าเพื่อการกำจัดขั้นสุดท้าย สำหรับการนำเข้าของเสียอันตรายมาในประเทศไทย กรมโรงงานอุตสาหกรรมได้อนุญาตให้มีการนำเข้าเฉพาะเพื่อใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตของโรงงานอุตสาหกรรมเท่านั้น. ซึ่งเริ่มมีการนำเข้าตั้งแต่ปี พ.ศ. 2545 เป็นต้นมา. เนื่องจากการส่งเสริมการตั้งโรงงานรีไซเคิลกากของเสีย. นอกจากนี้ พบว่า การนำเข้าของเสียอันตรายเฉลี่ยประมาณปีละตั้งแต่ 500 ตัน ขึ้นไป จนถึง 5,000 ตัน. ทั้งนี้ ปริมาณการนำเข้า-ส่งออกของเสียอันตรายตามอนุสัญญาบาเซลของประเทศไทย ในช่วงปี พ.ศ. 2551-2554 [5] ดังแสดงในรูปที่ 1 ¶

การประชุมวิชาการทางโลหวิทยาแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 11  
15-16 พฤศจิกายน 2561 · พัทยา · ประเทศไทย



รูปที่ 1 ปริมาณของเสียอันตรายที่มีการเคลื่อนย้ายข้ามแดน ตั้งแต่ปี พ.ศ. 2551-2554 (ที่มา : กรมโรงงานอุตสาหกรรม, 2556 [5])

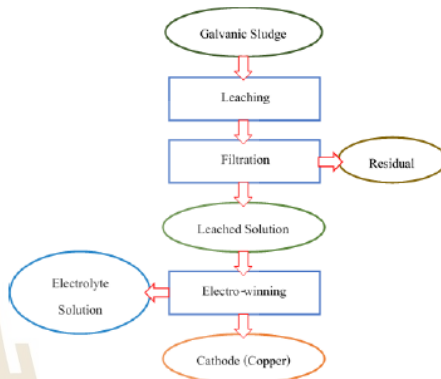
ในปัจจุบันตะกอนของเสียที่เป็นกากอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ชนิด Galvanic Sludge ซึ่งมีทองแดงเป็นองค์ประกอบในปริมาณสูง ตัวอย่างส่วนผสมทางเคมีของตะกอนของเสียดังกล่าวแสดงดังในตารางที่ 1 ด้วยการใช้ทองแดงเป็นองค์ประกอบในปริมาณสูง ตะกอนดังกล่าวจึงมีศักยภาพเพียงพอที่จะนำมารีไซเคิลเพื่อสกัดทองแดงซึ่งเป็นโลหะที่มีค่าทางเศรษฐกิจสูงกลับมาใช้ประโยชน์ใหม่ โดยทั่วไปกระบวนการรีไซเคิลมีการจัดการของเสียชนิด Galvanic Sludge แบ่งเป็น 3 กลุ่มใหญ่ ๆ ได้แก่ โลหวิทยาสารละลาย (Hydrometallurgy) โลหวิทยาความร้อนหรือการหลอมด้วยความร้อนสูง (Pyrometallurgy) และ โลหวิทยาไฟฟ้าเคมี (Electrometallurgy) ซึ่งจากการศึกษารวมกรรมบริษัทค้นพบว่าโรงงานของเสียชนิด Galvanic Sludge ไปรีไซเคิล ด้วยกระบวนการโลหวิทยาสารละลายและกระบวนการโลหวิทยาเคมีไฟฟ้า ซึ่งเป็นอีกแนวทางหนึ่งที่น่าสนใจนอกเหนือจากการใช้รีไซเคิลโลหะด้วยความร้อน สำหรับการศึกษาวิจัยนี้ได้ศึกษาถึงสัดส่วนของน้ำหนักของตะกอนของเสียต่อปริมาณของสารละลาย รวมถึงชนิดและความเข้มข้นของสารละลายที่มีผลต่อความสามารถในการชะละลายทองแดงจากตะกอนของเสียให้ไปอยู่ในสารละลาย จากนั้นได้ศึกษาการทำให้ออกในสารละลายให้บริสุทธิ์ด้วยกระบวนการไฟฟ้าเคมี โดยศึกษาถึงอิทธิพลของแรงดันไฟฟ้าของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีผลต่อปริมาณและความบริสุทธิ์ของทองแดงที่ลวาท โดยจะผลิตเป็นทองแดงบริสุทธิ์ มีขั้นตอนการแยกสกัดทองแดงดังแสดงในรูปที่ 2

## 2. วิธีการทดลอง

### 2.1 การชะละลายทองแดง (Leaching)

สารละลายกรดที่ใช้ในการชะละลายทองแดงออกจากของเสียชนิด Galvanic Sludge ขึ้นอยู่กับเทคโนโลยีที่จะรองรับใน

ขั้นตอนต่อไป สำหรับการศึกษาวิจัยนี้เลือกใช้กรดซัลฟิวริก ( $H_2SO_4$ ) เป็นตัวทำละลาย โดยเมื่อโลหะทองแดงที่มีอยู่ในตะกอนของเสียทำปฏิกิริยาเคมีกับ  $H_2SO_4$  จะเกิดเป็นสารละลายคอปเปอร์ซัลเฟต ( $CuSO_4$ ) ซึ่งเป็นสารละลาย (Electrolyte) ที่เหมาะสมกับเทคโนโลยีการแยกสกัดโลหะทองแดงด้วยไฟฟ้าในขั้นตอนต่อไป



รูปที่ 2 ขั้นตอนการแยกสกัดทองแดงจากของเสียชนิด Galvanic Sludge [1]

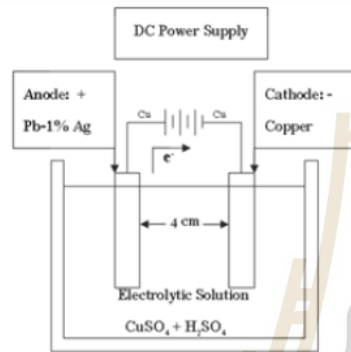
การทดลองนี้ได้ชะละลายทองแดงด้วยสารละลาย  $H_2SO_4$  ความเข้มข้น 1 M และ 2 M เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้น้ำหนักของตะกอนของเสียต่อปริมาตรสารละลายในอัตราส่วน 100 กรัมต่อสารละลาย 1 ลิตร [1] และกวนสารละลายด้วยความเร็ว 250 rpm จากนั้นกรองสารละลายจะได้ Leached Solution และ Residuals และนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค ICP-OES และเทคนิค WD-XRF ตามลำดับ

### 2.2 การแยกสกัดทองแดงด้วยไฟฟ้า (Electrowinning)

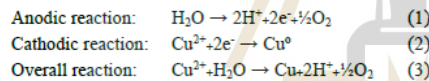
การทดลองการแยกสกัดทองแดงด้วยไฟฟ้าเซลล์ไฟฟ้า (Electrolytic cell) ดังแสดง ในรูปที่ 3 มีอุปกรณ์หลักประกอบด้วยบีกเกอร์ขนาด 600 ml สำหรับบรรจุสารละลาย ใช้ไฟฟ้ากระแสตรง โดยกำหนดศักย์ไฟฟ้า 2.2 V 2.4 V และ 2.6 V [2] ทดลองเป็นเวลาสูงสุด 24 ชั่วโมง โดยขั้วไฟฟ้าบวกจะต่อเข้ากับขั้วแอโนดซึ่งใช้โลหะที่ไม่เกิดการกัดกร่อนได้ง่าย เพราะไม่ต้องการให้ร่วมทำปฏิกิริยา ในที่นี้ใช้เป็นโลหะผสมของ Pb-1 Ag Alloy ขนาด 5 x 5 เซนติเมตรหนา 1 มิลลิเมตร และขั้วไฟฟ้าลบต่อเข้ากับขั้วคาโทดซึ่งใช้โลหะทองแดงบริสุทธิ์ขนาด 5 x 5 เซนติเมตรหนา 0.3 มิลลิเมตร สำหรับการทดลอง Electrowinning แห่หลังที่มาจากโลหะที่มากเกินที่ขั้วคาโทดมาจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ได้มาจากการชะ-

ละลายของเสียซึ่งมีทองแดงเป็นองค์ประกอบ

การควบคุมเวลาการทดลองให้อยู่ในช่วงที่พอดี (Optimum point) ในทางปฏิบัติสามารถที่จะสังเกตการเปลี่ยนสีของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่อยู่ในช่วงสีฟ้าอ่อนหรือสีเขียวอมฟ้าอ่อน อย่างไรก็ตาม การทดลองจะดำเนินการต่อเนื่องแต่ไม่ทำให้สารละลายเป็นสีใส เนื่องจากจะทำให้ความบริสุทธิ์ของทองแดงที่ขั้วคาโทดลดลง ซึ่งสังเกตได้จากลักษณะของตะกามเกาะที่คาโทด



รูปที่ 3 ภาพสเก็ตเซลล์อิเล็กโทรวินนิ่ง [6]



ตารางที่ 1 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของของเสียชนิด Galvanic Sludge

ธาตุ	ร้อยละโดยน้ำหนัก
B	2.58
C	4.21
O	38.35
Na	1.97
Si	0.02
P	0.62
S	5.26
Mn	0.02
Fe	0.07
Cu	46.85
Zn	0.04

### 3. ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล

#### 3.1 ผลการชะละลายทองแดงบริสุทธิ์

การชะละลายตะกอนของเสียได้ใช้สารละลาย  $H_2SO_4$  ที่มีความเข้มข้น 1 โมล/ลิตร (1 M) และ 2 โมล/ลิตร (2 M) และใช้อัตราส่วนตะกอนของเสียต่อปริมาณสารละลาย  $H_2SO_4$  ในการชะละลาย (Solid/Liquid ratio) ที่ 1:10 โดยในการทดลองจะใช้ตะกอน 100 กรัมต่อสารละลาย  $H_2SO_4$  1 ลิตร จากการทดลองพบว่า การชะละลายตะกอนทองแดงด้วย  $H_2SO_4$  ที่มีความเข้มข้น 2 M มีผลทำให้ได้สารละลายที่มีความเข้มข้นของทองแดงมากกว่าการชะละลายด้วยสารละลาย  $H_2SO_4$  ความเข้มข้น 1 M ดังแสดงในตารางที่ 2 และปริมาณทองแดงร้อยละโดยน้ำหนักที่ค้างคั่งอยู่ในภาชนะก่อนที่เหลือนจากการชะละลายด้วยสารละลาย  $H_2SO_4$  เข้มข้น 1 M และ 2 M เท่ากับ 4.9633 และ 7.3612 ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 3

#### 3.2 ผลการสกัดทองแดงบริสุทธิ์ด้วยไฟฟ้า

การสกัดทองแดงด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งได้กำหนดความต่างศักย์ที่ 2.2 V 2.4 V และ 2.6 V [2] ซึ่งแบ่งเป็น 6 สภาวะการทดลอง โดยตัวอย่างลักษณะการเกาะของตะกามที่คาโทดและการเปลี่ยนแปลงของสีสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ดังแสดงในรูปที่ 4

ในระหว่างดำเนินการทดลองเกิดการเปลี่ยนแปลงขึ้น 2 ประการ คือ โลหะทองแดงที่มีประจุบวกจะสลายตัวแยกออกจากสารละลาย  $CuSO_4$  วิ่งไปปรับอิเล็กตรอนที่แผ่นขั้วลบ (Cathode) ที่ใช้แผ่นโลหะทองแดงบริสุทธิ์เป็นขั้วไฟฟ้าจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction reaction) ทำให้  $Cu^{2+}$  มารับอิเล็กตรอนแล้วกลายเป็นกลาง ( $Cu^0$ ) ดังสมการที่ 2 และจะเกาะอยู่บนแผ่นขั้วลบนั่น และการเปลี่ยนแปลงอีกประการหนึ่งเกิดขึ้นที่แผ่นขั้วบวก (Anode) ที่ใช้แผ่นโลหะผสมของตะกั่วกับเงิน ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) โดยที่แผ่นขั้วบวกจะไม่สลายตัวหรือละลายเพราะโลหะตะกั่วมีความต้านทานต่อการผุกร่อนในสารละลาย  $H_2SO_4$  ได้ดี แต่ที่ขั้วบวกนี้จะเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของน้ำเป็นไฮโดรเจนไอออน ออกซิเจนไอออน และให้อิเล็กตรอนออกมาด้วย ดังสมการที่ 1 โดยที่ออกซิเจนไอออนจะวิ่งไปที่ขั้วบวกแล้วตัวมันเองกลายเป็นกลางคือ แก๊สออกซิเจนผุดขึ้นบริเวณขั้วบวกนั้น ส่วนไฮโดรเจนไอออนจะรวมตัวกันเข้ากับอนุมูลซัลเฟต ( $SO_4^{2-}$ ) กลายเป็น  $H_2SO_4$  และจากการวิเคราะห์ปริมาณความเข้มข้นขององค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค ICP-OES พบว่าปริมาณความเข้มข้นของทองแดงที่เหลือนค้างอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์หลังกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งในแต่ละสภาวะการทดลองมีผล ดังแสดงในตารางที่ 4

การประชุมวิชาการทางโลหวิทยาแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 11  
15-16 พฤศจิกายน 2561 · พัทยา · ประเทศไทย

จากผลการทดลองพบว่าสามารถที่จะนำทองแดงกลับมา (%Recovery) ได้ถึง 92% โดยน้ำหนักโลหะทองแดงที่เกาะที่คาโทด (g) มีค่าเฉลี่ยที่ประมาณ 20 กรัม ดังแสดงในรูปที่ 5 โดยมีประสิทธิภาพการใช้อิเล็กโทรไลต์ (%) สูงกว่า 96% ขึ้นไป ดังแสดงในรูปที่ 6 ซึ่งถือว่าการทดลองนี้มีประสิทธิภาพการใช้อิเล็กโทรไลต์ที่ดียิ่งทำให้ได้โลหะทองแดงที่คาโทดมีความบริสุทธิ์สูงที่สุดถึง 99.92% ดังแสดงในรูปที่ 7

ตารางที่ 2 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของสารละลาย หลังจากการชะละลาย (Leached Solution)

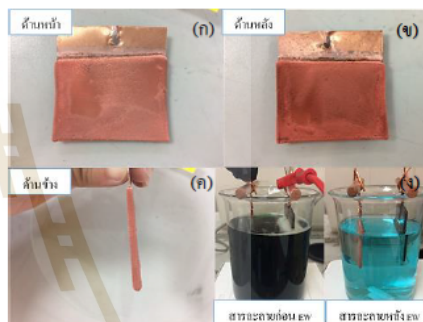
ธาตุ	ความเข้มข้น [mg/L]	
	สารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น	
	1 M	2 M
Cu	42,540	45,850
Fe	24.8	56.3
Mn	9.8	9.6
Ni	8.8	8.4
Zn	35	32.3
Ca	1.297	1.203
Pb	0.143	0.101

ตารางที่ 3 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของกากตะกอนที่เหลือจากการชะละลาย (Residuals)

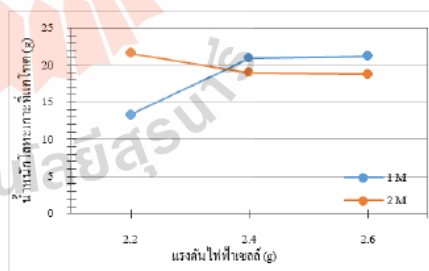
ธาตุ	ร้อยละโดยน้ำหนัก	
	สารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น	
	1 M	2 M
C	26.8746	19.0916
O	46.3736	51.7995
Na	0.3401	0.4106
Mg	0.028	-
Al	0.0754	0.0901
Si	0.1291	0.1847
P	5.5737	4.5226
S	4.3603	9.1362
Cl	-	0.0396
K	0.012	0.0149
Ca	0.0406	0.0265
Mn	0.0215	0.021
Fe	11.1758	7.2516
Cu	4.9633	7.3612
Sn	0.0318	0.05

ตารางที่ 4 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของสารละลาย หลังกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง (Electrolyte Solution)

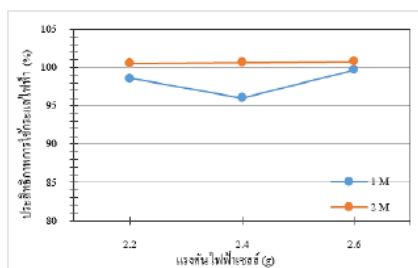
ธาตุ	ความเข้มข้น [mg/L]					
	สภาวะการทดลอง					
	1	2	3	4	5	6
Cu	21,600	2,560	2,140	3,940	4,250	19,770
Fe	26.4	25.6	29.6	59.2	62.6	60.3
Mn	6.367	7.373	6.911	6.999	6.637	6.585
Ni	5.778	6.941	7.083	6.587	6.444	6.043
Zn	38.5	40.5	40.4	41.3	41.4	37.3
Ca	1.52	1.561	1.055	1.603	1.698	1.582
Pb	2.232	2.758	2.850	1.903	1.889	2.035



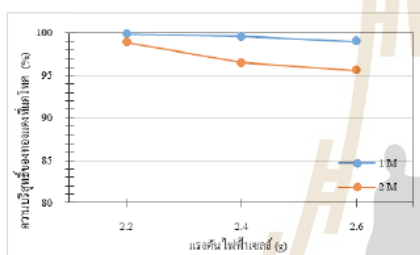
รูปที่ 4 ตัวอย่างการแยกสกัดทองแดงจากตะกอนของเสียด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง (ก) ด้านหน้า (ข) ด้านหลัง (ค) ด้านข้าง และ (ง) สารละลายก่อนและหลังกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง



รูปที่ 5 น้ำหนักโลหะทองแดงที่เกาะที่ขั้วคาโทด (g) หลังการแยกสกัดทองแดงบริสุทธิ์ด้วยไฟฟ้า



รูปที่ 6 ประสิทธิภาพการใช้กระแสไฟฟ้า (%) หลังการแยกสกัดทองแดงบริสุทธิ์ด้วยไฟฟ้า



รูปที่ 7 ความบริสุทธิ์ของโลหะทองแดงที่เกาะที่คาโทด (%) หลังการแยกสกัดทองแดงบริสุทธิ์ด้วยไฟฟ้า

#### 4. สรุปผล

จากการทดลองการศึกษาในเบื้องต้นถึงการรีไซเคิล Galvanic Sludge ที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบ พบว่ามีความเป็นไปได้ในการรีไซเคิลตะกอนของเสียชนิด Galvanic Sludge ที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบ โดยใช้กระบวนการโลหวิทยา สารละลายและ โลหวิทยาไฟฟ้าเคมี ซึ่งสามารถที่จะผลิตโลหะทองแดงที่มีความบริสุทธิ์สูงได้ โดยคิดเป็นเปอร์เซ็นต์ของการนำทองแดงกลับมาซึ่งคิดเริ่มต้นจากทองแดงที่มีอยู่ในตะกอนของเสียได้ถึง 92% โลหะทองแดงซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลองนี้คุณภาพที่สามารถจะนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตเป็นโลหะทองแดงและโลหะทองแดงผสมที่มีใช้ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ ได้ เช่น ทองแดงบริสุทธิ์ (Pure Copper) ทองเหลือง (Brass) บรอนซ์ (Bronze) และโลหะทองแดงผสมนิกเกิล (Cupro-nickel) นอกจากนี้ ยังมีความเป็นไปได้ในการที่จะเพิ่มระดับความบริสุทธิ์ของทองแดงที่ผลิตได้เพื่อเพิ่มมูลค่าให้กับผลิตภัณฑ์ โดยการปรับตัวแปรต่าง ๆ จากการทดลองในขั้นตอนการชะละลายด้วยกรดและขั้นตอนอิเล็กโทรวินนิ่ง

การศึกษานี้เป็นการศึกษานำร่อง โดยจะใช้เป็นแนวทางในการพัฒนาเป็นการรีไซเคิลตะกอนของเสียอุตสาหกรรมในระดับ Pilot scale และระดับเชิงพาณิชย์ต่อไป ประโยชน์จากการศึกษาวิจัยนี้จะช่วยส่งเสริมการจัดการกากของเสียอุตสาหกรรม โดยลดการส่งผลเสียของการกำจัดของเสียอุตสาหกรรมที่ไม่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมด้วยการฝังกลบ และเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับของเสียชนิด Galvanic Sludge ได้เป็นอย่างดี

#### เอกสารอ้างอิง

- [1] Pham T. Huyen, T.D. Danga, Mai T. Tung a, Nguyen T.T.Huyena, T.A. Greenb, S. Roy, Hydrometallurgy, 164 (2016), pp. 295-303.
- [2] F. Veglio, R. Quaresimaa, P. Fornarib, S. Ubaldini, Waste Management, Vol.23 Issue 4, 2003, pp. 245-252.
- [3] Jitka Jandová, Tat'ána S'tefanová, Romana Niemczyková, Hydrometallurgy, 57 (2000), pp. 77-84.
- [4] Cândida Vilarinho , Fernando Castro, Filipa Carneiro, André Ribeiro, Materials Science Forum, Vol. 730-732, 2013, pp. 575-580.
- [5] กรมควบคุมมลพิษ, การส่งเสริมความเข้มแข็งในการควบคุมการนำเข้า-ส่งออกของเสียอันตราย, 9 ชอย ลาคพรีว 64 แยก 14 แขวงวังทองหลาง เขตวังทองหลาง กรุงเทพฯ 10310, บริษัท ธนาพรส จำกัด
- [6] รองศาสตราจารย์ ดร. พรวิสา วงศ์ปัญญา, เอกสารประกอบการสอนวิชา Chemical Metallurgy Laboratory, สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.



## Study on Recycling of Galvanic Sludge containing Copper for Pure Copper Production

Ma-ud N, Khumkoa S\*, Buahombura P, Piyawit W, Patcharawit T, Thongnak S and Yingnakorn T

School of Metallurgical Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand

### Abstract

Metal containing waste sludge from electronic industrial has been rapidly accumulating due to the surge of global demands for electronic components. This study looks into the feasibility of recycling copper from galvanic waste through hydrometallurgy combining with electrometallurgy process. The parameters of copper selective leaching including types of leaching solution, acid concentrations, and liquid-solid ratios were systematically studied. The optimum selective leaching conditions were 1 M and 2 M sulfuric acid with 24 h leaching duration, 100/1000 g/cc solid-liquid ratio offering copper leach recovery of 42,540 and 45,850 mg/l, respectively. Copper purification was successfully obtained from electrolytic refining process. The effects of electrolysis voltage to the amount and purity of copper cathode were studied. It was found that the optimum parameters for copper purification were using 2 M sulfuric acid with electrolytic voltage of 2.2 V. Under these conditions, the recovery of pure copper was raised up to 92%.

**Keywords:** Hydrometallurgy; Electrometallurgy; Electrowinning; Galvanic copper sludge; Copper cathode

### Introduction

Currently, metal resources can be in the natural mineral form and recycled wastes. Natural copper resource for example from Chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ) is still under production. However, recycling of valuable copper containing wastes is more of great interest, due to high return and environmental regulation. From the statistics of the Department of Industrial Works, Ministry of Industry, Thailand, about the import-export of hazardous waste according to the Basel Convention since 1998-2011, it appears to be a widespread cross-border waste movement across the continents. Thailand has since an average of 200 to 5,000 tons of hazardous waste per year, including electrical and electronic scraps, galvanic sludge, metal finishing wastes, and waste catalysts. The amount of import-export of hazardous waste according to the Basel Convention of Thailand during 2008-2011 is shown in Figure 1 [1].

In present, galvanic copper sludge occurring in the electronics industry is one of the most valuable wastes that contain a high content of copper, potentially feasible for recycling. To extract the high-valued metal from galvanic copper sludge, metal recovery can be carried out by:

1. Pyrometallurgical method as a metal extraction process by smelting to separate the impurity from the desired metal,

2. Hydrometallurgical method as to extract the metal by means of solvent leaching of metal into the solution

3. Electrometallurgy as an extraction process of metals via electrolytic process to selectively purify metal.

Generally, electrometallurgy can be divided into electrowinning and electrorefining to give pure metal deposited at the cathode.

The combination of hydrometallurgy and pyrometallurgy treatment has been studied by Rossini G and Bernardes [2] to recover copper from galvanic sludge. A copper recovery of 50% was obtained with nickel and zinc as the main recycled product. Research by Huyen et al. [3] investigated electrochemical copper recovery from galvanic sludge and suggested the use of a combination of leaching and electrowinning, which the latter employed a batch recirculation electrochemical reactor using a 3-D carbon felt cathode. The technique used could offer the current efficiency as high as 0.90 with higher than 99% of copper recovery within 2 h.

For the leaching of the galvanic sludge prior to electrometallurgy, much research indicated productive recovery of copper after electrowinning in a laboratory scale [4-6], mostly used  $\text{H}_2\text{SO}_4$  as the leachate agent though some also used ammonical alkaline solution.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  was found to be more attractive to give the optimum results. Studies of leaching in printed circuit boards [7] and the galvanic sludge [3-5,8,9] using  $\text{H}_2\text{SO}_4$  also confirmed its effective to provide better copper deposited at cathode, % recovery, % current efficiency and purity of copper.

### Experimental Section

#### Galvanic copper sludge

The galvanic copper sludge used in this research obtained from an

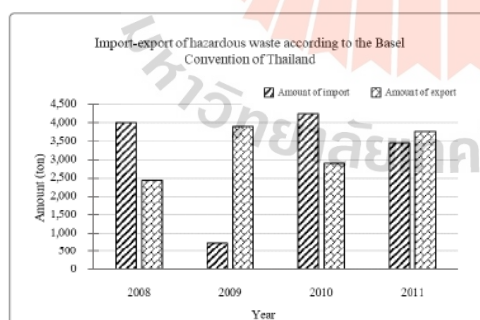


Figure 1: The amount of hazardous waste that has been trans bound since 2008-2011 [1].

\*Corresponding author: Khumkoa S, School of Metallurgical Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand, Tel: +66-4422-4485; E-mail: sakhob@sut.ac.th

Received July 25, 2019; Accepted September 20, 2019; Published September 27, 2019

Citation: Ma-ud N, Khumkoa S, Buahombura P, Piyawit W, Patcharawit T, et al. (2019) Study on Recycling of Galvanic Sludge containing Copper for Pure Copper Production. J Material Sci Eng 8: 540.

Copyright: © 2019 Ma-ud N, et al. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

electronic industry located in the middle region of Thailand contains high amount of copper. The sludge was a waste solution from the precipitation process of heavy metals in PCBs manufacturing. Oven dry at 105°C was operated to give a dried sludge ready for leaching. WD-XRF (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence; Model: Rigaku, ZSXPrimusIV) was selected to analyze the chemical composition of the galvanic sludge as detailed in Table 1.

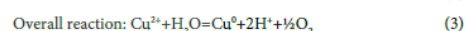
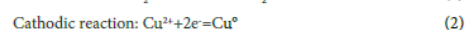
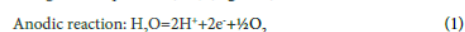
### Extraction of copper from galvanic copper sludge

The extraction technique used for recovery of copper from galvanic copper sludge started with leaching by sulfuric acid, filtration and electrowinning of the leached solution to achieve the copper cathode as illustrated in Figure 2.

Acid leaching by sulfuric acid was carried out at concentrations of 1 M and 2 M for 24 h using an S/L ratio at 1:10. The dried galvanic copper sludge of 1,000 g was leached in an HDPE gallon using 10 l of acid solution. Magnetic stirring was introduced at a speed of 250 rpm to ensure identical leached solution for further electrowinning process.

After acid leaching, a copper sulfate solution was obtained and then filtrated to separate the leached solution from residual, which was later analyzed by ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy; model: Perkin elmer/Optima8000) and WD-XRF

techniques respectively. The filtered copper sulfate solution became an appropriate electrolyte solution for further copper extraction in the electrowinning process as described in Figure 2. The electrolytic cell was set up for electrowinning process using the electrolyte solution of 500 ml and by applying DC power supply to vary electrical voltage at 2.2, 2.4 and 2.6 V. Pb-1wt.%Ag alloy of 5x5x0.1 cm<sup>3</sup> dimensions was used as an anode and was set at 4 cm apart from the pure copper cathode of 5x5x0.03 cm<sup>3</sup> dimensions. Magnetic stirring was introduced at a speed of 250 rpm to assure homogeneity of the solution at all time. The condition adopted for each set of experiments is listed in Table 2. In addition, the reaction in the electrolysis process is shown in equations (1-3). The obtained copper cathode was digested by microwave before elemental analysis by ICP-OES to evaluate the purity of copper. However, the current efficiency and recovery of copper were calculated according to the equations (4-6) (Figure 3).



$$\text{Theoretical weight gains: } W_{\text{th}} = (ItAw)/zF \quad (4)$$

$$\text{Current Efficiency: } \%CE = W_{\text{d}}/W_{\text{th}} \times 100 \quad (5)$$

$$\text{Recovery of copper: } \%Re = M_{\text{c}}/M_{\text{in}} \times 100 \quad (6)$$

## Results and Discussion

### Leaching

The chemical analyses for the leached solution concentrations of 1 M and 2 M by ICP-OES and WD-XRF are presented in Table 3. In a condition using 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, the leached solution contained higher concentration of copper (45.85g/l) in comparison to that obtained from a condition using 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> due to greater effect of acidity. It is confirmed by the lower copper content of 4.96 wt.%, left in the residual obtained by using 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> after leaching, as compared with 7.36 wt.% of copper measured from the residual obtained by using 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, as shown in Table 4.

### Electrowinning

The leached solutions were used as the electrolyte in the electrowinning and the pure copper was attained at cathode as depicted in Figure 4a-4c. The oxidation reaction at anode gives electrons received at the cathode where by the copper ions from the copper sulfate solution are reduced to form pure copper. The leached solution previously appeared as dark solution then turned into light blue as seen in Figure 4d for a comparison of electrolyte solutions before and after electrowinning process, with their chemical composition analyses by ICP-OES summarized in Table 5.

In Figure 5, in the case of using 1 M leached solution, a higher

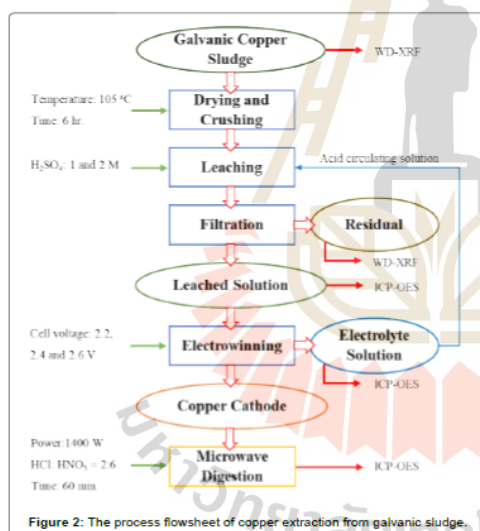


Figure 2: The process flowsheet of copper extraction from galvanic sludge.

Element	Cu	O	S	C	B	Na	P	Fe	Zn	Si	Mn
wt. %	46.85	38.35	5.26	4.21	2.58	1.97	0.02	0.07	0.04	0.02	0.02

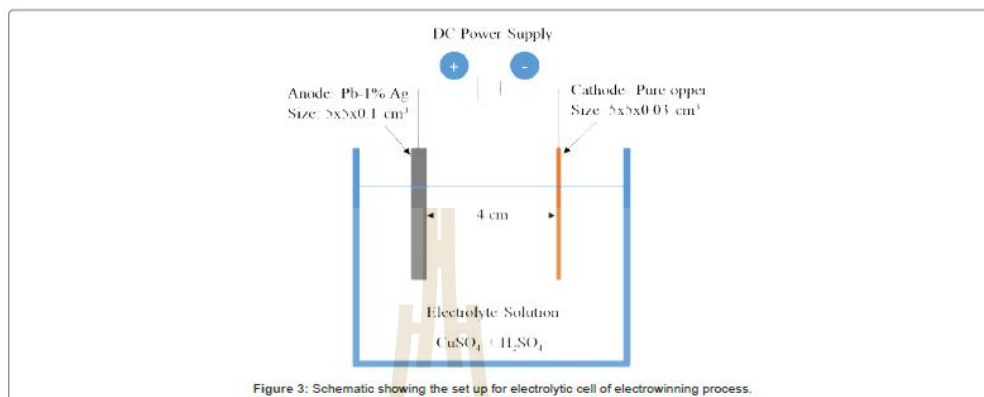
Table 1: Chemical composition of galvanic copper sludge by WD-XRF analysis.

Condition	Test number					
	1	2	3	4	5	6
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (M)	1	1	1	2	2	2
Voltage (V)	2.2	2.4	2.6	2.2	2.4	2.6
Time (h)	24	24	16	20	11	7

Table 2: Experimental conditions for recycling of pure copper by electrowinning process.

Citation: Ma-ud N, Khumkoa S, Buahombura P, Piyawit W, Patcharawit T, et al. (2019) Study on Recycling of Galvanic Sludge containing Copper for Pure Copper Production. J Material Sci Eng 8: 540.

Page 3 of 5



Acid concentration	Concentration (mg/l)						
	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Ca	Pb
1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	42,540	24,800	8,800	8,800	35,000	1,297	0.143
2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	45,850	56,300	8,800	8,400	32,300	1,203	0.101

Table 3: Chemical composition analysis of leached solution by ICP-OES.

Element	wt. %														
	Cu	Fe	C	O	S	P	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Mn	
1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7.38	7.25	19.09	51.80	9.14	4.52	0.41	-	0.09	0.18	0.04	0.01	0.03	0.02	
2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.96	11.18	26.87	46.37	4.28	5.57	0.34	0.03	0.08	0.13	-	0.01	0.04	0.02	

Table 4: Chemical composition analysis of residuals by WD-XRF.



amount of copper deposited at the cathode and greater recovery of copper were obtained as the cell voltage was increased from 2.2 to 2.6 V, due to increasing current with increasing electrical voltage. Conversely, in the case of using 2 M leached solution, the amount of copper deposited at cathode reached the optimum value of 21.57 g after 20 h prior to the electrolyte solution turned into a clear solution. This is to prevent impurities from depositing at the cathode. For this reason, the current efficiency and purity of copper for both acid concentrations

decreased with increasing cell voltage as illustrated in Figure 6.

Finally, it was considered in this work that copper could be recovered from the galvanic copper sludge up to 92%, with the highest current efficiency of 99.45% when using 2 M leached solution at 2.2 V. However, to obtain the highest copper purity of 99.92%, the electrowinning condition would be 1 M leached solutions at 2.2 V are shown in Table 6. The recovered copper could, therefore, be used



Citation: Ma-ud N, Khumkoa S, Buahombura P, Piyawit W, Patcharawit T, et al. (2019) Study on Recycling of Galvanic Sludge containing Copper for Pure Copper Production. J Material Sci Eng 8: 540.

Page 4 of 5

Tests number	Concentration (mg/l)						
	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Ca	Pb
1	21,600	26.4	6.367	5.778	38.5	1.520	2.232
2	2,560	25.6	7.373	6.941	40.5	1.561	2.758
3	2,140	29.6	6.911	7.083	40.4	1.550	2.850
4	3,940	59.2	6.999	6.587	41.3	1.603	1.903
5	4,250	62.6	6.637	6.444	41.4	1.698	1.889
6	19,770	60.3	6.585	6.043	37.3	1.582	2.035

Table 5: Chemical composition analysis of electrolyte solution by ICP-OES.

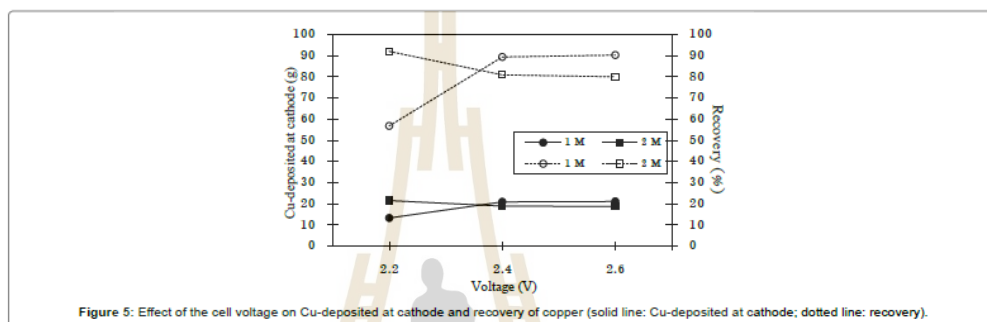


Figure 5: Effect of the cell voltage on Cu-deposited at cathode and recovery of copper (solid line: Cu-deposited at cathode; dotted line: recovery).

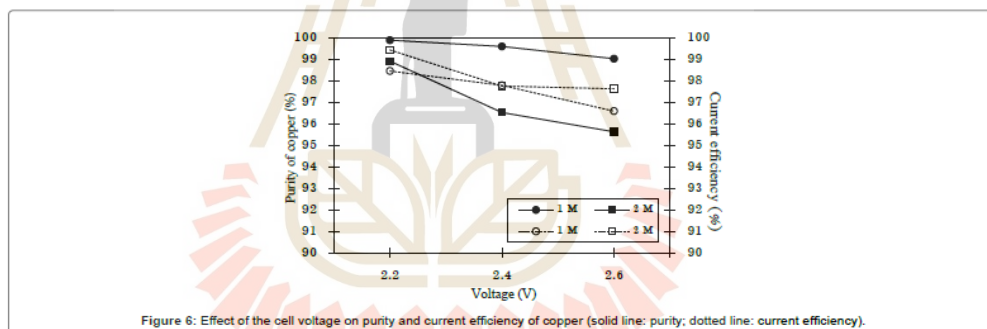


Figure 6: Effect of the cell voltage on purity and current efficiency of copper (solid line: purity; dotted line: current efficiency).

Conditions	Cell voltage (V)	Cu-deposited at cathode (g)	Recovery (%)	Purity (%)	Current Efficiency (%)
Electrowinning of 1 M leached solution	2.2	13.32	56.86	99.91	98.47
	2.4	20.95	89.44	99.61	98.73
	2.6	21.16	90.33	99.04	98.76
Electrowinning of 2 M leached solution	2.2	21.57	92.08	98.93	99.45
	2.4	18.97	80.09	96.54	98.01
	2.6	18.76	80.09	95.64	96.42

Table 6: Summary results of recycling copper from galvanic copper sludge.

as the raw material for the copper and copper alloys productions, etc. In addition, it could be possible to increase the purity of copper by adjusting the parameters in the extraction process which will be included in future work. This study can be made as a guideline for the recycling of electronic industrial waste for pure copper production, which can lead to further research in the pilot and commercial scales. Additionally, this research might be in benefit of promoting environmentally industrial electronic waste management suitable for Thailand and reducing harmful wastes due to landfill.

## Conclusions

The recycling of galvanic copper sludge for pure copper production was studied. It was found that it is possible to recover copper, using a combination of leaching by sulfuric acid and electrowinning. According to the result, it can be concluded that the highest amount of copper cathode of 21.57 g., recovery of 92.08% and current efficiency of 99.45% can be obtained by using 2 M  $H_2SO_4$  at 2.2 V. The highest purity

Citation: Ma-ud N, Khumkoa S, Buahombura P, Piyawit W, Patcharawit T, et al. (2019) Study on Recycling of Galvanic Sludge containing Copper for Pure Copper Production. *J Material Sci Eng* 8: 540.

Page 5 of 5

of more than 99.91% of copper purification can be achieved when using 1 M  $H_2SO_4$  with a cell voltage of 2.2 V.

#### Acknowledgement

The authors would like to acknowledge the Department of Primary Industries and Mines (DPIM) Thailand, for the financial support of this study under the recycling technology implementation boost-up project for sustainably renewable resources towards the development of an eco-industrial town.

#### References

1. Guide to Promoting Strength in Controlling Import-Export of Hazardous Waste: Situation on Transboundary Movements of Hazardous Waste (2015). Pollution Control Department Ministry of Natural Resources and Environment pp: 15-17.
2. Rossini G, Bernardes AM (2006) Galvanic sludge metals recovery by pyrometallurgical and hydrometallurgical treatment. *J Hazard Mater* 131: 210-216.
3. Huyen PT, Dang TD, Tung MT, Huyen NT, Green TA, et al. (2016) Electrochemical copper recovery from galvanic sludge. *Hydrometallurgy* 164: 295-303.
4. Vegliò F, Quaresima R, Fornari P, Ubaldini S (2003) Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning. *Waste management* 23: 245-252.
5. Li PP, Peng CS, Li FM, Song SX, Juan AO (2011) Copper and Nickel Recovery from Electroplating Sludge by the Process of Acid-leaching and Electro-depositing. *Int J Environ Res* 5: 797-804.
6. Koyama K, Tanaka M, Lee JC (2008) Copper leaching behavior from waste printed circuit board in ammoniacal alkaline solution. *Materials Transactions* 47: 1788-1792.
7. Xu Y, Li J, Liu L (2016) Current status and future perspective of recycling copper by hydrometallurgy from waste printed circuit boards. *Procedia Environ Sci* 31: 162-170.
8. Silva JED, Soares D, Paiva AP, Labrincha JA, Castro F (2005) Leaching behaviour of a galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media. *J Hazard Mater* 121: 195-202.
9. Jandova J, Štefanová TÁ, Niemczykova R (2000) Recovery of Cu-concentrates from waste galvanic copper sludges. *Hydrometallurgy* 57: 77-84.



## Recovery of Silver from Solar Panel Waste: An Experimental Study

Natcha Wongnaree<sup>1,a</sup>, Woranittha Kritsarikun<sup>1,b</sup>, Natthicha Ma-ud<sup>1,c</sup>,  
 Chatisa Kansomket<sup>1,d</sup>, Tapany Patcharawit<sup>1,e</sup> and Sakhob Khumkoa<sup>1,f</sup>

<sup>1</sup>School of Metallurgical Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology,  
 Nakhon Ratchasima, Thailand

<sup>a</sup>nan\_of\_yuya@hotmail.com, <sup>b</sup>woranittha1997@gmail.com, <sup>c</sup>natthicha.12@gmail.com,  
<sup>d</sup>k.chatisa@gmail.com, <sup>e</sup>tapany@sut.ac.th, <sup>f</sup>sakhob@sut.ac.th

**Keywords:** Solar panel waste, Recycling, Hydrometallurgy, Silver metal

**Abstract.** The aim of this study was to develop a recycling process to recover silver metal from solar panel waste. Experimental procedure consisted of mechanical/physical separation, leaching of silver from silicon wafer and precipitation to retrieve silver chloride (AgCl) precipitate. The precipitated AgCl was reduced to silver precipitate form which was subsequently heated up to produce silver metal. The leaching process was first conducted by using 4 M of nitric acid for 24 hrs. The silver-containing leached solution would then be added by sodium chloride solution to precipitate AgCl. The precipitate was filtrated out from the solution and was rinsed with water ready for further step. The rinsed precipitate was dissolved in water, then sucrose and sodium hydroxide were added to achieve precipitated silver. Finally, the precipitated silver was burned with acetylene gas to finally obtain silver metal. Base on the experiment the purity of silver metal of 99.98% can be achieved and by considering recycling of solar panel of 1,000 kg the recycling product of pure silver of 0.23 kg could be acquired.

### Introduction

Electricity generation by solar cells is recognizably acceptable as clean renewable energy with no emission in services. Currently, there are three main types of solar cells available, crystalline silicon, thin film and new concept solar cells. Generally, a useful lifespan of solar cells/panels is up to 25 years. After service, when it fails to function efficiently, the end-of-life solar panel then becomes undesirable waste, and could be quite problematic if there is no appropriate waste management integration as shows in Fig. 1 will however result is an example of End-of-life solar panels become undesirable waste and can be quite problematic if there is no appropriate integrated management. Suitable recycling technology and management is however required not only to suppress burden cost on disposal and environmental issues, but also to give value added to the recycled products. Recycling of end-of-life solar cells can be conceptually divided into two distinct ways; i) recycling for reuse in the solar manufacturing process and ii) recycling for other purpose. The first concept aims for retrieving crystalline silicon to be reuse in the manufacturing process. This comprises long recycling steps such as 1) mechanical/physical separatio, i.e. crushing, magnetic separatio, floatation, 2) hydrometallurgy process including acid leaching and solvent extraction, 3) pyrometallurgy process including roasting, smelting, melting and slag forming, and 4) disposal [1-4]. In Thailand, 85% of solar panels are crystalline silicon typed and will account for cumulative amount of waste in great number. It is therefore worthy to aim for recycling of end-of-life crystalline silicon solar panels.

Recycling of end-of-life solar panel as shows in Fig. 2 starts with panel dismantling by mechanical/physical means, giving aluminium frame, bus bar and junction box as well as silicon wafer with plastic coating on the back end with glass laminate on the top. Aluminium frame and bus bar can be directly recycled/sold to the market, leaving the cells to be rid of glass cullet, which can again be directly recycled/sold. However, Plastic backsheet and EVA have to be rid of from the ripped cells in order to readily extract silver for recovery [5-6]. Experimentation on silver extraction from such solar cells involves mainly chemical precipitation. Research on extraction of silver from solar panel has been published [7-13], however, the purity of acquired silver has not been reported.

The objective of this research is to develop the recycling process and study its feasibility to extract silver from end-of-life solar panels.

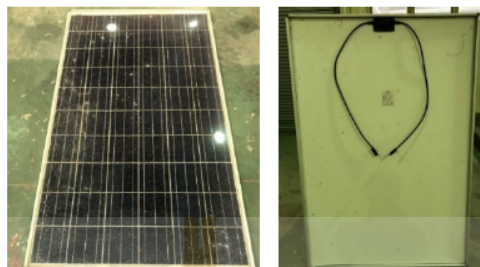


Fig. 1. Example of end-of-life of c-Si solar panel (front and back cover).

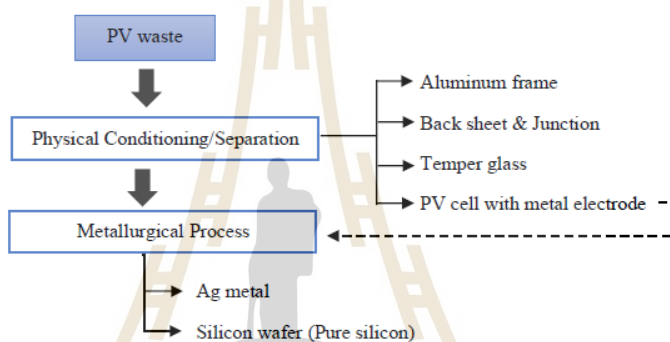


Fig. 2. Recycling process of solar panel.

### Experimental

Experimental procedure consisted of mechanical/physical separation of the solar panel and metallurgical extraction of silver from solar cells. The later process consisted of leaching out of Ag from silicon wafer, precipitation of AgCl, reduction of AgCl and finally produce silver metal. The experiment flow chart is shown in Fig. 3. The solar panel waste used as raw material in this study was a c-Si type and was supported by a solar farm located nearby Suranaree University of Technology in Thailand.

The experiment started with the separation of aluminum frame, wire and glass from the solar cells, leaving the cells attached to EVA at one ends and plastic back-sheet at the other end. Then, EVA from the cells was separated by submerging in acetone. After EVA is removed, the cell was cut into the size of  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ . The sample was further leached with solid-leachate ratio of 200 g/L by 2-4 M of nitric acid at room temperature for 24 hrs. Stirring of leaching is required in order to accelerate the leaching reaction. The silver containing leached solution was then be subjected to further extraction.

The extraction of silver was performed by adding sodium chloride solution (300 g of NaCl in 1 L of water) to precipitate silver chloride (AgCl) seen as white precipitate. The ratio of silver leached solution to sodium chloride solution was 1:1. Then the mixing solution was filtrated and the precipitate was rinsed well with water. The rinsed precipitate of AgCl was then dissolved in water, then sucrose ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) and sodium hydroxide were subsequently added to finally achieve silver as dark precipitate. In this experiment the weight ratio of sucrose to AgCl precipitate was 2:1 and the weight ratio of NaOH to AgCl precipitate was 2.5:1. The solution containing dark precipitate was then filtrated to separate out the silver precipitate, which is then subjected to cleansing and drying.

The dried silver precipitate or silver powder was then burned with acetylene gas to finally obtain silver metal.

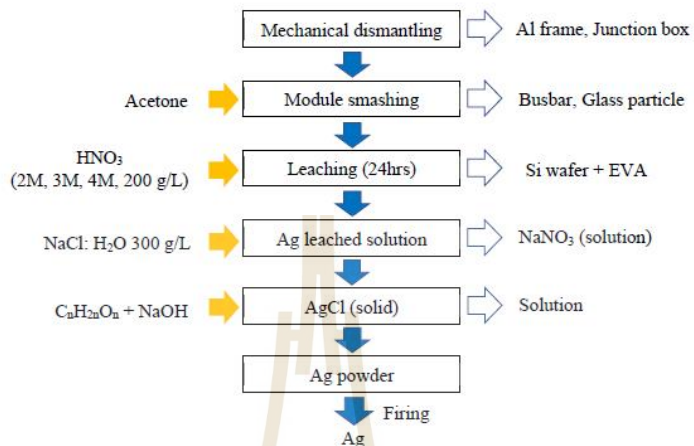


Fig. 3. Recovery process of silver from PV waste.

**Results and discussion**

**Mechanical Dismantling.** Recycling product of this experiment is shown in Fig.4. It was found based on this study that the main component of solar panel is glass weighing 16.2 kg of 21.4 kg of the whole panel and other product of mechanical separation is shown in Table 1.



Fig. 4. Recycling product in this study.

Table 1. Component of the solar panel.

Component	Weight (kg)
Glass	16.22
Aluminum frame	2.00
PV adhere back sheet	1.90
Cable	0.20
EVA	0.67
Bus bar	0.21
Aluminum joint	0.20
Total	21.40

**Leaching of Silver.** The chemical leaching of silver with nitric acid can be represented by chemical reaction as shown in eq. (1). For leaching process, silver from solar cell will be dissolved into the leached solution in the form of  $\text{AgHNO}_3$ . The leaching accompanying with stirring was performed at room temperature for 24 hrs. The effect of acid concentration of 2 M, 3 M and 4 M on extraction of silver was investigated. It was found as shown in Table 2 that leaching with 4 M of nitric acid gave the better results than using 2 M and 3 M. Based on this study nitric acid of 4 M was proposed for leaching process.



Table 2. Effect of leaching concentration on extraction of silver from solar cell.

Concentration of $\text{HNO}_3$	Silver in solution (ppm)
2 M	12,348
3 M	134,176
4 M	208,040

**Precipitation of  $\text{AgCl}$ .** Extraction of silver from solution can be carried out by adding sodium chloride solution to obtain  $\text{AgCl}$  precipitate. The chemical reaction of  $\text{AgCl}$  precipitation can be represented in chemical reaction (2). From the reaction, the white  $\text{AgCl}$  precipitate is obtained. The  $\text{NaCl}$  solution was prepared by dissolving 300 g of  $\text{NaCl}$  in 1 L of water. In order to precipitate  $\text{AgCl}$  from  $\text{AgNO}_3$  leached solution, the ratio of  $\text{NaCl}$  to  $\text{AgNO}_3$  of 1:1 was used.



The precipitated  $\text{AgCl}$  was analyzed by using XRD technique. The analytical result is shown in Fig. 5. It was found based on this experiment procedure that the precipitate composed of nearly 100% of  $\text{AgCl}$ .

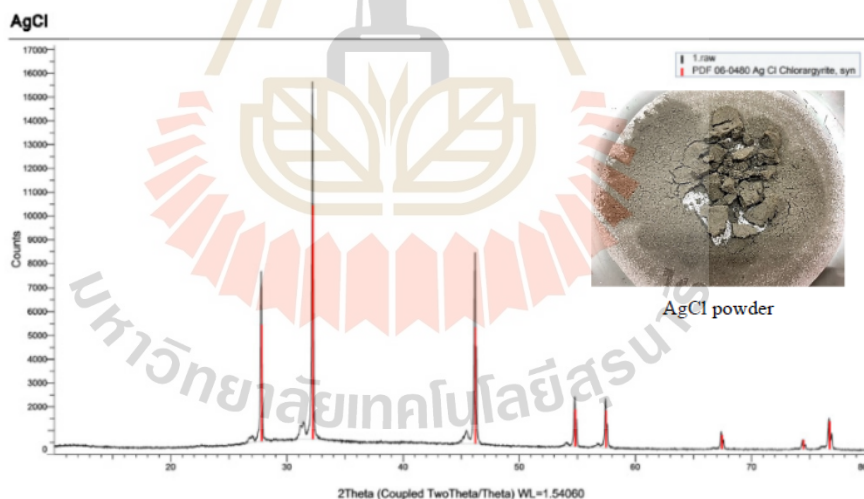
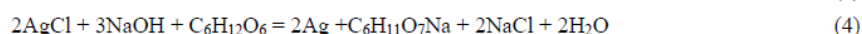


Fig. 5. XRD spectrum of  $\text{AgCl}$  powder.

**Reduction of AgCl.** The precipitated AgCl was rinsed with water and then dissolved in water. After dissolving in water, sucrose and NaOH was subsequently added to achieve silver powder. The chemical reactions of reduction of silver are shown in equation (3) and (4).



From reaction (4) the dark precipitate of silver will be achieved and contained in the solution. The dark silver was separated from solution by filtration and then was cleaned and dried. The silver powder was then burned with acetylene gas to finally obtain silver metal. The silver metal was analyzed by using XRD technique and the analytical results is shown in Fig. 6. It was indicated that the metal consisted mainly of silver. Moreover, it was confirmed by XRF analysis that the purity of silver was 99.98%. By considering recycling of one solar panel according to laboratory experimentation, silver weighing 4.9 g is obtained together with silicon wafer weighing 19.27 g.

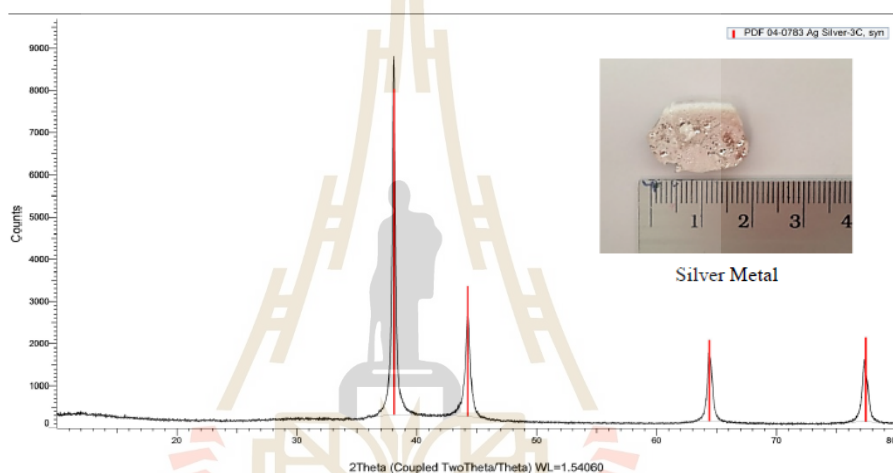


Fig. 6. XRD spectra of Ag powder.

By considering recycling of end-of-life solar panels of 1,000 kg, aluminum frame weighing 102.8 kg, copper wire of 9.35 kg, glass cullet of 757.8 kg as well as EVA 31.2 kg and bus bar of 9.77 kg will be obtained. The tedlar of 79.12 kg and silicon of 10.11 kg are also achievable. The desirable recycling product of pure silver metal weighing 0.230 kg is acquired.

### Conclusions

The experiment of recycling of solar panel consisted of mechanical physical separation, leaching of silver from silicon wafer, precipitation of AgCl and reduction of silver. It was found that leaching with 4 M of nitric acid gave the better results than using 2 M and 3 M. The precipitation of AgCl from the solution can be done by using NaCl. The reduction of AgCl to silver powder can be achieved by using sucrose and NaOH. Finally, the silver powder is burned to obtain silver metal with purity of 99.98%. By considering recycling of end-of-life solar panels of 1,000 kg, the silver metal of 0.23 kg can be acquired.

### Acknowledgement

The authors would like to acknowledge the Department of Primary Industries and Mine (DPIM) Thailand and Innovative Processing and Recycling of Metal Reacher Center (IPRMRC) Suranaree University of Technology for support of this study under the recycling technology implementation boost-up project for sustainably renewable resources towards the development of an eco-industrial town.

### References

- [1] F. Ardenete, C.E.L. Latunssa and G.A. Blengini: Resource efficiency of critical and precious metals from waste silicon PV panel recycling. *Waste Management*, 91 (2019), pp.156-167.
- [2] R. Deng, N.L. Chang, Z. Ouyang and C.M. Chong: A techno-economic review of silicon photovoltaic module recycling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 109 (2019), pp. 532-550.
- [3] M.F. Azeumo, C. Germana, N.M. Ippolito, M. Franco, P. Luigi and S. Settimio: Photovoltaic module recycling, a physical and a chemical recovery process. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 193 (2019), pp. 314-319
- [4] M. Chakankar, C.H. Su and H. Hocheng: Leaching of metals from end-of-life solar cells. *Environmental Science and Pollution Research*, 26 (2019), pp.29524-29531.
- [5] S. Kang, S. Yoo, J. Lee, B. Boo and H. Ryu: Experimental investigations for recycling of silicon and glass from waste photovoltaic modules. *Renewable Energy*, 47(11) (2012), pp. 152–159.
- [6] Y.K. Yi, H.S. Kim, T.Tran, S.K. Hong and M.J. Kim: Recovering valuable metals from recycled photovoltaic modules. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 64(7) (2014), pp.797–807.
- [7] J. Tao and S. Yu: Review on feasible recycling pathways and technologies of solar photovoltaic modules. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 141 (2015), pp. 108-124.
- [8] P. Dias, S. Javimezik, M. Benevit, H. Veit and A.M. Bernardes: Recycling WEEE: Extraction and concentration of silver from waste crystalline silicon photovoltaic modules. *Waste Management*, 57 (2016), pp. 220–225.
- [9] E-H Yang, J-K Lee, J.-S. Lee, Y.-S. Ahn, G.-H Kang and C.-H Cho: Environmentally friendly recovery of Ag from end-of-life c-Si solar cell using organic acid and its electrochemical purification. *Hydrometallurgy*, 167 (2017), pp.129-133.
- [10] J. Shin, J. Park and N. Park: A method to recycle silicon wafer from end-of-life photovoltaic module and solar panels by using recycled silicon wafers. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 162 (2017), pp. 1-6.
- [11] A. Kuczyńska-Lażewska, E. Klugmann-Radziemska, Z. Sobczak and T. Klimczuk: Recovery of silver metallization from damaged silicon cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 176 (2018), pp. 190–195.
- [12] S. Yousef, M. Tatariants, J. Denafas, V. Makarevicius, S.-R. Lukošiuė and J. Kroupienė: Sustainable industrial technology for recovery of Al nanocrystals, Si microparticles and Ag from solar cells wafer production waste. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 191 (2019), pp. 493-501.
- [13] S.-Y. Cho, T.-Y. Kim and P.-P. Sun: Recovery of silver from leachate of silicon solar cells by solvent extraction with TOPO. *Separation and Purification Technology*, 215 (2019), pp.516-520.



## Study on Leaching of Molybdenum from a Spent HDS Catalyst

Chatisa Kansomket<sup>1,a</sup>, Thanapon Chandakhiaw<sup>1,b</sup>, Natthicha Ma-ud<sup>1,c</sup>,  
 Tanongsak Yingnakorn<sup>1,d</sup>, Tapany Patcharawit<sup>1,e</sup> and Sakhob Khumkoa<sup>1,f</sup>

<sup>1</sup>School of Metallurgical Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology,  
 Nakhon Ratchasima, Thailand

<sup>a</sup>k.chatisa@gmail.com, <sup>b</sup>thanapon2459@gmail.com, <sup>c</sup>natthicha.12@gmail.com  
<sup>d</sup>Tanongsak@sut.ac.th, <sup>e</sup>tapany@sut.ac.th, <sup>f</sup>sakhob@sut.ac.th

**Keywords:** Recycling of metal, Spent HDS catalyst, Alkaline leaching, Metal Extraction

**Abstract.** The aim of this study is to investigate the extraction of molybdenum from the spent HDS catalyst. The experiment was performed by using the pyro-hydrometallurgical process; calcination and leaching. The spent catalyst was calcined at different temperatures in order to investigate the effect of calcination temperature on the recovery of molybdenum in the subsequent process. Leaching of the calcined samples was subsequently performed by using the different concentrations of leaching reagent. The leaching was conducted by varying the concentration of NaCO<sub>3</sub> of 20 g/L, 30 g/L and 40 g/L with a fixed leaching temperature of 90°C, a S/L ratio (weight of calcined sample/volume of leaching reagent) of 100 g/L and leaching time of 1 hrs. under the stirring condition at a speed of 250 rpm. It was found that carbon and sulfur contained in the spent HDS catalyst could be reduced by the calcination process and resulting in enhanced extraction efficiency of molybdenum. The extraction efficiency of molybdenum increased with increasing concentration of leaching reagent. At a certain concentration of leaching reagent, the extraction efficiency of the sample calcined at lower temperatures was higher than the sample which was subjected to calcination at a higher temperature.

### Introduction

Hydrodesulfurization (HDS) catalyst is widely used in petroleum refinery plant in order to increase process efficiency. Typical HDS catalyst are Ni, Mo and Co on the alumina support [1]. During Hydrodesulfurization reaction the activity of the catalyst gradually decreases, and the catalyst becomes inactive. When the catalyst is completely deactivated, it become the spent HDS catalyst and causes a large scale of solid waste problem in petroleum refineries. The spent HDS catalyst is classified as one of hazardous waste because it contains various hazardous components, such as Al, V, Mo, Co, Ni, As, P and Fe as well as nonmetallic elements, such as S, C, and oils that are hazardous to the environment [2, 3]. The spent HDS catalyst is prohibited for landfill since the heavy metals can be leached out. This type of waste is increasing significantly depending on the demand of the catalyst in the petroleum refinery industry. The amount of spent HDS catalyst is estimated to be approximately 150,000-170,000 tons/year [4]. Due to the spent HDS catalyst contains high valuable metal such as 19-30 wt.% Mo, 1-12 wt.% V, 1-6 wt.% Ni, 1-6 wt.% Co, therefore, it can be recycled by using them as raw materials for recovery of available metals [5,6]. The recovery of metals from spent HDS catalyst can be carried out by hydrometallurgy and pyrometallurgy processes. Advantages of hydrometallurgical process may be more environmentally friendly, and lower temperature required. However, some reagents are expensive, the reaction rates are quite slow and the process requires large amount of concentrate solution.

Hydrometallurgical process involves leaching with alkaline or acidic solution. In traditional methods, the spent HDS catalyst is initially calcined in order to remove carbon and to convert metal sulfide to metal oxide or sulfate and subsequently leached by using suitable reagent [7-11]. Many investigation have focus on leaching parameters concerning extraction of metals from waste. Nonetheless, effect of calcination temperature of the spent HDS catalyst on extraction ability of metals in leaching process has not been clarified. Therefore the objective of this work is to investigate

the extraction of metals from a spent HDS catalyst which was calcined at different temperatures. The extraction of Mo from spent HDS catalyst was taken into consideration.

### Experimental

The experiment was carried out according to the diagram as illustrated as in Fig.1. The experimental sequence is composed of material preparation, calcination, leaching and analyzing.

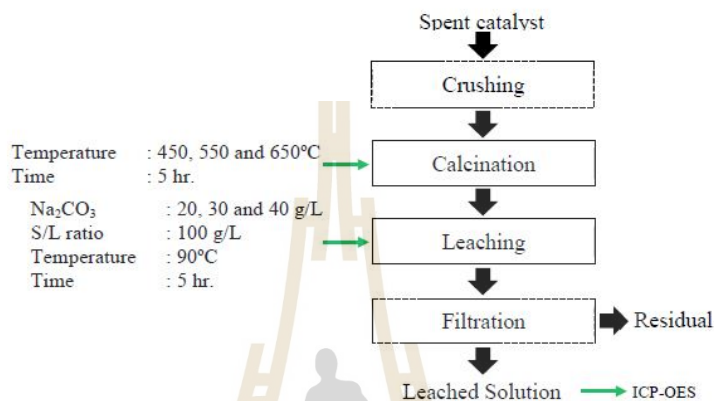


Fig. 1. Experimental flow chart.

**Material.** A spent HDS catalyst, the so-called Ni-Mo spent catalyst, used in this research was obtained from a petroleum industry in Thailand. The chemical composition of the raw material was analyzed by using WD-XRF Model: Rigaku, ZSXPrimusIV and is shown in Table 1. The as-received spent catalyst of was cylindrical shaped, which was subsequently crushed and ground to fine powder, as shown in Fig. 2.

Table 1. Chemical composition of Ni-Mo spent catalyst.

Element	Mo	Ni	Al	P	C	O	S	Fe	Ca	Na	Other
mass %	11.40	2.55	28.2	2.21	6.81	40.55	7.18	0.12	0.06	0.29	balance



Fig. 2. Ni-Mo spent catalyst (a) as received, (b) crushed sample.

**Calcination.** The spent catalyst was calcined in a muffle furnace at different temperatures ranging from 450°C to 650°C at a holding time of 5 hrs. As holding time is reached, then the calcined sample was furnace cooled to room temperature.

**Leaching.** The calcined sample was subsequently leached with alkali reagent. The leaching were conducted by varying the concentration of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  of 20 g/L, 30 g/L and 40 g/L with a fixed leaching temperature of 90°C, a S/L ratio (weight of calcined sample/volume of leachant) of 100 g/L and leaching time of 1 hrs. under stirring at speed of 250 rpm. The chemical composition of the leached solution was then analyzed by ICP-OES model: Perkin Elmer/Optima8000)

### Results and Discussion

**Effect of Calcination Temperature.** The spent HDS catalyst were calcined in a muffle furnace at different temperatures ranging from 450°C to 650°C. The chemical composition of calcined samples at 450°C, 550°C and 650°C are shown in Table 2. It was found that carbon and sulfur were reduced significantly resulting in increasing concentration of other components. By calcination, molybdenum sulfide would be changed to molybdenum oxide by chemical reaction (1). The surface morphology of samples were characterized by SEM-EDX analysis. According to the results in Fig. 3, it was observed that high calcining temperature caused an increase in surface area of the fine particles.



Table 2. Chemical composition of calcined samples.

Calcination temperature [°C]	Chemical composition [mass%]										
	Mo	Ni	Al	P	C	O	S	Fe	Ca	Na	others
Non calcination	11.40	2.55	28.2	2.21	6.81	40.55	7.18	0.12	0.06	0.29	balance
450	12.60	2.74	30.19	2.35	4.08	45.94	1.10	0.18	0.08	0.35	balance
550	12.25	2.72	30.26	2.34	4.06	46.13	1.13	0.21	0.09	0.45	balance
650	12.51	2.77	32.18	2.47	3.36	45.53	0.25	0.19	0.08	0.28	balance

**Effect of Sodium Carbonate Concentration.** Chemical compositions of leached solution of each test condition are shown in Table 3 and represented in Fig. 4. Based on this experiment, the efficiency of extraction of molybdenum is taken into consideration. It was found that the extraction efficiency of molybdenum from the calcined sample was higher than from non-calcined one.

At a certain concentration of leaching reagent, lower calcination temperature seemed to give higher extraction efficiency of molybdenum. It was found from Fig. 4 that leaching of sample calcined at 450°C at 20 g/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gave Mo extraction efficiency of 93%, while Mo extraction efficiency 89% was reached for the sample subjected to calcination at 650°C. With increasing of calcination temperature, Mo may transform into a complex compound which is difficult to leach.

The significant increasing tendency of Mo extraction efficiency was observed when the concentration of leaching reagent is increased. According to Fig. 4, for the sample calcined at 450°C, the extraction efficiency is of 93% at 20 g/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , whereas the extraction efficiency is raised up to approximately 97% when using 40 g/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

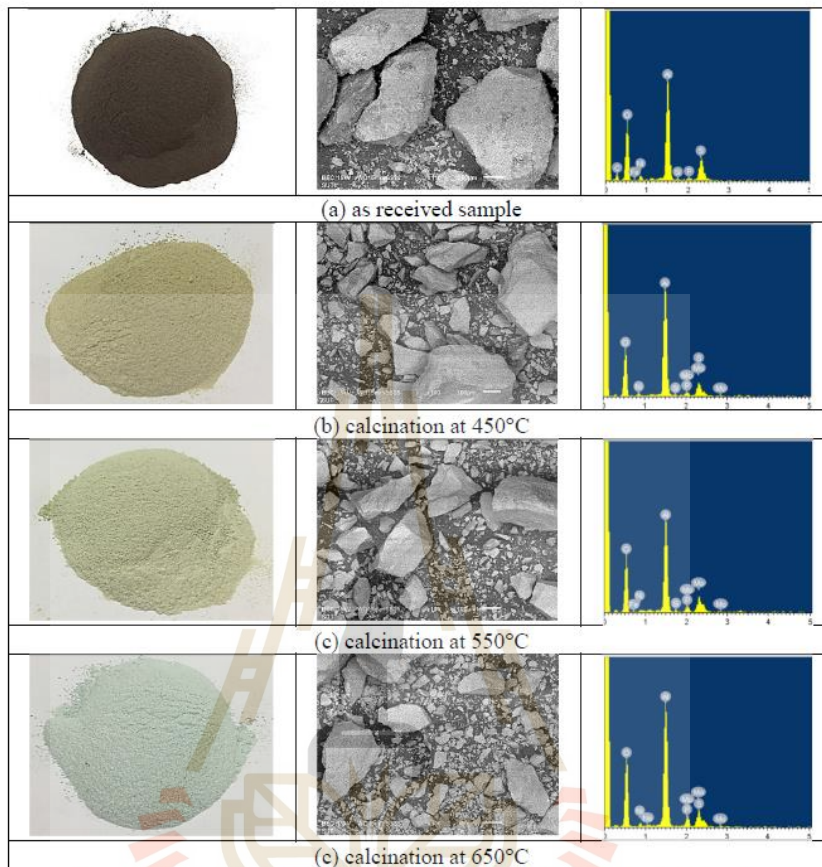


Fig. 3. SEM images of as-received and calcined sample at different temperature.

Table 3. Chemical composition of leached solution of different test conditions.

Calcination condition	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> concentration (g/L)	Chemical composition of leach solution [mg/L]					
		Mo	Ni	Na	P	Fe	Al
Non-calcined	20	0.3295	n/a	0.5669	0.0296	n/a	0.0135
	30	0.3209	n/a	0.9657	0.0407	n/a	0.0184
	40	0.3379	n/a	1.4255	0.0370	n/a	0.0097
Calcination at 450°C	20	1.1775	n/a	0.3158	0.0082	n/a	0.0143
	30	1.2114	n/a	0.5400	0.0158	n/a	0.0178
	40	1.2202	n/a	0.8026	0.0252	n/a	0.0199
Calcination at 550°C	20	1.1000	n/a	0.3070	0.0182	n/a	0.0203
	30	1.1474	n/a	0.5920	0.0316	n/a	0.0244
	40	1.1572	n/a	0.9505	0.0426	n/a	0.0269
Calcination at 650°C	20	1.1229	n/a	0.3553	0.0299	n/a	0.0226
	30	1.1492	n/a	0.4828	0.0428	n/a	0.0203
	40	1.1745	n/a	0.7247	0.0562	n/a	0.0213

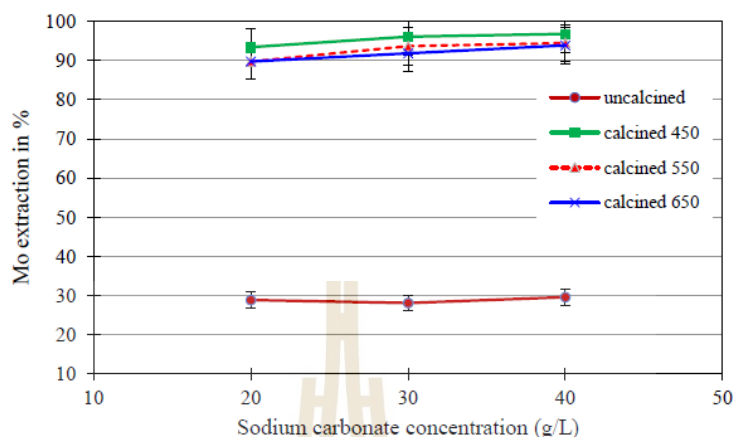


Fig. 4. Effect of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  concentration on Mo extraction (leaching temperature:  $90^\circ\text{C}$ , leaching time: 1 hr., stirring speed: 250 rpm).

### Conclusions

In present study, the recovery of molybdenum from spent HDS catalyst was investigated. The experiment was performed by using pyro-hydrometallurgical process. Effect of calcination temperature of sample together with the effect of concentration of leaching reagent on efficiency of extraction of molybdenum was clarified. It was found that carbon and sulfur contained in spent HDS catalyst could be reduced by calcination process and resulting in enhancing of extraction efficiency of molybdenum. Efficiency of extraction of molybdenum is increased with increasing concentration of leaching reagent. At a certain concentration of leaching reagent, the extraction efficiency of the sample calcined at lower temperature was higher than the sample which was subjected to calcination at higher temperature.

### Acknowledgement

The authors would like to acknowledge the Department of Primary Industries and Mine (DPIM) Thailand and Innovative Processing and Recycling of Metal Reacher Center (IPRMRC) Suranaree University of Technology for support of this study under the recycling technology implementation boost-up project for sustainably renewable resources towards the development of an eco-industrial town.

### References

- [1] W. MULAŁ, A. SZYMEZYCHA, A. LESNIEWICZ, W. ZYNICKI, Preliminary results of metals leaching from a spent hydrodesulfurization (HDS) catalyst, *Physical Problems of Mineral Processing*, 40 (2006), 69-76.
- [2] US EPA (United States Environmental Protection Agency), Hazardous waste management system, *Federal Register*, 68(202) (2003), 59935-59940.
- [3] H.AL. SHEEHA, M. MARAFI, V. RAGHAVAN, M.S. RANA, Recycling and recovery route for spent hydro-processing catalyst waste, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (2013), 12794-12801.

- [4] A. YARAŞ, H. ARSLANOĞLU, Extraction of selected metals from spent hydrodesulfurization catalyst using alkali leaching agent, *Separation Science and Technology*, (2019), 1-12.
- [5] I.S.S. PINTO, H.M.V.M. SOARES, Recovery of molybdates from an alkaline leachate of spent hydrodesulfurization catalyst - proposal of a nearly - closed process, *Journal of Cleaner Production*, 52(2013), 481-487.
- [6] W.T. MOHAMMED, N.S. ABMEDZEKI, M.F. ABDUNABI, Extraction of valuable metals from spent hydrodesulfurization catalyst by two stage leaching method, *Iraqi Journal of Chemical Petroleum Engineering*, 12(4) (2011), 21-35.
- [7] J. LIU, Z. QIU, J. YANG, L. CAO, W. ZHANG, Recovery of Mo and Ni from spent acrylonitrile catalysts using an oxidation leaching-chemical precipitation technique, *Hydrometallurgy*, 164 (2016), 64-70.
- [8] M. MARAFI, M.S. RANA, Refining waste spent hydroprocessing catalyst and their metal recovery, world academy of science, *Engineering and Technology International Journal of Energy and Environmental Engineering*, 11(10) (2017), 979-983.
- [9] S. NAGIB, R.S.A. HAMEED, Recovery of vanadium from hydrodesulfurization wated catalyst using calix[4] resorcinarenes, *Green Chemistry Letter and Review*, 10(4) (2017), 210-215
- [10] K.H. PARK, D. MOHAPATRA, C. NAM, Two stage leaching of activated spent HDS catalyst and solvent extraction of aluminium using organo-phosphinic extractant, Cyanex 272, *Hazardous Materials*, 148 (2007), 287-295.
- [11] K.H. PARK, H.I. KIM, P.K. PARHI, D. MISHRA, C.W. NAM, J.T. PARK, D.J. KIM, Extraction of metals from Mo-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spent catalyst using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> baking-leaching-solvent extraction technique, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18 (2012), 2036-2045.



## Recovery of nickel from spent electroplating solution by hydrometallurgical and electrometallurgical process

Piamsak LAOKHEN<sup>1</sup>, Natthicha MA-UD<sup>1</sup>, Tanongsak YINGNAKORN<sup>1</sup>, Tapany PATCHARAWIT<sup>1</sup>, and Sakhob KHUMKOA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>School of Metallurgical Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Suranaree, Muang, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

\*Corresponding author e-mail: sakhob@sut.ac.th

Received date:  
21 March 2022

Revised date:  
20 April 2022

Accepted date:  
23 April 2022

**Keywords:**  
Recycling of nickel;  
Spent electro nickel plating solution;  
Hydrometallurgy;  
Electrowinning

### Abstract

Recovery of nickel from spent electro nickel plating solution has been investigated via hydrometallurgical and electrometallurgical processes. Experimental consisted of 3 steps, including precipitation of nickel from spent solution, leaching of nickel precipitate, and electrowinning of nickel. Nickel precipitation was performed using sodium hydroxide. Leaching parameters such as 1 M to 3 M sulfuric acid concentration, 100 g·L<sup>-1</sup> to 300 g·L<sup>-1</sup> solid to liquid ratio, and 30 min to 180 min leaching time were investigated. The leachate from the optimal leaching condition was further used as an electrolyte in electrowinning process. Effects of 3.3 V to 3.7 V cell voltage on recovery and purity of nickel and current efficiency of the electrowinning process were investigated. The results showed that nickel precipitation could be performed by using 2 M sodium hydroxide to adjust the solution to pH ≥ 13. For leaching, dissolution of nickel precipitate of higher than 90% was achieved at the optimum leaching condition of 2 M sulfuric acid, solid to liquid ratio of 100:1 g·L<sup>-1</sup> and leaching time of 60 min. Electrowinning of nickel applying the cell voltage of 3.5 V for 24 h showed the greatest nickel recovery of about 61%, giving nickel purity of 99% while the current efficiency of electrowinning cell of approximately 16% can be achieved.

### 1. Introduction

Environmental pollution is one of the most serious problems that humanity has to encounter today. Such problems might have accumulated till present and that will be certainly becoming more difficult to solve in the future if no measures have been taken [1]. In some countries, such as in the United States, European countries, Japan, electrical and electronics equipment waste management schemes have been undertaken with firm environmental legislations [2]. In addition, modern technology has evolved over the years where electrical and electronic industries along with those in the automotive part areas have gained much attention with significant growth in the market [3]. To serve the aforementioned industries, the supply chain such as metal finishing is essentially important and liable for environmental issues. In metal plating, hazardous wastes generated from most operations specifically the electroplating operation along with waste water treatment in the rinsing steps where heavy metals for example, nickel, copper, zinc and cobalt involved are considered hazardous [4]. Spent electroplating solution therefore requires proper treatment prior to disposal especially when it still contains significant amounts of valuable metals up to about 90 g·L<sup>-1</sup>. It is more worthy to make it through the recycling route in order to reduce the impact of hazardous waste while increasing the economic value of the metals involved [5].

Nickel plating is commonly used worldwide as it offers good strength, toughness and corrosion resistance with cost effective [6]. The spent nickel plating solution can be recovered via regeneration for reuse in the process and also recovered as nickel of high purity along with other valuable metals. The latter concerning recovery of nickel from the spent plating solutions has gained notable interest through many research studies and newly developed technologies. With the intention of recovering nickel from the solution, hydrometallurgy is the most suitable for both time-saving and expecting metals of high-purity. The key methods involved are chemical precipitation, ion flotation, ion-exchange, membrane filtration, adsorption, continuous solvent extraction, and electrochemical treatments such as electrodialysis, electrowinning and electrorefining [7-12]. In the electrowinning process, nickel in the solution is extracted and deposited as nickel metal at cathode. There are many factors affecting the quality of nickel deposit, such as current density, conductivity, pH and temperature [13-15]. Research by H. Y. Lee *et al.* [14] studied the effects of nickel recovery from an electroless nickel plating solution by using precipitation, leaching and electrowinning methods. Their result indicated high nickel recovery of 62.5% and current efficiency of 37% can be achieved when using current density at 80 mA·cm<sup>-2</sup> in the last step of electrowinning. Fine nickel precipitate of less than 4 μm size was obtained when adjusting the spent electroless plating solution to pH ≥ 13 using caustic soda, followed by dissolution

in sulfuric acid and electrowinning at a precise pH equals 2. However, important factors affecting leaching of nickel precipitate has not been explored. It is therefore of interest to further develop such techniques in order to recover nickel and/or other heavy metals from the waste solutions and to refine the related leaching parameters in order to obtain optimum leaching condition for effective electro-winning in the final step.

The purpose of this research is thus to extract nickel metal from waste electroplating solution by using spent electro nickel plating solution obtained from domestic nickel plating industry. The recycling route started with precipitation of nickel and then leaching to various variables of interest such as acid concentration, solid to liquid ratio and time. The nickel metal was then extracted by the electrowinning at various electric potential values.

## 2. Experimental

### 2.1 Materials

The spent electro nickel plating solution was obtained from domestic nickel plating industry for the manufacturing of grinding and cutting-edge devices. Analyzed by ICP-OES technique, waste composition showed significant amounts of nickel and other elements remained in the solution, as listed in Table 1, where the average amount of nickel is 133 g·L<sup>-1</sup>. There are other minor elements such as aluminium of 146 mg·L<sup>-1</sup>, phosphorus of 79.0 mg·L<sup>-1</sup> and copper of 3.54 mg·L<sup>-1</sup>.

### 2.2 Method

The experiment can be divided into 3 main steps, i) nickel precipitation, ii) acid leaching of nickel precipitate, and iii) nickel extraction via electrowinning, as illustrated in Figure 1. In the process of nickel precipitation, sodium hydroxide (NaOH) solution was utilized for precipitation so that the pH of the solution approached an approximate value of 13. The nickel precipitate was then dried to get rid of moisture and crushed into a smaller size in order to improve leaching efficiency in the later step by increasing its surface area. In the second step of acid leaching, effects of sulfuric acid concentrations at 1.0, 2.0 and 3.0 M were studied while using solid to liquid (S/L) ratio of 100 g·L<sup>-1</sup> and leaching time for 60 min. After the leached solution was analyzed by ICP-OES, the optimum acid concentration was determined. Then from the selected optimum condition of acid concentration, variations of solid to liquid ratio at 100, 200 and 300 g·L<sup>-1</sup> for 60 min and varied leaching time at 30, 60, 90, 120, 150 and 180 min were studied. The leached solution was then analyzed for nickel and other metal concentrations by ICP-OES technique such that % leaching of nickel could be calculated and impurity amounts remained in the solution were determined.

In the last step of electrowinning, the leached solution obtained via optimum condition to give high nickel content with low levels of impurities was selected. Based on electrolytic cell set up as demonstrated in Figure 2, the leached solution was utilized as an electrolyte solution, using platinum-titanium as the anode and 304 stainless steel sheet 5 cm long by 5 cm wide, and 1 mm thick as the cathode. The electrowinning experiments were performed at ambient temperature and the electrolyte was agitated using magnetic stirrer at a rotation speed of 200 rpm. By applying the electric current from a DC power supply through the cell for 24 h, principally the negative ions or electron moves corresponding to the movement of positive ions (Ni<sup>2+</sup>) in the solution to accumulate at the cathode as the desired recycling product. Electrical potential of 3.3, 3.5 and 3.7 V, which is corresponded to the initial current density of 0.9, 1.5, and 2.1 A·dm<sup>-2</sup>, respectively, were investigated. As the electrowinning experiment finished, the electrolyte was filtered to separate out some residue and precipitates remained at the bottom of the container. Chemical compositions of the nickel cathode and electrolyte were analyzed by ICP-OES technique to determine % recovery and % current efficiency ( $\epsilon$ ) of electrowinning process by applying the mathematic expressions in equation (1) and (2) respectively as follow;

$$\% \text{ Recovery} = [(C_i - C_f)/C_i] \times 100 \quad (1)$$

$$\% \text{ Current efficiency } (\epsilon) = [W/(ItAzF)] \times 100 \quad (2)$$

Where  $C_i$  and  $C_f$  are the initial and final concentrations of nickel,  $W$  is the weight deposited in gram,  $I$  is the current used in ampere,  $t$  is electrowinning time in second,  $A$  is the atomic weight in gram,  $z$  is the electrochemical equivalent, i. e., weight deposited in gram when passing 1 ampere current for 1 s, and  $F$  is the Faraday's constant.

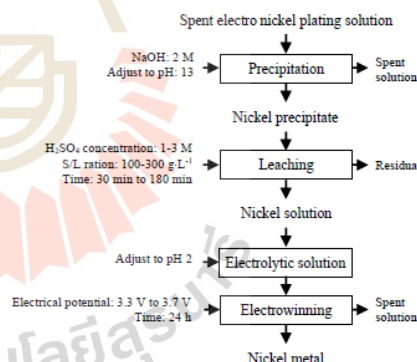


Figure 1. Experimental flow chart of nickel recovery via hydroelectro metallurgical process.

Table 1. Chemical analysis of spent electro nickel plating solution by ICP-OES.

Element	Ni	Cu	Fe	Pb	P	Al
Concentration (mg·L <sup>-1</sup> )	133,100	3.54	0.718	0.323	79.10	146.00



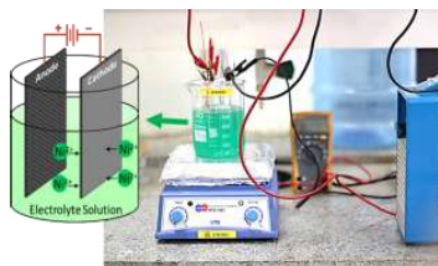


Figure 2. Electrochemical cell set up for nickel recovery from nickel solution.

### 3. Results and discussion

#### 3.1 Effects of sulfuric acid concentration on nickel leaching and amount of dissolved metals in leachate

After the spent nickel plating solution was subjected to precipitation by adjusting the pH  $\geq 13$ , the obtained precipitate in the form of nickel hydroxide ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) was filter rinsed and subjected to sulfuric acid leaching. The chemical reaction of nickel hydroxide leaching with sulfuric acid can be expressed by equation (3).



By considering leaching at solid to liquid ratio of  $100 \text{ g L}^{-1}$  for 60 min, increasing sulfuric acid concentration has showed to affect nickel leaching efficiency as illustrated in Figure 3. As the acid concentration raised from 1.0, 2.0 and to 3.0 M, the nickel leaching efficiency slightly increased to 90.75%, 91.96% and 92.78% respectively. On the other hand, dissolution of impurities such as aluminium, phosphorus, iron and lead were found to decrease with increasing leachant concentration as shown in Figure 4. Since sulfuric leaching is very selective for nickel, increasing acid concentration thus resulted in higher nickel leaching efficiency while other metals have gone to the sediments which were not leached.

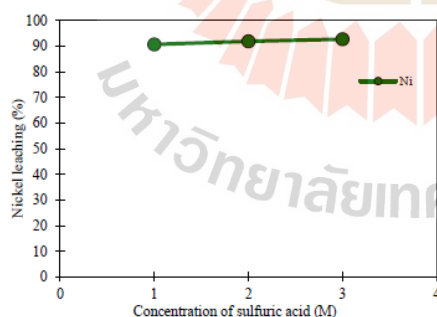


Figure 3. Effects of sulfuric acid concentration on nickel leaching (leaching condition:  $100:1 \text{ g L}^{-1}$  solid/liquid ratio, 60 min leaching time).

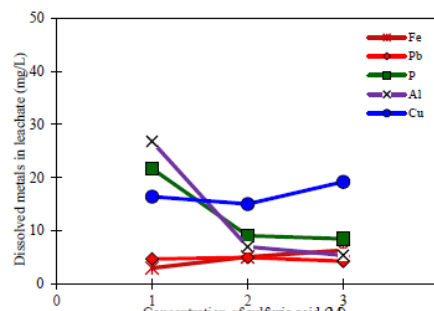


Figure 4. Effects of sulfuric acid concentration on amount of dissolved metals in leachate (leaching condition:  $100:1 \text{ g L}^{-1}$  solid/liquid ratio, 60 min leaching time).

#### 3.2 Effects of the solid to liquid ratio on nickel leaching and amount of dissolved metals in leachate

As the solid to liquid ratio is another important factor affecting the leaching efficiency, its effects have been studied in the range of  $100 \text{ g L}^{-1}$  to  $300 \text{ g L}^{-1}$  at a fixed condition of 2 M sulfuric acid concentration and leaching time of 60 min. It was found that when the solid to liquid ratio increased from  $100 \text{ g L}^{-1}$  to  $200 \text{ g L}^{-1}$  and  $300 \text{ g L}^{-1}$ , leaching of nickel tended to decrease from 91.96% to 90.47% and 84.78% respectively as demonstrated in Figure 5. Meanwhile, the dissolution of impurities increased as the ratio of solid to liquid increased, as illustrated in Figure 6. It can be seen that at the fixed acid concentration of 2 M, the solubility has changed with increasing the solid to liquid ratio. The amount of the acid used was not sufficient to leach the nickel metal at greater solid content. Then by using high solid to liquid ratio, high metal content could not be leached completely. It however appeared that with increasing solid to liquid ratio, nickel leaching has reduced while the impurity elements on the other hand can be further leached. It might be that the concentration of the remaining solution cannot continue to leach the nickel but instead it was capable of leaching other impurities in the sediment.

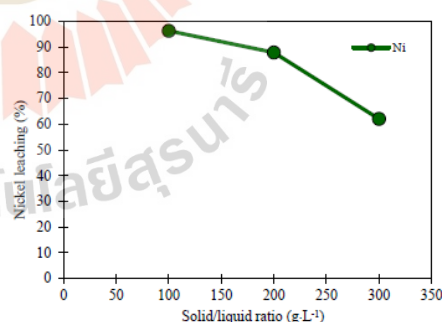


Figure 5. Effects of solid/liquid ratio on nickel leaching (leaching condition: 2 M sulfuric concentration 2 M, 60 min leaching time).

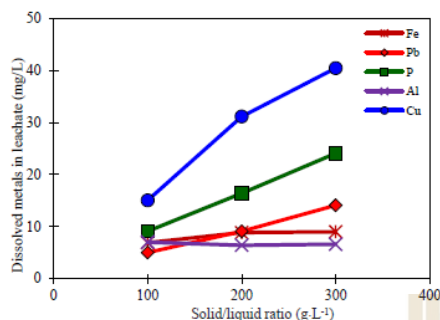


Figure 6. Effects of solid/liquid ratio on amount of dissolved metals in leachate (leaching condition: 2 M sulfuric concentration 2 M, 60 min leaching time).

### 3.3 Effects of leaching time on nickel leaching and amount of dissolved metals in leachate

Effects of leaching time on nickel leaching efficiency have been studied over the time period of 30 min to 180 min as shown in Figure 7. It was found that over the investigated leaching period, the nickel leaching efficiency reached an approximate range of 89% to 95%. It was also observed that over the leaching time period, the amount of certain impurities such as phosphorus, aluminium and lead stayed the same while that of iron increased slightly after leaching for 60 min as demonstrated in Figure 8.

For leaching step, dissolution of nickel precipitate of higher than 90% was achieved at the optimum leaching condition of 2 M sulfuric acid, solid to liquid ratio of 100:1 g.L<sup>-1</sup> and leaching time of 60 min. The leachate obtained via the optimum leaching condition was further used as electrolyte in electrowinning experiment. However, before using as electrolyte the pH level of the leachate was adjusted to 2. The chemical composition of the electrolyte is shown in Table 2.

### 3.4 Nickel deposition via electrowinning

For the deposition of nickel via electrowinning process, and by varying electrical potential of 3.3, 3.5 and 3.7 V for 24 h, experimental result revealed that the electrical potential of 3.5 V applied in the middle range provided nickel deposit of highest purity of 99.14%, as graphically demonstrated in Figure 9. The uniformly dense with a smooth, bright and clean surface can be obtained from the optimal electrowinning test condition, as seen in Figure 10(a). For the nickel deposition, the nickel nuclei growing in each direction uniformly can be observed, as seen in Figure 10(b).

It can be explained that higher electrical potential could cause other metal ions to accumulate at the cathode while on the other hand, less electrical potential might result in better deposition of nickel ions but may take a longer time to extract nickel. Hence, electrowinning

at the lowest electrical potential at 3.3 V gave the lowest recovery of nickel at 58.72% while electrowinning at 3.5 V again provided the highest nickel recovery at 61.66% with relatively greatest current efficiency of 15.48%. It can be seen that at low electrical potential, nickel recovery was less than that compared to a higher voltage because it might take a longer time to accumulate nickel ions at the cathode as previously mentioned. Using a high voltage however could increase the percentage of nickel recovery but contamination of impurity ions in the solution may result. By considering the current efficiency, rather low values were obtained in a range of only 10% to 16%. It means that the process required high energy for extraction. Future research work might be required to further define the electrowinning condition to optimize these parameters. Therefore, according to the varying electrical potentials used in this research, electrowinning at 3.5 V gave the optimum results of greatest nickel purity of 99.14%, recovery of 61.66% and current efficiency of 15.48%.

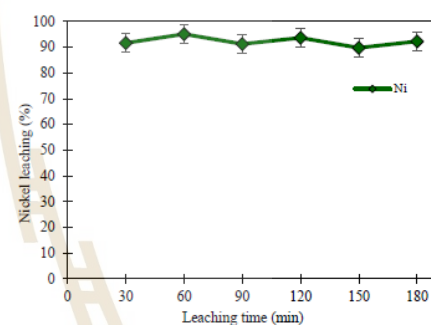


Figure 7. Effects of leaching time on nickel leaching (leaching condition: 2 M sulfuric acid concentration, 100:1 g.L<sup>-1</sup> solid/liquid ratio).

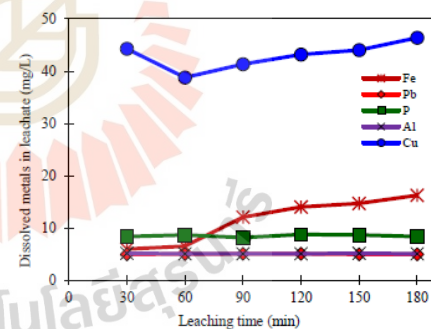


Figure 8. Effects of leaching time on amount of dissolved metals in leachate (leaching condition: 2 M sulfuric acid concentration, 100:1 g.L<sup>-1</sup> solid/liquid ratio).

Table 2. Chemical analysis of electrowinning electrolyte by ICP-OES.

Element	Ni	Cu	Fe	Pb	P	Al
Concentration (mg.L <sup>-1</sup> )	155,300.0	14.2	2.4	8.2	n/a	n/a

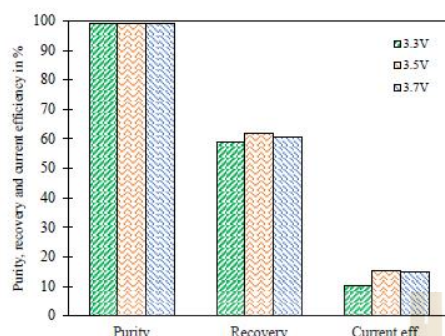
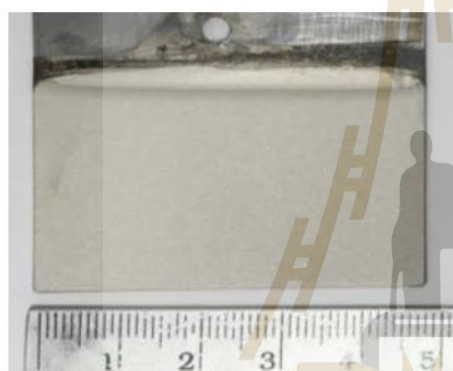
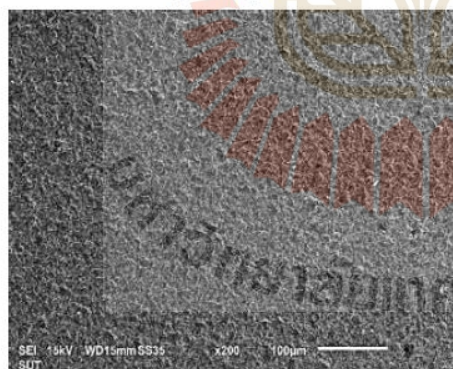


Figure 9. Purity, recovery of nickel deposited at cathode and current efficiency of electrowinning process at varied electrical potentials of 3.3 V to 3.7 V.



(a) Nickel deposition



(b) SEM image of nickel deposition

Figure 10. Ni deposition via electrowinning process (a) Photograph of nickel deposit (b) SEM image of nickel deposit cathode at 200x (electrowinning condition: 3.5 V cell voltage, 200 rpm stirring speed, ambient temperature).

#### 4. Conclusions

According to experimental on recycling of spent electro nickel plating solution by hydrometallurgy and electrochemical methods, variables such as sulfuric acid concentration (1 M to 3 M), solid to liquid ratio (100 g·L<sup>-1</sup> to 300 g·L<sup>-1</sup>) and leaching time (30 min to 180 min) in the leaching step together with the electrical potential (3.3 V to 3.7 V) in the electrowinning step have been investigated to determine the optimum condition. The conclusions can be drawn as follows;

1. In the leaching step, increasing sulfuric acid concentration led to higher % leaching of nickel. The optimum sulfuric acid concentration was found to be at 2.0 M when considering the impurity level in the leachate after leaching.
2. The increase in solid to liquid ratio was found to reduce % leaching of nickel. The optimum solid to liquid ratio for leaching of nickel precipitate was therefore at 100 g·L<sup>-1</sup>, giving 91.96% leaching of nickel.
3. The leaching time of nickel precipitate over 30 min to 180 min gave % leaching of nickel in the range of 89% to 95%. The optimum period for leaching of nickel sludge was suggested to be 60 min, which can give the percentage of nickel leaching up to 95.14%.
4. The extraction of nickel metal using the electrical potential of 3.5 V gave the greatest purity of the nickel at 99.14%. Lower electrical potential at 3.3 V might require longer time for nickel deposited at the cathode while higher electrical potential at 3.7 V gave nickel of higher level of impurities. Via electrowinning process, nickel can be recovered from the spent electro nickel plating solutions of approximately 61%.

#### Acknowledgements

The authors would like to thank Suranaree University of Technology for Honors Student Graduate Scholarship (Kittibandit) supports. Thanks are also due to the Department of Primary Industries and Mine (DPIM), Ministry of Industry, Thailand and the Innovative Processing and Recycling of Metal Reacher Center (IPRMRC) for funding and technical supports under the collaborative recycling technology implementation boost-up project for sustainably renewable resources towards the development of an eco-industrial town.

#### References

- [1] R. Idhayachander, and K. Palanivelu, "Electrolytic Recovery of Nickel from Spent Electroless Nickel Bath Solution," *E-Journal of Chemistry*, vol. 7, no. 4, pp. 1412-1420, 2010.
- [2] D. A. Bertuol, F. D. R. Amado, H. Veit, J. Z. Ferreira, and A. M. Bernardes, "Recovery of Nickel and Cobalt from Spent NiMH Batteries by Electrowinning," *Chemical Engineering and Technology*, vol. 35, no. 12, pp. 2084-2092, 2012.
- [3] K. Wang, L. Li, and T. Zhang, "Synthesis of Nickel Hydroxide and Its Electrochemical Performances," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 8, pp. 6252-6257, 2013.
- [4] J. E. Silva, D. Soares, A. P. Paiva, J. A. Labrincha, and F. Castro, "Leaching behaviour of a galvanic sludge in sulphuric

- acid and ammoniacal media," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 121, no. 1-3, pp. 195-202, 2005.
- [5] L. Li, N. Takahashi, K. Kaneko, T. Shimizu, and T. Takarada, "A novel method for nickel recovery and phosphorus removal from spent electroless nickel-plating solution," *Separation and Purification Technology*, vol. 147, pp. 237-244, 2015.
- [6] N. Al-Mansi, and N. A. Monem, "Recovery of nickel oxide from spent catalyst," *Waste Management*, vol. 22, no. 1, pp. 85-90, 2002.
- [7] V. Coman, B. Robotin, and P. Ilea, "Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 73, pp. 229-238, 2013.
- [8] C. Lupi, M. Pasquali, and A. Dell'Era, "Studies concerning nickel electrowinning from acidic and alkaline electrolytes," *Minerals Engineering*, vol. 19, no. 12, pp. 1246-1250, 2006.
- [9] J. E. Silva, D. Soares, A. P. Paiva, J. A. Labrincha, and F. Castro, "Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 120, no. 1-3, pp. 113-118, 2005.
- [10] Y. J. Lee, S. V. Rao, B. N. Kumar, D. J. Kang, and B. R. Reddy, "Nickel recovery from spent Raneynickel catalyst through dilute sulfuric acid leaching and soda ash precipitation," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 176, no. 1-3, pp. 1122-1125, 2010.
- [11] F. Veglio, R. Quaresima, P. Fornari, and S. Ubaldimib, "Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning," *Waste Management*, vol. 23, no. 3 pp. 245-252, 2003.
- [12] N. M. Al-Mansi, and N. M. Abdel Monem, "Recovery of nickel oxide from spent catalyst," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 22, no. 1, pp. 85-90, 2002.
- [13] R. Wu, M. Oliazadeh, and A. Alfantazi, "Electrical conductivity and density of NiSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions in the range of modern nickel electrorefining and electrowinning electrolytes," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 33, no. 11, pp. 1043-1047, 2003.
- [14] H. Y. Lee, "Separation and Recovery of Nickel from Spent Electroless Nickel-Plating Solutions with Hydrometallurgical Processes," *Separation and Purification Technology*, vol. 48, pp. 1602-1608, 2013.
- [15] T. Benvenuti, R. S. Krapf, M. A. S. Rodrigues, A. M. Bernardes, and J. Zoppas-Ferreira, "Electrolytic Recovery of Nickel from Spent Electroless Nickel Bath Solution," *Separation and Purification Technology*, vol. 129, pp. 106-112, 2014.



มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

## ประวัติผู้เขียน

นางสาวณัฐริชา มาอูด เกิดเมื่อวันที่ 23 เดือนพฤศจิกายน พ.ศ. 2538 ณ จังหวัดสระบุรี สำเร็จการศึกษาระดับชั้นมัธยมศึกษาจากโรงเรียนมวกเหล็กวิทยา อำเภอมวกเหล็ก จังหวัดสระบุรี ในปีการศึกษา 2556 และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีจากสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในปีการศึกษา 2560 หลังจากสำเร็จการศึกษาได้เข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโท ทางด้านวิศวกรรมวัสดุ เพื่อเป็นการพัฒนาและต่อยอดความรู้ความสามารถให้กับตนเอง จึงได้เข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโท สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในปี พ.ศ. 2561 ในขณะที่ศึกษาอยู่ได้มีโอกาสเป็นผู้ช่วยสอนและวิจัยในสาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จำนวน 3 รายวิชา ได้แก่ 1) ปฏิบัติการโลหการเคมี (531307, 531319) 2) ปฏิบัติการโลหการเครื่องกล (531315) และ 3) ปฏิบัติการการเปลี่ยนเฟสในโลหะและโลหะผสม (531317) ในขณะเดียวกันก็มีโอกาสเป็นผู้ช่วยสอนในสาขาวิชาวิศวกรรมพรีซิชั่นจำนวน 1 รายวิชา ได้แก่ เทคโนโลยีโลหะและวัสดุสำหรับกระบวนการผลิต (558203) นอกจากนี้ ได้มีโอกาสเป็นผู้ช่วยวิจัยของศูนย์วิจัยนวัตกรรมการผลิตและรีไซเคิลโลหะ สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ร่วมกับกรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ในโครงการ “ส่งเสริมและต่อยอดเทคโนโลยีรีไซเคิล เพื่อพัฒนาของเสียเป็นแหล่งทรัพยากรทดแทน และสนับสนุนการพัฒนาเมืองอุตสาหกรรมเชิงนิเวศ” ประจำปี พ.ศ. 2561-2564 อย่างไรก็ตาม ผู้วิจัยได้นำความรู้และประสบการณ์ที่ได้จากการเป็นผู้ช่วยสอนและผู้ช่วยวิจัยมาประยุกต์ใช้กับงานวิจัยได้เป็นอย่างดี จากการทำวิจัยนี้ทำให้ผู้วิจัยมีความรู้และความเข้าใจทางด้านการรีไซเคิลทองแดงบริสุทธิ์จากกากตะกอนกัลวานิกที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบด้วย ด้วยวิธีการชะละลายร่วมกับกระบวนการอิเล็กโตรวินนิงเป็นอย่างดี ในระหว่างการศึกษามีบทความตีพิมพ์ภายในประเทศ 1 บทความ และบทความวิจัยตีพิมพ์ต่างประเทศ 4 บทความ ดังปรากฏในภาคผนวก ค. ปัจจุบันผู้วิจัยได้มีโอกาสเป็นผู้ช่วยวิจัยและที่ปรึกษาโครงการให้กับหน่วยงานเอกชนแห่งหนึ่งในประเทศไทยโดยเป็นโครงการเกี่ยวกับการรีไซเคิลทองแดงบริสุทธิ์จากกากตะกอนที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบด้วยวิธีการชะละลายร่วมกับกระบวนการอิเล็กโตรวินนิง