

การรีไซเคิลน้ำยาชุบนิเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพโดยผลิตเป็นโลหะนิเกิล



นายเปี่ยมศักดิ์ เหล่าเคน

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ปีการศึกษา 2564

RECYCLING OF SPENT ELECTRO NICKEL PLATING SOLUTION  
TO PRODUCE NICKEL METAL

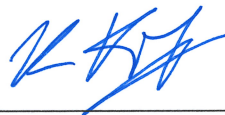


A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the  
Degree of Master of Engineering Program in Materials Engineering  
Suranaree University of Technology  
Academic Year 2021

## การรีไซเคิลน้ำยาชุบนิเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพโดยผลิตเป็นโลหะนิเกิล

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตาม  
หลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



(ผศ. ดร.อุษณีย์ กิตก่าธร)

ประธานกรรมการ



(ผศ. ดร.สงบ คำค้อ)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)



(ผศ. ดร. รุณปานีย์ พิชรวิชญ์)

กรรมการ



(ดร.ธีรวัช ตันนุกิจ)

กรรมการ



(รศ. ดร.ฉัตรชัย โชติษฐียงกูร)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการ

และประกันคุณภาพ



(รศ. ดร.พรศิริ จงกล)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

เปี่ยมศักดิ์ เหล่าเคน : การรีไซเคิลน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพโดยผลิตเป็นโลหะ  
นิกเกิล (RECYCLING OF SPENT ELECTRO NICKEL PLATING SOLUTION TO PRODUCE  
NICKEL METAL) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สงบ คำค้อ, 149 หน้า

คำสำคัญ : การรีไซเคิลโลหะ/น้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพ/โลหวิทยาสารละลาย/  
อิเล็กโทรวินนิงของนิกเกิล

งานวิจัยนี้ศึกษาการรีไซเคิลน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพโดยผลิตเป็นโลหะนิกเกิล  
ด้วยกระบวนการโลหวิทยาสารละลายและกระบวนการอิเล็กโทรวินนิง การดำเนินงานประกอบด้วย  
ขั้นตอนการศึกษาการตกตะกอนสารประกอบนิกเกิลจากน้ำยาชุบนิกเกิลเสื่อมสภาพด้วยสารละลาย  
โซเดียมไฮดรอกไซด์ จากนั้น ศึกษาอิทธิพลของตัวแปรของการชะละลายตะกอนสารประกอบนิกเกิล  
ต่อการละลายของนิกเกิลในสารชะละลาย ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกซึ่งเป็นสาร  
ชะละลาย อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวซึ่งเป็นอัตราส่วนของน้ำหนักของตะกอนสารประกอบ  
นิกเกิลต่อปริมาตรของสารละลายกรดซัลฟิวริก และระยะเวลาของการชะละลาย จากนั้น นำสาร  
ชะละลายมาปรับสภาพให้เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์สำหรับกระบวนการอิเล็กโทรวินนิง ใน  
ขั้นตอนอิเล็กโทรวินนิงได้ศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่มีผลต่อปริมาณและความบริสุทธิ์ของนิกเกิลที่  
เกาะที่ขั้วแคโทด ซึ่งได้แก่ ค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และ ค่าความต่างศักย์ของเซลล์อิเล็ก  
โทรวินนิง จากการทดลองพบว่าการตกตะกอนสารประกอบนิกเกิลจากน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้า  
เสื่อมสภาพโดยปรับ pH ให้มีค่าตั้งแต่ 13 ขึ้นไป ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 2 M สามารถทำให้  
เกิดการตกตะกอนนิกเกิลไฮดรอกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง เมื่อนำตะกอนนี้ไปชะละลายด้วยกรด  
ซัลฟิวริกเข้มข้น 2 M อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 กรัมต่อลิตร ระยะเวลาของการ  
ชะละลาย 60 นาที พบว่าเกิดการละลายของตะกอนนิกเกิลขึ้น 90% มีนิกเกิลในสารชะละลายสูงสุด  
และมีสารมลทินต่ำ ซึ่งสารชะละลายนี้ได้ถูกนำมาปรับให้มีค่า pH 2 และนำมาทำเป็นสารอิเล็กโทร  
ไลต์ในขั้นตอนอิเล็กโทรวินนิง สภาวะของกระบวนการอิเล็กโทรวินนิงซึ่งค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าของ  
เซลล์ 3.5 V อุณหภูมิห้อง ระยะเวลา 24 ชั่วโมง ส่งผลทำให้การเกาะตัวของนิกเกิลที่แคโทดมีค่าสูงซึ่ง  
นิกเกิลมีความบริสุทธิ์ 99% และการกู้คืนโลหะนิกเกิลจากน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพ  
โดยผลิตเป็นนิกเกิลมีค่าประมาณ 61%

สาขาวิชา วิศวกรรมโลหการ  
ปีการศึกษา 2564

ลายมือชื่อนักศึกษา เปี่ยมศักดิ์ เหล่าเคน  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา สงบ คำค้อ

PIAMSAK LAOKHEN : RECYCLING OF SPENT ELECTRO NICKEL PLATING SOLUTION  
TO PRODUCE NICKEL METAL. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. SAKHOB KHUMKOA,  
Ph.D. 149 PP.

Keyword: Recycling of Metal/Spent Electro Nickel Plating Solution/Hydrometallurgy/  
Electrowinning of Nickel

This research investigated recycling of spent electro nickel plating solution to produce nickel metal via hydrometallurgy and electrowinning process. The procedure composed of investigation of precipitation of nickel compound from spent electro nickel plating solution using sodium hydroxide. Then, effects of parameters in the leaching of nickel compound on dissolution of nickel into leachate were investigated: concentration of sulfuric acid solution as leachant, solid/liquid ratio (ratio of weight of nickel compound to volume of sulfuric acid solution) and leaching time. The leachate was subsequently treated prior to use as electrolyte. For electrowinning process, effects of electrowinning parameters on amount and purity of deposited nickel at cathode were investigated. The parameters were, pH of electrolyte and cell voltage. The results showed that precipitation of high purified nickel compound could be performed by using 2 M sodium hydroxide to adjust the solution to  $\text{pH} \geq 13$ . Leaching of nickel compound with 2 M sulfuric acid, 100 g/l solid to liquid ratio and 1 hour leaching time resulted in dissolution of nickel compound of higher than 90% and the highest dissolution of nickel into leachate with minimal impurities can be obtained. This leachate pH was adjusted to 2 and further used as electrolyte. For electrowinning process, the test condition with cell voltage of 3.5 V for 24 hours resulted in highly deposited nickel at cathode with a purity of 99% and recovery of nickel from spent electro nickel plating solution of approximately 61% can be achieved.

School of Metallurgical Engineering  
Academic Year 2021

Student's Signature เปี่ยมศักดิ์ เหล่าเคน  
Advisor's Signature Sakob

## กิตติกรรมประกาศ

ในการทำวิจัยครั้งนี้ประสบความสำเร็จลุล่วงด้วยดีเนื่องจากได้รับความสนับสนุนและความช่วยเหลือเป็นอย่างดีทั้งด้านวิชาการและด้านการดำเนินงานวิจัย จากบุคคลและกลุ่มบุคคลต่าง ๆ ได้แก่

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สงบ คำค้อ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาจัดหาทุนการศึกษาที่ได้รับจากทางมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี (ทุนกิตติบัณฑิต) แก่ข้าพเจ้าผู้วิจัยและเป็นที่ปรึกษาในการดำเนินงานวิจัยตลอดจนวางแผนและเสนอแนะในการดำเนินงานวิจัยนี้ รวมไปถึงการแก้ไขปัญหาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นต่อการทำวิจัย จนทำให้การวิจัยนี้เสร็จสมบูรณ์

ขอขอบคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธัญญ์ พัทธวิชัย อาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ ที่ได้ชี้แนะแนวทาง รวมถึงตรวจสอบแก้ไขหลักการเขียนและเนื้อหาบางส่วนให้มีความเข้าใจที่ถูกต้องมากยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณคณะกรรมการทุกท่านเป็นอย่างสูงที่ได้ให้คำแนะนำ ชี้แนะตรวจทาน แก้ไขอนุมัติงานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณกรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ (กพร.) ที่มีส่วนในการสนับสนุนเงินทุนสำหรับดำเนินงานวิจัยให้เสร็จสมบูรณ์

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ประจำศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี และเจ้าหน้าที่อาคารเครื่องมือ 2, 5, 6 และ 10 ซึ่งให้คำแนะนำในการใช้อุปกรณ์ และเครื่องมือต่าง ๆ ตลอดการทำวิจัยครั้งนี้เป็นอย่างดี

ขอขอบคุณนางเอมอร ก่อเกียรติสกุล ที่คอยแนะนำการเขียนเรื่องเกี่ยวกับเอกสารต่าง ๆ จนทำให้วิทยานิพนธ์เล่มนี้เสร็จสมบูรณ์ และขอขอบคุณผู้เกี่ยวข้องอื่น ๆ ที่มีได้กล่าวถึงข้างต้น ผู้วิจัยขอกราบขอบคุณเป็นอย่างสูง

สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ผู้วิจัยขอมอบให้กับบิดา มารดา ซึ่งเป็นที่รักและเคารพยิ่ง ที่ให้โอกาสและสนับสนุนเรื่องการศึกษาที่ดีตลอดมา ตลอดจนครูอาจารย์ที่เคารพทุกท่าน ซึ่งบุคคลเหล่านี้เป็นผู้ให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยมาโดยตลอด อันเป็นส่วนสำคัญอย่างยิ่งที่ทำให้การทำวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

เปี่ยมศักดิ์ เหล่าเคน

# สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูปภาพ.....	ญ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ.....	ฒ
<b>บทที่</b>	
<b>1 บทนำ</b> .....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย.....	7
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	7
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ.....	8
<b>2 ปรัชญาวรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง</b> .....	9
2.1 โลหะนิกเกิลและแร่โลหะนิกเกิล.....	9
2.1.1 โลหะนิกเกิล.....	9
2.1.2 แร่โลหะนิกเกิล.....	10
2.1.3 การผลิตโลหะนิกเกิลจากแร่นิกเกิล.....	12
2.2 กระบวนการสกัดโลหะนิกเกิลจากหัวแร่นิกเกิล.....	12
2.3 การใช้ประโยชน์ของโลหะนิกเกิล.....	14
2.4 แหล่งของโลหะนิกเกิลจากอุตสาหกรรมการชุบเคลือบผิวโลหะ.....	20
2.4.1 การจัดการน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพ.....	22
2.5 การรีไซเคิลโลหะนิกเกิลจากน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพ.....	22
2.5.1 ค่าศักย์ไฟฟ้าสำหรับกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง.....	25
2.5.2 กฎของฟาราเดย์สำหรับกระบวนการอิเล็กโทรไลติก.....	27

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.5.3	ค่าประสิทธิภาพของกระแสไฟฟ้า (Current Efficiency (%)).....	28
2.5.4	การตกตะกอนที่เกิดจากสารละลายของเสีย.....	29
2.5.5	ผลของชนิดและความเข้มข้นของกรดในการชะละลาย.....	33
2.5.6	ผลของอุณหภูมิในการชะละลาย.....	44
2.5.7	ผลของอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวในการชะละลาย.....	45
2.5.8	กระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง.....	47
2.6	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	50
<b>3</b>	<b>วิธีดำเนินการวิจัย.....</b>	<b>54</b>
3.1	วัตถุดิบวัสดุและสารเคมี.....	54
3.1.1	วัตถุดิบที่ใช้สำหรับการทดลอง.....	54
3.1.2	วัตถุดิบที่ใช้สำหรับทำเป็นแผ่นแอโนดและแคโทด.....	55
3.1.3	สารเคมีที่ใช้สำหรับการทดลอง.....	56
3.2	เครื่องมือและอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องในการทดลอง.....	57
3.2.1	เครื่องซังน้ำหนักแบบละเอียดตศนิยม 4 ตำแหน่ง.....	57
3.2.2	เตาอบไล่ความชื้น.....	57
3.2.3	เครื่องกวนแม่เหล็กไฟฟ้า.....	58
3.2.4	แหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง.....	58
3.2.5	เครื่องวัดศักย์ไฟฟ้ากระแสตรง.....	59
3.2.6	เครื่องมือวัดค่าความต่างศักย์ และกระแสไฟฟ้า.....	59
3.2.7	ชุดกรองสารละลาย.....	60
3.2.8	เครื่องวัดค่า pH.....	60
3.2.9	ชุดอุปกรณ์เครื่องแก้วสำหรับการทดลอง.....	61
3.2.10	ชุดอุปกรณ์สำหรับเซลล์อิเล็กโทรวินนิ่ง.....	62
3.3	เครื่องมือและอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องในการวิเคราะห์ส่วนประกอบทางเคมี.....	62
3.3.1	เครื่องวิเคราะห์ปริมาณธาตุ XRF.....	62
3.3.2	เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ XRD.....	63



## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.3.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM.....	64
3.3.4 เครื่องวิเคราะห์โลหะหนัก ICP-OES.....	64
3.3.5 เครื่องวิเคราะห์โลหะหนัก AAS.....	65
3.4 ขั้นตอนการศึกษาวิจัย.....	66
3.4.1 การตกตะกอนของนิเกิลจากน้ำยาชุบเคลือบนิเกิลแบบใช้ ไฟฟ้าเสื่อมสภาพ.....	67
3.4.2 การชะละลายตะกอนของสารประกอบนิเกิล.....	68
3.4.3 กระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง.....	70
3.5 สถานะการทดลอง.....	72
<b>4 ผลการทดลองและการอภิปรายผล.....</b>	<b>73</b>
4.1 อิทธิพลของความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกต่อความสามารถในการชะละลาย ของตะกอนสารประกอบนิเกิลไฮดรอกไซด์.....	75
4.2 อิทธิพลของอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวต่อความสามารถ ในการชะละลายของตะกอนสารประกอบนิเกิลไฮดรอกไซด์.....	77
4.3 อิทธิพลของระยะเวลาการชะละลายต่อความสามารถในการชะละลาย ของตะกอนสารประกอบนิเกิลไฮดรอกไซด์.....	79
4.4 อิทธิพลของค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อความสามารถ ในการสกัดโลหะนิเกิล.....	81
4.5 อิทธิพลของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าต่อความบริสุทธิ์ ความสามารถ ในการกู้คืนโลหะนิเกิล และประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้า.....	84
4.5.1 อิทธิพลของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าต่อความบริสุทธิ์ของนิเกิล.....	85
4.5.2 อิทธิพลของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าต่อความสามารถในการ กู้คืนโลหะนิเกิล.....	86
4.5.3 อิทธิพลของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าต่อประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้า.....	89
<b>5 สรุปผลการทดลอง.....</b>	<b>90</b>

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

รายการอ้างอิง.....	92
ภาคผนวก ก ตัวอย่างขั้นตอนการทดลองต่าง ๆ ได้แก่ ขั้นตอนการตกตะกอนนิกเกิล ขั้นตอนการชะละลาย และขั้นตอนการสกัดโลหะนิกเกิล.....	96
ภาคผนวก ข ผลการทดลองและผลการคำนวณที่เกี่ยวข้องกับการชะละลายและ การสกัดโลหะนิกเกิล.....	106
ภาคผนวก ค บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา.....	111
ประวัติผู้เขียน.....	148



## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	สมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของนิกเกิล.....10
2.2	ชนิดของแร่โลหะนิกเกิลที่พบในธรรมชาติ.....11
2.3	ตัวอย่างของโลหะที่ใช้เคลือบชิ้นงานด้วยวิธีการชุบไฟฟ้า.....16
2.4	สภาวะที่เหมาะสมของประเภทของการชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้า.....19
2.5	ค่า pH ที่เหมาะสมต่อการตกตะกอนของโลหะกับสารเคมีต่าง ๆ.....23
2.6	ค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์มาตรฐานของขั้วไฟฟ้าในสารละลายน้ำที่ 25°C.....26
2.7	ส่วนผสมทางเคมีของน้ำยาชุบนิกเกิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพ.....29
2.8	ผลการวิเคราะห์ทางเคมีของตะกอนนิกเกิลจากสารละลายนิกเกิลซัลเฟต เฮกซะไฮเดรตที่ค่า pH ต่างกัน.....31
2.9	ส่วนผสมทางเคมีของสารละลายหลังการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก.....33
2.10	ส่วนผสมทางเคมีของสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพที่มีนิกเกิลเป็นองค์ประกอบ.....34
2.11	สภาวะการชะละลายสารเร่งปฏิกิริยาใช้งานแล้วด้วยกรดซัลฟิวริก.....35
2.12	สภาวะการชะละลายสารเร่งปฏิกิริยาใช้งานแล้วด้วยแอมโมเนียและ แอมโมเนียมคาร์บอเนต.....35
2.13	ส่วนผสมทางเคมีของสารละลายที่เกิดจากการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก.....36
2.14	ส่วนผสมทางเคมีของสารละลายที่เกิดจากการชะละลายด้วยแอมโมเนีย.....37
2.15	สภาวะการทดลองการชะละลายตะกอนกัลวานิกส์ด้วยกรดซัลฟิวริก.....38
2.16	ส่วนผสมทางเคมีของตะกอนเหล็กกล้าไร้สนิม.....41
2.17	อิทธิพลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่อประสิทธิภาพการกู้คืนโลหะและ ประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้า.....48
2.18	อิทธิพลของค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อประสิทธิภาพกระแส ไฟฟ้าของการกู้คืนโลหะ.....49
3.1	องค์ประกอบทางเคมีของน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES และเทคนิค AAS.....55
3.2	สภาวะการทดลองการชะละลาย.....72

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
3.3	สภาวะการทดลองของกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง.....72
4.1	ส่วนผสมทางเคมีของน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพ.....74
4.2	ส่วนผสมทางเคมีของตะกอนนิกเกิลไฮดรอกไซด์.....74
4.3	ส่วนผสมทางเคมีของสารละลายหลังตกตะกอนนิกเกิล.....74
4.4	องค์ประกอบทางเคมีของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ค่า pH 2.0 และ 5.0 วิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES และเทคนิค AAS.....82
4.5	ความบริสุทธิ์, ความสามารถในการกู้คืนโลหะนิกเกิลและประสิทธิภาพ กระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการสกัดโลหะนิกเกิล.....85



## สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1.1	สัดส่วนของการใช้ประโยชน์จากนิกเกิล.....	1
1.2	เซลล์เคมีไฟฟ้าชนิดเซลล์อิเล็กโตรไลติก.....	3
1.3	ภาพรวมของกระบวนการชุบเคลือบผิวแบบใช้ไฟฟ้า.....	4
2.1	แหล่งแร่นิกเกิลตามภูมิภาคต่าง ๆ ของโลก.....	11
2.2	สัดส่วนการผลิตโลหะนิกเกิลจากแร่ชนิดออกไซด์และซัลไฟด์.....	12
2.3	ขั้นตอนการถลุงแร่นิกเกิลซัลไฟด์.....	13
2.4	ตัวอย่างการใช้ประโยชน์จากนิกเกิล.....	15
2.5	แบบจำลองกลไกการชุบทองแดงโดยใช้น้ำยาชุบคอปเปอร์ซัลเฟต.....	16
2.6	ของเสียในอุตสาหกรรมชุบเคลือบผิวโลหะ.....	21
2.7	ลักษณะของเซลล์อิเล็กโตรวินนิ่ง.....	24
2.8	อิทธิพลของค่า pH ต่อการตกตะกอนของนิกเกิลและฟอสฟอรัสจากน้ำยา ชุบนิกเกิลไม่ใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพ.....	30
2.9	แผนภาพ Eh-pH ของระบบ Ni-H <sub>2</sub> O.....	31
2.10	อิทธิพลของค่า pH ต่อแอ็คติวิตีของนิกเกิลไอออนในสารละลาย.....	32
2.11	ลักษณะการละลายเบนของรังสีเอ็กซ์ของตะกอนนิกเกิลที่ค่า pH 9, pH 11 และ pH 13.....	32
2.12	อิทธิพลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกต่อการละลายของตะกอนนิกเกิล จากน้ำยาชุบนิกเกิลไม่ใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพ.....	33
2.13	อิทธิพลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกต่อความสามารถในการละลาย นิกเกิลและอะลูมิเนียมที่ 50°C.....	34
2.14	อิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาในการชะละลายต่อความสามารถ ในการชะละลายของทองแดงและนิกเกิลของตะกอนกัลวานิกส์ที่อุณหภูมิ การชะละลายต่าง ๆ (อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว : 10 กรัมต่อลิตร).....	39

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
2.15	อิทธิพลของเวลาในการชะละลายต่อความสามารถในการชะละลายของ อะลูมิเนียมและนิกเกิลที่ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกที่แตกต่างกัน (a) ความเข้มข้น กรดซัลฟิวริก 6 vol.%, (b) ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 8 vol.%, (c) ความ เข้มข้นกรดซัลฟิวริก 10 vol.%, (d) ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 12 vol.%, อุณหภูมิ 30°C อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 10 กรัมต่อลิตร.....	40
2.16	อิทธิพลของความเข้มข้นของกรดต่อความสามารถในการชะละลายของโลหะ ต่าง ๆ และต่อค่า pH ของสารละลาย.....	41
2.17	อิทธิพลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกต่ออัตราการชะละลาย.....	42
2.18	แผนภาพอธิบายกลไกการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะหนักจากกากตะกอน.....	43
2.19	อิทธิพลของชนิดของกรดที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ต่ออัตราการปลดปล่อยไอออน โลหะตะกั่ว ทองแดง และนิกเกิล.....	43
2.20	อิทธิพลของเวลาการชะละลายต่อความสามารถในการชะละลายนิกเกิลที่ อุณหภูมิต่าง ๆ.....	44
2.21	อิทธิพลของอุณหภูมิต่อเปอร์เซ็นต์การชะละลายของนิกเกิล.....	45
2.22	อิทธิพลเวลาต่อความสามารถในการชะละลายโลหะต่าง ๆ เมื่อชะละลายด้วย อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวต่างกัน.....	46
2.23	อิทธิพลของอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวต่อความสามารถในการชะละลาย นิกเกิล.....	46
2.24	ประสิทธิภาพการกู้คืนนิกเกิลและประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าของกระบวนการ อิเล็กโตรวินนิงของสารละลายนิกเกิลที่เวลาต่างกัน.....	47
3.1	น้ำยาชุบเคลือบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้า.....	55
3.2	แผ่นแอโนดและแคโทด.....	55
3.3	โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide).....	56
3.4	กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid).....	56
3.5	เครื่องชั่งน้ำหนักทศนิยม 4 ตำแหน่ง.....	57
3.6	เตาอบไล่ความชื้น.....	57

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.7 เครื่องกวานสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็ก.....	58
3.8 แหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง.....	58
3.9 โวลต์มิเตอร์.....	59
3.10 แคลมป์มิเตอร์.....	59
3.11 ชุดกรองสารละลาย.....	60
3.12 เครื่องวัดความเป็นกรด-ด่าง.....	61
3.13 ชุดอุปกรณ์เครื่องแก้ว.....	61
3.14 ชุดอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์.....	62
3.15 X-ray Fluorescence Spectroscopy.....	63
3.16 X-Ray Diffractometer (XRD).....	63
3.17 Scanning Electron Microscope (SEM).....	64
3.18 Inductively Couple Plasma-Optical Emission Spectroscopy.....	65
3.19 Atomic Absorption Spectrophotometer.....	65
3.20 แผนภาพขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	66
3.21 อุปกรณ์และเครื่องมือในขั้นตอนการตกตะกอนนิกเกิลจากน้ำยาชุบนิกเกิล แบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพ.....	67
3.22 ตะกอนนิกเกิลไฮดรอกไซด์.....	67
3.23 ขั้นตอนการชะละลายที่อัตราส่วน 100:1 g/L ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เวลา 60 นาที.....	69
3.24 ขั้นตอนการชะละลายที่ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2 M ปริมาตร 50 มิลลิลิตร เวลา 60 นาที.....	69
3.25 ขั้นตอนการชะละลายที่ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2 M และอัตราส่วน 100:1 g/L ปริมาตร 250 มิลลิลิตร.....	69
3.26 ลักษณะการจัดเซลล์อิเล็กทรอนิกส์วินนิ่ง.....	71
3.27 การปรับค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย.....	71
3.28 การจัดเซลล์ระหว่างขั้วอิเล็กโทรดกับสารละลายของเซลล์อิเล็กทรอนิกส์วินนิ่ง.....	71
4.1 ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตะกอนนิกเกิลไฮดรอกไซด์.....	74

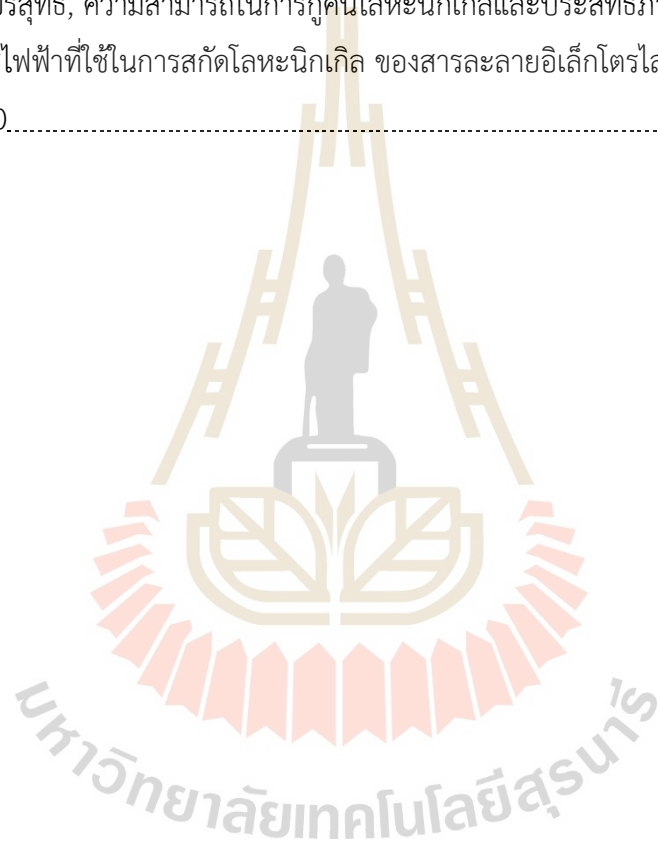
## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
4.2	อิทธิพลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกต่อความสามารถในการชะละลาย นิกเกิล (สภาวะการทดลอง : อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 กรัมต่อลิตร เวลา 60 นาที).....	76
4.3	อิทธิพลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกต่อปริมาณของธาตุมลทินในสาร ละลาย (สภาวะการทดลอง : อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 กรัมต่อลิตร เวลา 60 นาที).....	76
4.4	อิทธิพลของอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวต่อความสามารถในการ ชะละลายนิกเกิล (สภาวะการทดลอง : ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 2.0 M เวลา 60 นาที).....	78
4.5	อิทธิพลของอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวต่อปริมาณของธาตุมลทินใน สารละลาย (สภาวะการทดลอง : ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 2.0 M, เวลา 60 นาที).....	78
4.6	อิทธิพลของเวลาการชะละลายต่อความสามารถในการชะละลายตะกอน นิกเกิล (สภาวะการทดลอง : ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 2.0 M, อัตราส่วนของของแข็งต่อ ของเหลว 100 กรัมต่อลิตร).....	80
4.7	อิทธิพลของเวลาการชะละลายต่อ ปริมาณของธาตุมลทินในสารละลาย (สภาวะการทดลอง : ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 2.0 M, อัตราส่วนของ ของแข็งต่อ ของเหลว 100 กรัมต่อลิตร).....	81
4.8	ลักษณะโลหะแคโทดที่เกิดจากสภาวะการทดลองซึ่งสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ถูกปรับให้มีค่า pH 2.0 และ pH 5.0 และค่าความต่างศักย์ของเซลล์เคมี ไฟฟ้า 3.3 3.5 และ 3.7 V.....	83
4.9	ภาพถ่ายลักษณะพื้นผิวโลหะแคโทดด้วย SEM ที่เกิดจากสภาวะการทดลอง ซึ่งสารละลายอิเล็กโทรไลต์ถูกปรับให้มีค่า pH 2.0 และ pH 5.0 ที่ค่าความ ต่างศักย์ของเซลล์เคมีไฟฟ้า 3.3, 3.5 และ 3.7 V.....	84



## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.10 ความบริสุทธิ์, ความสามารถในการกู้คืนโลหะนิกเกิลและประสิทธิภาพของ กระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการสกัดโลหะนิกเกิล ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ค่า pH 2.0.....	88
4.11 ความบริสุทธิ์, ความสามารถในการกู้คืนโลหะนิกเกิลและประสิทธิภาพของ กระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการสกัดโลหะนิกเกิล ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ค่า pH 5.0.....	88



## คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

$a$	=	พื้นที่หน้าตัด
$A_s$	=	พื้นที่ผิวรวมที่แคโทด (ตารางเซนติเมตร)
$A_w$	=	น้ำหนักอะตอม
$E^0_{\text{cell}}$	=	ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้
$F$	=	ค่าคงที่ของฟาราเดย์ มีค่าเท่ากับ 96,485 คูลอมบ์ หรือ $6.022 \times 10^{23}$ อิเล็กตรอน
$I$	=	กระแสไฟฟ้า
$n$	=	จำนวนโมลของอิเล็กตรอน
$Q$	=	ปริมาณไฟฟ้า
$r$	=	ความต้านทานต่อหนึ่งลูกบาศก์ของอิเล็กโทรไลต์
$R$	=	ความต้านทานสารละลาย
$s$	=	พื้นที่หน้าตัด
$t$	=	เวลา
$W$	=	มวลที่ได้จริง (กรัม)
$W_{\text{th}}$	=	มวลตามทฤษฎี (กรัม)
$z$	=	จำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเท
$\epsilon$	=	ประสิทธิภาพการใช้กระแสไฟฟ้า
$\rho$	=	ความต้านทานของสารละลาย (Specific Resistivity)
$\lambda_e$	=	ค่าคงที่ไฟฟ้าเคมี (Electrochemical Constant)

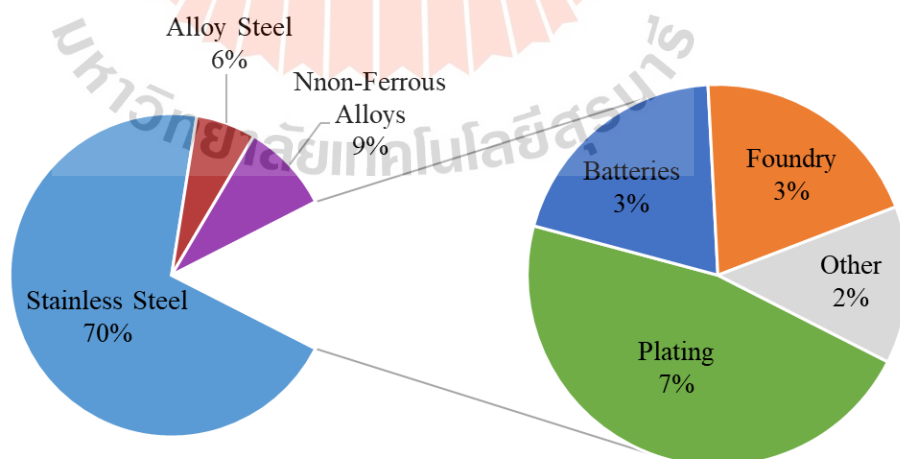
# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

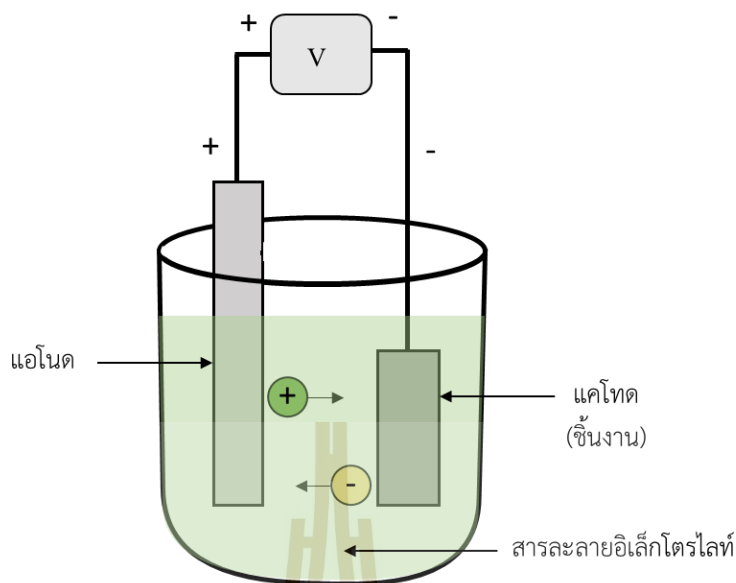
นิกเกิลได้ถูกนำมาใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลายตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบันในรูปของผลิตภัณฑ์มากกว่า 300,000 ชนิด ซึ่งในปัจจุบันได้ใช้นิกเกิลในอุตสาหกรรมต่าง ๆ เช่น อุตสาหกรรมการทหาร การขนส่ง การบิน และ อวกาศ ทางทะเล และงานสถาปัตยกรรม เป็นต้น จากข้อมูลของสัดส่วนการใช้ประโยชน์จากนิกเกิลดังแสดงในรูปที่ 1.1 (Nickel Institute, 2016) พบว่าโดยส่วนใหญ่ นิกเกิลได้ถูกใช้ในการผลิตสแตนเลส รองลงมาคือใช้ในอุตสาหกรรมชุบเคลือบผิวโลหะ และจากผลวิเคราะห์ความต้องการใช้โลหะนิกเกิลของธนาคารโลกพบว่าในปี 2050 การใช้โลหะนิกเกิลทั่วโลกจะเพิ่มขึ้นเกือบ 500 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเทียบกับปี 2018 (Verisk Maplecroft, 2018)

การชุบเคลือบผิวของโลหะมีจุดประสงค์เพื่อปรับปรุงสมบัติทางกลและทางกายภาพของพื้นผิวโลหะให้ดีขึ้น เช่น เพิ่มความทนทานต่อการกัดกร่อน เพิ่มสมบัติด้านการนำไฟฟ้า รวมถึงยืดอายุการใช้งานของผลิตภัณฑ์ เป็นต้น สำหรับการชุบเคลือบผิวโลหะหรือวัสดุด้วยนิกเกิลนั้น โดยทั่วไปมีจุดประสงค์เพื่อเพิ่มความแข็งแรงของพื้นผิว เพิ่มความเงางามของพื้นผิวหรือความเป็นประกายสวยงาม และความสามารถในการป้องกันการกัดกร่อนและความต้านทานการสึกหรอ



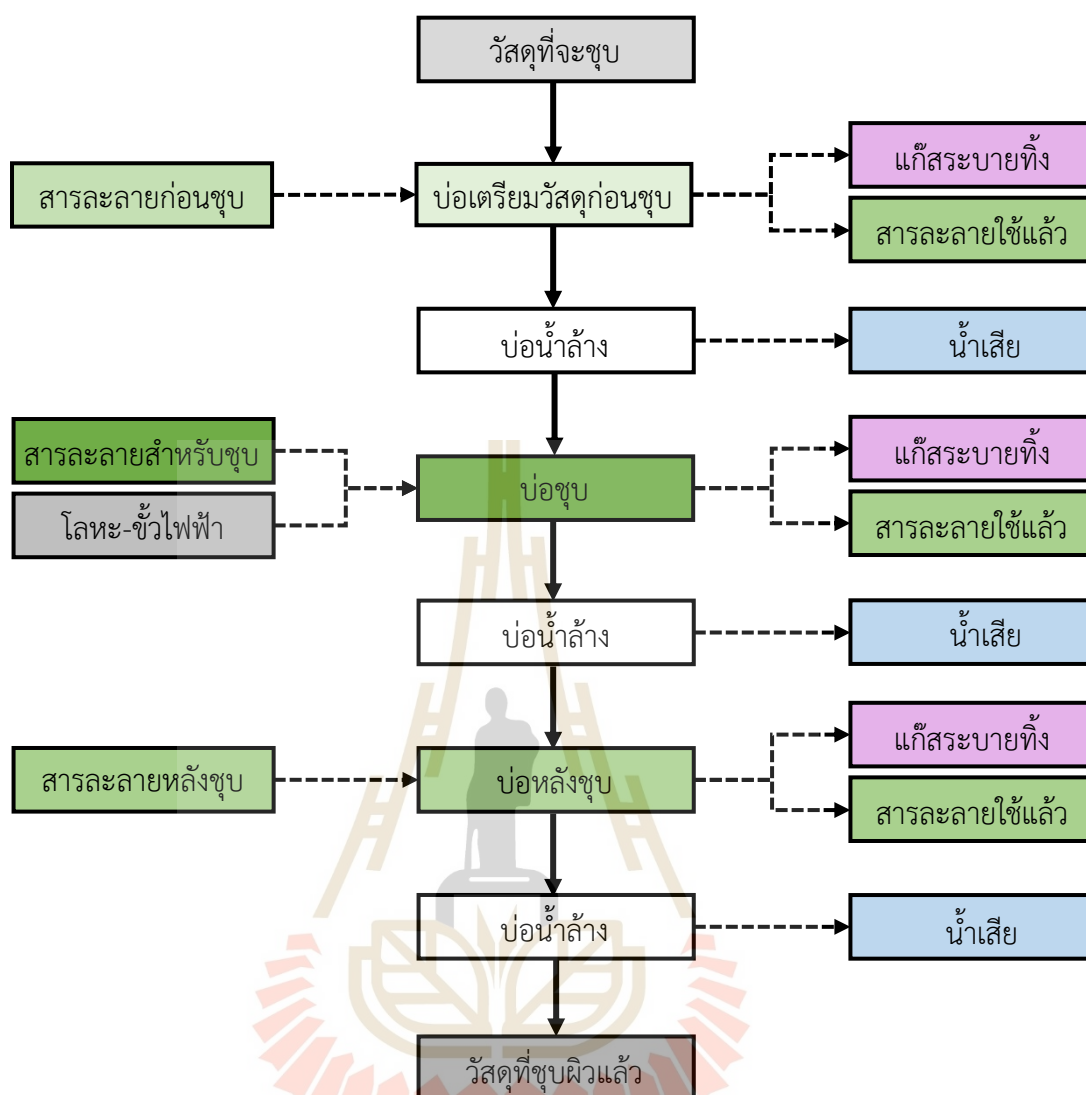
รูปที่ 1.1 สัดส่วนของการใช้ประโยชน์จากนิกเกิล (International Nickel Study Group, 2016)

อุตสาหกรรมชุบเคลือบผิวโลหะสามารถแบ่งได้เป็น 4 กลุ่ม ได้แก่ (1) การชุบโลหะแบบใช้ไฟฟ้า (Electroplating) (2) การชุบโลหะแบบไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless Plating หรือ Autocatalytic Plating) (3) การชุบโลหะแบบจุ่ม (Immersion Plating) (4) การชุบโลหะแบบอื่น ๆ เช่น Surface hardening, Physical Vapor Deposition (PVD), Plasma Spray Coating เป็นต้น (Wisconsin Metal Tech, 2018) สำหรับการชุบเคลือบผิวแบบใช้ไฟฟ้านั้นเป็นวิธีที่อาศัยหลักการของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของเซลล์อิเล็กโทรไลติก (Electrolytic cell) โดยให้ไฟฟ้ากระแสตรง (DC) กับระบบของเซลล์เพื่อเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าในระบบของเซลล์เคมีไฟฟ้า เซลล์อิเล็กโทรไลติกประกอบด้วย (1) ขั้วบวกหรือแอโนด (Anode) เป็นขั้วที่จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าที่ให้อิเล็กตรอน (2) ขั้วลบหรือแคโทด (Cathode) เป็นขั้วที่จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าที่รับอิเล็กตรอน (3) อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) เป็นของเหลวที่มีสมบัตินำไฟฟ้าได้ดี และ (4) แหล่งจ่ายแรงดันไฟฟ้ากระแสตรง (Direct Current Power Supply) เป็นอุปกรณ์สำหรับแปลงไฟฟ้ากระแสสลับเป็นไฟฟ้ากระแสตรง แบบจำลองของเซลล์อิเล็กโทรไลติกแสดงดังรูปที่ 1.2 (Siam Photon, 2020) สำหรับกระบวนการชุบเคลือบผิวแบบใช้ไฟฟ้านั้นขั้วไฟฟ้าทั้งสองจุ่มในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยที่ขั้วลบจะเป็นวัสดุที่ต้องการชุบเคลือบผิว และสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะประกอบไปด้วยไอออนของโลหะที่ต้องการให้ชุบเคลือบผิวละลายอยู่ เช่น หากต้องการชุบเคลือบด้วยนิกเกิล สารละลายอิเล็กโทรไลต์ก็ต้องประกอบด้วยไอออนของนิกเกิลเป็นหลัก เป็นต้น หลักการทำงานของ การชุบเคลือบด้วยนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้า คือ นำขั้วไฟฟ้าทั้งสองชนิด จุ่มลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และให้กระแสไฟฟ้ากับเซลล์เคมีไฟฟ้าผ่านขั้วบวกและขั้วลบ เมื่อมีความต่างศักย์ไฟฟ้าเกิดขึ้น ขั้วบวกหรือแอโนดจะเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของน้ำให้แก๊สออกซิเจนและอิเล็กตรอน และขั้วลบหรือแคโทดจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันรับอิเล็กตรอนจากขั้วบวก ส่งผลให้อิเล็กตรอนไหลเวียนจากขั้วบวกไปยังขั้วลบ และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของการชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าโดยทั่วไปเป็นนิกเกิลซัลเฟต ( $\text{NiSO}_4$ ) ซึ่งเมื่อให้กระแสไฟฟ้าจะเกิดการแตกตัวของไอออนนิกเกิลที่มีประจุบวกและเคลื่อนที่ไปยังขั้วลบเพื่อจับตัวกับอิเล็กตรอน ขั้วบวกจะเกิดการสึกกร่อน และขั้วลบจะมีโลหะสะสมตัวกันเพิ่มมากขึ้น



รูปที่ 1.2 เซลล์เคมีไฟฟ้าชนิดเซลล์อิเล็กโทรไลติก (Electrolytic cell) (Siam Photon, 2020)

สำหรับการชุบเคลือบผิวด้วยนิกเกิลนั้น สารละลายอิเล็กโทรไลต์จะมีอายุการใช้งานสั้นสุดลงเมื่อมีการปนเปื้อนของสารมลทินเกินค่ามาตรฐาน โดยจะส่งผลทำให้ประสิทธิภาพการชุบนิกเกิลลดต่ำลง ทั้งนี้ สารมลทินเหล่านั้นมีแหล่งที่มาจากชิ้นงานที่นำมาทำการชุบ โดยองค์ประกอบทางเคมีของชิ้นงานที่นำมาชุบจะละลายลงไปปะปนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์และเกิดการสะสมจนเกินค่ามาตรฐานของน้ำยาชุบ เมื่อน้ำยาชุบมีค่าไม่เป็นไปตามมาตรฐานก็จะถูกถ่ายออกจากบ่อชุบและจะจำแนกเป็นของเสียอันตราย (Industry Media, 2017, Green drive, 2020) ของเสียที่เกิดขึ้นดังกล่าวจะถูกนำไปบำบัดโดยการกำจัดองค์ประกอบที่เป็นโลหะหนักออกไป สุดท้ายจะได้น้ำซึ่งมีสมบัติที่ไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม ส่วนองค์ประกอบที่มีโลหะจะถูกเปลี่ยนสภาพให้เป็นตะกอนที่สามารถนำไปฝังกลบได้อย่างปลอดภัยหรืออาจนำไปเข้าสู่กระบวนการรีไซเคิลเพื่อนำโลหะมีค่ากลับมาใช้ประโยชน์ใหม่ ชนิดของเสียที่อาจเกิดจากขั้นตอนต่าง ๆ ในกระบวนการชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้าแสดงดังรูปที่ 1.3 (Chemtrack, 2007) โดยจะเห็นได้ว่ามีของเสียเกิดขึ้นในหลายขั้นตอน ตั้งแต่การเตรียมวัสดุที่จะชุบตลอดจนการล้างชิ้นงานที่ชุบเสร็จเรียบร้อยแล้ว โดยทั่วไปน้ำยาชุบนิกเกิลเสื่อมสภาพมีนิกเกิลเป็นองค์ประกอบประมาณ 0.6-1% โดยน้ำปริมาตร (กรมโรงงานอุตสาหกรรม, 2548) ด้วยการที่สารละลายของเสียที่เกิดจากกระบวนการชุบนิกเกิลดังกล่าวมีปริมาณสูง ดังนั้น การกู้คืนนิกเกิลจากสารละลายเพื่อนำนิกเกิลกลับมาใช้ประโยชน์ใหม่จึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจ ทั้งนี้ จะเห็นได้ว่าของเสียดังกล่าวมีความเข้มข้นของนิกเกิลที่ใกล้เคียงกับที่มีในแร่ลาเทอไรต์ (Laterite) ในธรรมชาติ ซึ่งแร่นิกเกิลดังกล่าวมีนิกเกิลเป็นองค์ประกอบ 0.3-3.0% โดยน้ำหนัก



รูปที่ 1.3 ภาพรวมของกระบวนการชุบเคลือบผิวแบบใช้ไฟฟ้า (Chemtrack.org, 2007)

การรีไซเคิลโลหะ निकเกิดจากน้ำยาชุบแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพมีจุดประสงค์เพื่อสกัดเอาโลหะ निकเกิดกลับมาใช้ประโยชน์ การทดลองเริ่มจากการตกตะกอนเพื่อแยกโลหะ निकเกิดในสารละลายและเพื่อแยกออกจากโลหะอื่นหรือสารมลทิน จากนั้นนำตะกอนซึ่งประกอบด้วย निकเกิดที่มีความเข้มข้นสูงไปชะละลายเพื่อเปลี่ยนสภาพให้อยู่ในรูปของสารละลาย และสกัดให้ได้โลหะ निकเกิดที่มีความบริสุทธิ์สูงด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิง สารเคมี วัสดุอุปกรณ์และเครื่องมือหลักที่ใช้ในการทดลอง ได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) กรดซัลฟิวริก ( $H_2SO_4$ ) และเซลล์เคมีไฟฟ้า เป็นต้น ตัวแปรของการชะละลายและกระบวนการอิเล็กโทรวินนิง ได้แก่ (1) ความเข้มข้นของสารชะละลาย (Leaching reagent) (2) อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว หรือ S/L ratio (3) ระยะเวลาในการชะละลาย

(4) ค่าความเป็นกรด-ด่างเริ่มต้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และ (5) แรงดันไฟฟ้า หรือค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เคมีไฟฟ้า

จากการศึกษาของ Hwa, Y.L. (2013) พบว่าการตกตะกอนของนิเกิลจากสารละลายที่มีนิเกิลเป็นองค์ประกอบด้วยสารละลายไฮดรอกไซด์มีประสิทธิภาพสูงกว่าการตกตะกอนด้วยแคลเซียมไฮดรอกไซด์ โดยจะต้องมีการควบคุมค่า pH ของสารละลายที่เหมาะสม สำหรับในขั้นตอนของการชะละลายนั้นมีตัวแปรที่สำคัญที่จะส่งผลกระทบต่อความสามารถในการชะละลายของนิเกิล เช่น ชนิดของสารชะละลาย ความเข้มข้นของสารชะละลาย และระยะเวลาในการชะละลาย เป็นต้น Ramiro E. G. et al, (2017) ได้ศึกษาพฤติกรรมของการตกตะกอนของนิเกิลจากสารละลายนิเกิลซัลเฟตเฮกซะไฮเดรต ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ที่ค่า pH 3-13 เวลา 24 ชั่วโมง พบว่าการตกตะกอนเริ่มเกิดขึ้นที่ค่า pH 3 และการตกตะกอนเกิดมากขึ้นที่ค่า pH 9 และเกิดการตกตะกอนอย่างสมบูรณ์ที่ค่า pH 11 เมื่อนำตะกอนมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าตะกอนที่ได้มีลักษณะเป็นผลึกของสารประกอบนิเกิลไฮดรอกไซด์ ( $\text{Ni(OH)}_2$ ) โดยตะกอนนี้จะถูกนำไปชะละลายในขั้นตอนต่อไป ทั้งนี้ ได้มีผู้ทำการศึกษาวิจัยถึงตัวแปรต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อการชะละลายของตะกอนนิเกิลไฮดรอกไซด์ เช่น Hwa, Y.L. (2013) ได้ศึกษาประสิทธิภาพของการชะละลายนิเกิลด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ พบว่าการชะละลายด้วยกรดที่มีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นส่งผลให้ความสามารถในการละลายนิเกิลเพิ่มสูงขึ้น และปริมาณของสารมลทินในสารละลายลดน้อยลง Mulak, W. et al. (2005) ได้ศึกษาจลนพลศาสตร์การชะละลายของสารเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วที่มีนิเกิลเป็นองค์ประกอบหลัก โดยศึกษาระยะเวลาในการชะละลายและความเร็วในการกวนต่ออัตราการชะละลายของนิเกิล ด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2 M ภายใต้สภาวะการทดลองความเร็วรอบของการกวนต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 30-70°C เป็นเวลา 60 นาที พบว่าอัตราการชะละลายของนิเกิลไม่ขึ้นกับความเร็วยกเว้นในการกวนสารละลาย และที่อุณหภูมิของการชะละลายเพิ่มขึ้นทำให้อัตราการชะละลายนิเกิลสูงขึ้นด้วย เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงจะให้พลังงานในการกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยาการชะละลายของนิเกิลที่เพิ่มขึ้น Silva, J. E. et al. (2005) ได้ศึกษาเปรียบเทียบพฤติกรรมของการชะละลายของโลหะต่าง ๆ เช่น นิเกิล ทองแดง อะลูมิเนียม เป็นต้น ด้วยชนิดของสารละลายกรดที่ต่างกัน พบว่าประสิทธิภาพการชะละลายของนิเกิลด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกให้ประสิทธิภาพของการชะละลายนิเกิลได้ดีกว่าสารละลายแอมโมเนีย

ในขั้นตอนอิเล็กโทรวินนิงนั้นมีตัวแปรสำคัญที่ส่งผลต่อการเกาะตัวของนิเกิลที่ขั้วแคโทด ได้แก่ (1) ค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (2) ค่าแรงดันไฟฟ้าหรือค่าศักย์ไฟฟ้า (3) ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (4) อุณหภูมิ (5) ระยะเวลา และ (6) ชนิดของขั้วอิเล็กโทรด ทั้งนี้ ได้มีผู้ทำการศึกษาวิจัยถึงอิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อความสามารถในการกู้คืนโลหะนิเกิล หรือความบริสุทธิ์ของโลหะนิเกิลที่ได้ เช่น Hwa, Y.L. (2013) ได้ศึกษาการแยกสกัดสารละลายนิเกิล

โดยควบคุมค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าต่อระยะเวลาในการสกัดโลหะ निकเกิล พบว่าระยะเวลาที่ใช้ในการสกัดโลหะ निकเกิลที่เพิ่มขึ้นส่งผลทำให้การกู้คืนโลหะ निकเกิลเพิ่มขึ้น Idhayachader, R. et al. (2010) ได้ศึกษาอิทธิพลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ที่ส่งผลต่อการกู้คืน निकเกิลในกระบวนการอิเล็กโทรไลซิส พบว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นถึงจุดสมดุลของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าส่งผลให้ประสิทธิภาพการกู้คืน निकเกิลสูง สำหรับค่า pH ที่เพิ่มขึ้นทำให้การกู้คืนของ निकเกิลลดลง Brown, H. T. et al. (1997) ได้ศึกษาการสกัดโลหะ निकเกิลจากสารละลายเพื่อคำนวณหาค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าของเซลล์อิเล็กโทรวินนิ่งที่เหมาะสม พบว่าค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมสำหรับอิเล็กโทรวินนิ่งของ निकเกิลมีค่าเท่ากับ 3.6 V เป็นต้น

ผู้วิจัยได้เล็งเห็นความสำคัญของการรีไซเคิลน้ำยาชุบ निकเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพเพื่อการกู้คืน निकเกิลโดยการผลิตเป็น निकเกิลบริสุทธิ์เพื่อที่จะได้นำโลหะ निकเกิลกลับมาใช้ประโยชน์ ในการศึกษาได้ใช้กรรมวิธีการตกตะกอน निकเกิลจากสารละลายของเสียด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ จากนั้นศึกษาการชะละลายตะกอนด้วยกรดซัลฟิวริก และศึกษาการสกัด निकเกิลบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง





## 1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย

การวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาตัวแปรต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อการกู้คืนนิกเกิลบริสุทธิ์จากน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพ ด้วยกระบวนการทางโลหวิทยาสารละลายและโลหวิทยาเคมีไฟฟ้า

## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ขอบเขตของการศึกษาวิจัยซึ่งเรียงตามลำดับขั้นตอนการทดลองมีดังนี้

1.3.1 ขั้นตอนการตกตะกอนสารประกอบนิกเกิลจากน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพ เพื่อแยกนิกเกิลจากสารมลทินที่มีอยู่ในสารละลาย โดยการตกตะกอนด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 2.0 M และปรับค่า pH ของสารละลายให้มีค่า 13

1.3.2 ขั้นตอนการชะละลาย โดยศึกษาตัวแปรที่ส่งผลต่อการชะละลายตะกอนนิกเกิลที่ได้จากข้อ 1.3.1 ได้แก่ (1) ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกซึ่งใช้เป็นสารชะละลายที่ค่า 1, 2 และ 3 M (2) อัตราส่วนของของแข็ง (น้ำหนักของตะกอนมีหน่วยเป็นกรัม : S) ต่อของเหลว (ปริมาตรของสารละลายมีหน่วยเป็นลิตร : L) หรือ S/L ratio ที่ 100, 200 และ 300 กรัมต่อลิตร และ (3) ระยะเวลาที่ใช้ในการชะละลาย 0-3 ชั่วโมง (30, 60, 90, 120, 150 และ 180 นาที) เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมของการชะละลาย

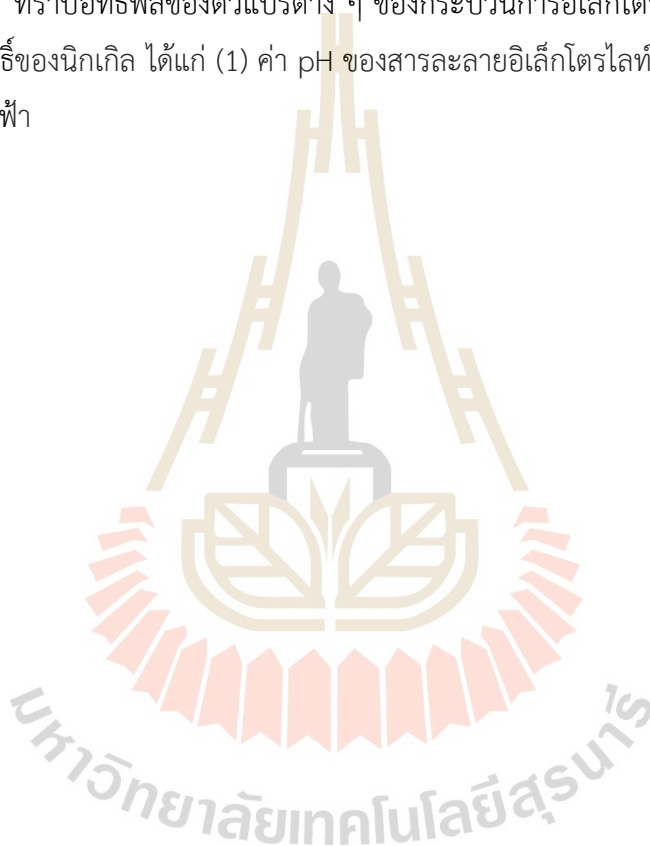
1.3.3 ขั้นตอนอิเล็กทรอนิกส์ โดยศึกษาหาสภาวะที่ส่งผลต่อการเกาะของนิกเกิลที่ขั้วแคโทด ตัวแปรที่ศึกษา ได้แก่ (1) ค่า pH ของสารละลายนิกเกิล และ (2) แรงดันไฟฟ้าหรือค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เคมีไฟฟ้าที่ 3.3, 3.5 และ 3.7 V ซึ่งใช้แผ่นสแตนเลสเป็นขั้วแคโทด และแผ่นตาข่ายแพลททินัม (Pt/Ti) เป็นขั้วแอโนดขนาด 5X5 เซนติเมตร สภาวะอุณหภูมิห้อง ระยะเวลา 24 ชั่วโมง

## 1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ

ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัยนี้ คือ ทราบถึงปัจจัยต่าง ๆ ที่มีอิทธิต่อความสามารถการกักคั้น นิกเกิลบริสุทธิ์จากน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพ ด้วยกระบวนการทางโลหวิทยาสารละลาย และโลหวิทยาเคมีไฟฟ้า มีดังนี้

1.4.1 ทราบอิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ ในการชะละลายตะกอนนิกเกิลที่ส่งผลต่อความสามารถในการชะละลายนิกเกิลสูงและปริมาณสารมลทินต่ำ ได้แก่ (1) ความเข้มข้นของสารชะละลาย (2) อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว และ (3) ระยะเวลาการชะละลาย

1.4.2 ทราบอิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ ของกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งที่ส่งผลต่อปริมาณและความบริสุทธิ์ของนิกเกิล ได้แก่ (1) ค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และ (2) ค่าแรงดันไฟฟ้าของเซลล์เคมีไฟฟ้า



## บทที่ 2

### ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทนี้ประกอบด้วยหัวข้อต่าง ๆ ดังนี้ 2.1 โลหะนิกเกิลและแร่โลหะนิกเกิล 2.2 กระบวนการสกัดโลหะนิกเกิลจากหัวแร่ นิกเกิล 2.3 การใช้ประโยชน์โลหะนิกเกิลและกระบวนการชุบเคลือบผิวด้วยนิกเกิล 2.4 แหล่งของโลหะนิกเกิลจากของอุตสาหกรรมการชุบเคลือบผิวโลหะ 2.5 การรีไซเคิลนิกเกิลน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพ และ 2.6 ศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการกู้คืนนิกเกิลจากสารละลายของเสียที่มีนิกเกิลเป็นองค์ประกอบ

#### 2.1 โลหะนิกเกิลและแร่โลหะนิกเกิล

##### 2.1.1 โลหะนิกเกิล

นิกเกิลเป็นโลหะสีขาวยเงิน มีความเหนียวและแข็งคล้ายกับเหล็ก สามารถเกิดสารประกอบออกไซด์ที่อุณหภูมิสูง 700-800°C คล้ายกับทองแดง (Farhi H. (Ed), 1997) สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางกลของนิกเกิลอื่น ๆ แสดงดังตารางที่ 2.1

นิกเกิล (Nikel หรือ Kupfer Nickel) เป็นคำที่มาจากนักขุดเหมืองในยุคกลางที่รัฐแซกโซนีประเทศเยอรมนี โดยนิกเกิลได้ถูกค้นพบโดยบังเอิญและเข้าใจผิดว่าเป็นแร่ทองแดงแต่ไม่สามารถสกัดเอาทองแดงออกมาได้ ซึ่งที่จริงแล้วแร่ชนิดนี้เป็นแร่นิโคไลต์ (NiAs) ที่มีนิกเกิลเป็นองค์ประกอบหลัก ในปี 1751 นักวิทยาศาสตร์ชาวสวีเดนชื่อ Baron Alex Fredrik Cronstedt เป็นผู้ค้นพบธาตุนิกเกิลที่ปรากฏในลักษณะสินแร่ โดยรวมตัวอยู่กับธาตุอื่น เช่น สารหนู กำมะถัน ฟลูออโรโบบอลต์ เหล็ก แมกนีเซียม เป็นต้น และได้ถูกนำไปใช้เป็นโลหะผสมในหลากหลายรูปแบบ

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของนิกเกิล (Nickel Institute, 2018)

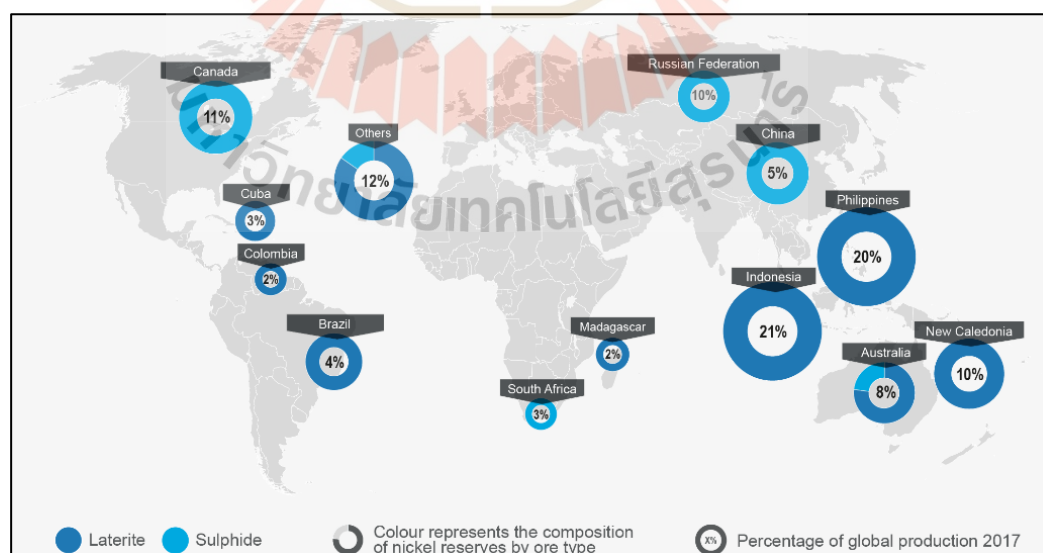
สมบัติทางกายภาพ	
น้ำหนักอะตอม	58.69
โครงสร้างระบบผลึก	FCC
ความหนาแน่น (ที่ 20°C)	8.91 g.cm <sup>-3</sup>
จุดหลอมเหลว	1,455°C
จุดเดือด	2,913°C
ความต้านทานไฟฟ้า (ที่ 20°C)	69.3 nΩ.m
สัมประสิทธิ์การขยายตัว (ที่ 20°C)	13.4 μm.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
สมบัติเชิงกล	
Youngs modulus	200 GPa
Shear modulus	76 GPa
Brinell hardness	700 MPa

### 2.1.2 แร่โลหะนิกเกิล

แร่โลหะนิกเกิลมักจะอยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ ซัลไฟด์ และอื่น ๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.2 นิกเกิลส่วนใหญ่จะถูกสกัดจากสารประกอบซัลไฟด์เนื่องจากกระบวนการสกัดนิกเกิลจากสารประกอบออกไซด์หรือซิลิคาแลงใช้พลังงานมาก และสร้างมลพิษกับระบบนิเวศทางน้ำ ซึ่งแหล่งแร่โลหะนิกเกิลที่สำคัญของโลกอยู่ใน แคนาดา สหรัฐอเมริกา บราซิล รัสเซีย จีน อินโดนีเซีย ฟิลิปปินส์ และออสเตรเลีย ซึ่งคิดเป็นร้อยละ 50 ของปริมาณแร่นิกเกิลที่มีอยู่ทั่วโลก รายละเอียดการกระจายตัวของแหล่งแร่นิกเกิลแสดงดังในรูปที่ 2.1 ด้วยความต้องการโลหะนิกเกิลที่เพิ่มขึ้นทำให้การสกัดนิกเกิลจากแร่และการนำกลับมาใช้ใหม่เพิ่มขึ้นกว่า 2 ล้านตันต่อปี (Verisk Maplecroft, 2018)

ตารางที่ 2.2 ชนิดของแร่โลหะนิกเกิลที่พบในธรรมชาติ (Meshram, P. et al. 2018)

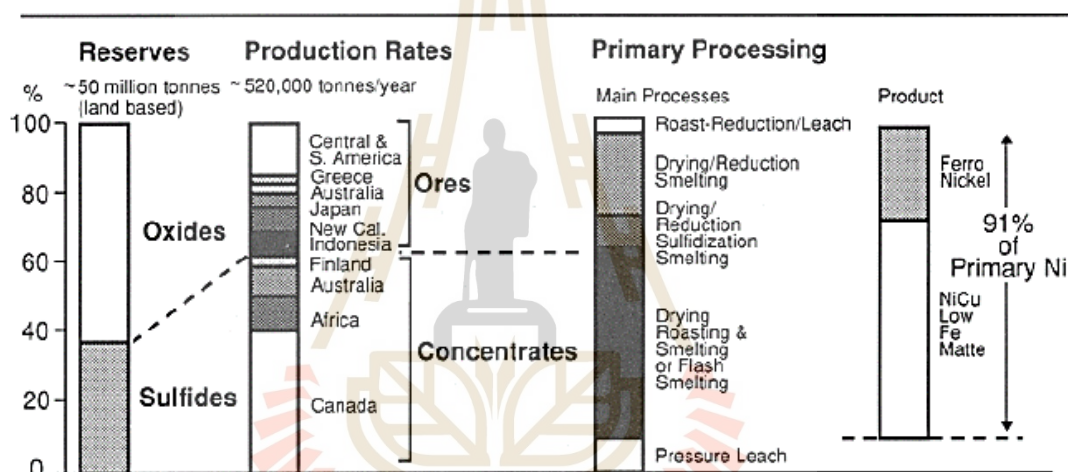
Types of minerals	Mineral	Chemical Formula	% Ni
Sulfides	Pentlandite	$(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$	~ 34.0
	Millerite	$\text{NiS}$	64–65.0
	Heazlewoodite	$\text{Ni}_3\text{S}_2$	~ 73.0
	Polydymite	$\text{Ni}_3\text{S}_4$	58.0
	Siegenite	$(\text{Co,Ni})_3\text{S}_4$	28–29.0
Arsenides	Violarite	$\text{Ni}_2\text{FeS}_4$	39.0
	Niccolite/Nickeline	$\text{NiAs}$	44.0
	Rammelsbergite	$\text{NiAs}_2$	~ 28.0
	Gersdorffite	$\text{NiAsS}$	~ 35.0
Antimonides	Breithauptite	$\text{NiSb}$	32–33.0
Silicates & Oxides	Garnierite/Falcondodite	$(\text{Ni,Mg})_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	≤ 24
	Nickeliferous/Limonite	$(\text{Fe,Ni})\text{O}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0.32–1.17 (NiO)



รูปที่ 2.1 แหล่งแร่เหล็กในภูมิภาคต่าง ๆ ของโลก (Verisk Maplecroft, 2018)

### 2.1.3 การผลิตโลหะนิกเกิลจากแร่นิกเกิล

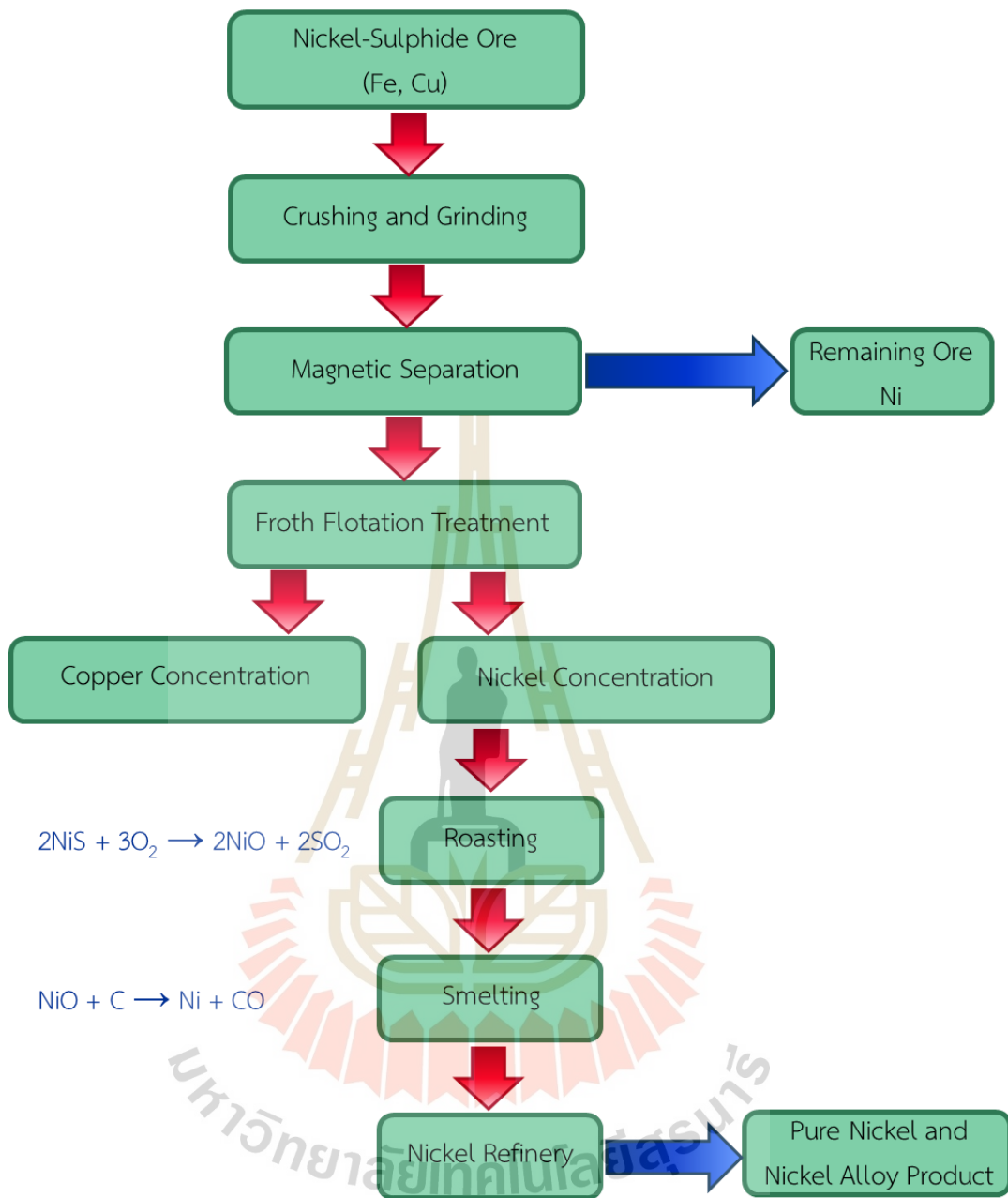
โดยทั่วไปในการผลิตโลหะนิกเกิลจากแร่มักจะใช้กรรมวิธีโลหวิทยาความร้อนเพื่อให้ได้โลหะนิกเกิลบริสุทธิ์หรือผลิตเป็นเฟอร์โรนิกเกิล (Ferronickel) ในสัดส่วน 98 เปอร์เซ็นต์หรือคิดเป็น 520,000 ตันต่อปี (Meshram, P. et al. 2018) ผู้ผลิตรายใหญ่ในโลก ได้แก่ BHP Billiton ประเทศออสเตรเลีย และ ERAMET ประเทศฝรั่งเศส แร่โลหะนิกเกิลมักจะมีเหล็กและทองแดงเป็นองค์ประกอบ ในกรณีที่มีเหล็กเป็นองค์ประกอบนั้นแร่โลหะนิกเกิลมักอยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ ส่วนกรณีที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบแร่โลหะนิกเกิลมักอยู่ในรูปของซัลไฟด์ (Diaz, C. et al. 1988) ซึ่งแร่นิกเกิลที่อยู่ในรูปซัลไฟด์มีสัดส่วนประมาณ 36 เปอร์เซ็นต์ และในรูปของออกไซด์ประมาณ 74 เปอร์เซ็นต์ รายละเอียดแสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 สัดส่วนการผลิตโลหะนิกเกิลจากแร่ชนิดออกไซด์และซัลไฟด์ (Diaz, C. et al. 1988)

## 2.2 กระบวนการสกัดโลหะนิกเกิลจากหัวแร่นิกเกิล

การผลิตโลหะนิกเกิลจากแร่ออกไซด์และแร่ซัลไฟด์มีกระบวนการที่แตกต่างกัน (Diaz, C. et al. 1988) ตัวอย่างการผลิตโลหะนิกเกิลจากแร่ชนิดซัลไฟด์มีขั้นตอนแสดงดังรูปที่ 2.3 โดยหัวแร่จะถูกนำมบดและลดขนาด จากนั้นจะถูกนำมาแยกส่วนปลอมปนออกด้วยวิธีการแยกแร่ด้วยแม่เหล็ก (Magnetic Separation) ซึ่งจะสามารถแยกโลหะที่มีความเป็นแม่เหล็กออกมาได้ เช่น นิกเกิล เหล็ก เป็นต้น แร่ที่ผ่านการคัดแยกด้วยแม่เหล็กแล้วจะถูกนำไปผลิตเป็นหัวแร่ด้วยวิธีการลอยแร่ (Froth Flotation Treatment) และเมื่อนำสินแร่ไปเข้าสู่กระบวนการลอยแร่ซึ่งจะทำให้ทองแดงแยกออกจากหัวแร่นิกเกิลโดยอาศัยความถ่วงจำเพาะที่แตกต่างกัน ส่วนที่ลอยออกจากกระบวนการลอยแร่



รูปที่ 2.3 ขั้นตอนการถลุงแร่ निकเกิลซัลไฟด์

ซึ่งเป็นสารประกอบในรูปของซัลไฟด์ (NiS) จะถูกนำไปทำการย่างแร่ (Roasting) โดยใช้ออกซิเจนเป็นตัวลดซัลเฟอร์ ซึ่งซัลเฟอร์จะจับตัวกับออกซิเจนและกลายเป็นแก๊สตามปฏิกิริยาเคมีที่แสดงดังสมการที่ (2.1) หัวย่างที่ผ่านการย่างแล้วจะนำไปหลอมถลุง (Smelting) ที่อุณหภูมิสูงเพื่อกำจัดออกซิเจนออกจากรูปออกไซด์โดยใช้คาร์บอนเป็นสารลดออกซิเจนจากรูปออกไซด์ โดยปฏิกิริยาเคมีของการลดออกซิเจนแสดงดังสมการที่ (2.2) เมื่อโลหะอยู่ในสภาพหลอมเหลวแล้วจะถูกส่งไปยังเตา

ปรับสภาพ (Converter) เพื่อกำจัดเอาสารมลทินอื่น ๆ ออก เช่น เหล็ก เป็นต้น ในขั้นตอนนี้เหล็กจะถูกเปลี่ยนเป็นเหล็กออกไซด์และจะลอยตัวขึ้นไปบนผิวน้ำโลหะกลายเป็นสแลก โลหะนิกเกิลที่ได้จากขั้นตอนนี้ดังกล่าวมีความบริสุทธิ์ที่ไม่สูงมากเนื่องจากมีสารมลทินบางชนิดผสมอยู่ อย่างไรก็ตาม หากต้องการผลิตเป็นโลหะนิกเกิลที่มีความบริสุทธิ์สูงก็อาจนำไปเข้าสู่กระบวนการโลหวิทยาที่เหมาะสมต่อไป

ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในกระบวนการย่างแร่เหล็กซัลไฟด์



ปฏิกิริยาเคมีของการกำจัดออกซิเจนในกระบวนการหลอมถลุง

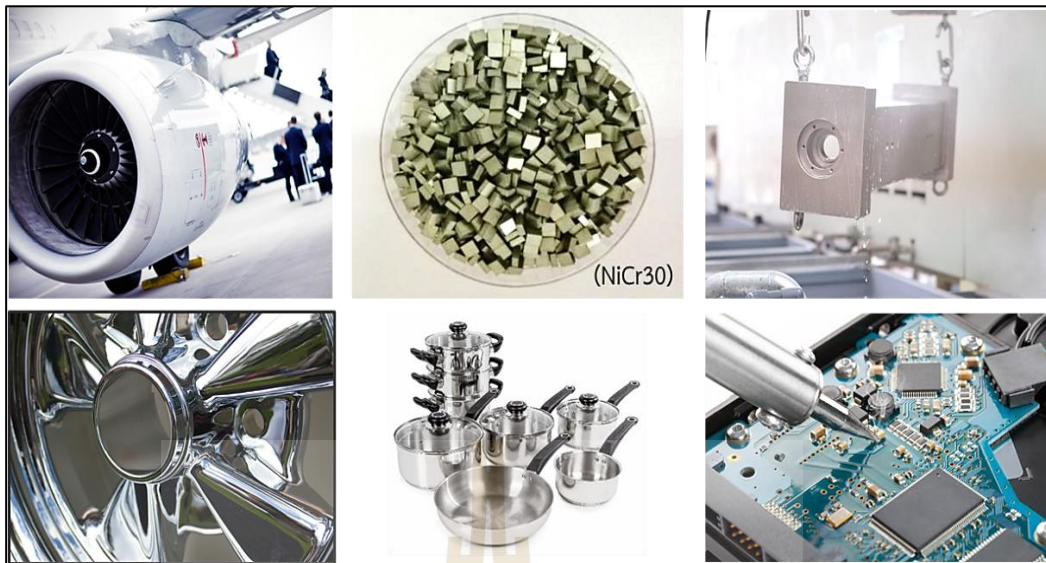


### 2.3 การใช้ประโยชน์ของโลหะนิกเกิล

ในปัจจุบันได้นำโลหะนิกเกิลมาใช้อย่างแพร่หลาย เช่น เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี เป็นโลหะผสมในเหล็กกล้าไร้สนิม เป็นสารชุบเคลือบ และทำชิ้นส่วนแบตเตอรี่ เป็นต้น (Nickel Institute, 2018) ตัวอย่างของการใช้ประโยชน์นิกเกิลแสดงดังรูปที่ 2.4

สำหรับอุตสาหกรรมการชุบเคลือบผิวด้วยนิกเกิลเป็นอีกหนึ่งอุตสาหกรรมที่ต้องใช้นิกเกิลเป็นองค์ประกอบหลักซึ่งการชุบเคลือบผิวเป็นการทำให้โลหะหนึ่งเคลือบหรือเกาะตัวกันอยู่บนวัสดุหรือโลหะอีกชนิดหนึ่ง เพื่อเป็นการปรับปรุงสภาพผิวของผลิตภัณฑ์ให้ดียิ่งขึ้น เกิดความสวยงาม ทนทานต่อการสึกหรอหรือผุกร่อน การเสียดสี ความร้อน และน้ำไฟฟ้า ทนทานต่อแรงบิด เพิ่มประสิทธิภาพในงานเชื่อม เพิ่มความแข็งแรง รวมไปถึงยืดอายุการใช้งานของผลิตภัณฑ์ (Scimath, 2018)

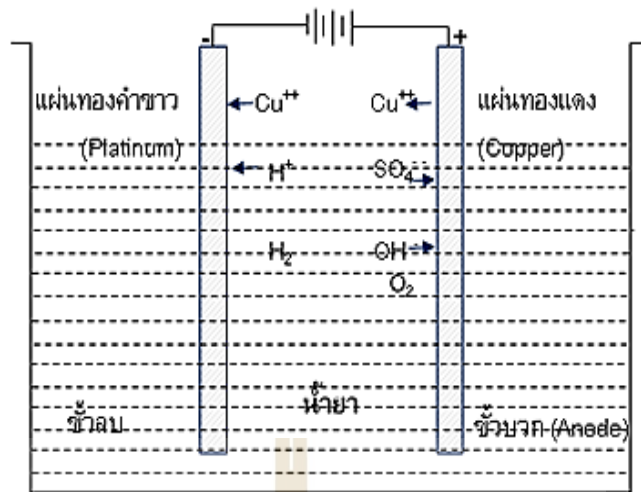




รูปที่ 2.4 ตัวอย่างการใช้ประโยชน์จากนิกเกิล

วิธีการชุบเคลือบผิวแบ่งออกได้เป็น 4 ประเภทหลัก ๆ ดังนี้

(1) การชุบโลหะด้วยไฟฟ้า (Electroplating) เป็นกระบวนการที่มีการจ่ายกระแสไฟฟ้าจากภายนอกผ่านเข้าไปในระบบสารละลายเกลือของโลหะ (Metallic Salts) แล้วทำให้เกิดอิเล็กตรอนเคลื่อนจากขั้วบวก (Anode) ไปยังขั้วลบ (Cathode) และไอออนบวกที่อยู่ในสารละลายเกิดการถ่ายเท โดยเคลื่อนมารับประจุไฟฟ้าลบหรืออิเล็กตรอนที่ขั้วลบหรือชิ้นงาน จึงทำให้เกิดเป็นชั้นผิวของโลหะมาเคลือบอยู่บนผิวด้านนอกของชิ้นงานดังแสดงรูปที่ 2.5 (Scimath, 2018) โลหะที่นิยมนำมาใช้งานการชุบ เช่น เงิน, ทอง, สังกะสี, ทองแดง, โครเมียม และนิกเกิล เป็นต้น นอกจากนี้ยังสามารถเลือกโลหะที่จะนำมาเคลือบผิวได้หลากหลายชนิดขึ้นกับประเภทของงานใช้งานแสดงดังในตารางที่ 2.3



รูปที่ 2.5 แบบจำลองกลไกการชุบทองแดงโดยใช้น้ำยาชุบคอปเปอร์ซัลเฟต (Scimath, 2018)

ตารางที่ 2.3 ตัวอย่างของโลหะที่ใช้เคลือบชิ้นงานด้วยวิธีการชุบไฟฟ้า (อุตสาหกรรมชุบโลหะ, 2007)

โลหะที่ใช้เคลือบผิวชิ้นงาน (Coating Metal)	กลุ่มโลหะที่ใช้ทำชิ้นงาน (Base Material Group)	วัสดุโลหะชิ้นงาน (Base Material)
ทองแดง (Copper)	โลหะกลุ่มเหล็ก (Most Ferrous Metals) โลหะนอกกลุ่มเหล็ก (Nonferrous Metals)	เหล็กกล้า (Steel) สังกะสี (Zinc) พลาสติกทนความร้อน (ABS)
โลหะทองแดงผสม (Copper alloy) - ทองสัมฤทธิ์ (Bronze) - ทองแดง-ดีบุก (Copper-tin) - ทองเหลือง (Brass)	กลุ่มเหล็ก (Ferrous Metals) โลหะนอกกลุ่มเหล็ก (Nonferrous Metals)	เหล็ก (Iron) เหล็กกล้า (Steel) ทองแดง (Copper) สังกะสี (Zinc) อลูมิเนียม (Aluminum)

ตารางที่ 2.3 ตัวอย่างของโลหะที่ใช้เคลือบชิ้นงานด้วยวิธีการชุบไฟฟ้า (อุตสาหกรรมชุบโลหะ, 2007)  
(ต่อ)

โลหะที่ใช้เคลือบผิวชิ้นงาน (Coating Metal)	กลุ่มโลหะที่ใช้ทำชิ้นงาน (Base Material Group)	วัสดุโลหะชิ้นงาน (Base Material)
นิกเกิล (Nickel)	โลหะกลุ่มเหล็ก (Most Ferrous Metals) โลหะนอกกลุ่มเหล็ก (Nonferrous Metals) พลาสติกบางชนิด (Some Plastics)	เหล็กกล้า (Steel) ทองแดง (Copper) พลาสติกทนความร้อน (ABS)
โครเมียม (Chromium)	โลหะกลุ่มเหล็ก (Most Ferrous Metals) โลหะนอกกลุ่มเหล็ก (Nonferrous Metals)	เหล็กกล้า (Steel) ทองแดง (Copper) ทองเหลือง (Brass) สังกะสี (Zinc)
	พลาสติกบางชนิด 2 (Some Plastics)	พลาสติกทนความร้อน (ABS) พลาสติกโพลีโพรพิลีน (Polypropylene, PP)
ดีบุก (Tin)	โลหะกลุ่มเหล็ก (Most Ferrous Metals) โลหะนอกกลุ่มเหล็ก (Nonferrous Metals)	เหล็กกล้า (Steel) เหล็กหล่อ (Cast Iron) ทองแดง (Copper)
โลหะดีบุกผสม (Tin alloy) - ดีบุก-นิกเกิล (Tin-Nickel) - ดีบุก-สังกะสี (Tin-Zinc)	โลหะกลุ่มเหล็ก (Most Ferrous Metals) โลหะนอกกลุ่มเหล็ก (Nonferrous Metals)	เหล็กกล้า (Steel) ทองแดง (Copper) ทองสัมฤทธิ์ (Bronze)
สังกะสี (Zinc)	โลหะกลุ่มเหล็ก (Most Ferrous Metals)	เหล็ก (Steel) ชุบเคลือบสังกะสีด้วยไฟฟ้า (Electro Galvanized)

ตารางที่ 2.3 ตัวอย่างของโลหะที่ใช้เคลือบชิ้นงานด้วยวิธีการชุบไฟฟ้า (อุตสาหกรรมชุบโลหะ, 2007)  
(ต่อ)

โลหะที่ใช้เคลือบผิวชิ้นงาน (Coating Metal)	กลุ่มโลหะที่ใช้ทำชิ้นงาน (Base Material Group)	วัสดุโลหะชิ้นงาน (Base Material)
โลหะเงิน (Silver)	โลหะกลุ่มเหล็ก (Most Ferrous Metals) โลหะนอกกลุ่มเหล็ก (Nonferrous Metals)	เหล็ก (Steel) ทองแดง (Copper) นิกเกิล (Nickel)
	พลาสติกบางชนิด 2 (Some Plastics)	พลาสติกทนความร้อน (ABS) พลาสติกโพลีโพรพิลีน (Polypropylene : PP)
โลหะทอง (Gold)	โลหะนอกกลุ่มเหล็ก (Nonferrous Metals)	ทองแดง (Copper) ทองเหลือง (Brass) นิกเกิล (Nickel) โลหะเงิน (Silver)

สำหรับการชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้า (Electro Nickel Plating) หรือ (EP) เป็นกระบวนการสำหรับการชุบนิกเกิลที่ใช้ไฟฟ้ากระแสตรงเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าระหว่างชิ้นงานกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยอาศัยหลักการของเซลล์อิเล็กโทรไลติก ซึ่งการชุบนิกเกิลมีหลากหลายประเภทขึ้นอยู่กับจุดประสงค์การใช้งาน (POMEW Thailand, 2014) โดยสามารถแบ่งได้เป็น Watts Nickel, Sulphamate Nickel, Fluoborate, All-Chloride, All-Sulphate, High Sulphate, Hard Nickel, Black Nickel เป็นต้น ดังแสดงในตารางที่ 2.4 ซึ่งขั้นตอนของกระบวนการชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าต้องคำนึงถึงความสะอาดและลักษณะของพื้นผิวชิ้นงานเพื่อให้เกิดประสิทธิภาพสูงสุดในการชุบเคลือบผิว ซึ่งขั้นตอนการเตรียมผิวชิ้นงาน ได้แก่ (1) การขัดและซ่อมแซมผิวชิ้นงานให้เรียบเนียน (2) การล้างทำความสะอาดและขจัดคราบไขมันบนผิวชิ้นงาน (cleaning and degreasing) ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Caustic bath cleaning) ที่อุณหภูมิ 60-70°C (3) การกัดเปิดผิวชิ้นงาน (Etching surface) ด้วยสารละลายกรด เช่น กรดซัลฟิวริก (sulfuric acid : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), กรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric : HCl), กรดไฮโดรฟลูออริก (hydrofluoric : HF) และเฟอร์ริกคลอไรด์ (Ferric chloride : FeCl<sub>3</sub>) เป็นต้น ซึ่งจะทำให้ผิวชิ้นงานมีพื้นที่ผิวสัมผัสกับน้ำยาชุบเคลือบผิวได้ดีขึ้น

ตารางที่ 2.4 สภาวะที่เหมาะสมของการชุบนิเกิลแบบใช้ไฟฟ้า (POMEW Thailand, 2014)

ประเภทของการชุบ	ความเข้มข้นของสารละลาย (กรัมต่อลิตร)	อุณหภูมิ (°C)	ค่า pH	กระแสไฟฟ้า (A/dm <sup>2</sup> )
Watts Nickel				
Nickel Sulphamate [Ni(NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O]	300-500	40-60	3.5-4.5	2-15
Nickel Chloride (NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	0-30			
Boric Acid (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	30			
Fluoborate				
Nickel Fluoborate	225-300	38-70	2.5-4	3-30
Nickel Chloride	0-15			
Boric Acid	15-20			
All-Chloride				
Nickel Chloride	225-300	50-70	1-4	2.5-10
Boric Acid	30-35			
All-Sulphate				
Nickel Sulphate	225-410	38-70	1.5-4	1-10
Boric Acid	30-35			
High Sulphate				
Nickel Sulphate	75-100	20-32	5.3-5.8	0.5-2.5
Sodium Sulphate	75-100			
Ammonium Chloride	15-35			
Boric Acid	15			

ตารางที่ 2.4 สภาวะที่เหมาะสมของการชุบนิเกิลแบบใช้ไฟฟ้า (POMEW Thailand, 2014) (ต่อ)

ประเภทของการชุบ	ความเข้มข้นของสารละลาย (กรัมต่อลิตร)	อุณหภูมิ (°C)	ค่า pH	กระแสไฟฟ้า (A/dm <sup>2</sup> )
Hard Nickel				
Nickel Sulphate	180	43-60	5.6-5.9	2-10
Ammonium Chloride	25			
Boric Acid	30			

(2) การชุบโลหะแบบไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless Plating) เป็นกระบวนการจับตัวของโลหะที่ผิวหน้าวัตถุ ที่เกิดจากปฏิกิริยาทางเคมีโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า

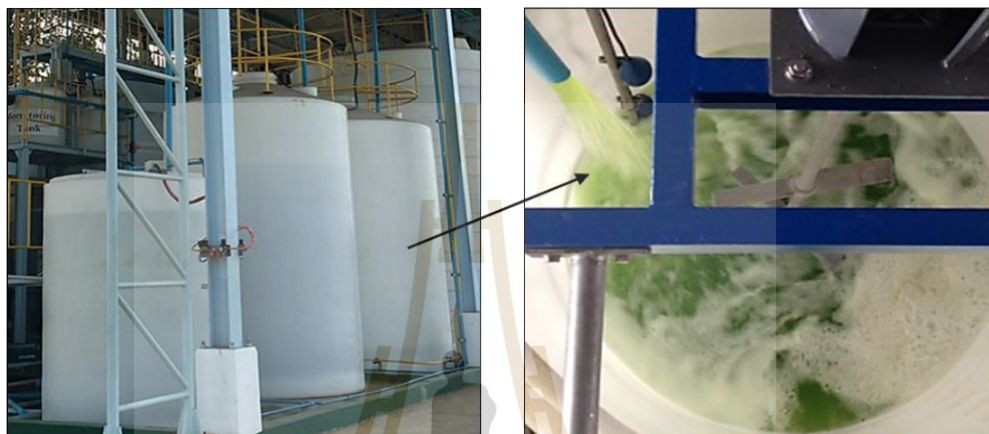
(3) การชุบโลหะแบบการเปลี่ยนแปลงทางเคมีและทางเคมีไฟฟ้า (Chemical and Electrochemical Conversion) เป็นกระบวนการชุบโลหะที่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีขึ้นที่ผิวหน้าของชิ้นงาน โดยอาจมีการใช้กระแสไฟฟ้าหรือไม่ก็ได้ ทั้งนี้เพื่อทำให้เกิดชั้นป้องกันผิว (Protective Coating) และเกิดชั้นผิวที่สวยงาม (Decorative Coating) เช่น การรองพื้นด้วยฟอสเฟตก่อนที่จะทาสี (Phosphating), การชุบโลหะด้วยโครเมียม (Chromating), การจุ่มชิ้นงานลงในสารละลายกรดเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเป็นออกไซด์ (Anodizing) และการจุ่มชิ้นงานลงในสารละลายกรดป้องกันการผุกร่อน (Passivating) เป็นต้น

(4) การชุบโลหะแบบอื่น ๆ เป็นกระบวนการชุบโลหะที่นอกเหนือจาก 3 ประเภทข้างต้น เช่น การชุบสังกะสีแบบจุ่มร้อน (Hot Dipped Galvanizing), การชุบผิวแข็ง (Surface Hardening), การเคลือบด้วยไอระเหย การเคลือบในสุญญากาศ เป็นต้น

## 2.4 แหล่งของโลหะนิเกิลจากอุตสาหกรรมชุบเคลือบผิวโลหะ

ของเสียที่เกิดจากอุตสาหกรรมชุบเคลือบผิวโลหะส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของน้ำยาชุบเคลือบผิวเสื่อมสภาพและน้ำทิ้งที่เกิดจากขั้นตอนการล้างทำความสะอาดชิ้นงาน (Industry Media, 2017, Green drive, 2017) สารละลายของเสียดังกล่าวมีโลหะหนักต่าง ๆ ได้แก่ Cr<sup>6+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> และ Zn<sup>2+</sup> เจือปนอยู่ในปริมาณสูงขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำยาชุบเคลือบผิวนั้น ๆ ซึ่งยากต่อการกำจัดออกและเป็นภัยคุกคามต่อสิ่งแวดล้อม ทั้งนี้โลหะหนักไม่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ และมีแนวโน้มที่จะสะสมตัวตามระบบนิเวศ (Hamdy, A. et al. 2019) ดังนั้น จึงมีความจำเป็นที่จะต้องทำการบำบัดของเสียจากอุตสาหกรรมชุบเคลือบผิวเบื้องต้นก่อนระบายทิ้ง ซึ่งสามารถทำได้

โดยส่งให้บริษัทรับกำจัดของเสียเพื่อทำการบำบัดตามกระบวนการที่เหมาะสมต่อไป ลักษณะของการจัดการน้ำยาซุบเคลือบผิวเบื้องต้นแสดงดังในรูปที่ 2.6 หลังจากการบำบัดแล้วของเสียบางส่วนจะเกิดเป็นกากตะกอนหรือสลัดจ์ (Sludge Disposal) ซึ่งวิธีการกำจัดกากตะกอนนั้น ได้แก่ การทำปุ๋ยหมัก (Composting) การทำเชื้อเพลิง (Fuel Blending) การทำเป็นวัตถุดิบทดแทนในเตาปูนซีเมนต์ (Co-Material in Cement Kiln) เป็นต้น



ก. น้ำยาซุบเคลือบผิวเสื่อมสภาพ



ข. บ่อสารละลายของเสียในอุตสาหกรรมซุบเคลือบผิวโลหะ

รูปที่ 2.6 ของเสียในอุตสาหกรรมซุบเคลือบผิวโลหะ (Industry Media, 2017)

#### 2.4.1 การจัดการน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพ

สารละลายน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าที่เสื่อมสภาพหรือหมดอายุการใช้งาน จำเป็นต้องกำจัดทิ้งหรือส่งไปยังบริษัทรับบำบัดของเสียอันตราย (Hazardous Waste) เนื่องจากในสารละลายของเสียมีโลหะหนักและสารมลทินหลายชนิดเป็นองค์ประกอบอยู่ในสารละลาย เช่น นิกเกิล เหล็ก ทองแดง และตะกั่ว เป็นต้น สามารถเกิดปฏิกิริยาทางเคมีได้ง่าย มีความเป็นกรดสูง ก่อให้เกิดการกัดกร่อน สังกะสีหนัก [ประกาศกระทรวงอุตสาหกรรมฉบับที่ 25 (พ.ศ. 2531)] (Burden of Diseases Thailand, 2012) หากวิธีการจัดการไม่เหมาะสมจะส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม และส่งผลกระทบต่อสุขภาพอนามัยของมนุษย์ ดังนั้นสารละลายน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพจะถูกปรับสภาพให้มีความเป็นกลางและทำการกำจัดโลหะหนักที่มีอยู่ออกด้วยวิธีการต่าง ๆ เช่น (1) การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) (2) ออกซิเดชันและรีดักชัน (Oxidation and Reduction) (3) รีเวิร์ส ออสโมซิส (Reverse Osmosis) (4) การระเหย (Evaporation) (5) อิเล็กโทรไดอะไลซิส (Electrodialysis) (6) การดูดซับ (Absorption) (7) การตกตะกอน (Precipitation) (8) การแยกด้วยไฟฟ้า (Electrolytic Recovery) เป็นต้น จากนั้นจะได้ของเสียที่อยู่ในรูปของสารละลายและกากตะกอนที่สามารถระบายออกหรือส่งกำจัดได้ ในปัจจุบันแนวคิดการรีไซเคิลได้รับการยอมรับกันอย่างแพร่หลาย ซึ่งภาคอุตสาหกรรมได้ตระหนักถึงวิธีการกำจัดของเสียจากอุตสาหกรรมโดยการรีไซเคิล ซึ่งจะเป็นการช่วยในเรื่องของการลดลงของปริมาณของเสียที่เกิดขึ้นและยังสามารถกู้คืนโลหะหนักจากของเสียที่สามารถนำมาทดแทนการใช้โลหะจากแหล่งแร่ตามธรรมชาติได้อีกด้วย

#### 2.5 การรีไซเคิลโลหะนิกเกิลจากน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพ

การรีไซเคิลน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพจะพิจารณาจากปัจจัยต่าง ๆ เช่น ปริมาณของโลหะนิกเกิลที่มีอยู่ในของเสียและความบริสุทธิ์ของโลหะนิกเกิลที่ต้องการได้ เป็นต้น โดยทั่วไปน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพมีสารมลทินเจืออยู่ในปริมาณสูง ซึ่งการแยกนิกเกิลออกจากสารมลทินสามารถทำได้โดยการตกตะกอนโลหะนิกเกิลให้อยู่ในรูปของสารประกอบนิกเกิลด้วยการปรับค่า pH ที่เหมาะสม (Saranya, S. 2010) ซึ่งตัวอย่างสภาวะการตกตะกอนที่เหมาะสมแสดงดังในตารางที่ 2.5 จากนั้น จะละลายโลหะนิกเกิลจากตะกอนดังกล่าวโดยใช้สารละลายกรดหรือด่างที่เหมาะสมจึงจะทำให้ได้สารละลายที่มีนิกเกิลเป็นองค์ประกอบ และสุดท้ายผลิตเป็นนิกเกิลบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง



ตารางที่ 2.5 ค่า pH ที่เหมาะสมสำหรับการตกตะกอนของโลหะด้วยสารเคมีต่าง ๆ

(Saranya, S. 2010)

ธาตุมลทิน	สารเคมี	ค่า pH	สารเคมีที่ตกตะกอน
Aluminum : Al	Lime	5	$Al(OH)_3$
Cadmium : Cd	Lime	9.5-12	$Cd(OH)_2$
Chromic : Cr	Lime	8.0-9.5	$Cr(OH)_3$
Cupric : Cu	Lime	9.0-10.0	$Cu(OH)_2$
Ferric : Fe	Lime	7	$Fe(OH)_3$
Fluoride : F	Lime	12	$CaF_2$
Manganese : Mn	Lime	10	$Mn(OH)_2$
Nickel : Ni	Sodium hydroxide	8-11	$Ni(OH)_2$
Silver : Ag	Sodium chloride	8	$AgCl$

กระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง (Electrowinning) เป็นกระบวนการแยกโลหะจากสารละลายที่ได้จากขั้นตอนการชะละลาย (Leaching) โดยองค์ประกอบที่สำคัญของกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง ได้แก่ (1) แหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง (Direct Current Power Supply) (2) ขั้วอิเล็กโทรด (Electrode) ประกอบด้วยแผ่นแอโนด (Anode) และแผ่นแคโทด (Cathode) และ (3) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolytic Solution) ลักษณะของเซลล์อิเล็กโทรวินนิ่งแสดงดังรูปที่ 2.7 หลักการทำงานของกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง คือ การแยกโลหะออกจากสารละลายด้วยพลังงานไฟฟ้าจากแหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง โดยขั้วบวกต่อเข้ากับขั้วแอโนดโดยขั้วแอโนดต้องมีสมบัติที่สามารถต้านทานการผุกร่อนที่สูงมาก ชนิดของโลหะที่ใช้ทำเป็นขั้วแอโนดมีหลายชนิด เช่น โลหะผสมของตะกั่วกับเงิน (Pb-1% Ag Alloy) โลหะทองแดง โลหะไทเทเนียม โลหะแพลทตินัม และโลหะผสมไทเทเนียมกับแพลทตินัม เป็นต้น และขั้วลบจะต่อเข้ากับขั้วแคโทด เซลล์เคมีไฟฟ้าจะเกิดปฏิกิริยา 2 แบบ ได้แก่

(1) ปฏิกิริยาการสลายตัวของนิกเกิลไอออนจากสารละลายนิกเกิลซัลเฟต โดยไอออนของนิกเกิลจะเคลื่อนที่ไปรับอิเล็กตรอนที่ขั้วแคโทดซึ่งจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction Reaction) ทำให้เกิดการเกาะตัวของนิกเกิลที่ขั้วแคโทด

(2) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation Reaction) ของการสลายตัวของน้ำกลายเป็นไฮโดรเจนไอออน ออกซิเจนไอออน และให้อิเล็กตรอน โดยที่ออกซิเจนไอออนเคลื่อนที่ไปขั้วแอโนด

แล้วกลายเป็นแก๊สออกซิเจน ส่วนไฮโดรเจนไอออนไปจับตัวกับซัลเฟตกลายเป็นกรดซัลฟิวริกต่อไป  
ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่เกิดขึ้นแสดงดังสมการที่ (2.3)-(2.5) ดังนี้

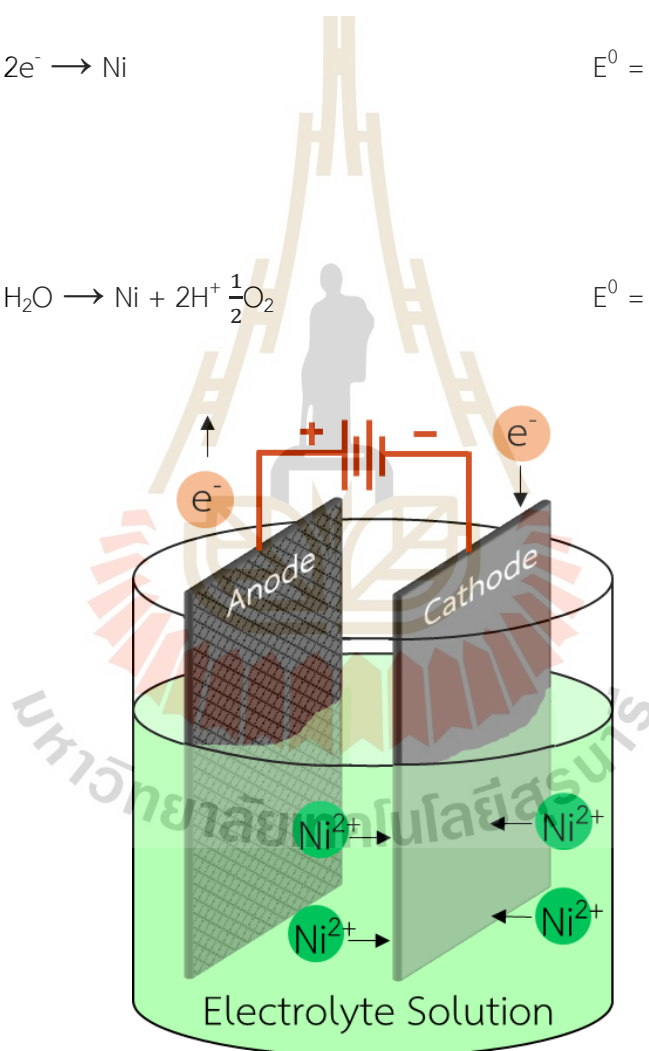
ขั้วแอโนด : ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation Reaction)



ขั้วแคโทด : ปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction Reaction)



ปฏิกิริยารวม



รูปที่ 2.7 ลักษณะของเซลล์อิเล็กโทรลิติก

### 2.5.1 ค่าศักย์ไฟฟ้าสำหรับกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง

กระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชันขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการได้รับกระแสไฟฟ้าจากภายนอกโดยเกิดความต่างศักย์ตกคร่อมความต้านทานของอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์ (Ohmic Potential Drop หรือ IR Drop) ความต่างศักย์ไฟฟ้าของเซลล์สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2.6) ซึ่งค่าความต่างศักย์ไฟฟ้างวดแสดงในสมการที่ (2.6) จะมีความมากกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์มาตรฐาน (Standard Reduction Potentials) ของโลหะแต่ละชนิดดังแสดงในตารางที่ 2.6

$$E_{\text{cell}}^0 = E_{\text{ohmic}} + E_{\text{reaction}} + E_{\text{polarization}} + E_{\text{contacts}} \quad (2.6)$$

โดยที่	$E_{\text{cell}}^0$	คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่จะต้องใช้ในกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง
	$E_{\text{ohmic}}$	คือ ศักย์ไฟฟ้าที่ตกคร่อมความต้านทานของอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์ (Ohmic Drop) ความต้านทานหรือการนำไฟฟ้าของเซลล์ในการเอาชนะศักย์ไฟฟ้าของเซลล์อิเล็กโทรไลต์ ซึ่งวัดได้โดยเทคนิคการวัดการนำไฟฟ้า ดังแสดงในสมการที่ (2.7) และสามารถคำนวณกระแสไฟฟ้าที่ไหลในเซลล์อิเล็กโทรไลต์ได้จาก Ohm's law ดังแสดงในสมการที่ (2.8)
	$E_{\text{reaction}}$	คือ ศักย์ไฟฟ้าเกินกัมมันต์ (Activation Overpotential) เป็นศักย์ไฟฟ้าที่เกี่ยวข้องกับจลนศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยา สามารถคำนวณศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นได้จาก Nernst's Equation ดังแสดงในสมการที่ (2.9)
	$E_{\text{polarization}}$	คือ ศักย์ไฟฟ้าโพลาไรเซชันความเข้มข้น (Concentration Polarization Potential) เป็นศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นที่ผิวขั้วไฟฟ้าโดยเมื่อเกิดปฏิกิริยา เช่น เกิด overvoltage ของแก๊สในระบบขึ้นจะทำให้ความเข้มข้นของสารที่ผิวขั้วไฟฟ้าต่ำกว่าความเข้มข้นในสารละลายส่วนใหญ่ (Bulk Solution) ดังนั้นจึงต้องทำให้ศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาได้เท่าเดิม
	$E_{\text{contacts}}$	คือ ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากการสัมผัสกันของโลหะนำไฟฟ้า 2 ชนิดขึ้นไป เช่น busbars, connecting parts เป็นต้น โดยก่อให้เกิดความต้านทานของกระแสไฟฟ้าขึ้น ส่งผลต่อค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้ในระบบไม่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาหรือการไหลเวียนของกระแส

ตารางที่ 2.6 ค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์มาตรฐานของขั้วไฟฟ้าในสารละลายน้ำที่ 25°C

(Wordpress, 2015)

ธาตุ	ครึ่งปฏิกิริยา	$E^0$
Li	$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3.040
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2.868
Na	$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2.714
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2.360
Al	$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1.667
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0.762
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0.740
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0.440
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0.403
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0.267
Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0.141
Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0.126
H <sub>2</sub>	$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0.000
Sn	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$	+0.150
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	+0.337
I <sub>2</sub>	$\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$	+0.535
Ag	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	+0.799
Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$	+0.885
Cl <sub>2</sub>	$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	+1.360
Au	$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	+1.410

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

$$R = \rho \frac{l}{a} = r \frac{l}{s} \quad (2.8)$$

$$E_{\text{reaction}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{a_{\text{reactant}}}{a_{\text{product}}} \right] \quad (2.9)$$

- โดยที่ I คือ กระแสไฟฟ้า (แอมแปร์)  
 R คือ ความต้านทาน (โอห์ม)  
 $\rho$  คือ ความต้านทานของสารละลาย (Specific Resistivity) (โอห์ม-เซนติเมตร)  
 a คือ พื้นที่หน้าตัด (ตารางเซนติเมตร)  
 r คือ ความต้านทานต่อหนึ่งลูกบาศก์ของอิเล็กโทรไลต์ (โอห์ม)  
 l คือ ความหนาของอิเล็กโทรด (เซนติเมตร)  
 s คือ พื้นที่หน้าตัด (ตารางเซนติเมตร)

## 2.5.2 กฎของฟาราเดย์สำหรับกระบวนการอิเล็กโทรไลติก

กฎของฟาราเดย์เกี่ยวข้องกับมวลที่เปลี่ยนแปลงไปของขั้วแคโทดระหว่าง การเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเป็นความสัมพันธ์เชิงปริมาณเกิดขึ้นจากปริมาณไฟฟ้า (Electric Charge : Q) ที่เคลื่อนที่ผ่านระหว่างอิเล็กโทรดกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งแปรผันตรงกับน้ำหนักสุทธิของโลหะ นั้น ๆ อธิบายได้ด้วยสมการที่ (2.10) ถึงสมการที่ (2.17) ดังนี้

$$Q = F \cdot x \quad (2.10)$$

$$Q = I \cdot t \quad (2.11)$$

เมื่อแทนสมการที่ (2.10) ลงในสมการที่ (2.11) จะได้

$$F \cdot x = I \cdot t \quad (2.12)$$

$$F \cdot n \left\{ \frac{m}{MW} \right\} = Q \quad (2.13)$$

$$\text{Mole} = Q \quad (2.14)$$

โดยปริมาณของโลหะที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวขั้วแคโทดคำนวณได้จากสมการ (2.15)

$$W = \lambda_e Q \quad (2.15)$$

ค่าของ  $\lambda_e$  สามารถเขียนในรูปอื่นได้ จากนิยามของฟาราเดย์สามารถอธิบายได้ด้วยสมการที่ (2.16) และสมการที่ (2.17) ดังนี้

$$\lambda_e = \frac{A_w}{zF} \quad (2.16)$$

$$W_{th} = \frac{ItA_w}{zF} \quad (2.17)$$

โดยที่	Q	คือ ปริมาณประจุไฟฟ้าที่ถูกพาเข้าสู่เซลล์ (คูลอมบ์)
	F	คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์ มีค่าเท่ากับ 96,485 คูลอมบ์ หรือ $6.022 \times 10^{23}$ อิเล็กตรอน
	x	คือ จำนวนของน้ำหนักเทียบเท่า (No. equivalents)
	n	คือ จำนวนโมลของอิเล็กตรอน
	$\lambda_e$	คือ ค่าคงที่ไฟฟ้าเคมี (Electrochemical Constant) (กรัมต่อแอมแปร์)
	I	คือ กระแสไฟฟ้า (แอมแปร์)
	t	คือ เวลา (วินาที)
	$A_w$	คือ น้ำหนักอะตอม (กรัมต่อโมล)
	z	คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเท

### 2.5.3 ค่าประสิทธิภาพของกระแสไฟฟ้า (Current Efficiency (%))

ประสิทธิภาพของกระบวนการทางเคมีไฟฟ้าที่ใช้สำหรับการสกัดโลหะสามารถบอกได้จากค่าประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าสามารถคำนวณได้จากสมการ (2.18) โดยทั่วไปการสกัดโลหะด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งไม่สามารถเกิดขึ้นได้ 100 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากการสกัดโลหะมักเกิดด้วยวิธีการดังกล่าวมีหลายปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการกู้คืนโลหะ เช่น ความต้านทานไฟฟ้าของระบบ ไอออนโลหะในสารละลายและปริมาณของสารมลทินที่เจือปนอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าของการสกัดโลหะสามารถอธิบายได้ด้วยสมการ (2.20) ดังนี้

$$\text{ค่าประสิทธิภาพของกระแสไฟฟ้า (\%)} = \frac{\text{มวลที่ได้จริงจากกระบวนการ}}{\text{มวลที่ได้จากการคำนวณตามทฤษฎี}} \times 100\% \quad (2.18)$$

$$W_{th} = \frac{\epsilon It A_w}{zF} = \frac{\epsilon it A_s A_w}{zF} \quad (2.19)$$

$$\epsilon = \frac{W}{W_{th}} < 1 \quad (2.20)$$

โดยที่  $\epsilon$  คือ ประสิทธิภาพการใช้กระแสไฟฟ้า

$A_w$  คือ น้ำหนักอะตอม หรือมวลโมเลกุล (กรัมต่อโมล)

$A_s$  คือ พื้นที่ผิวรวมที่แคโทด (ตารางเซนติเมตร)

$W$  คือ มวลที่ได้จริง (กรัม)

$W_{th}$  คือ มวลตามทฤษฎี (กรัม)

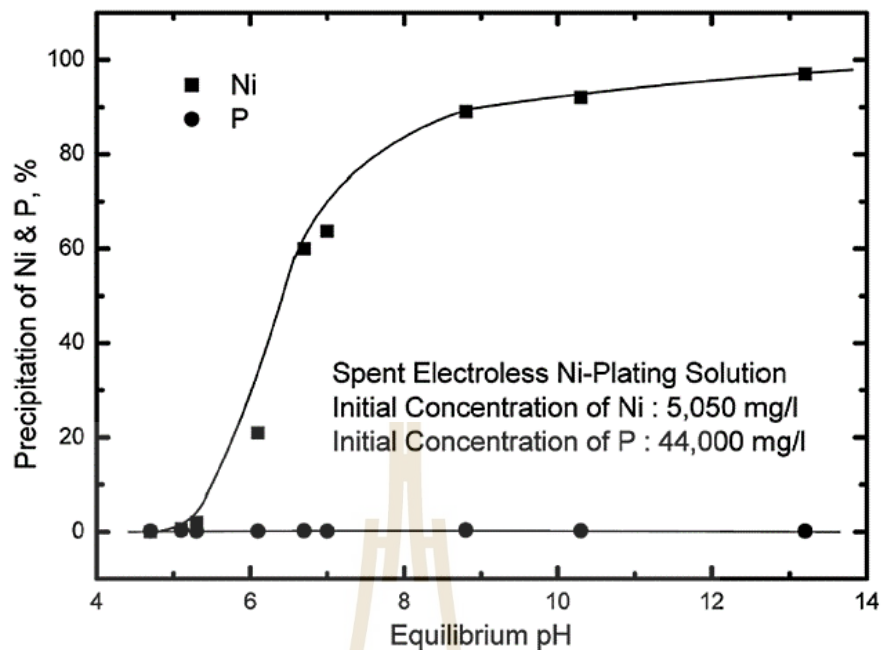
#### 2.5.4 การตกตะกอนนิกเกิลจากสารละลายของเสีย

Hwa, Y. L. (2013) ได้ศึกษาการแยกและการกู้คืนนิกเกิลจากน้ำยาชุบนิกเกิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพ ด้วยกระบวนการทางโลหวิทยาสารละลาย โดยส่วนผสมทางเคมีของน้ำยาชุบนิกเกิลที่ใช้แล้วแสดงดังข้อมูลในตารางที่ 2.7 ในการทดลองได้แยกนิกเกิลออกจากสารละลายที่มีฟอสฟอรัสละลายเจือปนโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และแคลเซียมไฮดรอกไซด์  $\text{Ca(OH)}_2$  ในการตกตะกอนของนิกเกิล

ตารางที่ 2.7 ส่วนผสมทางเคมีของน้ำยาชุบนิกเกิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพ (Hwa, Y. L. 2013)

Component	P	C	NH <sub>4</sub>	N	Ni	Fe	Zn
Content (mg/L)	44,000	14,150	4,150	3,340	5,050	27.1	48.3

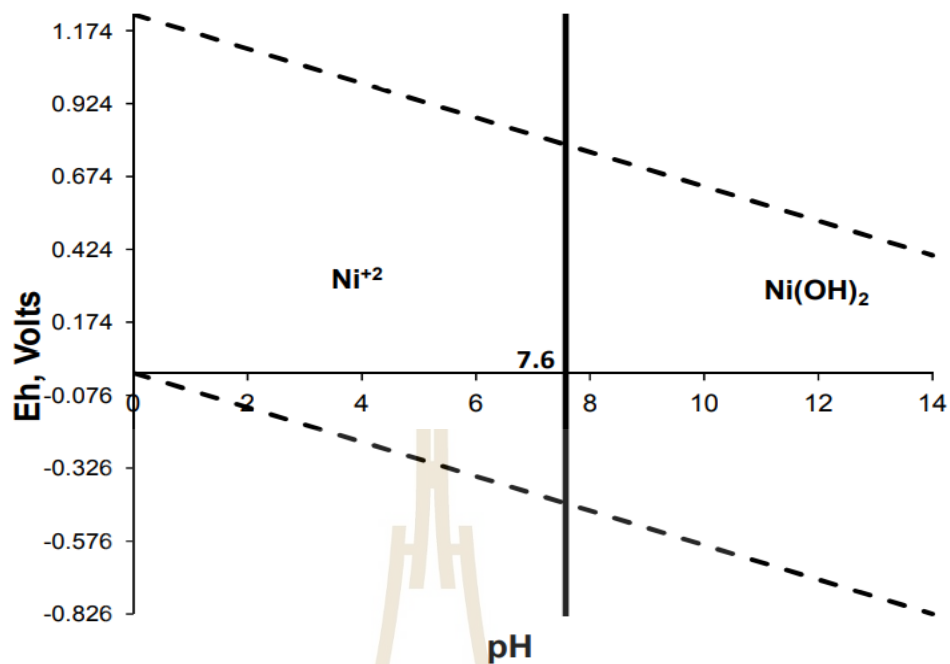
จากการทดลองพบว่าการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นสารช่วยในการตกตะกอนมีผลทำให้เกิดการตกตะกอนของนิกเกิลในรูปของสารประกอบนิกเกิลไฮดรอกไซด์ (nickel hydroxide) โดยผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 2.8 ซึ่งจะพบว่าค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายไม่ส่งผลต่อการตกตะกอนของฟอสฟอรัส



รูปที่ 2.8 อิทธิพลของค่า pH ต่อการตกตะกอนของนิกเกิลและฟอสฟอรัสจากน้ำยาชุบนิกเกิลไม่ใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพ (Hwa, Y. L. 2013)

Ramiro, E. G. et al. (2017) ได้ศึกษาอิทธิพลของการตกตะกอนของนิกเกิลจากสารละลายของเสียนิกเกิลซัลเฟตเฮกซะไฮเดรต ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ความเข้มข้น 40 ppm ที่ค่า pH ตั้งแต่ 3-13 ด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ที่ความเร็วรอบในการปั่นเหวี่ยง 4000 รอบต่อนาที ระยะเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งพบว่าที่ค่า pH 3 นิกเกิลเริ่มตกตะกอนออกมาจากสารละลายและในช่วงที่ค่า pH 5-9 ปริมาณของนิกเกิลในสารละลายลดลง ที่ค่า pH ตั้งแต่ 11 นิกเกิลสามารถตกตะกอนได้อย่างสมบูรณ์ โดยการตกตะกอนของนิกเกิลไฮดรอกไซด์จะเริ่มเกิดขึ้นที่ค่า pH สูงซึ่งสามารถอธิบายได้จากแผนภาพ Eh-pH ของ  $\text{Ni-H}_2\text{O}$  ที่ความต่างศักย์เท่ากับศูนย์ระบุแนวของการเปลี่ยนแปลงจากไอออนนิกเกิลเป็นตะกอนนิกเกิลไฮดรอกไซด์จากในสารละลายที่ค่า pH มากกว่า 7.6 แสดงดังรูปที่ 2.9 เนื่องจากปริมาณของนิกเกิลในสารละลายลดลงเข้าใกล้ศูนย์เมื่อเทียบกับสารละลายเริ่มต้นดังแสดงในตารางที่ 2.8 สอดคล้องกับแอ็คติวิตี (Activity Coefficient) ของนิกเกิลไอออนในสารละลายมีแนวโน้มลดลงเมื่อค่า pH ของสารละลายเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากในสารละลายมีปริมาณของนิกเกิลไอออนลดลง ( $\text{Ni}^{2+}$ ) ดังแสดงรูปที่ 2.10 ซึ่งตะกอนนิกเกิลถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าตะกอนที่ได้เป็นผลึกของสารประกอบนิกเกิลไฮดรอกไซด์ของ  $\alpha\text{-(Ni(OH)}_2)$  และ  $\beta\text{-(Ni(OH)}_2)$  ที่มีมุมเลี้ยวเบนที่ปรากฏ 23.68, 35.16, 38.7 และ 52.0 ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 2.11

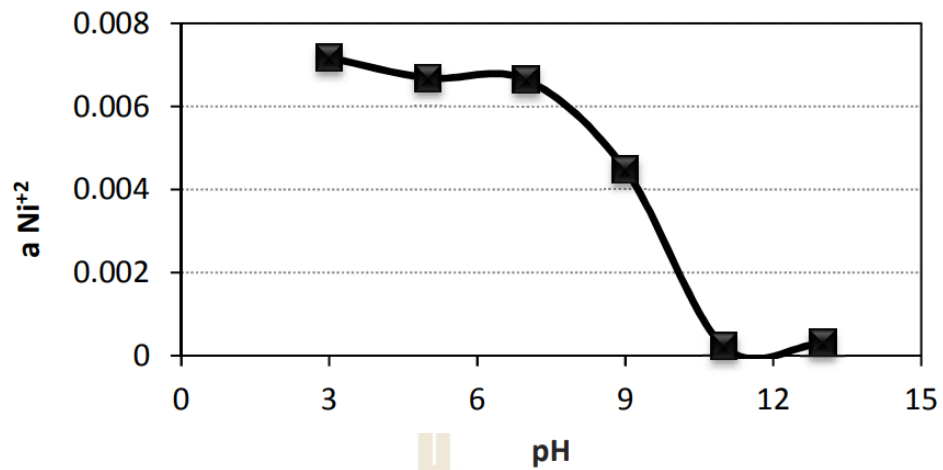




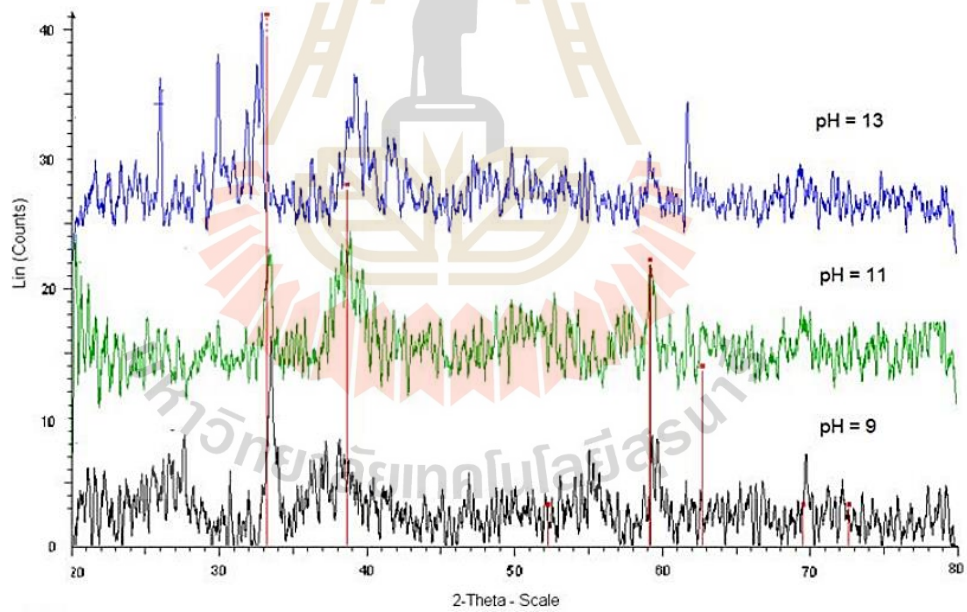
รูปที่ 2.9 แผนภาพ Eh-pH ของระบบ Ni-H<sub>2</sub>O (Ramiro, E. G. et al. 2017)

ตารางที่ 2.8 ผลการวิเคราะห์ทางเคมีของตะกอนนิกเกิลจากสารละลายนิกเกิลซัลเฟตเฮกซะไฮเดรต  
ที่ค่า pH ต่างกัน (Ramiro, E. G. et al. 2017)

	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9	pH 11	pH 13
Ni total (ppm)	40	40	40	40	40	40
Ni <sup>2+</sup> in solution (ppm)	38.5	38.5	35.2	24	0.2	0.1
Ni precipitated (ppm)	1.5	1.5	4.8	16	39.8	39.9



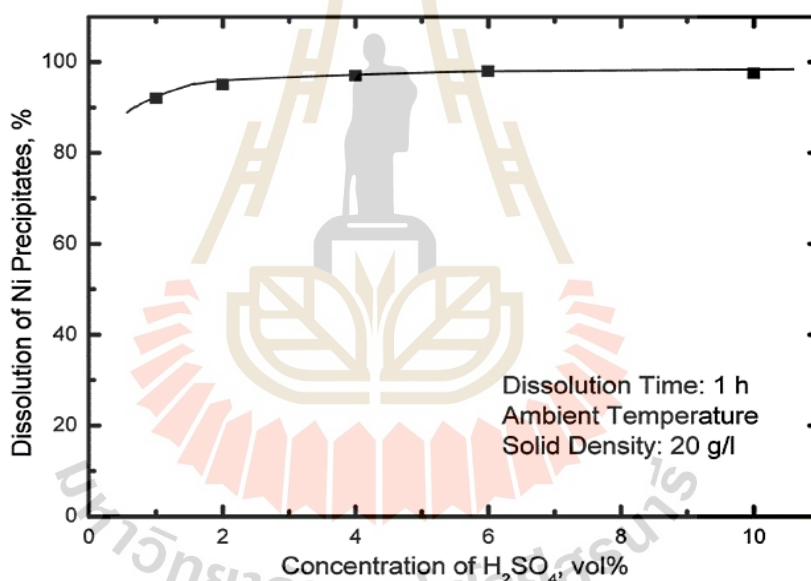
รูปที่ 2.10 อิทธิพลของค่า pH ต่อแอกติวิตี้ของนิกเกิลไอออนในสารละลาย (Ramiro, E. G. et al. 2017)



รูปที่ 2.11 ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตะกอนนิกเกิลที่ค่า pH 9, pH 11 และ pH 13 (Ramiro, E. G. et al. 2017)

### 2.5.5 อิทธิพลของชนิดและความเข้มข้นของกรดในการชะละลาย

Hwa, Y. L. (2013) ได้ทดลองชะละลายตะกอนนิกเกิลที่ได้จากการตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 1-10 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ภายใต้บรรยากาศปกติ อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 20 กรัมต่อลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 2.12 พบว่าการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกที่มีความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร สามารถทำให้การชะละลายนิกเกิลสูงถึง 90 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อค่าความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกเพิ่มขึ้นเป็น 2 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ความสามารถการชะละลายนิกเกิลเพิ่มเป็น 95 เปอร์เซ็นต์ จากเริ่มต้นที่ประมาณ 5,000 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็น 12,320 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งส่วนผสมทางเคมีแสดงดังในตารางที่ 2.9 เนื่องจากสารประกอบนิกเกิลไฮดรอกไซด์มีความสามารถในการละลายได้ดีในกรดซัลฟิวริกและอนุภาคของนิกเกิลที่มีอยู่ในตะกอนมีขนาดเล็กมากทำให้ถูกชะละลายออกมาได้ง่าย



รูปที่ 2.12 อิทธิพลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกต่อการละลายของตะกอนนิกเกิลจากน้ำยาชุบนิกเกิลไม่ใช่ไฟฟ้าเสื่อมสภาพ (Hwa, Y. L. 2013)

ตารางที่ 2.9 ส่วนผสมทางเคมีของสารละลายหลังการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก (Hwa, Y. L. 2013)

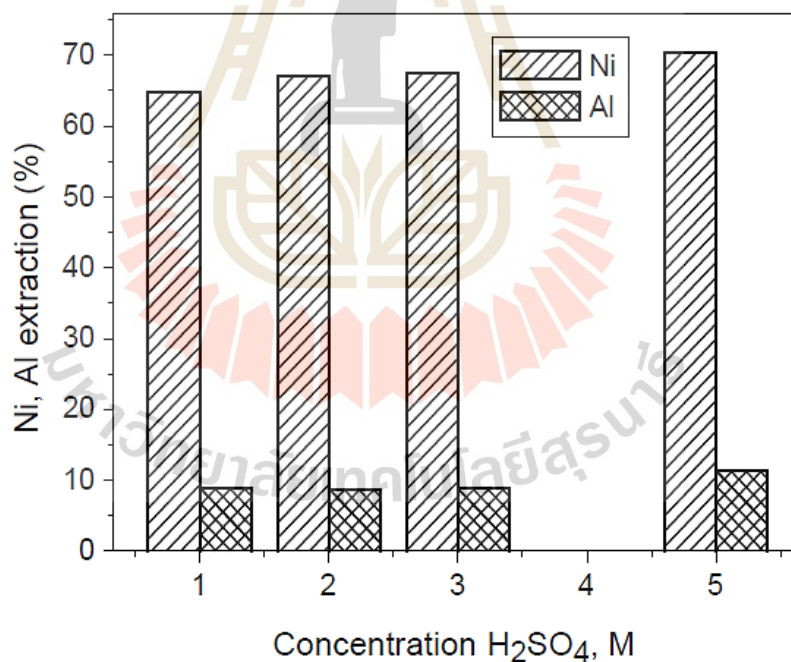
Element	Ni	P	Fe	Zn
Content (mg/L)	12,320	232	74.8	49.6

Mulak, W. et al. (2005) ได้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของการชะละลายสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพที่มีนิกเกิลเป็นองค์ประกอบด้วยกรดซัลฟิวริก โดยส่วนผสมทางเคมีของสารตัวอย่างแสดงดังในตารางที่ 2.10 ในการทดลองได้ใช้กรดซัลฟิวริกที่มีความเข้มข้นระหว่าง 1.0-5.0 M และปรับเปลี่ยนความเร็วของการกวนในระหว่างการละลายในช่วง 300-1200 รอบต่อนาที ซึ่งผลที่ได้แสดงดังในรูปที่ 2.13 โดยพบว่าอัตราการชะละลายของนิกเกิลนั้นไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกและความเร็วในการกวน

ตารางที่ 2.10 ส่วนผสมทางเคมีของสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพที่มีนิกเกิลเป็นองค์ประกอบ

(Mulak, W. et al. 2005)

Element	Ni	Al	Ca	Mg	C	H
Weight percentage %; (the oxygen content is not included)	13.5	40.2	0.33	0.05	1.08	0.31



รูปที่ 2.13 อิทธิพลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกต่อความสามารถในการละลายนิกเกิลและอะลูมิเนียมที่ 50°C (Mulak, W. et al. 2005)

Silva, J. E. et al. (2005) ได้ศึกษาพฤติกรรมการชะละลายของกากตะกอนกัลวานิก (galvanic sludge) ด้วยกรดซัลฟิวริกและสารละลายแอมโมเนียโดยใช้ความเข้มข้นของกรด 100 กรัมต่อลิตร ขนาดอนุภาคของตะกอนของเสียเล็กกว่า 1 มิลลิเมตร เวลาการชะละลาย 1 ชั่วโมง ความเร็วรอบในการกวนสารละลายในกระบวนการชะละลาย 700 รอบต่อนาที ซึ่งจากการทดลองพบว่าการกัศินิกเกิลมีค่าสูงถึง 95 เปอร์เซ็นต์ และนิกเกิลที่ได้จะอยู่ในรูปของนิกเกิลซัลเฟต ทั้งนี้ การชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกได้ให้ประสิทธิภาพในการชะละลายที่สูงกว่าการชะละลายด้วยแอมโมเนียหรือแอมโมเนียมคาร์บอเนต โดยสภาวะการทดลองได้แสดงในตารางที่ 2.11 และ 2.12 และผลการทดลองแสดงไว้ในตารางที่ 2.13 และ 2.14

ตารางที่ 2.11 สภาวะการชะละลายสารเร่งปฏิกิริยาใช้งานแล้วด้วยกรดซัลฟิวริก

(Silva, J. E. 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 (g/L)	5:1	10:1	20:1	5:1	10:1	20:1

ตารางที่ 2.12 สภาวะการชะละลายสารเร่งปฏิกิริยาใช้งานแล้วด้วยแอมโมเนียและแอมโมเนียม

คาร์บอเนต (Silva, J. E. et al. 2005)

Condition	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±0.6	9.63±0.1	11.32±0.4	9.61±0.2	9.75±0.2	9.85±0.2

ตารางที่ 2.13 ส่วนผสมทางเคมีของสารละลายที่เกิดจากการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก

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

Leaching test	Leached metal ions (gL <sup>-1</sup> ) (%)						
	Cu	Cr	Fe	Ni	Pb	Zn	[Ni+Cu+Zn] / [Cr+Fe+Pb]
1	7.45 (88.6)	13.83 (98.2)	1.13 (36.8)	18.59 (98.0)	0.04 (5.6)	5.87 (99.2)	2.13
2	3.72 (88.5)	6.47 (91.9)	0.57 (37.1)	8.6 (90.8)	0.01 (3.0)	2.83 (95.5)	2.15
3	1.77 (84.1)	3.48 (98.8)	0.27 (35.8)	4.7 (99.2)	0.002 (2.5)	1.43 (96.3)	2.10
4	6.52 (77.6)	13.97 (99.2)	1.53 (50.0)	18.08 (95.4)	0.04 (4.9)	5.31 (89.8)	1.93
5	3.28 (78.0)	5.97 (84.8)	0.7 (45.9)	8.8 (92.9)	0.02 (5.5)	2.83 (95.7)	2.23
6	1.66 (79.0)	2.9 (82.3)	0.34 (44.2)	4.19 (88.4)	0.01 (4.0)	1.31 (88.6)	2.21

ตารางที่ 2.14 ส่วนผสมทางเคมีของสารละลายที่เกิดจากการชะละลายด้วยแอมโมเนีย

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

Leaching test	Leached metal ions (g <sup>L</sup> <sup>-1</sup> ) (%)					
	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	[Ni+Cu+Zn]/[Cr+Fe+Pb]
1	1.24 (30.0)	0.07 (1.2)	0.98 (10.3)	udl	0.36 (23.0)	35.86
2	1.11 (28.0)	0.13 (1.8)	1.19 (20.6)	0.009 (25.0)	0.45 (18.0)	20.24
3	0.74 (18.6)	0.02 (0.5)	0.46 (5.6)	udl	0.13 (8.5)	83.44
4	1.88 (44.9)	0.55 (7.7)	2.94 (30.4)	0.003 (7.5)	0.89 (42.0)	10.22
5	2.59 (61.4)	1.09 (14.3)	4.25 (42.3)	0.009 (25.0)	1.21 (47.5)	7.29
6	2.90 (69.7)	1.52 (19.7)	4.75 (49.4)	0.004 (12.5)	1.37 (51.5)	5.92



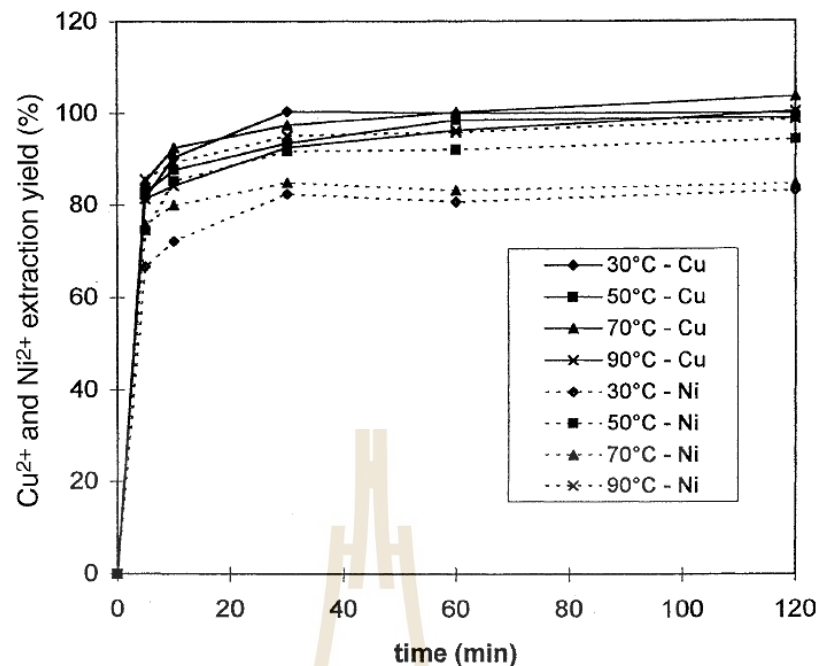
Vegli, F. et al. (2002) ได้ศึกษาการกัดกร่อนโลหะมีค่าจากตะกอนกัลวานิกส์ ซึ่งเป็นตะกอนที่มีปริมาณของโลหะสูงโดยวิธีการชะละลายและทำให้โลหะมีความบริสุทธิ์ด้วยวิธีอิเล็กโตรวินนิ่ง ในการทดลองได้ชะละลายกากตะกอนด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้นในช่วง 0.05-0.15 M อุณหภูมิการชะละลายในช่วง 30-50°C โดยสภาวะการทดลองต่าง ๆ แสดงดังในตารางที่ 2.15 ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 2.14 พบว่าการชะละลายของทองแดงและนิกเกิลในช่วงเวลา 5-10 นาที มีค่าสูงถึง 94-95 เปอร์เซ็นต์

ตารางที่ 2.15 สภาวะการทดลองการชะละลายตะกอนกัลวานิกส์ด้วยกรดซัลฟิวริก

(Vegli, F. et al. 2002)

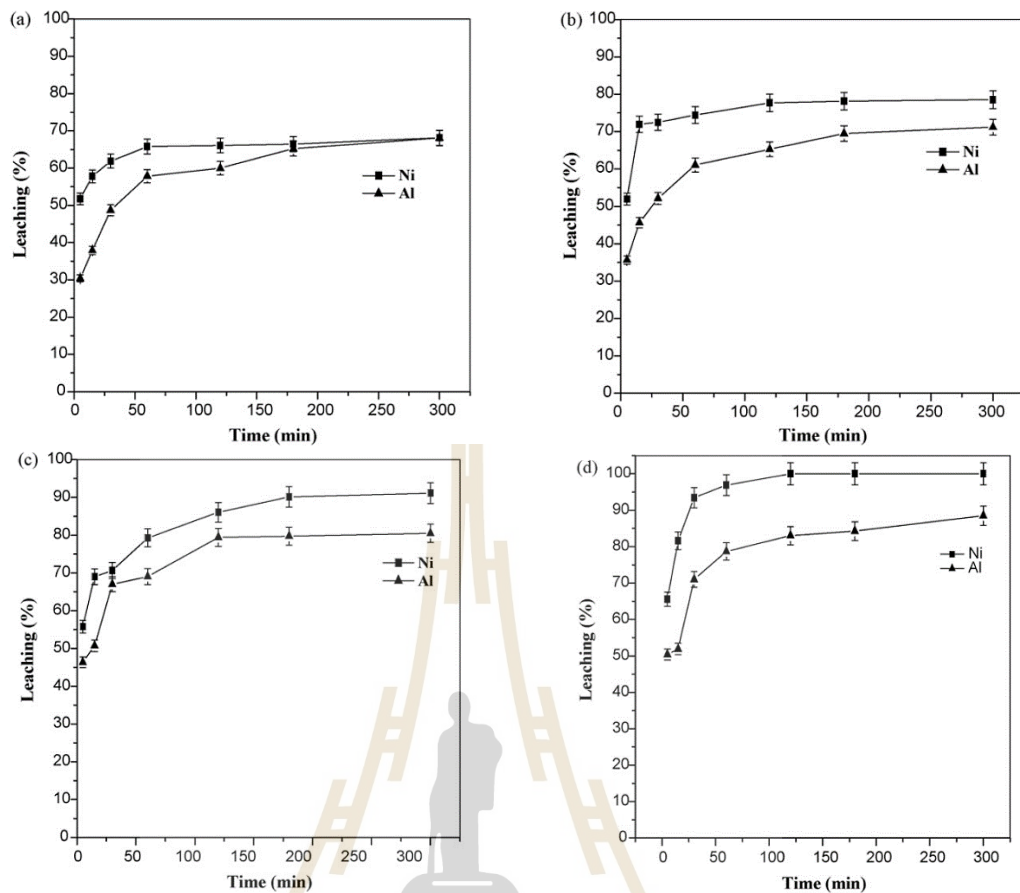
Cond.	Run No.											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (M)	0.05	0.10	0.15	0.05	0.10	0.15	0.05	0.10	0.15	0.05	0.10	0.15
Temp. (°C)	30	30	30	50	50	50	70	70	70	90	90	90
pH t=0 h	1.24	0.98	0.81	1.16	0.94	0.78	1.16	0.87	0.70	1.14	0.93	0.74
pH t=0.5 h	2.10	1.50	1.24	2.21	1.57	1.27	2.22	1.64	1.37	2.18	1.57	1.28
pH t=2 h	2.32	1.6	1.32	2.34	1.64	1.32	2.37	1.66	1.37	2.35	1.64	1.37





รูปที่ 2.14 อิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาในการชะละลายต่อความสามารถในการชะละลายของทองแดงและนิกเกิลของตะกอนกัลวานิกส์ที่อุณหภูมิการชะละลายต่าง ๆ (อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว : 10 กรัมต่อลิตร) (Vegli, F. et al. 2002)

Jin, Y. L. et al. (2010) ได้ศึกษาการกู้คืนนิกเกิลจาก Raneynickel catalyst ที่ใช้งานแล้ว ในการทดลองได้ชะละลายด้วยความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 6-12 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ที่อุณหภูมิ 30°C และอัตราการชะละลายของแข็งต่อของเหลว 10 กรัมต่อลิตร ผลการทดลองแสดงดังในรูปที่ 2.15 พบว่าการชะละลายขึ้นตัวอย่างด้วยความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 12 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ส่งผลให้ประสิทธิภาพของการชะละลายนิกเกิลและอะลูมิเนียมสูงสุด ในเวลา 60 นาที และการชะละลายที่ใช้นานกว่า 60 นาที ก็มีผลไม่แตกต่างกัน

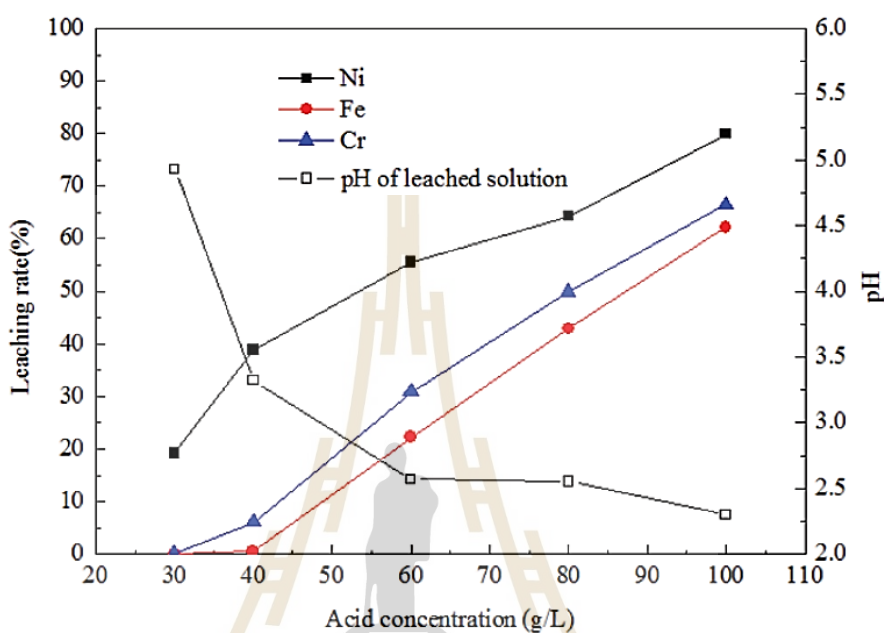


รูปที่ 2.15 อิทธิพลของเวลาในการชะละลายต่อความสามารถในการชะละลายของอะลูมิเนียมและนิกเกิลที่ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกที่แตกต่างกัน (a) ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 6 vol.%, (b) ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 8 vol.%, (c) ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 10 vol.%, (d) ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 12 vol.%, อุณหภูมิ 30°C อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 10 กรัมต่อลิตร (Jin, Y. L. et al. 2010)

Zhongguang, J. et al. (2016) ได้ศึกษาความเป็นไปได้ในการกู้คืนนิกเกิลจากกากตะกอนเหล็กกล้าไร้สนิมด้วยการชะละลายแบบหมุนเวียนโดยส่วนผสมทางเคมีแสดงดังในตารางที่ 2.16 โดยจะพบว่ามีเหล็กและโครเมียมที่ค่อนข้างสูงซึ่งโลหะดังกล่าวจะมีผลต่อความสามารถในการกู้คืนนิกเกิลเป็นอย่างมาก ในการทดลองกู้คืนนิกเกิลได้ชะละลายตะกอนตัวอย่างในอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 1:4.5 ความเร็วของการกวนในระหว่างการชะละลาย 350 รอบต่อนาที เวลา 1 ชั่วโมง ความเข้มข้นของซัลฟิวริก 30-100 กรัมต่อลิตร ซึ่งผลการทดลองได้แสดงในรูปที่ 2.16 โดยจากการทดลองพบว่าเมื่อความเข้มข้นของกรดมากขึ้นอัตราการชะละลายของโลหะจะมากขึ้นอย่างต่อเนื่อง

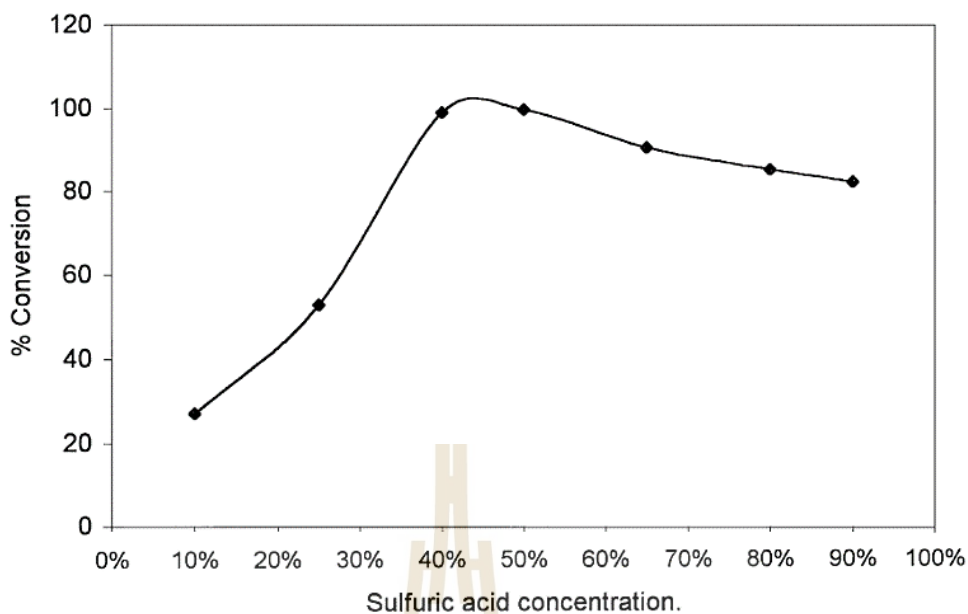
ตารางที่ 2.16 ส่วนผสมทางเคมีของตะกอนเหล็กกล้าไร้สนิม (Zhongguang, J. et al. 2016)

Elements	Fe	Cr	Ni
Contents (mg/L)	21.68	2.42	2.78



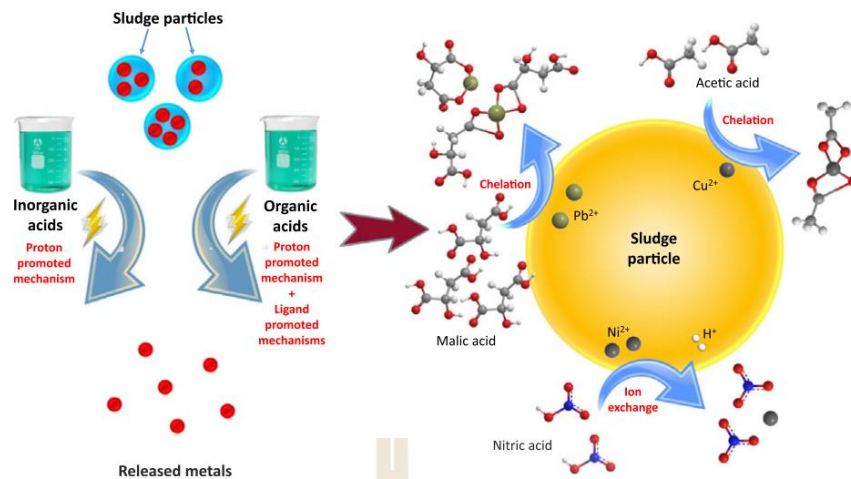
รูปที่ 2.16 อิทธิพลของความเข้มข้นของกรดต่อความสามารถในการชะละลายของโลหะต่าง ๆ และต่อค่า pH ของสารละลาย (Zhongguang, J. et al. 2016)

Al-Mansi, N. M. et al. (2002) ได้ศึกษาความเป็นไปได้ในการกู้คืนนิกเกิลจากสารเร่งปฏิกิริยาใช้แล้ว ในการทดลองได้นำตัวอย่างมาชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 10-90 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ผลการทดลองแสดงดังในรูปที่ 2.17 โดยพบว่าอัตราการชะละลายนิกเกิลมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของกรดเพิ่มขึ้นโดยมีค่าสูงสุดประมาณ 99 เปอร์เซ็นต์ ที่ความเข้มข้นกรดประมาณ 50 เปอร์เซ็นต์ อย่างไรก็ตามอัตราการชะละลายลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดจากประมาณ 40-50 เปอร์เซ็นต์ เป็น 90 เปอร์เซ็นต์

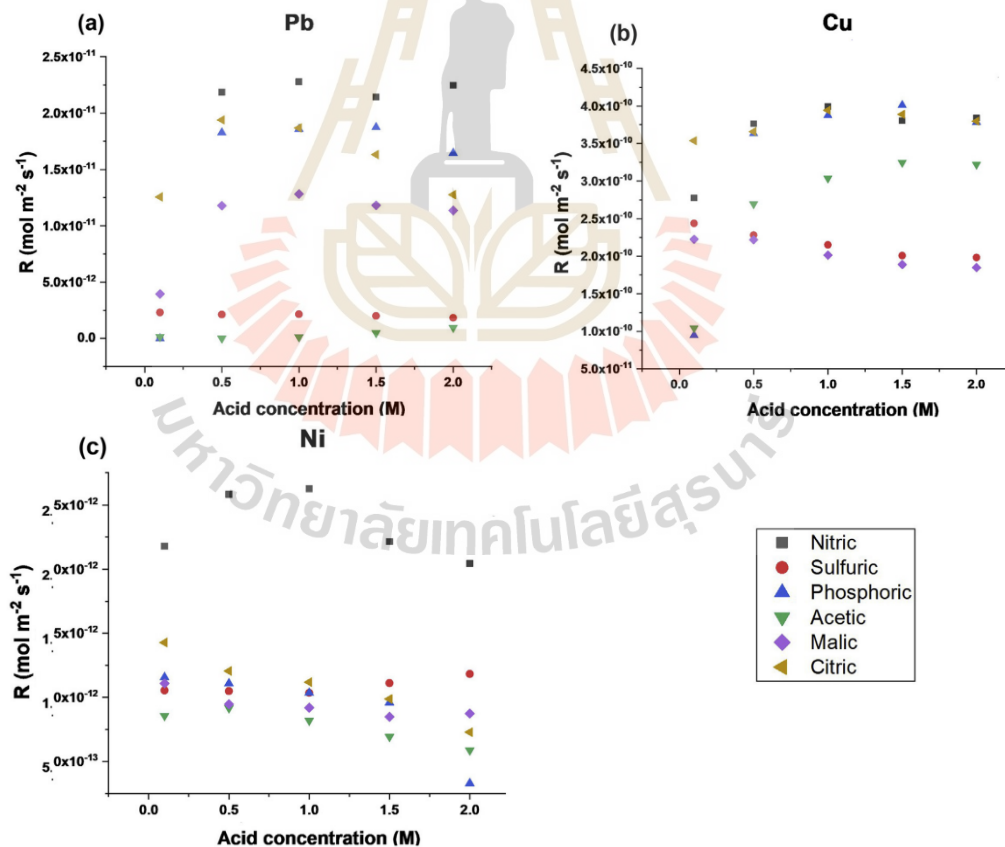


รูปที่ 2.17 อิทธิพลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกต่ออัตราการชะละลาย  
(Al-Mansi, N. M. et al. 2002)

Gunarathne, V. et al. (2019) ได้ศึกษาการชะละลายของโลหะหนักจากกากตะกอนอุตสาหกรรมไฟฟ้าด้วยกรดอินทรีย์ (organic acid) ได้แก่ อะซิติก มาลิก และซิตริก และกรดอนินทรีย์ (Inorganic acid) ได้แก่ ไนตริก ซัลฟิวริก และฟอสฟอริก ที่ความเข้มข้น 0.1-2.0 โมลต่อลิตร และอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 20, 60 และ 100 กรัมต่อลิตร ที่ความเร็วรอบในการกวน 100 รอบต่อนาที อุณหภูมิห้อง เป็นระยะเวลา 12 ชั่วโมง ซึ่งกลไกการปลดปล่อยไอออนของโลหะหนักจากกากตะกอนนั้นส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของโปรตรอนส่งเสริมให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายแสดงดังในรูปที่ 2.18 จากผลการทดลองพบว่ากรดอนินทรีย์ชนิดไนตริกให้อัตราการปลดปล่อยของไอออนโลหะ ตะกั่ว ทองแดง และนิกเกิล ได้สูงสุดเมื่อเทียบกับกรดชนิดอื่น โดยนิกเกิลมีอัตราการปลดปล่อยของไอออนสูงที่สุดที่ความเข้มข้นกรดไนตริกตั้งแต่ 0.1-2.0 โมลต่อลิตร และอัตราการปลดปล่อยของทองแดงที่ความเข้มข้นกรด 0.5 โมลต่อลิตรด้วยกรดไนตริก ฟอสฟอริก และซิตริกใกล้เคียงกันแสดงดังในรูปที่ 2.19



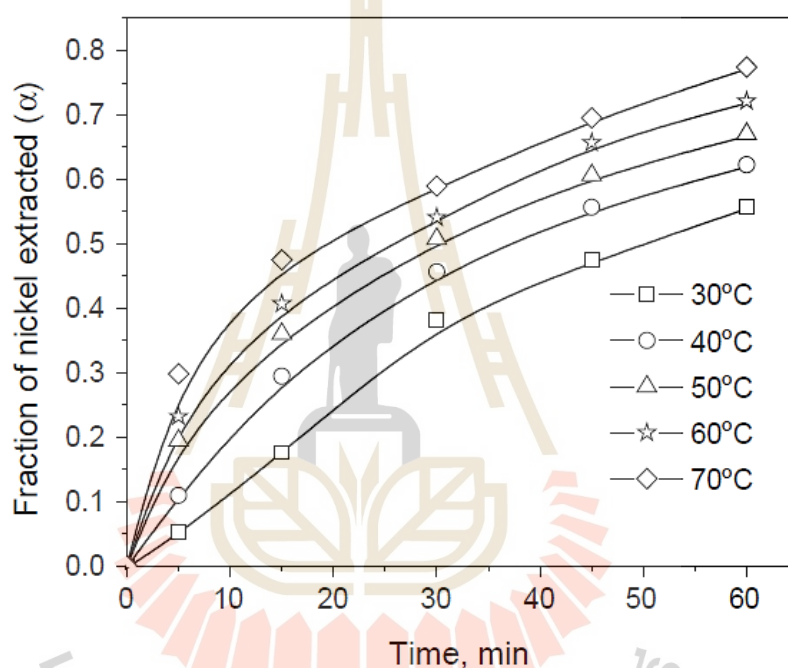
รูปที่ 2.18 แผนภาพอธิบายกลไกการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะหนักจากกากตะกอน (Gunarathne, V. et al. 2019)



รูปที่ 2.19 อิทธิพลของชนิดของกรดที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ ต่ออัตราการปลดปล่อยไอออนโลหะ ตะกั่ว ทองแดง และนิกเกิล (Gunarathne, V. et al. 2019)

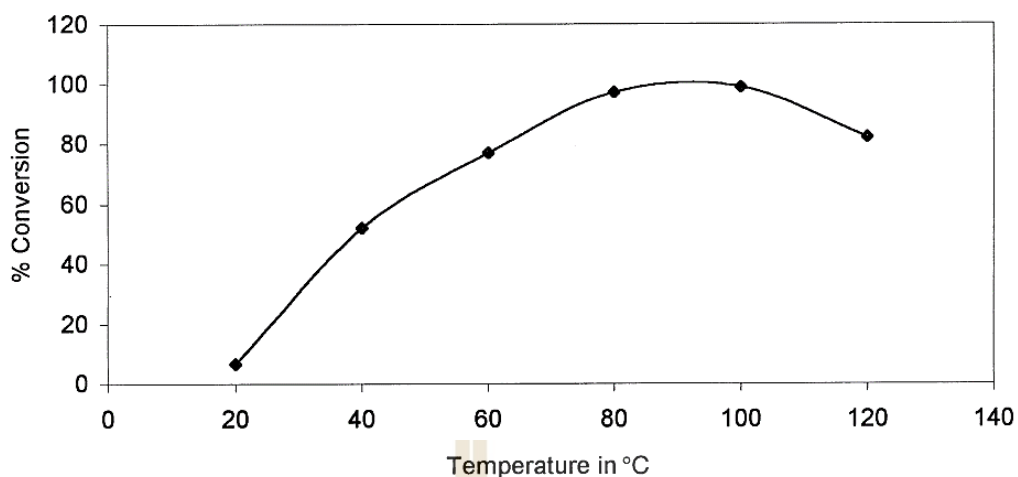
## 2.5.6 ผลของอุณหภูมิในการชะละลาย

Mulak, W. et al. (2005) ได้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของการชะละลายสารเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้วที่มีนิกเกิลเป็นองค์ประกอบด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2.0 M ในช่วงอุณหภูมิ 30-70°C และกวนสารละลายในระหว่างการชะละลายด้วยความเร็ว 300-1200 รอบต่อนาที ผลการทดลองแสดงดังในรูปที่ 2.20 พบว่าการชะละลายที่อุณหภูมิสูงกว่าจะทำให้เกิดการชะละลายของนิกเกิลสูงกว่าในทุก ๆ ช่วงเวลาของการชะละลาย การชะละลายที่อุณหภูมิ 70°C ความเร็วรอบในการกวน 600 รอบต่อนาที จะทำให้การชะละลายได้ผลดีที่สุด



รูปที่ 2.20 อิทธิพลของเวลาการชะละลายต่อความสามารถในการชะละลายนิกเกิลที่อุณหภูมิต่าง ๆ (Mulak, W. et al. 2005)

Al-Mansi, N. M. et al. (2002) ได้ศึกษาความเป็นไปได้ในการกู้คืนนิกเกิลจากสารเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว ในการทดลองได้ชะละลายตัวอย่างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 50 เปอร์เซ็นต์ ในช่วงอุณหภูมิต่าง ๆ กัน โดยผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 2.21 ซึ่งพบว่าเมื่ออุณหภูมิการชะละลายเพิ่มขึ้นอัตราในการชะละลายนิกเกิลเพิ่มขึ้นสูงถึง 99 เปอร์เซ็นต์ จนถึงอุณหภูมิในช่วง 80-100°C จะทำให้เกิดการชะละลายสูงสุด จากนั้นเมื่ออุณหภูมิการชะละลายเพิ่มขึ้นอัตราในการชะละลายจะลดลง



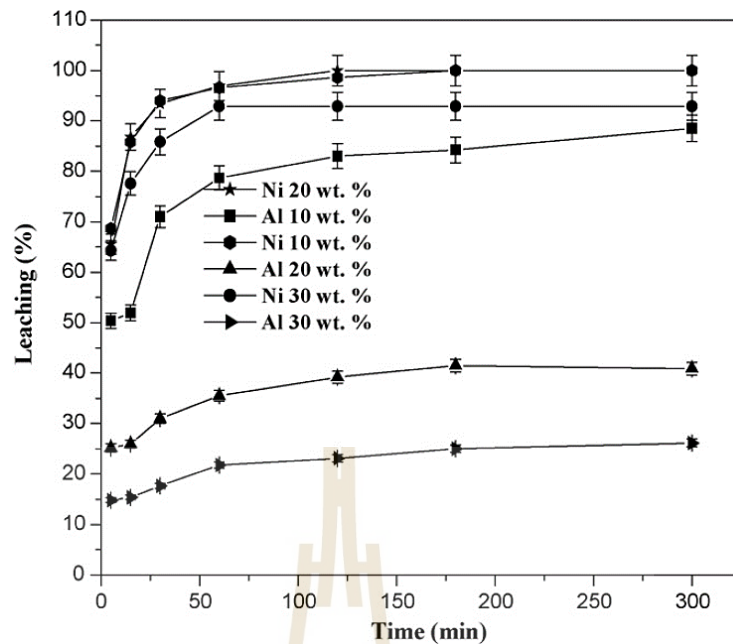
รูปที่ 2.21 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อเปอร์เซ็นต์การชะละลายของนิกเกิล

(Al-Mansi, N. M. et al. 2002)

### 2.5.7 ผลของอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวในการชะละลาย

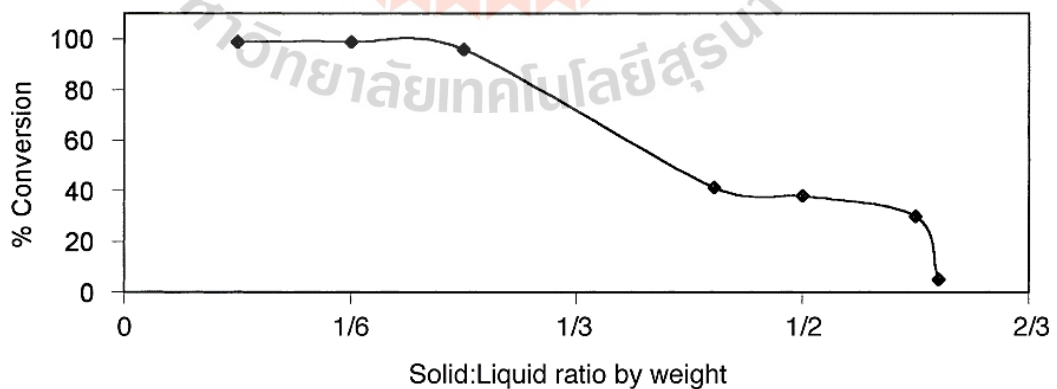
Jin, Y. L. et al. (2010) ได้ศึกษาการกู้คืนนิกเกิลจาก Raneynickel catalyst ที่ใช้งานแล้ว โดยได้ทดลองชะละลายตัวอย่างด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 12 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร อัตราส่วนของการชะละลายของแข็งต่อของเหลว 10-30% อุณหภูมิการชะละลาย 30°C และ 90°C ระยะเวลาในการชะละลาย 30-120 นาที ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 2.22 ซึ่งพบว่าเมื่อสัดส่วนของการชะละลายของแข็งต่อของเหลวเพิ่มขึ้นอัตราในการชะละลายจะลดลงและการชะละลายด้วยระยะเวลา 50-100 นาที จะเกิดการชะละลายได้สูงสุด

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



รูปที่ 2.22 อิทธิพลเวลาต่อความสามารถในการชะละลายโลหะต่าง ๆ เมื่อชะละลายด้วยอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวต่างกัน (Jin, Y. L. et al. 2010)

Al-Mansi, N. M. et al. (2002) ได้ศึกษาความเป็นไปได้ในการกู้คืนนิกเกิลจากสารเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว ในการทดลองได้ชะละลายตัวอย่างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 50 เปอร์เซ็นต์ มีผลการทดลองแสดงในรูปที่ 2.23 ซึ่งพบว่าเมื่อสัดส่วนโดยน้ำหนักของของแข็งต่อของเหลวเพิ่มขึ้นมีผลทำให้ความสามารถในการชะละลายต่ำลง

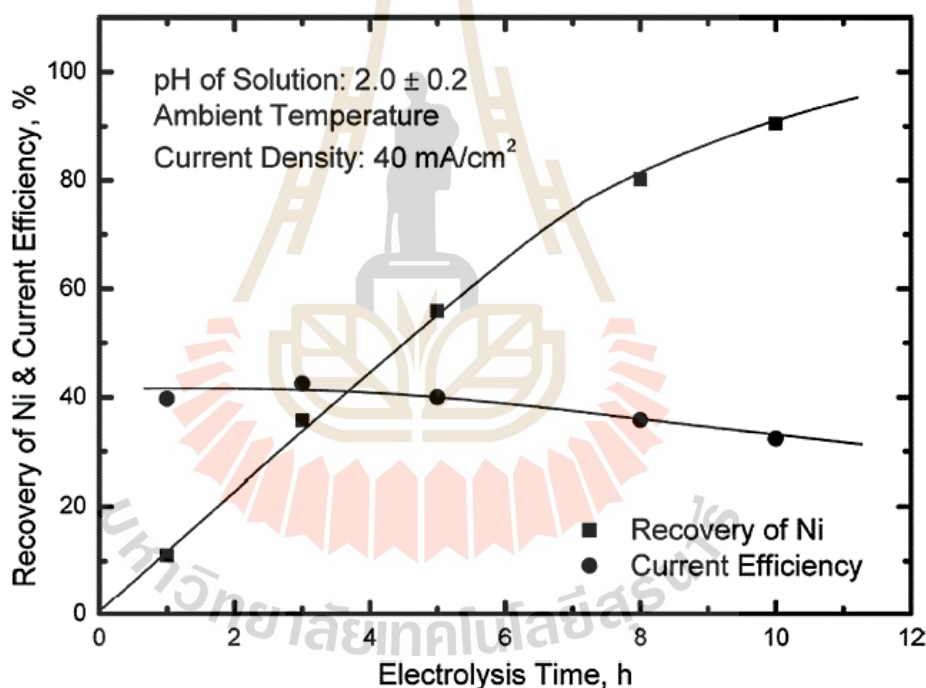


รูปที่ 2.23 อิทธิพลของอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวต่อความสามารถในการชะละลายนิกเกิล (Al-Mansi, N. M. et al. 2002)



### 2.5.8 กระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง

Hwa, Y. L. (2013) ได้ศึกษาการแยกสกัดนิกเกิลจากสารละลายด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง ในการทดลองได้ควบคุมให้สารละลายอิเล็กโทรไลต์มีค่า pH  $2.0 \pm 0.2$  ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่  $40 \text{ mA/cm}^2$  ภายใต้บรรยากาศปกติ เป็นเวลา 10 ชั่วโมง มีผลการทดลองแสดงในรูปที่ 2.24 พบว่าเมื่อระยะเวลาของกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งที่ 1-5 ชั่วโมง อัตราการกู้คืนของนิกเกิลมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง เมื่อระยะเวลาในการกู้คืนนิกเกิลเพิ่มขึ้นมากกว่า 5 ชั่วโมง อัตราการกู้คืนนิกเกิลลดลงเล็กน้อยและอัตราการกู้คืนนิกเกิลสูงถึง 90 เปอร์เซ็นต์ ที่ระยะเวลา 10 ชั่วโมง นอกจากนี้ พบว่าประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าของการกู้คืนนิกเกิลลดลงจาก 40 เปอร์เซ็นต์ เป็น 37.2 เปอร์เซ็นต์ ที่เวลา 1-10 ชั่วโมง เนื่องจากความเข้มข้นของนิกเกิลในสารละลายลดลงและไปสะสมตัวที่แคโทดเพิ่มขึ้น



รูปที่ 2.24 ประสิทธิภาพการกู้คืนนิกเกิลและประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าของกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งของสารละลายนิกเกิลที่เวลาต่างกัน (Hwa, Y. L. 2013)

Idhayachader, R. et al. (2010) ได้ศึกษากระบวนการอิเล็กโทรไลซิสในการกู้คืนนิกเกิลจากน้ำยาชุบนิกเกิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้าที่ใช้งานแล้ว ในการทดลองได้ใช้เหล็กกล้าคาร์บอนต่ำและเหล็กกล้าที่เคลือบด้วยทองคำเป็นขั้วลบ ในการทดลองได้ศึกษาถึงผลของตัวแปรต่าง ๆ ได้แก่ ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า เวลา ส่วนผสมและค่า pH ของสารละลายต่อการกู้คืนและประสิทธิภาพ

ของกระแสไฟฟ้า จากการทดลองพบว่าเมื่อให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจะทำให้ไอออนของโลหะถูกขจัดออกจากบริเวณขั้วลบเพิ่มขึ้นและจะเกิด  $H^+$  ร่วมกับไอออนของโลหะในสารละลายส่งผลให้ความต่างศักย์สูง จากผลการทดลองที่แสดงในตารางที่ 2.17 จะสังเกตได้ว่าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 5 A/dm<sup>2</sup> มีผลทำให้เกิดประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าสูงสุด จากนั้นเมื่อเพิ่มความหนาแน่นไฟฟ้าจะทำให้ประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าลดลง นอกจากนี้ยังพบว่าประสิทธิภาพการกู้คืนที่เพิ่มขึ้นจนถึงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 5 A/dm<sup>2</sup> และเมื่อเพิ่มความหนาแน่นไฟฟ้าขึ้นประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าจะลดลง จากศึกษาผลของค่า pH ของสารละลายต่อประสิทธิภาพการกู้คืนโลหะและประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าได้แสดงในตารางที่ 2.18 ซึ่งจากการทดลองพบว่าเมื่อค่า pH เพิ่มขึ้นประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าและการกู้คืนโลหะลดลง

ตารางที่ 2.17 อิทธิพลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่อประสิทธิภาพการกู้คืนโลหะและประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้า (Idhayachander, R. et al. 2010)

S.No	Current density, A/dm <sup>2</sup>	Current applied, Amps	Current efficiency, %	Recovery efficiency, %
1	3.0	0.27	78.71	13.62
2	4.0	0.36	72.46	18.18
3	4.5	0.40	76.50	20.44
4	5.0	0.45	80.18	24.99
5	5.5	0.50	78.50	22.74
6	6.0	0.54	75.87	27.22
7	7.0	0.63	55.78	22.71
8	8.0	0.72	39.82	20.41

ตารางที่ 2.18 อิทธิพลของค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าของการกู้คืนโลหะ (Idhayachander, R. et al. 2010)

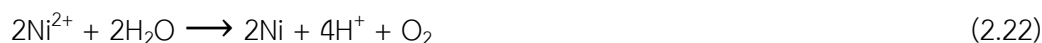
S.No	pH	Current efficiency, %	Recovery efficiency, %
1	4.23	80.18	24.99
2	5.00	78.11	22.71
3	6.00	75.01	20.44
4	7.00	67.50	15.89

Brown, H. T. et al. (1997) ได้ศึกษาการสกัดนิกเกิลจากสารละลายโดยใช้กระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งและได้เสนอวิธีการคำนวณเพื่อหาค่าความต่างศักย์ของเซลล์สำหรับกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งของนิกเกิลดังสมการที่ (2.21) โดยปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นแสดงดังในสมการที่ (2.22) ซึ่งจากการศึกษาพบว่าค่าความต่างศักย์ของเซลล์ไฟฟ้าในการสกัดนิกเกิลมีค่าเท่ากับ 3.6 โวลต์

$$E_{\text{cell}} = E_A - E_C + E_R \quad (2.21)$$

เมื่อ  $E_{\text{cell}}$  คือ ค่าความต่างศักย์ของเซลล์  
 $E_A$  คือ ค่าความต่างศักย์ครึ่งเซลล์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วแอโนด  
 $E_C$  คือ ค่าความต่างศักย์ครึ่งเซลล์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วแคโทด  
 $E_R$  คือ ค่าความต่างศักย์ของอิเล็กโทรไลต์

จากปฏิกิริยาของระบบที่เกิดขึ้น ได้แก่



จะมีค่า  $E_A = +1.99 \text{ V}$

$E_C = -0.56 \text{ V}$

$E_R = +1.05 \text{ V}$

แทนค่าลงในสมการที่ (2.21) จะได้  $E_{\text{cell}}$  เท่ากับ 3.60 V

Shinichiro, A. et al. (1978) ได้ศึกษาการสกัดโลหะนิกเกิลด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งโดยมีสารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นสารประกอบซัลเฟต ใช้แคโทดเป็นไทเทเนียม (10 X 15 เซนติเมตร) ที่มีความหนาอย่างน้อย 0.5 เซนติเมตร ส่วนแอโนดเป็น Pb-6%Sb อุณหภูมิของอิเล็กโทรไลต์ประมาณ 30°C ถึง 90°C และกำหนดความหนาแน่นกระแสแคโทดประมาณ 200 ถึง 600 A/m<sup>2</sup> หรือสูงกว่า ใช้เวลานานเกินกว่า 40 ชั่วโมง จากการทดลองพบว่าที่ความหนาแน่นกระแสแคโทด 300 A/m<sup>2</sup> อุณหภูมิ 60°C, pH 3, เวลา 50 ชั่วโมง มีผลทำให้ประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าสูงถึง 85 เปอร์เซ็นต์ และความหนาของนิกเกิลที่แคโทดโดยเฉลี่ยประมาณ 0.17 เซนติเมตร และทดลองที่ความหนาแน่นกระแสแคโทด 600 A/m<sup>2</sup> อุณหภูมิ 60°C, pH 3, เวลา 72 ชั่วโมง มีผลทำให้ค่าประสิทธิภาพของกระแสไฟฟ้า 85 เปอร์เซ็นต์ และความหนาของนิกเกิลที่แคโทดมีค่าเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเป็น 0.49 เซนติเมตร ส่วนการทดลองที่ใช้ความหนาแน่นกระแสแคโทด 400 A/m<sup>2</sup> อุณหภูมิ 60°C, pH 3, เวลา 72 ชั่วโมง ก็ทำให้ประสิทธิภาพของกระแสไฟฟ้าเท่ากันแต่ความหนาเฉลี่ยของนิกเกิลมีค่าลดลงเป็น 0.33 เซนติเมตร จากการทดลองสรุปได้ว่าการเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพของกระแสและระยะเวลาในการทำอิเล็กโทรวินนิ่งมีผลโดยตรงกับนิกเกิลที่จะมาสะสมตัวที่ขั้วแคโทด

## 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การกู้คืนโลหะนิกเกิลจากน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพด้วยกระบวนการโลหวิทยา สารละลายร่วมกับโลหวิทยาเคมีไฟฟ้า มีผลงานทางวิชาการที่เกี่ยวข้องที่น่าสนใจ ดังนี้

Hwa, Y. L. (2013) ได้ศึกษาการแยกและการกู้คืนนิกเกิลจากน้ำยาชุบนิกเกิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพด้วยกระบวนการทางโลหวิทยาสารละลายและกระบวนการโลหวิทยาเคมีไฟฟ้า โดยการทดลองเริ่มจากการแยกนิกเกิลออกจากสารละลายที่มีฟอสฟอรัสละลายเจือปน ( $\text{NiSO}_4 \cdot 2\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และแคลเซียมไฮดรอกไซด์  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ในการตกตะกอนของนิกเกิล พบว่าการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ช่วยให้การตกตะกอนของนิกเกิลในรูปสารประกอบไฮดรอกไซด์ได้ดีกว่าแคลเซียมไฮดรอกไซด์และไม่มีการตกตะกอนของฟอสฟอรัสร่วมด้วย จากนั้นชะละลายตะกอนด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 1-10 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ภายใต้บรรยากาศปกติ อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 20 กรัมต่อลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกที่มีความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร สามารถทำให้การชะละลายนิกเกิลสูงถึง 90 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อค่าความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกเพิ่มขึ้นเป็น 2 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ทำให้ความสามารถการชะละลายนิกเกิลเป็น 95 เปอร์เซ็นต์ จากเริ่มต้นที่ประมาณ 5,000 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็น 12,320 มิลลิกรัมต่อลิตร และใช้แยกสกัดนิกเกิลด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง ในการทดลองได้ควบคุมให้สารละลายอิเล็กโทรไลต์มีค่า pH  $2.0 \pm 0.2$  ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่ 40 mA/cm<sup>2</sup> ภายใต้บรรยากาศปกติ เป็นเวลา 10 ชั่วโมง พบว่าเมื่อระยะเวลาของกระบวนการอิเล็ก

โตรวินนิ่งที่ 1-5 ชั่วโมง อัตราการกู้คืนของนิกเกิลมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง เมื่อระยะเวลาในการกู้คืนนิกเกิลเพิ่มขึ้นมากกว่า 5 ชั่วโมงอัตราการกู้คืนนิกเกิลลดลงเล็กน้อยและอัตราการกู้คืนนิกเกิลสูงถึง 90 เปอร์เซ็นต์ และประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าของการกู้คืนนิกเกิลเมื่อเวลาผ่านไป 10 ชั่วโมง ลดลงจาก 40 เปอร์เซ็นต์ เป็น 37.2 เปอร์เซ็นต์ จากการทดลองพบว่าการแยกนิกเกิลจากสารเจือปน โดยการตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ค่า pH มากกว่า 10 ให้ประสิทธิภาพสูงมากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ และการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้นต่ำมีประสิทธิภาพการชะละลายนิกเกิลได้ถึง 90 เปอร์เซ็นต์ ส่วนการสกัดนิกเกิลด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งที่เวลามากกว่า 10 ชั่วโมง สามารถกู้คืนนิกเกิลได้มากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์

Ramiro, E. G. et al. (2017) และ Tsai, T. H. et al. (2020) ได้ศึกษาพฤติกรรมของการตกตะกอนของสารละลายนิกเกิลซัลเฟตเฮกซะไฮเดรต ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ที่ค่า pH ตั้งแต่ 3-13 ในการทดลองได้ปรับค่า pH สารละลายด้วยเบสแก่ เช่น โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เป็นต้น โดยเร่งการตกตะกอนด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 4,000-10,000 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากการทดลองพบว่านิกเกิลเริ่มตกตะกอนด้วยสารประกอบไฮดรอกไซด์ที่ค่า pH 3 และมีแนวโน้มตกตะกอนเพิ่มขึ้นเมื่อค่า pH เพิ่มขึ้น นิกเกิลที่ตกตะกอนส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของนิกเกิลไฮดรอกไซด์  $\alpha\text{-(Ni(OH)}_2)$  และ  $\beta\text{-(Ni(OH)}_2)$  ซึ่งประสิทธิภาพของการตกตะกอนด้วยสารประกอบไฮดรอกไซด์ที่ค่า pH มากกว่า 11 มีค่าสูงถึง 98 เปอร์เซ็นต์

Mulak, W. et al. (2005) ได้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของการชะละลายสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพที่มีนิกเกิลเป็นองค์ประกอบชนิด  $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$  ด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2 M ภายใต้สภาวะการทดลองที่ความเร็วรอบของการกวน 300-1200 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 30-70°C เป็นเวลา 60 นาที จากการทดลองพบว่าอัตราการชะละลายของนิกเกิลไม่ขึ้นกับความเร็วรอบในการกวนสารละลาย และที่อุณหภูมิของการชะละลายเพิ่มขึ้นทำให้อัตราการชะละลายนิกเกิลสูงขึ้นด้วย เนื่องจากอุณหภูมิสูงจะใช้พลังงานในการกระตุ้น (Activity Energy) ให้เกิดปฏิกิริยาการชะละลายของนิกเกิลเพิ่มขึ้น

Idhayachader, R. et al. (2010) ได้ศึกษากระบวนการอิเล็กโทรไลซิสในการกู้คืนนิกเกิลจากน้ำยาชุบนิกเกิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้าที่ใช้งานแล้ว ในการทดลองใช้ขั้วบวกเป็นแผ่นแพลตตินัมขนาด 4.0x1.5 เซนติเมตร และขั้วลบเป็นเหล็กกล้าคาร์บอนต่ำและเหล็กกล้าที่เคลือบด้วยทองคำขนาด 4.0x1.0 เซนติเมตร ศึกษาถึงผลของตัวแปรต่าง ๆ ได้แก่ ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าและเวลาต่อการกู้คืนและประสิทธิภาพของกระแสไฟฟ้า จากการทดลองพบว่าเมื่อความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจะทำให้ไอออนโลหะในสารละลายแตกตัวและไปเกาะที่ขั้วลบเพิ่มขึ้น และที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นไฮโดรเจนไอออนจะถูกปลดปล่อยเพิ่มขึ้นพร้อมกับนิกเกิลไอออนในสารละลาย

ส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วบวกเพิ่มสูงขึ้นด้วย และกระแสไฟฟ้าที่ผ่านเข้าไปในระบบส่วนหนึ่งจะถูกนำไปใช้ในการปลดปล่อยไฮโดรเจนเป็นแก๊สไฮโดรเจนทำให้ประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าลดลง และเมื่อปฏิกิริยาเคมีดำเนินไปแก๊สไฮโดรเจนจะเพิ่มมากขึ้นสวนทางกับปริมาณของนิกเกิลไอออนในสารละลายที่ลดลง ดังนั้นอาจทำให้ประสิทธิภาพของกระแสไฟฟ้าต่อการกักเก็บนิกเกิลลดลงด้วย ซึ่งผลการทดลองที่ประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจาก  $3 \text{ A/dm}^2$  เป็น  $6 \text{ A/dm}^2$  ทำให้ความสามารถในการกักเก็บนิกเกิลเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องถึง 75.87 เปอร์เซ็นต์ และลดลงเมื่อประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น เนื่องจากประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าสำหรับการกักเก็บนิกเกิลสามารถทำได้สูงสุดที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าค่าหนึ่ง เรียกว่า ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด (Limiting Current Density)

จากการศึกษาปฏิกิริยารวบรวมที่เกี่ยวกับการกักเก็บนิกเกิลจากสารละลายของเสียที่มีนิกเกิลเป็นองค์ประกอบ ด้วยกระบวนการทางโลหวิทยาสามารถทำได้หลากหลายวิธีเพื่อจะได้ผลิตเป็นโลหะนิกเกิล สารประกอบนิกเกิลหรืออื่น ๆ เช่น กระบวนการโลหวิทยาสารละลาย กระบวนการโลหวิทยาสารละลายร่วมกับโลหวิทยาความร้อน และโลหวิทยาสารละลายร่วมกับโลหวิทยาเคมีไฟฟ้า เป็นต้น อย่างไรก็ตาม เทคโนโลยีการรีไซเคิลนิกเกิลจากน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพยังไม่แพร่หลาย ซึ่งการกำจัดของเสียประเภทนี้ของอุตสาหกรรมชุบเคลือบผิวในประเทศไทยทำได้เพียงการบำบัดปรับสภาพให้มีความเป็นกลางหรือกำจัดโลหะหนักที่ส่งผลเสียต่อระบบนิเวศและระบบชุมชนก่อนระบายทิ้งหรือรวบรวมส่งขายกับบริษัทที่มีความชำนาญในการกำจัดของเสีย ซึ่งการรวบรวมน้ำยาชุบเคลือบผิวเสื่อมสภาพปริมาณมาก ด้วยเหตุนี้ ผู้วิจัยจึงได้เล็งเห็นถึงความสำคัญในการรีไซเคิลโลหะนิกเกิลจากน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพ เพื่อเป็นแนวทางในการพัฒนาการวิจัยในการกำจัดของเสียประเภทสารละลายในประเทศ ลดผลกระทบต่อสุขภาพ ชุมชน และสิ่งแวดล้อมอันเนื่องมาจากความอันตรายของของเสีย เพิ่มมูลค่าและวิธีการกำจัดของเสียที่เหมาะสมกับภาคอุตสาหกรรมด้วยการรีไซเคิลโลหะมีค่า นำกลับมาใช้ประโยชน์ใหม่

งานวิจัยนี้ได้รับความอนุเคราะห์ของเสียประเภทน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพจากบริษัทชุบเคลือบนิกเกิลแห่งหนึ่ง เพื่อเป็นแนวทางในการศึกษาทดลองการรีไซเคิลนิกเกิล ซึ่งของเสียดังกล่าวนี้มีส่วนผสมคล้ายกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้องในข้างต้น ผู้วิจัยจึงได้รวบรวมข้อดีของแต่ละวิธีการของงานวิจัยมาประยุกต์ใช้กับการรีไซเคิลนิกเกิลจากน้ำยาชุบนิกเกิลในงานวิจัยนี้ โดยสนใจที่ศึกษาทดลองการรีไซเคิลนิกเกิลจากน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพด้วยวิธีการทางโลหวิทยาสารละลายและโลหวิทยาเคมีไฟฟ้า เพื่อแยกสกัดโลหะนิกเกิลนำกลับมาใช้ประโยชน์ใหม่ ซึ่งแต่ละกระบวนการมีวัตถุประสงค์ของการทดลองและอิทธิพลของปัจจัยต่อกระบวนการ ดังนี้

กระบวนการทางโลหวิทยาสารละลายมีวัตถุประสงค์เพื่อแยกโลหะนิกเกิลจากสารเจือปนอื่นที่มีอยู่ในสารละลายของเสียเริ่มต้นด้วยวิธีการตกตะกอนของนิกเกิล ซึ่งนิยมใช้สารละลายที่เป็นเบส

แก่ชนิดสารประกอบไฮดรอกไซด์ เนื่องจากสารเคมีดังกล่าวหาได้ง่าย ราคาถูก เกิดตะกอนได้มากและสามารถละลายกลับได้ถ้าค่า pH เปลี่ยนแปลง โดยการทดลองจะปรับค่า pH มากกว่า 11 เพื่อให้ได้ตะกอนนิกเกิลไฮดรอกไซด์และปราศจากการตกตะกอนของสารอื่นเจือปนร่วมด้วย จากนั้นทำให้ตะกอนนิกเกิลอยู่ในรูปของสารละลายด้วยการชะละลายมีวัตถุประสงค์เพื่อให้สารละลายมีปริมาณของนิกเกิลเข้มข้นและปริมาณสารมลทินต่ำสำหรับกระบวนการแยกสกัดนิกเกิลต่อไป ซึ่งสารละลายที่นิยมใช้ในการชะละลายนิกเกิลหรือตะกอนที่มีนิกเกิลเป็นองค์ประกอบคือ กรดซัลฟิวริก ทั้งนี้เนื่องจากสารละลายดังกล่าวจัดหาได้ง่าย ให้ความสามารถในการชะละลายสูง ไม่เป็นอันตราย และสามารถบำบัดได้เหมาะแก่การวิจัยทดลอง นอกจากนี้ตัวแปรอื่นที่ส่งผลต่อความสามารถในการชะละลายของนิกเกิล ได้แก่ ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว ระยะเวลาในการชะละลาย อุณหภูมิ เป็นต้น และขั้นตอนสุดท้ายการแยกสกัดนิกเกิลด้วยกระบวนการทางโลหวิทยาเคมีไฟฟ้า ซึ่งใช้กระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งเนื่องจากต้องการสกัดนิกเกิลที่มีอยู่ในสารละลายออกมาเป็นโลหะนิกเกิล โดยความบริสุทธิ์ ความสามารถในการกู้คืนและประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าขึ้นกับผลของปัจจัยต่าง ๆ เช่น ค่า pH ของสารละลายเริ่มต้น ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า อุณหภูมิและระยะเวลาในการสกัด เป็นต้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาถึงอิทธิพลของปัจจัยดังกล่าวของทั้งกระบวนการทางโลหวิทยาสารละลายและโลหวิทยาเคมีไฟฟ้า เพื่อทราบถึงประสิทธิภาพในการกู้คืนโลหะนิกเกิลจากน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพ

## บทที่ 3

### วิธีดำเนินการวิจัย

บทนี้กล่าวถึงวัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการดำเนินการวิจัย ซึ่งรายละเอียดประกอบด้วยหัวข้อต่าง ๆ ดังนี้

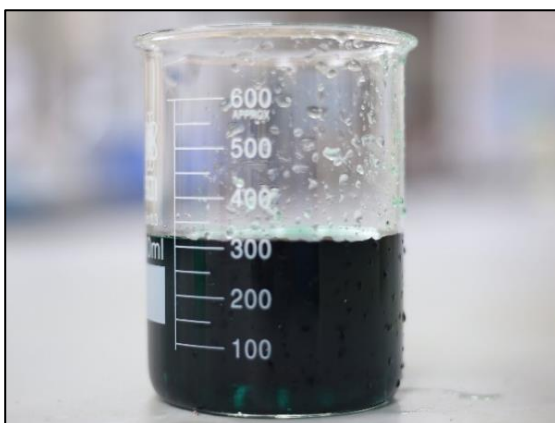
- 3.1 วัตถุประสงค์ วัสดุและสารเคมี
- 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องในการทดลอง
- 3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องในการวิเคราะห์ส่วนประกอบทางเคมี
- 3.4 ขั้นตอนการศึกษาวิจัย
- 3.5 สภาวะการทดลอง

#### 3.1 วัตถุประสงค์ วัสดุและสารเคมี

##### 3.1.1 วัตถุประสงค์ที่ใช้สำหรับการทดลอง

น้ำยาชุบเคลือบผิวนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพมีลักษณะเป็นสารละลายสีเขียว เข้มมีความเป็นกรดสูงเนื่องจากเป็นสารละลายของเสียที่ยังไม่ผ่านการบำบัดแสดงดังรูปที่ 3.1 ของเสียดังกล่าวได้รับความอนุเคราะห์จากโรงงานของนิคมอุตสาหกรรมชุบเคลือบผิวแห่งหนึ่งเพื่อนำมาเป็นวัตถุดิบเริ่มต้นในการศึกษาวิจัยนี้ โดยส่วนผสมทางเคมีที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES และเทคนิค AAS ของน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพ แสดงดังในตารางที่ 3.1 พบว่าในสารละลายของเสียมีความเข้มข้นของนิกเกิลสูงประมาณ 133,100 มิลลิกรัมต่อลิตร หรือ 13.31 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และความเข้มข้นของธาตุมลทินอื่น ๆ เช่น ฟอสฟอรัส 79.10 มิลลิกรัมต่อลิตร และอะลูมิเนียม 146.00 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็นต้น โดยระหว่างการใช้งานน้ำยาชุบนิกเกิล มีการเพิ่มปริมาณของน้ำยาชุบนิกเกิลด้วยเพื่อให้ความเข้มข้นของน้ำยาชุบนิกเกิลสามารถใช้งานได้ อย่างมีประสิทธิภาพและยาวนาน ส่งผลให้ความเข้มข้นของทั้งนิกเกิลและธาตุมลทินในสารละลายมีปริมาณมากด้วย ซึ่งธาตุมลทินอย่างฟอสฟอรัสนั้นทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ในสารละลายเป็นไฮโปฟอสไฟท์ ( $H_2PO_3$ ) ทำให้มีปริมาณของไอออนนิกเกิลในสารละลายเพิ่มขึ้น





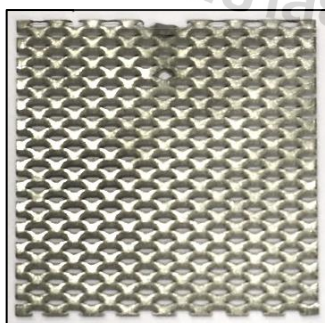
รูปที่ 3.1 น้ำยาชุบเคลือบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้า

ตารางที่ 3.1 องค์ประกอบทางเคมีของน้ำยาชุบเคลือบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES และเทคนิค AAS

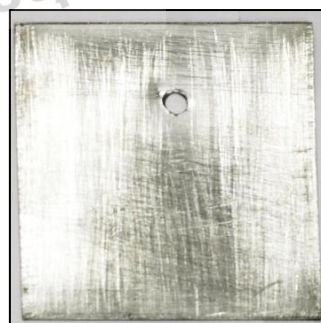
Elements	Ni	P	Fe	Pb	Cu	Al
Concentration (mg/L)	133,100	79.10	0.72	0.32	3.54	146.00

### 3.1.2 วัสดุที่ใช้สำหรับทำเป็นแผ่นแอโนดและแคโทด

วัสดุที่ใช้ทำขั้วอิเล็กโทรด มีลักษณะเป็นสี่เหลี่ยมจัตุรัส ประกอบไปด้วย ดังนี้ (1) ขั้วแอโนดคือ แผ่นแพลทตินัม โลหะไททาเนียมเคลือบแพลทตินัม (platinize-titanium anode หรือ Pt/Ti) (2) ขั้วแคโทด คือ แผ่นสแตนเลสเกรด 304 แสดงดังรูปที่ 3.2 มีขนาด 5X5 ตารางเซนติเมตร



ก. แผ่นแพลทตินัม (แอโนด)

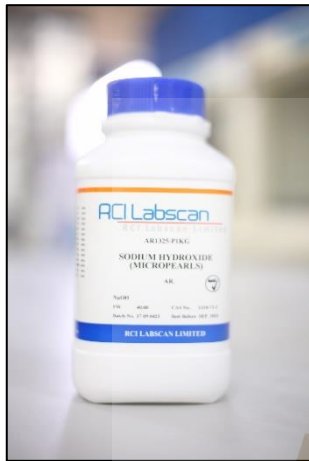


ข. แผ่นสแตนเลส (แคโทด)

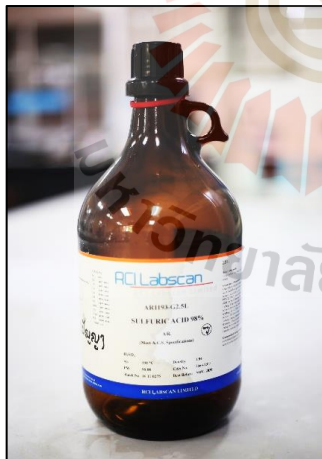
รูปที่ 3.2 แผ่นแอโนดและแคโทด

### 3.1.3 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

น้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพถูกนำมาทำให้เกิดตะกอน โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ตะกอนที่เกิดขึ้นจะถูกนำชะละลายด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก ( $H_2SO_4$ ) จะได้เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นสารประกอบของนิกเกิลซัลเฟตเข้มข้น แสดงดังรูปที่ 3.3 และ 3.4 ตามลำดับ



รูปที่ 3.3 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide)



รูปที่ 3.4 กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid)

### 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องในการทดลอง

#### 3.2.1 เครื่องชั่งน้ำหนักแบบละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่ง

เครื่องชั่งน้ำหนักแบบละเอียด ทศนิยม 4 ตำแหน่ง แสดงดังรูปที่ 3.5 สำหรับชั่งน้ำหนักของตะกอนหรือวัสดุดิบตั้งต้น, กระจกกรอง, แผ่นแอโนด, แผ่นแคโทด และผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังการทดลอง



รูปที่ 3.5 เครื่องชั่งน้ำหนักทศนิยม 4 ตำแหน่ง

#### 3.2.2 เตาอบไล่ความชื้น

เตาอบไล่ความชื้น เป็นเครื่องมือสำหรับใช้ในการอบหรือเผาไล่ความชื้นในตะกอนหลังกรองที่อุณหภูมิ  $100^{\circ}\text{C}$  หรืออุณหภูมิสูงขึ้นกับปัจจัยในการทดลอง แสดงดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 เตาอบไล่ความชื้น

### 3.2.3 เครื่องกวนแม่เหล็กไฟฟ้า

เครื่องกวนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็กพร้อมให้ความร้อน (Hotplate and Magnetic Stirrer) แสดงดังรูปที่ 3.7 ทำหน้าที่ในการหมุนเวียนสารละลายและสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ในระหว่างการชะละลายและกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งตามสภาวะที่กำหนด ตามลำดับ โดยใช้หลักการทำงานของมอเตอร์แผ่นเซรามิก ให้ความร้อน เป็นตัวสร้างความเร็วรอบของแม่เหล็ก และให้ความร้อน โดยเครื่องสามารถกำหนดความเร็วรอบและอุณหภูมิได้จากปุ่มที่ตัวเครื่อง



รูปที่ 3.7 เครื่องกวนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็ก

### 3.2.4 แหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง

แหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง (Direct Current Power Supply) แสดงดังรูปที่ 3.8 เป็นอุปกรณ์ที่จ่ายพลังงานไฟฟ้าให้กับอุปกรณ์ไฟฟ้าต่าง ๆ ใน เช่น กระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง เป็นต้น โดยจะทำหน้าที่แปลงไฟฟ้ากระแสสลับ (Alternating Current : AC) เป็นไฟฟ้ากระแสตรง (Direct Current : DC)



รูปที่ 3.8 แหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง

### 3.2.5 เครื่องวัดศักย์ไฟฟ้ากระแสตรง

เครื่องวัดศักย์ไฟฟ้ากระแสตรง (DC Volt Meter) แสดงดังรูปที่ 3.9 เป็นเครื่องมือวัดค่าความแรงดันไฟฟ้าของแหล่งจ่ายแรงดัน หรือวัดค่าแรงดันไฟฟ้าตกคร่อมระหว่างจุดสองจุดในวงจร หรือความต้านทานภายในอุปกรณ์ขณะทำการทดลอง



รูปที่ 3.9 โวลต์มิเตอร์

### 3.2.6 เครื่องมือวัดค่าความต่างศักย์ และกระแสไฟฟ้า

แคลมป์มิเตอร์ (Clamp Meter) เป็นอุปกรณ์ใช้ในการวัดค่ากระแสไฟฟ้าในวงจร (Current Measurement) ขณะทำการทดลอง แสดงดังรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.10 แคลมป์มิเตอร์

### 3.2.7 ชุดกรองสารละลาย

ชุดกรองสารละลายใช้สำหรับกรองแยกตะกอนกับสารละลายที่เกิดขึ้นในทุก ๆ ขั้นตอน เช่น การตกตะกอนของสารประกอบนิกเกิล การชะละลาย หรือแม้กระทั่งหลังกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง เป็นต้น อุปกรณ์ต่าง ๆ ประกอบด้วย กรวยบุชเนอร์ (Buchner Funnel) เป็นอุปกรณ์ใช้สำหรับกรองสารแบบลดความดัน สามารถกรองได้รวดเร็วกว่าแบบธรรมดา กระดาษกรอง (Filter Paper) ขวดลดความดัน (Suction Flask) และ เครื่องทำสุญญากาศ (Vacuum Pump) แสดงดังรูปที่ 3.11



ก. เครื่องปั๊มลมระบบสุญญากาศ

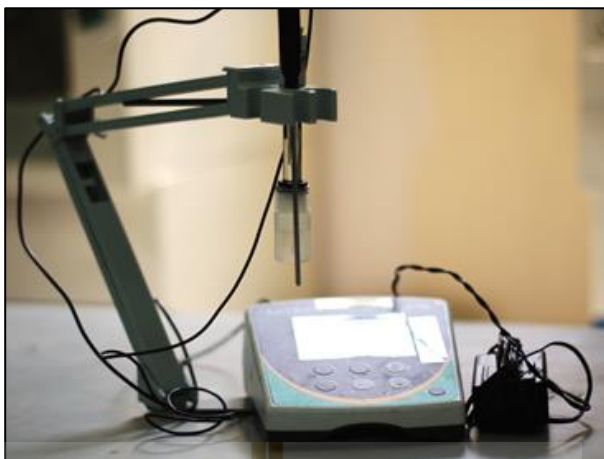


ข. ชุดกรวยกรอง

รูปที่ 3.11 ชุดกรองสารละลาย

### 3.2.8 เครื่องวัดค่า pH

เครื่องวัดความเป็นกรด-ด่าง (pH meter) แสดงดังรูปที่ 3.12 ใช้หลักการวัดความเป็นกรด-ด่าง ของสารเคมีจากปฏิกิริยาของไฮโดรเจนไอออน ( $H^+$ ) มีส่วนประกอบหลัก 2 ส่วน ได้แก่ อิเล็กโทรด (Electrode) และเครื่องวัดศักย์ไฟฟ้า (Volt Meter) ที่ติดอยู่กับขั้วไฟฟ้าที่ตอบสนองต่อค่า pH และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง จะวัดศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงค่า โดยเทียบกับมาตรฐาน (Calibration) สารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน (Buffer Solution) ก่อนการใช้งาน



รูปที่ 3.12 เครื่องวัดความเป็นกรด-ด่าง

### 3.2.9 ชุดอุปกรณ์เครื่องแก้วสำหรับการทดลอง

ชุดอุปกรณ์เครื่องแก้วต่าง ๆ สำหรับการทดลอง ซึ่งในแต่ละการทดลองจะใช้อุปกรณ์เครื่องแก้วที่แตกต่างกันออกไป ตามความสามารถในการใช้งานและความเหมาะสมของการทดลอง แสดงดังรูปที่ 3.13

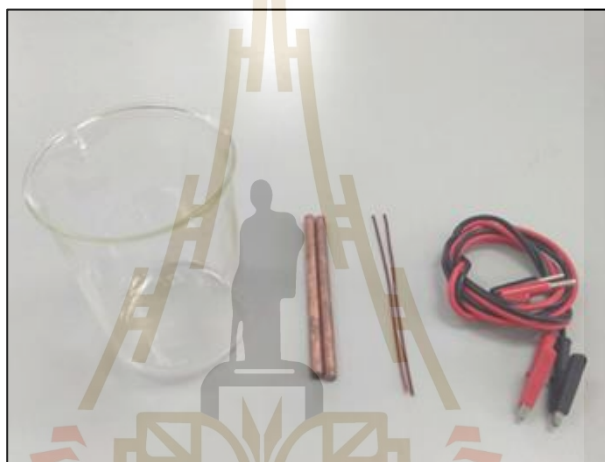


รูปที่ 3.13 ชุดอุปกรณ์เครื่องแก้ว

### 3.2.10 ชุดอุปกรณ์สำหรับกระบวนการอิเล็กโทรวินนิง

ชุดอุปกรณ์สำหรับทำอิเล็กโทรไลซิสเซลล์ แสดงดังรูปที่ 3.14 ประกอบด้วย ดังนี้

- 1) สายไฟ (Electric Wire) จำนวน 2 เส้น
- 2) ปีกเกอร์ (Beaker) ขนาด 500 มิลลิลิตร จำนวน 1 ใบ
- 3) แท่งทองแดง (Copper Bar) เส้นผ่านศูนย์กลาง 1 เซนติเมตร จำนวน 2 แท่ง
- 4) ลวดทองแดง (Copper Wire) เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.1 เซนติเมตร จำนวน 2 เส้น



รูปที่ 3.14 ชุดอุปกรณ์ของเซลล์อิเล็กโทรไลซิส

## 3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องในการวิเคราะห์ส่วนประกอบทางเคมี

### 3.3.1 เครื่องวิเคราะห์ปริมาณธาตุ XRF

X-ray Fluorescence Spectroscopy (XRF) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณธาตุ ซึ่งเป็นส่วนผสมทางเคมีของชิ้นตัวอย่าง โดยสามารถวิเคราะห์ได้ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRF จะอาศัยหลักการเรืองรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่าง โดยจะยิงรังสีเอ็กซ์เข้าไปในตัวอย่าง ธาตุต่าง ๆ ที่อยู่ในตัวอย่าง จะเกิดการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แล้วคายพลังงานฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescence) ออกมา ใช้เครื่องตรวจจับและวัดค่าพลังงานที่ออกมาจากตัวอย่างซึ่งจะมีค่าพลังงานขึ้นกับชนิดของธาตุที่อยู่ในตัวอย่างนั้น ๆ แสดงดังรูปที่ 3.15





รูปที่ 3.15 X-ray Fluorescence Spectroscopy

### 3.3.2 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ XRD

X-Ray Diffractometer Spectrometer (XRD) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ระบุนิตของสารประกอบ โครงสร้างผลึกของสารประกอบทั้งในเชิงปริมาณ (Quantitative) และเชิงคุณภาพ (Qualitative) วิเคราะห์ตัวอย่างแบบฟิล์มบาง (X-Ray Reflectivity) ด้วยเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์หรือเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน สำหรับเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์อาศัยหลักการยิงรังสีเอ็กซ์กระทบลงที่ชิ้นงานตัวอย่าง เพื่อให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์และสะท้อนเป็นมุมต่าง ๆ ไปยังตัวตรวจจับสัญญาณ (Detector) โดยองศาในการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะเกิดในมุมที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับองค์ประกอบ โครงสร้าง และลักษณะผลึกของสารตัวอย่างที่ไม่เท่ากัน ทำให้ Pattern ของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ออกมาไม่เท่ากัน ซึ่งจะสามารถบ่งชี้ชนิดของสารประกอบในสารตัวอย่างนั้น ๆ ได้แสดงดังรูปที่ 3.16



รูปที่ 3.16 X-Ray Diffractometer (XRD)

### 3.3.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope : SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดหนึ่ง que ถ่ายภาพชิ้นงานโดยอาศัยหลักการกราดของลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary Electron) ที่มีพลังงานสูงถูกปล่อยจากแหล่งกำเนิด (Electron Gun) ไปบนพื้นผิวชิ้นงานตัวอย่าง เมื่ออิเล็กตรอนดังกล่าวกระทบกับผิวชิ้นงานตัวอย่างที่ประกอบไปด้วยอะตอมต่าง ๆ จะเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมของธาตุในวัตถุและเกิดการถ่ายโอนพลังงานไปที่ชั้นความลึกระดับต่าง ๆ จากพื้นผิว ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณเลี้ยงเบนของอิเล็กตรอนกระเจิงกลับไปยังอุปกรณ์ตรวจจับสามารถนำไปประมวลผลและให้ข้อมูลเป็นภาพเสมือน 3 มิติที่มีรายละเอียดสูงแสดงดังรูปที่ 3.17



รูปที่ 3.17 Scanning Electron Microscope (SEM)

### 3.3.4 เครื่องวิเคราะห์โลหะหนัก ICP-OES

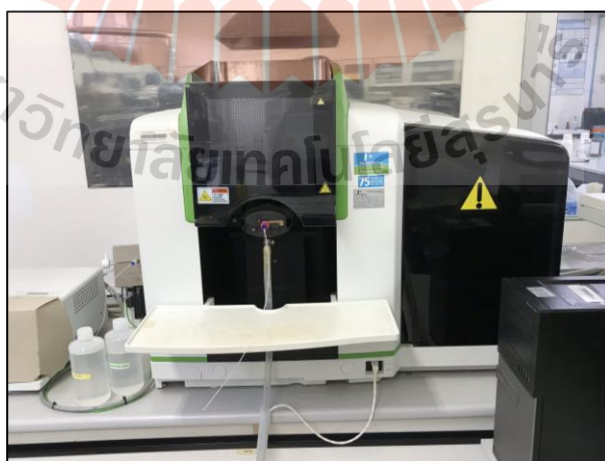
Inductively Couple Plasma-Optical Emission Spectrometer (ICP-OES) เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์หาปริมาณธาตุพร้อมกันหลายชนิดได้ โดยอาศัยพลังงานจากพลาสมาเหนี่ยวนำที่จะทำให้อะตอมของธาตุต่าง ๆ ถูกกระตุ้นแล้วเกิดการเปลี่ยนสถานะจากสถานะพื้น (Ground State) มาอยู่ในสถานะกระตุ้น (Excited State) และเกิดความไม่เสถียร อะตอมของธาตุนั้น ๆ จึงปล่อยพลังงานออกมา เพื่อรักษาสสมดุลให้คงอยู่ในสภาวะที่เสถียร ซึ่งในแต่ละธาตุจะมีความเข้มแสง (Intensity) และความยาวคลื่นที่เฉพาะตัว การวิเคราะห์เชิงปริมาณจะต้องเปรียบเทียบกับสารละลายมาตรฐานของธาตุต่าง ๆ แสดงดังรูปที่ 3.18



รูปที่ 3.18 Inductively Couple Plasma-Optical Emission Spectroscopy

### 3.3.5 เครื่องวิเคราะห์โลหะหนัก AAS

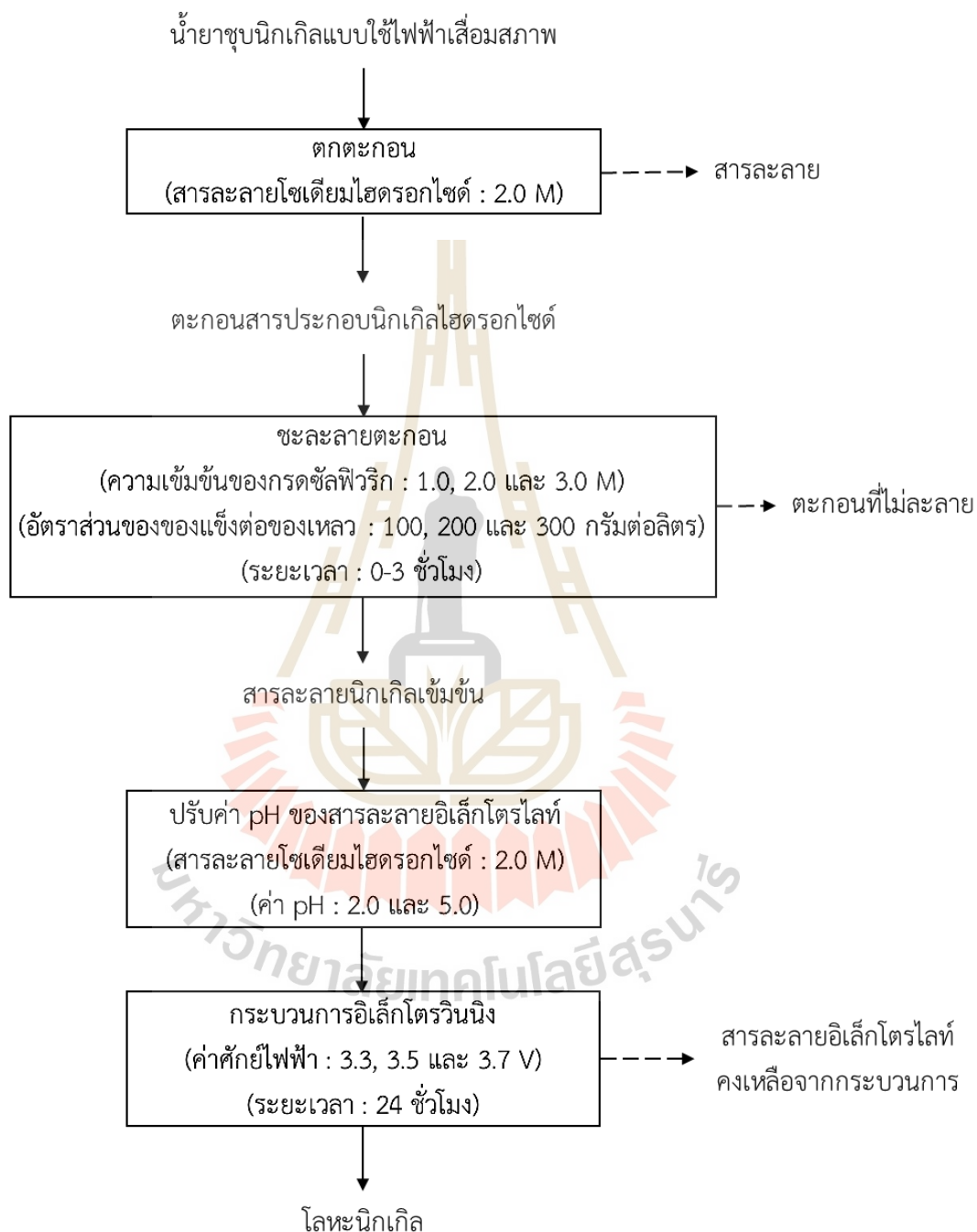
Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) เป็นเครื่องมือที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุในสารตัวอย่างที่ผ่านการเตรียมเป็นสารละลายแล้ว สามารถวิเคราะห์หาธาตุปริมาณน้อยๆ ได้ในระดับ ส่วนในล้านส่วน (ppm) การวิเคราะห์อาศัยหลักการโดยให้ความร้อนหรือ ปฏิกิริยาเคมีที่เหมาะสมเพื่อทำให้เกิดอะตอมอิสระของธาตุในสถานะที่เป็นแก๊ส แล้วตรวจวัดค่าการดูดกลืนคลื่นแสงที่มีความยาวคลื่นเฉพาะตัวของธาตุ ซึ่งค่าความเข้มของคลื่นแสงที่ถูกดูดกลืนไปจะแปรผันตามปริมาณของธาตุในตัวอย่าง แสดงดังรูปที่ 3.19



รูปที่ 3.19 Atomic Absorption Spectrophotometer

### 3.4 ขั้นตอนการศึกษาวิจัย

ขั้นตอนการศึกษามีลำดับแสดงดังในรูปที่ 3.20 ดังนี้



รูปที่ 3.20 แผนภาพขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

### 3.4.1 การตกตะกอนของนิกเกิลจากน้ำยาชุบเคลือบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพ

นำน้ำยาชุบเคลือบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพที่มีฤทธิ์เป็นกรดมาปรับให้มีค่า pH ประมาณ 13.0 โดยเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้น 2 M เพื่อให้เกิดการตกตะกอนของนิกเกิลไฮดรอกไซด์และทิ้งให้ตะกอนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งอุปกรณ์สำหรับการตกตะกอนนิกเกิลแสดงดังรูปที่ 3.21 จากนั้นกรองแยกตะกอนกับสารละลายแล้วนำตะกอนไปอบในเตาอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 100°C ซึ่งลักษณะของตะกอนนิกเกิลไฮดรอกไซด์แสดงดังรูปที่ 3.22 ตะกอนและสารละลายที่ได้นำไปวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค XRD, XRF และวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES, AAS ตามลำดับ



รูปที่ 3.21 อุปกรณ์และเครื่องมือในขั้นตอนการตกตะกอนนิกเกิลจากน้ำยาชุบเคลือบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพ



ก. ก่อนอบไล่ความชื้น

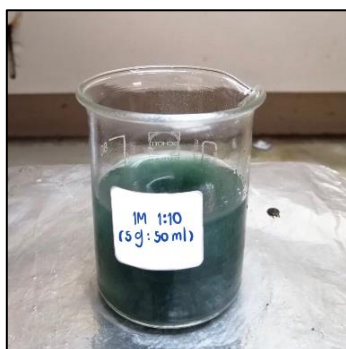
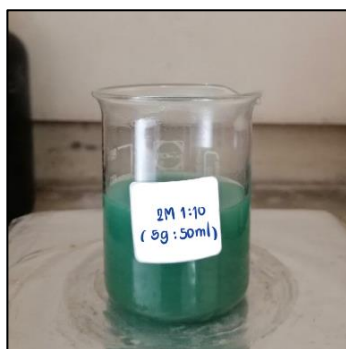


ข. หลังอบไล่ความชื้น

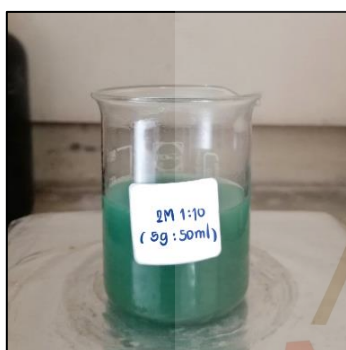
รูปที่ 3.22 ตะกอนนิกเกิลไฮดรอกไซด์

### 3.4.2 การชะละลายตะกอนของสารประกอบนิกเกิลไฮดรอกไซด์

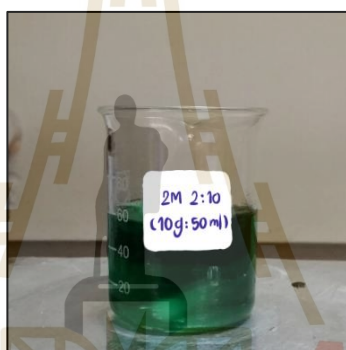
นำตะกอนสารประกอบนิกเกิลไฮดรอกไซด์ที่ผ่านการอบไล่ความชื้นแล้วมาบดย่อยให้มีขนาดของอนุภาคเล็กลงเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวและประสิทธิภาพของการชะละลายให้มากขึ้น โดยการชะละลายตะกอนนิกเกิลมีขั้นตอนการศึกษาทดลอง ได้แก่ (1) ชะละลายตะกอนนิกเกิลที่ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกต่างกันที่ 1, 2 และ 3 M ที่อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 กรัมต่อลิตร เวลาการชะละลาย 60 นาที ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศปกติซึ่งลักษณะของสารชะละลายแสดงดังรูปที่ 3.23 จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปวิเคราะห์หาปริมาณขององค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค ICP-OES ร่วมกับเทคนิค AAS เพื่อพิจารณาประสิทธิภาพของการชะละลายนิกเกิล (2) ชะละลายตะกอนนิกเกิลที่อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวต่างกันที่ 100, 200 และ 300 กรัมต่อลิตร โดยใช้ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่ได้จากการศึกษาทดลองในข้อ (1) เป็นระยะเวลา 60 นาที ที่อุณหภูมิห้องแสดงดังรูปที่ 3.24 และนำสารละลายของตะกอนนิกเกิลไปวิเคราะห์หาปริมาณขององค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค ICP-OES และเทคนิค AAS เพื่อพิจารณาประสิทธิภาพของการชะละลายนิกเกิลต่ออิทธิพลของอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว และ (3) ชะละลายตะกอนนิกเกิลที่อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวด้วยความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกที่เหมาะสมจากการศึกษาทดลองในข้อ (2) ที่ระยะเวลาการชะละลายต่าง ๆ คือ 30, 60, 90, 120, 150 และ 180 นาที ลักษณะของสารชะละลายแสดงดังรูปที่ 3.25 จากนั้นนำสารละลายของการชะละลายตะกอนนิกเกิลวิเคราะห์ด้วยเทคนิคด้วยเทคนิค ICP-OES และ AAS เพื่อนำมาพิจารณาประสิทธิภาพของการชะละลายนิกเกิลและปริมาณของสารมลทินในสารละลาย

ก.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 Mข.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 Mค.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 M

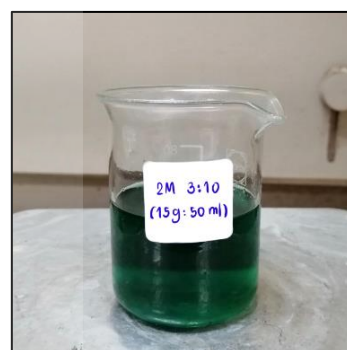
รูปที่ 3.23 ขั้นตอนการละลายที่อัตราส่วน 100:1 g/L ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เวลา 60 นาที



ก. อัตราส่วน 100:1 g/L



ข. อัตราส่วน 200:1 g/L



ค. อัตราส่วน 300:1 g/L

รูปที่ 3.24 ขั้นตอนการละลายที่  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M ปริมาตร 50 มิลลิลิตร เวลา 60 นาที



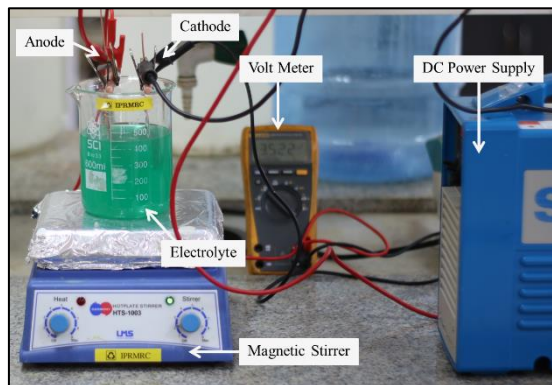
รูปที่ 3.25 ขั้นตอนการละลายที่  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M และอัตราส่วน 100:1 g/L ปริมาตร 250 มิลลิลิตร

### 3.4.3 กระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง

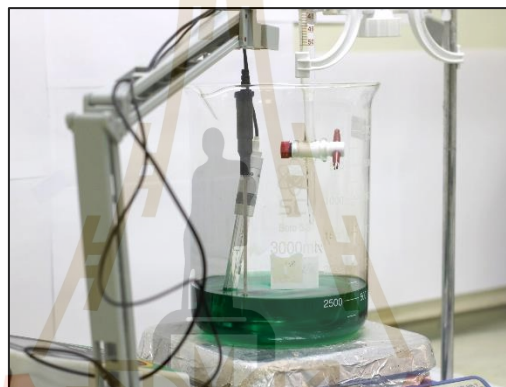
การติดตั้งเซลล์อิเล็กโทรไลติกสำหรับกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งแสดงดังในรูปที่ 3.26 มีส่วนประกอบที่สำคัญ ได้แก่ (1) ขั้วแอโนด (Anode) (2) ขั้วแคโทด (Cathode) (3) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) (4) เครื่องกวนสารละลายด้วยแม่เหล็ก (Magnetic Stirrer) (5) แหล่งกำเนิดกระแสไฟฟ้าจากภายนอก (Dc Power Supply) (6) อุปกรณ์วัดความต่างศักย์ไฟฟ้า (Volt Meter) การสกัดนิกเกิลด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งเริ่มจากนำสารละลายนิกเกิลเข้มข้นที่ได้จากการศึกษาทดลองการชะละลายตะกอนนิกเกิลมาปรับค่า pH 2.0 และ pH 5.0 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 2 M เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง ขั้นตอนการปรับค่า pH ของสารละลายแสดงดังรูปที่ 3.27 ซึ่งในการศึกษาทดลองการสกัดนิกเกิลนั้น ใช้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ต่างกันคือ 3.3, 3.5 และ 3.7 V เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง โดยลักษณะของการจัดเซลล์ระหว่างขั้วอิเล็กโทรดกับสารละลายในสภาวะการทดลองต่าง ๆ แสดงดังรูปที่ 3.28 จากนั้นนำโลหะนิกเกิลที่ขั้วแคโทดบางส่วนไปละลายในกรด (ไนตริกและไฮโดรคลอริก) ตามสัดส่วนที่เหมาะสมจะได้สารละลายนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES หาปริมาณขององค์ประกอบทางเคมี เพื่อพิจารณาความบริสุทธิ์และประสิทธิภาพของกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการทดลอง สำหรับสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะถูกกรองเพื่อแยกสารละลายกับตะกอนของสารมลทินที่เกิดขึ้นในการทดลอง สารละลายจะนำไปวิเคราะห์หาปริมาณของนิกเกิลและสารมลทินด้วยเทคนิค ICP-OES และ AAS



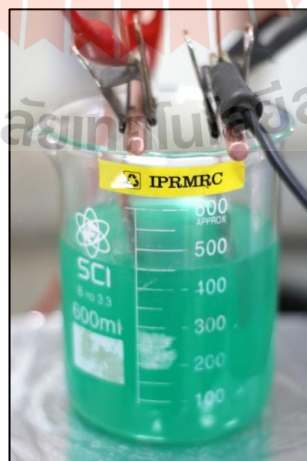




รูปที่ 3.26 ลักษณะการจัดเซลล์อิเล็กโทรวินนิง



รูปที่ 3.27 การปรับค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย



รูปที่ 3.28 การจัดเซลล์ระหว่างขั้วอิเล็กโทรดกับสารละลายของเซลล์อิเล็กโทรวินนิง

### 3.5 สภาวะการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ ต่อความสามารถในการสกัดนิกเกิลและความบริสุทธิ์ของนิกเกิลจากน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพ โดยมีสภาวะการทดลองแสดงดังในตารางที่ 3.2 และ 3.3 ดังนี้

ตารางที่ 3.2 สภาวะการทดลองของการชะละลาย

สภาวะที่	ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก (M)	อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว (กรัมต่อลิตร)	เวลา (นาที)
1	1	100:1	60
2	2		
3	3		
4	2	100:1	60
5		200:1	
6		300:1	
7	2	100:1	30
8			60
9			90
10			120
11			150
12			180

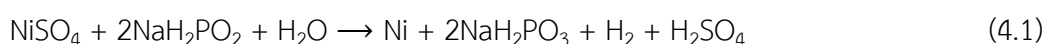
ตารางที่ 3.3 สภาวะการทดลองของกระบวนการอิเล็กโทรวินนิง

สภาวะที่	ค่า pH	ศักย์ไฟฟ้า (V)	เวลา (ชั่วโมง)
1	2.0	3.3	24
2		3.5	
3		3.7	
4	5.0	3.3	
5		3.5	
6		3.7	

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและการอภิปรายผล

การทดลองรีไซเคิลน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพโดยผลิตเป็นโลหะนิกเกิลบริสุทธิ์ ประกอบด้วย (1) ขั้นตอนการตกตะกอนของนิกเกิล (2) ขั้นตอนการชะละลายตะกอนนิกเกิล และ (3) กระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง ในขั้นตอนแรกนำสารละลายน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพมาวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค ICP-OES ผลการวิเคราะห์ดังกล่าวแสดงดังในตารางที่ 4.1 พบว่ามีนิกเกิลและสารมลทินอื่น ๆ เป็นองค์ประกอบ เช่น ฟอสฟอรัสและอะลูมิเนียม เป็นต้น เนื่องจากในกระบวนการชุบเคลือบผิวด้วยนิกเกิลจะเติมสารประกอบ เช่น นิกเกิลซัลเฟตหรือโซเดียมไฮโปฟอสไฟท์เพื่อรักษาให้ปฏิกิริยาการชุบเคลือบดำเนินไป โดยเกิดปฏิกิริยาเคมีดังแสดงในสมการที่ (4.1) (Hwa, Y. L. et al. 2013) ดังนั้นจึงส่งผลให้มีส่วนผสมของทั้งนิกเกิลและสารมลทินเจือปนอยู่ในสารละลายของเสียดังกล่าวด้วย หลังจากนั้นทำการตกตะกอนสารประกอบนิกเกิลไฮดรอกไซด์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เมื่อได้ตะกอนนิกเกิลแล้วนำไปวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีด้วยเทคนิค WD-XRF ซึ่งผลการวิเคราะห์แสดงดังในตารางที่ 4.2 พบว่าการตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นตะกอนนิกเกิลไฮดรอกไซด์ (nickel hydroxide :  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) โดยปฏิกิริยาเคมีแสดงดังสมการที่ (4.2) ตะกอนนิกเกิลที่เกิดขึ้นได้ถูกนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค XRD โดยมีผลวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.1 ซึ่งชี้ให้เห็นว่าลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตะกอนนิกเกิลมีลักษณะพีค ณ ตำแหน่งของการเลี้ยวเบนที่  $2\theta$  เท่ากับ 33, 39, 59 และ 63 ซึ่งเป็นผลมาจากตะกอนของนิกเกิลไฮดรอกไซด์ที่มีความเป็นผลึก ส่วนสารละลายที่ตกตะกอนนิกเกิลออกไปแล้วถูกนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค ICP-OES ซึ่งผลการวิเคราะห์แสดงดังในตารางที่ 4.3 พบว่าเมื่อตกตะกอนแยกนิกเกิลออกจากสารมลทินต่าง ๆ แล้วความเข้มข้นของนิกเกิลในสารละลายของเสียลดลงอย่างเห็นได้ชัด และปริมาณของสารมลทินยังคงอยู่ในสารละลาย

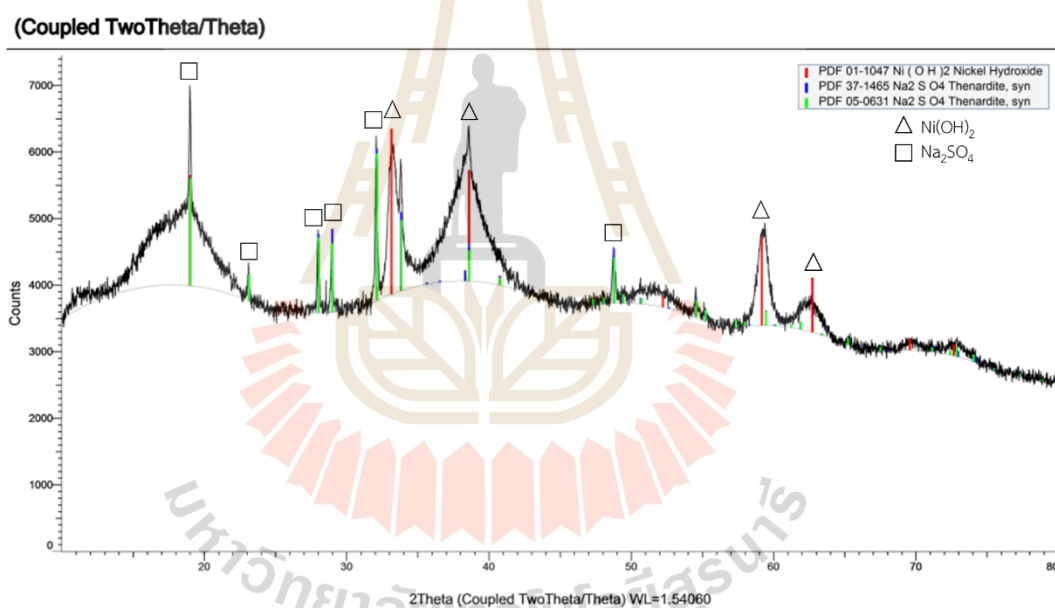


ตารางที่ 4.1 ส่วนผสมทางเคมีของน้ำยาชุบนิเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพ

องค์ประกอบ	Ni	Cu	Fe	Pb	P	Al
ความเข้มข้น (มิลลิกรัมต่อลิตร)	133,100	3.54	0.718	0.323	79.10	146.00

ตารางที่ 4.2 ส่วนผสมทางเคมีของตะกอนนิเกิลไฮดรอกไซด์

องค์ประกอบ	Ni	Cu	Fe	P	Al	S	O	C	อื่น ๆ
ความเข้มข้น (wt.%)	42.78	0.01	0.02	0.01	0.01	2.83	39.38	2.50	12.46



รูปที่ 4.1 ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตะกอนนิเกิลไฮดรอกไซด์

ตารางที่ 4.3 ส่วนผสมทางเคมีของสารละลายหลังตกตะกอนนิเกิล

องค์ประกอบ	Ni	Cu	Fe	Pb	P	Al
ความเข้มข้น (มิลลิกรัมต่อลิตร)	5.111	0.243	0.067	n/a	18.10	253.10

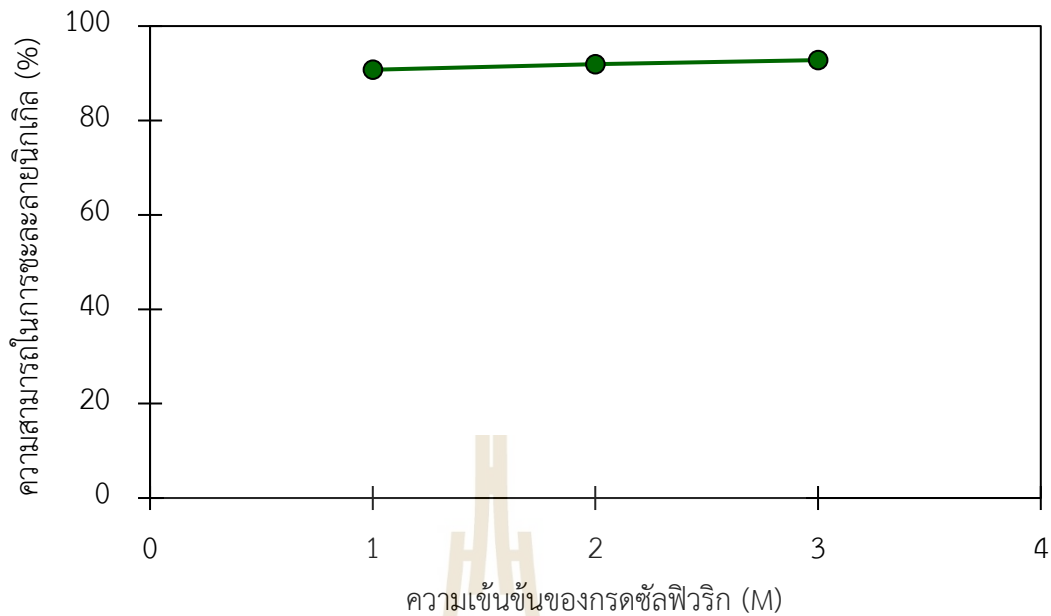
#### 4.1 อิทธิพลของความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกต่อความสามารถในการละลายของตะกอนสารประกอบนิกเกิลไฮดรอกไซด์

จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่าการใช้กรดซัลฟิวริกในการชะละลายนิกเกิลนั้นให้อัตราการชะละลายที่สูง ดังนั้น เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกต่อความสามารถในการชะละลาย ในการทดลองนี้จึงได้พิจารณาการชะละลายด้วยกรดที่มีความเข้มข้นที่แตกต่างกันได้แก่ 1, 2 และ 3 M และอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวที่ 100 กรัมต่อลิตร ระยะเวลาการชะละลาย 60 นาที

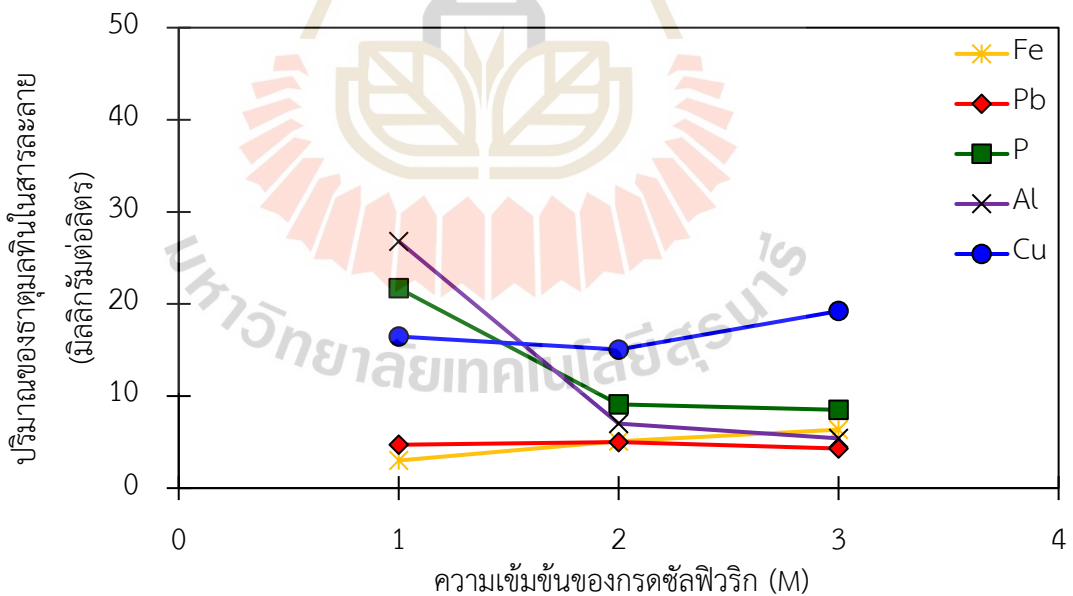
จากการทดลองพบว่าเมื่อความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกเพิ่มขึ้น ส่งผลทำให้นิกเกิลถูกชะละลายได้มากขึ้นโดยจะเห็นได้จากการทดลองที่แสดงในรูปที่ 4.2 เนื่องจากการชะละลายตะกอนที่อยู่ในรูปของสารประกอบไฮดรอกไซด์นั้นมีความสามารถละลายในสารละลายสูง ซึ่งส่งผลทำให้เกิดการแตกตัวของไอออนนิกเกิลสูงแสดงดังสมการที่ (4.3) โดยพบว่าที่ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 1.0 M ความสามารถในการชะละลายของนิกเกิลมีค่าประมาณ 90.75 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกเป็น 2.0 M และ 3.0 M ส่งผลให้ความสามารถในการชะละลายเพิ่มเป็นประมาณ 92 เปอร์เซ็นต์ และ 92.8 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ เนื่องจากที่ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 1.0 M มีปริมาณของนิกเกิลไอออนในสารละลายที่มากกว่าซัลเฟตไอออน เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกขึ้นเป็น 2.0 M และ 3.0 M ส่งผลทำให้ในสารละลายเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกันเพิ่มขึ้น



เมื่อพิจารณาปริมาณของธาตุมลทินต่าง ๆ ที่ถูกชะละลายจากตะกอนนิกเกิลด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้นต่างกันซึ่งผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.3 พบว่าที่ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกเพิ่มขึ้น ส่งผลให้การชะละลายของธาตุมลทินลดลง เนื่องด้วยโลหะแต่ละชนิดนั้นมีความสามารถในการละลายและอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยากับกรดต่างกัน ทำให้ยากต่อการถูกชะละลาย



รูปที่ 4.2 อิทธิพลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกต่อความสามารถในการชะละลายนิเกิล (สภาวะการทดลอง : อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 กรัมต่อลิตร, เวลา 60 นาที)



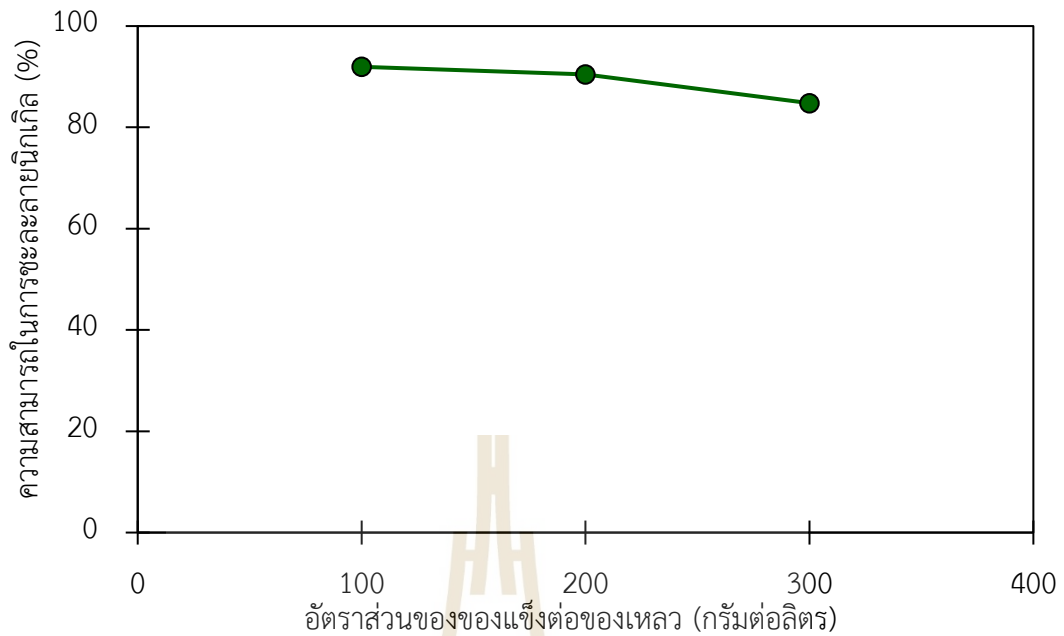
รูปที่ 4.3 อิทธิพลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกต่อปริมาณของธาตุมลทินในสารละลาย (สภาวะการทดลอง : อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 กรัมต่อลิตร, เวลา 60 นาที)

#### 4.2 อิทธิพลของอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวต่อความสามารถในการ ชะละลายของตะกอนสารประกอบนิกเกิลไฮดรอกไซด์

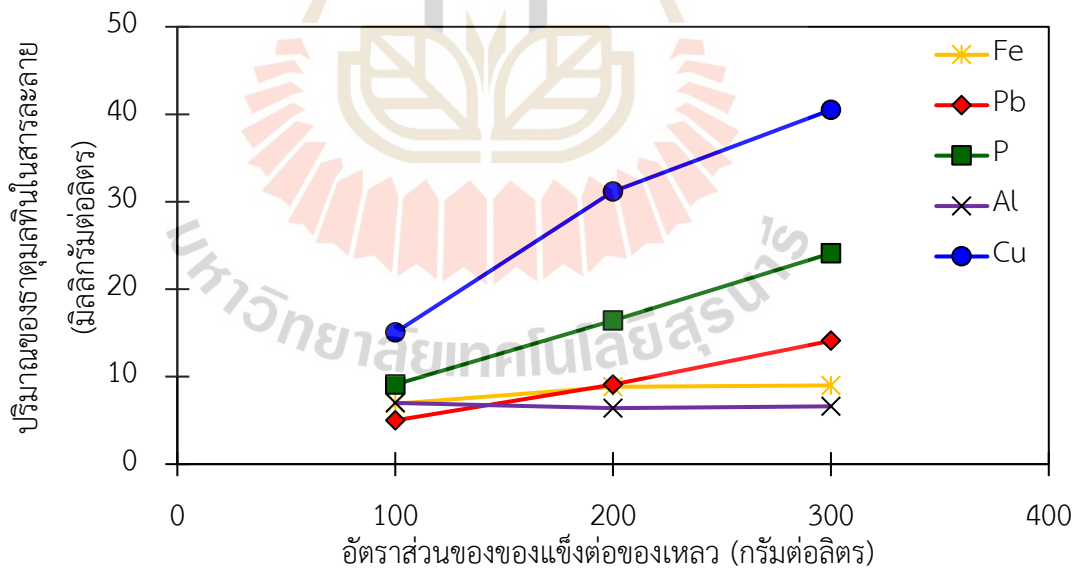
การทดลองนี้ได้พิจารณาชะละลายตะกอนโดยได้กำหนดอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวต่าง ๆ ได้แก่ 100, 200 และ 300 กรัมต่อลิตร ชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 M ระยะเวลาการชะละลาย 60 นาที ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.4

จากการทดลองพบว่าอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวที่เพิ่มขึ้นจาก 100 กรัมต่อลิตร เป็น 200 กรัมต่อลิตร และ 300 กรัมต่อลิตร ส่งผลให้ความสามารถในการชะละลายของนิกเกิลลดลงจาก 92 เปอร์เซ็นต์ เป็น 90 เปอร์เซ็นต์ และ 85 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ เนื่องจากการความสามารถในการชะละลายของตะกอนนิกเกิลในอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 200 กรัมต่อลิตร และ 300 กรัมต่อลิตร มีปริมาณของตะกอนกับสารละลายมีอัตราส่วนที่เปลี่ยนไป คือ ปริมาณของนิกเกิลไอออนมากกว่าปริมาณของซัลเฟตไอออนในสารละลาย ไม่เพียงพอที่จะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออน เป็นผลให้อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวที่เพิ่มขึ้นให้ความสามารถในการชะละลายนิกเกิลมีแนวโน้มลดลง

เมื่อพิจารณาถึงอิทธิพลของอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวที่มีต่อปริมาณของสารมลทินในสารละลาย พบว่าปริมาณของการละลายเพิ่มขึ้นเมื่อความอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวเพิ่มขึ้น ทั้งนี้ เพราะว่าเมื่ออัตราส่วนของตะกอนกับสารละลายเปลี่ยนไป การแลกเปลี่ยนของไอออนในสารละลายของธาตุมลทินอื่น ๆ สามารถที่จะถูกชะละลายออกมาได้ง่ายและสูงกว่านิกเกิล ซึ่งผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.4 อิทธิพลของอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวต่อความสามารถในการชะละลายนิกเกิล  
(สภาวะการทดลอง : ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 2.0 M, เวลา 60 นาที)



รูปที่ 4.5 อิทธิพลของอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวต่อปริมาณของธาตุมลทินในสารละลาย  
(สภาวะการทดลอง : ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 2.0 M, เวลา 60 นาที)



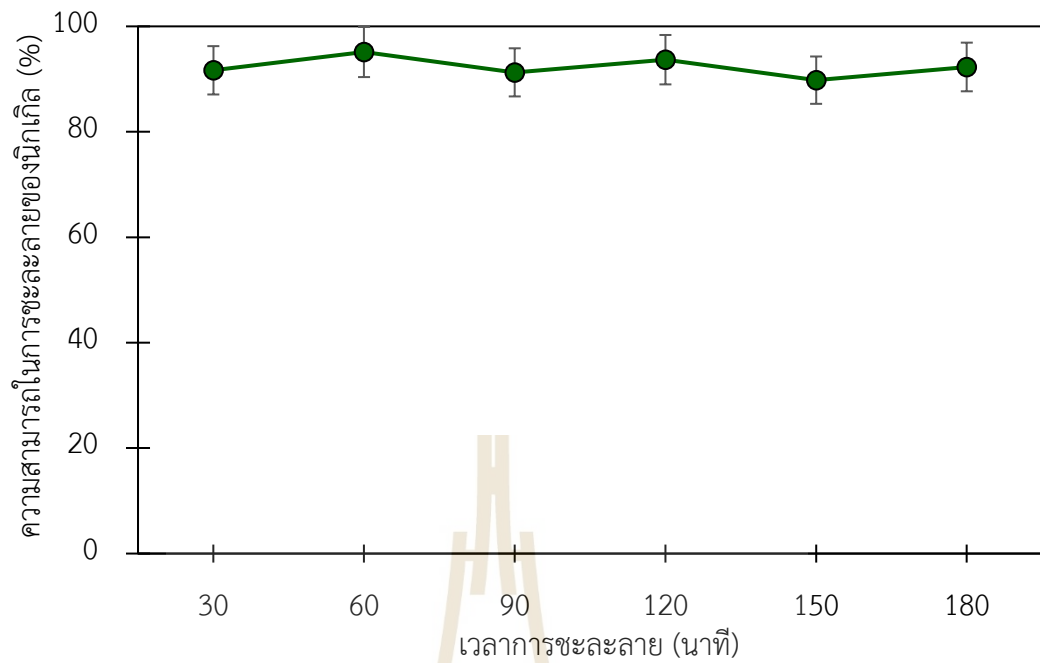
### 4.3 อิทธิพลของระยะเวลาการชะละลายต่อความสามารถในการชะละลายของตะกอนสารประกอบนิกเกิลไฮดรอกไซด์

ในการศึกษาอิทธิพลของระยะเวลาที่ใช้ในการชะละลายได้ทำการศึกษาการชะละลายตะกอนในเวลา คือ 30, 60, 90, 120, 150 และ 180 นาที โดยกำหนดความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 2 M และอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 กรัมต่อลิตร ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.6

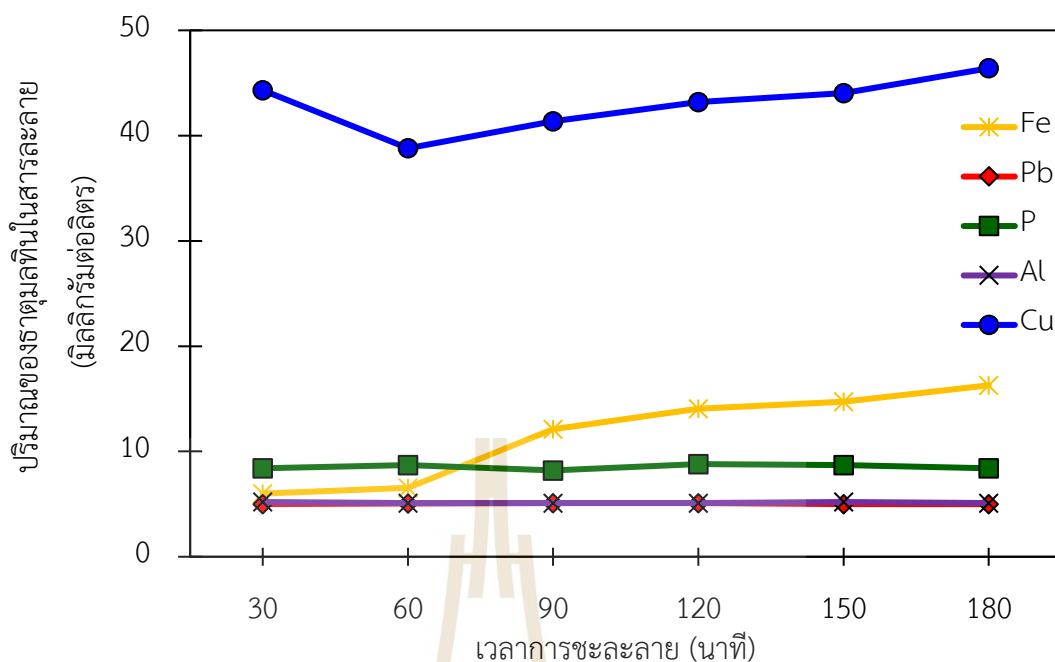
จากการทดลองพบว่าอัตราการชะละลายของนิกเกิลในช่วงเวลาที่ได้ทำการทดลองมีค่าระหว่าง 90-95 เปอร์เซ็นต์ โดยเวลาในการชะละลายเพิ่มขึ้นจาก 30 นาที เป็น 60 นาที สามารถชะละลายนิกเกิลจาก 92 เปอร์เซ็นต์ เป็น 95 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ เนื่องจากในช่วงเวลาดังกล่าวเป็นช่วงที่เริ่มเกิดปฏิกิริยาของการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างซัลเฟตไอออนกับนิกเกิลไอออนอย่างอิสระในสารละลาย เมื่อเวลาในการชะละลายเพิ่มขึ้นเป็น 90-180 นาที เริ่มเกิดการระเหยของสารละลายทำให้ผลอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวเปลี่ยนแปลงไป คือ ปริมาณของไอออนนิกเกิลและซัลเฟตไอออนในสารละลายใกล้เคียงกัน ปฏิกิริยาของการแลกเปลี่ยนไอออนจึงดำเนินไปอย่างช้า ๆ และไม่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนต่อได้ ซึ่งส่งผลให้ความสามารถในการชะละลายของนิกเกิลลดน้อยลงและคงที่ตลอดระยะเวลาของการชะละลาย

เมื่อพิจารณาปริมาณสารมลทินในสารละลายที่ทำการชะละลายในระยะเวลาต่างกัน พบว่าปริมาณสารมลทิน เช่น ฟอสฟอรัส อะลูมิเนียม และตะกั่วค่อนข้างคงที่ในทุกช่วงเวลาของการชะละลาย แต่พบว่าการชะละลายเหล็กและทองแดงตั้งแต่ช่วงระยะเวลา 60 นาที เกิดการชะละลายเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เนื่องจากเหล็กและทองแดงสามารถถูกชะละลายได้ในกรดซัลฟิวริกทำให้เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นปฏิกิริยาสามารถดำเนินไปได้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างของแข็งกับของเหลวในสารละลายอีกครั้ง ในขณะที่นิกเกิลไม่สามารถชะละลายเพิ่มได้แสดงดังรูปที่ 4.7

จากการทดลองพบว่าสภาวะของการชะละลายนิกเกิลที่เหมาะสมที่สุด คือการชะละลายตะกอนนิกเกิลไฮดรอกไซด์ด้วยความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 2 M อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 กรัมต่อลิตร เป็นเวลา 60 นาที เนื่องจากให้อัตราการชะละลายนิกเกิลสูงถึง 95 เปอร์เซ็นต์ และให้ปริมาณของสารมลทินในสารละลาย เช่น ทองแดง เหล็ก ต่ำกว่าช่วงระยะเวลาของการชะละลายอื่น คือ 38.8 และ 6.6 กรัมต่อลิตร ตามลำดับ



รูปที่ 4.6 อิทธิพลของเวลาการชะละลายต่อความสามารถในการชะละลายตะกอนนิกเกิด (สภาวะการทดลอง : ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 2.0 M, อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 กรัมต่อลิตร)



รูปที่ 4.7 อิทธิพลของเวลาการชะละลายต่อปริมาณของธาตุมลทินในสารละลาย

(สภาวะการทดลอง : ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 2.0 M, อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 กรัมต่อลิตร)

#### 4.4 อิทธิพลของค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อความสามารถในการสกัดโลหะนิกเกิล



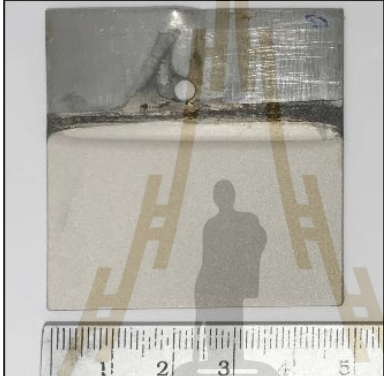
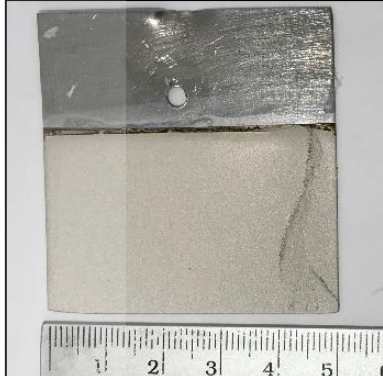
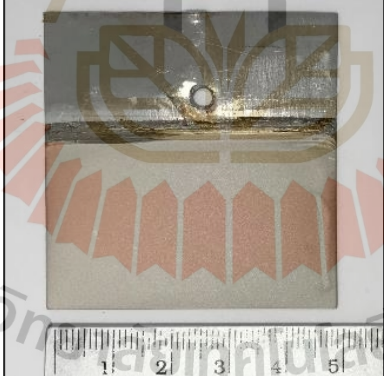
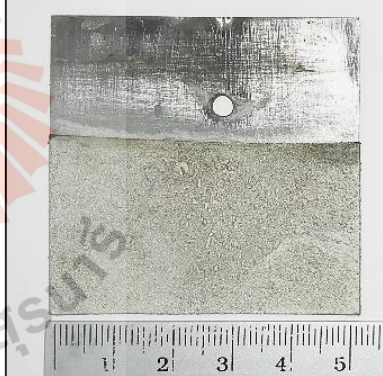
การศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่าค่า pH ที่เหมาะสมของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อการสกัดโลหะนิกเกิลอยู่ในช่วง 2.0-5.0 ในการวิจัยนี้ได้ศึกษาถึงอิทธิพลของค่า pH 2.0 และ pH 5.0 ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อความสามารถในการสกัดนิกเกิลจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 2.0 M ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าต่างที่ 3.3, 3.5 และ 3.7 V ตามลำดับ ความเร็วของการกวน 200 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิห้อง เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง จากการทดลองพบว่าส่วนผสมของโลหะที่ขั้วแคโทดของสารละลาย pH 2.0 มีปริมาณของนิกเกิลเฉลี่ย 155,284 มิลลิกรัมต่อลิตร มากกว่าของสารละลาย pH 5.0 มีปริมาณของนิกเกิลเฉลี่ย 131,750 มิลลิกรัมต่อลิตร แสดงดังในตารางที่ 4.4 ซึ่งจะส่งผลกับค่าความบริสุทธิ์ของโลหะนิกเกิลที่ได้ รวมไปถึงปริมาณการกู้คืนโลหะนิกเกิลด้วย เนื่องจากการปรับค่า pH ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ในสารละลายนิกเกิลซัลเฟต จะได้โซเดียมซัลเฟตและนิกเกิลไฮดรอกไซด์ดังแสดงในสมการที่ (4.4) ซึ่งสามารถละลายและแตกตัวเป็นนิกเกิลไอออนได้ง่าย นอกจากนี้ที่ค่า pH ของสารละลายเพิ่มขึ้นทำให้สารมลทินในสารละลาย เช่น เหล็กหรือทองแดง ตกตะกอนอยู่ในรูปของสารประกอบซัลเฟตด้วย



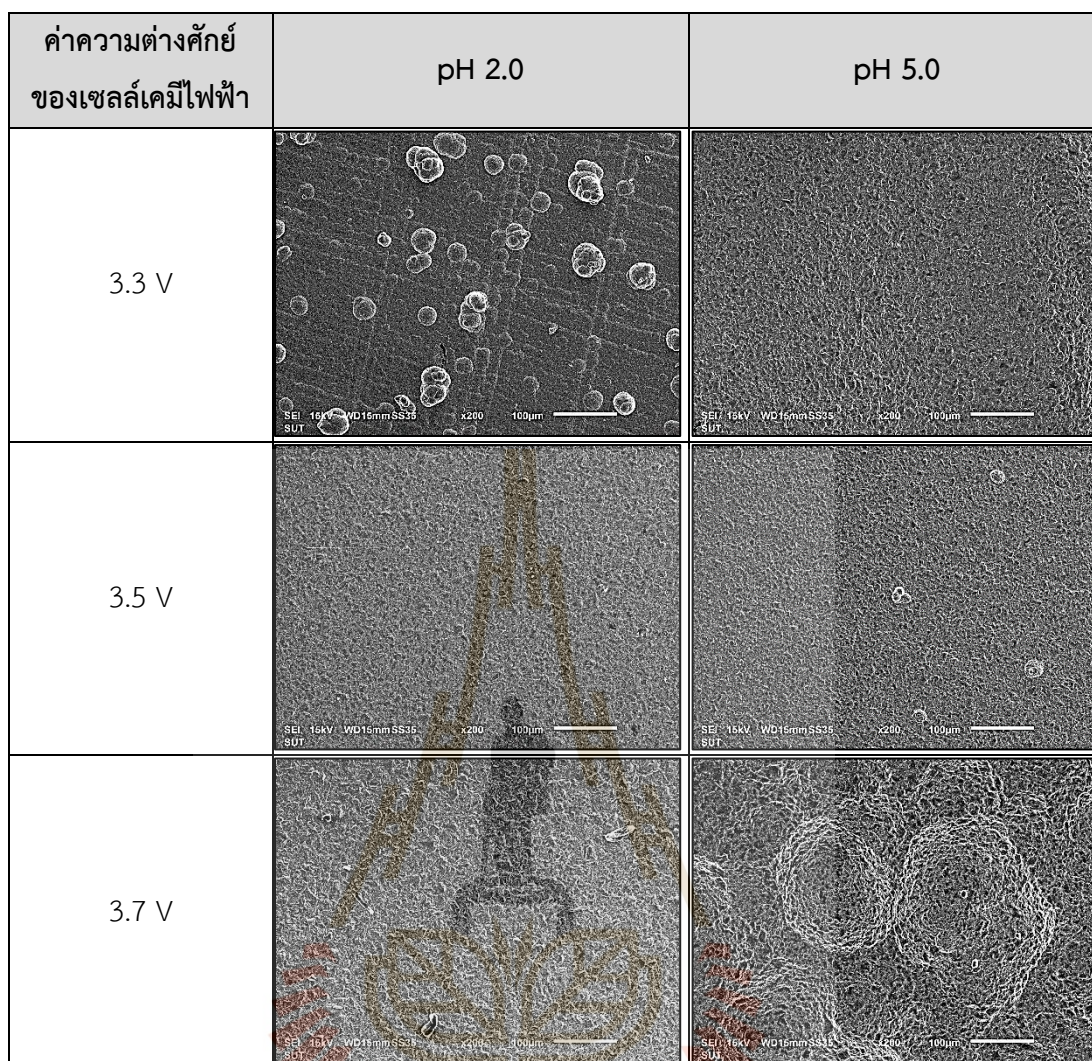
ตารางที่ 4.4 องค์ประกอบทางเคมีของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ค่า pH 2.0 และ 5.0 วิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES และเทคนิค AAS

ส่วนผสมทางเคมี ของแคโทด	ค่าความต่างศักย์ของเซลล์เคมีไฟฟ้า					
	3.3 V		3.5 V		3.7 V	
	pH 2.0	pH 5.0	pH 2.0	pH 5.0	pH 2.0	pH 5.0
ปริมาณ (มิลลิกรัมต่อลิตร)						
Ni	161,830	150,850	150,300	136,800	153,720	107,600
Cu	24.55	17.55	21.28	18.08	22.93	22.40
Fe	2.35	2.93	2.33	2.83	2.53	5.50
Pb	13.93	11.40	13.88	13.55	14.98	13.70
P	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
Al	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a

เมื่อพิจารณาลักษณะของนิเกิลที่ขั้วแคโทด พบว่าขั้วแคโทดจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ค่า pH 2.0 มีผิวเรียบเนียนและสม่ำเสมอทั้งสีของนิเกิล และความหนาของชั้นนิเกิลตลอดทั้งแผ่นแคโทดมากกว่าขั้วแคโทดจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ค่า pH 5.0 มีผิวที่ไม่เรียบเนียน และไม่สว่างแวววาวมีความหมองคล้ำปกคลุมบางบริเวณ รวมถึงความไม่สม่ำเสมอของความหนาชั้นผิวแสดงดังรูปที่ 4.8 และลักษณะสัญญาณของพื้นผิวขั้วแคโทดที่ได้จากการศึกษาทดลองด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope : SEM) แสดงดังรูปที่ 4.9 ซึ่งลักษณะสัญญาณของชิ้นงานจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ค่า pH 2.0 พบว่ามีลักษณะของผลึกเม็ดกลมที่ปกคลุมพื้นผิวของแคโทดอย่างสม่ำเสมอ ส่วนลักษณะสัญญาณของชิ้นงานจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ค่า pH 5.0 มีลักษณะของผลึกกลมเล็ก ๆ มีความหนาแน่นและซับซ้อนกว่าค่า pH 2.0 ซึ่งสาเหตุอาจมาจากการสะสมตัวของโลหะไอออนอื่นหรือไฮโดรเจนไอออนที่มีอยู่ในสารละลาย ไอออนเหล่านี้ไปขัดขวางการเกาะตัวของนิเกิลไอออนทำให้เกิดการสะสมตัวที่หนาแน่นในบางบริเวณไม่สม่ำเสมอทั่วทั้งพื้นผิวชิ้นงาน

ค่าความต่างศักย์ ของเซลล์เคมีไฟฟ้า	pH 2.0	pH 5.0
3.3 V		
3.5 V		
3.7 V		

รูปที่ 4.8 ลักษณะโลหะแคโทดที่เกิดจากสภาวะการทดลองซึ่งสารละลายอิเล็กโทรไลต์ถูกปรับให้มีค่า pH 2.0 และ pH 5.0 และค่าความต่างศักย์ของเซลล์เคมีไฟฟ้า 3.3 3.5 และ 3.7 V



รูปที่ 4.9 ภาพถ่ายลักษณะพื้นผิวโลหะแคโทดด้วย SEM ที่เกิดจากสภาวะการทดลองซึ่งสารละลายอิเล็กโทรไลต์ถูกปรับให้มีค่า pH 2.0 และ pH 5.0 ที่ค่าความต่างศักย์ของเซลล์เคมีไฟฟ้า 3.3, 3.5 และ 3.7 V

#### 4.5 อิทธิพลของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าต่อความบริสุทธิ์ ความสามารถในการกู้คืนโลหะนิกเกิล และประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้า

ผลการทดลองศึกษาอิทธิพลของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าต่อความบริสุทธิ์ ความสามารถในการกู้คืนนิกเกิลจากน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพ รวมถึงประสิทธิภาพของกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง โดยการทดลองพิจารณาค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ ได้แก่ 3.3, 3.5 และ 3.7 V ด้วยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีค่า pH 2.0 และ pH 5.0 ที่อุณหภูมิห้อง เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง มีผลการทดลองแสดงดังในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ความบริสุทธิ์, ความสามารถในการกักเก็บโลหะนิกเกิลและประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าในการสกัดโลหะนิกเกิล

pH	ค่าความต่างศักย์ของเซลล์เคมีไฟฟ้า	ความบริสุทธิ์ของนิกเกิล (เปอร์เซ็นต์)	ความสามารถในการกักเก็บนิกเกิล (เปอร์เซ็นต์)	ประสิทธิภาพของกระแสไฟฟ้า (เปอร์เซ็นต์)
2.0	3.3 V	99.05	58.72	10.14
	3.5 V	99.14	61.66	15.48
	3.7 V	98.94	60.78	14.81
5.0	3.3 V	98.12	61.52	20.44
	3.5 V	98.75	65.10	21.31
	3.7 V	98.80	72.55	17.09

#### 4.5.1 อิทธิพลของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าต่อความบริสุทธิ์ของนิกเกิล

จากการศึกษาอิทธิพลของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าต่อความบริสุทธิ์ของนิกเกิลที่เกาะที่ขั้วแคโทดโดยค่า pH ของสารอิเล็กโทรไลต์ที่มีค่า 2.0 พบว่าเมื่อเพิ่มค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าจาก 3.3 V เป็น 3.5 V และเป็น 3.7 V ส่งผลให้ความบริสุทธิ์ของนิกเกิลเพิ่มขึ้นจาก 99 เปอร์เซ็นต์ เป็น 99.14 เปอร์เซ็นต์ และลดลงเป็น 98 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และเมื่อค่า pH ของอิเล็กโทรไลต์ที่มีค่า pH 5.0 พบว่าเมื่อค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าของกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งเพิ่มขึ้นจาก 3.3 V เป็น 3.5 V มีผลทำให้ค่าความบริสุทธิ์ของนิกเกิลเพิ่มขึ้นจากเดิม 98 เปอร์เซ็นต์ เป็น 98.75 เปอร์เซ็นต์ และที่ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นค่าความบริสุทธิ์ของนิกเกิลที่กักเก็บได้นั้นเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ทั้งนี้เนื่องจากค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าของกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งนั้น มีผลโดยตรงกับไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เช่น นิกเกิลไอออน ไฮโดรเจนไอออน ซัลเฟตไอออน อิเล็กตรอน และอื่น ๆ เป็นต้น ดังนั้น เมื่อมีความต่างศักย์ไฟฟ้าเกิดขึ้นภายในเซลล์อิเล็กโทรไลต์ นิกเกิลไอออนที่มีความสามารถเป็นตัวรีดิวซ์สูงจะเริ่มไปจับตัวกับอิเล็กตรอนที่ขั้วแคโทด เมื่อค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้นไอออนของตัวรีดิวซ์อื่น ๆ จะจับตัวกับอิเล็กตรอนแย่งกับนิกเกิลในสารละลาย และพบว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีสถานะเป็นเบสเพิ่มขึ้นจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันของน้ำได้เป็นไฮดรอกไซด์ไอออน หรือ ไฮโดรเจน ซึ่งจะรบกวนการจับตัวของนิกเกิลไอออนกับอิเล็กตรอนที่ขั้วแคโทด

จากผลการศึกษาดลองอิทธิพลของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าต่อความบริสุทธิ์ของนิกเกิล พบว่าเมื่อค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นทำให้ได้โลหะนิกเกิลที่บริสุทธิ์เพิ่มขึ้นด้วย แต่ค่าศักย์ไฟฟ้าที่สูงขึ้นนั้นทำให้โลหะไอออนอื่นในสารละลายแย่งจับกับอิเล็กตรอนจากนิกเกิลและไป

สะสมตัวที่ขั้วแคโทดรวมถึงเกิดฟองแก๊สในสารละลายที่ไปขัดขวางการเกาะของโลหะนิกเกิล ทำให้ค่าความบริสุทธิ์ของนิกเกิลลดลงได้

#### 4.5.2 อิทธิพลของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าต่อความสามารถในการกู้คืนโลหะนิกเกิล

จากการทดลองกู้คืนนิกเกิลจากน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งจะได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นโลหะนิกเกิล โดยการกู้คืนนิกเกิลของอิเล็กโทรไลต์ที่มีค่า pH 2.0 พบว่าที่ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจาก 3.3 V เป็น 3.5 V ให้ร้อยละของการกู้คืนนิกเกิลเพิ่มขึ้นจาก 58.72 เปอร์เซ็นต์ เป็น 61.66 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเป็น 3.7 V ให้ร้อยละของการกู้คืนนิกเกิลลดลง ผลของการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.10 ทั้งนี้เนื่องจากค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้นส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ ดำเนินไปในสารละลายแสดงดังสมการที่ (4.5) ถึง (4.13) ตามลำดับ (Saranya, S. 2010) ในช่วงต้นของการเกิดปฏิกิริยานั้นจะเกิดซัลเฟตไอออน ไฮโดรเจนไอออนช่วยให้ไอออนเคลื่อนที่ได้ดี และเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปเกิดการแตกตัวของน้ำเพิ่มขึ้นพร้อมด้วยฟองแก๊สของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และไฮโดรเจนจำนวนมากคอยขัดขวางการจับตัวของนิกเกิลไอออนและเมื่อปฏิกิริยาเข้าใกล้สมดุลจะเริ่มเกิดตะกอนนิกเกิลไฮดรอกไซด์ ทำให้ปริมาณนิกเกิลไอออนและความสามารถในการกู้คืนนิกเกิลลดลง เมื่อพิจารณาการกู้คืนนิกเกิลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ค่า pH 5.0 พบว่าเมื่อค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นส่งผลให้ความสามารถในการกู้คืนนิกเกิลเพิ่มขึ้น ที่ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า 3.7 V ให้ร้อยละของการกู้คืนของโลหะนิกเกิลสูงถึง 72.55 เปอร์เซ็นต์ ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.11 ทั้งนี้เนื่องจากค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นนั้นทำหน้าที่เป็นตัวเร่งให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันและปฏิกิริยาออกซิเดชันภายในเซลล์ได้เร็วขึ้น ทำให้ไอออนของโลหะหรือนิกเกิลไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เกิดการเคลื่อนที่ไปจับตัวกับอิเล็กตรอนได้อย่างอิสระ

ปฏิกิริยารีดักชันที่สามารถเกิดขึ้นได้ในกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง



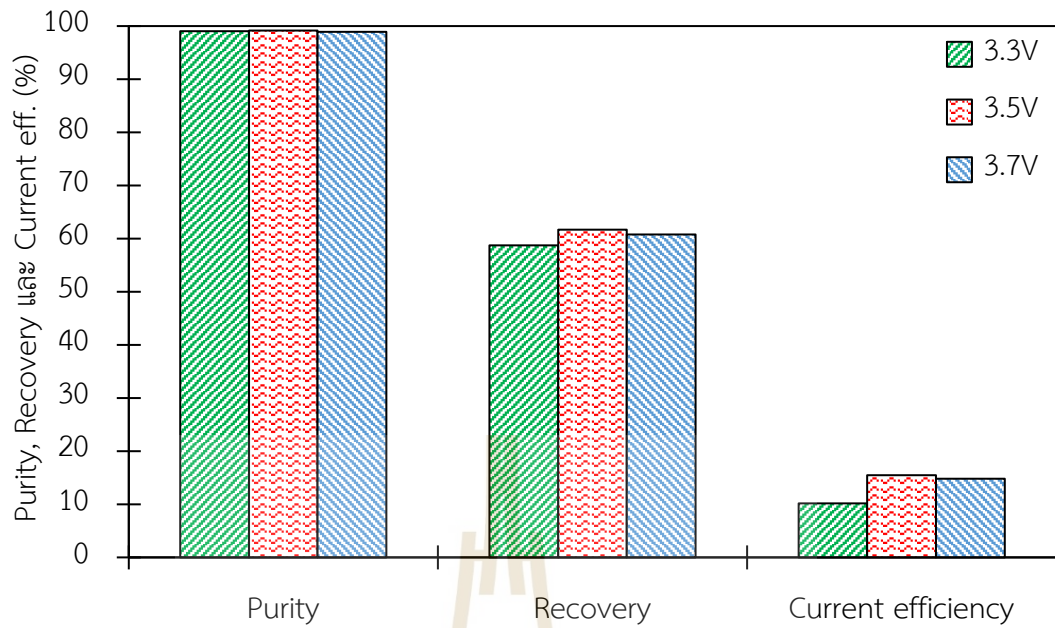




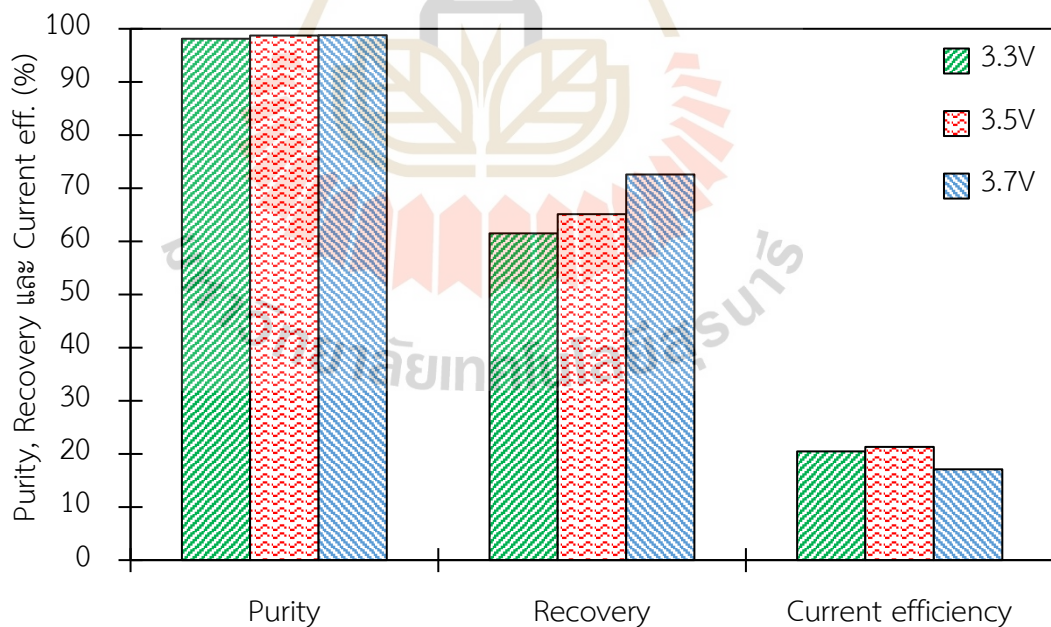
ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่สามารถเกิดขึ้นได้ของกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง



จากผลการศึกษาทดลองอิทธิพลของความต่างศักย์ไฟฟ้าต่อความสามารถในการกู้คืนนิกเกิล พบว่าค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ค่า pH เพิ่มขึ้น ทำให้ได้ร้อยละของการกู้คืนโลหะนิกเกิลสูงขึ้นด้วย



รูปที่ 4.10 ความบริสุทธิ์, ความสามารถในการกู้คืนโลหะนิกเกิลและประสิทธิภาพของกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการสกัดโลหะนิกเกิล ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ค่า pH 2.0



รูปที่ 4.11 ความบริสุทธิ์, ความสามารถในการกู้คืนโลหะนิกเกิลและประสิทธิภาพของกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการสกัดโลหะนิกเกิล ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ค่า pH 5.0

#### 4.5.3 อิทธิพลของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าต่อประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้า

จากการศึกษาทดลองการสกัดนิกเกิลด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งที่สภาวะต่าง ๆ ได้แก่ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ค่า pH 2.0 และ 5.0 ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า 3.3, 3.5 และ 3.7 V ที่อุณหภูมิห้อง ระยะเวลา 24 ชั่วโมง ต่อประสิทธิภาพของกระแสไฟฟ้า (Current Efficiency) แสดงดังในตารางที่ 4.5 พบว่าการสกัดนิกเกิลจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีค่า pH 2.0 ที่ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า 3.3 V ให้ประสิทธิภาพของกระแสไฟฟ้า 10.14 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อเพิ่มค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเป็น 3.5 V ประสิทธิภาพของกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเป็น 15.48 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มเป็น 3.7 V ให้ค่าประสิทธิภาพของกระแสไฟฟ้าลดลง 14.81 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าในการกู้คืนนิกเกิลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีค่า pH 5.0 ให้ผลลัพธ์คล้ายกับประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีค่า pH 2.0 ซึ่งการทดลองนี้ที่ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า 3.5 V ให้ประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าสูงสุดสำหรับการกู้คืนนิกเกิลจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีค่า pH 2.0 และ pH 5.0 ทั้งนี้เนื่องจากเป็นค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ใช้กระแสไฟฟ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพมากกว่าความต่างศักย์ไฟฟ้าอื่น ๆ โดยในขณะที่ให้ความต่างศักย์ไฟฟ้ากับระบบเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าสำหรับการกู้คืนนิกเกิล ณ ช่วงเวลาต่าง ๆ จะเกิดปฏิกิริยาขึ้นที่ขั้วแคโทดมากกว่าหนึ่งปฏิกิริยานอกจากการแลกเปลี่ยนไอออนของนิกเกิลในสารละลาย กล่าวคือค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ระบบถูกใช้ไปกับปฏิกิริยาอื่นด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าประสิทธิภาพของกระแสไฟฟ้าลดลงที่ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้น อาจเป็นเพราะประสิทธิภาพของการใช้กระแสไฟฟ้าผ่านจุดสูงสุดสำหรับการกู้คืนนิกเกิลมาแล้วและสอดคล้องกับปริมาณของนิกเกิลไอออนในสารละลายที่น้อยลง ในขณะที่เดียวกันไอออนของโลหะมลทินในสารละลายที่มีค่า  $E^0$  ใกล้เคียงกับนิกเกิล เช่น เหล็กไอออนและทองแดงไอออนจะมาจับตัวกับอิเล็กตรอนที่ขั้วแคโทดร่วมกับนิกเกิล

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาการรีไซเคิลน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเชื่อมสภาพโดยผลิตเป็นโลหะนิกเกิล ด้วยกระบวนการทางโลหวิทยาสารละลายและโลหวิทยาเคมีไฟฟ้า โดยแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนที่ 1. การตกตะกอนนิกเกิลจากน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าที่เชื่อมสภาพ เพื่อแยกนิกเกิล ออกจากสารมลทินในสารละลายของเสีย ขั้นตอนที่ 2. การศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่ใช้ในการ ชะละลายตะกอนนิกเกิลต่อความสามารถในการชะละลายและปริมาณของนิกเกิลในสารละลาย ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลายที่ 1.0, 2.0 และ 3.0 M อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว หรือ S/L ratio ที่ 100, 200 และ 300 และระยะเวลาที่ใช้ในการชะละลาย 30 60 90 120 150 และ 180 นาที และขั้นตอนที่ 3. การศึกษาอิทธิพลของตัวแปรในกระบวนการอิเล็กโทรวินนิงต่อความสามารถ ในการกู้คืนนิกเกิลและความบริสุทธิ์ของนิกเกิล และสุดท้ายพิจารณาถึงร้อยละของความสามารถใน การกู้คืนนิกเกิล ความบริสุทธิ์ และประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าในการสกัดนิกเกิลด้วยกระบวนการ อิเล็กโทรวินนิง จากการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ ภายใต้สภาวะที่กำหนดในการทดลอง สามารถสรุปได้ดังนี้

1. การตกตะกอนด้วยสารละลายไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 2.0 M และค่า pH 13 สามารถตกตะกอนนิกเกิลไฮดรอกไซด์แยกออกจากสารมลทินได้สูง และมีปริมาณของสารมลทิน อื่น ๆ ในตะกอนน้อย
2. ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกที่เพิ่มขึ้น ไม่ได้ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อ ความสามารถในการชะละลายของนิกเกิลจากตะกอนนิกเกิลที่สภาวะเดียวกัน โดยความเข้มข้นของ สารละลายกรด 2 M สามารถชะละลายนิกเกิลได้สูงประมาณ 92 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งใกล้เคียงกับการ ชะละลายด้วยกรดที่มีความเข้มข้น 3 M ซึ่งสามารถชะละลายนิกเกิลได้ 92.78 เปอร์เซ็นต์ โดยมี ปริมาณสารมลทินในสารละลายใกล้เคียงกัน
3. การชะละลายตะกอนนิกเกิลไฮดรอกไซด์ด้วยอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวที่ เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ความสามารถในการชะละลายของนิกเกิลลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับอัตราส่วนของ ของแข็งต่อของเหลวอื่น ๆ โดยที่อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวที่ 100 กรัมต่อลิตร ส่งผลให้ ความสามารถในการชะละลายสูงถึงประมาณ 92 เปอร์เซ็นต์

4. การชะละลายตะกอนด้วยอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวที่ 100 กรัมต่อลิตร ส่งผลให้ความสามารถในการชะละลายของปริมาณธาตุมลทินต่ำสุดเมื่อเปรียบเทียบกับอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวอื่น ๆ ซึ่งเมื่ออัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ความสามารถในการชะละลายของธาตุมลทินเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ

5. ระยะเวลาในการชะละลายของตะกอนนิเกิลที่เหมาะสม คือ 60 นาที โดยสามารถชะละลายนิเกิลได้สูงถึง 95.14 เปอร์เซ็นต์ และการชะละลายด้วยเวลาดังกล่าวได้ส่งผลให้ปริมาณของธาตุมลทินที่ละลายอยู่ในสารละลายมีปริมาณที่น้อย

6. การกักเก็บนิเกิลด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่งจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีค่า pH 2 โดยใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 3.5 V เป็นสถานะที่ส่งผลให้ความสามารถในการกักเก็บโลหะนิเกิลบริสุทธิ์สูงเมื่อเปรียบเทียบกับสถานะอื่นที่ใช้ทดลอง

7. สถานะที่เหมาะสมสำหรับการกักเก็บนิเกิลจากน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าที่เสื่อมสภาพโดยผลิตเป็นโลหะนิเกิลบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการทางโลหวิทยาสารละลายและกระบวนการโลหวิทยาเคมีไฟฟ้า คือ การตกตะกอนนิเกิลไฮดรอกไซด์จากสารละลายน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นสารละลาย 2.0 M โดยปรับให้สารละลายของเสียมีค่า pH  $\geq 13$  ชะละลายตะกอนนิเกิลไฮดรอกไซด์ด้วยสารชะละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 2.0 M อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 กรัมต่อลิตร ระยะเวลา 60 นาที และปรับค่า pH 2 ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า 3.5 V

## รายการอ้างอิง

- กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ (กพร.). สังกัดกระทรวงอุตสาหกรรม. (2545). **โลหะกับการพัฒนาประเทศ**. สืบค้นจาก <http://www.dpim.go.th/>
- มูลนิธิสถาบันสิ่งแวดล้อมไทย (มสท.). (2012). **คู่มือ Lean Management for Environment สำหรับอุตสาหกรรมเกี่ยวกับโลหะ**
- อุตสาหกรรมชุบโลหะ. (2007). ความหมายและความสำคัญของชุบโลหะ. สืบค้นจาก [http://www2.diw.go.th/l\\_Standard/Web/pane\\_files/Industry26.asp](http://www2.diw.go.th/l_Standard/Web/pane_files/Industry26.asp).
- Al-Mansi, N.M., Abdel Monem, N.M. (2002). **Recovery of nickel oxide from spent catalyst**. Waste Management., 22(1), 85–90., doi:10.1016/s0956-053x(01)00024.
- Bartczak, K. W., Katarzyna, S., Nowacka, J., & Filip, C. (2013). **Adsorption of Ni(II) from model solutions using co-precipitated inorganic oxides**. Published with Open Access at Springerlink.com.
- Brown, H. T., Mason, P. G., (1997). **Electrowinning of nickel at the Bindura Smelting and Refining Company**. Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy.
- Burden of Diseases Thailand. (2012). **Hazardous Waste**. Retrieved from <http://bodthai.net/hazardous-waste/>
- Chemtrack. (2007). **อันตรายจากสารเคมีในที่ทำงานควบคุมได้**. สืบค้นจาก <http://www.chemtrack.org/News-Detail.asp?TID=4&ID=10>.
- Diaz, C. M., Landolt, C. A., Vahed, A., Warner, A. E. M., & Taylor, J. C. (1988). **A Review of Nickel Pyrometallurgical Operations**. Journal of Material., 40(9), 28-33., doi:10.1007/6f03258548.
- Farhi H. (Ed). (1997). **Handbook of Extractive Metallurgy : Nickel**. (Vols. 1). Wiley company, D-69451 Weinheim, Federal Republic of Germany.
- Green drive. (2020). **การกำจัดกากตะกอนหรือสลัดจ์ (Sludge Disposal)**. สืบค้นจาก <http://greendrives.com>.

- Gunarathne, V., Rajapaksha, A. U., Vithanage, M., Adassooriya, N., Cooray, A., Liyanage, S., Athapattu, B., Rajakaruna, N., Igalavithana, A. D., Hou, D., Alessi, D. S., Ok, Y. S., (2019). **Heavy metal dissolution mechanisms from electrical industrial sludge.** Science of The ToTal Environment., 696., 133922., doi:10.1016/j.scitotenv.2019.133922.
- Hamdy, A., Mostafa, M. K., Nasr, M. (2019). **Techno-Economic Estimation of Electroplating Wastewater Treatment using Zero-Valent Iron Nanoparticles : Batch Optimization, Continuous Feed, and Scaling up Studies.** Environmental Science and Pollution Research., doi:10.1007/s11356-019-05850.
- Hwa, Y. L. (2013). **Separation and Recovery of Nickel from Spent Electroless Nickel-Plating Solutions with Hydrometallurgical Processes.** Separation Science and Technology., 48: 1602-1608, 2013.
- Idhayachander R., & Palanivelu K. (2010). **Electrolytic Recovery of Nickel from Spent Electroless Nickel Bath Solution.** E-Journal of Chemistry., 7(4), 1412-1420.
- Industry Media. (2017). **การจัดการสิ่งแวดล้อมที่แหล่งกำเนิดในอุตสาหกรรมการชุบโลหะ.** สืบค้นจาก <https://industry-media.com/index.php/articles/business-core-crackers/item>.
- Jin, Y. L., Venkateswara, R. S., Nagaphani, K. B., Dong, J. K., & Reddy, B. R. (2010). **Nickel recovery from spent Raneynickel catalyst through dilute sulfuric acid leaching and soda ash precipitation.** Journal of Hazardous Materials., 176., 1122–1125.
- Meshram, P. A., & Pandey, B. D. (2018). **Advanced review on extraction of nickel from primary and secondary sources.** Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review., 1-37., doi:10.1080/08827508.2018.1514300.
- Mulak, W., Miazga, B., & Szymczycha A., (2005). **Kinetics of nickel leaching from spent catalyst in sulphuric acid solution.** International Journal Miner Process., 77(4), 231– 235., doi:10.1016/j.minpro.2005.06.005.
- Nickel Institute. (2018). **Nickel mining, First use of nickel.** Retrieved from <https://www.nickelinstitute.org/about-nickel>.
- POMEW Thailand. (2014). **nickel plating.** Retrieved from <https://www.pomew.com/blog/nickel-plating>.

- Ramiro, E. G., Eunice, E. E., & Feng, R. (2017). **Chemical Precipitation of Nickel Species from Waste Water**. International Research Journal of Pure & Applied Chemistry., 15(2), 1-7, 2017.
- Saranya, S. (2010). **Removal of Nickel from Laboratory's Waste using Electrodeposition Controlled Current Method**. Environmental Engineering Faculty of Engineering Chulalongkorn University.
- Scimath. (2018). **ความหมายของการชุบโลหะ**. สืบค้นจาก <https://www.scimath.org/lesson-chemistry/item/7179-2017-06-05-14-14-44>.
- Shinichiro, A., Toronto, A., Gendron, W. S., & Victor A. E. (1978). **Nickel Electrowinning Process**. The International Nickel Company.
- Siam Photon. (2020). **Electrochemical and X-ray Diffractometer (XRD)**. Retrieved from <http://www.slri.or.th/bl6a/newsbl6/electroplating>.
- Silva J. E., Paiva A. P., Soares D., Labrincha A., & Castro F. (2005). **Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge**. Journal of Hazardous Materials., 121(1-3), 113–118.
- Silva, J. E., Soares, D., Paiva, A. P., Labrincha, J. A., & Castro F. (2005). **Leaching behaviour of a galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media**. Journal of Hazardous Materials., 121(1-3), 195–202., doi:10.1016/j.jhazmat.2005.02.008.
- Tsaia, T. H., Choua H. W., Wu Y. F. (2020). **Removal of nickel from chemical plating waste solution through precipitation and production of microsized nickel hydroxide particles**. Separation and Purification Technology., 251., 117315., doi:10.1016/j-seppur.2020.117315.
- Veglio, F., Quaresima, R., Fornari, P., & Ubalidinib, S. (2002). **Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning**. Waste Management., 23(3), 245–252., doi:10.1016/s.
- Verisk Maplecroft. (2018). **Nickel**. Retrieved from <https://www.maplecroft.com/insights/analysis/nickel-a-green-energy-necessity-with-grave-environmental-risks>.
- Wordpress. (2015). **ไฟฟ้าเคมี/ประเภท เซลล์กัลวานิก**. สืบค้นจาก <https://moowanjubu.wordpress.com/2015/06/24>.



Zhongguang, J., Xiangyang, L., Wei, W., Zheng, X., & Yan, L. (2016). **Recovery of Nickel from Stainless Steelmaking Sludge by Circular Leaching and Extraction.** International Conference on Materials Science, Resource and Environmental Engineering.



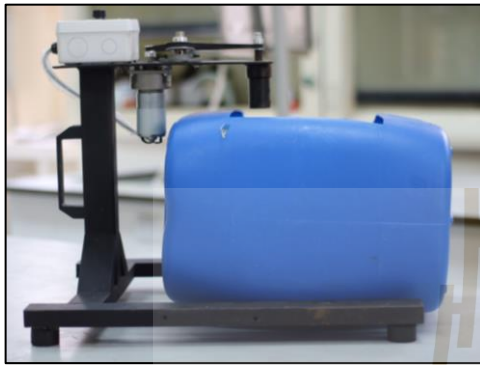
The logo of Sakon Nakhon Rajabhat University is a large, stylized emblem. It features a central figure of a person sitting on a throne, surrounded by a decorative border. The emblem is composed of various geometric shapes and lines, creating a complex, symmetrical design. The colors used are primarily gold and red.

ภาคผนวก ก

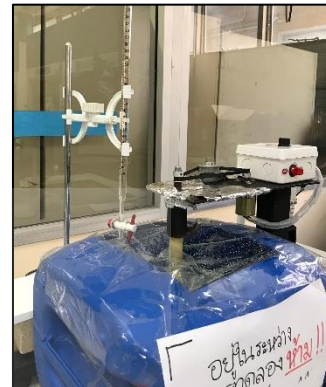
ตัวอย่างขั้นตอนการทดลองต่าง ๆ ได้แก่ ขั้นตอนการตกตะกอนนิกเกิล  
ขั้นตอนการชะละลาย และขั้นตอนการสกัดโลหะนิกเกิล

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

- ก.1 ขั้นตอนการตกตะกอนนิกเกิลจากน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าเสื่อมสภาพ  
ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 2.0 M, ระยะเวลา 24 ชั่วโมง, ปริมาตร  
5000 มิลลิลิตร



ก. อุปกรณ์ที่ใช้ในการกวนสารละลาย



ข. ขั้นตอนการเติมสารละลาย  
โซเดียมไฮดรอกไซด์



ค. การแยกชั้นของตะกอนกับสารละลาย



ง. ตะกอนหลังจากกรอง



จ. ตะกอนหลังอบไล่ความชื้น



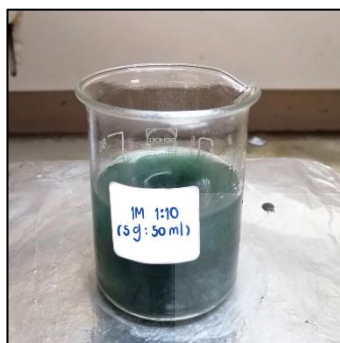
ฉ. ตะกอนบดละเอียด

## ก.2 ขั้นตอนการชะละลายตะกอนนิกเกิลไฮดรอกไซด์

ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 1.0, 2.0 และ 3.0 M

อัตราส่วนของของแข็งกับของเหลว 100:1, 200:1 และ 300:1 กรัมต่อลิตร

ระยะเวลา 30, 60, 90, 120, 150 และ 180 นาที



ก.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.0 M  
(100:1, 60 นาที)



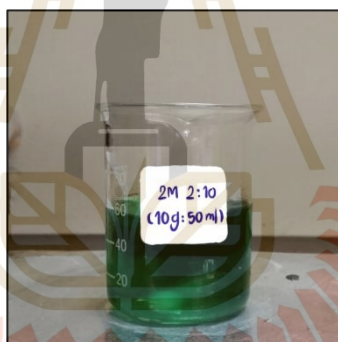
ข.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2.0 M  
(100:1, 60 นาที)



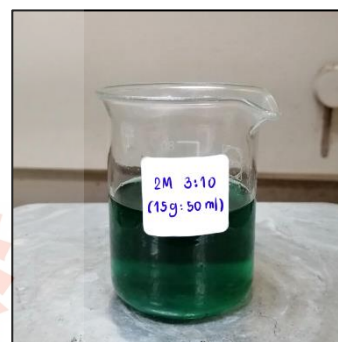
ค.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3.0 M  
(100:1, 60 นาที)



ง. อัตราส่วน 100:1  
( $\text{H}_2\text{SO}_4$  2.0 M, 60 นาที)



จ. อัตราส่วน 200:1  
( $\text{H}_2\text{SO}_4$  2.0 M, 60 นาที)



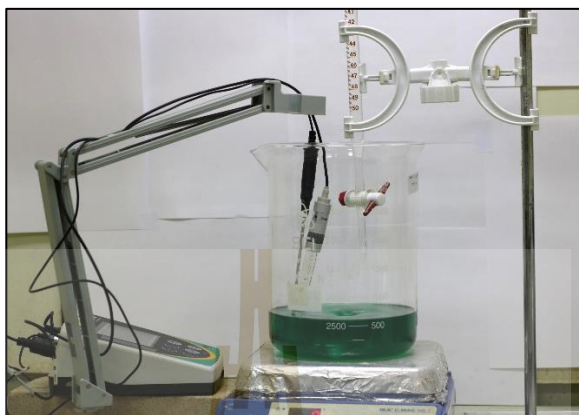
ฉ. อัตราส่วน 300:1  
( $\text{H}_2\text{SO}_4$  2.0 M, 60 นาที)



ช. ชะละลายที่เวลา 30, 60, 90, 120, 150 และ 180 นาที ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  2.0 M, 100:1)

### ก.3 ขั้นตอนการสกัดนิกเกิลด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง

ปรับค่า pH สารละลายด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 2.0 M



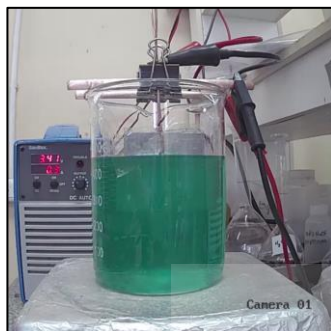
ก. เริ่มการปรับค่า pH 2.0 และค่า pH 5.0



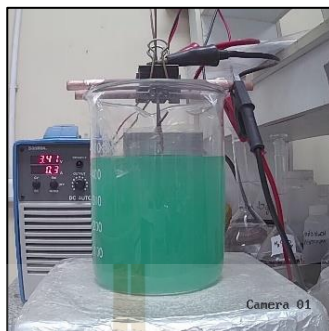
ข. สารละลายที่ปรับค่า pH แล้ว 24 ชั่วโมง

#### ก.4 ขั้นตอนการสกัดนิกเกิลด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง, สถานะการทดลองที่ 1

ค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 2.0, ค่าศักย์ไฟฟ้า 3.3 V, ระยะเวลา 24 ชั่วโมง



ก. เริ่มต้นทดลอง



ข. 6 ชั่วโมง



ค. 12 ชั่วโมง



ง. 18 ชั่วโมง



จ. 24 ชั่วโมง



ฉ. แคโทดก่อนทดลอง



ช. แคโทดหลังทดลอง



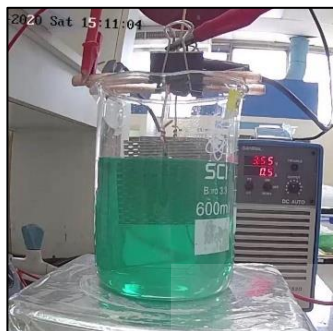
ซ. สารละลายอิเล็กโทรไลต์



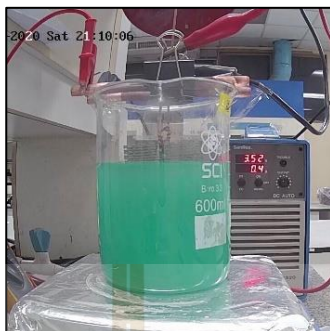
ฅ. ตะกอนหลังกรอง

### ก.5 ขั้นตอนการสกัดนิกเกิลด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง, สภาวะการทดลองที่ 2

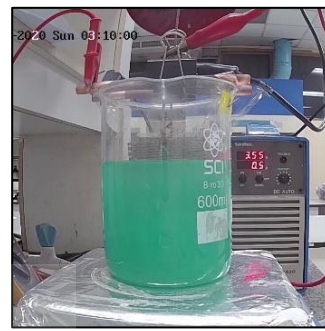
ค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 2.0, ค่าศักย์ไฟฟ้า 3.5 V, ระยะเวลา 24 ชั่วโมง



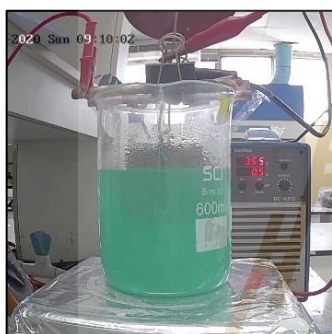
ก. เริ่มต้นทดลอง



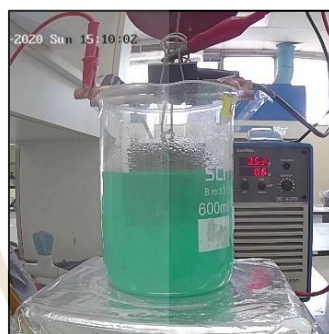
ข. 6 ชั่วโมง



ค. 12 ชั่วโมง



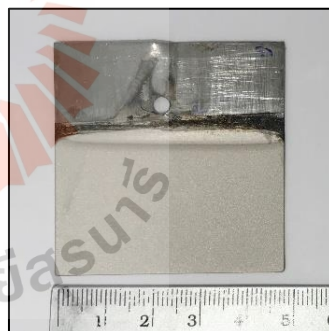
ง. 18 ชั่วโมง



จ. 24 ชั่วโมง



ฉ. แคโทดก่อนทดลอง



ช. แคโทดหลังทดลอง



ซ. สารละลายอิเล็กโทรไลต์



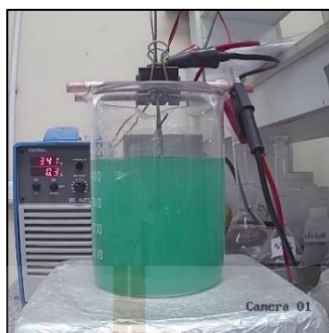
ฌ. ตะกอนหลังกรอง

### ก.6 ขั้นตอนการสกัดนิกเกิลด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง, สถานะการทดลองที่ 3

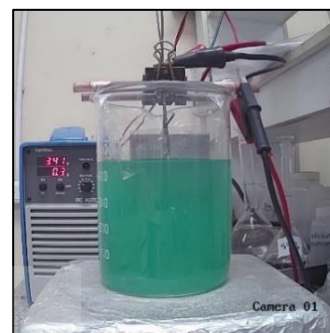
ค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 2.0, ค่าศักย์ไฟฟ้า 3.7 V, ระยะเวลา 24 ชั่วโมง



ก. เริ่มต้นทดลอง



ข. 6 ชั่วโมง



ค. 12 ชั่วโมง



ง. 18 ชั่วโมง



จ. 24 ชั่วโมง



ฉ. แคโทดก่อนทดลอง



ช. แคโทดหลังทดลอง



ซ. สารละลายอิเล็กโทรไลต์

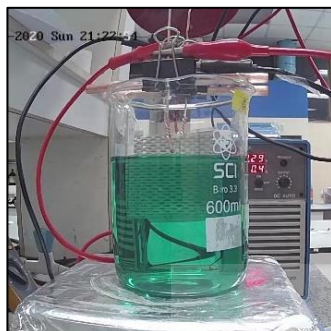


ฅ. ตะกอนหลังกรอง



### ก.7 ขั้นตอนการสกัดนิกเกิลด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิง, สภาวะการทดลองที่ 4

ค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 5.0, ค่าศักย์ไฟฟ้า 3.3 V, ระยะเวลา 24 ชั่วโมง



ก. เริ่มต้นทดลอง



ข. 6 ชั่วโมง



ค. 12 ชั่วโมง



ง. 18 ชั่วโมง



จ. 24 ชั่วโมง



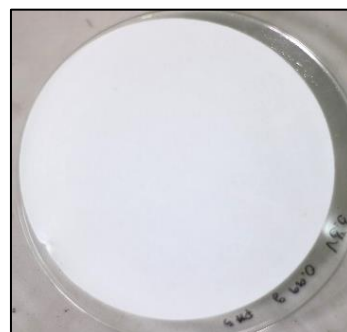
ฉ. แคโทดก่อนทดลอง



ช. แคโทดหลังทดลอง



ซ. สารละลายอิเล็กโทรไลต์



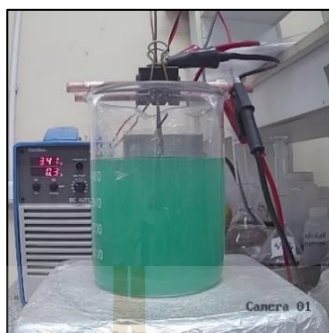
ฌ. ตะกอนหลังกรอง

### ก.8 ขั้นตอนการสกัดนิกเกิลด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิง, สถานะการทดลองที่ 5

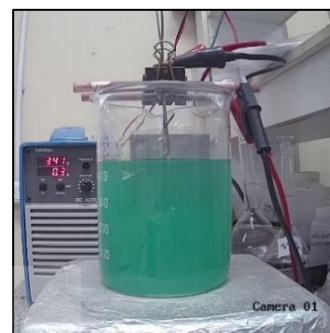
ค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 5.0, ค่าศักย์ไฟฟ้า 3.5 V, ระยะเวลา 24 ชั่วโมง



ก. เริ่มต้นทดลอง



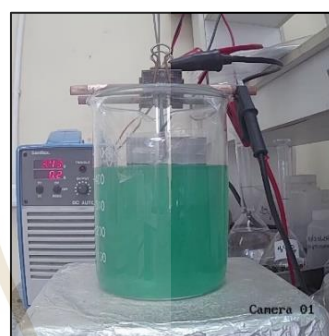
ข. 6 ชั่วโมง



ค. 12 ชั่วโมง



ง. 18 ชั่วโมง



จ. 24 ชั่วโมง



ฉ. แคโทดก่อนทดลอง



ช. แคโทดหลังทดลอง



ซ. สารละลายอิเล็กโทรไลต์



ฅ. ตะกอนหลังกรอง

### ก.9 ขั้นตอนการสกัดนิกเกิลด้วยกระบวนการอิเล็กโทรวินนิ่ง, สถานะการทดลองที่ 6

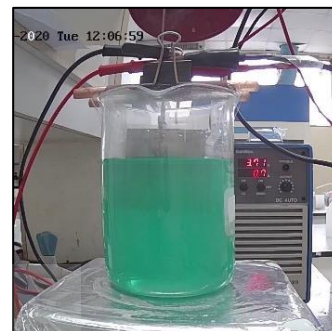
ค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 5.0, ค่าศักย์ไฟฟ้า 3.7 V, ระยะเวลา 24 ชั่วโมง



ก. เริ่มต้นทดลอง



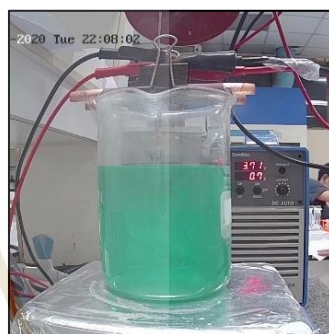
ข. 6 ชั่วโมง



ค. 12 ชั่วโมง



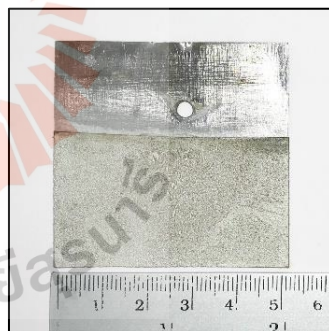
ง. 18 ชั่วโมง



จ. 24 ชั่วโมง



ฉ. แคโทดก่อนทดลอง




ช. แคโทดหลังทดลอง



ซ. สารละลายอิเล็กโทรไลต์



ณ. ตะกอนหลังกรอง



ภาคผนวก ข  
ผลการทดลองและผลการคำนวณที่เกี่ยวข้องกับการชะละลาย  
และการสกัดโลหะ निकเกิล

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ตาราง ข.1 อิทธิพลของความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว เวลาการ  
ชะละลาย ต่อความสามารถในการชะละลายนิกเกิลและสารมลทินในสารละลาย

No.	ความเข้มข้นของ $H_2SO_4$ (M)	S/L ratio (กรัมต่อลิตร)	เวลา (นาที)	อัตราการ ชะละลาย ของนิกเกิล (%)	ปริมาณธาตุอื่น ๆ (มิลลิกรัมต่อลิตร)				
					Cu	Fe	Pb	P	Al
1	1	100:1	60	90.75	16.5	3.0	4.7	21.7	26.8
2	2			91.96	15.1	6.9	5.0	9.1	7.0
3	3			92.78	19.2	6.4	4.3	8.5	5.4
4	2	100:1	60	91.96	15.1	6.9	5.0	9.1	7.0
5		200:1		90.47	31.2	8.9	9.1	16.4	6.4
6		300:1		84.78	40.5	9.0	14.1	24.1	6.6
7	2	100:1	30	91.67	44.3	6.0	5.0	8.4	5.2
8			60	95.14	38.8	6.6	5.1	8.7	5.1
9			90	91.28	41.4	12.1	5.1	8.2	5.1
10			120	93.68	43.2	14.1	5.1	8.8	5.1
11			150	89.80	44.1	14.7	5.0	8.7	5.2
12			180	92.30	46.4	16.3	5.0	8.4	5.1

ตาราง ข.2 อิทธิพลของความบริสุทธิ์, อัตราการกู้คืนโลหะนิกเกิล และประสิทธิภาพของกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการสกัดโลหะนิกเกิล

No.	ค่า pH	ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า (V)	Purity of Nickel (เปอร์เซ็นต์)	Recovery of Nickel (เปอร์เซ็นต์)	Current Efficiency (เปอร์เซ็นต์)
1	2.0	3.3	99.05	58.72	10.14
2		3.5	99.14	61.66	15.48
3		3.7	98.94	60.78	14.81
4	5.0	3.3	98.12	61.52	20.44
5		3.5	98.75	65.10	21.31
6		3.7	98.80	72.55	17.09



ตาราง ข.3 อิทธิพลของค่า pH และค่าศักย์ไฟฟ้า ต่อส่วนประกอบทางเคมีของโลหะที่ขั้วแคโทด

No.	ค่า pH	ค่าความต่าง ศักย์ไฟฟ้า (V)	ส่วนประกอบทางเคมีของโลหะเกาะที่ขั้วแคโทด (มิลลิกรัมต่อลิตร)					
			Ni	Cu	Fe	Pb	P	Al
1	2.0	3.3	20,400.0	6.63	2.03	11.01	n/a	n/a
2		3.5	19,320.5	7.01	1.98	7.40	n/a	n/a
3		3.7	18,500.0	6.51	1.74	11.55	n/a	n/a
4	5.0	3.3	14,020.5	15.91	0.88	8.11	n/a	n/a
5		3.5	17,500.0	8.23	1.73	12.33	n/a	n/a
6		3.7	18,750.0	7.70	2.81	12.25	n/a	n/a



ตาราง ข.4 อิทธิพลของค่า pH และค่าศักย์ไฟฟ้า ต่อปริมาณโลหะในสารละลายอิเล็กโทรไลต์

No.	ค่า pH	ค่าความต่าง ศักย์ไฟฟ้า (V)	ปริมาณโลหะในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (มิลลิกรัมต่อลิตร)					
			Ni	Cu	Fe	Pb	P	Al
1	2.0	3.3	161,830.3	24.6	2.4	13.9	n/a	n/a
2		3.5	150,300.0	21.3	2.3	13.9	n/a	n/a
3		3.7	153,720.5	22.9	2.5	15.0	n/a	n/a
4	5.0	3.3	150,850.0	17.6	2.9	11.4	n/a	n/a
5		3.5	136,800.0	18.1	2.8	13.6	n/a	n/a
6		3.7	107,600.0	22.4	5.5	13.7	n/a	n/a







ภาคผนวก ค

บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา

## รายชื่อบทความที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างศึกษา

- 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, Vol. 32, No. 2, pp. 95-100., doi-10.55713-jmmm.v32i2.1253-20220628.
- Chatisa Kansomket, **Piamsak Laokhen**, Tanongsak Yingnakorn, Tapany Patcharawit and Sakhob Khumkoa (2022). **Extraction of molybdenum from a spent HDS catalyst using alkali leaching reagent.** Journal of Metals, Materials and Minerals, Vol. 32, No. 2, pp. 88-94., doi-10.55713-jmmm.v32i2.1252-20220628.
- Tanongsak Yingnakorn, **Piamsak Laokhen**, Loeslakkhana Sriklang, Tapany Patcharawit and Sakhob Khumkoa (2020). **Study on Recovery of Rare Earth Elements from NdFeB Magnet Scrap by Using Selective Leaching.** Materials Science Forum., Vol. 1009., pp. 149-154., doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.1009.149.
- Jirapacha Thampiryanon, Kitti Laungsakulthai, **Piamsak Laokhen**, Siam Thongnak and Sakhob Khumkoa (2020). **A Feasibility Study on Metallurgical Slag Classification by Microstructure Recognition.** Materials Science Forum., Vol. 1009., pp. 107-113., doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.1009.107.
- Piamsak Laokhen**, Sakhob Khumkoa, Panya Buahombura, Waraporn Piyawit, Tapany Patcharawit, Anutai Kareram and Loeslakkhana Sriklang (2019). **Preliminary Study on Recovery of Nickel from Electro-Nickel-Plating Solution by Electrowinning,** Journal of Material Sciences & Engineering., 8(5), 541.
- Thanapon Chandakhiaw, Natthicha Ma-ud, Preecha. Khamseetha, Pattarapohn. Hathong, **Piamsak Louken**, Chatisa Kansomket and Sakhob Khumkoa (2019). **Recovery of Metals from Dry Shot Blast Waste Generated in the Stainless Steel Production Process.** Journal of Material Sciences & Engineering.



## 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 electro dialysis, 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  $133 \text{ g L}^{-1}$ . There are other minor elements such as aluminium of  $146 \text{ mg L}^{-1}$ , phosphorus of  $79.0 \text{ mg L}^{-1}$  and copper of  $3.54 \text{ mg L}^{-1}$ .

### 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  $100 \text{ g L}^{-1}$  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  $300 \text{ g L}^{-1}$  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 ( $\text{Ni}^{2+}$ ) 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  $2.1 \text{ A dm}^{-2}$ , 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;

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

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

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.

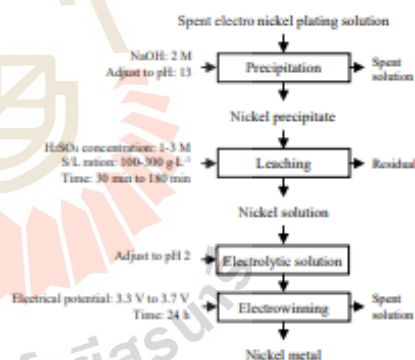


Figure 1. Experimental flow chart of nickel recovery via hydroelectro metallurgical process.

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

Element	Ni	Cu	Fe	Pb	P	Al
Concentration ( $\text{mg L}^{-1}$ )	133,100	3.54	0.718	0.323	79.10	146.00

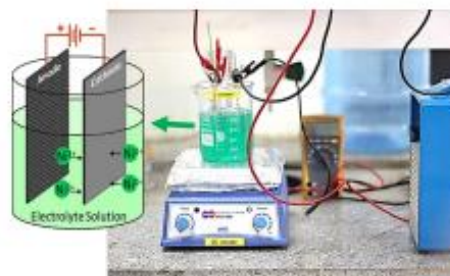


Figure 2. Electrochemical cell set up for nickel recovery from nickel solution.

### 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 (Ni(OH)<sub>2</sub>) 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 g L<sup>-1</sup> 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.

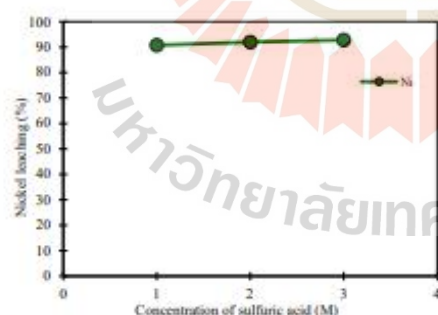


Figure 3. Effects of sulfuric acid concentration on nickel leaching (leaching condition: 100:1 g L<sup>-1</sup> solid/liquid ratio, 60 min leaching time).

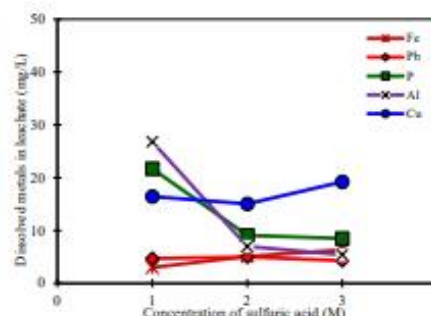


Figure 4. Effects of sulfuric acid concentration on amount of dissolved metals in leachate (leaching condition: 100:1 g L<sup>-1</sup> solid/liquid ratio, 60 min leaching time).

#### 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 g L<sup>-1</sup> to 300 g L<sup>-1</sup> 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 g L<sup>-1</sup> to 200 g L<sup>-1</sup> and 300 g L<sup>-1</sup>, 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.

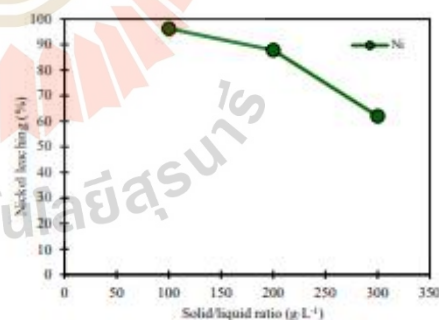


Figure 5. Effects of solid/liquid ratio on nickel leaching (leaching condition: 2 M sulfuric concentration 2 M, 60 min leaching time).

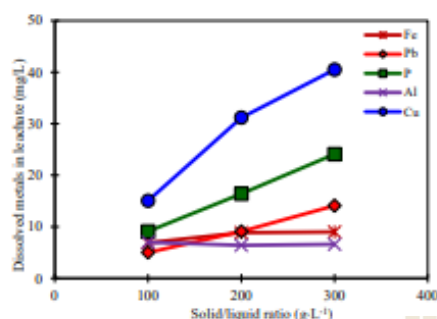


Figure 6. Effects of solid/liquid ratio on amount of dissolved metals in leachate (leaching condition: 2 M sulfuric concentration 2 M, 60 min leaching time).

### 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%.

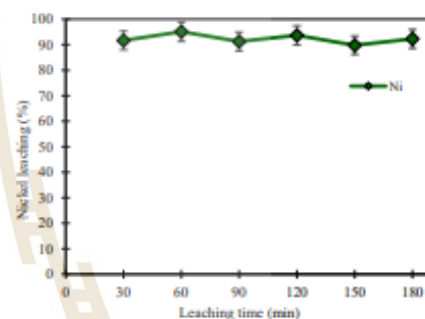


Figure 7. Effects of leaching time on nickel leaching (leaching condition: 2 M sulfuric acid concentration, 100:1 g.L<sup>-1</sup> solid/liquid ratio).

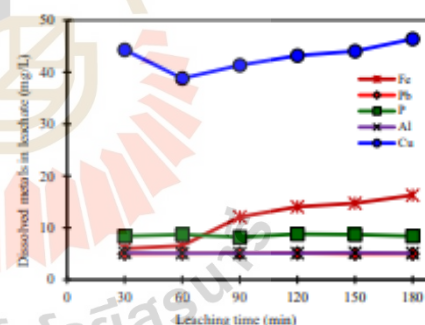


Figure 8. Effects of leaching time on amount of dissolved metals in leachate (leaching condition: 2 M sulfuric acid concentration, 100:1 g.L<sup>-1</sup> solid/liquid ratio).

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

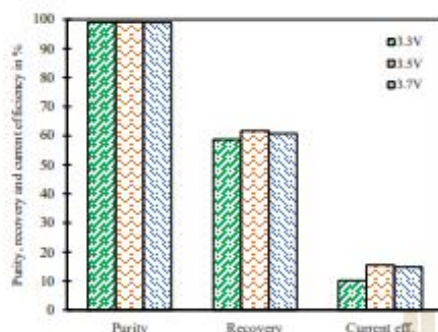
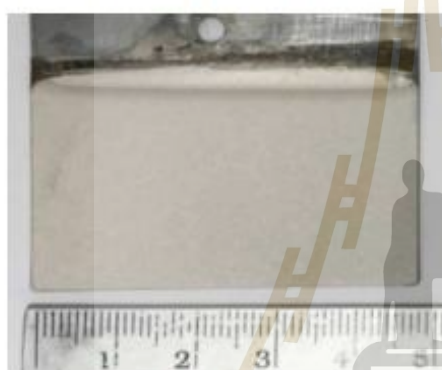
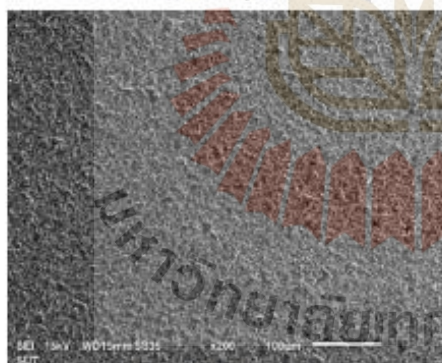


Figure 9. Purity, recovery of nickel deposited at cathode and current efficiency of electrowinning process at varied electrical potentials of 3.3 V to 3.7 V.



(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 Rescher 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. Palaniyandhu, "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. Brito, 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. Moneem, "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. Lupo, 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] V. J. Lee, S. V. Rao, B. N. Kumar, D. J. Kang, and H. 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. Fornaci, and S. Uboldini, "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 Moneem, "Recovery of nickel oxide from spent catalyst," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 22, no. 1, pp. 85-90, 2002.
- [13] R. Wu, M. Ofazadeh, 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





## Extraction of molybdenum from a spent HDS catalyst using alkali leaching reagent

Chatisa KANSOMKET<sup>1</sup>, Piamsak LAOKHEN<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:

18 April 2022

### Accepted date:

24 April 2022

### Keywords:

Recycling of metal;  
Molybdenum;  
Spent HDS catalyst;  
Alkaline leaching;  
Metal extraction

### Abstract

This research investigated extraction of molybdenum from spent hydrodesulfurization (HDS) catalyst used in petroleum refinery. The spent HDS catalyst still however contains significant amounts of valuable metals such as molybdenum and nickel for example, thereby recovery of such metals are of great interest. Pyro-hydrometallurgical process was utilized in this research to selectively extract molybdenum from the spent HDS catalyst using alkali leaching reagent. The process start from calcination of spent HDS catalyst, alkali leaching using sodium carbonate, purification by carbon adsorption-desorption, precipitation of ammonium molybdate and finally calcination to give molybdenum trioxide (MoO<sub>3</sub>) as the final recycling product. Effects of calcination temperature (450°C to 650°C) together with alkali concentration (1 M to 3 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 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) have been investigated. Calcination at 450°C has shown to give the highest leaching efficiency. The optimum leaching condition, giving 97% leaching efficiency was determined to be 40 g L<sup>-1</sup> sodium carbonate concentration, 2 h-leaching time, 100 g L<sup>-1</sup> solid to liquid ratio and 90°C leaching temperature, by controlling the temperature at 90°C and the pH at 2, ammonium molybdate then precipitated. Calcination at 450°C finally converted the obtained precipitate to molybdenum trioxide as the final recycling product of 99.5% purity.

## 1. Introduction

In the petroleum refinery process, to meet fuel specification with clean and low-sulfur level for environmental requirements, undesirable sulfur must be removed from the oil via hydrodesulfurization (HDS) process in a temperature range of 260°C to 280°C over 5 bar to 160 bar [1]. To capture sulfur which appears as organosulfur compounds or sulfides, HDS catalyst is used and where the HDS involves the breakage of C-S bonds and give the resultant hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) gas and sulfur free from hydrocarbon, causing much reduced toxic SO<sub>x</sub> emission. Clean and high quality oil with low sulfur level then results to meet high specification of fuel production. HDS catalysts used are mostly based on MoS<sub>2</sub> with Ni and Co in small amounts, which are incorporated on inert supports such as cost effective  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or more stable SiO<sub>2</sub>. Nominal composition for the Ni/Mo HDS catalyst is typically 4% to 13% Mo, 1% to 5% Ni, 8% to 10% S, and 15% to 30% Al for example [2]. It was shown from ex-situ microscopic data [3] that MoS<sub>2</sub> nanoislands comprise one or more layers of S-Mo-S sandwich in the truncated triangle shape where their active edges serve as active sites during catalytic reactions [4].

When activation reaction efficiency has gone under an acceptable level after several years of operation, several approaches dealing with the spent HDS catalyst are necessary. The first approach involves regeneration of the spent HDS catalyst to reuse them in the system,

which is the first priority prior to disposal if possible. Secondly, deactivated HDS catalyst waste may be disposed to landfill. However, such an approach is restricted to waste management and environmental regulations since the spent HDS catalyst is categorized as hazardous [5]. Disposal to landfill is harmful and not preferred since it requires large area. Moreover, heavy metals such as molybdenum, nickel, iron and cobalt along with hazardous elements, i. e. arsenic might be leached out to land and water resources in communities unfortunately. The third approach is been the recovery of valuable metals such as molybdenum, cobalt and nickel to be recycled back as the raw materials for re-manufacturing of spent HDS catalyst, applicable to the zero waste scheme. The amount of the spent HDS catalyst is estimated to be approximately 150,000 ton/year to 170,000 tons/year in the worldwide [6]. Therefore, recovery of valuable metals from the large amount of the spent HDS catalysts is interested from an environmental and economical point of view.

Many research works have focused on recycling of valuable metals from the spent HDS catalyst, following the conventional pyrometallurgical and hydrometallurgical process routes along with the bioleaching route [6-14]. The hydrometallurgical route includes leaching by using different agents for example; i) acidic agents, i. e., sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), nitric acid (HNO<sub>3</sub>), hydrochloric acid (HCl), oxalic acid (COOH)<sub>2</sub>, and citric acid (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) to selectively recover molybdenum or vanadium, ii) alkali leaching, i. e., sodium hydroxide

(NaOH) and potassium hydroxide (KOH), iii) ammonium salts leaching using ammonium hydroxide (NH<sub>4</sub>OH), ammonium carbonate (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, and ammonium sulfate (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and iv) bio-reagents involving microorganisms in which their metabolisms require aerobic oxidation of reduced sulfur compounds such as bacteria and fungi. The bioleaching has been claimed to be more environmental friendly due to less chemicals used. The pyrometallurgical process involves salt roasting the discarded spent HDS catalyst with NaOH, sodium nitrate (NaNO<sub>3</sub>) or sodium chloride (NaCl) followed by leaching in water or in sodium carbonate (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Other routes such as roasting in air carried out over 500°C to 700°C followed by acid leaching and smelting directly or after calcination have also been studied [7]. Nevertheless, effectiveness of individual recycling routes selected has been also based on original waste compositions. Therefore, more investigation should be further explored in order to extent to the commercial scale of recycling to serve both environmental and economic issues.

The pyro-hydrometallurgical route or (roasting-extraction method) has been of great interest and reported to be effective. However, limited research works have explored the use of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as the leaching agent. Recent technology has been reported to obtain 92% Mo efficiency via roasting followed by pressure leaching using 45 wt% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> over temperatures of 180°C to 190°C [2]. The process nevertheless consumed quite large amount of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. In addition, work by K. H. Park, *et al.* [13] employed alkali leaching using Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at 40 g L<sup>-1</sup> concentration with 6 vol% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as an oxidant without preceding spent HDS catalyst calcination. Work notable molybdenum leaching efficiency approaching 85%. Though spent HDS catalyst calcination has been incorporated and studied in some research works and patents [7,15,16], the investigated temperature ranges were in the regime of higher than 600°C. Further, the effect of calcination temperature in the lower temperature range of 200°C to 600°C on leaching efficiency has been reported [17], which defined the optimum calcination temperature at 500°C for the recovery of spent Co/Mo-γ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> HDS catalyst.

Accordingly, pyro-hydrometallurgical process has therefore been applied to recover molybdenum from spent Ni/Mo HDS catalyst in this present study. Waste treatment or calcination prior to alkali (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) leaching has been incorporated to investigate effects of calcination temperature in the range of 450°C to 650°C on leaching efficiency. The proposed recycling route started from pyrometallurgical process via calcination of spent HDS catalyst to remove excessive organic pollutant (carbon) and also to convert metal sulfides into metal oxides. Following the subsequent hydrometallurgical process, alkali (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) leaching has been selected due to its selective leaching especially to molybdenum. Variables such as alkali concentration, leaching time, and solid to liquid ratio were investigated to assess extraction efficiency and determine the optimum condition required for the succeeding steps of purification, precipitation and finally calcination to obtain the recycling product.

## 2. Experimental

The extraction and recovery of molybdenum from spent HDS catalyst obtained domestically from a petroleum plant can be envisaged in experimental flow chart in Figure 1. Through sequential steps,

spent HDS catalyst will be subjected to waste preparation, calcination, leaching, adsorption-desorption, precipitation and calcination. Analysis of the starting waste and products obtain from individual recycling steps has been performed using various techniques such as ICP-OES, XRD, WD-XRF, and SEM coupled with EDS to identify phase evolution of the products obtained from certain recycling steps and also to quantify the final product's composition, % purity and % recovery.

### 2.1 Waste preparation and calcination

The as-received spent HDS catalyst appeared in a cylindrical shape having 2 mm diameter and 4 mm high was subjected to crushing into the form of fine powder. The particle size of the powder prior to calcination and leaching steps was less than 210 micron (70 mesh). Chemical composition of the crushed spent HDS catalyst was analyzed using WD-XRF model: Rigaku ZSX Primus IV.

In order to remove residual oils and carbonaceous species, the ground spent HDS catalyst was calcined at 450, 550 and 650°C for 5 h, and with the intention of converting metal sulfides into metal oxides prior to proceed to the next step of leaching. Phases obtained after calcination at different temperatures were identified using XRD model: BRUKER model D2 phaser. Comparison was made to that of the as-received condition to identify phase evolution taking place in order to determine the optimum calcination temperature.

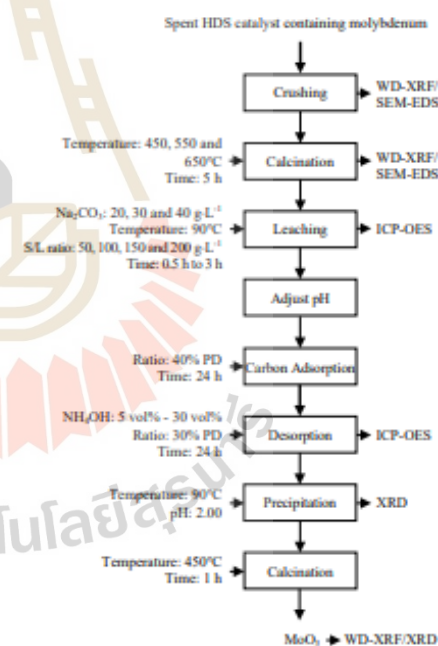


Figure 1. Experimental flow chart of molybdenum recovery from spent HDS catalyst.

## 2.2 Leaching

The as received and calcined samples were subsequently leached using  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  as the alkali reagent. In order to determine the optimum condition, variables such as  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  concentration at 20, 30 and  $40 \text{ g L}^{-1}$  were investigated. The catalyst to leachant (or solid to liquid; S/L) ratios were varied at 50, 100, 150, and  $200 \text{ g L}^{-1}$  with leaching time ranging from 30 min to 180 min. Leaching was controlled at a temperature of  $90^\circ\text{C}$  and a stirring speed of 250 rpm. Chemical compositions of the leached solution were analyzed by ICP-OES model: Perkin Elmer/Optima 8000).

## 2.3 Carbon adsorption-desorption

Activated carbon of analytical reagent (AR) grade was utilized as an adsorbent for the purification of the leached solution in order to selectively adsorb molybdenum on the activated carbon surface. The adsorption was controlled by using ratio of the activated carbon to the leached solution of 40 w/v% together with pre-adjustment of the solution pH within a range of 0.5-2.0 using hydrochloric acid. Desorption of molybdenum loaded on activated carbon was then followed by using  $\text{NH}_4\text{OH}$  varying at 5 vol% to 30 vol% and at the adsorbed activated carbon to solution ratio of 30% pulp density (PD). Both adsorption and desorption were controlled at ambient temperature for 24 h. ICP-OES analysis was performed to characterize the composition of the obtained desorption products.

## 2.4 Precipitation and calcination

Precipitation was carried out at  $90^\circ\text{C}$  using HCl till pH of the solution reached 2.0. Finally, the precipitate was calcined at  $450^\circ\text{C}$  for 1 h to obtain molybdenum trioxide ( $\text{MoO}_3$ ) as the final recycling product. Phases obtained after precipitation and calcination were identified using XRD analysis while composition of the final product was determined using XRF analysis.

## 3. Results and discussion

### 3.1 Waste characterization and calcination

Chemical composition of the as-received spent HDS catalyst analyzed by XRF technique is listed in Table 1. It can be seen that the key element is molybdenum having 11.40 wt%, with other elements such as nickel (2.55 wt%), carbon (6.81 wt%), and while aluminum (28.2 wt%) and oxygen (40.55 wt%) are present as the support materials.

#### 3.1.1 Effects of calcination temperatures on phase evolution of the calcined spent HDS catalyst

Since leaching of the originally obtained spent HDS catalyst might be somehow inefficient, calcination was then first performed

to convert metal sulfides to metal oxides to facilitate the succeeding step of leaching. Therefore, effects of calcination temperature over  $450^\circ\text{C}$  to  $650^\circ\text{C}$  on phase transformation of the spent HDS catalyst have been investigated. It can be seen in Figure 2 that the ground spent HDS catalyst in the as-received condition appearing as black powder has changed its color to yellow, pale yellow and yellowish white as the calcination temperature increased. This color change has been linked to phase evolution of the calcined products detected by XRD analyses as illustrated in Figure 3. The results showed comparison of XRD spectra of the as-received and the calcined spent HDS catalyst over the range of  $450^\circ\text{C}$  to  $650^\circ\text{C}$ . The XRD spectra of the as-received spent HDS catalyst exhibited peaks of various compounds in which the main peaks being  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and the minor peaks being  $\text{MoS}_2$ . After calcination, transformation of molybdenum sulfide ( $\text{MoS}_2$ ) to molybdenum oxides ( $\text{MoO}_3$  and  $\text{MoO}_2$ ) has been detected, as addressed in equation (1). It appeared that the higher the calcination temperature, the more evident the molybdenum oxide peaks observed.

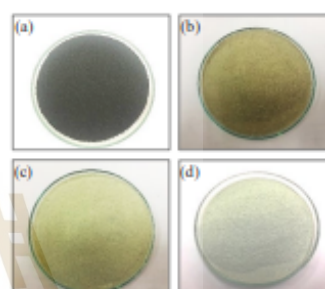


Figure 2. Ground spent HDS catalyst (a) as received, calcined at (b)  $450^\circ\text{C}$ , (c)  $550^\circ\text{C}$  and (d)  $650^\circ\text{C}$  for 5 h.

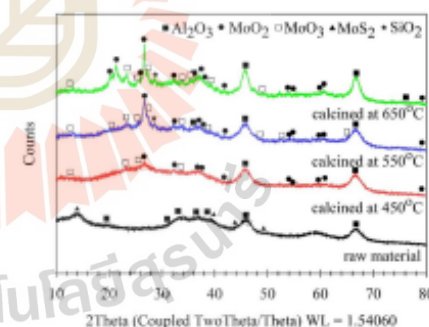


Figure 3. XRD spectra of as-received and calcined spent HDS catalyst samples.


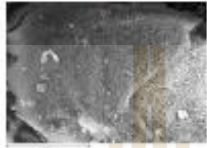








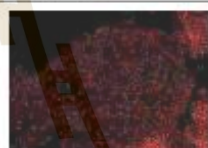






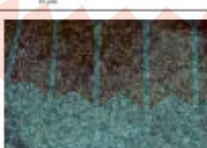





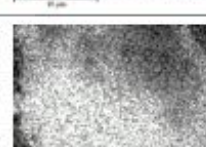
Table 1. Chemical composition of spent HDS catalyst.

Element	Mo	Ni	Al	P	C	O	S	Fe	Ca	Na	Other
Mass %	11.40	2.55	28.20	2.21	6.81	40.55	7.18	0.12	0.06	0.29	balanced

In addition, it is worthy to mention that after calcination at the lower temperature of 450°C, phase evolution has been towards the formation of mainly  $\text{MoO}_3$  with the relative minor being  $\text{MoO}_2$ . Then by raising the calcination temperature up to 550°C and 650°C, the appearance of  $\text{MoO}_2$  was much more evident than that of  $\text{MoO}_3$ . This might be due to the tendency for  $\text{MoO}_3$  sublimation toward a temperature of higher than 600°C reported by [17,18]. No evidence

of insoluble complex compound formation was detected since the calcination temperature was less than 700°C [7]. Furthermore, SEM and EDS investigation on as-received and calcined samples revealed the depletion of sulfur and carbon (organic pollutant) after calcination, as depicted in Table 2, corresponding to work by D. Mohapatra, and K.H. Park [17].

**Table 2.** SEM images and EDS maps of as-received and calcined spent HDS catalyst samples at different temperatures (scale bar at 10  $\mu\text{m}$ ).

	As received sample	Calcined at 450°C	Calcined at 550°C	Calcined at 650°C
SEM				
S				
C				
O				
Mo				
Al				

### 3.2 Alkali (sodium carbonate) leaching

#### 3.2.1 Effects of calcination temperature on molybdenum leaching efficiency of spent HDS catalyst

Effects of calcination over 450°C to 650°C on molybdenum leaching efficiency of the spent HDS catalyst using  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  will be first discussed. As illustrated in Figure 4 showing effects of calcination temperature on leaching efficiency, it was found that non-calcined spent HDS catalyst obviously gives inferior leaching efficiency in comparison to those of calcined spent HDS catalyst. Calcination at lower temperature at 450°C seemed to give better leaching efficiency in this case. By considering at  $20 \text{ g L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  concentration, leaching of calcined spent HDS catalyst sample at 450°C gave the highest efficiency of 93% whereas that of spent HDS catalyst sample calcined at 650°C gave the lower efficiency at 89%. It could be explained that this slight reduction in molybdenum extraction efficiency as the calcination temperature increased from 450°C to 650°C might be due to the preferential alkali leaching among molybdenum oxide species, i.e.  $\text{MoO}_2$  and  $\text{MoO}_3$  compounds. Since the XRD result previously revealed more evident  $\text{MoO}_2$  spectra towards the higher calcination temperature and subsequently become the dominant phase at 650°C. The greater content of  $\text{MoO}_2$  attained at higher calcination temperature might be responsible for a less tendency for  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  alkali leaching accordingly.

#### 3.2.2 Effects of sodium carbonate concentration on molybdenum leaching efficiency of spent HDS catalyst

By considering effects of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  concentration over  $20 \text{ g L}^{-1}$  to  $40 \text{ g L}^{-1}$  on leaching efficiency, it was found that molybdenum extraction efficiency tended to increase slightly with increasing  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  concentration. For leaching of spent HDS catalyst sample calcined at 450°C, it was found that molybdenum extraction efficiency increased from 93% to 97% when the  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  concentration increased from  $20 \text{ g L}^{-1}$  to  $40 \text{ g L}^{-1}$ . The proposed equation is as follows where sodium molybdate ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) and carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) are the reaction products;



#### 3.2.3 Effect of solid to liquid (S/L) ratio on molybdenum leaching efficiency

The effect of the solid to liquid ratio varied from  $50 \text{ g L}^{-1}$  to  $200 \text{ g L}^{-1}$  on the molybdenum leaching was examined at the following condition: 450°C calcination temperature,  $40 \text{ g L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  concentration, 2 h-leaching time, 90°C leaching temperature and 250 rpm stirring speed as presented in Figure 5. It was observed that the optimum S/L ratio was at  $100 \text{ g L}^{-1}$ . Beyond such an S/L ratio, molybdenum dissolution declined due to insufficient amount of leachate ions to leach molybdenum into the solution.

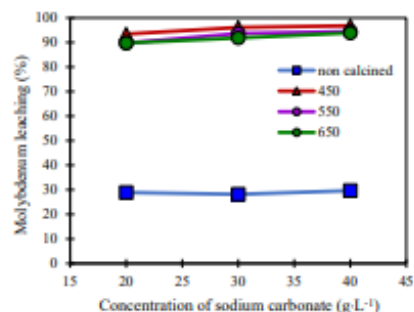


Figure 4. Effects of sodium carbonate concentration and calcination temperature on molybdenum leaching (condition: 1 h-leaching time,  $100 \text{ g L}^{-1}$  S/L ratio, 90°C leaching temperature, 250 rpm stirring speed).

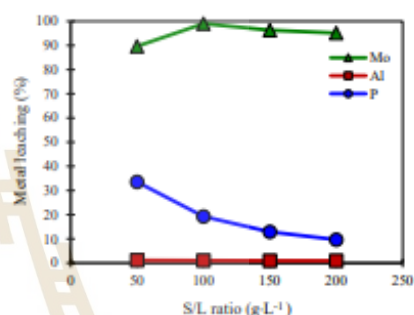


Figure 5. Effect of S/L ratio on metal leaching (condition: 450°C calcination temperature,  $40 \text{ g L}^{-1}$  sodium carbonate concentration, 90°C leaching temperature, 2 h-leaching time, 250 rpm stirring speed).

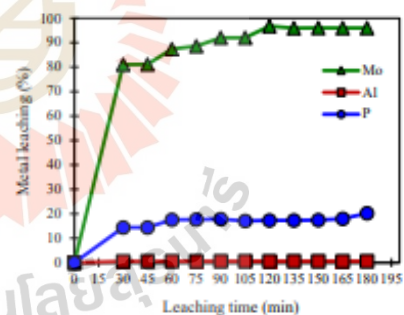


Figure 6. Effect of leaching time on metal leaching (condition: 450°C calcination temperature,  $40 \text{ g L}^{-1}$  sodium carbonate concentration, 90°C leaching temperature,  $100 \text{ g L}^{-1}$  S/L ratio, 250 rpm stirring speed).

### 3.2.4 Effects of leaching time on molybdenum leaching efficiency of spent HDS catalyst

Over the investigated leaching time of 30 min to 180 min (0.5 h to 3 h) using spent HDS catalyst sample calcined at 450°C as shown in Figure 6, it was observed that the extraction rate of molybdenum increased significantly during the early period of leaching till about 1 h and then becoming stabilized when the leaching time approached 2 h (120 min). The maximum molybdenum extraction efficiency was found at 96%. Leaching of aluminium however did not show a significant increase over the leaching time investigated while leaching of phosphorus appeared to increase slightly with time to less than 20% efficiency.

### 3.3 Carbon adsorption-desorption

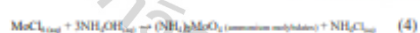
Carbon adsorption of the leached solution, by using activated carbon at S/L ratio at 40 w/v% at room temperature for 24 h, offered high molybdenum adsorption efficiency >99%. There was no significant effect in molybdenum adsorption efficiency when leaching the solution having pH varying from 0.5 to 2.0. Subsequently, desorption of molybdenum from load activated carbon was carried out at 30%w/v of load activated carbon to NH<sub>4</sub>OH for 24 h.

#### 3.3.1 Effect of ammonium hydroxide concentration on molybdenum desorption efficiency

On the desorption of molybdenum from the load activated carbon, effect of NH<sub>4</sub>OH concentration of 5 vol% to 30 vol% on molybdenum desorption efficiency is demonstrated in Figure 7. It can be seen that molybdenum desorption increased from 84% to 98% with increasing NH<sub>4</sub>OH concentration from 5 vol% to 15 vol%. The desorption of molybdenum became level off when NH<sub>4</sub>OH concentration was greater than 15 vol%.

### 3.4 Precipitation of ammonium molybdate and calcination

After molybdenum desorption, the pH of the solution increased up to 9.3 due to NH<sub>4</sub>OH addition. When proceeding to the next step of precipitation, the solution was subjected to hydrochloric acid addition to adjust its pH to 2.0, and the temperature was controlled at 90°C. Precipitation of ammonium molybdates ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>) then resulted, according to the following equations [19].



After desorption of molybdenum from activated carbon using ammonium hydroxide, the solution reached the pH of around 9.30. Subsequently, HCl was added to the solution till the pH reduced to 2.0 with the controlled temperature at 90°C. This proceeded to precipitation of ammonium molybdate appearing as greenish grey powder. After filtered, rinsed with deionized water and dried, the precipitate was subjected to calcination at 450°C for 1 h such that ammonium molybdate precipitate has transformed into MoO<sub>3</sub> as the desired

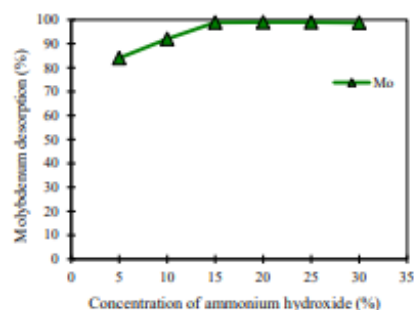


Figure 7. Effect of ammonium hydroxide concentration on molybdenum desorption.

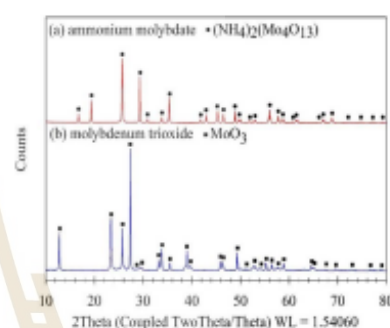


Figure 8. XRD spectra of ammonium molybdate and molybdenum trioxide.

recycling product. XRD spectra as illustrated in Figure 8 also confirmed the presence of molybdenum trioxide in comparison to that of pre-calcined ammonium molybdate. Result acquired by XRF analysis revealed the composition of the obtained molybdenum trioxide to be of 99.5% purity. Based on this experiment, the recovery efficiency of molybdenum from spent HDS catalyst as molybdenum trioxide was approximately 82%.

## 4. Conclusions

In present study, the combination of pyro-hydrimetallurgy process has been utilized to recovery molybdenum from spent HDS catalyst; detailing in the 5 key steps of i) calcination of the spent HDS catalyst, ii) alkali leaching, iii) carbon adsorption-desorption, iv) precipitation and v) calcination to obtain molybdenum trioxide as the recycling product.

Effects of calcination temperature, on molybdenum leaching efficiency have been evidenced, giving the optimum condition at 450°C for 5 h. Increasing calcination temperature above 450°C led to the formation of molybdenum dioxide (MoO<sub>2</sub>) compound in a greater extent, which might not be readily leached by alkali in comparison to molybdenum trioxide compound. Apart from leaching efficiency dependence on calcination temperature, effects of sodium carbonate

concentration, leaching time and solid to liquid ratio have also been observed, giving the optimum condition at 40 g L<sup>-1</sup> sodium carbonate concentration, 2 h-leaching time, 100 g L<sup>-1</sup> solid to liquid ratio and 90°C leaching temperature.

To produce molybdenum trioxide of high purity, purification has proceeded. Carbon adsorption followed by desorption with ammonium hydroxide assured the promising molybdenum desorption efficiency of 98% at 15 vol% of ammonium hydroxide addition. After precipitation by using hydrochloric acid to control the solution pH at 2.0 and the temperature of 90°C, ammonium molybdate was subsequently obtained. Finally, the precipitate was subjected to calcination at 450°C for 1 h to achieve the desired molybdenum trioxide of 99.5% purity. The recovery efficiency of molybdenum from spent HDS catalyst as molybdenum trioxide was approximately 82%.

### Acknowledgements

The authors would like to thank Suranaree University of Technology for Honors Student Graduate Scholarship (Kimbandit) supports. Thanks are also due to the Innovative Production and Recycling of Metals Research Center (IPRC) for funding, technical and facility supports.

### References

- [1] R. V. Mien, J. N. Louwen, J. W. M. Franken, and L. M. N. Groot, "In situ observations of an active MoS<sub>2</sub> model hydrodesulfurization catalyst," *Nature Communications*, vol. 10, 2546, 2019.
- [2] S. Hwang, J. Liu, C. Zhang, B. Hu, X. Wang, M. Wang, and X. Wang, "Extraction of molybdenum from spent HDS catalyst by two-stage roasting followed by water leaching," *Journal of Metals*, vol. 71, no. 12, pp. 4681-4686, 2019.
- [3] S. Helveg, J. V. Lauritsen, E. Lægsgaard, I. Stengaard, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, and F. Besenbacher, "Atomic-scale structure of single-layer molybdenum disulfide," *Physical Review Letters*, vol. 84, no. 5, pp. 951-954, 2000.
- [4] S. S. Bello, C. Wang, M. Zhang, H. Gao, Z. Han, L. Shi, F. Su, and G. Xu, "A review on the reaction mechanism of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation in heavy oil upgrading," *Energy & Fuels*, vol. 35, no. 14, pp. 10798-11016, 2021.
- [5] M. Marafi, and A. Staritskaya, "Spent catalyst waste management: A review - Part I- Development in hydroprocessing catalyst waste reduction and use," *Resource, Conservation and Recycling*, vol. 52, no. 6, pp. 859-873, 2008.
- [6] A. Yargı, and H. Aslanoglu, "Extraction of selected metals from spent hydrodesulfurization catalyst using alkali leaching agent," *Separation Science and Technology*, vol. 55, no. 11, pp. 1-12, 2020.
- [7] L. Zeng, and C. Y. Cheng, "A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulfurization catalysts. Part I: Metallurgical processes," *Hydrometallurgy*, vol. 98, no. 1-2, pp. 1-9, 2009.
- [8] L. Zeng, and C. Y. Cheng, "A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulfurization catalysts. Part II: Separation and purification," *Hydrometallurgy*, vol. 98, no. 1-2, pp. 10-20, 2009.
- [9] M. Marafi, M. S. Rama, R. Navvaramani, and H. Al-Shayea, "Utilization of waste spent hydroprocessing catalyst: development of a process for full recovery of deposited metals and alumina support," *Waste Management and the Environment VI, IIT Transaction on Ecology and The Environment*, WIT Press, vol. 163, pp. 237-249, 2012.
- [10] I. Aghari, S. M. Mozafari, F. Amiri, and S. Tavassoli, "Biobleaching of spent refinery catalyst: A review," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 19, no. 4, pp. 1069-1081, 2013.
- [11] S. Ilhan, "Leaching of spent Ni-Mo hydrodesulfurization (HDS) catalyst in oxalic acid solutions," *The Minerals, Metals & Materials Series, Proceedings of the 2<sup>nd</sup> Pan American Materials Congress*, pp. 557-564, 2017.
- [12] B. B. Kar, P. Datta, and V. N. Misra, "Spent catalyst: secondary source for molybdenum recovery," *Hydrometallurgy*, vol. 72, no. 1-2, pp. 87-92, 2004.
- [13] K. H. Park, D. Mohapatra, and B. B. Reddy, "Selective recovery of molybdenum from spent HDS catalyst using oxidative soda ash leach/carbon absorption method," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 138, no. 2, pp. 311-316, 2006.
- [14] J.-M. Yoo, J.-C. Lee, B.-S. Kim, H. S. Lee, and J.-K. Jeong, "Leaching of nickel from a hydrodesulfurization spent catalyst with ammonium sulfate," *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 37, no. 9, pp. 1129-1134, 2004.
- [15] G. L. Tilley, and C. M. Calif, "Recovery of metal values from spent catalysts," *United States Patent*, no. 4,721,606, Jan. 26, 1988.
- [16] E. I. Wierwiorowski, L. B. Timin, and R. Ortojevich, "A cyclic process for recovery of metals from spent catalysts," *United States Patent*, no. 4,670,229, Jan. 2, 1987.
- [17] D. Mohapatra, and K. H. Park, "Selective recovery of Mo, Co and Al from spent Co/Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Effect of calcination temperature," *Journal of Environmental Science and Health Part A*, vol. 42, no. 4, pp. 507-515, 2007.
- [18] A. S. Medvedev, and N. V. Malochkina, "Sublimation of molybdenum trioxide from exhausted catalysts employed for the purification of oil products," *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, vol. 48, no. 2, pp. 114-117, 2007.
- [19] S. Sadighi, and S. K. M. Farzif, "Precipitation of biofuel from palm oil catalysis by ammonium molybdate in homogeneous," *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, vol. 12, no. 1, pp. 49-54, 2016.

## Study on Recovery of Rare Earth Elements from NdFeB Magnet Scrap by Using Selective Leaching

Tanongsak Yingnakorn<sup>1,a</sup>, Piamsak Laokhen<sup>1,b</sup>, Loeslakkhana Sriklang<sup>1,c</sup>,  
 Tapany Patcharawit<sup>1,d</sup> and Sakhob Khumkoa<sup>1,e</sup>

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

<sup>a</sup>tanongsak@sut.ac.th, <sup>b</sup>m6111496@g.sut.ac.th, <sup>c</sup>aswerty22@hotmail.com, <sup>d</sup>tapany@sut.ac.th, <sup>e</sup>sakhob@sut.ac.th

**Keywords:** Neodymium magnet, Rare earth element, Selective leaching, Recycling

**Abstract.** High power neodymium magnets have been used extensively, such as components of hard disk drives, electric vehicles, and maglev trains. This type of magnet contains of high concentration of rare earth elements. After the device is out of service, the magnet will be removed and the rare earth element contained in the magnet will be extracted in order to reuse for any purposes. Recently, the study on extraction of rare earth elements (REE) from neodymium magnets is increased. However, there was only few research regarding to the extraction of rare earth metals by using a water leaching method. In this study, rare-earth elements were extracted from neodymium magnet scrap by using selective leaching technique. Initially, magnets were leached with 2 M of sulfuric acid for 24 hrs. Then, the leached solution was heated at 110°C in order to remove water and the green powder was remained. The green powder was further roasted in a muffle furnace at various temperatures from 750°C to 900°C for 2 hrs. and subsequently leached by water. Finally, the iron oxide residue was separated from rare earth element solution by filtration. Based on this experiment, it was found that the purity of the rare earth metals can be achieved up to 99.4%.

### Introduction

Neodymium-Iron-Boron, NdFeB, is classified as high power magnets with a high energy product of more than 50 MGOe. The major composition of this magnet type are Nd, Fe and B and the typical minor composition are generally Pr and Dy. Typical chemical formula is Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B or abbreviated as NdFeB. This type of magnet are widely used in the electronic components, such as hard disks, high-performance microphone components and hybrid electric vehicles [1, 2]. Recently, consumption rate of neodymium magnets is increased, it means the trend of end-of-life magnets is increasing. Due to the magnet contains high content of Nd, so the study on recycling of high neodymium magnet scrap are widely interested. Recycling route for recovery of rare earth element has been proposed as shown in Fig. 1 [3]. Generally, products that can be recycled are the end-of-life product, grinding sludge and manufacturing scraps.

Recovery of REE from neodymium magnets using chemical leaching methods has been widely proposed. T. Vander Hoogerstraete et al. [4] studied the recovery of REE from magnet scrap by roasting, leaching and precipitation. Roasting is a process to transform all metal contained in magnet into metal oxide. Then, these metal oxides were leached with an acid solution (HCl, HNO<sub>3</sub>). With this procedure, REE could be separated from the iron oxide. Subsequently, REE was precipitated by using oxalic acid (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) and finally calcining of the rare earth oxalates were carried out in order to achieve the rare earth oxides. J.P. Rabatho et al. [5] studied leaching of magnetic scrap by using citric acid. In order to separate iron and neodymium contained in the leached solution, sodium hydroxide solution was added into the leached solution to precipitate iron oxide as prior to precipitation of Nd and Dy with oxalic acid were later performed. M.A.R. Önal et al. [6] has investigated that REE could be recovered from neodymium magnet scrap by leaching with water at the final step of the recycling process. The process step is composed of first leaching of magnet scrap with 14 M of sulfuric acid, followed by drying of the leached solution at 110°C to obtain green



powder. The green powder was subsequently roasted at 750°C, prior to water leaching to finally separate REE and iron oxide. According to C.H. Lee et al. [7], leaching of magnet samples with 1.5 and 3 M of sulfuric acid were able to leach 100% of Nd from magnets scrap. Moreover, E.G. Polyakov and A.S. Sibilev [8] described that level of extraction of metal from magnet scrap of up to 97% can be achieved by leaching of magnet sample with 2 M of sulfuric at a liquid-to-solid ratio of 2. In this research, therefore, leaching of magnetic scrap will be carried out by using an acid with a concentration of 2 M.

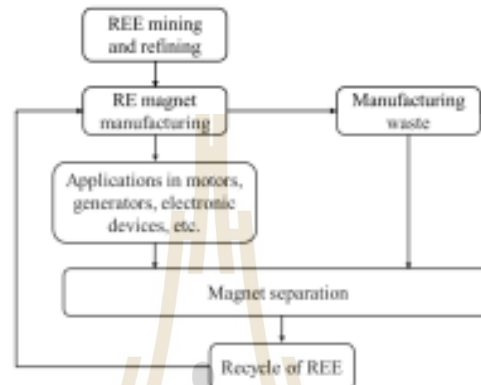
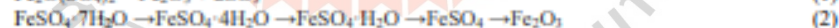


Fig. 1. Life cycle with REE recycling approach [3].

The recycling of neodymium magnet by selective leaching methods requires solubility and thermal decomposition data of REE and iron because iron oxide cannot be dissolved in water while neodymium sulfate is soluble [9,10]. P.K. Gallagher et al. [11] studied the decomposition of iron (II) sulfate in air and oxygen and found that the transformation temperature to iron oxide was 600-675°C. M.S.R. Swamy and T.P. Prasad [12] published the research topic in the kinetics of the thermal decomposition of iron (II) sulfate heptahydrate in air and reported that the decomposition of oxysulfate ( $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ ) to iron (III) oxide and sulfur trioxide was 680-800°C and the reaction occurred according to equation 1. N. Kanari et al. [13] studied the thermal behavior of hydrated iron sulfate, and the results showed that hydrated iron sulfate was transformed into iron sulfate at 283°C and then, there was transformed to complete iron oxide at 716°C by using 10°C/min of heating rate. The possible steps of the reaction transformation steps was proposed as equation 2. V. Ranjani et al. [14] found that  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  was decomposed to  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  at temperature range 550-625°C. Data on the transformation of rare earth metal sulfate (Nd, Pr, and Dy) to metal oxysulfates and metal oxides were 855-946°C and 1090-1250°C, respectively [15].



Leaching process of magnet scrap using high concentration of acid leaching are widely investigated, while, leaching using low concentration of acid has been rarely reported. Moreover, the thermal decomposition data of REE and iron sulphate should be clarified. Therefore, this study reports leaching behavior of magnet scrap using low concentration of acid. Moreover, the decomposition temperature of the REE and iron sulfate are also discussed.

### Experimental

The experiment was carried out according to the diagram illustrated in Fig. 2. Neodymium magnet was leached with 2 M of sulphuric acid at 25°C for 24 hrs. After that, the leached solution was filtered

to obtain residue that was subjected to drying at 110°C for 24 hrs. Then, in order to compare the effect of roasting temperature on the leaching capability, the dried matter was roasted at various temperatures from 750°C to 900°C. For the final water leaching step, the dissolution behaviour of REE in water and the separation of iron oxide from leached solution was observed.

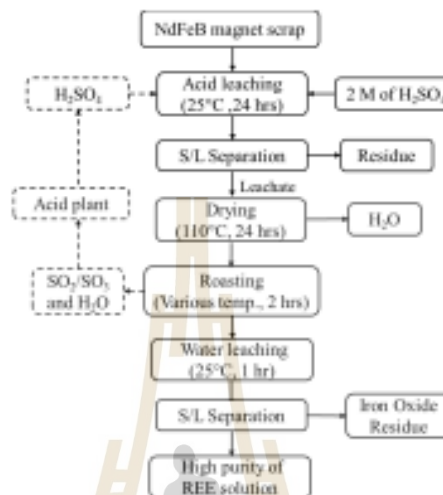


Fig. 2. Flowsheet of the experimental procedure.

**Materials.** The neodymium magnet scrap rejected from production line prior to coating and magnetizing was supported from a company in Thailand. The chemical composition of the magnet is shown in Table 1.

Table 1 Chemical composition of neodymium magnet scrap used in this study.

Element	Fe	Nd	Pv	Dy	Al	Co	B	Cu	Ga	C	O	Other
wt.%	38.46	16.33	4.61	0.24	3.72	0.42	2.45	0.06	0.08	2.17	18.01	balance

**Leaching Procedure.** Neodymium magnet scrap of 100 g was leached with 1000 ml of 2 M sulphuric acid (S/L ratio: 1/10 g.ml<sup>-1</sup>) at 25°C for 24 hrs in a 2000 ml beaker with a magnetic stirrer. The leaching efficiency was calculated by equation (3), when  $W_b$  is the weight of the magnet scrap before leaching and  $W_a$  is the weight of the residue (non-dissolved solid) after leaching.

$$\text{Leaching efficiency(\%)} = \frac{W_b - W_a}{W_b} \times 100\% \quad (3)$$

For leaching of roasted powder, the sample of 12 g was dissolved in 200 ml of deionized water (S/L ratio: 6/100 g.ml<sup>-1</sup>) at 25°C for 1 hr. The extraction of metal by leaching of roasted powder using various roasting temperatures will be discussed. The percent of metal extraction of each leaching condition and purity of REE were calculated by using the following condition:

$$\text{Metal extraction (\%)} = \frac{\text{M in solution (ppm)} \times \text{water in leaching (ml)}}{\text{M in magnet (\%)} \times \text{magnet weight before leaching (g)} \times 100} \quad (4)$$

$$\text{Purity of REE (\%)} = \frac{\sum \text{REE in solution (ppm)}}{\sum \text{M in solution (ppm)}} \times 100\% \quad (5)$$

**Characterization and chemical analysis.** Chemical composition of the solid matters (raw materials, residue, filtrates and roasted powder) were analyzed by using a Bruker D2 PHASER modal x-ray diffraction (XRD), with a ceramic Cu x-ray tube at 30 kV and 10 mA, and a Horiba XGT-5200 modal energy-dispersive x-ray fluorescence (EDXRF) operated at 50 kV and 1 mA. Chemical analysis of all leachates was performed by using an inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES), Optima 8000.

### Results and Discussion

**Leaching of Magnet Scrap with Sulfuric Acid.** The leaching efficiency calculated by using equation (3) is 97.35%. The chemical composition of the leached solution analyzed with ICP apparatus is shown in Table 2.

Table 2. Chemical composition of the leached solution (leaching of 100 g of magnet scrap in 1000 ml of 2M sulphuric, 25°C, and leaching time of 24 hrs.)

Element	Fe	Nd	Pr	Dy	Al	Co	B
mg/L	59010	26240	6464	145	605	751	917
%	62.69	27.88	6.87	0.15	0.64	0.8	0.97

**Heating (Drying) of leached solution.** After the leached solution is heated at a constant temperature of 110°C for 24 hrs, the green powder was remained. The chemical composition of the powder analyzed by XRF is shown in Table 3.

Table 3. Chemical composition of green powder after the leached solution being dried 110°C for 24 hrs.

Element	Fe	Nd	Pr	Dy	Al	Co	O
wt.%	50.53	16.01	4.90	0.25	0.44	0.44	26.88

To investigate the effect of roasting temperature on the leaching capability, the green powder is further roasted at various temperatures from 750°C to 900°C. The phase component of the roasted powder analyzed by XRD is shown in Fig. 3. It is found that iron sulfate ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) still exist when roasting was at 750°C. However, the decomposition of the iron sulfate to iron oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) is observed when the roasting was increased to 800°C, but neodymium is found in the form of neodymium sulfates ( $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ ). On the other hand, neodymium in both oxide sulfates ( $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{SO}_4$ ) and sulfates form is found at the temperature of 900°C.

**Selective Leaching with Water.** For selective leaching with water, REE contained in roasted powder should be remain in the form of sulfate, but iron sulfate should be transformed to be iron oxide. However, roasting temperature prior to leaching will determine the form of compound and will indicate the leaching capability. Effect of roasting temperature on leaching capability of green powder is shown in Fig.4. It is found that the high extraction rate of Nd and Pr are found when the green powder is roasted at 775°C (Fig. 4a). However, the extraction rate is decreased with increasing roasting temperature. It was also found from Fig. 4 (b) that the high purity of more than 95% of REE is achieved when the roasting of green powder was performed at 775-900°C. In contrast, the extraction rate of REE is decreased with increasing of the roasting temperature. With increasing roasting temperature, some of REE sulfate can be transformed to oxide sulfates resulting in the decreasing extraction rate. In addition, the transformation temperature of iron sulfate to iron oxide in this experiment is higher than 775°C, this temperature is higher than the transformation temperature resulted from the experiment of M.A.R. Önal et al. [6]. This may be due to the difference of the initial raw materials and the concentration of leaching acid.

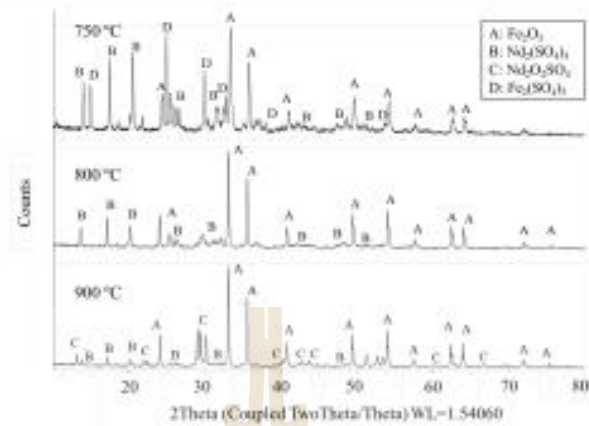


Fig. 3. XRD spectra of powder roasted at different temperatures.

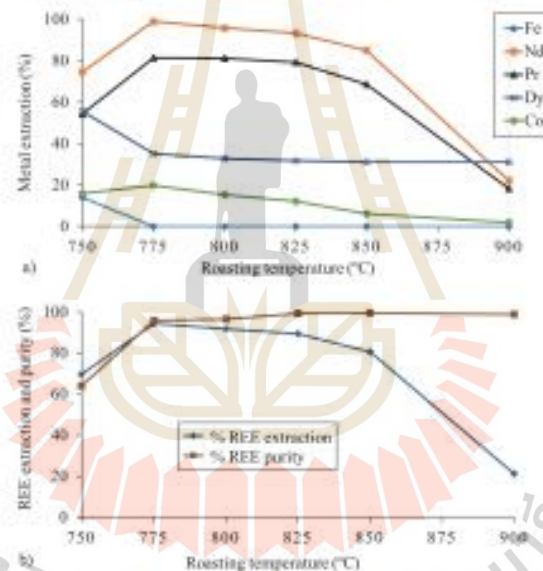


Fig. 4. Metal extraction by leaching of powder roasted at different temperatures. a) Efficiency of metal extraction, and b) REE extraction and purity.

### Conclusions

The objective of this study is to separate REE from other elements containing in neodymium magnet scrap. The sequence of experiment is divided into 4 steps: a) leaching of magnet scrap with 2 M of sulfuric acid, b) heating of leached solution to obtain metal sulfate, c) roasting of green powder at the appropriate temperature in order to transform the iron sulfate to the iron oxide, and d) selective leaching of REE metals with water. The results showed that the optimum roasting temperature was

of 775-825°C. Roasting with this temperature range, the purity and extraction rate of REE can be higher than 95% and 90%, respectively. The highest extraction rate of 94.30% at 775°C and the highest purity of REE of 99.40% at 825°C achieved.

#### References

- [1] C.S. Yuksel, S. Ankarali, and N.A. Yuksel: The Use of Neodymium Magnets in Healthcare and their Effects on Health. *North Clin Istanbul*, 5(3) (2018), pp. 268-273.
- [2] H. Jin, P. Afumy, S. Dove, G. Furlan, M. Zakotnik, Y. Yih and J.W. Sutherland: Life Cycle Assessment of Neodymium-Iron-Boron Magnet-to-Magnet Recycling for Electric Vehicle Motors. *Environ Sci Technol*, 52(6) (2018), pp. 3796-3802.
- [3] J. Liu and C. Chinnasamy: Rare Earth Magnet Recycling, in Rare Earth Element workshop. EPA-Colorado, May 10, 2012.
- [4] T.V. Hoogerstraete, B. Blanpain, T.V. Geren and K. Binnemans: From NdFeB Magnets Towards the Rare-Earth Oxides: a Recycling Process Consuming only Oxalic Acid. *RSC Advances*, 4 (2014), pp. 64099-64111.
- [5] J.P. Rabatho, W. Tonggamp, Y. Takasaki, K. Haga and A. Shibayama: Recovery of Nd and Dy from Rare Earth Magnetic Waste Sludge by Hydrometallurgical Process. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 15(2) (2012), pp. 171-178.
- [6] M.A.R. Önal, C.R. Borra, M. Guo, B. Blanpain and T.V. Gerven: Recycling of NdFeB Magnets Using Sulfation, Selective Roasting, and Water Leaching. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 1(3) (2015), pp. 199-215.
- [7] C.-H. Lee, Y.-J. Chen, C.-H. Liao, S.R. Popuri, S.-L. Tsai and C.-E. Hung: Selective Leaching Process for Neodymium Recovery from Scrap Nd-Fe-B Magnet. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 44(13) (2013), pp. 5825-5833.
- [8] E.G. Polyakov, and A.S. Sibilev: Recycling Rare-Earth-Metal Waste using Hydrometallurgical Methods. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 50(4) (2016), pp. 607-612.
- [9] Neodymium sulfate. Available from: [https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_EN\\_CB1705313.htm](https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB1705313.htm).
- [10] Iron(III) oxide. Available from: [https://en.wikipedia.org/wiki/Iron\(III\)\\_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Iron(III)_oxide).
- [11] P.K. Gallagher, D.W. Johnson and F. Schrey: Thermal Decomposition of Iron(II) Sulfates. *Journal of the American Ceramic Society*, 53(12) (1970), pp. 666-670.
- [12] M.S.R. Swamy and T.P. Prasad: Kinetics of the Thermal Decomposition of Iron(II) Sulphate Heptahydrate in Air. *Thermochimica Acta*, 62(2-3) (1983), pp. 229-236.
- [13] N. Kanari, N.-E. Menad, E. Ostrosi, S. Shallari, F. Diot, E. Allian and J. Yvon: Thermal Behavior of Hydrated Iron Sulfate in Various Atmospheres. *Metals*, 8(12) (2018), pp.193-201.
- [14] R.V. Siritwardane, J.A. Poston Jr., E.P. Fisher, M.-S. Shen and A.L. Miltz: Decomposition of the Sulfates of Copper, Iron II, Iron III, Nickel, and Zinc: XPS, SEM, DRIFTS, XRD, and TGA Study. *Applied Surface Science*, 152(3-4) (1999), pp.219-233.
- [15] M.W. Nathans and W.W. Wendlandt: The Thermal Decomposition of the Rare-Earth Sulphates: Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis Studies up to 1400°C. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 24(7) (1962), pp.869-879.

## A Feasibility Study on Metallurgical Slag Classification by Microstructure Recognition

Jirapracha Thampiriyanon<sup>1,a</sup>, Kitti Laungsakulthai<sup>1,b</sup>, Piamsak Laokhen<sup>1,c</sup>,  
 Siam Thongnak<sup>2,d</sup> and Sakhob Khumkoa<sup>1,e</sup>

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

<sup>2</sup>School of Design Technology, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Thailand

<sup>a</sup>jirapracha@gmail.com, <sup>b</sup>leo8055@hotmail.com, <sup>c</sup>m6111496@g.sut.ac.th, <sup>d</sup>siam@sut.ac.th, <sup>e</sup>sakhob@sut.ac.th

**Keywords:** Metallurgical Slag, Microstructural Analysis, Artificial Intelligent, Deep Learning, Convolutional Neural Network

**Abstract.** Property of metallurgical slag generated in smelting or refining process of ferrous production can be determined by its microstructure which depends on chemical composition and production process. This study proposes a deep learning method which is a subfield of artificial intelligence for autonomous slag classification by microstructure recognition. This present work focus on the implementation of a convolutional neural network (CNN) to classify four types of slags that the variance microstructure resulted from the difference of their formation condition. Both secondary electron (SE) and backscattered electron (BSE) image type captured by scanning electron microscope (SEM) are used as dataset. ResNet50, InceptionV3 and DenseNet201 network architectures are selected in this study to evaluate their classification performance. In addition, data augmentation manipulated by the software is randomly flipped both horizontally and vertically to avoid overfitting from a limited number of training images. The results showed that the best approach to classification accuracy is reached 98.89% by CNN. Therefore, it can be concluded that CNN is excellent potential method for autonomous slag microstructure classification systems.

### Introduction

Slag formation during smelting or refining process of ferrous production, e.g. steel and ferroalloy, play significantly roles to cover molten metal from oxidation, trap impurities and inclusions, involve in desulfurization process and improve quality and properties of steel or ferroalloy [1]. The slag microstructure varies depend on the chemical composition, solidification cooling rate, type and amounts of oxides contained during smelting or refining process [2, 3]. Microstructural images are key components for materials analytic approaches. Generally, the slag microstructure classification is mostly performed manually by experts or metallographers due to the complexity of microstructural features. However, the individual background, education and experience may cause potential error in microstructure interpretation from bias and uncertainty. Thus, the development of alternative way for microstructural analysis to get more accurate and precise is required.

A systematic way known as machine learning is a part of artificial intelligence by creating model that can effectively learn from dataset. Machine learning technique, particularly deep learning was successfully applied in various field such as face, voice recognition, text translation, medical diagnostic, image classification and beginning in roadmap of material science research and recovery [4,5]. Convolutional neural network (CNN) is one of the most popular algorithms for image classification. CNN is composed of an input layer, many hidden layers and output layer. Convolution layer puts the input images through a set of convolutional filters which extract feature from the image [6]. Pooling layer simplifies the output by performing nonlinear sampling to reduce the number of parameters need to learn. Rectified linear unit (RELU) maps negative values to zero and maintains positive values. Classification layers is a fully connected layer (FC) that outputs are the number of

classes that network will be able to predict. SoftMax layer is the final layer to provide the classification output. CNN developed by expert such as Xception [7], ResNet50 [8], InceptionV3 [9] and DenseNet201 [10], availability access to massive set of image data and increasing of computing power by graphics processing unit (GPU) help to enable deep learning techniques to obtain higher degree of accuracy.

Prior this study, only a few studies applied CNN to classify types of material based on their microstructural image. One of the recent studies classify 8 different microstructure types of steel (bainite with carbide, granular bainite, columnar bainite, carbide free bainite, ferrite with grain boundaries, ferrite with grain boundaries and small island of pearlite, martensite, pearlite) result from variation in material grade and heat treatment condition by using CNN based microstructural image from light optical microscopy. 1,000 images are selected for training network and the remaining 20,283 images are used for testing. The results confirm that the classification accuracy reached 96.47% (only 715 misclassifications out of 20,283 test images) [11]. Another recent study proposes CNN to classify 4 different microstructure types (martensitic, tempered martensitic, bainitic and pearlitic microstructure). The results shown that their system achieves 93.94% classification accuracy when dataset images is capture by scanning electron microscopy (SEM) [12]. However, there is no existing study of application of deep learning method or CNN in slag microstructural analysis.

#### Dataset

In this study, four metallurgical slag samples generated from different smelting conditions in recycle process were investigated; (1) Ferrochromium alloy slag discharged from smelting reduction of scale removed from stainless-steel substrate by shot blasting process, (2) Ferromanganese alloy slag discharged from smelting reduction of manganese oxide powder in spent batteries and iron chip from machining process, (3) Ferronickel alloy slag discharged from smelting reduction of spent nickel catalysts and mill scale, and (4) Ferrosilicon alloy slag discharged from smelting reduction of silicon crystal and mill scale. Both secondary electron (SE) and backscattered image (BSE) image type captured at 1000x magnification by scanning electron microscope (SEM) from flat-polished slag samples are used as dataset. The dataset images have been randomly divided into training dataset and validation dataset (10% for training and 90% for validation). The number of training images and validation images of each slag and image type are shown in Table 1 and sample slag microstructural image are shown in Fig. 1 to 4.

Table 1. Dataset information.

Image Type	Slag Type	Number of Training image	Validation image
SE	Ferrochromium alloy	10	90
	Ferromanganese alloy	10	90
	Ferronickel alloy	10	90
	Ferrosilicon alloy	10	90
Total		40	360
BSE	Ferrochromium alloy	10	90
	Ferromanganese alloy	10	90
	Ferronickel alloy	10	90
	Ferrosilicon alloy	10	90
Total		40	360

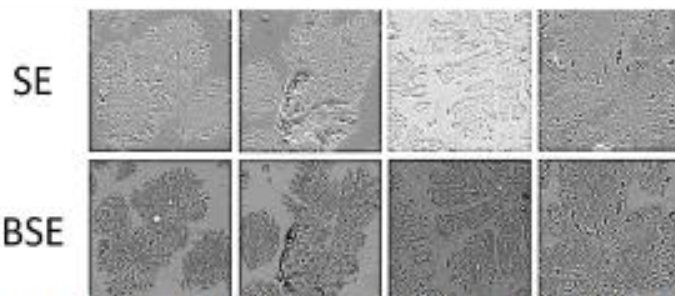


Fig. 1. Example of microstructural image of Ferrochromium alloy slag: secondary electron (SE) images (top row) and backscattered (BSE) images (bottom row), 1000x magnification.

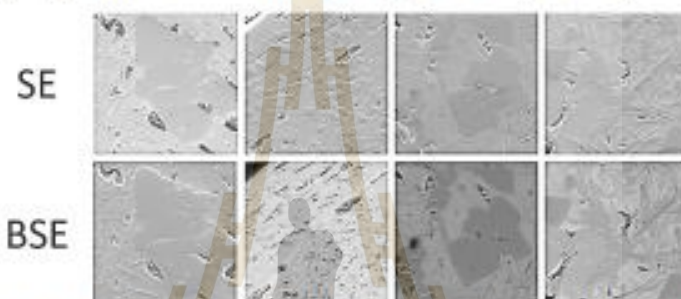


Fig. 2. Example of microstructural image of Ferromanganese alloy: secondary electron (SE) images (top row) and backscattered (BSE) images (bottom row), 1000x magnification.

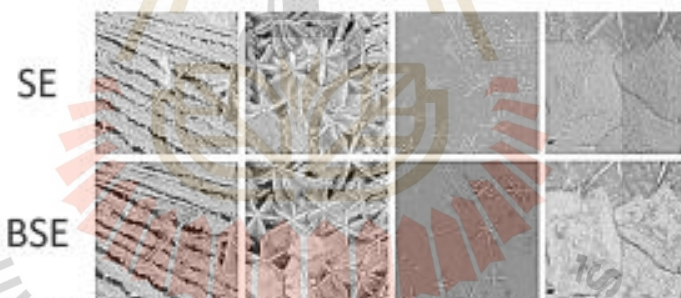


Fig. 3. Example of microstructural image of Ferronickel alloy slag: secondary electron (SE) images (top row) and backscattered (BSE) images (bottom row), 1000x magnification.



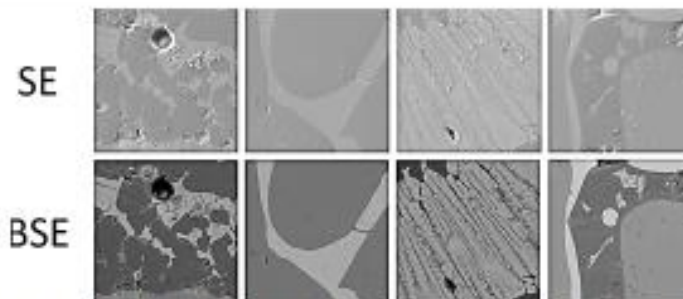


Fig. 4. Example of microstructural image of Ferrosilicon alloy slag: secondary electron (SE) images (top row) and backscattered (BSE) images (bottom row), 1000x magnification.

#### Methodology

CNN application for autonomous slag classification is trained by training dataset. Data augmentation is a technique that enables the diversity of data applied to training dataset images in order to prevent network from overfitting and memorizing the exact details from very limited number of datasets [6, 13,14] by randomly rotation (horizontally or vertically flipped). When network receives augmented microstructural image as input, network will compute and return output as predict type of slag. Weight inside the network is adjusted to reduce discrepancies between predict and actual type of slag. The way to update weight of network depend on selected optimization algorithm. Network is repeatedly trained until the error is reduced to the satisfactory level or reach to maximum setting loop as illustrated in Fig. 5. After network has been already trained by training dataset, the classification performance of network will be evaluated by prediction of validation dataset.

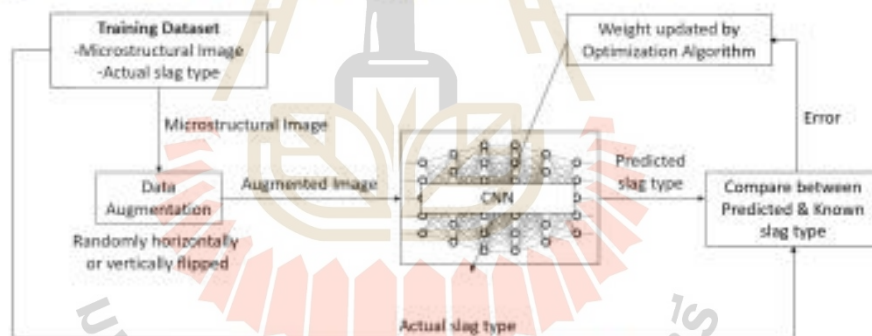


Fig. 5. CNN for slag microstructure classification.

In order to obtain best possible approach, three CNN, well-known network architectures are selected and using for this experiment to find out their classification performance. ResNet50 (Deep Residual Network) is developed by Microsoft team, with 224 x 224 input size [8]. InceptionV3 (Inception) is developed by Google with 299 x 299 input size [9]. DenseNet201 (Densely Connected Convolutional Networks) is developed by Cornell University, Tsinghua University and Facebook AI Research (FAIR) with layers 224x224 input size [10]. Stochastic Gradient Descent with Momentum (SGDM) are used during training as algorithm optimizer for weights and biases updating.

All experiments of this study are performed by using Matlab R2019b and a Windows 10 Pro computer with an Intel® Core™ i5-8265U CPU 1.6 GHz and 0.001 initial learning rate, mini batch size of 10 and SGDM algorithm optimizer are the training condition applied for all network.

### Results and Discussion

The classification accuracy in this study calculated by fraction of number of correct predictions and total number of predictions. The higher accuracy, the more potential of the proposed deep learning method for improving an autonomous classification system.

The classification performance of networks are trained from scratch with just 40 images per image type (SE and BSE) and validated with 360 images per image type shown in Table 2. The classification accuracy ranges from 88.06 to 98.89.89% and an overall average accuracy is 94.28%. DenseNet201 network architecture with data augmentation for BSE images classification outperformed all other networks with the highest accuracy, 98.89% and its training progress is shown in Fig. 6 classification performance is summarized as confusion matrix shown in Fig. 7.

From the result we can confirm that data augmentation can help network get a small increase of their accuracy by enabling diversity of training data and the classification accuracy obtained from BSE images higher than SE images.

Table 2. Classification performance by combination between network and optimization algorithm.

Network architecture	Training Data Type	Data Augmentation	Epoch	Elapse Training time (second)	Classification Accuracy [%]
RestNet50	SE image	-	6	724	93.06
RestNet50	SE image	Randomly flipped	6	728	96.39
RestNet50	BSE image	-	6	718	96.39
RestNet50	BSE image	Randomly flipped	6	741	96.67
InceptionV3	SE image	-	12	1,842	88.06
InceptionV3	SE image	Randomly flipped	12	1,833	89.72
InceptionV3	BSE image	-	12	1,892	88.61
InceptionV3	BSE image	Randomly flipped	12	1,646	92.50
DenseNet201	SE image	-	12	3,321	96.39
DenseNet201	SE image	Randomly flipped	12	2,880	96.39
DenseNet201	BSE image	-	12	1,570	98.33
DenseNet201	BSE image	Randomly flipped	12	2,973	98.89

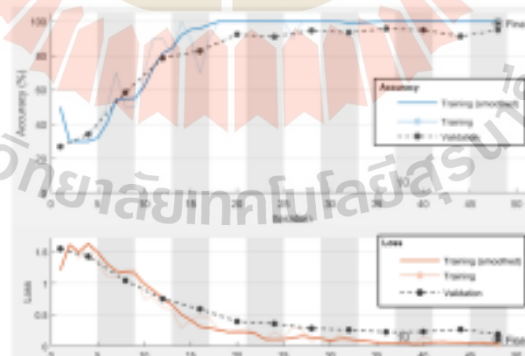


Fig. 6. Training progress of the best approach, DenseNet201 with data augmentation, shows the plot of accuracy curve of and loss curve against iteration.

True Class	Ferrosilicon	90			
	Ferromanganese		90		
	Ferrosilico			69	1
	Ferrosilicon		3		67
		Ferrosilicon	Ferromanganese	Ferrosilico	Ferrosilicon
		Predicted Class			

Fig. 7. Confusion matrix of the best approach, DenseNet201 with data augmentation, shows the number of samples for each class predicted by system. Overall accuracy is 98.89% (4 misclassifications out of 360).

The classification accuracy of CNN be improved in many ways. Increasing model capacity by both increasing number of nodes and layers in the network architecture but this method will be trade-off between accuracy and speed. Adding new training images similarly to misclassified images and retraining network can help network get more learning and improve its weak point. Lastly fine tuning of training parameter is a manually task of trial and error and see which one gives the best results.

Classification of real-world is not an easy task. The challenge factors such as inhomogeneity in slag, may cause they lose key feature to be identified and increasing number of microstructure class also increase chance of confusion in prediction result to decrease network performance. This is required network to generalize inherent pattern when trained with relatively small dataset.

### Conclusion

An autonomous classification system based on microstructural image by deep learning is proposed to classify type of slag. The system intimates the way neurons response in the human brain by visual perception. This study demonstrates that the slag classification accuracy can be achieve 98.89% with very limited training dataset. We conclude that deep learning method is feasible to be one of the alternative methods for an automatic classification system.

### Acknowledgment

This work is a part of a collaborative research project by Innovative Processing and Recycling of Metal Research Center (IPRMRC) Suranaree University of Technology.

### References

- [1] D.R. Gaskell, in: Method for Phase Diagram Determination, Elsevier Science (2007), pp. 442-458
- [2] S.K. Park, I.C. Kwon, S.J. Lee, I.K. Huh and N.C. Cho. Microstructural analysis of slags using Raman micro spectroscopy, Journal of Conservation Science, Vol. 35, no. 2 (2019), pp. 145-152.
- [3] I. Jonesky. Microstructures of Metallurgical slags, Archives of Metallurgy and Materials, Vol. 61 (2016), pp. 61-66.

- 
- [4] T. Mueller, A. G. Kusne and R. Ramprasad. Machine Learning in materials science: Recent progress and emerging applications, *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 29 (2016).
- [5] A. Chowdhury, E. Kautz, B. Yener and D. Lewis. Image driven machine learning methods for microstructure recognition, *Computational Materials Science*, Vol. 123 (2016), pp. 176-187.
- [6] P. Kim. *Deep Learning: With Machine Learning, Neural Networks and Artificial Intelligence*, A press (2017)
- [7] F. Chollet "Xception. Deep Learning with Depthwise Separable Convolutions, 2017 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR), Honolulu, HI (2017), pp. 1800-1807.
- [8] K. He, X. Zhang, S. Ren and J. Sun. Deep Residual Learning for Image Recognition, 2016 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR), Las Vegas, NV (2016), pp. 770-778.
- [9] C. Szegedy, V. Vanhoucke, S. Ioffe, J. Shlens and Z. Wojna. Rethinking the Inception Architecture for Computer Vision, 2016 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR), Las Vegas, NV (2016), pp. 2818-2826.
- [10] G. Huang, Z. Liu, L. v. d. Maaten and K.Q. Weinberger. Densely Connected Convolutional Network, 2017 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR), Honolulu, HI (2017), pp. 2261-2269.
- [11] M. Bartłomiej, K. Grzegorz, K. Jan and P. Ulrich. Autonomous Interpretation of the Microstructure of Steels and Special Alloys, *Materials Science Forum*, Vol. 949 (2019), pp. 24-31.
- [12] S.M. Azimi, D. Britz, M. Engstler, M. Fritz and F. Mücklich. Advanced Steel Microstructural Classification by Deep Learning Method, *Scientific Reports*, Vol. 8 (2018).
- [13] C. Vrancken, P. Longhurst and S. Wagland. Deep learning in material recovery: Development of method to create training database, *Expert Systems with Applications*, Vol. 125 (2019), pp. 268-280.
- [14] C. Shorten and T.M. Khoshgoftar. A survey on Image Data Augmentation for Deep Learning, *Journal of Big Data*, Vol. 6 no.60 (2019).



## Preliminary Study on Recovery of Nickel from Electro-Nickel-Plating Solution by Electrowinning

Laokhen P, Khumkoa S\*, Buahombura P, Piyawit W, Patcharawit T, Kareram A and Srikhang L

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

### Abstract

This research aims to study the feasibility of nickel recovery from spent electroplating solution via hydrometallurgy and electrochemical treatment. The spent nickel-plating solution obtained as an industrial waste was found to contain nickel of 89.4 g/l, which was still in high quantity sufficient for prospective recovery. In this research, precipitation of nickel from the spent electro plating solution was first carried out to separate other unwanted impurities. The remained nickel precipitate was then leached by using 1 M or 2 M  $H_2SO_4$  for 24 h. at a solid/liquid ratio of 100 g/l. The leached solution was then adjusted to obtain pH 2 prior to electrowinning. It was found that the maximum weight of nickel cathode is 5.07 g or at 90.7% recovery of 97.46% purity can be achieved in a condition using 1 M  $H_2SO_4$  and electrical potential 3.7 V.

**Keywords:** Hydrometallurgy; Electrowinning; Electro nickel plating solution; Industrial waste

### Introduction

Currently, wastes generated from the coating industry are increasingly significance due partly to accumulative amount of parts that require coating and the valuable metal contents left in the waste solution. In the nickel plating process, the spent electro plating solution contains nickel as the main constituent, which may be as high as 90 g/l of nickel, potentially for waste management and recycling.

However, with the abundant amount of nickel in the solution, nickel extraction for producing pure nickel is considered to be cost effective and also helps to reduce disposal of waste conformed to regulation. The recovery process of nickel of the waste solution itself requires complex operation. Research by H. Y. Lee recovered nickel from spent electroless nickel-plating solutions using feasible hydrometallurgy and electrochemical metallurgy processes [1]. Precipitation of the spent plating solution prior to electrowinning was suggested to be effective for greater recycling potential.

This research therefore aims to study the feasibility of nickel recovery from spent electroplating solution, that was initially in the forms of nickel sulfate and nickel chloride compounds, by using hydrometallurgy and electrochemical methods. Varying the concentration of the solution and the electrical potential have been investigated in order to study the effects of such parameters on efficiency of nickel recycling in the laboratory scale, with the extension to practical use in the industry being expected in the future.

### Experimental Section

#### Spent electro nickel plating

The spent electro nickel plating solution obtained from the electroplating process for surface coating of cutting tools, is classified as industrial waste. The waste solution still contains high amount of nickel after use for 6 months, which is thus valuable for metal recycling. ICP-OES was therefore selected for elemental analysis to quantify the amount of nickel in the solution, as listed in Table 1. The nickel concentration is 89.4 g/l [2].

#### Recovery of nickel from the spent solution

The extraction of nickel metal from waste generated from the plating process studied in this research can be divided in two processing routes namely the first (1) and second (2) processing routes. The first

processing route consists of several steps of waste pretreatment to reduce impurities and refining, starting from precipitation, leaching and electrowinning whereas the second processing route is the direct electrowinning, as illustrated in Figure 1 [3].

For the first processing route, the recovery of nickel from the spent electro nickel plating solution started from precipitation by using sodium hydroxide (NaOH) at a concentration of 2 M and pH = 13, for 24 hours to give precipitation solution as shown in Figure 2a. After filtration, precipitate was oven dried at 120°C for about 4-6 h, as illustrated in Figure 2b. For chemical analysis by ICP-OES, dried precipitate must be ground and made into a form of solution using microwave digestion.

The leaching process was carried out using ground precipitate and sulfuric acid solution ( $H_2SO_4$ ) at a varying concentration of 1 M and 2 M, by controlling a solid and liquid ratio at 1:10 (100 g precipitate per 1 liter of acid solution) for a duration of 24 h. The leached solution was again analyzed by ICP-OES to obtain elemental analysis.

Filtration of the leached solution later showed no residual. The electrolyte solution was therefore prepared for electrolysis by adjusting

Elements	Concentration (g/l)
Ni	89.42
P	0.0881
Fe	0.0015
Pb	0.071
Cu	n/a
Al	0.0041
Zn	0.0002

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

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

Received July 25, 2019; Accepted September 24, 2019; Published September 29, 2019

Citation: Laokhen P, Khumkoa S, Buahombura P, Piyawit W, Patcharawit T, et al. (2019) Preliminary Study on Recovery of Nickel from Electro-Nickel-Plating Solution by Electrowinning. J Material Sci Eng 8: 541.

Copyright: © 2019 Laokhen P, 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.

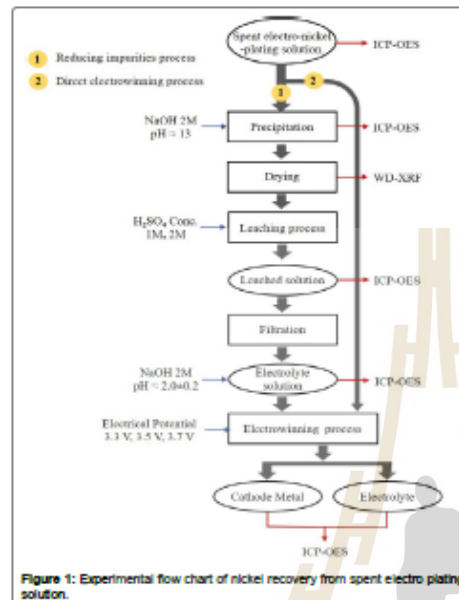


Figure 1: Experimental flow chart of nickel recovery from spent electro plating solution.

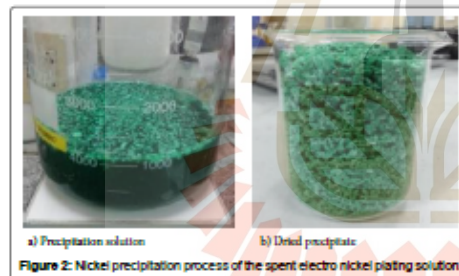


Figure 2: Nickel precipitation process of the spent electro nickel plating solution.

the leached solution to pH  $\approx$  2 by using NaOH of 2 M concentration and then again analyzed by ICP-OES.

Next, electrolysis cell was set up using the leached solution of pH  $\approx$  2 as the electrolyte, and SS304 and Pb alloys both having dimensions of  $5 \times 5 \times 0.2$  cm<sup>3</sup> as cathode and anode respectively, as demonstrated in Figure 3. The electrowinning process was carried out using varying electrical potential of 3.3, 3.5 and 3.7 volt for 24 hours. The desired product received at cathode was nickel metal, which was then analyzed by ICP-OES to obtain the nickel content. The remaining electrolyte was also chemical analyzed by the same technique to determine the nickel left in the solution. The chemical reactions that occur in the electrowinning process are expressed in equations (1) - (3). The weight gain of nickel at cathode was measured in order to give % recovery based on initial amount of nickel in the spent electro nickel plating solution.

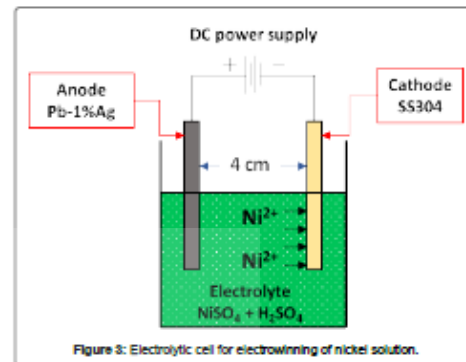
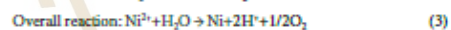
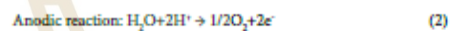
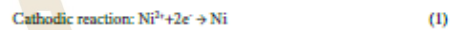


Figure 3: Electrolytic cell for electrowinning of nickel solution.

For the direct electrowinning, the process started from preparing the spent electro nickel plating of 500 ml as an electrolyte for setting up an electrolysis cell, as previously described for the first processing route. Electrowinning parameters, electrical potential and time, were kept similar. The result involving weight gain of nickel, % recovery, % current efficiency and purity are compared with those obtained from the first processing route. The current efficiency can calculate by equations (4) and (5) as follows (Figure 2):

The chemical reactions occurring in the electrowinning process are as follows [4,5]:



The current efficiency can be calculated following the equations:

$$\text{Current efficiency} = \frac{\text{actual mass}}{\text{theoretical mass}} \times 100\% \quad (4)$$

Faraday's laws: Theoretical mass

$$m = \frac{MW \cdot I \cdot t}{n \cdot F} \quad (5)$$

Where

M=theoretical mass (g)

MW=atomic weight (g/mol)

t=time (sec.)

i=electric current (A)

n=number of valence electron

F=Faraday's constant (96500 C)

## Results and Discussion

### Hydrometallurgy process (Precipitation and Leaching)

The chemical concentration analyses by ICP-OES of precipitation solution and dried precipitate are listed in Table 2, showing concentration of nickel in the dried precipitate at 559 g/l, in comparison to 0.0207 g/l of that analyzed from precipitation solution. The result indicated separation of nickel by precipitation can be successfully

Citation: Laokhen P, Khumkoa S, Buahombura P, Piyawit W, Patcharawit T, et al. (2019) Preliminary Study on Recovery of Nickel from Electro-Nickel-Plating Solution by Electrowinning. J Material Sci Eng 8: 541.

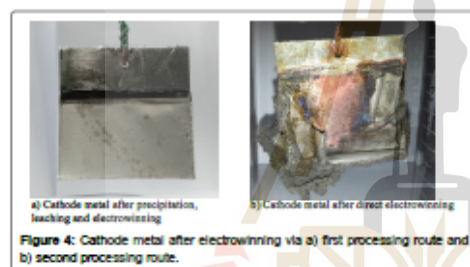
Page 3 of 4

Elements	Concentration (g/l)	
	Precipitation solution	Dried precipitate
Ni	0.0207	559.18
P	0.0136	n/a
Fe	0.0017	0.0003
Pb	n/a	0.0092
Cu	n/a	n/a
Al	0.0251	0.0189
Zn	n/a	0.0015

Table 2: Chemical analysis of precipitation solution and Dried precipitate by ICP-OES.

Elements	Concentration (g/l)			
	Leached Sol. 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Adjusted pH=2.0	Leached Sol. 2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Adjusted pH=2.0
Ni	17.8000	8.5800	16.6700	3.3400
P	n/a	n/a	0.0003	n/a
Fe	0.0008	0.0001	0.0015	n/a
Pb	0.0318	0.0214	0.0263	0.0111
Cu	0.0054	n/a	n/a	n/a
Al	0.0352	0.0298	0.0386	0.0164
Zn	0.0032	0.0015	0.0026	0.0016

Table 3: Chemical concentration of leached solution 1 M, 2 M and adjust pH electrolyte solution by ICP-OES.



carried out by using 2 M NaOH at pH = 13, for 24 h. can then be separated. Moreover, impurities in the solution such as P, Fe, Pb, Cu, Al and Zn can be reduced. Leaching of the solution using both 1 M and 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for 24 h. offered high leaching efficiency due to no residual left. The results of chemical concentration analyses by ICP-OES after leaching and adjusted pH are shown in Table 3.

#### Electrochemical process (Electrowinning)

Cathode metal after electrowinning of first and second processing routes are demonstrated in Figure 4a and 4b respectively. The former exhibited nickel deposition of densely smooth and bright surface at the cathode whereas the latter showed nickel deposition with significantly high amount of impurities co-deposited at the cathode. After disposing of these impurities using deionized water, the nickel deposition was measured around 0.86-1.99 g, which is lower than those obtained from the first processing route. The maximum weight of nickel cathode is 5.07 g, which accounted for 90.7% recovery and of 97.46% purity can be achieved in a condition using 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and electrical potential 3.7 V. Table 4 summarized weight of nickel deposited at cathode, % recovery, % purity of nickel and % current efficiency after electrowinning via the first and second processing routes. Increasing electrical potential from 3.3 to 3.7 V gave comparable result of nickel deposition weight

except for in the case of using 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 3.3 V electrical potential. This might be due to initially low content of nickel in the solution after adjusting the solution to obtain pH 2. The overall results suggested that by using 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> over electrical potential of 3.3-3.7 V, it offered the optimum values of weight of nickel deposited at cathode, % recovery, % purity and % current efficiency, as illustrated in Figures 5-8. The direct processing route unfortunately gave disappointing result as to confirm that the spent electro nickel plating solution waste required pretreatment via precipitation and leaching prior to electrowinning.

#### Conclusion

From the experiment of the recycling of spent electro nickel plating solution by hydrometallurgy and electrochemical methods, it can be summarized as follows:

	Ni deposited at cathode (g)	% Recovery	% Purity	% Current efficiency
Direct, 3.3 V	1.93	38.47	95.34	30.57
Direct, 3.5 V	1.99	13.92	93.60	23.67
Direct, 3.7 V	0.86	48.98	96.23	10.66
1 M, 3.3 V	5.07	99.58	95.66	49.66
1 M, 3.5 V	4.67	60.69	97.36	32.57
1 M, 3.7 V	5.07	90.66	97.46	29.88
2 M, 3.3 V	1.11	91.53	93.99	11.73
2 M, 3.5 V	5.05	91.90	94.42	26.33
2 M, 3.7 V	4.60	93.67	97.24	25.06

Table 4: The weight, %Recovery, %Purity and %Current efficiency of the nickel.

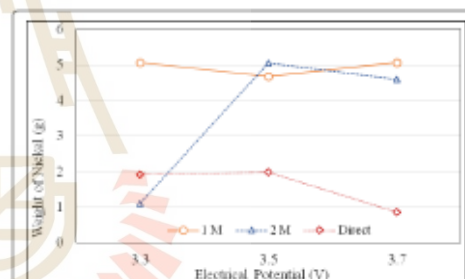


Figure 5: The deposition of the nickel at cathode.

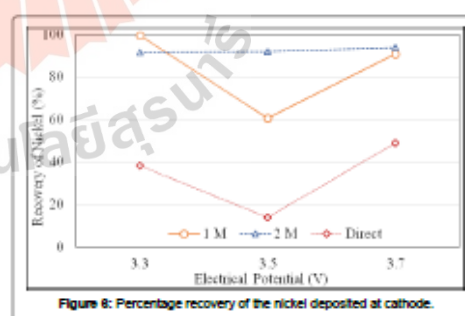
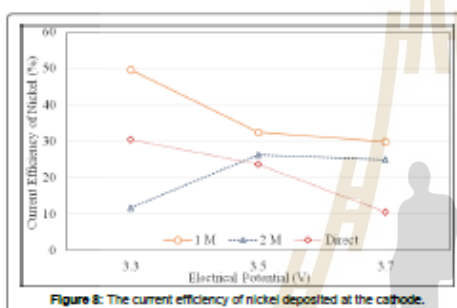
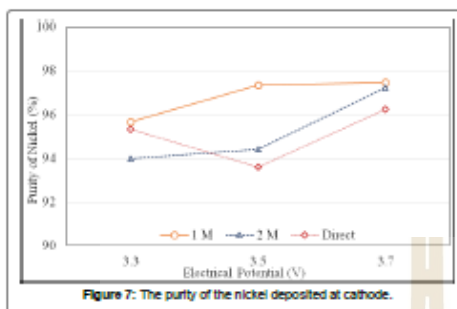


Figure 6: Percentage recovery of the nickel deposited at cathode.

Citation: Laokhen P, Khunkoa S, Buehombura P, Piyawit W, Patcharawit T, et al. (2019) Preliminary Study on Recovery of Nickel from Electro-Nickel-Plating Solution by Electrowinning. *J Material Sci Eng* 8: 541.

Page 4 of 4



1. Precipitation of the spent electro nickel plating solution by using 2 M NaOH can be used to successfully separate nickel into the solution with very few amount of P, Fe, Pb, Cu, Al and Zn as impurities.

2. Leaching by 1 M  $H_2SO_4$  solution is found to be more applicable than 2 M  $H_2SO_4$  solution for electrowinning as the solution over the electrical potential used.

3. The optimum electrowinning condition was observed in a condition using 1 M  $H_2SO_4$  and electrical potential 3.7 V to provide the maximum weight of nickel cathode at 5.07 g or 90.7% recovery of 97.46% purity.

4. Direct electrowinning gave reduced amount of recovered nickel due to high impurities co-deposited at the cathode; thereby, yielding low %recovery and %efficiency, and that to confirm the spent electro nickel plating solution should require pretreatment.

#### 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

- Lee HY (2013) Separation and recovery of nickel from spent electroless nickel-plating solutions with hydrometallurgical processes. *Separation Science and Technology* 48: 1602-1608.
- Li L, Takahashi N, Kaneko K, Shimizu T, Takarada T (2015) A novel method for nickel recovery and phosphorus removal from spent electroless nickel-plating solution. *Separation and Purification Technology* 147: 237-244.
- Kurama H (2009) Treatment and recovery of nickel rich precipitate from plating plant waste. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management* 17: 212-218.
- Idhayachander R, Palanivelu K (2010) Electrolytic recovery of nickel from spent electroless nickel bath solution. *Journal of Chemistry* 7: 1412-1420.
- Benvenuti T, Krapf RS, Rodrigues MAS, Bernardes AM, Zoppas-Ferreira J (2014) Recovery of nickel and water from nickel electroplating wastewater by electro dialysis. *Separation and Purification Technology* 129: 106-112.





### Recovery of Metals from Dry Shot Blast Waste Generated in the Stainless-Steel Production Process

T. Chandakhiaw<sup>1</sup>, N. Ma-ud<sup>1</sup>, P. Khamseetha<sup>1</sup>, P. Hathong<sup>1</sup>, P. Louken<sup>1</sup>, C. Kansomket<sup>1</sup> and S. Khumkoa<sup>1</sup>

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

#### Abstract

Dry shot blast generated during stainless steel production contains high content of valued metals such as iron chromium and nickel. These metals are in the form of oxides and it can be used as a raw material in iron and steel. This work aims to study the feasibility of metals recovery from dry shot blast by smelting reduction. Smelting reduction of dry shot blast with coking coal as reductant was conducted in an induction furnace. The effect of metallurgical parameters e.g. stoichiometry ratio of reductant, CaO/SiO<sub>2</sub> of slag and CaF<sub>2</sub> on %recovery of metal product was investigated. The results based on this study showed that the weight of metal product increases as the amount of coke increases up to about 1.5 of stoichiometric molar ratio. Increasing of coke above this amount leads to decrease of the metal recovery. Moreover, the weight of metal product increase when the ratio of CaO/SiO<sub>2</sub> in slag decrease from 2 to 1. The chemical composition of the metal product is in the range of commercial grade and it can be used as raw materials to produce steel and cast iron alloy.

**Keywords:** Dry shot blast, Metal extraction, Recycle of metals, Industrial waste

#### 1. Introduction

One important step to produce cold rolled stainless steel is surface preparatio in order to remove oxide scale adhered on the surface of hot rolled strip. This step composes of dry shot blasting which is produced a type of by-product like dry shot blast (DSB). It contains of approximately 70 wt.% of valued metals such as iron, chromium and nickel. From the economic point of view, this is valuable resources of iron and steel manufacturing. By this reason, dry shot blast could be recycled to extract the valued metals for further uses as raw materials in steel production industry. To extract the metals contained in dry shot blast, pyrometallurgy or hydrometallurgy process can be applied. Practically, the pyrometallurgical process is more suitable for extraction of metals from high concentrated ore or raw materials. In the pyrometallurgy process, dry shot blast mixed with pickling sludge is used as additional raw materials in the electric steel making process. In this study the effect of some metallurgical parameters e.g. amounts of reducing agent and the ratio of CaO/SiO<sub>2</sub> of slag former on yield of produced metals will be investigated.

#### 2. Experimental

The chemical composition of dry shot blast used as raw material in this study is shown in

Meetings International Pte. Ltd.

Company Regd. No. 201524202R, 28 MAXWELL ROAD, #03-05 RED DOT TRAFFIC, SINGAPORE 13691201  
Tel: +6521880482 | Toll Free no. +800-052-8128

Website: <https://www.meetingsint.com/conferences/recycling> | Email: [recycling@annualmeetings.net](mailto:recycling@annualmeetings.net)

Copyright © 2019-2020 Meetings International Pte Ltd. All Rights Reserved.

Table 1 and Table 2. The reductant was coke flake with 90% fixed carbon and ferrosilicon flake grade FeSi75. The flux were lime stone and fluorspar.

The raw materials were mixed together and put into graphite crucible. Then, the crucible containing raw materials was placed in a medium frequency induction furnace. The smelting reduction of raw material is take place during heating up of the furnace. Smelting was completed in about 60 minutes and the melt attained a temperature of about 1550-1600°C. After getting the melt, the crucible was took out from the furnace. Then the melt in the crucible was poured into the steel mold. The solidified metal and slag were collected, weighed and analyzed. For each test the amount of dry shot blast is fixed at 1 kg. Stoichiometric carbon molar of coke was 1, 1.5 and 2. Ratio of CaO/SiO<sub>2</sub> in flux was 1 and 2, while CaF<sub>2</sub> was added into slag in the range of 0 wt.%, 2.5 wt.% and 5 wt.% of the mass of slag

**Table 1** Chemical composition of element of dry shot blast in wt.%

Element	Fe	Cr	Ni	O	Mn	Mg	Si	Al
wt.%	53.2	11	6.3	26.9	2.55	0.06	0.002	0.006

**Table 2** Various type of compound containing in dry shot blast in wt.%

Phase	wt.%
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	25.17
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	20.98
Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	20.55
FeO	20.37
FeMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5.33
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Magnetite)	3.70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hematite)	2.02
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.39
MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01
SiO <sub>2</sub>	< 0.01

According to the previous study [1-3] the chemical reactions at different temperature range will take place:



The reduction might be divided into 3 temperature ranges. Below 935°C the following schematic reactions take place:



The schematic reduction reactions in the temperature range between 730°C and 1158°C were:



Meetings International Pte. Ltd.

Company Regd. No. 201524202R, 28 MAXWELL ROAD, #03-08 RED DOT TRAFFIC, SINGAPORE (309120)  
Tel: +65 9188 4402 | Toll Free no. +890 852 4128

Website: <https://www.meetingsint.com/conferences/recycling> | Email: [recycling@meaiaa.meetings.net](mailto:recycling@meaiaa.meetings.net)

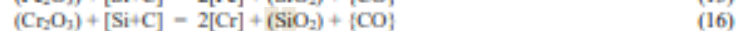
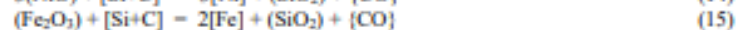
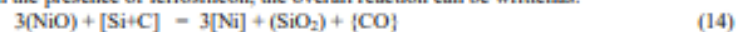
Copyright © 2019 Meetings International Pte Ltd. All Rights Reserved.



And the reactions above 1,158°C were:



With the presence of ferrosilicon, the overall reaction can be written as:



### 3. Results and Discussion

#### 3.1 Chemical composition of products and slag

The solidified metal or metal product was analyzed by using optical emission spectroscopy (OES). An example of the chemical composition range of metal product are shown in Table 3. Slag obtained from smelting process was analyzed by using x-ray diffraction spectroscopy and an example of slag composition is given in Table 4.

From Table 3, it was found that the main elements Fe and Cr have been recovery. The high content of silicon of the metal product is due to the soluble of silicon from ferrosilicon into the melt. The content of sulfur and phosphorus in the product is low. The test showed that %recovery of metal of the reduction test was about 88%.

From Table 4, the slag composition was obtained by considering to the CaO/SiO<sub>2</sub> of raw material for slag forming. B1 is defined as the weight ratio of CaO/SiO<sub>2</sub> equal 1 and B2 is defined as the weight ratio of CaO/SiO<sub>2</sub> equal 2.

**Table 3** The chemical composition of product in wt.% and %Recovery of some elements

Element	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	P	S	Others
Average	2.1	7.0	0.9	5.0	0.7	0.05	0.02	0.1	3.0
Range of composition	1-3.5	6-8	0.8-1	4.5-6.5	0.5-0.8	0.04-0.06	0.01-0.03	0.1-0.15	2-4
%Recovery				50.35	10.67				
%Total Metal Recovery	87.55								

\*Fe balance

**Table 4** The chemical composition of slag in wt.%

Phase	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Others
B1	40-50	30-40	1-2	5-7	2-4	1-3	0.2-0.4	4-6	0.3-0.5
B2	50-60	20-30	1-2	5-7	2-4	1-3	0.2-0.4	4-6	0.3-0.5

### 3.2 Effect of amount of coke on weight of metal product (%recovery of metals)

The amount of coke used as reductant on the %recovery of metal or weight of metal product obtained from smelting reduction are shown in Fig. 1. In this study, the stoichiometric carbon molar ratio means the fraction of actual carbon used per the theoretical of carbon needed for the reaction of reduction. From Fig.1, the weight of metal product (or metal recovery) increases as the amount of reductant increases up to about 1.5 of stoichiometric molar ratio. Above this amount the increasing of the reductant amount leads to a bit decrease of the metal recovery.

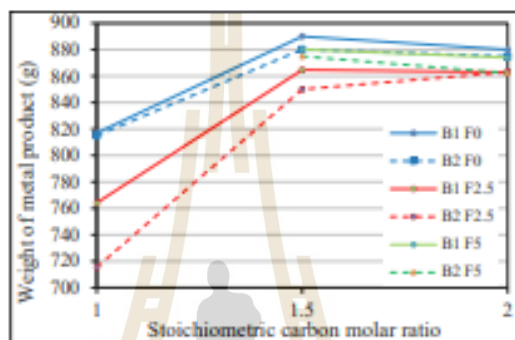


Fig. 1 Effect of amount of coke on weight of metal product

### 3.3 Effect of CaO/SiO<sub>2</sub> in slag on weight of metal product (%recovery of metals)

The CaO/SiO<sub>2</sub> ratio represents the basicity of slag and defined as the wt.% of CaO per wt.% of SiO<sub>2</sub> in slag. Fig. 2 showed the effect of slag basicity on weight of metal product. It was found that decreasing of slag basicity from 2 to 1 resulted in the weight of metal product.

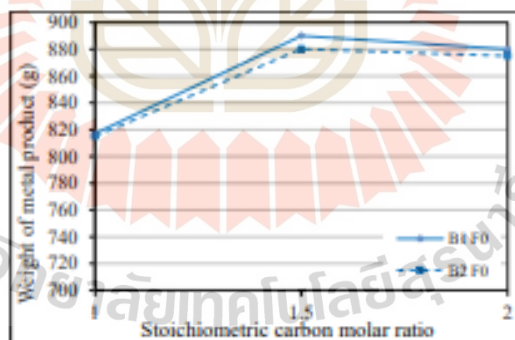


Fig. 2 Effect of slag basicity on weight of metal product (slag without CaF<sub>2</sub>)



### 3.4 Effect of fluorspar on weight of metal product (%recovery of metals)

Fluorspar is added into slag in order to increase the fluidity of slag and is effect on the increasing of metal recovery. In this study, fluorspar of 2.5 wt.% and 5.0 wt.% is added into slag. The results showed that there is no significant different of the weight of metal product when the fluorspar is existed or not existed in the slag.

### 4. Conclusions

The experiment on smelting reduction of metal from dry shot blast by using coke as reductant and controlling of ratio of  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  of slag were carried out on the induction furnace. The results can be concluded as following.

1. The weight of metal product increases as the amount of coke increases up to about 1.5 of stoichiometric molar ratio. Increasing of coke above this amount leads to decrease of the metal recovery.
2. The weight of metal product increase when the ratio of  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  in slag decrease from 2 to 1.

### References

- [1] X. Li, J. Zhao, Y. Cui and J. Yang, The Comprehensive Utilization of EAF Dust and Pickling Sludge of Stainless Steel Works, Materials Science Forum Vols. 620-622 (2009), pp 603-606.
- [2] X. Li, E. Mousa, J. Zhao and Y. Cui, Recycling of Sludge Generated From Stainless Steel Pickling Process, Proceedings of the 5th International Congress on the Science and Technology of Ironmaking (ICSTI09), Shanghai, China, October 20-22, 2009, pp. 483-487
- [3] P. Ma, B. Lindblom and B. Bjorkman, Experimental studies on solid-state reduction of pickling sludge generated in the stainless steel production, Scandinavian Journal of Metallurgy 2005, Vol.34, pp.31-40



## ประวัติผู้เขียน

นายเปี่ยมศักดิ์ เหล่าเคน เกิดเมื่อวันที่ 17 เมษายน พุทธศักราช 2539 เริ่มศึกษาชั้นประถมศึกษาปีที่ 1-6 และชั้นมัธยมศึกษาตอนต้นปีที่ 1-3 ที่โรงเรียนวัดมิตรภาพวนาราม จังหวัดนครราชสีมา สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายปีที่ 4-6 ที่โรงเรียนปากช่อง จังหวัดนครราชสีมา เมื่อปี พุทธศักราช 2557 และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา เกียรตินิยมอันดับ 2 เกรดเฉลี่ย 3.33 (เหรียญเงิน) เมื่อปี พุทธศักราช 2560 หลังจากสำเร็จการศึกษาในระดับปริญญาตรี ได้เข้าศึกษาต่อระดับปริญญาโท สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา เมื่อปี พ.ศ. 2561 โดยได้ทำการศึกษาในหัวข้อวิทยานิพนธ์ เรื่องการรีไซเคิลโลหะนิกเกิลจากน้ำยาชุบนิกเกิลแบบใช้ไฟฟ้าที่เสื่อมสภาพโดยผลิตเป็นนิกเกิลบริสุทธิ์ ภายใต้ที่ปรึกษาของ ผศ.ดร.สงบ คำคือ โดยได้รับทุนการศึกษากิตติบัณฑิตแก่นักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาจากทางมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีทุนสำหรับนักศึกษาที่สำเร็จการศึกษาด้วยเกียรตินิยม ซึ่งในระหว่างศึกษาต่อได้มีโอกาสทำงานเป็นผู้ช่วยสอนรายวิชาปฏิบัติการสาขาวิชาวิศวกรรมโลหการและมีบทความทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์ ดังนี้

รายวิชาปฏิบัติการที่ได้รับมอบหมายในการเป็นผู้ช่วยสอน

1. ปฏิบัติการโลหการกายภาพ (PHYSICAL METALLURGY LABORATORY)
2. ปฏิบัติการโลหการกายภาพ 2 (PHYSICAL METALLURGY LABORATORY II)
3. ปฏิบัติการโลหการเครื่องกล (MECHANICAL METALLURGY LABORATORY)
4. ปฏิบัติการโลหการเคมี (CHEMICAL METALLURGY LABORATORY)

## บทความทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

**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, Vol. 32, No. 2, pp. 95-100., doi-10.55713-jmmm.v32i2.1253-20220628.

Chatisa Kansomket, Piamsak Laokhen, Tanongsak Yingnakorn, Tapany Patcharawit and Sakhob Khumkoa (2022). **Extraction of molybdenum from a spent HDS catalyst using alkali leaching reagent.** Journal of Metals, Materials and Minerals, Vol. 32, No. 2, pp. 88-94., doi-10.55713-jmmm.v32i2.1252-20220628.

Tanongsak Yingnakorn, **Piamsak Laokhen**, Loeslakkhana Sriklang, Tapany Patcharawit and Sakhob Khumkoa (2020). **Study on Recovery of Rare Earth Elements from NdFeB Magnet Scrap by Using Selective Leaching.** Materials Science Forum., Vol. 1009., pp. 149-154., doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.1009.149.

Jirapracha Thampiryanon, Kitti Laungsakulthai, **Piamsak Laokhen**, Siam Thongnak and Sakhob Khumkoa (2020). **A Feasibility Study on Metallurgical Slag Classification by Microstructure Recognition.** Materials Science Forum., Vol. 1009., pp. 107-113., doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.1009.107.

**Piamsak Laokhen**, Sakhob Khumkoa, Panya Buahombura, Waraporn Piyawit, Tapany Patcharawit, Anutai Kareram and Loeslakkhana Srikhang (2019). **Preliminary Study on Recovery of Nickel from Electro-Nickel-Plating Solution by Electrowinning,** Journal of Material Sciences & Engineering., 8(5), 541.

Thanapon Chandakhiaw, Natthicha Ma-ud, Preecha. Khamseetha, Pattarapohn. Hathong, **Piamsak Louken**, Chatisa Kansomket and Sakhob Khumkoa (2019). **Recovery of Metals from Dry Shot Blast Waste Generated in the Stainless Steel Production Process.** Journal of Material Sciences & Engineering.