

การรีไซเคิลสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิดที่มีโมลิตินัมเป็นองค์ประกอบ
โดยผลิตเป็นโมลิตินัมไตรออกไซด์



นางสาวมาฐิษา การสมเกตุ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ปีการศึกษา 2564

RECYCLING OF SPENT CATALYST CONTAINING MOLYBDENUM
TO PRODUCE MOLYBDENUM TRIOXIDE



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

การริใช้เคลสสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิดที่มีโพลีตินัมเป็นองค์ประกอบ
โดยผลิตเป็นโพลีตินัมไตรออกไซด์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

คณะกรรมการสอบบัณฑิตวิทยาลัย




(ผศ. ดร.อุษณีย์ กิตกัาธร)

ประธานกรรมการ



(ผศ. ดร.สงบ คำค้อ)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาบัณฑิตวิทยาลัย)




(ผศ. ดร.ฐาปณีย์ พิชริชญ์)

กรรมการ



(ดร.ธีรรุช ตันนุกิจ)

กรรมการ



(รศ. ดร.ฉัตรชัย โชติษฐยางกูร)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการ

และประกันคุณภาพ



(รศ. ดร.พรศิริ จงกล)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

ฉาฐึษา การสมเกตุ : การรีไซเคิลสารเร่งปฏิกิริยาเสือมสภาพชนิดที่มีโมลิบดีนั่ม
เป็นองค้ประกอบโดยผลิตเป็นโมลิบดีนั่มไตรออกไซค์ (RECYCLING OF SPENT CATALYST
CONTAINING MOLYBDENUM TO PRODUCE MOLYBDENUM TRIOXIDE)

อาจารย์ที่ปริกาษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สงบ คำค้อ, 176 หน้า

คำสำคัญ : การรีไซเคิลโลหะ/โลหวิทยาความร้อน/โลหวิทยาสารละลาย/สารเร่งปฏิกิริยาเสือมสภาพ/
โมลิบดีนั่มไตรออกไซค์

งานวิจัยนี้ศึกษาการรีไซเคิลสารเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ใช้สำหรับขจัดซัลเฟอร์ที่เสือมสภาพซึ่งมี
โมลิบดีนั่มเป็นองค้ประกอบ โดยผลิตเป็นโมลิบดีนั่มไตรออกไซค์ด้วยกระบวนการโลหวิทยาความร้อน
และโลหวิทยาสารละลาย การดำเนินงานประกอบด้วยการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการเผาต่อ
การเปลี่ยนแปลงส่วนผสมทางเคมีและการเปลี่ยนรูปของสารประกอบของชิ้นงานตัวอย่าง จากนั้น
ศึกษาอิทธิพลของตัวแปรของการชะละลายตะกอนที่ผ่านการเผาต่อการละลายของโมลิบดีนั่มใน
สารชะละลาย ซึ่งได้แก่ อุณหภูมิการเผาชิ้นงานตัวอย่าง ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียม
คาร์บอเนตซึ่งเป็นสารชะละลาย อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวซึ่งเป็นอัตราส่วนของน้ำหนักของ
ชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาต่อปริมาตรของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต และระยะเวลาของการ
ชะละลาย สุดท้ายศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่มีผลต่อการตกตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดทซึ่งเป็น
สารประกอบที่จะนำไปเผาให้เป็นโมลิบดีนั่มไตรออกไซค์ จากการทดลองพบว่าการชะละลายชิ้นงาน
ซึ่งผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C ด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตเข้มข้น 30 กรัมต่อลิตร อัตราส่วน
ของของแข็งต่อของเหลว 100 กรัมต่อลิตร เวลาของการชะละลาย 2 ชั่วโมง อุณหภูมิการชะละลาย
90°C เป็นสภาวะที่ทำให้มีปริมาณของโมลิบดีนั่มในสารชะละลายสูงและมีสารมลทินต่ำ การเปลี่ยนรูป
สารชะละลายให้เป็นแอมโมเนียมโมลิบเดททำได้โดยนำสารชะละลายนี้ไปปรับ pH ให้มีค่า 0.75 ด้วย
สารละลายกรดไฮโดรคลอริก จากนั้น นำสารละลายที่ปรับ pH แล้วไปปรับปรุงให้มีความบริสุทธิ์ขึ้น
โดยการนำไปดูดซับไอออนโลหะด้วยถ่านกัมมันต์และคายซับโดยการปรับ pH ให้มีค่า 11 ด้วย
สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซค์เข้มข้น 15 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ในขั้นตอนสุดท้าย ทำการ
ปรับค่า pH ของสารละลายให้มีค่า 2 ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเพื่อให้เกิดการตกตะกอน
แอมโมเนียมโมลิบเดท และนำตะกอนนี้ไปเผาที่ 450°C จะทำให้ได้โมลิบดีนั่มไตรออกไซค์บริสุทธิ์
99.98 เปอร์เซ็นต์ และการกู้คืนโมลิบดีนั่มจากสารเร่งปฏิกิริยาเสือมสภาพโดยการผลิตเป็นโมลิบดีนั่ม
ไตรออกไซค์มีค่า 82 เปอร์เซ็นต์

สาขาวิชา วิศวกรรมโลหการ

ปีการศึกษา 2564

ลายมือชื่อนักศึกษา ฉาฐึษา การสมเกตุ
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปริกาษา สงบ คำค้อ

CHATISA KANSOMKET : RECYCLING OF SPENT CATALYST CONTAINING MOLYBDENUM
TO PRODUCE MOLYBDENUM TRIOXIDE. THESIS ADVISOR :
ASST. PROF. SAKHOB KHUMKOA, Ph.D., 176 PP.

Keyword : Recycling of Metal/Pyrometallurgy/Hydrometallurgy/Spent Catalyst/
Molybdenum Trioxide

This research investigated recycling of spent hydrodesulfurize (HDS) catalyst containing molybdenum to produce molybdenum trioxide via pyrometallurgy and hydrometallurgy. The procedure started with an investigation on effects of calcination temperature on transformations of chemical composition and compound of the spent HDS catalyst. Subsequently, effects of leaching parameters on dissolution of molybdenum from the calcined sample into leachate were studied; which are calcination temperature, concentration of sodium carbonate used as leachant, solid/liquid ratio (ratio of weight of calcined sample to volume of sodium carbonate solution) and leaching time. Finally, effects of purification parameters on precipitation of ammonium molybdate prior to calcination to produce molybdenum trioxide, were investigated. The results showed that the highest dissolution of molybdenum into leachate with minimized impurities was obtained by leaching the spent HDS calcined at 450°C, using 30 g/l sodium carbonate concentration, 100 g/l solid/liquid ratio, at 90 °C leaching temperature for 2 hours. In order to convert the leachate to ammonium molybdate, the pH of the leachate was adjusted to 0.75 using hydrochloric acid. Following the purification of the leachate via carbon adsorption, desorption was carried out by adjusting pH of the solution to 11 using 15 vol.% ammonium hydroxide concentration. The solution from the desorption step was then adjusted to pH 2 using hydrochloric acid to obtain ammonium molybdate precipitate. Finally, calcination at 450°C was performed to convert ammonium molybdate precipitate to molybdenum trioxide obtained at 99.98 % purity as the final recycling product, with 82 % molybdenum recovery from the spent HSD catalyst.

School of Metallurgical Engineering
Academic Year 2021

Student's Signature ฉัตรษา การสมเทศ
Advisor's Signature Sak

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี โดยได้รับความช่วยเหลืออย่างยิ่ง ทั้งด้านวิชาการและด้านการดำเนินงานวิจัย จากหน่วยงานและบุคคลต่าง ๆ ในโอกาสที่ผู้วิจัยขอขอบคุณหน่วยงานและบุคคลต่าง ๆ ได้แก่

ขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สงบ คำค้อ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้ให้โอกาสทางการศึกษา ให้ความรู้ทางวิชาการในด้านต่าง ๆ ให้คำปรึกษาที่มีประโยชน์อย่างยิ่งตลอดการทำวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้ รวมถึงให้กำลังใจแก่ผู้วิจัย ตลอดจนให้คำแนะนำและการแก้ไขปัญหาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้น อันเป็นประโยชน์ต่อการทำวิจัย จนทำให้การวิจัยนี้สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ฐาปนีย์ พัชรวิชัย ผู้ดำเนินการเรื่องขออนุมัติทุนกิตติบัณฑิต ตลอดจนให้คำแนะนำและให้คำปรึกษาเรื่องความรู้ทางวิชาการอันเป็นประโยชน์ต่อการทำวิจัย

ขอขอบคุณอาจารย์ ทนงศักดิ์ ยี่งนคร ผู้ให้คำแนะนำและให้คำปรึกษาเรื่องความรู้ทางวิชาการอันเป็นประโยชน์ต่อการทำวิจัย

ขอขอบคุณคณะกรรมการทุกท่านที่ได้ให้คำแนะนำ ชี้แนะ ตรวจสอบ แก้ไข และอนุมัติงานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ประจำศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีอาคารเครื่องมือ 2, 5, 6 และ 10 ที่ให้คำแนะนำในการใช้อุปกรณ์และเครื่องมือต่าง ๆ ตลอดการทำวิจัยครั้งนี้เป็นอย่างดี

ขอขอบคุณคุณเอมอร ก่อเกียรติสกุล ที่คอยให้คำแนะนำและให้คำปรึกษาในการดำเนินการเกี่ยวกับเอกสารต่าง ๆ จนทำให้วิทยานิพนธ์เล่มนี้เสร็จสมบูรณ์

ขอขอบคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ผู้ให้การสนับสนุนทุนกิตติบัณฑิตแก่ผู้วิจัย

ขอขอบคุณกรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ (กพร.) ที่มีส่วนเกี่ยวข้องในการสนับสนุนงบประมาณสำหรับการทำวิทยานิพนธ์ และสุดท้ายขอขอบคุณผู้เกี่ยวข้องอื่น ๆ ที่มีได้กล่าวถึงข้างต้น

สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ผู้วิจัยขอมอบให้กับบิดา มารดา อันเป็นที่เคารพและรักยิ่ง ที่ให้การอบรมเลี้ยงดู ให้โอกาสและสนับสนุนเรื่องการศึกษาที่ดีตลอดมา ตลอดจนครูอาจารย์ที่เคารพทุกท่าน ซึ่งบุคคลเหล่านี้เป็นผู้ให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยมาโดยตลอด อันเป็นส่วนสำคัญอย่างยิ่งที่ทำให้การทำวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูป.....	ญ
บทที่	
1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	5
1.3 ขอบเขตของการศึกษา.....	5
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ.....	6
2 ปรัชญาบรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	7
2.1 กระบวนการผลิตโลหะโมลิบดีนัม.....	7
2.1.1 การสกัดโลหะโมลิบดีนัมจากแร่.....	7
2.1.2 การสกัดโลหะโมลิบดีนัมจากแหล่งวัตถุดิบทางเลือก.....	12
2.2 สารเร่งปฏิกิริยา.....	13
2.2.1 ลักษณะของสารเร่งปฏิกิริยา.....	13
2.2.2 สารเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการจัดซัลเฟอร์.....	14
2.2.3 ลักษณะของสารเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดร ดีซัลเฟอไรเซชันที่เสื่อมสภาพ.....	17
2.2.4 การเสื่อมสภาพของสารเร่งปฏิกิริยา.....	20
2.2.5 การจัดการหรือการกำจัดสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ.....	23
2.3 การรีไซเคิลโลหะมีค่าจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ.....	23

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.3.1 การรีไซเคิลโลหะโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ ด้วยกระบวนการโลหวิทยาความร้อน.....	24
2.3.2 การรีไซเคิลโลหะโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ ด้วยกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย.....	26
2.3.3 การรีไซเคิลโลหะโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ ด้วยกระบวนการโลหวิทยาความร้อนร่วมกับโลหวิทยา สารละลาย.....	32
2.4 การดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์.....	50
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	51
3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	55
3.1 วัตถุประสงค์และสารเคมี.....	55
3.1.1 วัตถุประสงค์ที่ใช้ในการทดลอง.....	55
3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	57
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้อง.....	61
3.2.1 เครื่องชั่งมวล.....	61
3.2.2 เครื่องเขย่าตะแกรง.....	62
3.2.3 เตามัฟเฟิล.....	63
3.2.4 เทอร์โมคัปเปิล.....	64
3.2.5 เครื่องกวนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็กที่มีตัวให้ความร้อน.....	65
3.2.6 ชุดกรองสารละลาย.....	66
3.2.7 เครื่องวัดค่าความเป็นกรด-ด่างและตัววัดอุณหภูมิ.....	67
3.2.8 อุปกรณ์สำหรับความปลอดภัยต่าง ๆ เช่น ถังมือยาง หน้ากาก ป้องกันสารเคมี แวนตากันสารเคมี ตู้ดูดควันและโอระเหย เป็นต้น.....	67
3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องสำหรับวิเคราะห์ส่วนประกอบทางเคมี.....	68
3.3.1 เครื่องวิเคราะห์การเรืองของรังสีเอ็กซ์.....	68

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.3.2 เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยสมบัติทางความร้อน.....	69
3.3.3 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	70
3.3.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดร่วมกับเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์.....	71
3.3.5 เครื่องวิเคราะห์ปริมาณธาตุโดยอาศัยหลักการคายแสงของธาตุจากการกระตุ้นด้วยพลาสมา.....	72
3.4 ขั้นตอนการศึกษาวิจัย.....	73
3.4.1 การเตรียมชิ้นงานตัวอย่าง.....	73
3.4.2 การเผาชิ้นงานตัวอย่าง.....	73
3.4.3 การชะละลายชิ้นงานตัวอย่าง.....	75
3.4.4 การปรับค่า pH ของสารละลาย.....	76
3.4.5 การเปรียบเทียบวิธีการตกตะกอนของสารละลายที่ผ่านและไม่ผ่านกระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์.....	77
3.4.6 การเผาตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดต.....	78
3.5 สภาวะการทดลอง.....	78
4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....	81
4.1 อิทธิพลของการเผาชิ้นงานตัวอย่างต่อการเปลี่ยนแปลงส่วนผสมทางเคมีและการเปลี่ยนรูปขององค์ประกอบ.....	81
4.1.1 อิทธิพลของอุณหภูมิการเผาชิ้นงานตัวอย่างต่อการเปลี่ยนแปลงส่วนผสมทางเคมี.....	83
4.1.2 อิทธิพลของอุณหภูมิการเผาต่อการเปลี่ยนรูปของสารประกอบในชิ้นงานตัวอย่าง.....	87
4.2 ปัจจัยที่ส่งผลต่อความสามารถในการชะละลายโมลิบดินัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ.....	89
4.2.1 อิทธิพลของอุณหภูมิการเผาต่อความสามารถในการชะละลาย.....	89

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.2.2 อิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลายต่อความสามารถในการละลาย.....	91
4.2.3 อิทธิพลของอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวต่อความสามารถในการละลาย.....	93
4.2.4 อิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการละลายต่อความสามารถในการละลาย.....	94
4.3 อิทธิพลของค่า pH ของสารละลายก่อนทำการตกตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดตต่อปริมาณของโมลิบดีนัม.....	96
4.3.1 สารละลายที่ไม่ผ่านกระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์.....	96
4.3.2 สารละลายที่ผ่านกระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์.....	98
4.4 การตกตะกอนของสารละลายที่ผ่านและไม่ผ่านการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์.....	100
4.4.1 การตกตะกอนของสารละลายที่ไม่ผ่านกระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (ตกตะกอนโดยตรง).....	100
4.4.2 การตกตะกอนของสารละลายที่ผ่านกระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (การตกตะกอนโดยผ่านการขจัดสารมลทิน).....	102
4.4.3 ปริมาณของโลหะในสารละลายหลังจากการตกตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดต.....	103
4.5 ความบริสุทธิ์ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์.....	105
4.6 การกู้คืนโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพโดยการผลิตเป็นโมลิบดีนัมไตรออกไซด์.....	110
4.7 ฟังก์ชันไหลตัวและสมดุลวัสดุของกระบวนการ.....	111
5 สรุปผลการทดลอง.....	114
รายการอ้างอิง.....	117
ภาคผนวก.....	123
ภาคผนวก ก ลักษณะชิ้นงานตัวอย่างที่ได้จากการทดลอง.....	124
ภาคผนวก ข ผลการทดลองที่เกี่ยวข้อง.....	130

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

ภาคผนวก ค บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา	142
ประวัติผู้เขียน.....	176



สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	เปรียบเทียบกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันและกระบวนการออกซิเดชันเฟอไรเซชัน..... 16
2.2	ตัวอย่างส่วนผสมทางเคมีของสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิดที่มีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)..... 19
2.3	กระบวนการของสารเร่งปฏิกิริยาและตัวก่อให้เกิดการเสื่อมสภาพ..... 22
2.4	ความสามารถในการชะละลายโมลิบดีนัมด้วยกรดซัลฟิวริกร่วมกับสารออกซิแดนทีในปริมาณต่าง ๆ..... 29
2.5	การรีไซเคิลสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพด้วยกระบวนการโลหวิทยาความร้อนร่วมกับโลหวิทยาสารละลาย..... 34
2.6	การรีไซเคิลสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพด้วยกระบวนการโลหวิทยาความร้อนร่วมกับโลหวิทยาสารละลาย..... 35
2.7	ส่วนผสมทางเคมีของสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพประเภท Mo-Co-Ni/ γ -Al ₂ O ₃ 39
2.8	ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพก่อนเผาและหลังเผาที่อุณหภูมิ 825°C..... 40
2.9	ส่วนผสมทางเคมีของสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ..... 44
2.10	ผลวิเคราะห์พื้นที่ผิวของชิ้นงานตัวอย่างก่อนเผาและหลังเผาที่อุณหภูมิ 600°C..... 45
3.1	ส่วนผสมทางเคมีของสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิดที่มีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบ (วิเคราะห์ด้วยเทคนิค WD-XRF)..... 56
3.2	สถานะของการทดลองการชะละลายชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาและไม่ผ่านการเผา..... 79
3.3	สถานะของการทดลองการตกตะกอนของแอมโมเนียมโมลิบดีเตทที่ผ่านกระบวนการการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์และไม่ผ่านกระบวนการการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ที่ค่า pH ต่าง ๆ..... 80
4.1	ส่วนผสมทางเคมีของชิ้นงานตัวอย่างที่ไม่ผ่านการเผาและชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C 550°C และ 650°C..... 86

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1.1	แบบจำลองการกำจัดซัลเฟอร์โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยา.....	2
2.1	สัดส่วนการผลิตโลหะโมลิบดีนัมในประเทศต่าง ๆ ทั่วโลก ในปี 2017.....	8
2.2	ขั้นตอนการสกัดโลหะโมลิบดีนัมจากแร่.....	9
2.3	สัดส่วนการนำโมลิบดีนัมไปใช้งานในอุตสาหกรรมต่าง ๆ.....	11
2.4	ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ที่มีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบ.....	11
2.5	ปริมาณการผลิตโลหะโมลิบดีนัมทั่วโลก.....	13
2.6	ความหนาแน่นของการใช้งานสารเร่งปฏิกิริยาในการกลั่นน้ำมันดิบในตลาดโลก.....	16
2.7	แนวโน้มการใช้งานสารเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ.....	18
2.8	ตัวอย่างลักษณะทางกายภาพของสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิดที่มีโมลิบดีนัม เป็นองค์ประกอบ.....	19
2.9	แบบจำลองกลไกการเสื่อมสภาพของสารเร่งปฏิกิริยา.....	21
2.10	กระบวนการรีไซเคิลสารเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพด้วยวิธีการหลอมถลุง แบบต่าง ๆ.....	24
2.11	ขั้นตอนการสกัดโลหะด้วยกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย.....	26
2.12	ขั้นตอนการชะละลายโลหะจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพด้วยสารละลาย ที่มีฤทธิ์เป็นด่าง.....	31
2.13	ขั้นตอนการกู้คืนโลหะจากสารเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพด้วยกระบวนการ metrex process.....	38
2.14	ขั้นตอนการทดลองการสกัดโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ.....	39
2.15	ผลวิเคราะห์พื้นผิวชิ้นงานตัวอย่างของสารเร่งปฏิกิริยาด้วย SEM เพื่อศึกษาถึง การกำจัดซัลเฟอร์ (a) ก่อนเผา (b) หลังเผา.....	40
2.16	ผลของอุณหภูมิในการเผาต่อความสามารถในการชะละลายของชิ้นงานตัวอย่าง.....	41
2.17	ผลของเวลาในการเผาต่อความสามารถในการชะละลายของชิ้นงานตัวอย่าง.....	41
2.18	ขั้นตอนการทดลองการสกัดโลหะโดยการชะละลายด้วยสารละลาย EDTA.....	42
2.19	ผลวิเคราะห์การสลายตัวของสารประกอบด้วยเทคนิค TGA.....	43

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.20	โครงสร้างโมเลกุลของ EDTA..... 44
2.21	เปรียบเทียบผลของการกวนในขณะชะละลายต่อความสามารถในการ ชะละลายโลหะในสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ_44ผลวิเคราะห์ชิ้นงานตัวอย่างสารเร่งปฏิกิริยา ด้วย SEM เพื่อศึกษาถึงการขจัด ซัลเฟต (a) ก่อนเผา และ (b) หลังเผา..... 45
2.22	ขั้นตอนการทดลองการชะละลายสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ..... 46
2.23	ผลวิเคราะห์องค์ประกอบของชิ้นงานตัวอย่างด้วยเทคนิค XRD ของ สารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ (a) ก่อนเผา (b) หลังเผาครั้งที่ 1 (c) หลังเผาพร้อมกับโซเดียมคาร์บอเนต และ (d) หลังชะละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน..... 48
2.24	ขั้นตอนการทดลองการสกัดโลหะจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ..... 49
2.25	แบบจำลองโครงสร้างของถ่านกัมมันต์..... 50
3.1	ตัวอย่างลักษณะของสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิดที่มีไม่ลิปตินัม เป็นองค์ประกอบ..... 56
3.2	ตัวอย่างโซเดียมคาร์บอเนต..... 57
3.3	ตัวอย่างกรดไฮโดรคลอริก..... 58
3.4	ตัวอย่างแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์..... 59
3.5	ตัวอย่างถ่านกัมมันต์..... 60
3.6	เครื่องชั่งมวลของชิ้นงานตัวอย่างความละเอียดทศนิยม 2 ตำแหน่ง..... 61
3.7	เครื่องเขย่าตะแกรง..... 62
3.8	เตาแม่เหล็ก..... 63
3.9	เทอร์โมคัปเปิล ชนิดเค..... 64
3.10	เครื่องกวนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็กที่มีตัวให้ความร้อน..... 65
3.11	ชุดกรองสารละลาย..... 66
3.12	เครื่องวัดค่าความเป็นกรด-ด่างและตัววัดอุณหภูมิ..... 67
3.13	เครื่องวิเคราะห์การเรืองของรังสีเอ็กซ์..... 68

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
3.14	เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยสมบัติทางความร้อน.....	69
3.15	เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	70
3.16	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดร่วมกับเทคนิคการวัด การกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์.....	71
3.17	เครื่อง Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer.....	72
3.18	แผนภาพขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	74
4.1	ผลวิเคราะห์การสลายตัวของสารประกอบด้วยเทคนิค thermogravimetric.....	83
4.2	ชิ้นงานตัวอย่างเริ่มต้นและชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C, 550°C และ 650°C เวลา 5 ชั่วโมง.....	84
4.3	ภาพการกระจายตัวของธาตุต่าง ๆ ของชิ้นงานตัวอย่างเริ่มต้นและ ชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่ 450°C, 550°C และ 650°C เวลา 5 ชั่วโมง (วิเคราะห์ด้วย SEM).....	85
4.4	ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของชิ้นงานตัวอย่างเริ่มต้นและชิ้นงานตัวอย่าง ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C, 550°C และ 650°C เวลา 5 ชั่วโมง.....	88
4.5	อิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาต่อความสามารถในการชะละลายโลหะ (สภาวะการทดลอง: โซเดียมคาร์บอเนต 20 กรัมต่อลิตร เวลา 1 ชั่วโมง อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 100 กรัมต่อลิตร อัตราการกวน 500 รอบต่อนาที และอุณหภูมิ 90°C).....	90
4.6	อิทธิพลของความเข้มข้นของสารชะละลายต่อความสามารถในการชะละลาย โมลิบดีนัม (สภาวะการทดลอง: เวลา 1 ชั่วโมง อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 กรัมต่อลิตร อัตราการกวน 500 รอบต่อนาที และอุณหภูมิ 90°C).....	92
4.7	อิทธิพลของอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวต่อความสามารถใน การชะละลาย (สภาวะการทดลอง: ชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C เวลา 5 ชั่วโมง โซเดียมคาร์บอเนต 30 กรัมต่อลิตร เวลา 2 ชั่วโมง อัตราการกวน 500 รอบต่อนาที และอุณหภูมิ 90°C).....	93

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
4.8	อิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการชะละลายต่อความสามารถในการชะละลาย (สภาวะการทดลอง: ชี้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C โซเดียมคาร์บอเนต 30 กรัมต่อลิตร อัตรา ส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 กรัมต่อลิตร อัตราการกวน 500 รอบต่อนาที และอุณหภูมิ 90°C).....	95
4.9	อิทธิพลของค่า pH ต่อปริมาณของโลหะในสารละลาย.....	97
4.10	อิทธิพลของค่า pH ต่อความสามารถในการดูดซับโมลิบดีนัมด้วยถ่านกัมมันต์ (สภาวะการทดลอง: อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 40 เปอร์เซ็นต์โดย น้ำหนักต่อปริมาตร อุณหภูมิห้อง และเวลา 24 ชั่วโมง).....	98
4.11	อิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ต่อ ความสามารถในการคายซับไอออนโมลิบดีนัมจากถ่านกัมมันต์ (สภาวะการทดลอง: อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 40 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักต่อปริมาตร อุณหภูมิห้อง และเวลา 24 ชั่วโมง).....	99
4.12	ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแอมโมเนียมโมลิบเดตที่ได้จาก การตกตะกอนของสารละลายที่ไม่ผ่านกระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (ตกตะกอนโดยตรง).....	101
4.13	ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแอมโมเนียมโมลิบเดตที่ได้จาก การตกตะกอนของสารละลายที่ผ่านกระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (ขจัดสารมลทิน).....	102
4.14	ปริมาณของโลหะในสารละลายหลังจากการตกตะกอนของสารละลาย ที่ผ่านและไม่ผ่านกระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์.....	103
4.15	ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่ได้จาก การตกตะกอนจากสารละลายที่ไม่ผ่านกระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (ตกตะกอนโดยตรง).....	106
4.16	ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่ได้จาก การตกตะกอนจากสารละลายที่ผ่านกระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (ขจัดสารมลทิน).....	107

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.17	อิทธิพลของค่า pH ของสารละลายก่อนการตกตะกอนที่ตกตะกอนโดยตรงและผ่านกระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ต่อความบริสุทธิ์ของโพลีไคตินที่ได้ออกไซด์.....	109
4.18	การกู้คืนโพลีไคตินจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ.....	110
4.19	ผังการไหลตัวและสมดุลวัสดุสำหรับการรีไซเคิลโพลีไคตินจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิดที่มีโพลีไคตินเป็นองค์ประกอบโดยการผลิตเป็นโพลีไคตินที่ได้ออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอนโดยตรง.....	111
4.20	ผังการไหลตัวและสมดุลวัสดุสำหรับการรีไซเคิลโพลีไคตินจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิดที่มีโพลีไคตินเป็นองค์ประกอบโดยการผลิตเป็นโพลีไคตินที่ได้ออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอนโดยผ่านการดูดซับไอออนของโลหะด้วยถ่านกัมมันต์.....	112

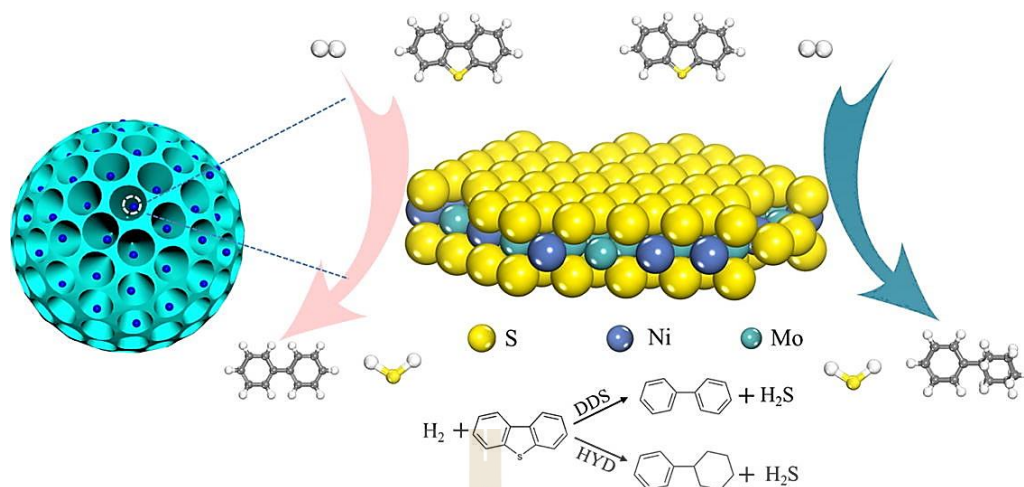
บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

โมลิบดีนัม (Molybdenum: Mo) เป็นโลหะที่มีจุดหลอมตัวสูง มีความแข็งแรงและต้านทานการกัดกร่อนที่อุณหภูมิสูง โดยโมลิบดีนัมได้ถูกนำไปใช้ในหลากหลายอุตสาหกรรม เช่น เป็นสารเจือ (Alloying) ในการผลิตเหล็กกล้าผสม (Alloy steel) เหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel) เหล็กหล่อผสม (Alloy cast iron) และซูเปอร์อัลลอยด์ (Super alloy) ใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมและอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ใช้ทำผงสี (Pigment) และใช้ทำเป็นสารหล่อลื่น (Lubricant) สำหรับใช้งานที่อุณหภูมิสูง เป็นต้น (เสถียร สุคนธ์พงเผ่า, 2517)

การผลิตปิโตรเลียมในปัจจุบันมีแนวโน้มสูงขึ้นทุกปี (International Molybdenum Association: IMO, 2020) เนื่องจากมีความจำเป็นในการใช้ประโยชน์จากน้ำมันและแก๊สธรรมชาติกันอย่างกว้างขวาง เช่น ใช้เป็นเชื้อเพลิงในโรงงานอุตสาหกรรม โรงผลิตไฟฟ้า และเชื้อเพลิงสำหรับรถยนต์ในระบบเครื่องยนต์เผาไหม้ภายใน ได้แก่ น้ำมันเบนซิน น้ำมันดีเซล น้ำมันเครื่องบิน น้ำมันเตาสำหรับรถไฟและเรือ เป็นต้น (กรมเชื้อเพลิงธรรมชาติ กระทรวงพลังงาน, 2561) ซึ่งกระบวนการผลิตปิโตรเลียมนั้นจะนำน้ำมันดิบไปผ่านกรรมวิธีการกลั่นแยกเพื่อเปลี่ยนสภาพของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนออกเป็นส่วน ๆ โดยมีขั้นตอนการขจัดสารมลทิน (Impurities) ชนิดต่าง ๆ ที่ปนเปื้อนอยู่ในน้ำมันดิบ เช่น ซัลเฟอร์ ไนโตรเจน และโลหะอื่น ๆ เป็นต้น ในการขจัดซัลเฟอร์จะเกิดปฏิกิริยาเคมีที่สำคัญขึ้น โดยเรียกปฏิกิริยานี้ว่า ปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (Hydrodesulfurization: HDS) (วิทยา เรืองพรวิสุทธิ, 2015) ซึ่งเป็นการขจัดซัลเฟอร์ออกจากน้ำมันดิบด้วยการใช้สารเร่งปฏิกิริยา มีกลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 1.1 (Y. Yang, S. Xu, Z. Li, J. Wang, Z. Zhao and Z. Xu, 2016) และลำดับของปฏิกิริยาแสดงดังสมการที่ (1.1) ถึง (1.3) กล่าวคือ ซัลเฟอร์ซึ่งเป็นธาตุมลทินของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเกิดเป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์ โดยมีสารเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ดูดซับซัลเฟอร์เพื่อเปลี่ยนจากสารประกอบไฮโดรเจนซัลไฟด์เป็นโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์แทนการปล่อยแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์สู่บรรยากาศ



รูปที่ 1.1 แบบจำลองการกำจัดซัลเฟอร์โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยา (Y. Yang et al., 2016)



กรรมวิธีการกลั่นน้ำมันดิบในปัจจุบันได้ใช้สารเร่งปฏิกิริยาร่วมกับแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิสูงและความดันสูงเพื่อลดซัลเฟอร์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการ ซึ่งสารเร่งปฏิกิริยาโดยส่วนใหญ่เป็นโลหะ เช่น นิกเกิล (Nickel: Ni), โมลิบดีนัม (Molybdenum: Mo), แพลทินัม (Platinum: Pt), แพลเลเดียม (Palladium: Pd), โคบอลต์ (Cobalt: Co) และทองแดง (Copper: Cu) เป็นต้น โลหะเหล่านี้จะยึดเกาะอยู่บนพื้นผิววัสดุที่เป็นเซรามิก (Ceramic substrates) เพื่อเพิ่มความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการดูดซับซัลเฟอร์ ซึ่งวัสดุเซรามิกมีหลายชนิด เช่น อะลูมินา (Al_2O_3), ซิลิกา (SiO_2), ซีโอไลต์ (SiO_4) และเซอร์โคเนีย (ZrO_2) เป็นต้น (A. Akcil and F. Veglio, 2015) โดยทั่วไปสารเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการกำจัดซัลเฟอร์มักจะเป็นนิกเกิลโมลิบดีนัม (NiMo) หรือโคบอลต์โมลิบดีนัม (CoMo) (W. Mohammed, S. Ahmedzeki and F. AbdulNabi, 2011) จะเห็นได้ว่าสารเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่กำจัดซัลเฟอร์มักจะมีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบ ทั้งนี้ เนื่องจากโมลิบดีนัมสามารถทำปฏิกิริยาและจับตัวกับซัลเฟอร์ได้ดี เมื่อสารเร่งปฏิกิริยาผ่านการใช้งานแล้ว 1-2 ครั้งสามารถที่จะนำสารเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวไปปรับปรุงสมบัติด้วยกระบวนการที่เหมาะสมและสามารถ

นำกลับไปใช้งานใหม่อีกครั้ง อย่างไรก็ตาม สารเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานมาแล้ว 3-4 ครั้ง จะเกิดการเสื่อมสภาพ (Deactivated) โดยที่สารเร่งปฏิกิริยาจะสูญเสียพื้นที่ผิวที่มีความว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา ทั้งนี้ บริเวณพื้นผิวดังกล่าวเกิดการเกาะตัวของคาร์บอนและซัลเฟอร์ ส่งผลทำให้สารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพหรือมีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาลดลงจนไม่สามารถใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยาได้อีกต่อไป จึงจำเป็นต้องใช้สารเร่งปฏิกิริยาใหม่เข้าไปทดแทนสารเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพแล้ว สารเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพถูกกำหนดให้เป็นขยะของแข็ง (Solid waste) หรือสารเร่งปฏิกิริยาซัดซัลเฟอร์ที่เสื่อมสภาพแล้ว (Spent HDS catalyst) โดยเป็นของเสียที่ถูกจัดให้อยู่ในกลุ่มของเสียอันตราย (Hazardous waste) (M. Y. Zhi, L. Yong, Z. K. Ji, L. D. Mu and L. Zhen-zhen Liu, 2019) ทั้งนี้ เนื่องจากมีสารประกอบโลหะซัลไฟด์หรือโลหะออกไซด์เป็นองค์ประกอบ ในแต่ละปีจะเกิดของเสียประเภทสารเร่งปฏิกิริยาจากกระบวนการกลั่นน้ำมันดิบทั่วโลกสูงถึง 150,000-170,000 ตัน ซึ่งปริมาณของของเสียดังกล่าวจะเพิ่มขึ้นตามความต้องการการใช้น้ำมันเชื้อเพลิง

การกำจัดหรือการจัดการของเสียประเภทสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพมีหลายวิธี เช่น การฟื้นฟูสภาพ (Regeneration) เพื่อนำสารเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้งานใหม่ การนำสารเร่งปฏิกิริยาใช้แล้วไปประยุกต์ใช้ในกระบวนการอื่นที่ต้องการใช้สารเร่งปฏิกิริยาคุณภาพต่ำ และการฝังกลบ (Land fill) เป็นต้น (A. Yaras and H. Arslanoglu, 2019) สารเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพแล้วประกอบด้วยโลหะหนักหลายชนิด โดยโลหะหนักแต่ละชนิดล้วนมีมูลค่าสูง การกำจัดหรือการจัดการด้วยวิธีการฝังกลบนั้นส่งผลให้เกิดการชะละลายของโลหะหนักที่อยู่ในสารเร่งปฏิกิริยาลงสู่แหล่งดิน แหล่งน้ำ และต้องการพื้นที่ฝังกลบขนาดใหญ่ ซึ่งมีส่วนส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้น จึงได้มีการกำจัดหรือจัดการสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพแล้วโดยหลีกเลี่ยงการฝังกลบ

โดยทั่วไปของเสียประเภทสารเร่งปฏิกิริยามีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบในปริมาณตั้งแต่ 1-25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (L. Zeng and C. Y. Cheng, 2009) ดังนั้น ของเสียประเภทดังกล่าวจึงถูกจัดเป็นแหล่งทรัพยากรทางเลือกที่ดีสำหรับการสกัดเอาโมลิบดีนัมกลับมาใช้ประโยชน์ใหม่ เนื่องจากในอุตสาหกรรมมีความต้องการใช้งานโมลิบดีนัมเพิ่มสูงขึ้นในทุก ๆ ปี ประกอบกับปริมาณแหล่งแร่ของโมลิบดีนัมในธรรมชาติลดน้อยลง ส่งผลให้โมลิบดีนัมมีราคาสูงถึง 1590 บาทต่อกิโลกรัม (<https://tradingeconomics.com/commodity/molybden>, 2 พ.ค. 2565) ด้วยเหตุนี้ ผู้วิจัยจึงได้เล็งเห็นความสำคัญและได้มีแนวคิดในการกู้คืนโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพแล้ว ทั้งนี้ เพื่อเป็นแหล่งทรัพยากรทางเลือกแทนการสกัดโลหะจากแร่ธรรมชาติ อีกทั้งยังเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับของเสียในอุตสาหกรรม ลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและเป็นการจัดการของเสียอันตรายได้อย่างเหมาะสมอีกด้วย

การรีไซเคิลโลหะมีค่าจากสารเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพแล้วสามารถทำได้หลายวิธี เช่น กระบวนการโลหวิทยาความร้อน กระบวนการโลหวิทยาสารละลาย และกระบวนการโลหวิทยาความร้อนร่วมกับกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย อย่างไรก็ตาม กระบวนการโลหวิทยาความร้อนเพียงอย่างเดียวไม่เหมาะสำหรับการรีไซเคิลสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพที่มีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบ ทั้งนี้ ในกระบวนการทางความร้อนจะเกิดการสูญเสียโลหะค่อนข้างมาก อย่างไรก็ตาม กระบวนการโลหวิทยาสารละลายเพียงอย่างเดียวก็ไม่เพียงพอต่อการสกัดโมลิบดีนัมออกจากสารเร่งปฏิกิริยาได้ ทั้งนี้ เนื่องจากสารเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพมีคาร์บอนและซัลเฟอร์เกาะอยู่ที่ผิว ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้การชะละลายเกิดขึ้นได้ไม่เต็มที่ ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการสกัดโมลิบดีนัมออกจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพด้วยกระบวนการโลหวิทยาความร้อนร่วมกับกระบวนการทางโลหวิทยาสารละลาย ทั้งนี้ เพื่อนำเอาโลหะโมลิบดีนัมกลับมาใช้ประโยชน์ใหม่ในรูปของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ ซึ่งโมลิบดีนัมไตรออกไซด์เป็นวัตถุดิบตั้งต้นในการผลิตโมลิบดีนัมผง โมลิบดีนัมก้อน เฟอร์โรโมลิบดีนัม สำหรับใช้งานในอุตสาหกรรม

จากการศึกษาเอกสารทางวิชาการต่าง ๆ พบว่ากระบวนการโลหวิทยาความร้อนมีตัวแปรที่สำคัญต่อการจัดซัลเฟอร์และคาร์บอน คือ อุณหภูมิการเผาสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพเพื่อเปลี่ยนแปลงลักษณะทางกายภาพให้เหมาะกับการชะละลาย และกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย โดยแบ่งการศึกษาเป็น 2 ขั้นตอน คือ

ขั้นตอนที่ 1 การชะละลาย ซึ่งโมลิบดีนัมสามารถที่จะถูกชะละลายได้ดีด้วยสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นด่าง โดยสารละลายที่นิยมใช้ในการชะละลายโมลิบดีนัม คือ โซเดียมคาร์บอเนต สารละลายดังกล่าวหาซื้อได้ง่าย ราคาถูก เหมาะแก่การทดลองในห้องปฏิบัติการ นอกจากนี้ มีตัวแปรสำคัญที่ส่งผลต่อความสามารถในการชะละลายโมลิบดีนัม คือ ความเข้มข้นของสารชะละลาย อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว และเวลาที่ใช้ในการชะละลาย

ขั้นตอนที่ 2 การตกตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดต ทั้งนี้ ตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดตจะถูกนำไปเผาเพื่อเปลี่ยนรูปของสารประกอบให้เป็นโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ โดยความบริสุทธิ์ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ขึ้นอยู่กับความบริสุทธิ์ของตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดตด้วย ดังนั้น การกำหนดสภาวะการตกตะกอนเพื่อให้ได้แอมโมเนียมโมลิบเดตที่มีความบริสุทธิ์สูงจึงมีความสำคัญ ปัจจัยที่ส่งผลดังกล่าว ได้แก่ ค่า pH ของสารละลายและการทำให้สารละลายมีความบริสุทธิ์ด้วยการจัดสารมลทินด้วยวิธีการดูดซับไอออนโลหะด้วยถ่านกัมมันต์ สำหรับงานวิจัยนี้ได้ศึกษาถึงอิทธิพลของค่า pH ของสารละลายต่อปริมาณของโมลิบดีนัมในสารละลาย ซึ่งการปรับค่า pH สามารถทำได้โดยใช้กรดไฮโดรคลอริกร่วมกับแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ นอกจากนี้ ยังได้ศึกษาเปรียบเทียบความบริสุทธิ์ของตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดตที่เกิดขึ้นระหว่างกรณีที่น่าสารละลายไปตกตะกอนโดยตรงและการนำสารละลายไปผ่านการจัดสารมลทินโดยการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

การวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาถึงตัวแปรต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อการกู้คืนโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพด้วยกระบวนการโลหวิทยาความร้อนร่วมกับโลหวิทยาสารละลาย โดยโมลิบดีนัมที่กู้คืนมาได้จะทำให้อยู่ในรูปของสารประกอบโมลิบดีนัมไตรออกไซด์

1.3 ขอบเขตของการศึกษา

ขอบเขตการศึกษาวิจัยซึ่งเรียงตามลำดับของขั้นตอนการทดลอง มีดังนี้

1.3.1 ขั้นตอนการเปลี่ยนลักษณะทางกายภาพของชิ้นงานตัวอย่าง (สารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ) เพื่อให้เหมาะสำหรับการชะละลาย โดยศึกษาอิทธิพลของการเผาชิ้นงานตัวอย่างที่อุณหภูมิ 450°C, 550°C และ 650°C ต่อการเปลี่ยนแปลงส่วนผสมทางเคมีและการเปลี่ยนรูปของสารประกอบของชิ้นงานตัวอย่าง

1.3.2 ขั้นตอนการชะละลาย โดยศึกษาตัวแปรที่ใช้ในการชะละลายโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ ได้แก่ (1) การเปรียบเทียบความสามารถในการชะละลายของชิ้นงานตัวอย่างที่ไม่ถูกเผาและถูกเผาตามสภาวะในข้อ 1.3.1 (2) ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตซึ่งใช้เป็นสารชะละลาย (Leaching reagent) ที่ความเข้มข้น 20 (0.19 M), 30 (0.28 M) และ 40 (0.38 M) กรัมต่อลิตร (3) อัตราส่วนของของแข็ง (น้ำหนักของชิ้นตัวอย่าง: S) ต่อของเหลว (ปริมาตรสารชะละลาย: L) หรือค่า S/L ratio ที่ 50, 100, 150 และ 200 กรัมต่อลิตร และ (4) เวลาที่ใช้ในการชะละลาย 0-3 ชั่วโมง เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมของการชะละลาย

1.3.3 ขั้นตอนการตกตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดต โดยศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อความบริสุทธิ์ของแอมโมเนียมโมลิบเดต ได้แก่ (1) ค่า pH ของสารละลายก่อนทำการตกตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดต และ (2) การเปรียบเทียบการตกตะกอนของสารละลายที่ผ่านและไม่ผ่านกระบวนการการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ ซึ่งการดูดซับสารละลายด้วยถ่านกัมมันต์จะเป็นการขจัดสารมลทินโดยจะมีผลต่อความบริสุทธิ์ของแอมโมเนียมโมลิบเดตและความบริสุทธิ์ของแอมโมเนียมโมลิบเดตจะส่งผลโดยตรงต่อความบริสุทธิ์ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการกู้คืนโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพแล้ว)

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ

ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัยนี้ คือ ทราบถึงอิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อการกักคืนโมลิตินัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ โดยโมลิตินัมที่กักคืนมาได้จะทำให้อยู่ในรูปของสารประกอบโมลิตินัมไดรอกไซด์ด้วยกระบวนการโลหวิทยาความร้อนร่วมกับกระบวนการทางโลหวิทยาสารละลาย มีดังนี้

1.4.1 ทราบอิทธิพลของอุณหภูมิการเผาที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงส่วนผสมทางเคมีและการเปลี่ยนรูปของสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ

1.4.2 ทราบอิทธิพลของตัวแปรที่ใช้ในการชะละลายโมลิตินัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ ได้แก่ (1) อุณหภูมิการเผาชิ้นงานตัวอย่าง (2) ความเข้มข้นของสารชะละลาย (3) อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว (4) เวลาที่ใช้ในการชะละลาย ที่ส่งผลทำให้ได้สารละลายที่มีโมลิตินัมในปริมาณสูงและมีสารมลทินปริมาณต่ำ

1.4.3 ทราบถึงปัจจัยที่ส่งผลต่อความบริสุทธิ์ของแอมโมเนียมโมลิตเดท ได้แก่ (1) ค่า pH ของสารละลายก่อนทำการตกตะกอนแอมโมเนียมโมลิตเดท และ (2) การนำสารละลายไปผ่านการขจัดสารมลทินโดยการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์เปรียบเทียบกับ การนำสารละลายไปตกตะกอนโดยตรงโดยไม่ผ่านการขจัดสารมลทิน

บทที่ 2

ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทนี้กล่าวถึงการสกัดโมลิบดีนัม ประกอบด้วยหัวข้อต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้อง ดังนี้ 2.1 กระบวนการผลิตโลหะโมลิบดีนัม กล่าวถึงการสกัดโมลิบดีนัมจากแร่และการสกัดโมลิบดีนัมจากแหล่งวัตถุดิบทางเลือก 2.2 สารเร่งปฏิกิริยา กล่าวถึงลักษณะของสารเร่งปฏิกิริยา สารเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการจัดซัลเฟอร์ ลักษณะของสารเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพ การเสื่อมสภาพของสารเร่งปฏิกิริยา และการจัดการหรือการกำจัดสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ 2.3 การรีไซเคิลโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ กล่าวถึงการกู้คืนโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพด้วยกระบวนการต่าง ๆ ได้แก่ กระบวนการโลหวิทยาความร้อน กระบวนการโลหวิทยาสารละลาย และกระบวนการโลหวิทยาความร้อนร่วมกับโลหวิทยาสารละลาย 2.4 การดูดซับไอออนของโลหะด้วยถ่านกัมมันต์ และ 2.5 การรวบรวมและทบทวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการกู้คืนโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพด้วยกระบวนการโลหวิทยาความร้อนร่วมกับโลหวิทยาสารละลาย

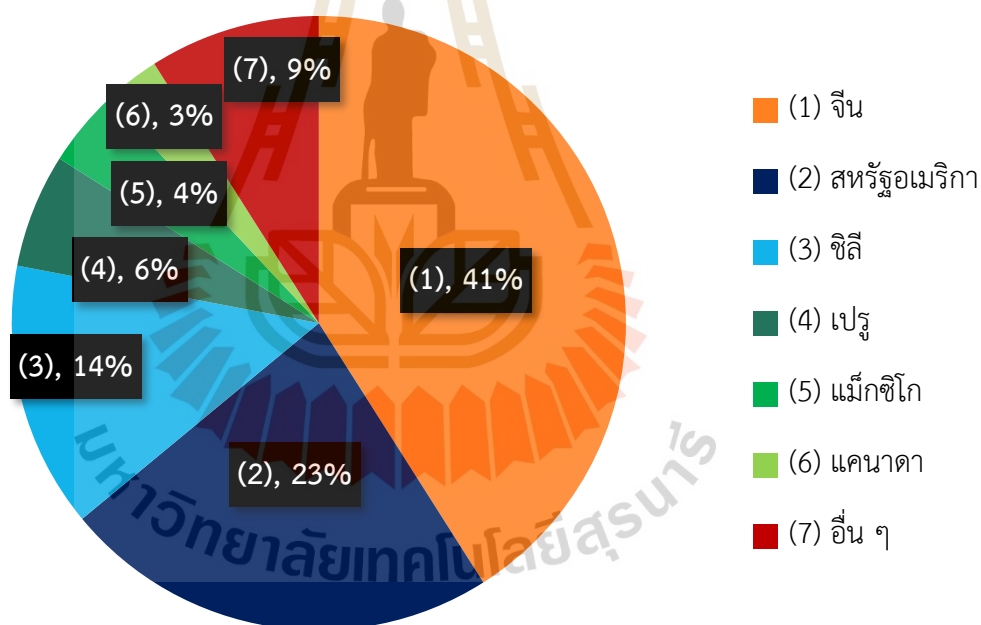
2.1 กระบวนการผลิตโลหะโมลิบดีนัม

2.1.1 การสกัดโลหะโมลิบดีนัมจากแร่

โมลิบดีนัม (Molybdenum: Mo) เป็นคำที่มาจากภาษากรีก คำว่า โมลิบดอส (Molybdos) แปลว่า ตะกั่ว (Lead) เพราะมีสีที่คล้ายคลึงกับตะกั่วมากจนทำให้เกิดความเข้าใจผิด และถูกเปลี่ยนชื่อเป็นโมลิบดีนัม (Molybdenum) ในปี ค.ศ. 1816 (Elwell and Wood, 1971)

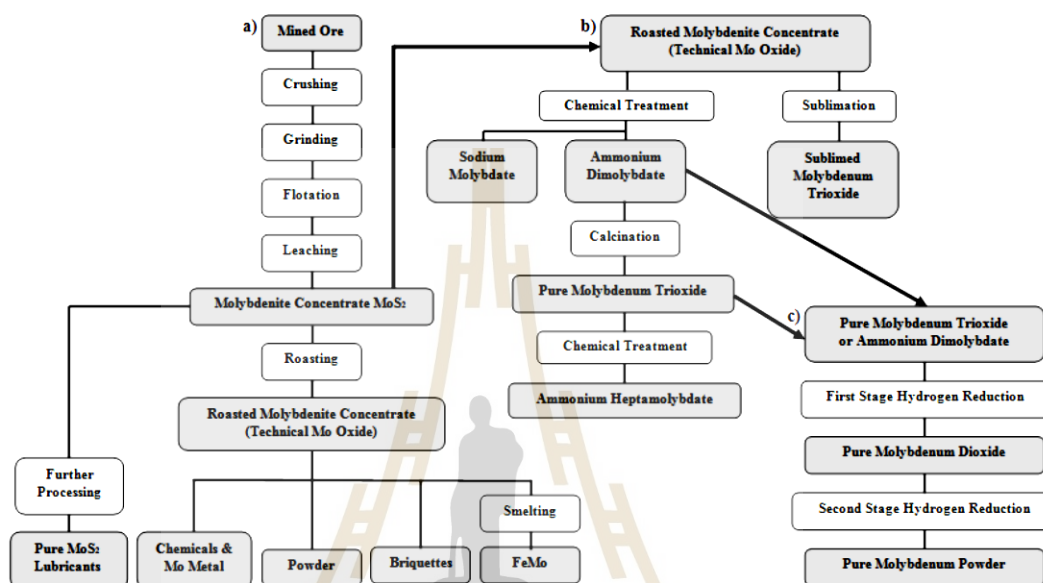
โมลิบดีนัมถูกค้นพบในรูปของแร่โมลิบดีไนต์ (Molybdenite) ในปี ค.ศ. 1778 โดย Carl Wilhelm Scheele นักเคมีชาวสวีเดน ซึ่งเขาแสดงให้เห็นว่าเมื่อนำแร่นี้มาทำปฏิกิริยากับกรดไนตริกจะเกิดเป็นสารสีขาวพิเศษ เรียกว่า “Peculiar white earth” ที่มีคุณสมบัติเป็นกรด โดยที่สารดังกล่าวถูกเรียกว่า กรดโมลิบดิก (Molybdic acid) นอกจากนี้ ยังพบว่าเมื่อนำแร่โมลิบดีไนต์มาเผาทำให้เกิดควันซัลฟูรัส (Sulfurous: H_2SO_3) ทำให้เขาเชื่อว่าแร่โมลิบดีไนต์คือสารประกอบซัลไฟด์ของโมลิบดีนัม (กรมทรัพยากรธรณี, 2546)

โดยทั่วไปธาตุโมลิบดีนัมในธรรมชาติจะไม่อยู่ในรูปของธาตุอิสระ แต่มักจะพบอยู่ในรูปของสารประกอบโมลิบดีไนต์หรือโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์เป็นหลัก (Molybdenum disulphide: MoS_2) นอกจากนี้จะพบโมลิบดีนัมในรูปของสารประกอบซัลไฟด์แล้วยังพบโมลิบดีนัมในรูปของสารประกอบอื่น ๆ ได้อีก เช่น เลดโมลิเบตหรือแร่วูลฟิไนต์ (Wulfenite: PbMoO_4) โมลิบไดต์ (Molybdite: MoO_3) เบโลโนไซต์ (Belonosite: MgMoO_4) และแคลเซียมโมลิเบตหรือแร้พเวลไลต์ (Powellite: CaMoO_4) เป็นต้น นอกจากนี้ ยังพบโมลิบดีนัมได้จากผลพลอยได้จากกระบวนการถลุงแร่ทองแดงและสังกะสีอีกด้วย แหล่งแร่โมลิบดีนัมที่สำคัญของโลกอยู่ในประเทศจีน สหรัฐอเมริกา แคนาดา ชิลี และเม็กซิโก การผลิตโลหะโมลิบดีนัมส่วนใหญ่ดำเนินการอยู่ในประเทศจีน โดยมีสัดส่วนการผลิตโดยน้ำหนักคิดเป็น 47 เปอร์เซ็นต์ หรือ 100,000 ตันต่อปี รองลงไปเป็นสหรัฐอเมริกา (23%, 65,500 ตันต่อปี) ชิลี (14%, 39,000 ตันต่อปี) เปรู (6%, 18,100 ตันต่อปี) เม็กซิโก (4%, 11,000 ตันต่อปี) และประเทศอื่น ๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 สัดส่วนการผลิตโลหะโมลิบดีนัมในประเทศต่าง ๆ ทั่วโลก ในปี 2017 (M. Vemic, F. Bordas, G. Guibaud, P. Lens and E. Hullebusch, 2017)

การผลิตโมลิบดีนัมจากแร่มีขั้นตอนการผลิตแสดงดังในรูปที่ 2.2 โดยผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นอาจอยู่ในรูปของสารประกอบต่าง ๆ ที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมต่อเนื่องได้ หรืออาจผลิตให้อยู่ในรูปของโมลิบดีนัมบริสุทธิ์ได้ แนวทางการผลิตโมลิบดีนัมซึ่งพิจารณาจากรูปที่ 2.2 มีขั้นตอนต่าง ๆ ซึ่งอธิบายคร่าว ๆ ได้ดังนี้ (M. Vemic et al., 2017)



รูปที่ 2.2 ขั้นตอนการสกัดโลหะโมลิบดีนัมจากแร่ (M. Vemic et al., 2017)

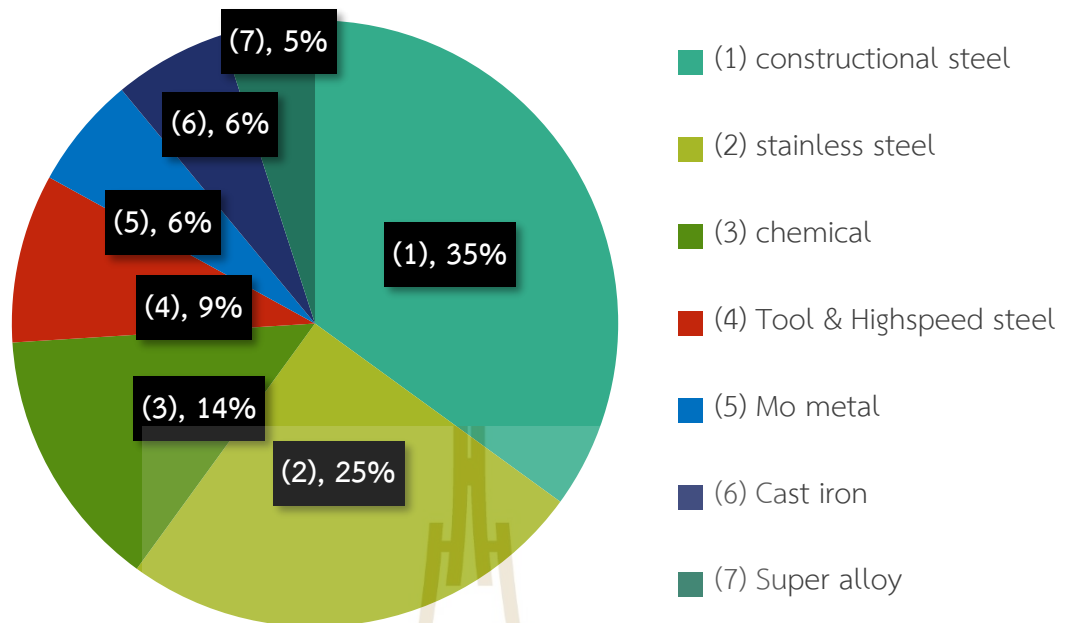
a) ขั้นตอนการผลิตโมลิบดีนัมจากแร่ซัลไฟด์ เริ่มจากการเตรียมแร่โดยการคัดขนาด การบด การลอยแร่และการชะละลายแร่ ซึ่งผลผลิตที่ได้ คือ โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ที่มีความเข้มข้นสูง ผลิตภัณฑ์ดังกล่าวจะถูกนำไปเป็นสารตั้งต้นสำหรับการผลิตเป็นโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง และอีกวิธีการหนึ่งคือจะนำไปทำการขจัดซัลเฟอร์โดยการย่างแร่ ซึ่งผลิตภัณฑ์สุดท้ายจะได้โลหะโมลิบดีนัมในรูปแบบต่าง ๆ ได้แก่ โมลิบดีนัมเกรดต่าง ๆ โมลิบดีนัมผง โมลิบดีนัมก้อน และเฟอร์โรโมลิบดีนัม

b) โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ที่มีความเข้มข้นสูงถูกนำมาขจัดซัลเฟอร์ด้วยการย่างแร่ จากนั้นถูกนำไปปรับปรุงด้วยวิธีการทางเคมี และกระบวนการระเหิดเพื่อผลิตเป็นโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ ส่วนวิธีการผลิตทางเคมีจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบที่อยู่ในรูปของโซเดียมโมลิบเดตหรือแอมโมเนียมไดโมลิบเดต ซึ่งแอมโมเนียมไดโมลิบเดตจะถูกนำไปเป็นสารตั้งต้นสำหรับการผลิตเป็นผงโมลิบดีนัมความบริสุทธิ์สูง และอีกวิธีหนึ่งคือการนำไปเผาเพื่อเปลี่ยนรูปสารประกอบให้อยู่ในรูปของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง ซึ่งสามารถนำผลิตภัณฑ์ดังกล่าวไปเป็นสารตั้งต้นใน

การผลิตผงโมลิบดีนัมความบริสุทธิ์สูงได้ด้วยเช่นกัน หรือนำมาป้อนแต่งด้วยวิธีการทางเคมีเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่อยู่ในรูปของแอมโมเนียมเฮปตะโมลิบเดท

c) การผลิตผงโมลิบดีนัมความบริสุทธิ์สูงสามารถทำได้โดยรีดิวซ์สารตั้งต้นที่ได้จากแนวทางการผลิต b) (โมลิบดีนัมไดออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูงหรือแอมโมเนียมไดโมลิบเดท) ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 450-650°C ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จะอยู่ในรูปของโมลิบดีนัมไดออกไซด์ (MoO_2) และรีดิวซ์โมลิบดีนัมไดออกไซด์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนอีกครั้งที่อุณหภูมิ 1,000-1,100°C เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่อยู่ในรูปของผงโมลิบดีนัมที่มีความบริสุทธิ์สูง

โมลิบดีนัมถูกนำไปใช้งานในหลากหลายอุตสาหกรรม ดังแสดงในรูปที่ 2.3 โดยโมลิบดีนัมจะถูกนำไปใช้เป็นธาตุผสมในการผลิตเหล็กโครงสร้าง (Constructional steel) มากที่สุด รองลงไปเป็นการนำไปใช้เป็นธาตุผสมในการผลิตเหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel) และเหล็กกล้าชนิดอื่น ๆ ทั้งนี้ เนื่องจากโมลิบดีนัมเป็นโลหะที่มีจุดหลอมตัวสูง มีความแข็งแรงที่อุณหภูมิสูง มีค่าการนำไฟฟ้าสูง มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนต่ำและต้านทานการกัดกร่อนได้ดีที่อุณหภูมิสูง นอกจากนี้ โมลิบดีนัมยังถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมอื่น ๆ เช่น ใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยา ใช้ทำผงสี และเป็นสารหล่อลื่น ที่อุณหภูมิสูง เป็นต้น (เสถียร สุคนธ์พงษ์, 2517) มีตัวอย่างผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ที่มีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบแสดงดังรูปที่ 2.4



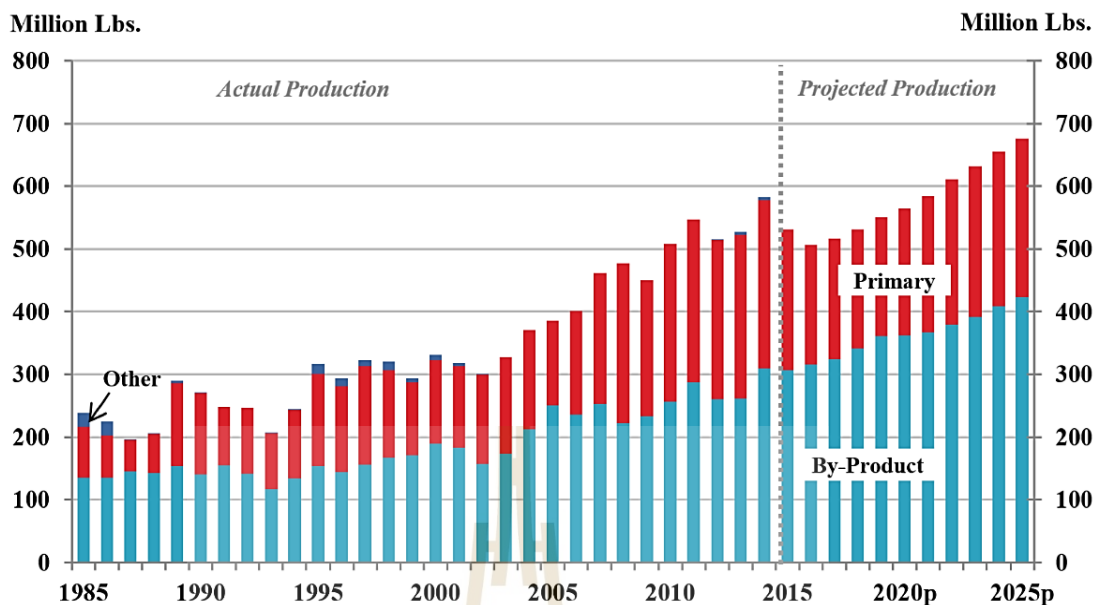
รูปที่ 2.3 สัดส่วนการนำโมลิบดีนัมไปใช้งานในอุตสาหกรรมต่าง ๆ (M. Vemic et al., 2017)



รูปที่ 2.4 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ที่มีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบ

2.1.2 การสกัดโลหะโมลิบดีนัมจากแหล่งวัตถุดิบทางเลือก

สมาคมโมลิบดีนัมนานาชาติ (International Molybdenum Association) ได้รายงานแนวโน้มการใช้งานโลหะโมลิบดีนัมในภาคอุตสาหกรรมเพิ่มสูงขึ้นตามลำดับตั้งแต่ปี 1985 เป็นต้นมา (IMOA, 2020) จากรูปที่ 2.5 ซึ่งแสดงปริมาณการผลิตโมลิบดีนัมทั่วโลก จะพบว่าในปี ค.ศ. 2015 มีกำลังการผลิตโมลิบดีนัม 250,000 ตัน และในปี ค.ศ. 2020 กำลังการผลิตเพิ่มขึ้นเป็น 280,000 ตัน หรือเพิ่มขึ้น 12 เปอร์เซ็นต์ และคาดการณ์ว่าแนวโน้มการผลิตโมลิบดีนัมจะเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง อย่างไรก็ตาม พบว่าสัดส่วนปริมาณการผลิตโมลิบดีนัมจากแหล่งแร่ปฐมภูมิน้อยกว่าปริมาณซึ่งเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตโลหะอื่น ๆ (IMOA, 2020) เนื่องจากโมลิบดีนัมถูกพบในแร่ร่วมกับธาตุอื่น ๆ เช่น วูลฟิไนต์มีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบประมาณ 27 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แร่โพเวลโลอิตมีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบประมาณ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แร่ทาคิเอไนท์มีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบประมาณ 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นต้น เมื่อมีการถลุงโลหะจากแร่ชนิดต่าง ๆ จะมีโมลิบดีนัมที่เป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตโลหะนั้น ๆ เมื่อรวบรวมปริมาณของโมลิบดีนัมที่ได้จากผลพลอยได้จากการผลิตโลหะอื่น ๆ พบว่ามีปริมาณมากกว่าการผลิตโมลิบดีนัมจากแร่โมลิบดีไนต์ที่มีปริมาณของโมลิบดีนัมประมาณ 60 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อีกทั้ง ปัจจุบันมีการใช้งานโลหะโมลิบดีนัมกันอย่างแพร่หลายส่งผลให้แหล่งแร่โมลิบดีนัมปฐมภูมิลดน้อยลงและไม่เพียงพอต่อความต้องการในการใช้งาน ทำให้เกิดแนวคิดการนำโมลิบดีนัมกลับมาใช้ใหม่ (Recycle) จากแหล่งวัตถุดิบทางเลือก ได้แก่ ของเสียจากอุตสาหกรรมที่มีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบ เช่น สารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ ชิ้นส่วนทางวิศวกรรมที่เสื่อมสภาพ และสารหล่อลื่นเสื่อมสภาพ เป็นต้น ของเสียดังกล่าวจัดเป็นแหล่งโมลิบดีนัมทุติยภูมิหรือแหล่งวัตถุดิบทางเลือกที่ดีในการรีไซเคิลโลหะโมลิบดีนัมกลับมาใช้ประโยชน์ใหม่อีกครั้ง



รูปที่ 2.5 ปริมาณการผลิตโลหะโมลิบดีนัมทั่วโลก (ข้อมูลจาก General Moly (GMO), 2017)

2.2 สารเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

2.2.1 ลักษณะของสารเร่งปฏิกิริยา

สารเร่งปฏิกิริยาถูกค้นพบเมื่อต้นศตวรรษที่ 19 โดยพบว่ากรดปริมาณน้อย ๆ สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสหรือปฏิกิริยาขั้นมูลฐานการสลายแบ่งได้ ต่อมา ไมเคิล ฟาราเดย์ (Michael Faraday) พบว่ารูพรุนของแพลทินัมสามารถช่วยให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันต่อสารประกอบเอทานอลที่มีสภาพเป็นไอ จากนั้นได้มีการนำแพลทินัมพรมผสมดินและใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยาชนิดแรก โดยสารเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวจัดเป็นสารเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวยึด ซึ่งลักษณะทั่วไปของสารเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวยึดจะช่วยเพิ่มความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาได้ดี ดังนั้น จึงมีการใช้งานสารเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวยึดกันอย่างแพร่หลาย (วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ, 2015)

J. J. Berzelius ได้นิยามคำว่า Catalyst หรือ ปฏิกิริยาเร่ง ไว้ในปี ค.ศ. 1836 ว่า ปฏิกิริยาเร่ง หรือ คตะไลซิส (Catalysis) เป็นคำที่มาจากภาษากรีกสองคำ ได้แก่ คตะ (Cata) หมายถึงการหัก และ ไลซิส มาจากคำว่า ไลซีน (Lysein) หมายถึงการแยกออกหรือแตกออก ดังนั้น “สารเร่งปฏิกิริยา” จึงหมายความว่า สารที่ทำให้เกิดการแตกตัวของพันธะในโมเลกุล เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่เป็นโมเลกุลขนาดเล็ก โดยสารเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวจะไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงส่วนประกอบทางเคมีของผลิตภัณฑ์และทำให้เกิดการสูญเสียผลิตภัณฑ์ของกระบวนการน้อย (วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ, 2015)

2.2.2 สารเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการขจัดซัลเฟอร์

ในกระบวนการเผาไหม้เชื้อเพลิงจะทำให้เกิดแก๊สชนิด CO, NO_x, HC และเขม่าควันต่าง ๆ ออกสู่บรรยากาศเป็นจำนวนมาก ซึ่งแก๊สต่าง ๆ เหล่านี้เป็นเหตุให้เกิดมลพิษทางอากาศและการเผาไหม้น้ำมันเชื้อเพลิงที่มีซัลเฟอร์เป็นส่วนผสมที่มากกว่า 3,500 ppm จะส่งผลกระทบต่อให้เกิดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในปริมาณมาก (United Nations Environment Programme: UNEP, 2014) เมื่อแก๊สดังกล่าวออกสู่บรรยากาศจะเกิดการรวมตัวกับน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาการเผาไหม้ก่อให้เกิดเป็นกรดซัลฟิวริก (H₂SO₄) และซัลฟิวรัส (H₂SO₃) ซึ่งแก๊สดังกล่าวมีฤทธิ์กัดกร่อน ด้วยเหตุนี้กระทรวงพาณิชย์จึงกำหนดให้ใช้น้ำมันที่มีส่วนผสมของซัลเฟอร์ไม่เกิน 0.05 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (พราโมทย์ ไซยเวท, 2543) ซึ่งน้ำมันดิบแต่ละชนิดในธรรมชาติมีปริมาณซัลเฟอร์ 0.04-7.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ด้วยข้อกำหนดดังกล่าว จึงจำเป็นต้องมีการขจัดซัลเฟอร์ในน้ำมันดิบเพื่อลดปัญหาการก่อให้เกิดแก๊สซัลฟิวริกและซัลฟิวรัส

จากการรายงานของสภาอุตสาหกรรมแห่งประเทศไทย (https://Petroleum_refining, 9 เม.ย. 2564) พบว่าในการกลั่นน้ำมันดิบได้มีการใช้งานสารเร่งปฏิกิริยาในการขจัดซัลเฟอร์เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพตามข้อกำหนดและตรงตามความต้องการของตลาด ปัจจุบันการขยายตัวของการผลิตปิโตรเลียมและเชื้อเพลิงมีอัตราเพิ่มสูงขึ้นตามความต้องการของผู้บริโภคภายในประเทศ ส่งผลให้มีการใช้งานสารเร่งปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้นด้วยเช่นกัน การขจัดซัลเฟอร์ในอุตสาหกรรมการกลั่นปิโตรเลียมมี 2 กระบวนการ ได้แก่ 1. กระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน และ 2. กระบวนการออกซิดีซัลเฟอร์ไรเซชัน มีรายละเอียดดังนี้

1. กระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (Hydrodesulfurization process)

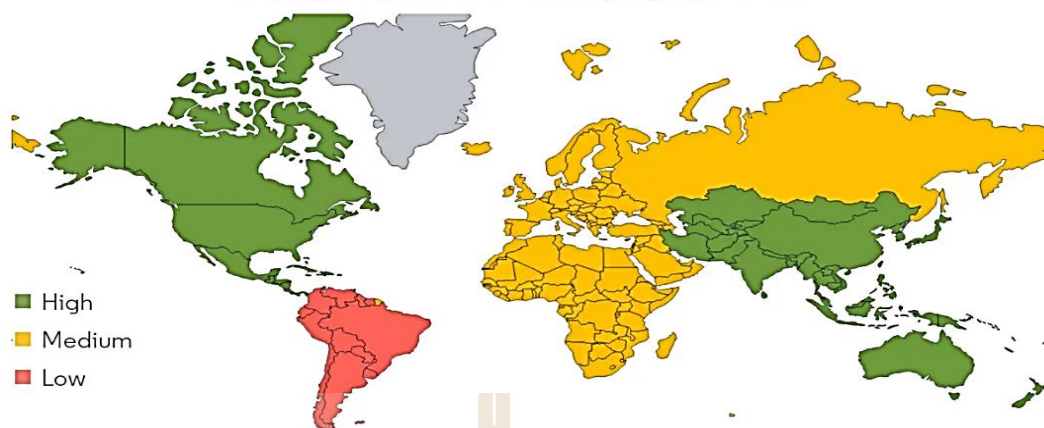
ไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันเป็นกระบวนการที่ใช้สารเร่งปฏิกิริยาร่วมกับแก๊สไฮโดรเจนในการขจัดซัลเฟอร์จากน้ำมันดิบที่อุณหภูมิสูงและความดันสูง ซึ่งกระบวนการดังกล่าวมีวัตถุประสงค์เพื่อขจัดซัลเฟอร์ออกจากน้ำมันดิบและป้องกันการปล่อยแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ออกสู่บรรยากาศ โดยทั่วไปสารเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการขจัดซัลเฟอร์มักจะเป็นชนิดนิกเกิลโมลิบดีนัม (NiMo) หรือชนิดโคบอลต์โมลิบดีนัม (CoMo) โดยมีตัวยึดเป็นอะลูมินา (Al₂O₃) กลไกการเกิดปฏิกิริยาการขจัดซัลเฟอร์แสดงดังรูปที่ 1.1 และลำดับของปฏิกิริยาแสดงดังสมการที่ (1.1) ถึง (1.3) กล่าวคือ ซัลเฟอร์ซึ่งเป็นธาตุมลทินของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนที่อุณหภูมิสูงและความดันสูงเกิดเป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์ โดยมีสารเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ดูดซับซัลเฟอร์เพื่อเปลี่ยนเป็นสารประกอบไฮโดรเจนซัลไฟด์ให้เป็นโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์แทนการปล่อยแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ออกสู่บรรยากาศ

2. กระบวนการออกซิดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (Oxydesulfurization process)

กระบวนการออกซิดีซัลเฟอร์ไรเซชันเป็นกระบวนการที่ใช้วิธีการออกซิดีไดส์ (ทำปฏิกิริยากับออกซิเจน) และไม่จำเป็นต้องใช้ไฮโดรเจนในการกำจัดซัลเฟอร์ เป็นกระบวนการที่สามารถเกิดขึ้นง่ายในสภาวะอุณหภูมิและความดันต่ำ โดยที่ซัลเฟอร์เดิมซึ่งเป็นสารประกอบที่ไม่มีซัลเฟอร์จะถูกทำให้เปลี่ยนรูปเป็นซัลโฟน (Sulfones) ซึ่งเป็นสารประกอบมีซัลเฟอร์ที่ง่ายต่อการแยกออกจากเชื้อเพลิงด้วยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย อย่างไรก็ตาม กระบวนการดังกล่าวไม่เหมาะสำหรับการกำจัดซัลเฟอร์จากน้ำมันดิบที่มีปริมาณของซัลเฟอร์เริ่มต้นสูง ควรใช้เป็นกระบวนการภายหลังจากผ่านหน่วยกำจัดซัลเฟอร์ด้วยกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันแล้ว เพื่อให้ได้น้ำมันดีเซลที่มีปริมาณของซัลเฟอร์ต่ำมากถึง 0.05 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (เมทังกร เสริมสุขและบรรเจิด จงสมจิตร์, 2555, ภาณุเดช สุขเขตต์ และอัญชลีพร วาริตสวัสดิ์ หล่อทองคำ, 2542)

ความหนาแน่นในการใช้งานสารเร่งปฏิกิริยาในภูมิภาคต่าง ๆ ของโลก แสดงดังในรูปที่ 2.6 ซึ่งพบว่าตลาดของสารเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กระบวนการกลั่นน้ำมันดิบของประเทศไทยมีปริมาณสูง นั่นคือมีการใช้งานสารเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการกลั่นน้ำมันดิบในปริมาณสูง ซึ่งเมื่อมีการใช้งานสารเร่งปฏิกิริยาที่สูงก็จะเป็นผลทำให้เกิดของเสียประเภทสารเร่งปฏิกิริยาในปริมาณมากเช่นกัน โดยทั่วไปน้ำมันที่นำไปใช้ในภาคอุตสาหกรรมจะต้องมีปริมาณของซัลเฟอร์ต่ำ ซึ่งในการผลิตน้ำมันจะต้องใช้สารเร่งปฏิกิริยาเพื่อขจัดซัลเฟอร์ในขั้นตอนของกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน ส่วนในอุตสาหกรรมที่จำเป็นต้องใช้น้ำมันเชื้อเพลิงที่มีปริมาณของซัลเฟอร์ต่ำลงไปอีกจะสามารถผลิตโดยการนำน้ำมันที่ผ่านกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันมาเข้าสู่กระบวนการออกซิดีซัลเฟอร์ไรเซชันซึ่งจะทำให้ได้น้ำมันที่มีซัลเฟอร์ในปริมาณต่ำมาก (Ultra-low) จากการรวบรวมข้อมูลของกระบวนการกำจัดซัลเฟอร์ในข้างต้น มีข้อมูลการเปรียบเทียบทั้งสองกระบวนการแสดงดังตารางที่ 2.1 พบว่ากระบวนการหลักที่ใช้ในการกำจัดซัลเฟอร์คือกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน ด้วยเหตุนี้ กระบวนการดังกล่าวจึงเป็นกระบวนการที่ก่อให้เกิดของเสียประเภทสารเร่งปฏิกิริยาในปริมาณมาก ซึ่งรายละเอียดลักษณะของสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพที่ใช้ในกระบวนการกำจัดซัลเฟอร์และการเสื่อมสภาพของสารเร่งปฏิกิริยาจะกล่าวถึงในหัวข้อถัดไป

Refining Catalysts Market - CAGR by Region, 2020-2025



รูปที่ 2.6 ความหนาแน่นของการใช้งานสารเร่งปฏิกิริยาในการกลั่นน้ำมันดิบในตลาดโลก
(ข้อมูลจาก mordorintelligence, 20 มิ.ย. 2564)

ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันและกระบวนการออกซิเดชันซัลเฟอร์ไรเซชัน
(เขาวนาฏ ยกรัตน์, 2544)

ลำดับที่	รายการ	กระบวนการ ไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน	กระบวนการ ออกซิเดชันซัลเฟอร์ไรเซชัน
1	หลักการลด ซัลเฟอร์	การเกิดปฏิกิริยาระหว่าง อะตอมของซัลเฟอร์กับแก๊ส ไฮโดรเจนเกิดเป็นแก๊ส ไฮโดรเจนซัลไฟด์	เปลี่ยนสถานะอะตอมซัลเฟอร์ จากไม่มีขั้วเป็นสถานะมีขั้ว ด้วยกระบวนการออกซิเดชัน แล้วแยกซัลเฟอร์ออกด้วยตัว ทำละลายมีขั้ว
2	ขั้นตอนหลัก ของ กระบวนการ	ขั้นตอน Hydrodesulfurization และ ขั้นตอนการดึงซัลเฟอร์ออก ด้วยกระบวนการของ Claus	ขั้นตอนออกซิเดชัน, ขั้นตอนสกัด และหน่วยแยกคีนตัวทำละลาย
3	ผลิตภัณฑ์	น้ำมันดีเซลซัลเฟอร์ต่ำ	น้ำมันดีเซลซัลเฟอร์ต่ำและน้ำมัน ดีเซลซัลเฟอร์สูง
4	เปอร์เซ็นต์ผลได้ (น้ำมันดีเซลที่มี ซัลเฟอร์ต่ำ)	มากกว่า 99 เปอร์เซ็นต์	ประมาณ 96 เปอร์เซ็นต์ ขึ้นอยู่ กับปริมาณของซัลเฟอร์เริ่มต้น

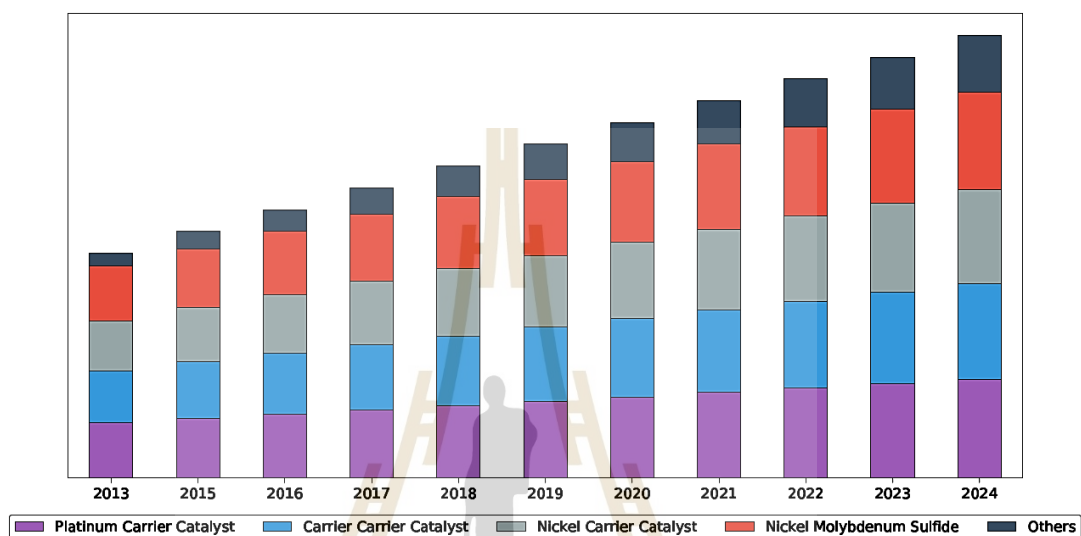
ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันและกระบวนการออกซิดิซัลเฟอร์ไรเซชัน
(เยวานาฏ ยกรัตน์, 2544) (ต่อ)

ลำดับที่	รายการ	กระบวนการ ไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน	กระบวนการ ออกซิดิซัลเฟอร์ไรเซชัน
5	สารที่ทำ ปฏิกิริยาหลัก	แก๊สไฮโดรเจน	ตัวออกซิไดซ์ เช่น โอโซน, กรด เปอร์แอสติก และอื่น ๆ
6	สารเร่ง ปฏิกิริยา	จำเป็น	ไม่จำเป็น แต่อาจมีได้
7	ความดันใน กระบวนการ	สูงกว่า 4 MPa	บรรยากาศ
8	อุณหภูมิ ดำเนินการ	สูงกว่า 300°C	อุณหภูมิต่ำ
9	ความเหมาะสม ทาง เศรษฐศาสตร์	เหมาะกับโรงกลั่นขนาดใหญ่ กำลัง กลั่นมากกว่า 100,000 บาร์เรล ไม่ เหมาะกับโรงกลั่นขนาดเล็ก	เหมาะกับโรงกลั่นขนาดเล็ก
10	ข้อจำกัดในการ ลดปริมาณ ซัลเฟอร์	สามารถลดปริมาณของซัลเฟอร์จาก น้ำมันดีเซลที่มีปริมาณของซัลเฟอร์ สูงได้ แต่อาจจะไม่เหมาะในการลด ซัลเฟอร์ให้เหลือในระดับต่ำมาก (Ultra-low) เพราะโครงสร้างสาร ซัลเฟอร์บางตัวไม่เอื้อต่อการเข้าถึง ตำแหน่งที่แอ็กทีฟของสารเร่ง ปฏิกิริยา	ไม่เหมาะกับการลดซัลเฟอร์ที่มี ปริมาณสูงเพราะจะได้เปอร์เซ็นต์ ของผลิตน้ำมันหลักต่ำ แต่ เนื่องจากตัวออกซิไดซ์มีขนาดเล็ก สามารถเข้าถึงอะตอมของ ซัลเฟอร์ได้ จะทำให้สามารถลด ซัลเฟอร์ได้ในระดับต่ำมาก (Ultra-low)

2.2.3 ลักษณะของสารเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันที่ เสื่อมสภาพ

จากการรายงานของ BASF's Catalysts (ข้อมูลจาก <https://catalysts.basf.com/>, 2021) พบว่าแนวโน้มการผลิตสารเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีนิกเกิลและโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบเพิ่มสูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.7 ซึ่งเป็นผลมาจากว่าในปัจจุบันมีความต้องการใช้งานน้ำมันเชื้อเพลิงที่มีส่วนผสมของซัลเฟอร์ต่ำเพื่อเพิ่มอายุการใช้งานของยานพาหนะหรือเครื่องจักร ทำให้มีความ

จำเป็นต้องใช้สารเร่งปฏิกิริยาชนิดดังกล่าวเพื่อขจัดซัลเฟอร์จากน้ำมันดิบ จากแนวโน้มการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงที่เพิ่มมากขึ้นจึงจำเป็นต้องใช้สารเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการดังกล่าวที่เพิ่มมากขึ้น ส่งผลทำให้เกิดของเสียประเภทสารเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพเพิ่มมากขึ้นด้วย โดยของเสียชนิดดังกล่าวมีโพลีดีนัมเป็นองค์ประกอบหลัก



รูปที่ 2.7 แนวโน้มการใช้งานสารเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ (Market Intellica, 20 มิ.ย. 2564)

สารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิดที่มีโพลีดีนัมเป็นองค์ประกอบมีลักษณะเป็นเกล็ดขนาดเล็ก รูปลักษณะเป็นแท่งตันสีดำ มีพื้นที่หน้าตัดประมาณ 2x2 มิลลิเมตร และยาวประมาณ 4 มิลลิเมตร ลักษณะทางกายภาพของสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิดที่มีโพลีดีนัมเป็นองค์ประกอบแสดงดังในรูปที่ 2.8 และตัวอย่างส่วนประกอบทางเคมีแสดงดังตารางที่ 2.2



รูปที่ 2.8 ตัวอย่างลักษณะทางกายภาพของสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิดที่มีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบ (<http://locandatlantide.com/understand-more-getting-started-with-catalyst/>, 15 มีนาคม 2565)

ตารางที่ 2.2 ตัวอย่างส่วนผสมทางเคมีของสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิดที่มีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) (L. Zeng and C. Y. Cheng, 2009)

Element (wt. %)	Mo-Fe	Mo-Ni	Mo-Co	Mo-V
Mo	5.00	18.50	8.14	1-10
Fe ₂ O ₃	48.00	-	-	-
NiO	-	4.00	3.2 (Ni)	1-12
Co	-	-	1.94	-
V ₂ O ₅	-	-	-	1-15
Al ₂ O ₃	15.00	52.50	24.30	-
Cu	1.00	-	-	-
Si	-	4.70	-	-
P	-	2.00	-	-
C+S	30.00	-	25.37	2-12
others	1.00	18.00	37.02	1-40

โดยทั่วไปสารเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันมีอายุการใช้งานประมาณ 3 เดือน จนถึงประมาณ 6 ปี ขึ้นอยู่กับปัจจัยต่าง ๆ ได้แก่ ปริมาณของซัลเฟอร์จากวัตถุดิบเริ่มต้น ปริมาณของน้ำมันดิบที่มีซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบและจำนวนครั้งของการนำกลับมาใช้ซ้ำ เป็นต้น การเสื่อมสภาพของสารเร่งปฏิกิริยากลุ่มนี้มีสาเหตุมาจากการปนเปื้อนของธาตุที่เกิดจากการแตกตัวของกระบวนการกลั่นปิโตรเลียม ซึ่งมักประกอบด้วยซัลเฟอร์และคาร์บอนเป็นหลัก โดยที่สาเหตุของการเสื่อมสภาพของสารเร่งปฏิกิริยาจะกล่าวในหัวข้อถัดไป

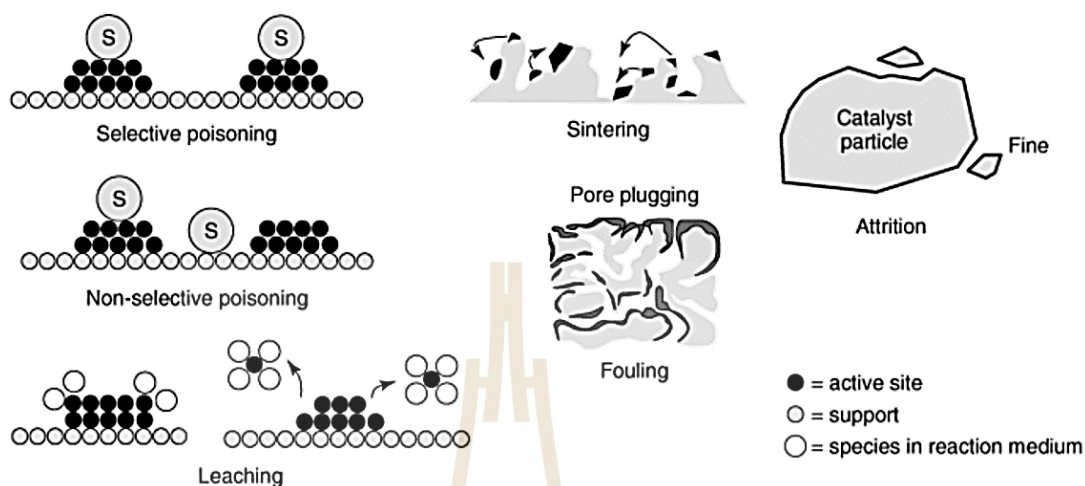
เมื่อสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพลงจะถูกจำแนกเป็นของเสีย (Solid waste) โดยของเสียดังกล่าวมีโลหะหนักเป็นองค์ประกอบ ดังนั้น ของเสียดังกล่าวจึงถูกจัดให้อยู่ในกลุ่มของเสียอันตราย (Hazardous waste) โดยโลหะหนักที่มีอยู่ในของเสียชนิดนี้จะอยู่ในรูปของสารประกอบโลหะซัลไฟด์และโลหะออกไซด์ โดยทั่วไปแล้วสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพมีปริมาณความเข้มข้นของโมลิบดีนัมตั้งแต่ 1-25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (L. Zeng and C. Y. Cheng, 2009) ในแต่ละปีจะเกิดของเสียประเภทสารเร่งปฏิกิริยาจากกระบวนการกลั่นน้ำมันดิบทั่วโลกสูงถึง 150,000-170,000 ตัน (T. Chiranjeevi, R. Prag, S. Gupta, D. Gokak and S. Bhargava, 2016) หากไม่มีการจัดการของเสียดังกล่าวด้วยวิธีการที่เหมาะสมก็จะทำให้เกิดการสูญเสียโลหะมีค่าที่เป็นองค์ประกอบหลักของสารเร่งปฏิกิริยาไปอย่างเปล่าประโยชน์ อีกทั้งโลหะโมลิบดีนัมที่เป็นองค์ประกอบของของเสียชนิดดังกล่าวมีมูลค่าสูงถึง 1,600 บาทต่อกิโลกรัม (<https://tradingeconomics.com/commodity/molybden>, 2 พ.ศ. 2565) ด้วยเหตุนี้ ทำให้มีการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการรีไซเคิลโลหะมีค่าจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพด้วยกระบวนการที่แพร่หลาย ทำให้สารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพถูกจัดเป็นแหล่งผลิตโลหะโมลิบดีนัมทุติยภูมิหรือแหล่งผลิตโมลิบดีนัมทางเลือก เนื่องจากมีโลหะมีค่าเป็นองค์ประกอบ

2.2.4 การเสื่อมสภาพของสารเร่งปฏิกิริยา

สารเร่งปฏิกิริยามีความไวต่อปฏิกิริยาเร่งหรือมีพื้นที่ผิวที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเร่งเมื่อผ่านการใช้งานหรือขณะใช้งานเป็นผลทำให้พื้นที่ผิวของสารเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวเกิดการเสื่อมสภาพ (Deactivation) จนไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาเร่งได้อีก ซึ่งกลไกการเสื่อมสภาพของสารเร่งปฏิกิริยามีตัวอย่างแสดงดังรูปที่ 2.9 ซึ่งสาเหตุของการเสื่อมสภาพของสารเร่งปฏิกิริยา มีดังนี้

1. การเกิดภาวะพิษบนสารเร่งปฏิกิริยา (Catalyst poisoning)
2. การเกาะตัวของเขม่าบนผิวของสารเร่งปฏิกิริยา เช่น การเกิดโค้กิง (Coking)
3. การเกิดกระบวนการทางความร้อนของปฏิกิริยา (Thermal process) และกระบวนการเผาผนึก (Sintering process) ส่งผลให้สารเร่งปฏิกิริยาสูญเสียความว่องไว
4. การสูญเสียสารเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากเกิดสารประกอบของโลหะที่ระเหยได้ เรียกว่า โลหะระเหย (Volatile metal) ได้แก่ การเกิดสารประกอบคาร์บอนิลของโลหะโดยเกิดจาก

การรวมตัวกันระหว่างโลหะกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เช่น $\text{Ni}(\text{CO})_4$ และ $\text{Cr}(\text{CO})_6$ เป็นต้น (เสถียร สุกนธ์พงเผ่า, 2517)



รูปที่ 2.9 แบบจำลองกลไกการเสื่อมสภาพของสารเร่งปฏิกิริยา

ภาวะพิษบนสารเร่งปฏิกิริยาเกิดจากผลกระทบทางเคมีและการเกิดพันธะที่แข็งแรงระหว่างอะตอมหรือโมเลกุลที่เกิดปฏิกิริยากับพื้นผิวของสารเร่งปฏิกิริยา เช่น เกิดการดูดซับอะตอมไฮโดรเจนกับผิวโลหะ ทำให้สูญเสียพื้นผิวบริเวณที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา แม้จะเกิดภาวะพิษดังกล่าวบนสารเร่งปฏิกิริยาในปริมาณน้อยก็สามารถทำให้การดูดซับของสารเร่งปฏิกิริยาลดน้อยลงอย่างมาก ส่งผลให้ปฏิกิริยาการเกิดผลิตภัณฑ์ช้าลงและทำให้ปฏิกิริยาลิ้นสุด โดยที่สารประกอบที่เป็นตัวถูกดูดซับและทำให้เกิดภาวะพิษบนสารเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นตัวยับยั้งการเกิดปฏิกิริยา (Inhibitor) ซึ่งกระบวนการของสารเร่งปฏิกิริยาและตัวก่อให้เกิดการเสื่อมสภาพ (ชนิดของการเสื่อมสภาพ) แสดงดังตารางที่ 2.3

สารเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะมีความว่องไวต่อสิ่งเจือปนมาก แม้ว่าจะมีสิ่งเจือปนในปริมาณเพียงเล็กน้อยก็สามารถทำให้เกิดภาวะพิษได้ง่าย ความเป็นพิษของสารเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะได้แก่ (1) ไอออนของโลหะ (2) ไอออนของโลหะ และ (3) โมเลกุลที่ไม่อิ่มตัว (Unsaturated molecules) ด้วยเหตุนี้ จึงทำให้เกิดของเสียประเภทสารเร่งปฏิกิริยาในปริมาณมาก

ตารางที่ 2.3 กระบวนการของสารเร่งปฏิกิริยาและตัวก่อให้เกิดการเสื่อมสภาพ (เสถียร สุคนธ์พงเผ่า, 2517)

กระบวนการ	ตัวก่อเหตุ (ชนิดการเสื่อมสภาพ)
ปฏิกิริยาสังเคราะห์แอมโมเนีย	การเกิดสารประกอบ S, Se, Te, P, As และ สารประกอบฮาโลเจน (เกิดภาวะพิษอย่างแรง) O ₂ , H ₂ O, NO (เกิดภาวะพิษอย่างอ่อน) CO (เกิดภาวะพิษ และเกิดตัวยับยั้ง) CO ₂ (เกิดตัวยับยั้ง) สารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดไม่อิ่มตัว (เป็นตัวยับยั้ง)
ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอมโมเนีย	สารประกอบ P, As, Sb และโลหะ Pb, Zn, Cd และ Bi (เกิดภาวะพิษ) ออกไซด์โลหะอัลคาไล (เกิดภาวะพิษ)
ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน	การเกิดสารประกอบ S, Se, Te, P, As และ สารประกอบฮาโลเจน (เกิดภาวะพิษอย่างแรง) O ₂ (เกิดภาวะพิษ) CO (เกิดสารประกอบคาร์บอนิลของโลหะ Ni)
กระบวนการแครกกิ่ง	H ₂ O, Ni, Fe และ V (เกิดตัวยับยั้ง) โค้ก (เกิดภาวะพิษ)
ปฏิกิริยาออกซิเดชันของซัลเฟอร์ไดออกไซด์	สารประกอบ As (เกิดภาวะพิษและตัวยับยั้ง)
ปฏิกิริยาสังเคราะห์เอทิลีนออกไซด์	สารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดคลอรีเนตเตด (เกิดตัวยับยั้ง)

2.2.5 การจัดการหรือการกำจัดสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ

สำนักงานปกป้องสิ่งแวดล้อม (Environmental Protection Agency: EPA) ได้กำหนดให้ของเสียประเภทสารเร่งปฏิกิริยาซึ่งได้แก่ สารเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรทรีตติ้งที่เสื่อมสภาพ (Spent hydrotreating catalyst: K171) และสารเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรรีไฟนิงที่เสื่อมสภาพ (Spent hydrorefining catalysts: K172) เป็นของเสียอันตราย (M. M. Le and M. S. Lee, 2020) เนื่องจากมีโลหะหนักเป็นองค์ประกอบ โดยที่โลหะดังกล่าวอยู่ในรูปของสารประกอบโลหะซัลไฟด์หรือโลหะออกไซด์ ซึ่งวิธีการในการกำจัดหรือการจัดการของเสียประเภทสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การปรับปรุงด้วยวิธีการทางเคมี การฟื้นฟูสภาพ (Regeneration) เพื่อนำสารเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้งานใหม่ การนำสารเร่งปฏิกิริยาไปประยุกต์ใช้ในกระบวนการอื่นที่ต้องการใช้สารเร่งปฏิกิริยาคุณภาพต่ำ และการฝังกลบ (Land fill) เป็นต้น จากที่ได้กล่าวในข้างต้น สารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพประกอบด้วยโลหะหนัก โดยโลหะหนักแต่ละชนิดล้วนมีมูลค่าสูง การกำจัดหรือการจัดการด้วยวิธีการฝังกลบจะส่งผลให้เกิดการชะละลายของโลหะหนักที่อยู่ในสารเร่งปฏิกิริยาลงสู่แหล่งดิน แหล่งน้ำ และต้องการพื้นที่ฝังกลบขนาดใหญ่ ซึ่งจะส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้น จึงจำเป็นต้องมีการจัดการหรือการกำจัดสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพโดยการหลีกเลี่ยงการฝังกลบ อย่างไรก็ตาม ปัจจุบันประเทศไทยยังไม่มีเทคโนโลยีรีไซเคิลโลหะมีค่าจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ มีเพียงแต่เก็บรวบรวมและส่งให้กับบริษัทรับกำจัดของเสีย ซึ่งบริษัทเหล่านี้จะรวบรวมให้มีของเสียในปริมาณมากก่อนแล้วจึงส่งขายต่อไปยังต่างประเทศ ด้วยเหตุนี้ ผู้วิจัยจึงได้เล็งเห็นถึงความสำคัญในการรีไซเคิลโลหะมีค่าจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ เพื่อเป็นแนวทางในการพัฒนางานวิจัยภายในประเทศ ลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เพิ่มมูลค่าให้กับของเสียที่เกิดจากภาคอุตสาหกรรม เป็นการจัดการของเสียอันตรายได้อย่างเหมาะสม และเพื่อนำเอาโลหะมีค่ากลับมาใช้ประโยชน์ใหม่ในรูปของสารประกอบต่าง ๆ อีกด้วย

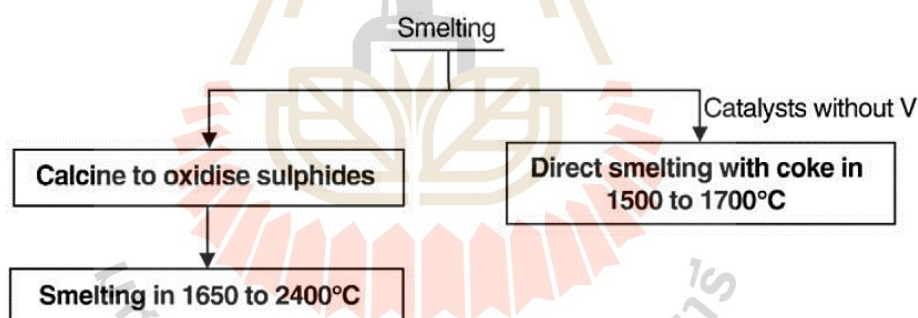
2.3 การรีไซเคิลโลหะมีค่าจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ

จากการศึกษาปริทัศน์วรรณกรรมพบว่า การสกัดเอาโลหะโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพด้วยกระบวนการโลหวิทยา สามารถทำได้ 3 กระบวนการ ได้แก่ (1) กระบวนการโลหวิทยาความร้อน (2) กระบวนการโลหวิทยาสารละลาย และ (3) กระบวนการโลหวิทยาความร้อนร่วมกับโลหวิทยาสารละลาย ซึ่งมีข้อมูลดังนี้

2.3.1 การรีไซเคิลโลหะมีค่าจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพด้วยกระบวนการโลหวิทยาความร้อน

กระบวนการโลหวิทยาความร้อน (Pyrometallurgy process) เป็นวิธีที่ใช้ความร้อนในการเปลี่ยนแปลงลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของวัสดุ ตัวอย่างของกระบวนการโลหวิทยาความร้อนสำหรับการรีไซเคิลสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ แสดงดังในรูปที่ 2.10 ซึ่งจะพบว่าสามารถทำได้โดยการหลอมถลุงโดยตรง (Direct smelting) และการเผาพร้อมกับการหลอมถลุง (Calcining and smelting) (A. Akcil and F. Veglio, 2015)

ข้อดีของกระบวนการโลหวิทยาความร้อน คือ เป็นกระบวนการที่เกิดปฏิกิริยาอย่างรวดเร็ว ใช้เวลาน้อย และไม่มีข้อจำกัดทางรูปร่างหรือสัณฐานของวัตถุดิบเริ่มต้น อย่างไรก็ตาม กระบวนการนี้ก็มีข้อด้อยสำหรับการรีไซเคิลโลหะจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ คือ อัตราการกู้คืนโลหะมีค่าต่ำ เนื่องจากเกิดการสูญเสียโลหะในปริมาณมาก อีกทั้งยังเป็นกระบวนการที่ใช้พลังงานสูง และเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในปริมาณมากซึ่งส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ด้วยเหตุนี้จึงทำให้กระบวนการโลหวิทยาความร้อนไม่เป็นที่นิยมในการรีไซเคิลโลหะมีค่าจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ



รูปที่ 2.10 กระบวนการรีไซเคิลสารเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพด้วยวิธีการหลอมถลุงแบบต่าง ๆ

(A. Akcil and F. Veglio, 2015)

1. การหลอมถลุงโดยตรง (Direct smelting)

L. Zeng and C. Y. Cheng, (2009) ได้ศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการกู้คืนโมลิบดีนัม ด้วยวิธีการหลอมถลุงโดยตรงจากสารเร่งปฏิกิริยาเชื่อมสภาพชนิดที่มีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบ โดยที่สารเร่งปฏิกิริยาเชื่อมสภาพดังกล่าวมีวาเนเดียมเป็นองค์ประกอบเพียงเล็กน้อย โดยทำการหลอมถลุงในช่วงอุณหภูมิ 1,500-1,700°C โดยสารเร่งปฏิกิริยาเชื่อมสภาพจะถูกรีดิวซ์ด้วยคาร์บอนและใช้ปูนขาว (Calcium oxide: CaO) เป็นฟลักซ์ในการฟอร์มสแลก โดยปกติแล้วจะมีการเติมเหล็กเข้าไปเพื่อผลิตเป็นโลหะผสมและเพื่อลดจุดหลอมตัวของโลหะผสม ด้วยวิธีการดังกล่าวสามารถกู้คืนโมลิบดีนัมได้สูงถึง 93 เปอร์เซ็นต์

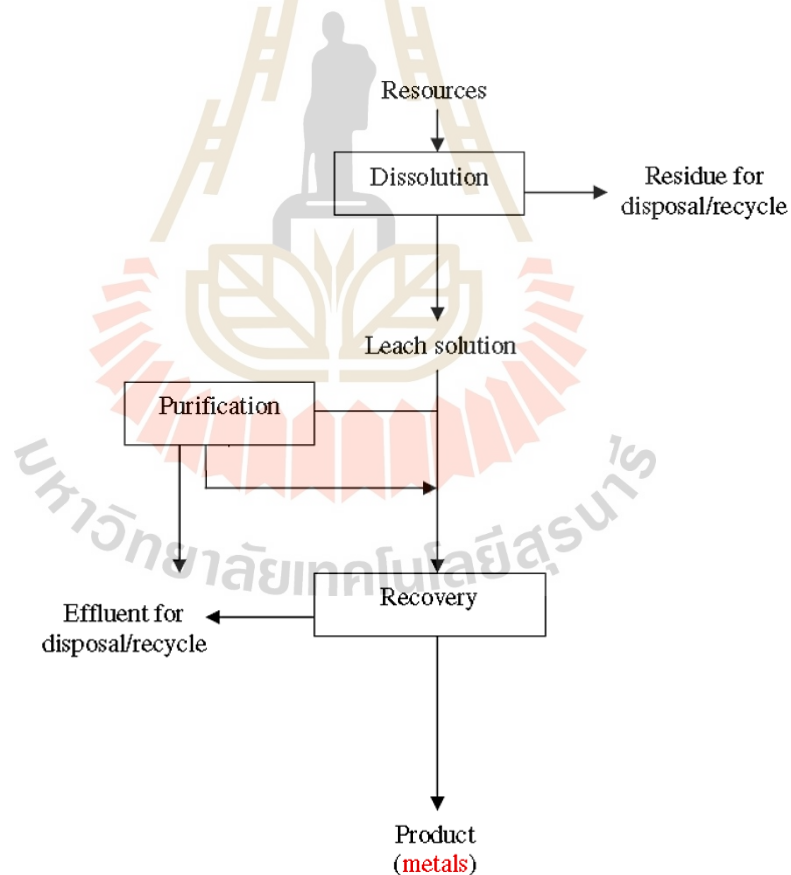
2. การเผาพร้อมกับการหลอมถลุง (Calcining and smelting)

กระบวนการเผาพร้อมกับการหลอมถลุงสำหรับการกู้คืนโลหะจากสารเร่งปฏิกิริยาที่เชื่อมสภาพมี 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอน 1 การเผาสารเร่งปฏิกิริยาเชื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 760-780°C เพื่อขจัดซัลเฟอร์ คาร์บอนและความชื้นออกจากสารเร่งปฏิกิริยาที่เชื่อมสภาพ ขั้นตอนดังกล่าวจะทำให้เกิดการระเหยของฝุ่นโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ ซึ่งฝุ่นนี้สามารถดักจับได้โดยใช้ระบบดุกรองแก๊สเสีย ซึ่งสามารถกู้กลับคืนโลหะมีค่าจากสารเร่งปฏิกิริยาเชื่อมสภาพ ขั้นตอน 2 เป็นการนำสารเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาแล้วมาหลอมด้วยเตาหลอมไฟฟ้าแบบอาร์ค (Electric arc furnace) ขั้นตอนนี้จะทำให้เกิดการระเหยของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ด้วยเช่นกัน ซึ่งสามารถดักจับได้โดยใช้ระบบดุกรองแก๊สเสีย ในขั้นตอนการหลอมจะเติมอะลูมินาเข้าไปในเตาหลอมเพื่อฟอร์มสแลกประกอบกับฉีดแก๊สธรรมชาติเข้าไปในน้ำโลหะเพื่อขจัดออกซิเจนที่จับตัวอยู่กับวาเนเดียม โคบอลต์ และนิกเกิล โดยจะทำให้โลหะดังกล่าวมีสภาพเป็นน้ำโลหะอยู่ในเตา ซึ่งกระบวนการดังกล่าวสามารถกู้คืนโลหะมีค่าได้ประมาณ 99 เปอร์เซ็นต์ (L. Zeng and C. Y. Cheng, 2009)

นอกจากกระบวนการโลหวิทยาความร้อนดังกล่าวมาในข้างต้นจะสามารถรีไซเคิลโลหะมีค่าจากสารเร่งปฏิกิริยาเชื่อมสภาพโดยการผลิตเป็นโลหะหรือโลหะผสมแล้ว ยังมีกระบวนการโลหวิทยาความร้อนอื่น ๆ เช่น การเผา (Calcination) การเผาให้เป็นสารประกอบคลอไรด์ (Chlorination) และการเผาให้เป็นสารประกอบเกลือ (Salt roasting) เป็นต้น ซึ่งกระบวนการดังกล่าวจัดเป็นขั้นตอนการเตรียมสารเร่งปฏิกิริยาเชื่อมสภาพให้เหมาะสำหรับการนำไปเข้าสู่กระบวนการโลหวิทยาสารละลายได้อีกด้วย ซึ่งจะกล่าวในหัวข้อ 2.3.3

2.3.2 การรีไซเคิลโลหะโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพด้วยกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย

การสกัดโมลิบดีนัมด้วยกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย ทำได้โดยการนำสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิดที่มีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบมาชะละลายด้วยสารชะละลายที่เหมาะสม โดยที่สารชะละลายอาจมีฤทธิ์เป็นกรดหรือด่างก็ได้ จากนั้นนำสารละลายที่มีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบไปทำการแยกโมลิบดีนัมให้อยู่ในรูปต่าง ๆ ได้หลายวิธี เช่น การตกตะกอน การตกตะกอนด้วยการแทนที่โลหะ และกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า เป็นต้น กระบวนการโลหวิทยาสารละลายมีข้อดีหลายประการ เช่น เป็นกระบวนการที่สามารถรีไซเคิลโลหะมีค่าได้อย่างมีประสิทธิภาพ ต้นทุนต่ำ การเกิดฝุ่นและมลพิษทางอากาศน้อยกว่ากระบวนการโลหวิทยาความร้อน เป็นวิธีการที่ค่อนข้างปลอดภัย และมีประสิทธิภาพสูง เป็นต้น อย่างไรก็ตามกระบวนการดังกล่าวก็มีข้อด้อย เช่น เป็นกระบวนการที่ใช้เวลานาน ใช้สารเคมีหลายชนิดและต้องใช้ในปริมาณมาก เป็นต้น กระบวนการโลหวิทยาสารละลายมีขั้นตอนหลัก ดังแสดงรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 ขั้นตอนการสกัดโลหะด้วยกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย

(A. Akcil and F. Veglio, 2015)

จากรูปที่ 2.11 เห็นได้ว่ามีขั้นตอนในการสกัดโลหะที่สำคัญ 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนที่ 1 การชะละลาย และขั้นตอนที่ 2 การทำให้โลหะมีความบริสุทธิ์มากขึ้น ในแต่ละขั้นตอนสามารถอธิบายคร่าว ๆ ได้ดังนี้

2.3.2.1 การชะละลาย (Leaching)

การชะละลายเป็นการนำสารละลายซึ่งมีสมบัติที่สามารถเป็นตัวทำละลายที่ดีและเหมาะสมมาทำให้โลหะที่ต้องการซึ่งมีอยู่ในวัตถุดิบละลายออกมาอยู่ในรูปของสารละลายและทำให้โลหะชนิดอื่น ๆ ที่ไม่ต้องการละลายน้อยที่สุด สารที่ใช้ในการชะละลายมีหลายชนิด เช่น ชนิดกรด (Acid leaching) ชนิดด่าง (Alkali leaching) และการชะละลายด้วยแบคทีเรีย (Bioleaching) เป็นต้น (L. Zeng and C. Y. Cheng, 2009) การชะละลายขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะที่ต้องการชะละลาย จุดประสงค์ของการชะละลายอาจเป็นได้ทั้งการชะละลายโลหะที่ต้องการออกจากสินแร่ลงสู่สารละลาย หรือเป็นการชะละลายสิ่งเจือปนออกจากแร่ซึ่งโลหะที่ต้องการยังอยู่ในรูปของของแข็งและจะถูกแยกออกจากสารละลายภายหลัง กรณีดังกล่าวมีเป้าหมายเพื่อเพิ่มความบริสุทธิ์ของโลหะนั้น ๆ ให้สูงขึ้น ปัจจัยที่ส่งผลต่อความสามารถในการชะละลายมีหลายประการ เช่น ชนิดของสารชะละลาย ความเข้มข้นของสารชะละลาย เวลาของการชะละลาย อุณหภูมิของการชะละลาย และอัตราส่วนของของแข็ง (วัตถุดิบ) ต่อของเหลว (สารชะละลายเริ่มต้น) (S:L ratio) เป็นต้น จากการศึกษาพบว่าปัจจัยดังกล่าวมีผลต่อความสามารถและประสิทธิภาพในการชะละลายโลหะ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องหาสภาวะที่เหมาะสมและควบคุมปัจจัยดังกล่าว เพื่อให้การแยกโลหะเกิดขึ้นได้อย่างมีประสิทธิภาพ

2.3.2.2 การตกตะกอน (Precipitation)

การตกตะกอนเป็นการกู้โลหะกลับคืนจากสารละลาย โดยการทำให้โลหะที่อยู่ในรูปของสารละลายเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของของแข็ง ซึ่งของแข็งดังกล่าวจะอยู่ในรูปของสารประกอบหรือรูปของโลหะบริสุทธิ์ก็ได้ การตกตะกอนสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การเติมรีเอเจนต์ การระเหยน้ำออก การตกตะกอนด้วยการแทนที่ของโลหะ การปรับค่า pH และการทำให้โลหะนั้น ๆ ในสารละลายอยู่ในสภาวะเป็นสารละลายอิมตัวยิ่งยวดหรือเกิดขีดจำกัดของการละลาย เป็นต้น จากการศึกษาการกู้คืนโมลิบดีนัมโดยการรีไซเคิลสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิดที่มีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบด้วยกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 หัวข้อตามชนิดของสารที่ใช้ทำเป็นสารชะละลายได้ดังนี้

(1) การชะละลายด้วยกรด (Acid leaching)

การชะละลายโลหะทั่วไปนิยมใช้สารชะละลายที่มีฤทธิ์เป็นกรดมากกว่าสารชะละลายที่มีฤทธิ์เป็นด่าง เนื่องจากโลหะส่วนใหญ่สามารถถูกชะละลายได้ดีด้วยสารชะละลายที่มีฤทธิ์เป็นกรด สารชะละลายที่นิยมใช้มี 3 ชนิด ได้แก่ กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid: HCl)

กรดไนตริก (Nitric acid: HNO_3) และกรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid: H_2SO_4) หรือในบางกรณีอาจจะใช้เป็นสารละลายกรดผสม เช่น กรดซัลฟิวริกร่วมกับกรดไนตริก ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ อัตราส่วน 3:1) กรดไฮโดรคลอริกร่วมกับกรดไนตริก (HCl/HNO_3) กรดไฮโดรคลอริกร่วมกับกรดไนตริกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ($\text{HCl}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) กรดไนตริกร่วมกับกรดไฮโดรฟลูออริก (HNO_3/HF) และกรดไฮโดรฟลูออริกร่วมกับกรดเปอร์คลอริกร่วมกับไฮโดรคลอริกและกรดบอริก ($\text{HF}/\text{HClO}_4/\text{HCl}/\text{H}_3\text{BO}_3$) เป็นต้น แม้ว่ากรดชนิดดังกล่าวมีข้อดี คือ มีประสิทธิภาพในการชะละลายโลหะสูงและสามารถนำสารละลายกรดกลับมาใช้ใหม่ได้ แต่การที่มีประสิทธิภาพในการชะละลายสูงนั้นหมายความว่าโลหะอื่น ๆ ก็จะถูกชะละลายให้อยู่ในรูปของสารละลายเช่นเดียวกัน ซึ่งส่งผลต่อขั้นตอนการสกัดแยกชนิดของโลหะและส่งผลโดยตรงต่อความบริสุทธิ์ของโลหะที่ต้องการกู้คืน อีกทั้งสารชะละลายชนิดกรดยังก่อให้เกิดไอระเหยที่มีฤทธิ์กัดกร่อนอีกด้วย (M. M. Le and M. S. Le, 2020)

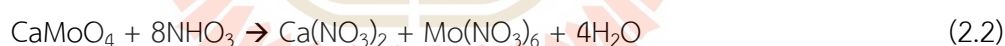
S.P. Barik, K.H. Park, P.K. Parhi and J.T. Park, (2012) ได้ศึกษาพฤติกรรมการชะละลายของโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพประเภท $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5-2.0 โมลาร์ อุณหภูมิ 50-80°C จากผลการทดลองพบว่าสามารถชะละลายโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาได้เพียง 60% เท่านั้น ทั้งนี้ เนื่องจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพดังกล่าวมีคาร์บอนและซัลเฟอร์ปกคลุมอยู่บนผิวของสารเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นสาเหตุทำให้กรดไม่สามารถชะละลายโมลิบดีนัมได้อย่างมีประสิทธิภาพ อย่างไรก็ตาม คณะวิจัยดังกล่าวได้ทำการศึกษาเพิ่มเติมถึงผลของการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกร่วมกับสารออกซิแดนท์ต่อความสามารถในการชะละลายของโลหะ โดยปรับเปลี่ยนชนิดของสารออกซิแดนท์ ได้แก่ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2), กรดไนตริก, โซเดียมคลอเรต (NaClO_3), โซเดียมไฮโปคลอไรต์ (NaOCl) และเฟอร์ริกคลอไรด์ (FeCl_3) ในปริมาณ 1, 1.5, 2, 4 และ 5 เท่าโดยโมลของปริมาณสารสัมพันธ์ของโมลิบดีนัมที่มีอยู่ในวัตถุดิบเริ่มต้น แสดงดังตารางที่ 2.4 พบว่าการใช้สารออกซิแดนท์ชนิดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในปริมาณ 5 เท่า มีผลทำให้ประสิทธิภาพการชะละลายของโมลิบดีนัมสูงถึง 90 เปอร์เซ็นต์ และจากการศึกษาถึงอิทธิพลของขนาดของชิ้นงานตัวอย่างต่อความสามารถในการชะละลายโมลิบดีนัม โดยชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในปริมาณ 5 เท่า ที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเมื่อขนาดของชิ้นงานตัวอย่างลดลงจาก 150-300 ไมครอน เป็น 50-71 ไมครอน ส่งผลให้ความสามารถในการชะละลายโมลิบดีนัมเพิ่มขึ้นเป็น 99 เปอร์เซ็นต์

ตารางที่ 2.4 ความสามารถในการชะละลายโมลิบดีนัมด้วยกรดซัลฟิวริกร่วมกับสารออกซิแดนท์ใน ปริมาณต่าง ๆ (S.P. Barik et al., (2012))

Stoichiometric (times)	H ₂ O ₂	HNO ₃	NaClO ₃	FeCl ₃	NaOCl
<i>Molybdenum extraction, %</i>					
1	46.38	62.39	70.27	36.78	25.25
1.5	55.90	70.27	73.19	37.60	25.43
2	72.09	75.11	77.19	35.59	25.16
4	87.22	75.39	79.99	36.41	31.20
5	90.24	83.71	81.88	3.87	32.20
<i>Cobalt extraction, %</i>					
1	64.09	69.88	75.29	63.32	54.83
1.5	73.74	72.97	76.06	57.91	54.83
2	75.28	76.45	77.29	55.21	57.14
4	81.05	76.06	80.31	55.98	58.69
5	94.95	77.61	80.69	56.37	59.46
<i>Aluminum extraction, %</i>					
1	7.14	9.09	8.66	8.04	6.64
1.5	7.53	9.71	8.31	5.82	7.07
2	7.57	9.91	8.47	6.72	7.61
4	8.70	8.31	9.17	6.25	7.93
5	9.32	9.12	9.13	8.31	8.24

J. Liu, Z. Qiu, J. Yang, L. Cao and W. Zhang, (2016) ได้ศึกษาการ กู้คืนโมลิบดีนัมและนิกเกิลจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพโดยการผลิตเป็นโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ และนิกเกิลออกไซด์ โดยเปรียบเทียบระหว่างการชะละลายชิ้นงานตัวอย่างด้วยกรดออกซาลิก (Oxalic acid: H₂C₂O₄) ความเข้มข้น 0.25-1.5 โมลาร์ อัตราส่วนของของเหลวต่อของแข็ง 20 มิลลิลิตรต่อกรัม อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และการชะละลายด้วยกรดออกซาลิกความเข้มข้น 1.25 โมลาร์ร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้น 0.05-0.3 โมลต่อลิตร พบว่าการ ชะละลายด้วยกรดออกซาลิกความเข้มข้น 1.25 โมลาร์ร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร มีประสิทธิภาพในการชะละลายโมลิบดีนัมได้สูงถึง 99 เปอร์เซ็นต์ จากนั้นนำ

สารละลายดังกล่าวซึ่งโมลิบดีนัมอยู่ในรูปของโมลิบดีนัมออกซาลेटมาตกตะกอนด้วยแคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Calcium hydroxide: $\text{Ca}(\text{OH})_2$) เพื่อให้ได้ตะกอนที่อยู่ในรูปของแคลเซียมโมลิบเดต โดยปฏิกิริยาเคมีของการตกตะกอน แสดงดังสมการที่ (2.1) จากนั้นชะละลายตะกอนดังกล่าวด้วยกรดไนตริกความเข้มข้น 50 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร เป็นผลทำให้แคลเซียมโมลิบเดตเปลี่ยนรูปเป็นโมลิบดีนัมไนเตรต โดยมีปฏิกิริยาเคมีดังสมการที่ (2.2) และตกตะกอนสารละลายโมลิบดีนัมไนเตรตด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 50 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร เกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ (2.3) และผลที่ได้คือเกิดการตกตะกอนของแอมโมเนียมโมลิบเดต จากนั้นเผาตะกอนดังกล่าวที่อุณหภูมิ 450°C โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเผาจะอยู่ในรูปของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (MoO_3) นอกจากนี้ คณะผู้วิจัยได้ศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับพฤติกรรมของการชะละลายของนิกเกิลจากตะกอนที่เหลือจากการชะละลายด้วยกรดออกซาลิกร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยชะละลายสารตัวอย่างด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 50 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร เป็นเวลา 30 นาที และนำไปอบที่อุณหภูมิ 105°C เพื่อระเหยแอมโมเนียมเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ นิกเกิลออกซาลेट (Nickel (II) Oxalate: NiC_2O_4) จากกระบวนการดังกล่าว สามารถกู้คืนโมลิบดีนัมให้อยู่ในรูปของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์และกู้คืนนิกเกิลให้อยู่ในรูปของนิกเกิลออกซาลेटที่มีความบริสุทธิ์ถึง 97.88 และ 99.91 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

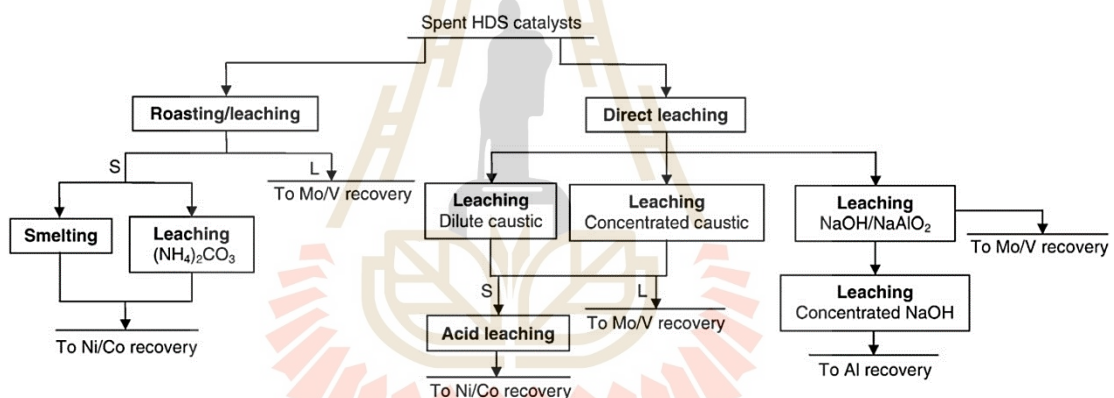


(2) การชะละลายด้วยด่าง (Alkali leaching)

นอกจากการชะละลายด้วยกรดแล้วยังสามารถใช้สารชะละลายที่มีฤทธิ์เป็นด่างได้ ตัวอย่าง เช่น โซเดียมคาร์บอเนต (Sodium carbonate: Na_2CO_3), โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide: NaOH), แอมโมเนีย (Ammonia: NH_3), แอมโมเนียมไบคาร์บอเนต (Ammonium bicarbonate: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) เป็นต้น สารชะละลายที่มีฤทธิ์เป็นด่างมีข้อด้อย คือ ประสิทธิภาพในการชะละลายโลหะต่ำ ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานาน อย่างไรก็ตาม สารชะละลายดังกล่าวมีข้อดี คือ มีความสามารถในการคัดเลือกการชะละลายโลหะสูง ซึ่งโลหะที่สามารถถูกชะละลายได้ดีด้วยสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นด่าง ยกตัวอย่าง เช่น ทังสแตน วาเนเดียม และโมลิบดีนัม

เป็นต้น หากต้องการโลหะดังกล่าวที่มีความบริสุทธิ์สูง สารละลายที่มีฤทธิ์เป็นด่างจึงเป็นตัวเลือกที่ดีในกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย (M. M. Le and M. S. Le, 2020)

A. Akcil and F. Veglio, (2015) ได้ศึกษาการพฤติกรรมการชะละลายโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิดที่มีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบด้วยสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นด่าง มีวัตถุประสงค์เพื่อคัดเลือกชะละลายเฉพาะโมลิบดีนัมและวาเนเดียมจากสารเร่งปฏิกิริยา ซึ่งอาจมีอะลูมิเนียมถูกชะละลายลงไปในการละลายด้วยเล็กน้อย ในขณะที่ธาตุอื่น ๆ เช่น นิกเกิล โคบอลต์และเหล็ก ไม่สามารถถูกชะละลายได้ด้วยสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นด่าง การชะละลายด้วยด่างสามารถแบ่งออกเป็น 2 แนวทาง ดังแสดงในรูปที่ 2.12 โดยแนวทางที่ 1 ชะละลายชิ้นงานตัวอย่างด้วยสารละลายต่างโดยตรง และแนวทางที่ 2 เผาชิ้นงานตัวอย่างเพื่อเปลี่ยนลักษณะทางกายภาพและตามด้วยการชะละลายด้วยสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นด่าง ซึ่งการเผาสารเร่งปฏิกิริยาและตามด้วยการชะละลายด้วยสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นด่างจะกล่าวในหัวข้อถัดไป



รูปที่ 2.12 ขั้นตอนการชะละลายโลหะจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพด้วยสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นด่าง (A. Akcil and F. Veglio, (2015))

K.H. Park, D. Mohapatra and B. Ramachandra Reddy, (2006) ได้ศึกษาการกู้คืนโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ โดยศึกษาพฤติกรรมการชะละลายโมลิบดีนัมด้วยโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 20-90 กรัมต่อลิตร ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนตจาก 20 กรัมต่อลิตร เป็น 90 กรัมต่อลิตร สามารถชะละลายโมลิบดีนัมเพิ่มขึ้นจาก 20 เป็น 40 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งวิธีการดังกล่าวมีประสิทธิภาพในการชะละลายได้ไม่มากนัก คณะผู้วิจัยจึงได้ศึกษาเพิ่มเติมโดยการชะละลายด้วยโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 20-90 กรัมต่อลิตร ร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้น 1-8 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร

เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งจากผลการทดลองพบว่า การชะละลายด้วยโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 30 กรัมต่อลิตรร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นเพิ่มขึ้นจาก 1 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร เป็น 8 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร สามารถชะละลายโมลิบดินัมได้มากขึ้นจาก 17.5 เปอร์เซ็นต์ เป็น 72 เปอร์เซ็นต์ และพบว่าสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการชะละลายโมลิบดินัมด้วยโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 40 กรัมต่อลิตร ร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 6 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร สามารถชะละลายโมลิบดินัมได้มากถึง 85 เปอร์เซ็นต์ จากนั้นนำสารละลายดังกล่าวเป็นสารตั้งต้นของกระบวนการดูดซับไอออนของโลหะด้วยถ่านกัมมันต์ โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อจัดธาตุมลทินอื่น ๆ ในสารละลายก่อนนำสารละลายดังกล่าวไปตกตะกอน และนำถ่านกัมมันต์ดังกล่าวมาคายซับด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งสารละลายโมลิบดินัมที่ได้จะอยู่ในรูปของแอมโมเนียมโมลิบเตท จากนั้นตกตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเตทด้วยกรดไฮโดรคลอริก ที่อุณหภูมิ 90°C และเผาตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเตทที่อุณหภูมิ 450°C เพื่อเปลี่ยนให้แอมโมเนียมโมลิบเตทอยู่ในรูปของโมลิบดินัมไตรออกไซด์ ด้วยวิธีการดังกล่าวสามารถที่จะกู้โมลิบดินัมกลับคืนจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพโดยผลิตเป็นโมลิบดินัมไตรออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์ถึง 99.4 เปอร์เซ็นต์

2.3.3 การรีไซเคิลโลหะโมลิบดินัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพด้วยกระบวนการโลหวิทยาความร้อนร่วมกับโลหวิทยาสารละลาย

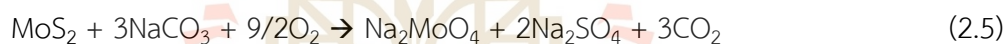
การกู้คืนโมลิบดินัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพด้วยกระบวนการทางโลหวิทยาความร้อนร่วมกับโลหวิทยาสารละลายเป็นกระบวนการที่น่าสนใจและเป็นกระบวนการที่นิยมในการกู้คืนโมลิบดินัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ เนื่องจากเป็นการรวบรวมข้อดีของกระบวนการโลหวิทยาความร้อนและโลหวิทยาสารละลายเข้าด้วยกัน ซึ่งในขั้นตอนของกระบวนการโลหวิทยาความร้อนเป็นการเผาสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพเพื่อเปลี่ยนลักษณะทางกายภาพให้เหมาะสำหรับการชะละลาย และกระบวนการโลหวิทยาสารละลายแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนที่ 1. การชะละลาย เป็นขั้นตอนที่สำคัญในการแยกโมลิบดินัมจากของแข็งให้อยู่ในรูปของสารละลาย ซึ่งบ่งบอกถึงประสิทธิภาพในการชะละลายโมลิบดินัมที่ดี คือ ในสารละลายต้องมีปริมาณของโมลิบดินัมมากและมีปริมาณธาตุมลทินน้อย โดยที่ปริมาณของธาตุมลทินในสารละลายที่ได้ภายหลังจากการชะละลายจะส่งผลโดยตรงต่อความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์สุดท้าย ซึ่งจะเป็นการดีถ้าหากสามารถทำให้เฉพาะโมลิบดินัมแยกออกจากธาตุอื่น ๆ ได้ในขั้นตอนของการชะละลาย และขั้นตอนที่ 2. การตกตะกอนหรือการกู้กลับคืนโมลิบดินัม ซึ่งเป็นอีกขั้นตอนหนึ่งที่เป็นตัวกำหนดความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์สุดท้าย โดยส่วนใหญ่งานวิจัยที่เกี่ยวข้องได้ทำการศึกษาเพียงแค่กระบวนการโลหวิทยาความร้อนและโลหวิทยาสารละลายในขั้นตอนของการชะละลายเท่านั้น อย่างไรก็ตาม ก็ยังคงมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่ได้ทำการศึกษาทั้ง 3 ขั้นตอน มีข้อมูลดังนี้

กระบวนการเผาชิ้นงานตัวอย่างเริ่มต้น (วัตถุดิบ) เป็นหนึ่งในกระบวนการโลหวิทยา ความร้อนที่ใช้สำหรับเตรียมชิ้นงานตัวอย่าง (สารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ) เพื่อเปลี่ยนลักษณะทางกายภาพของชิ้นงานตัวอย่างและอยู่ในรูปที่เหมาะสมสำหรับการชะละลาย เนื่องจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพมีคาร์บอนและซัลเฟอร์ปกคลุมอยู่บนผิวโดยที่โมลิบดีนัมอยู่ในรูปของสารประกอบซัลไฟด์ เป็นผลทำให้ความสามารถในการชะละลายโลหะจากสารเร่งปฏิกิริยาต่ำ จึงจำเป็นต้องเผาเพื่อเปลี่ยนสารประกอบซัลไฟด์ให้กลายเป็นสารประกอบออกไซด์เพื่อเพิ่มความสามารถในการชะละลาย โดยที่การเผาสามารถทำได้ทั้งภายใต้บรรยากาศปกติหรือภายใต้บรรยากาศที่มีแก๊ส โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาจะขึ้นอยู่กับชนิดและประเภทของสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ ในระหว่างกระบวนการเผาเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลง แสดงดังสมการที่ (2.4) และ (2.5) ตามลำดับ

การเผาภายใต้บรรยากาศปกติ



การเผาภายใต้บรรยากาศที่มีแก๊ส



การชะละลายเป็นขั้นตอนที่นำชิ้นตัวอย่างที่ผ่านการเผา (สารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพที่ผ่านการเผา) มาชะละลายด้วยสารละลายที่มีสมบัติเป็นตัวทำละลายที่เหมาะสม ซึ่งการชะละลายขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะที่ต้องการชะละลาย จุดประสงค์ของการชะละลายอาจเป็นได้ทั้งการชะละลายโลหะที่ต้องการออกจากสินแร่ลงสู่สารละลาย หรือเป็นการชะละลายสิ่งเจือปนออกจากแร่ ซึ่งโลหะที่ต้องการยังอยู่ในรูปของแข็งและจะถูกแยกออกจากสารละลายภายหลัง ซึ่งปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถในการชะละลายและปัจจัยที่ส่งผลต่อการกู้กลับคืนโลหะในขั้นตอนของการตกตะกอนได้กล่าวไว้ในหัวข้อที่ 2.3.2 (หน้า 27)

จากการศึกษาปรีทัศน์วรรณกรรมที่เกี่ยวข้องพบว่าได้มีการศึกษาพฤติกรรมการชะละลายโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพด้วยวิธีการเผาในรูปแบบต่าง ๆ ร่วมกับการชะละลายโลหะโมลิบดีนัมด้วยสารละลายชนิดต่าง ๆ แสดงดังในตารางที่ 2.5-2.6

ตารางที่ 2.5 การรีไซเคิลสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพด้วยกระบวนการโลหวิทยาความร้อนร่วมกับ
โลหวิทยาสารละลาย (A. Akcil and F. Veglio, 2015)

Metal present in spent catalyst	Reagent	Metals recovered (wt.%)			
		Mo	V	Ni	Co
V, Mo, Ni, Co, Al	Na ₂ CO ₃ + H ₂ O ₂	99	85	-	-
Mo, Ni, Al, C, S	Na ₂ CO ₃ + H ₂ O ₂	85	-	65	-
V, Ni, Mo, Al	NaOH (10%), pH 8.8	91.8	88.5	20	-
V, Ni, Mo, Al	NaOH (10%), pH 8.4	98.8	92.7	10	-
V, Ni, Mo, Al	Aqueous NH ₃ Soution (17M)	-	98.8	-	-
V, Ni, Mo	NaOH (atmospheric & pressure leaching in two steps)	97	92	-	-
Ni, Mo, Al	NaOH (1 st stage) & H ₂ SO ₄ (2 nd stage)	84	-	98	-
Ni, Co, Mo, Al	NaOH (1 st stage) & H ₂ SO ₄ (2 nd stage)	97	-	92	-
V, Mo, Co, Ni, Al	Na ₂ CO ₃ (roasting + leaching with H ₂ O)	90-95	90-95	-	-
V, Mo, Co, Ni, Al	Na ₂ CO ₃ (roasting + leaching with H ₂ O)	90-95	90-95	-	-
Mo, Co, Al	NaOH roasting (1 st stage) H ₂ SO ₄ (2 nd stage)	90	-	-	90
V, Mo, Ni, Co, Al	NaOH roasting (1 st stage) H ₂ SO ₄ (2 nd stage)	98.9	95.8	98.2	98.5
Mo, Ni, Al ₂ O ₃	NaCl roasting + water extraction	90	-	-	-
Ni, Mo, Co, Al	KHSO ₄ fusion + water extraction	96	-	90	90
V, Ni, Mo, Co	Aqueous NH ₃ + NH ₄ CO ₃ + H ₂ O ₂	93	88	80	90
Mo, V, Ni	Citric acid	94	94	85	-
V, Mo, Ni, Al	Oxalic acid + H ₂ O	90	94	65	-

ตารางที่ 2.6 การรีไซเคิลสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพด้วยกระบวนการโลหวิทยาความร้อนร่วมกับ
โลหวิทยาสารละลาย (A. Akcil and F. Veglio, 2015)

Catalyst	Leaching reagent	Metals recovered (wt.%)				
		Mo	V	Ni	Co	Al
Mo, V, Ni, Co, Al ₂ O ₃	H ₂ SO ₄	99.7	92.5	-	-	-
Mo, Ni, Al ₂ O ₃	H ₂ SO ₄	93	-	98	-	96
Co, Mo	SO _{2(aq)}	100	-	-	100	-
Co, Mo	H ₂ SO ₄ + NHO ₃ (3:1)	96	-	-	96	-
Co, Mo	H ₂ SO ₄ + Al(SO ₄) ₃ or (NH ₄) ₂ SO ₄	92	-	-	97	-
Mo, Co, Ni	H ₂ SO ₄ + H ₂ S	-	-	-	-	-
Mo, V, Co, Ni	H ₂ SO ₄	>90	-	-	>90	-
Mo, V, Ni	Citric acid	94	94	85	-	-
Mo, V, Co, Ni, Al	H ₂ SO ₄	-	-	-	-	-
Co-Mo	Leaching by H ₂ SO ₄ 9 mol ⁻¹ , 90°C, 2 h	99	-	98	98	-
Co-Mo/Ni-Mo	Fusion with KHSO ₄ (350-600°C, 0.5-7 h)	90	-	86-99	91- 94	-
Spent HDS catalyst (NiMo/Al ₂ O ₃)	Na ₂ CO ₃ (40 g/L) + H ₂ O ₂ (6 vol%) Carbon adsorption Desorption (NH ₄ OH) Roasting (450°C)	99.4 MoO ₃	-	-	-	-
Spent HDS catalyst (Co/Ni/Mo/ Al ₂ O ₃)	Na ₂ CO ₃ (30 g/L) H ₂ SO ₄ (6 mol/L) Solvent extraction of Al (Cyanex 272)	93	-	98	90	-

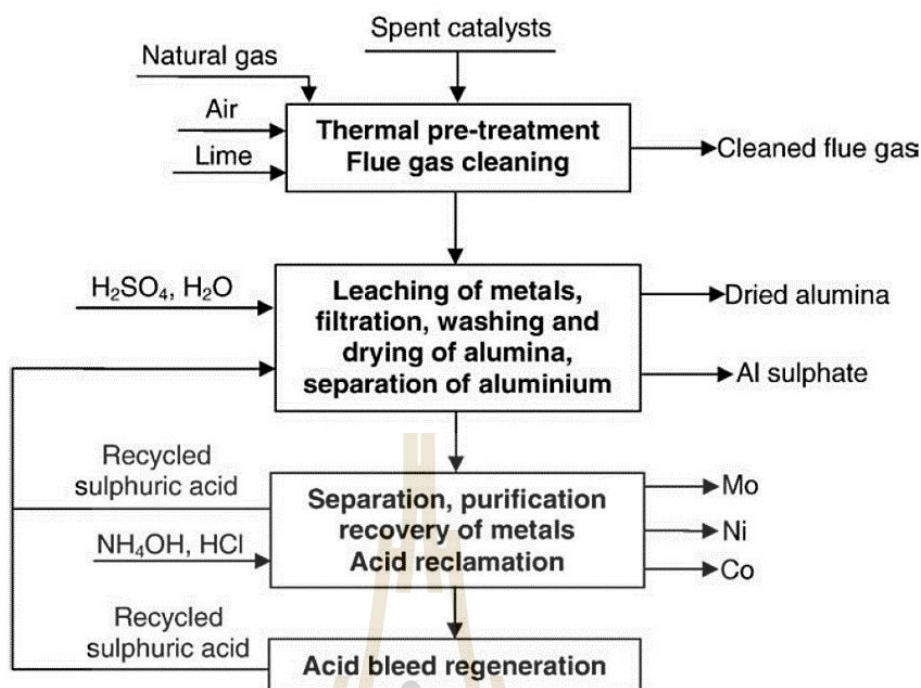
ตารางที่ 2.6 การรีไซเคิลสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพด้วยกระบวนการโลหวิทยาความร้อนร่วมกับ
โลหวิทยาสารละลาย (A. Akcil and F. Veglio, 2015) (ต่อ)

Catalyst	Leaching reagent	Metals recovered (wt.%)				
		Mo	V	Ni	Co	Al
Spent hydro-refining catalyst	600°C air roasting + Na ₂ CO ₃ (12 wt%) for 30 min Water leaching (90°C) Chemical treatment Adsorption/desorption method	92 Na ₂ MoO ₄	-	-	-	-
Spent hydro-refining catalyst	900°C air roasting + NaCl (20 wt%) Water leaching (90°C) Chemical treatment	90 Na ₂ MoO ₄	-	-	-	-
Co-Mo Ni-Mo	Two step alkali-acid procedure (1) Alkaline leaching → dissolution of Mo (10 g/L; NaOH; 80°C; 1:20 S:L) (2) Acidic leaching → dissolution of Co/Ni (10 g/L; H ₂ SO ₄ ; 80°C; 1:20 S:L)	80	-	97	80	-
Spent HDS catalyst	Acidic leaching, 70°C (NHO ₃ /H ₂ SO ₄ /HCl = 2:1:1) Electrolysis	-	-	90	99	-
Spent HDS catalyst	Acidic leaching, 50°C 0.5 mol/L H ₂ C ₂ O ₄ + 3 mol/L H ₂ O ₂	-	-	90	65	-

ตารางที่ 2.6 การรีไซเคิลสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพด้วยกระบวนการโลหวิทยาความร้อนร่วมกับ โลหวิทยาสารละลาย (A. Akcil and F. Veglio, 2015) (ต่อ)

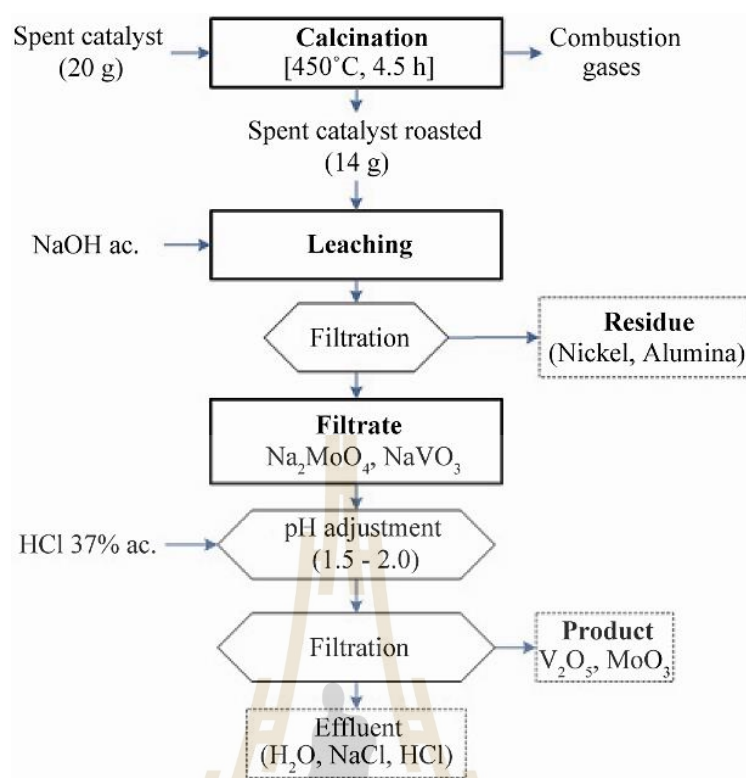
Catalyst	Leaching reagent	Metals recovered (wt.%)				
		Mo	V	Ni	Co	Al
Spent HDS catalyst	Acidic leaching, 80°C (H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂)	81	-	72	-	-
	Alkaline leaching, 80°C (NaOH + H ₂ O ₂) + Al precipitation at pH 8					
Ammonia leaching residue	Water leaching (90°C, 15 min, 50% S:L)	-	-	91	-	-

S. Suzuki and L. Gao, (1982) ได้ศึกษาการรีไซเคิลโลหะมีค่าจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพที่มีโมลิบดีนัม วาเนเดียม นิกเกิล และโคบอลต์เป็นองค์ประกอบ โดยเผาชิ้นงานตัวอย่างภายในเตาฟลูอิดไดซ์เบดที่อุณหภูมิ 800-850°C ซึ่งกระบวนการดังกล่าวถูกเรียกว่า “metrex process” ซึ่งนำชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผามาชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 30-70 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร อุณหภูมิการชะละลาย 100-200°C จากนั้นนำสารละลายมาตกตะกอนด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์และกรดไฮโดรคลอริกเพื่อกู้กลับคืนโมลิบดีนัม วาเนเดียม โคบอลต์และนิกเกิล ตามลำดับ ขั้นตอนการทดลองแสดงดังรูปที่ 2.13 ด้วยวิธีการดังกล่าวสามารถกู้กลับคืนโลหะโมลิบดีนัม นิกเกิลและโคบอลต์ได้สูงถึง 90 เปอร์เซ็นต์



รูปที่ 2.13 ขั้นตอนการกู้คืนโลหะจากสารเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพด้วยกระบวนการ metrex process (S. Suzuki and L. Gao, (1982))

A. Rojas, O. Fajardo, F. Gonzalez, N. Castillo and M. Gomez, (2012) ได้ศึกษาการสกัดโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ โดยมีขั้นตอนการทดลองแสดงดังรูปที่ 2.14 ในการทดลองได้เผาชิ้นงานตัวอย่างน้ำหนัก 20 กรัม อุณหภูมิ 450°C เป็นเวลา 4.5 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศปกติ จากการทดลองพบว่าน้ำหนักของชิ้นงานตัวอย่างหลังจากการเผาเหลือ 14 กรัม และได้ทำการทดลองชะละลายชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 6-20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร อุณหภูมิ 25°C เป็นเวลา 1-8 ชั่วโมง พบว่าการชะละลายด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีประสิทธิภาพในการชะละลายโมลิบดีนัมสูงถึง 95 เปอร์เซ็นต์ สารละลายที่ได้ซึ่งเป็นโซเดียมโมลิบเดต ได้ถูกนำไปปรับค่า pH ให้อยู่ในช่วง 1.5-2.0 ด้วยกรดไฮโดรคลอริก เพื่อให้โมลิบดีนัมที่อยู่ในสารละลายตกตะกอนออกมาในรูปของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ จากผลการทดลองพบว่าสามารถกู้โมลิบดีนัมกลับคืนได้ 95 เปอร์เซ็นต์

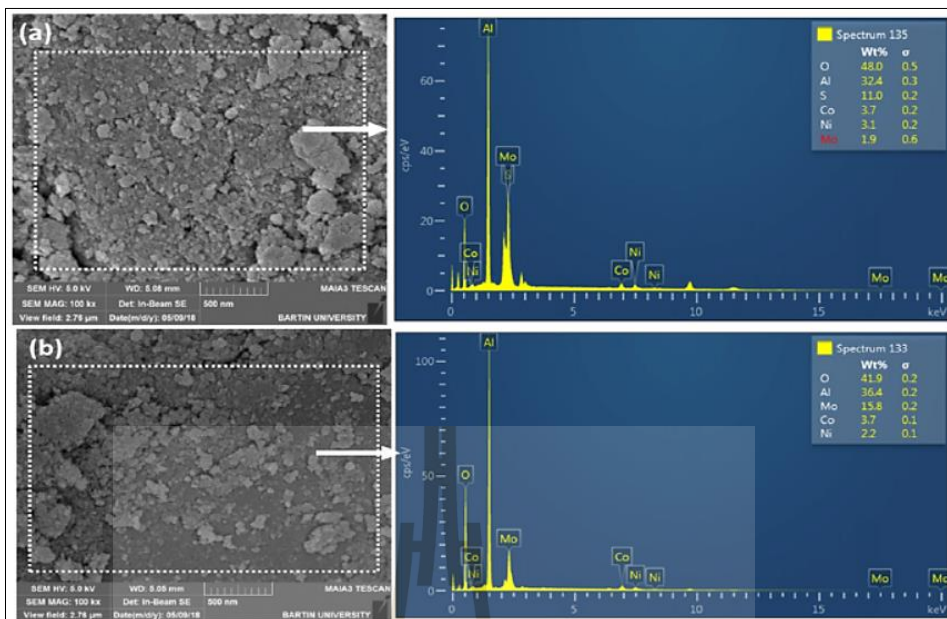


รูปที่ 2.14 ขั้นตอนการทดลองการสกัดโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ
(A. Rojas et al., 2012)

H. Arslanoglu and A. Yaras, (2019) ได้ศึกษาการสกัดโมลิบดีนัมและนิกเกิลจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพประเภท Mo-Co-Ni/ γ -Al₂O₃ ซึ่งมีส่วนผสมทางเคมีแสดงดังตารางที่ 2.7 ในการทดลองได้ตรวจวิเคราะห์ลักษณะของชิ้นงานตัวอย่างก่อนและหลังเผาด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope and Energy Dispersive X-ray Spectrometer (SEM-EDS) โดยมีผลการวิเคราะห์แสดงดังในรูปที่ 2.15 ซึ่งพบว่าชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการเผาไม่มีซัลเฟอร์ปกคลุมอยู่ที่ผิวเมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงานก่อนเผา ซึ่งในเบื้องต้นสรุปได้ว่าซัลเฟอร์ที่ปกคลุมอยู่บนผิวของชิ้นงานตัวอย่างได้ถูกขจัดออกไปจากการเผาชิ้นงานตัวอย่าง โดยผลจากการขจัดซัลเฟอร์ทำให้สารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพมีพื้นที่ผิวมากขึ้น ส่วนผสมทางเคมีของชิ้นงานหลังเผา แสดงดังในตารางที่ 2.8

ตารางที่ 2.7 ส่วนผสมทางเคมีของสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพประเภท Mo-Co-Ni/ γ -Al₂O₃

elements	Al	Mo	Co	Ni	Ca	C	S	P	other
wt.%	37.42	9.35	2.18	1.72	0.34	13.71	0.73	0.28	balance

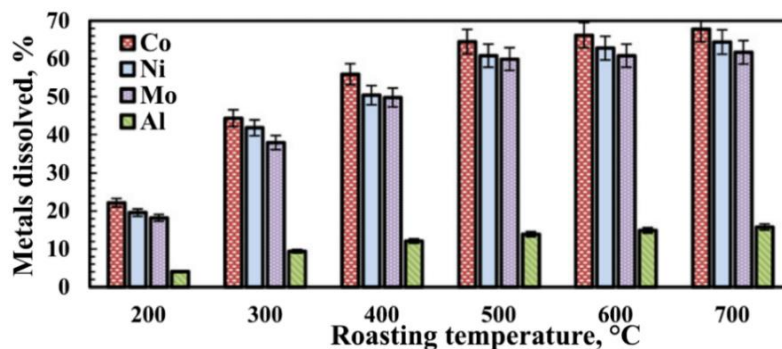


รูปที่ 2.15 ผลวิเคราะห์พื้นผิวชิ้นงานตัวอย่างของสารเร่งปฏิกิริยาด้วย SEM เพื่อศึกษาถึง การขจัดซัลเฟอร์ (a) ก่อนเผา (b) หลังเผา (H. Arslanoglu and A. Yaras, 2019)

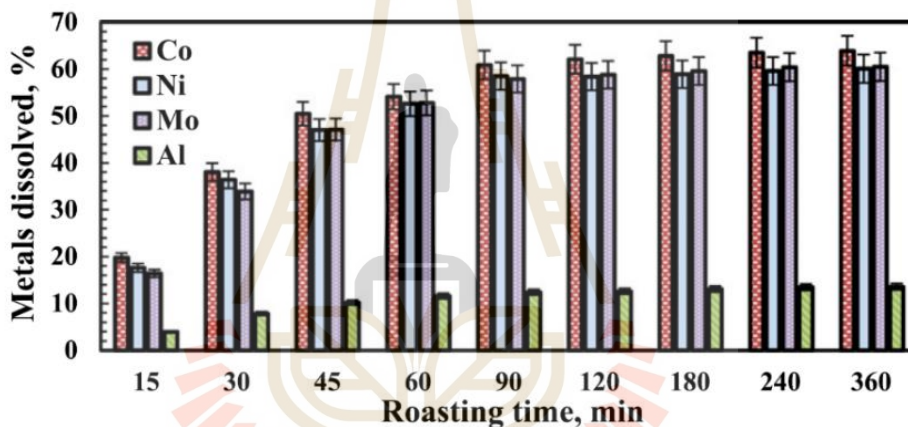
ตารางที่ 2.8 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพก่อนเผาและหลังเผาที่อุณหภูมิ 825°C (H. Arslanoglu and A. Yaras, 2019)

sample	surface area (m ² /g)
unroasted catalyst	148.9
roasted catalyst	225.7

จากการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาในเผาต่อความสามารถในการชะละลายของชิ้นงานตัวอย่าง ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 200-700°C เป็นเวลา 15-240 นาที มีผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 2.16 และ 2.17



รูปที่ 2.16 ผลของอุณหภูมิในการเผาต่อความสามารถในการชะละลายของชิ้นงานตัวอย่าง
(H. Arslanoglua and A. Yaras, 2019)

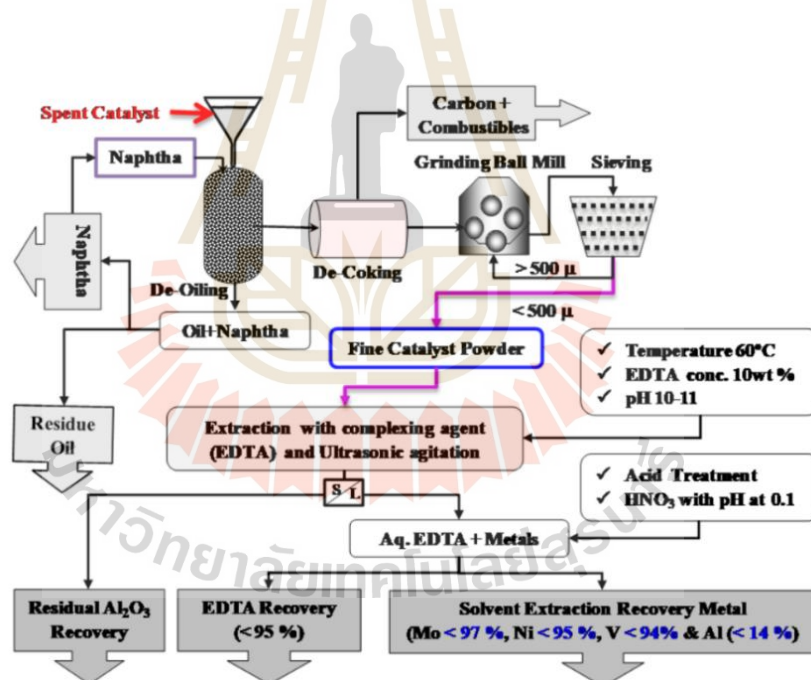


รูปที่ 2.17 ผลของเวลาในการเผาต่อความสามารถในการชะละลายของชิ้นงานตัวอย่าง
(H. Arslanoglua and A. Yaras, 2019)

จากการทดลองเผาชิ้นงานตัวอย่างที่อุณหภูมิสูงขึ้นจาก 200°C เป็น 500°C พบว่าสามารถชะละลายโมลิบดีนัมได้เพิ่มมากขึ้นจาก 20 เปอร์เซ็นต์ เป็น 60 เปอร์เซ็นต์ แต่เมื่ออุณหภูมิการเผาสูงกว่า 500°C ความสามารถในการชะละลายโมลิบดีนัมและธาตุอื่น ๆ ไม่แตกต่างกันไปจากการเผาที่อุณหภูมิ 500°C และการเผาชิ้นงานตัวอย่างที่เวลาเกินกว่า 90 นาที ไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อการชะละลายโมลิบดีนัมและธาตุอื่น ๆ จากการทดลองสามารถสรุปได้ว่า สภาวะการเผาชิ้นงานตัวอย่างที่เหมาะสมสำหรับการชะละลายโลหะ คือ การเผาที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 90 นาที นอกจากนี้คณะผู้วิจัยได้ศึกษาพฤติกรรมการชะละลายชิ้นงานตัวอย่างด้วยกรดฟอร์มิก (Formic acid: HCOOH) ความเข้มข้น 0.1-1 โมลต่อลิตร อัตราส่วนของของเหลวต่อของแข็ง 2.5-25 มิลลิลิตรต่อ

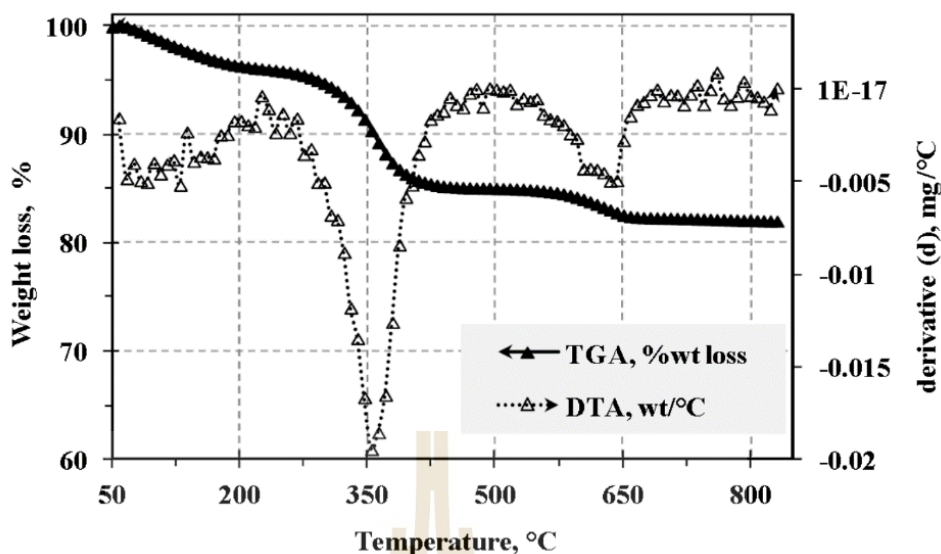
กรัม ที่อุณหภูมิ 20-120°C เวลา 10-240 นาที อัตราการกวน 300 รอบต่อนาที จากผลการทดลอง พบว่าการชะละลายด้วยกรดฟอร์มิกความเข้มข้น 0.6 โมลาร์ อัตราส่วนของของเหลวต่อของแข็ง 10 มิลลิลิตรต่อกรัม ที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 90 นาที สามารถกู้คืนโคบอลต์ได้ 97.15 เปอร์เซ็นต์, นิกเกิล 94.46 เปอร์เซ็นต์, โมลิบดีนัม 76.42 เปอร์เซ็นต์ และอะลูมิเนียม 19.56 เปอร์เซ็นต์

M. Marafi and M.S. Rana, (2017) ได้ศึกษาการสกัดโมลิบดีนัมและนิกเกิลจาก สารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพโดยการชะละลายด้วยสารละลาย EDTA Chelation (Ethylene Diamine Tetraacetic Acid) มีขั้นตอนการทดลองแสดงดังรูปที่ 2.18 โดยขั้นตอนการทดลองได้นำไป ขจัดน้ำมัน ซัลเฟอร์ และคาร์บอนที่ปกคลุมผิวชิ้นงานตัวอย่างก่อนที่จะนำไปชะละลาย และวิเคราะห์ การเปลี่ยนแปลงการสลายตัวของโครงสร้างขณะเผาด้วยเทคนิค TGA (thermogravimetric analysis) ผลการทดลองแสดงดังในรูปที่ 2.19 โดยพบว่าช่วงอุณหภูมิ 500-650°C เกิดการ เปลี่ยนแปลงน้ำหนักของชิ้นงานตัวอย่าง เนื่องจากเกิดการสลายตัวของคาร์บอนและซัลเฟอร์ที่ ปกคลุมอยู่บนผิวของชิ้นงานตัวอย่าง



รูปที่ 2.18 ขั้นตอนการทดลองการสกัดโลหะโดยการชะละลายด้วยสารละลาย EDTA

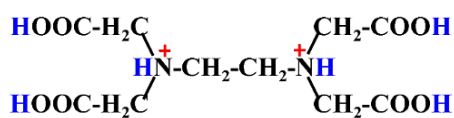
(M. Marafi and M.S. Rana, 2017)



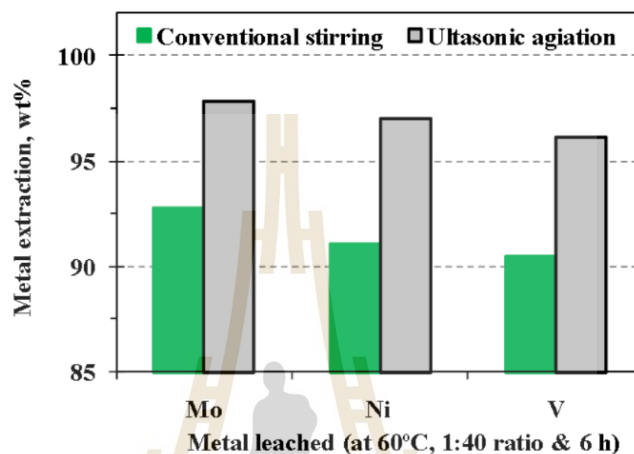
รูปที่ 2.19 ผลวิเคราะห์การสลายตัวของสารประกอบด้วยเทคนิค TGA

(M. Marafi and M.S. Rana, 2017)

สารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพที่ผ่านการเผาถูกบดให้ละเอียดและนำไปชะละลายด้วยสารละลาย EDTA ซึ่งมีโครงสร้างโมเลกุลแสดงดังรูปที่ 2.20 ในการทดลองได้ปรับเปลี่ยนตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อความสามารถในการชะละลาย ได้แก่ เวลา อุณหภูมิ และความเข้มข้นของสารชะละลาย โดยพบว่าการชะละลายด้วยสารละลาย EDTA เวลา 6 ชั่วโมง อุณหภูมิ 60°C ความเข้มข้น 1 กรัมต่อ 40 มิลลิลิตร ส่งผลให้เกิดการชะละลายโมลิบดีนัมได้มากถึง 93 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อทดลองสภาวะดังกล่าวรวมกับการกวนด้วยคลื่นความถี่สูง (Ultrasonic vibration) พบว่าการกวนด้วยคลื่นความถี่สูงส่งผลให้มีประสิทธิภาพการชะละลายได้ดีกว่าการกวนแบบปกติ โดยผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 2.21 จากนั้นนำสารละลาย EDTA มา Dechelation ด้วยกรดไนตริกโดยปรับค่า pH ของสารละลายให้เท่ากับ 1.8 ซึ่งจะทำให้เกิดการตกตะกอนของ EDTA (H_4EDTA) ส่วนสารละลายที่มีโลหะถูกนำมาสกัดด้วยตัวทำละลาย Cyanex-272 ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 40°C จากนั้นปรับค่า pH สารละลายด้วยกรดซัลฟิวริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยพบว่าโมลิบดีนัมจะตกตะกอนที่ pH 0 และนิกเกิลตกตะกอนที่ pH 3.3-7 ด้วยวิธีการดังกล่าวสามารถกู้กลับคืนโมลิบดีนัมได้ 98 เปอร์เซ็นต์ และนิกเกิล 97.5 เปอร์เซ็นต์



รูปที่ 2.20 โครงสร้างโมเลกุลของ EDTA (M. Marafi and M.S. Rana, 2017)

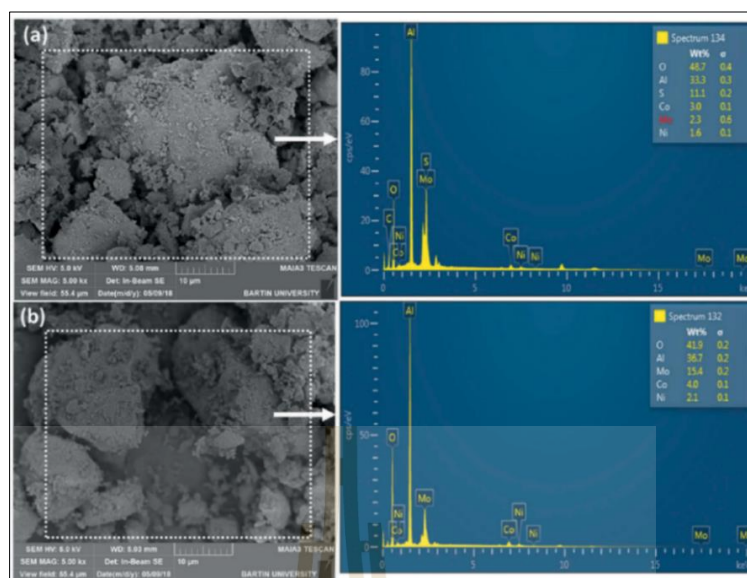


รูปที่ 2.21 เปรียบเทียบผลของการกวนที่แตกต่างกันในขณะชะละลายต่อความสามารถในการชะละลายโลหะในสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ (M. Marafi and M.S. Rana, 2017)

A. Yaras and H. Arslanoglua, (2019) ได้ศึกษาการสกัดโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพประเภท Mo-Co-Ni/ γ -Al₂O₃ มีส่วนผสมทางเคมีแสดงดังตารางที่ 2.9 ชิ้นงานตัวอย่างก่อนและหลังเผาได้ถูกนำไปวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope and Energy Dispersive X-ray Spectrometer (SEM-EDS) มีผลการวิเคราะห์แสดงดังในรูปที่ 2.22

ตารางที่ 2.9 ส่วนผสมทางเคมีของสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ (A. Yaras and H. Arslanoglua, 2019)

component	Al	Mo	Co	Ni	Ca	Fe	C	S	P
wt.%	36.85	8.57	1.92	1.87	0.49	0.024	14.02	0.68	0.36



รูปที่ 2.22 ผลวิเคราะห์ชิ้นงานตัวอย่างสารเร่งปฏิกิริยาด้วย SEM เพื่อศึกษาถึงการขจัดซัลเฟอร์

(a) ก่อนเผา และ (b) หลังเผา (A. Yaras and H. Arslanoglua, 2019)

จากการวิเคราะห์ด้วย SEM ชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาไม่พบซัลเฟอร์ปกคลุมอยู่บนพื้นผิวของชิ้นงานตัวอย่าง ซึ่งเป็นการบ่งบอกว่าการเผาชิ้นงานตัวอย่างสามารถขจัดซัลเฟอร์ที่ปกคลุมอยู่บนผิวชิ้นงานตัวอย่างได้และส่งผลให้ชิ้นงานตัวอย่างมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นอีกด้วย โดยผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวชิ้นงานตัวอย่างแสดงดังในตารางที่ 2.10

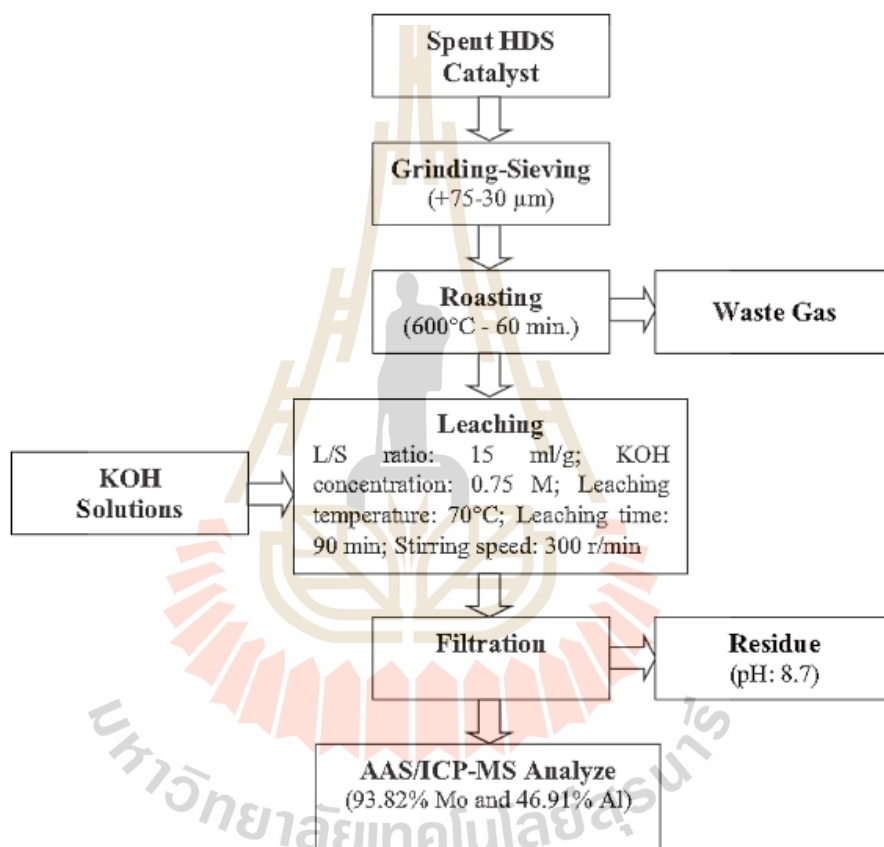
ตารางที่ 2.10 ผลวิเคราะห์พื้นที่ผิวของชิ้นงานตัวอย่างก่อนเผาและหลังเผาที่อุณหภูมิ 600°C

(A. Yaras and H. Arslanoglua, 2019)

Sample	Surface area (m ² /g)
unroasted catalyst	148.9
roasted catalyst	259.9

การชะละลายชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เพื่อเลือกชะละลายโมลิบดีนัมให้อยู่ในสารละลายโดยที่นิกเกิลยังคงอยู่ในรูปของของแข็ง ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการทดลอง 0.1-1 โมลาร์ อัตราส่วนของของเหลวต่อของแข็งเท่ากับ 2.5-25 มิลลิลิตรต่อกรัม อุณหภูมิ 10-100°C เวลา 5-360 นาที โดยปฏิกิริยาทางเคมี

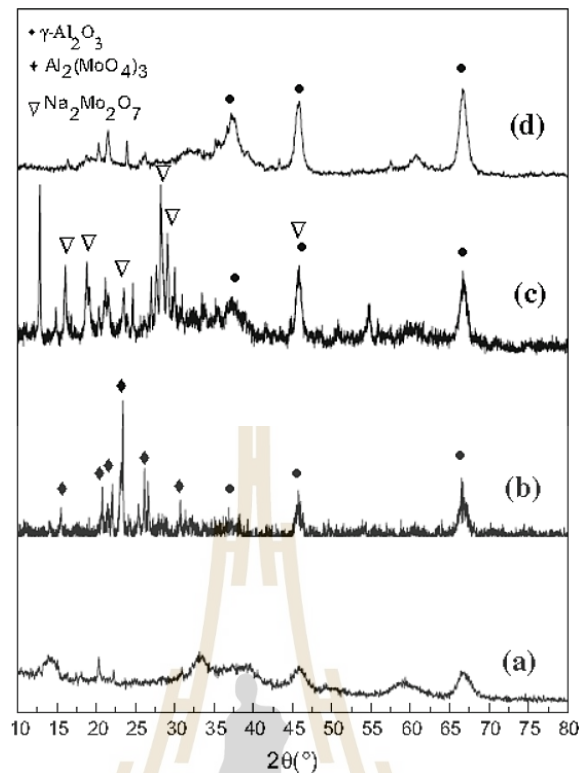
ที่เกิดขึ้นแสดงดังสมการที่ (2.6) โดยโมลิบดีนัมจะละลายอยู่ในรูปของโพแทสเซียมโมลิบเดต จากการทดลองพบว่าเมื่อชะละลายด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.75 โมลาร์ อัตราส่วนของเหลวต่อของแข็ง 15 มิลลิลิตรต่อกรัม อุณหภูมิ 90°C เวลา 90 นาที สามารถชะละลายโมลิบดีนัมได้สูงถึง 93.82 เปอร์เซ็นต์



รูปที่ 2.23 ขั้นตอนการทดลองการชะละลายสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ

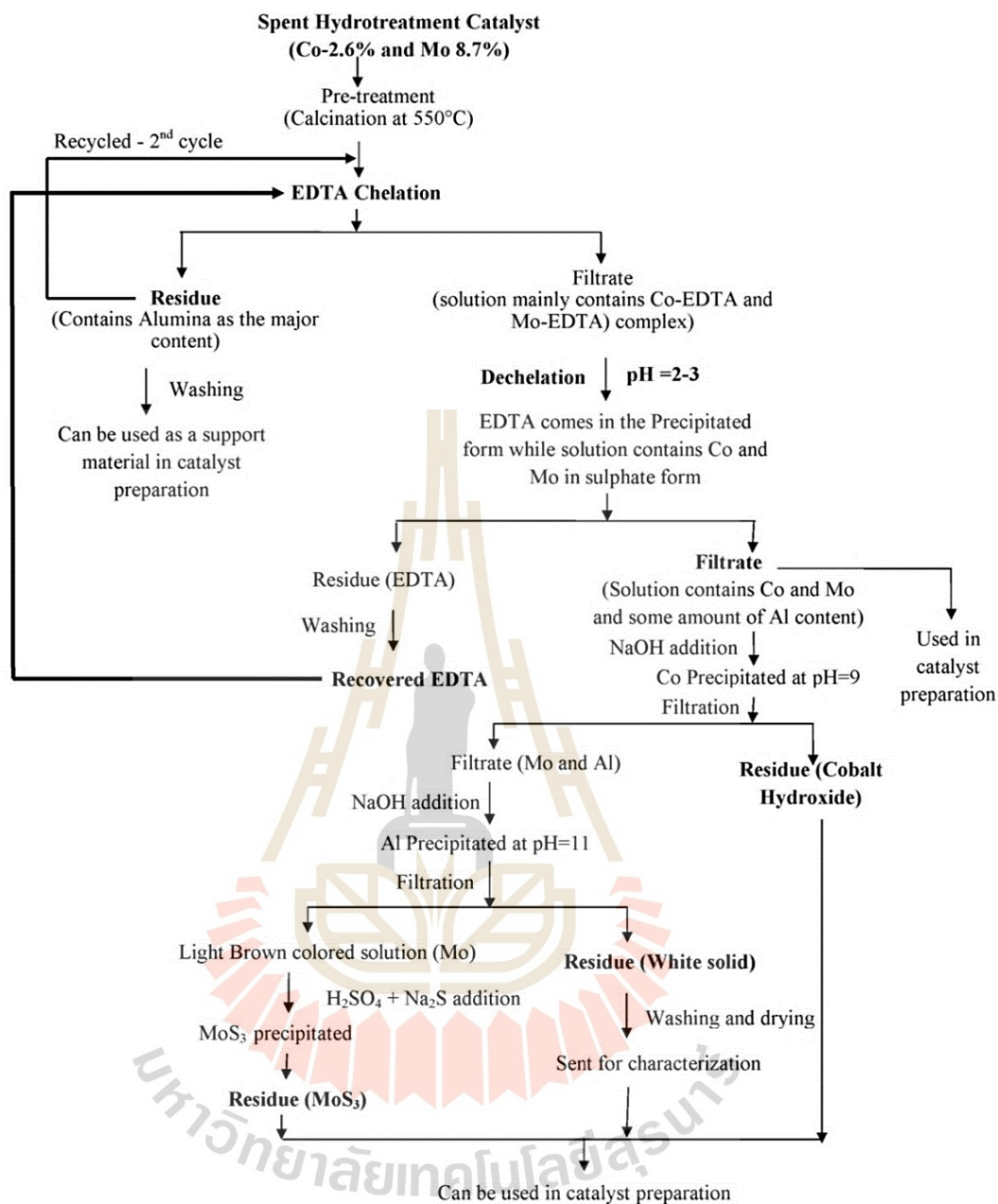
(A. Yaras and H. Arslanoglu, 2019)

S. Huang, J. Liu, C. Zhang, B. Hu, X. Wang, M. Wang and X. Wang, (2019) ได้ศึกษาการกู้คืนโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิดที่มีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบ โดยศึกษาถึงอิทธิพลของการเผาต่อความสามารถในการชะละลายโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพและชะละลายชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาแล้วด้วยน้ำดีไอ เพื่อศึกษาความสามารถในการชะละลายโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ ขั้นตอนการเผาแบ่งเป็น 2 ครั้ง คือ การเผาครั้งที่ 1 เป็นการทดสอบเผาชิ้นงานตัวอย่างด้วยเทคนิค TGA/DSC ภายใต้บรรยากาศปกติ อุณหภูมิ 100-1,000°C พบว่าที่อุณหภูมิการเผาสูงกว่า 400°C สามารถออกซิไดซ์ชิ้นงานตัวอย่างจากเดิมที่อยู่ในรูปของโมลิบดีนัมซัลไฟด์ที่มีลักษณะเป็นอสัณฐาน ดังแสดงในรูปที่ 3.24 (a) ให้อยู่ในรูปของโมลิบดีนัมออกไซด์ โดยที่โมลิบดีนัมอยู่ในรูปของอะลูมิเนียมโมลิบเดต ($Al_2(MoO_4)_3$) ดังแสดงในรูปที่ 3.24 (b) การเผาครั้งที่ 2 คือ นำชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาแล้วมาบดให้มีขนาด 75 ไมครอน น้ำหนัก 50 กรัม เผาร่วมกับโซเดียมคาร์บอเนตปริมาณ 5-60 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 500-700°C เป็นเวลา 1-3 ชั่วโมง ในขั้นตอนนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อต้องการเปลี่ยนรูปจากอะลูมิเนียมโมลิบเดต ให้อยู่ในรูปของโซเดียมโมลิบดิก ($Na_2Mo_2O_7$) ที่มีความสามารถในการละลายน้ำได้สูง จากนั้นนำชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาแล้วมาชะละลายด้วยน้ำดีไอ อุณหภูมิ 100°C เวลา 1-3 ชั่วโมง อัตราส่วนของของเหลวต่อของแข็งเท่ากับ 3-8 มิลลิลิตรต่อกรัม จากการทดลองพบว่าการเผาชิ้นงานตัวอย่างร่วมกับโซเดียมคาร์บอเนต 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 650°C เวลา 2.5 ชั่วโมง และนำมาชะละลายด้วยน้ำดีไอ อุณหภูมิ 100°C เวลา 2.5 ชั่วโมง อัตราส่วนของของเหลวต่อของแข็งเท่ากับ 7 มิลลิลิตรต่อกรัม สามารถชะละลายโมลิบดีนัมออกจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพได้สูงถึง 94 เปอร์เซ็นต์



รูปที่ 2.24 ผลวิเคราะห์ห้องค์ประกอบของชิ้นงานตัวอย่างด้วยเทคนิค XRD ของสารเร่งปฏิกิริยา
 เสื่อมสภาพ (a) ก่อนเผา (b) หลังเผาครั้งที่ 1 (c) หลังเผาพร้อมกับโซเดียมคาร์บอเนต
 และ (d) หลังชะละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน (S. Huang et al., 2019)

G. Chauhan, K. K. Pant, and K.D.P. Nigam, (2013) ได้ศึกษาการสกัดโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพประเภท $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ โดยมีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบ 8.7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีขั้นตอนการทดลองแสดงดังรูปที่ 2.25 ในการทดลองได้นำชิ้นงานตัวอย่างไปวิเคราะห์การขจัดคาร์บอนและซัลเฟอร์โดยการเผาด้วยเทคนิค TGA อุณหภูมิ 50-800°C พบว่าอุณหภูมิที่สูงกว่า 500°C ไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อความสามารถในการชะละลายโมลิบดีนัม ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการขจัดซัลเฟอร์และคาร์บอนที่ปกคลุมอยู่บนผิว คือ 500°C ในเวลา 5 ชั่วโมง และชะละลายด้วยสารละลาย EDTA ความเข้มข้น 0.1-0.6 โมลาร์ อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 1/5 ถึง 1/25 ที่อุณหภูมิห้อง จากการทดลองพบว่าสามารถชะละลายโมลิบดีนัมได้ 84.9 เปอร์เซ็นต์และโคบอลต์ 80.4 เปอร์เซ็นต์



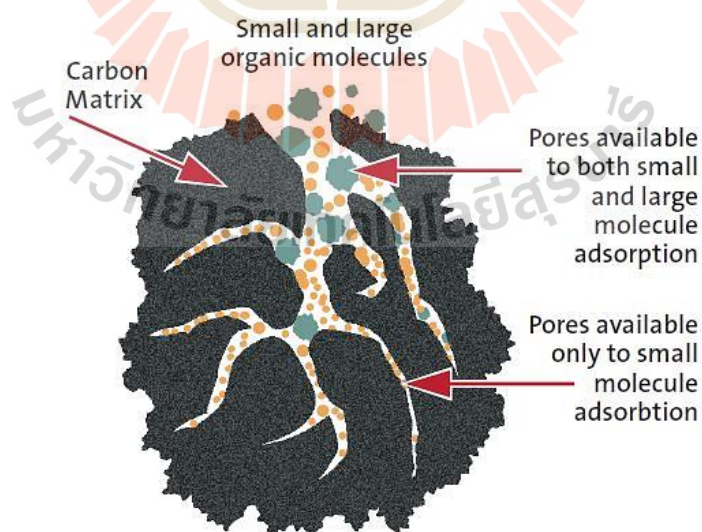
รูปที่ 2.25 ขั้นตอนการทดลองการสกัดโลหะจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ (G. Chauhan et al., 2013)

M. Marafi, M. S. Rana and H. Al-Sheeha, (2014) ได้ศึกษาการสกัดโลหะมีค่าจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพโดยการนำชิ้นงานตัวอย่างไปเผาพร้อมกับเกลือ 2 ชนิด ได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมคาร์บอเนต เมื่อเผาชิ้นงานตัวอย่างร่วมกับโซเดียมคาร์บอเนตในปริมาณ 10-35 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 550-850°C เวลา 10 นาที ถึง 2 ชั่วโมง และเผาสารเร่งปฏิกิริยาร่วมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ 15-70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 400°C และ

450°C เป็นเวลา 60 นาที พบว่าชิ้นงานตัวอย่างที่เผาพร้อมกับโซเดียมคาร์บอเนต 25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อุณหภูมิ 700°C เวลา 120 นาที สามารถชะละลายโมลิตินัมได้ 99 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ชิ้นงานตัวอย่างที่เผาพร้อมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 480°C เวลา 60 นาที ก็สามารถชะละลายโมลิตินัมได้ถึง 99 เปอร์เซ็นต์เช่นกัน อีกทั้งยังได้ศึกษาการเผาชิ้นงานตัวอย่างร่วมกับโซเดียมคาร์บอเนตและโซเดียมไฮดรอกไซด์ จากนั้นนำชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาแล้วมาชะละลายด้วยน้ำที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 10-120 นาที พบว่าการเผาชิ้นงานตัวอย่างร่วมกับโซเดียมคาร์บอเนต อุณหภูมิ 700°C ความเข้มข้น 25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เวลา 120 นาที สามารถชะละลายโมลิตินัมได้ 99 เปอร์เซ็นต์ และการเผาชิ้นงานตัวอย่างร่วมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ อุณหภูมิ 480°C และชะละลายด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 60 นาที สามารถชะละลายโมลิตินัมได้ 99 เปอร์เซ็นต์

2.4 การดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์

ถ่านกัมมันต์หรือคาร์บอนกัมมันต์ (Activated carbon หรือ Activated charcoal) มีโครงสร้างคล้ายกับแบบจำลองที่แสดงดังรูปที่ 2.26 โดยมีโครงสร้างแบบอสัณฐาน (Amorphous carbon) และเป็นสารที่มีความสามารถในการดูดซับสูง ถ่านกัมมันต์เป็นสารที่ผ่านกระบวนการกระตุ้นด้วยสารเคมีหรือวิธีการทางกายภาพเพื่อให้โครงสร้างทางกายภาพมีรูพรุนขนาดเล็ก (1.8-100 นาโนเมตร) เป็นจำนวนมากกระจายอยู่ทั่วก้อนซึ่งทำให้มีพื้นที่ผิวสูง (รุจิรา, 2556)



รูปที่ 2.26 แบบจำลองโครงสร้างของถ่านกัมมันต์ (<https://www.sod.co.th/activated-carbon>, 15 มีนาคม 2565)

กลไกการดูดซับของถ่านกัมมันต์เกิดจากการเกาะตัวหรือยึดติดกันของไอออนต่าง ๆ จากสารละลายมาติดติดกับพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ตามช่องว่างและรูพรุนของถ่านกัมมันต์ดังแสดงในรูปที่ 2.26 เนื่องจากบริเวณผิวของรูพรุนมีอิเล็กตรอนอิสระที่สามารถแลกเปลี่ยนประจุได้ดี ดังนั้น การที่ถ่านกัมมันต์มีรูพรุนขนาดเล็กและมีพื้นที่ผิวจำนวนมากทำให้มีคุณสมบัติในการดูดซับและความว่องไวในการดูดซับสูง อย่างไรก็ตาม การดูดซับจะเกิดขึ้นได้ในกรณีที่รูพรุนมีขนาดใหญ่กว่าขนาดของโมเลกุลที่จะถูกดูดซับเล็กน้อย ซึ่งปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับของถ่านกัมมันต์ ได้แก่ ขนาดและพื้นที่ผิวในการดูดซับ ลักษณะของสารดูดซับ อุณหภูมิ ค่าความเป็นกรด-ด่างและเวลาในการดูดซับ โดยที่ถ่านกัมมันต์สามารถแบ่งตามชนิดของสารที่ถูกดูดซับ ดังนี้ (ฉวีวรรณ เฟื่องพิทักษ์, 2562)

1. ถ่านกัมมันต์ที่ใช้งานเกี่ยวกับแก๊ส (Gas adsorbent) เป็นถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการดูดซับแก๊สพิษ กลิ่น และไอของสารอินทรีย์ โดยส่วนมากจะเป็นถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการกระตุ้นถ่านสังเคราะห์ชนิดแข็ง (Hard artificial char) ซึ่งเป็นถ่านที่ได้จากเกล็ดผลไม้และถ่านไม้ที่ได้จากการเผาที่ความดันสูง

2. ถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการฟอกสี (Color adsorbent) เป็นถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการฟอกสีของสารละลาย ส่วนใหญ่เป็นถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการกระตุ้นถ่านสังเคราะห์ชนิดอ่อน (Soft artificial char) ซึ่งเป็นถ่านที่ได้จากถ่านไม้ ถ่านขานอ้อยจากแกลบ ถ่านจากหินน้ำมันและถ่านจากกากน้ำตาล

3. ถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการแยกโลหะ (Metal adsorbent) เป็นถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการแยกโลหะชนิดต่าง ๆ ออกจากกัน เช่น ถ่านที่ใช้แยกเงิน ทองคำ แพลทินัมออกจากแร่

เมื่อใช้งานถ่านกัมมันต์ไประยะหนึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพในการดูดซับมีค่าต่ำลง เนื่องจากช่องว่างภายในรูพรุนของถ่านกัมมันต์มีน้อยลง จึงจำเป็นต้องทำการเปลี่ยนถ่ายถ่านกัมมันต์ใหม่เข้าไปทดแทนถ่านกัมมันต์เสื่อมสภาพแล้ว โดยที่ถ่านกัมมันต์เสื่อมสภาพดังกล่าวสามารถนำกลับมาใช้งานใหม่โดยการนำไปผ่านกระบวนการกระตุ้นซ้ำ (Re-activated) เพื่อขจัดสิ่งแปลกปลอมต่าง ๆ ที่ถูกดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การกู้คืนโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิดที่มีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบโดยการผลิตเป็นโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ด้วยกระบวนการโลหวิทยาความร้อนร่วมกับโลหวิทยาสารละลาย มีปริทรรศน์วรรณกรรมที่เกี่ยวข้องที่น่าสนใจ ดังนี้

K.H. Park, D. Mohaoatra and C.W. Nam, (2007) ได้ศึกษาพฤติกรรมการชะละลายโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิด $\text{Co-Ni-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ในการทดลองได้เผาชิ้นงานตัวอย่างน้ำหนัก 100 กรัม ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศปกติ เมื่อครบ

เวลาตามสภาวะที่กำหนดปล่อยแล้วจึงให้เย็นตัวภายในเตา ซึ่งกระบวนการเผาตั้งกล่าวส่งผลให้ชิ้นงานตัวอย่างมีปริมาณของคาร์บอนและซิลเฟอร์น้อยลงอย่างเห็นได้ชัด จากนั้นจะละลายชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาด้วยโซเดียมคาร์บอเนต ความเข้มข้น 20-50 กรัมต่อลิตร อุณหภูมิ 30-90°C อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 กรัมต่อลิตร เวลา 1 ชั่วโมง จากการทดลองพบว่าการละลายโมลิบดีนัมด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 30 กรัมต่อลิตร อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง สามารถละลายโมลิบดีนัมได้สูงถึง 98 เปอร์เซ็นต์

K.H. Park, D. Mohapatra and B. Ramachandra Reddy, (2006) ได้ศึกษาการกู้คืนโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ โดยศึกษาพฤติกรรมการละลายโมลิบดีนัมด้วยโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 20-90 กรัมต่อลิตร อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนตจาก 20 กรัมต่อลิตร เป็น 90 กรัมต่อลิตร สามารถละลายโมลิบดีนัมเพิ่มมากขึ้นจาก 20 เป็น 40 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งวิธีการดังกล่าวมีประสิทธิภาพในการละลายโมลิบดีนัมได้ไม่ดิ่ง ผู้วิจัยจึงได้ศึกษาเพิ่มเติมโดยการละลายด้วยโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 20-90 กรัมต่อลิตร ร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้น 1-8 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากผลการทดลองพบว่าสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการละลายโมลิบดีนัม คือ การละลายด้วยโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 40 กรัมต่อลิตร ร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 6 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร จึงสามารถละลายโมลิบดีนัมได้มากถึง 85 เปอร์เซ็นต์ จากนั้นนำสารละลายที่ได้จากการละลายที่สภาวะการทดลองดังกล่าวเป็นสารตั้งต้นของกระบวนการดูดซับไอออนของโลหะด้วยถ่านกัมมันต์ โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อขจัดธาตุมลทินอื่น ๆ ในสารละลายก่อนนำสารละลายดังกล่าวไปตกตะกอน และนำถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการดูดซับไอออนของโลหะดังกล่าวมาคายซับด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งสารละลายโมลิบดีนัมที่ได้จะอยู่ในรูปของแอมโมเนียมโมลิบเดต จากนั้นตกตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดตด้วยกรดไฮโดรคลอริก ที่อุณหภูมิ 90°C และเผาตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดตที่อุณหภูมิ 450°C เพื่อเปลี่ยนให้แอมโมเนียมโมลิบเดตอยู่ในรูปของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ ด้วยวิธีการดังกล่าวสามารถที่จะกู้กลับคืนโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพโดยผลิตเป็นโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์ถึง 99.4 เปอร์เซ็นต์

B.B. Kar, P. Datta และ V.N. Misra, (2004) ได้ศึกษาการสกัดโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ โดยทำการทดลองเผาสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพน้ำหนัก 20 กรัม ผสมกับโซเดียมคาร์บอเนต 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 450-700°C เป็นเวลา 30 นาที เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาต่อประสิทธิภาพการละลายของโมลิบดีนัม จากการทดลองพบว่าสภาวะที่เหมาะสม คือการเผาชิ้นงานตัวอย่างที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 30 นาที และละลายชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาด้วยน้ำดีไอ อุณหภูมิ 80°C อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 10 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากผลการทดลองพบว่ามีประสิทธิภาพในการละลายโมลิบดีนัม

สูงถึง 99 เปอร์เซ็นต์ และปรับค่า pH ของสารละลายดังกล่าวด้วยกรดไฮโดรคลอริกให้มี ค่า pH เป็น 2 เพื่อให้เกิดการตกตะกอนของโซเดียมคลอไรด์ จากนั้นใช้แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ในการปรับค่า pH ให้เป็น 11 เพื่อให้เกิดการตกตะกอนของแอมโมเนียมโมลิบเดต จากนั้นล้างตะกอนด้วยน้ำอุ่น 2-3 ครั้ง และเผาตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดตที่อุณหภูมิ 450°C เพื่อเปลี่ยนสารประกอบให้อยู่ในรูปของ โมลิบดินัมไตรออกไซด์ จากกระบวนการดังกล่าวพบว่าโมลิบดินัมไตรออกไซด์มีความบริสุทธิ์ 92.4 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งถือว่ามีความบริสุทธิ์น้อย จึงนำสารละลายที่ได้จากการปรับค่า pH ด้วยกรด ไฮโดรคลอริกมาเข้าสู่กระบวนการดูดซับไอออนด้วยถ่านกัมมันต์เพื่อขจัดธาตุมลทินในสารละลายก่อน ทำการตกตะกอนและคายซับด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ที่อุณหภูมิ 90°C เพื่อให้เกิดการ ตกตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดตและนำไปเผาที่อุณหภูมิ 450°C ด้วยวิธีการดังกล่าวพบว่าโมลิบดินัม ไตรออกไซด์มีความบริสุทธิ์สูงถึง 99.90 เปอร์เซ็นต์

จากการศึกษาปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกี่ยวข้องกับการรีไซเคิลโมลิบดินัมจากสารเร่งปฏิกิริยา เสื่อมสภาพด้วยกระบวนการโลหวิทยาสามารถทำได้หลายวิธี เช่น กระบวนการโลหวิทยาความร้อน กระบวนการโลหวิทยาสารละลาย และกระบวนการโลหวิทยาความร้อนร่วมกับโลหวิทยาสารละลาย เป็นต้น อย่างไรก็ตาม ในประเทศไทยยังไม่มีเทคโนโลยีรีไซเคิลโลหะมีค่าจากสารเร่งปฏิกิริยา เสื่อมสภาพ ซึ่งวิธีการกำจัดของเสียประเภทสารเร่งปฏิกิริยาในประเทศไทยทำโดยเก็บรวบรวมและ ขายหรือส่งให้กับบริษัทรับกำจัดของเสีย โดยบริษัทดังกล่าวจะรวบรวมให้มีของเสียในปริมาณมาก ก่อนค่อยส่งขายต่อไปยังต่างประเทศเพื่อนำเอาของเสียดังกล่าวไปสกัดเอาโลหะมีค่ากลับมาใช้ ประโยชน์ใหม่ด้วยกระบวนการทางโลหวิทยา ด้วยเหตุนี้ ผู้วิจัยจึงได้เล็งเห็นถึงความสำคัญ ในการรีไซเคิลโลหะจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ เพื่อเป็นแนวทางในการพัฒนางานวิจัย ภายในประเทศ ลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เพิ่มมูลค่าให้กับของเสียที่เกิดจากภาคอุตสาหกรรม และ เป็นการจัดการของเสียอันตรายได้อย่างเหมาะสมเพื่อนำเอาโลหะมีค่ากลับมาใช้ประโยชน์ใหม่

งานวิจัยนี้ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัทรับกำจัดของเสียแห่งหนึ่งในการให้ตัวอย่างของ เสียประเภทสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิดที่มีโมลิบดินัมเป็นองค์ประกอบ มาทำการศึกษาวิจัยการ กู้คืนโมลิบดินัม ซึ่งของเสียดังกล่าวมีส่วนผสมทางเคมีที่คล้ายคลึงกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่ได้กล่าวใน หัวข้อที่ 2.5 ผู้วิจัยจึงได้ทำการรวบรวมข้อดีในแต่ละขั้นตอนของงานวิจัยมาประยุกต์ใช้กับงานวิจัยนี้ โดยงานวิจัยนี้สนใจที่จะศึกษาการรีไซเคิลโมลิบดินัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิดที่มี โมลิบดินัมเป็นองค์ประกอบด้วยกระบวนการโลหวิทยาความร้อนร่วมกับโลหวิทยาสารละลาย เพื่อ สกัดเอาโมลิบดินัมกลับมาใช้ประโยชน์ใหม่ในรูปของโมลิบดินัมไตรออกไซด์ ซึ่งในแต่ละกระบวนการมี วัตถุประสงค์และปัจจัยที่ส่งผลต่อกระบวนการต่าง ๆ ดังนี้

กระบวนการโลหวิทยาความร้อนมีวัตถุประสงค์เพื่อต้องการขจัดซัลเฟอร์และคาร์บอนที่ ปกคลุมบนพื้นผิวของสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ เพื่อเปลี่ยนลักษณะทางกายภาพให้เหมาะสมสำหรับ

การชะละลาย ซึ่งตัวแปรที่สำคัญต่อการขจัดซัลเฟอร์และคาร์บอน คือ อุณหภูมิการเผาสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ กระบวนการโลหวิทยาสารละลาย มีขั้นตอนการศึกษา 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนที่ 1 การชะละลาย มีวัตถุประสงค์เพื่อแยกโมลิบดีนัมออกจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพโดยให้อยู่ในรูปของสารละลาย โดยต้องการทำให้สารละลายมีปริมาณของโมลิบดีนัมสูงและมีปริมาณของธาตุมลทินต่ำ มีตัวแปรสำคัญที่ส่งผลต่อความสามารถในการเลือกชะละลายเฉพาะโมลิบดีนัม คือ ชนิดของสารชะละลาย (Leaching reagent) เนื่องจากโมลิบดีนัมถูกชะละลายได้ดีด้วยสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นด่าง ซึ่งสารชะละลายที่นิยมใช้ในการชะละลายโมลิบดีนัม คือ โซเดียมคาร์บอเนต สารละลายดังกล่าวสามารถหาซื้อได้ง่าย ราคาถูก เหมาะแก่การทดลองในห้องปฏิบัติการ ตัวแปรสำคัญที่ส่งผลต่อความสามารถในการชะละลายโมลิบดีนัม คือ ความเข้มข้นของสารชะละลาย (Leaching concentration) อัตราส่วนของของแข็ง (น้ำหนักของชิ้นงานตัวอย่าง) ต่อของเหลว (ปริมาตรของตัวทำละลาย) (S:L ratio) และเวลาที่ใช้ในการชะละลาย (Leaching time) ตัวแปรดังกล่าวล้วนส่งผลต่อปริมาณของโมลิบดีนัมในสารละลาย ขั้นตอนที่ 2 การกู้คืนโลหะโมลิบดีนัมจากสารละลายโดยการตกตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดต ทั้งนี้ ตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดตจะถูกนำไปเผาเพื่อเปลี่ยนรูปของสารประกอบให้เป็นโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย โดยความบริสุทธิ์ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ขึ้นอยู่กับความบริสุทธิ์ของตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดตด้วย ดังนั้น การกำหนดสภาวะการตกตะกอนเพื่อให้ได้แอมโมเนียมโมลิบเดตที่มีความบริสุทธิ์สูงจึงมีความสำคัญ ซึ่งปัจจัยที่ส่งผลต่อความบริสุทธิ์ของตะกอนดังกล่าว ได้แก่ ค่า pH ของสารละลายและการทำให้สารละลายก่อนการตกตะกอนมีความบริสุทธิ์มากขึ้นโดยวิธีการขจัดสารมลทินด้วยการดูดซับไอออนของโลหะด้วยถ่านกัมมันต์ (Carbon adsorption) ผู้วิจัยพบว่าปัจจัยดังกล่าวล้วนส่งผลต่อประสิทธิภาพในการรีไซเคิลโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ ดังนั้น ในการศึกษาวิจัยนี้จึงได้ศึกษาถึงอิทธิพลของปัจจัยดังกล่าว เพื่อทราบถึงอิทธิพลที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการรีไซเคิลโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพแล้วชนิดที่มีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบโดยการผลิตเป็นโมลิบดีนัมไดรอกไซด์

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

บทนี้กล่าวถึงวิธีการดำเนินการวิจัย ซึ่งรายละเอียดในการดำเนินการวิจัย แบ่งเป็นหัวข้อต่าง ๆ ดังนี้

- 1) วัตถุประสงค์และสารเคมี
- 2) เครื่องมือและอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้อง
- 3) เครื่องมือและอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องสำหรับวิเคราะห์ส่วนประกอบทางเคมี
- 4) ขั้นตอนการศึกษาวิจัย
- 5) สภาวะการทดลอง

3.1 วัตถุประสงค์และสารเคมี

วัตถุประสงค์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลองมีดังนี้

3.1.1 วัตถุประสงค์ที่ใช้ในการทดลอง

สารเร่งปฏิกิริยาเชื่อมสภาพชนิดที่มีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบมีลักษณะเป็นเกล็ดขนาดเล็ก รูปลักษณะเป็นแท่งตันสีดำโดยมีขนาดพื้นที่หน้าตัดประมาณ 2×2 มิลลิเมตร และยาวประมาณ 4 มิลลิเมตร ลักษณะทางกายภาพของสารเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบที่เชื่อมสภาพแสดงดังในรูปที่ 3.1 ของเสียดังกล่าวได้นำมาจากบริษัทรับกำจัดของเสียแห่งหนึ่ง ซึ่งบริษัทดังกล่าวได้ให้ความอนุเคราะห์ของเสียสำหรับใช้เป็นวัตถุประสงค์เริ่มต้นในการศึกษาวิจัยนี้ ส่วนผสมทางเคมีของของเสียดังกล่าวซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค WD-XRF ดังแสดงในตารางที่ 3.1 พบว่ามีปริมาณของโมลิบดีนัม 11.46 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และนิกเกิล 2.46 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยโมลิบดีนัมและนิกเกิลเป็นโลหะซึ่งเป็นองค์ประกอบพื้นฐานของสารเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับการขจัดซัลเฟอร์จากน้ำมันดิบในกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (Nickel Molybdenum Hydrodesulfurization catalyst: NiMo HDS catalyst) โลหะทั้งสองจะถูกจับยึดโดยโครงสร้างที่เป็นอะลูมินา (Al_2O_3) ดังนั้นในการวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีจึงปรากฏส่วนผสมของอะลูมิเนียมและออกซิเจนด้วย โดยชิ้นงานซึ่งเป็นสารเร่งปฏิกิริยาเชื่อมสภาพที่นำมาศึกษาในครั้งนี้มีอะลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบ 26.93 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และมีออกซิเจน 41.95 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และจากการที่สารเร่งปฏิกิริยาเชื่อมสภาพดังกล่าวถูกใช้ในการขจัดซัลเฟอร์จากน้ำมันดิบ ดังนั้น สารเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วจึงมีส่วนผสมของซัลเฟอร์ด้วย นอกจากนี้ ในกระบวนการขจัดซัลเฟอร์จะเกิดการเกาะตัวของเขม่าตามพื้นผิวของสารเร่งปฏิกิริยา โดยเขม่าดังกล่าวมีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ ดังนั้น

สารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพจึงมีซัลเฟอร์และคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ โดยชิ้นงานที่นำมาศึกษาในครั้งนี้มีซัลเฟอร์และคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ 7.16 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และ 6.79 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ



รูปที่ 3.1 ตัวอย่างลักษณะของสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิดที่มีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบ

ตารางที่ 3.1 ส่วนผสมทางเคมีของสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิดที่มีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบ (วิเคราะห์ด้วยเทคนิค WD-XRF)

ธาตุ	Mo	Ni	S	C	O	Al	อื่น ๆ
ปริมาณ (wt.%)	11.46	2.46	7.16	6.79	41.95	26.93	3.25

3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1) สารเคมีที่ใช้สำหรับเตรียมสารละลาย (Leaching reagent)

สารละลายซึ่งใช้ในขั้นตอนการชะละลายโลหะ คือ สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ซึ่งสามารถเตรียมสารละลายนี้ได้จากการนำโซเดียมคาร์บอเนต (Sodium carbonate: Na_2CO_3) ความบริสุทธิ์มากกว่า 99.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แสดงดังรูปที่ 3.2 ซึ่งเป็นเกรดที่ใช้ในห้องปฏิบัติการสำหรับงานวิเคราะห์ (Analytical Reagent grade: AR grade) มาละลายในน้ำดีไอ (DI water) ซึ่งเป็นน้ำปราศจากไอออนในอัตราส่วนต่าง ๆ เพื่อให้ได้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนตที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กัน ในการทดลองได้ศึกษาความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตต่อความสามารถในการชะละลายโมลิบดีนัมโดยปรับเปลี่ยนค่าความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต 3 ค่า คือ 20 (0.19 M), 30 (0.28 M) และ 40 (0.38 M) กรัมต่อลิตร ในการศึกษาวิจัยนี้ได้เลือกใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนตในการชะละลายโมลิบดีนัมเพราะโมลิบดีนัมสามารถถูกชะละลายได้ดีด้วยสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นด่างประกอบกับโซเดียมคาร์บอเนตเป็นสารเคมีที่สามารถหาได้ง่าย ราคาถูก และเหมาะแก่การใช้งานในห้องปฏิบัติการ



รูปที่ 3.2 ตัวอย่างโซเดียมคาร์บอเนต

2) สารเคมีที่ใช้สำหรับปรับค่า pH

2.1 สารเคมีที่ใช้สำหรับปรับค่า pH ชนิดกรด

สารเคมีที่ใช้ในการปรับค่า pH ของสารละลายให้มีค่าน้อยลงหรือลดความเป็นด่างหรือเพิ่มความเป็นกรดมากขึ้นซึ่งได้ใช้ในการศึกษาวิจัยนี้คือ กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid: HCl) ที่มีความเข้มข้น 37 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ซึ่งเป็นกรดที่ใช้ในห้องปฏิบัติการสำหรับงานวิเคราะห์ (AR grade) รูปที่ 3.3 แสดงตัวอย่างสารละลายกรดที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ซึ่งสารละลายดังกล่าวถูกใช้ในการทดลอง 2 ขั้นตอน ได้แก่ ขั้นตอนที่ 1 คือ การเปลี่ยนรูปของสารประกอบของสารละลายภายหลังจากการชะละลาย จากเดิมสารละลายดังกล่าวอยู่ในรูปของสารละลายเกลือโมลิบดีนัม (Na_2MoO_4) มีค่า pH 9.30 ซึ่งยากต่อการเปลี่ยนสารละลายให้อยู่ในรูปของแอมโมเนียมโมลิบเดต ในขั้นตอนการเปลี่ยนรูปสารประกอบทำโดยใช้กรดไฮโดรคลอริกปรับค่า pH ของสารละลายเกลือโมลิบดีนัมให้มีความเป็นกรดมากขึ้น เป็นผลทำให้สารละลายเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของสารละลายโมลิบดีนัมเฮกซะคลอไรด์ (MoCl_6) ที่ง่ายต่อการเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของแอมโมเนียมโมลิบเดตในขั้นตอนถัดไป ทั้งนี้ ในขั้นตอนของการเปลี่ยนรูปสารประกอบได้ศึกษาผลของค่า pH ของสารละลายต่อปริมาณของโมลิบดีนัมในสารละลายโดยปรับเปลี่ยนค่า pH ด้วยกรดไฮโดรคลอริกเป็น 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50, 1.75 และ 2.00 และในขั้นตอนที่ 2 คือ การตกตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดต ทำโดยการใส่กรดไฮโดรคลอริกปรับค่า pH ของสารละลายที่อยู่ในรูปของแอมโมเนียมโมลิบเดตที่ค่า pH 2 เพื่อให้เกิดการตกตะกอนของแอมโมเนียมโมลิบเดต ซึ่งในขั้นตอนของการตกตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดตด้วยกรดไฮโดรคลอริกทำให้สารละลายที่ได้ภายหลังจากการตกตะกอนอยู่ในรูปของแอมโมเนียมคลอไรด์ ซึ่งสามารถนำไปรีไซเคิลเพื่อนำสารละลายดังกล่าวไปประยุกต์ใช้ในกระบวนการอื่น ๆ



รูปที่ 3.3 ตัวอย่างกรดไฮโดรคลอริก

2.2 สารเคมีที่ใช้สำหรับปรับค่า pH ชนิดต่าง

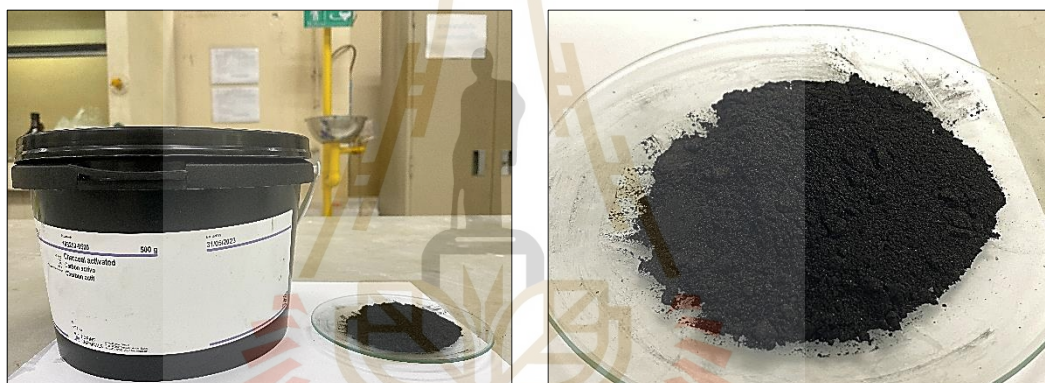
สารเคมีที่ใช้ในการปรับ pH ของสารละลายให้มีค่ามากขึ้นหรือลดความเป็นกรดหรือเพิ่มความเป็นด่างมากขึ้นซึ่งได้ใช้ในการศึกษาวิจัยนี้คือ สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์หรือแอมโมเนีย (Ammonium hydroxide: NH_4OH) ซึ่งเป็นสารผสมระหว่างสารละลายแอมโมเนีย (Ammonia: NH_3) กับน้ำดีไอความเข้มข้น 30 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร รูปที่ 3.4 แสดงตัวอย่างของสารละลายต่างที่ใช้ในงานวิจัยนี้ สารละลายดังกล่าวมีสถานะเป็นของเหลวใสและมีกลิ่นเฉพาะเช่นเดียวกับกลิ่นแก๊สแอมโมเนีย ซึ่งเป็นสารละลายเกรดที่ใช้สำหรับห้องปฏิบัติการ โดยทั่วไปตามมาตรฐาน American Chemical Society (ACS grade) ซึ่งสารละลายดังกล่าวถูกใช้ในการทดลอง 2 ขั้นตอน ได้แก่ ขั้นตอนที่ 1 คือ ขั้นตอนการเปลี่ยนรูปสารประกอบจากสารละลายโมลิบดีนัมเฮกซะคลอไรด์ ให้อยู่ในรูปของสารละลายแอมโมเนียมโมลิบเดต โดยใช้แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ปรับให้สารละลายมีค่า pH 11 เพื่อให้สารละลายอยู่ในรูปของแอมโมเนียมโมลิบเดตที่เหมาะสมสำหรับการตกตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดต และขั้นตอนที่ 2 คือ การคายซับไอออนของโมลิบดีนัมออกจากถ่านกัมมันต์ (Desorption) โดยใช้สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ในการดึงไอออนของโมลิบดีนัมออกจากถ่านกัมมันต์ และในขั้นตอนดังกล่าวได้ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ต่อประสิทธิภาพในการคายซับไอออนของโมลิบดีนัมจากถ่านกัมมันต์ โดยปรับเปลี่ยนค่าความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 5, 10, 15, 20, 25 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ทั้งนี้ ในการศึกษาวิจัยนี้ได้เลือกใช้สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการคัดเลือกดึงเฉพาะไอออนของโมลิบดีนัมออกจากถ่านกัมมันต์ได้ดี มีราคาถูก สามารถหาซื้อได้ง่าย รวมไปถึงสารละลายภายหลังจากการตกตะกอนจะอยู่ในรูปของสารละลายแอมโมเนียมคลอไรด์ ซึ่งสามารถนำสารละลายดังกล่าวไปฟื้นฟูคุณภาพและนำไปประยุกต์ใช้กับงานอื่น ๆ ได้



รูปที่ 3.4 ตัวอย่างแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์

3) สารที่ใช้สำหรับกำจัดธาตุมลทินในขั้นตอนการตกตะกอนของแอมโมเนียม โมลิบเดต

สารที่ใช้สำหรับกำจัดธาตุมลทินในขั้นตอนของการดูดซับไอออนของโลหะ คือ ถ่านกัมมันต์หรือคาร์บอนกัมมันต์ (Activated carbon หรือ Activated charcoal) ซึ่งเป็นเกรดที่ใช้ในห้องปฏิบัติการสำหรับงานวิเคราะห์ (AR grade) มีลักษณะเป็นผงสีดำ มีขนาดเล็กกว่า 40 ไมครอน 35 เปอร์เซ็นต์ และขนาดใหญ่กว่า 40 ไมครอน 65 เปอร์เซ็นต์ ตัวอย่างถ่านกัมมันต์แสดงดังรูปที่ 3.5 ในการทดลองจะใช้ในขั้นตอนการขจัดสารมลทินของสารละลายก่อนการตกตะกอนแอมโมเนียม โมลิบเดต โดยอาศัยหลักการการดูดซับไอออนของโลหะไว้ในรูพรุนและเลือกใช้สารละลายที่มีความสามารถในการคัดเลือกเฉพาะโลหะที่ต้องการออกจากถ่านกัมมันต์ ส่งผลให้สารละลายภายหลังการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์มีความบริสุทธิ์มากขึ้น



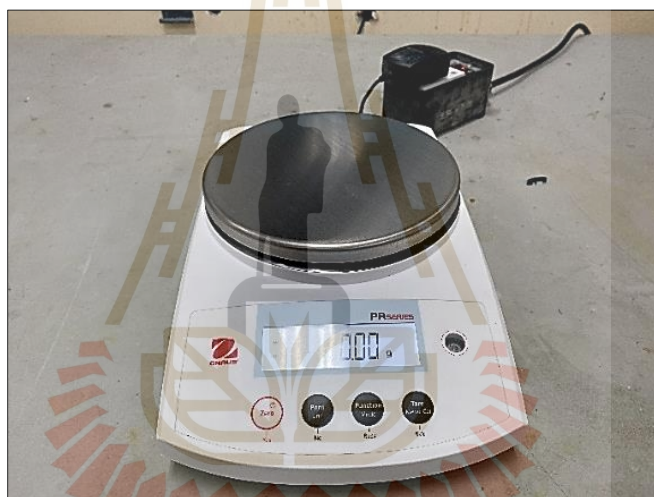
รูปที่ 3.5 ตัวอย่างถ่านกัมมันต์

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้อง

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง มีดังนี้

3.2.1 เครื่องชั่งมวล

เครื่องชั่งมวลความละเอียด 2 ตำแหน่ง ยี่ห้อ OHAUS รุ่น PR แสดงดังรูปที่ 3.6 ใช้สำหรับชั่งมวลของชิ้นงานตัวอย่างในแต่ละขั้นตอนของการทดลอง ได้แก่ ชิ้นงานตัวอย่างเริ่มต้น ชิ้นงานตัวอย่างภายหลังจากกระบวนการเผา ต่อก่อนที่หลีกเลี่ยงการชะละลาย น้ำหนักของถ่านกัมมันต์ในขั้นตอนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ ต่อก่อนแอมโมเนียมโมลิบเดตและผงโมลิบดินัม ไตรออกไซด์ภายหลังจากการเผา โดยจะแสดงค่าเป็นตัวเลขที่เป็นค่ามวลของชิ้นงานตัวอย่างบนหน้าจอเครื่องในหน่วยกรัม (Gram: g)



รูปที่ 3.6 เครื่องชั่งมวลของชิ้นงานตัวอย่างความละเอียดทศนิยม 2 ตำแหน่ง

3.2.2 เครื่องเขย่าตะแกรง

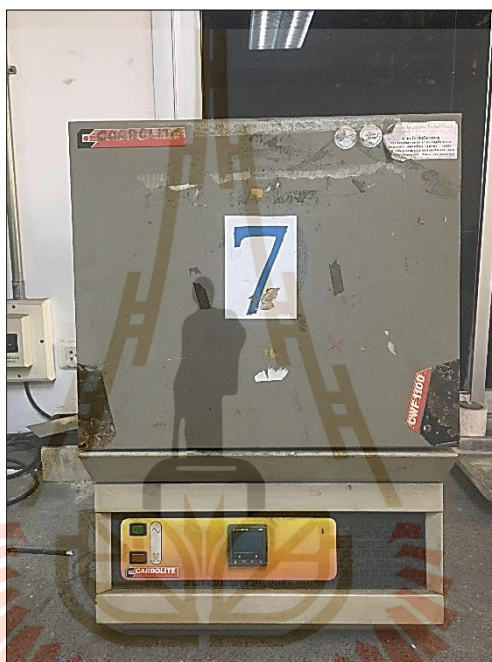
เครื่องเขย่าตะแกรง (Sieve shaker) แสดงดังรูปที่ 3.7 โดยตะแกรงมีความละเอียด 40-500 mesh ในการศึกษาวิจัยนี้ได้ใช้สำหรับตรวจสอบการกระจายตัวขนาดอนุภาคของชิ้นงานตัวอย่างที่ได้ภายหลังจากการคัดขนาดของชิ้นงานตัวอย่างเริ่มต้น



รูปที่ 3.7 เครื่องเขย่าตะแกรง

3.2.3 เตาหมuffle

เตาหมuffle (Muffle furnace) ยี่ห้อ CARBOLITE รุ่น CWF 1100 สามารถให้อุณหภูมิสูงสุด 1,100°C ดังแสดงในรูปที่ 3.8 เป็นเตาที่ใช้ในการเผาชิ้นงานตัวอย่างเพื่อเปลี่ยนลักษณะทางกายภาพของชิ้นงานตัวอย่างให้เหมาะสำหรับการชะละลาย และใช้ในขั้นตอนการเผาเพื่อเปลี่ยนสารประกอบแอมโมเนียมโมลิบเดตให้เป็นโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ โดยอาศัยความร้อนจากขดลวดด้วยการเปลี่ยนกระแสไฟฟ้าให้เป็นความร้อนทำให้ปราศจากสิ่งปนเปื้อนที่เกิดจากการเผาไหม้



รูปที่ 3.8 เตาหมuffle

3.2.4 เทอร์โมคัปเปิล

เทอร์โมคัปเปิล ชนิดเค (Type K) ยี่ห้อ Daiichi รุ่น TH 205 แสดงดังรูปที่ 3.9 โดยเทอร์โมคัปเปิลทำมาจากโลหะตัวนำ 2 ชนิดที่มีคุณสมบัติแตกต่างกัน คือ นิกเกิลโครเมียมและนิกเกิลอะลูมิเนียม (Chromel: Nickel Chromium และ Alumel: Nickel Aluminium) โดยที่โลหะตัวนำจะถูกนำมาเชื่อมต่อปลายทั้งสองเข้าด้วยกัน ปลายด้านหนึ่ง เรียกว่าจุดวัดอุณหภูมิและปลายอีกด้านหนึ่งที่ไม่ได้เชื่อมต่อกัน เรียกว่า จุดอ้างอิง ถ้าอุณหภูมิที่ปลายทั้ง 2 ด้านไม่เท่ากัน จะเกิดกระแสไฟฟ้าไหลในโลหะทั้ง 2 เส้น เปิดปลายจุดต่อด้านหนึ่งออกแล้ววัดค่ากระแสไฟฟ้าที่ไหลในโลหะด้วยโวลต์มิเตอร์ (Voltmeter) จะได้แรงเคลื่อนไฟฟ้าระหว่างโลหะ 2 เส้นและแปลงค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้างดกล่าวเป็นอุณหภูมิ ทำให้สามารถอ่านค่าอุณหภูมิภายในเตามัมฟเฟิลและอ่านค่าอุณหภูมิได้จากหน้าจอดิจิทัล ซึ่งเทอร์โมคัปเปิลชนิดเคมีข้อดี คือ มีความแม่นยำสูง, ราคาไม่สูง, มีความเสถียร มีช่วงการวัดอุณหภูมิที่กว้างและสามารถใช้ในบรรยากาศที่เกิดการออกซิไดซ์ได้ ในการศึกษาทดลองจึงทำการติดตั้งเทอร์โมคัปเปิลชนิดเคไว้กับเตามัมฟเฟิล เพื่อเป็นการเปรียบเทียบอุณหภูมิที่แสดงบนหน้าจอของเตาและอุณหภูมิบริเวณชิ้นงานภายในเตา ในขั้นตอนการเผาชิ้นงานตัวอย่างเพื่อเปลี่ยนแปลงลักษณะทางกายภาพให้เหมาะสำหรับการชะละลายและใช้ในขั้นตอนการเผาเพื่อเปลี่ยนสารประกอบจากแอมโมเนียมโมลิบเดตเป็นโมลิบดีนัมไตรออกไซด์



รูปที่ 3.9 เทอร์โมคัปเปิล ชนิดเค

3.2.5 เครื่องกวนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็กที่มีตัวให้ความร้อน

เครื่องกวนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็ก (Magnetic stirrer) ที่มีตัวให้ความร้อน (Heating plate) ยี่ห้อ IKA รุ่น C-MAG HS7 แสดงดังรูปที่ 3.10 ในการศึกษาทดลองจะใช้ในขั้นตอนของการชะละลายโมลิบดีนัมออกจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ ขั้นตอนการปรับค่า pH ของสารละลายและขั้นตอนการตกตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดต ซึ่งมีหน้าที่กวนสารละลายในระหว่างการทดลองตามสภาวะที่กำหนดในหน่วยรอบต่อนาที (rpm) โดยอาศัยหลักการของมอเตอร์ในการสร้างความเร็วรอบของแม่เหล็กและให้ความร้อนจากแผ่นให้ความร้อน



รูปที่ 3.10 เครื่องกวนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็กที่มีตัวให้ความร้อน

3.2.6 ชุดกรองสารละลาย

ชุดกรองสารละลายแบบลดความดัน ประกอบด้วย ขวดลดความดัน (Suction flask) กรวยบุชเนอร์ (Buchner funnel) กระดาษกรอง (Filter paper) ยี่ห้อ Whatman เบอร์ 42 (ขนาดรูของกระดาษ 2.5 ไมครอน) ที่มีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของกระดาษ 110 มิลลิเมตร และเครื่องทำสุญญากาศ (Vacuum pump) ยี่ห้อ GAST รุ่น DOA-P504-BN ซึ่งอุปกรณ์ดังกล่าวเป็นชุดอุปกรณ์สำหรับกรองสารละลายแบบลดความดันทำให้สามารถกรองได้เร็วกว่าการกรองแบบธรรมดา แสดงดังรูปที่ 3.11 ในการศึกษาทดลองใช้ในขั้นตอนการกรองแยกสารละลายและตะกอนส่วนที่ไม่ละลายออกจากกัน



รูปที่ 3.11 ชุดกรองสารละลาย

3.2.7 เครื่องวัดค่าความเป็นกรด-ด่างและตัววัดอุณหภูมิ

เครื่องวัดค่าความเป็นกรด-ด่างหรือค่า pH (pH meter) ที่มีตัววัดอุณหภูมิ ยี่ห้อ EUTECH INSTRUMENTS รุ่น pH 700 แสดงดังรูปที่ 3.12 โดย pH ย่อมาจาก Potential of Hydrogen ion ซึ่งเป็นค่าที่แสดงถึงความเป็นกรด-ด่างของสารละลายนั้น ๆ โดยอาศัยปฏิกิริยาของไฮโดรเจนไอออน (H^+) มีส่วนประกอบหลัก 2 ส่วน ได้แก่ อิเล็กโทรด (Electrode) และเครื่องวัดศักย์ไฟฟ้า (Volt meter) เครื่องวัดศักย์ไฟฟ้าจะนำค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้แปลงเป็นค่า pH โดยต้องมีการสอบเทียบ (Calibration) กับสารละลายมาตรฐานที่ทราบค่า pH แน่นอน (Buffer solution) ก่อนการใช้งานทุกครั้งและการสอบเทียบที่เลือกใช้สำหรับการสอบเทียบเครื่อง pH คือ ระบบ Three-point calibration ซึ่งจะสอบเทียบค่า pH ที่ต้องการวัดด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ 3 ค่า เพื่อให้ได้ค่าที่ถูกต้องมากที่สุดและมีค่าครอบคลุมในช่วงที่ต้องการวัด ได้แก่ pH 4, 7 และ 10 ในการศึกษาทดลองได้ใช้วัดค่า pH ของสารละลายภายหลังจากการชะละลาย ในขั้นตอนการปรับค่า pH และการตกตะกอน



รูปที่ 3.12 เครื่องวัดค่าความเป็นกรด-ด่างและตัววัดอุณหภูมิ

3.2.8 อุปกรณ์สำหรับความปลอดภัยต่าง ๆ เช่น ถุงมือยาง หน้ากากป้องกันสารเคมี แว่นตานิรภัย สารเคมี ตู้ดูดควันและไอระเหย เป็นต้น

3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องสำหรับวิเคราะห์ส่วนประกอบทางเคมี

เครื่องมือและอุปกรณ์สำหรับการวิเคราะห์ส่วนประกอบทางเคมี มีดังนี้

3.3.1 เครื่องวิเคราะห์การเรืองของรังสีเอ็กซ์

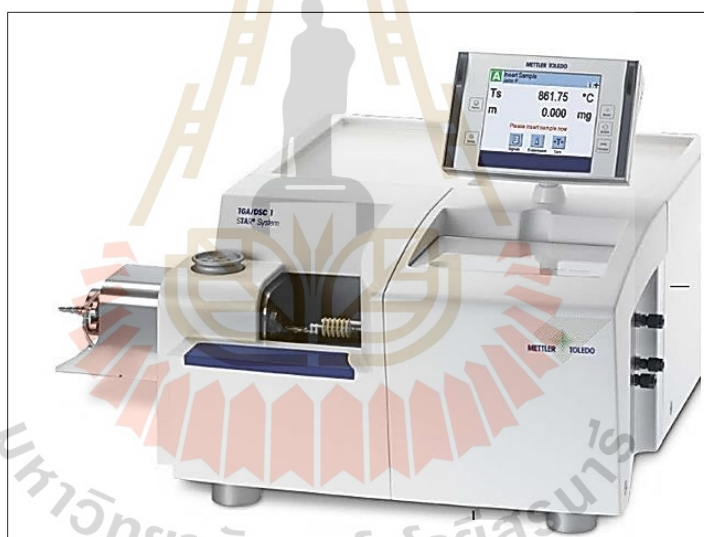
เครื่องวิเคราะห์การเรืองของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Fluorescence Spectrometer: XRF) ยี่ห้อ PANalytical รุ่น Axios max แสดงดังรูปที่ 3.13 เป็นเครื่องมือที่สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเรืองของรังสีเอ็กซ์ของชิ้นงานตัวอย่าง วิเคราะห์โดยการยิงรังสีเอ็กซ์เข้าไปที่ชิ้นงานตัวอย่างเพื่อกระตุ้นให้อะตอมของธาตุต่าง ๆ ที่เป็นส่วนประกอบ ซึ่งเดิมอยู่ในสถานะพื้นให้อยู่ในสถานะกระตุ้นและคายพลังงานออกมาในรูปของฟลูออเรสเซนซ์เพื่อกลับสู่สถานะพื้น มีดีเทคเตอร์ตรวจจับปริมาณสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่มีพลังงานและความยาวคลื่นเฉพาะธาตุ และแปลงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์เป็นชนิดและปริมาณของธาตุนั้น ๆ ในการศึกษาวิจัยได้ใช้เครื่องมือดังกล่าวในขั้นตอนการวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีของชิ้นงานตัวอย่างที่มีสถานะเป็นของแข็งในแต่ละขั้นตอนการทดลอง ได้แก่ ชิ้นงานตัวอย่างเริ่มต้น ชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ ตะกอนที่เหลือจากการชะละลาย ตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดตที่ได้จากขั้นตอนการตกตะกอน และตะกอนโมลิบดีนัมไดรอกไซด์หลังจากการเผา เพื่อทราบถึงการเปลี่ยนแปลงส่วนผสมทางเคมีของชิ้นงานตัวอย่างหลังจากการผ่านขั้นตอนการทดลองในแต่ละขั้นตอน



รูปที่ 3.13 เครื่องวิเคราะห์การเรืองของรังสีเอ็กซ์

3.3.2 เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยสมบัติทางความร้อน

เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis Spectrometer: TGA) ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น TGA/DSC 1 STAR^e System แสดงดังรูปที่ 3.14 เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ความเสถียรของวัสดุเมื่อได้รับความร้อน โดยอาศัยหลักการวัดน้ำหนักของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไปในแต่ละช่วงอุณหภูมิ ภายใต้บรรยากาศที่กำหนดด้วยเครื่องซึ่งที่มีความไวและความละเอียดสูง สามารถวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของวัสดุที่เกิดการดูดซับแก๊ส การระเหยของน้ำ การสลายตัวของสารประกอบและทราบถึงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชัน ในการทดลองได้ใช้เทคนิควิเคราะห์ดังกล่าวในการวิเคราะห์อุณหภูมิสลายตัวของสารประกอบของชิ้นงานตัวอย่างเริ่มต้นเพื่อใช้อุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวของสารประกอบเป็นอุณหภูมิอ้างอิงในการเผาชิ้นงานตัวอย่างของการทดลอง



รูปที่ 3.14 เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยสมบัติทางความร้อน

3.3.3 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffractometer Spectrometer: XRD) ยี่ห้อ BRULER รุ่น D2 PHASER แสดงดังรูปที่ 3.15 เป็นเครื่องมือที่ใช้ตรวจสอบชนิดโครงสร้างผลึกของโลหะและโลหะผสมด้วยการวิเคราะห์ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ วิเคราะห์โดยใช้รังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นเดียว (Monochromatic wavelength) ینگตกกระทบลงบนชิ้นงานและเปลี่ยนมุมตกกระทบของรังสีเอ็กซ์จากแหล่งกำเนิดทำให้เกิดปรากฏการณ์การเลี้ยวเบนแทรกสอดจากการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ หากมุมตกกระทบตรงกับมุมของแบรกก์ (Bragg angle) จะทำให้เกิดการแทรกสอดเสริมกันแบบสมบูรณ์และทำให้ความเข้มของรังสีเอ็กซ์เพิ่มสูงขึ้น เปรียบเทียบมุมดังกล่าวกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานจึงทำให้สามารถระบุชนิดของสารประกอบนั้น ๆ ได้และผลที่ได้จากการวิเคราะห์แสดงอยู่ในรูปของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์หรือ XRD pattern ในการศึกษาวิจัยนี้ใช้เทคนิควิเคราะห์ดังกล่าวในการระบุชนิดของสารประกอบของชิ้นงานตัวอย่างที่มีสถานะเป็นของแข็งได้แก่ ชิ้นงานตัวอย่างเริ่มต้น ชิ้นงานตัวอย่างภายหลังจากการเผา ตะกอนแอมโมเนียมโพลีเบทาที่ได้จากขั้นตอนการตกตะกอนและตะกอนโพลีดีนิมไตรออกไซด์ภายหลังจากการเผา



รูปที่ 3.15 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

3.3.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดร่วมกับเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6010LV ร่วมกับเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: EDS) ยี่ห้อ OXFORD INSTRUMENTS รุ่น X-Max^N แสดงดังรูปที่ 3.16 ซึ่งเป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่อาศัยหลักการการเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดกับอะตอมของชิ้นงานตัวอย่าง โดยใช้ดีเทคเตอร์ตรวจจับสัญญาณที่เกิดขึ้นจากอันตรกิริยาและนำสัญญาณดังกล่าวไปสร้างเป็นภาพถ่ายที่สามารถบอกลักษณะสูง-ต่ำของชิ้นงาน ให้ภาพที่มีกำลังขยายสูงและมีความแยกชัดได้ดี อีกทั้งยังสามารถติดตั้งอุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณอื่น ๆ ที่เกิดจากอันตรกิริยาอีกด้วย เช่น การวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ ซึ่งแต่ละธาตุจะมีการกระจายตัวของรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัว ดีเทคเตอร์ดังกล่าวจะทำหน้าที่แปลงพลังงานเป็นชนิดและปริมาณของธาตุในเชิงปริมาณวิเคราะห์ ในการศึกษาวิจัยนี้ได้ใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดถ่ายภาพที่กำลังขยายสูงรวมไปถึงลักษณะการกระจายตัวของธาตุของชิ้นงานตัวอย่างเริ่มต้นและชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่สภาวะการทดลองที่กำหนด



รูปที่ 3.16 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดร่วมกับเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์

3.3.5 เครื่องวิเคราะห์ปริมาณธาตุโดยอาศัยหลักการคายแสงของธาตุจากการกระตุ้นด้วยพลาสมา

เครื่องวิเคราะห์ปริมาณธาตุโดยอาศัยหลักการคายแสงของธาตุจากการกระตุ้นด้วยพลาสมา (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer: ICP-OES) ยี่ห้อ PerkinElmer รุ่น Optima 800 แสดงดังรูปที่ 3.17 เป็นเครื่องมือที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์ชนิดและปริมาณธาตุของธาตุหลาย ๆ ธาตุในสารละลายได้พร้อมกัน โดยอาศัยหลักการกระตุ้นให้อิเล็กตรอนของสารละลายที่วิเคราะห์เพื่อเปลี่ยนสถานะจากสถานะพื้น (Ground state) ไปยังสถานะกระตุ้น (Excited state) ด้วยพลาสมาที่มีอุณหภูมิสูงถึง 10,000°C เนื่องจากสถานะกระตุ้นไม่เสถียรจึงมีการลดระดับพลังงานจากสถานะกระตุ้นไปยังสถานะพื้นโดยการคายพลังงานออกมาในรูปของแสงที่มีลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุ และมีดีเทคเตอร์ที่สามารถวิเคราะห์ความยาวและความเข้มของคลื่นแสงที่เปล่งออกมาแล้วนำสัญญาณดังกล่าวไปเปรียบเทียบกับสารละลายมาตรฐานของธาตุต่าง ๆ ที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอน แสดงผลที่ได้เป็นชนิดและความเข้มข้นของธาตุนั้น ๆ ในตัวอย่างวิเคราะห์ได้ ในการศึกษาวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิคดังกล่าวในการวิเคราะห์ชนิดและปริมาณธาตุในสารละลายที่ได้จากการทดลองในแต่ละขั้นตอน ได้แก่ สารละลายภายหลังจากการชะละลาย สารละลายภายหลังจากการปรับค่า pH และสารละลายภายหลังจากการตกตะกอน



รูปที่ 3.17 เครื่อง Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer

3.4 ขั้นตอนการศึกษาวิจัย

การดำเนินการวิจัยแสดงดังรูปที่ 3.18 แบ่งออกได้เป็น 6 ขั้นตอน ได้แก่ ขั้นตอนที่ 1 การเตรียมชิ้นงานตัวอย่างโดยการบดและคัดขนาด ขั้นตอนที่ 2 การเผาชิ้นงานตัวอย่างที่อุณหภูมิต่าง ๆ เพื่อเปลี่ยนลักษณะทางกายภาพของชิ้นงานตัวอย่างให้เหมาะสำหรับการชะละลาย ขั้นตอนที่ 3 การชะละลายชิ้นงานตัวอย่างเพื่อศึกษาตัวแปรที่ส่งผลต่อความสามารถในการชะละลายโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ ขั้นตอนที่ 4 การปรับค่า pH ของสารละลายเพื่อศึกษาอิทธิพลของค่า pH ที่ส่งผลต่อปริมาณของโมลิบดีนัมในสารละลาย ขั้นตอนที่ 5 การตกตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดต โดยเปรียบเทียบการตกตะกอนของสารละลายที่ผ่านและไม่ผ่านกระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ ซึ่งการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์จะเป็นการขจัดสารมลทินในสารละลายโดยจะส่งผลต่อความบริสุทธิ์ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ และขั้นตอนที่ 6 การเผาตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดตเพื่อเปลี่ยนรูปสารประกอบให้อยู่ในรูปของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ มีรายละเอียดขั้นตอนการดำเนินการทดลอง ดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 การเตรียมชิ้นงานตัวอย่าง

1.1) ชิ้นงานตัวอย่าง (สารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิดที่มีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบ) ถูกนำมาบดและคัดขนาดด้วยการร่อนผ่านตะแกรงขนาด 425 ไมครอน

1.2) ชิ้นงานตัวอย่างที่มีขนาดเล็กกว่าตะแกรงถูกนำไปทดสอบด้วยเครื่องเขย่าตะแกรง (sieve shaker) เพื่อระบุงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคชิ้นงานตัวอย่าง โดยเครื่องเขย่าตะแกรงมีตะแกรงขนาดตั้งแต่ 40-500 mesh เขย่าด้วยแอมพลิจูดเท่ากับ 1 เป็นเวลา 5 นาที

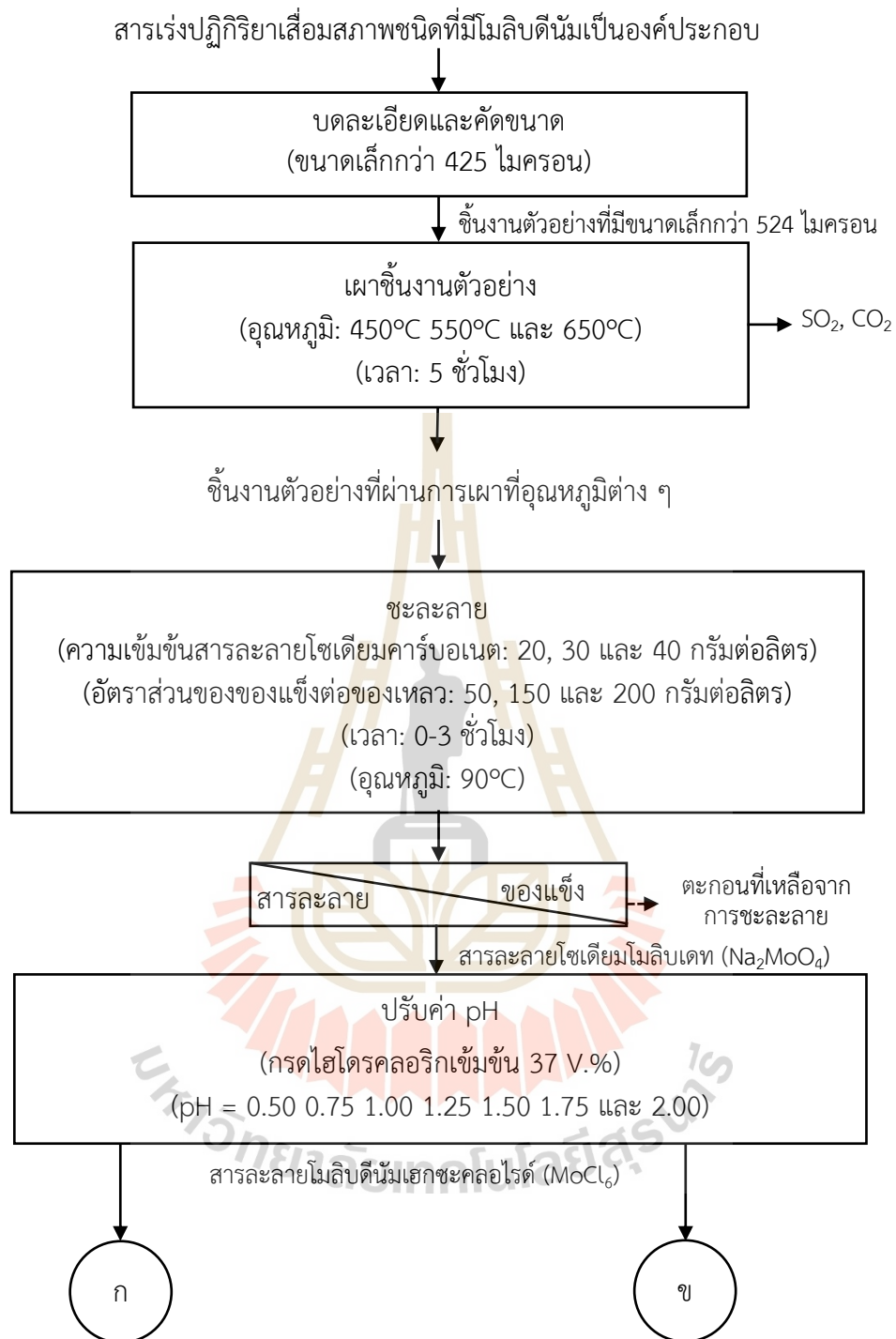
1.3) นำชิ้นงานตัวอย่างที่ค้างในแต่ละตะแกรงไปชั่งน้ำหนักและรวบรวมข้อมูล

ขั้นตอนที่ 2 การเผาชิ้นงานตัวอย่าง

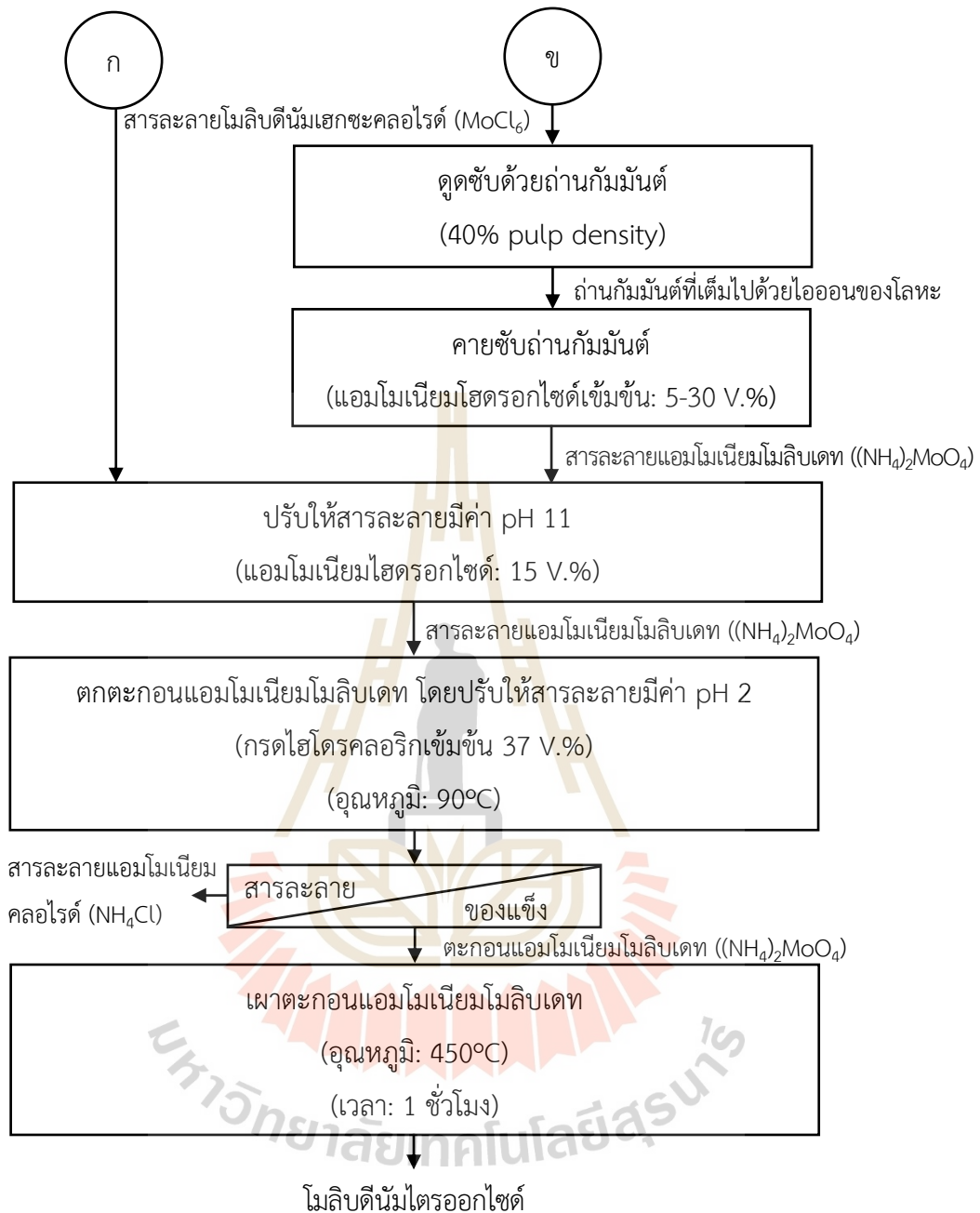
2.1) ชิ้นงานตัวอย่างน้ำหนัก 250 กรัม ถูกบรรจุในภาตรองเผาเซรามิกและถูกเผาที่อุณหภูมิ 450°C, 550°C และ 650°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศปกติ โดยที่เตาหมuffle ติดตั้งเทอร์โมคัปเปิลเพื่อเปรียบเทียบอุณหภูมิที่แสดงบนหน้าจอของเตาและอุณหภูมิบริเวณชิ้นงานตัวอย่างภายในเตา

2.2) เมื่อครบเวลาที่กำหนด ปล่อยให้ภาตที่บรรจุชิ้นงานตัวอย่างเย็นตัวภายในเตา และชั่งน้ำหนักชิ้นงานตัวอย่างภายหลังจากการเผาตามสภาวะการทดลองในหัวข้อ 2.1

2.3) ชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านและไม่ผ่านการเผาถูกนำมาตรวจสอบลักษณะของพื้นผิวและการกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค SEM-EDS วิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีด้วย WD-XRF และชนิดของสารประกอบด้วยเทคนิค XRD



รูปที่ 3.18 แผนภาพขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย



รูปที่ 3.18 แผนภาพขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย (ต่อ)

ขั้นตอนที่ 3 การชะละลายชิ้นงานตัวอย่าง

3.1) เตรียมสารชะละลายโดยการผสมโซเดียมคาร์บอเนต (Sodium carbonate: Na_2CO_3) และน้ำปราศจากไอออน (DI water) ให้ได้ความเข้มข้น 20 (0.19 M), 30 (0.28 M) และ 40 (0.38 M) กรัมต่อลิตร

3.2) ชะละลายชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านและไม่ผ่านกระบวนการเผาด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 20, 30 และ 40 กรัมต่อลิตร อุณหภูมิ 90°C เวลา 1 ชั่วโมง อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 กรัมต่อลิตร และอัตราการกวน 500 รอบต่อนาที เพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการเผาชิ้นงานตัวอย่างร่วมกับอิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลายต่อความสามารถในการชะละลาย (Leachability) โมลิบดีนัม เมื่อครบตามสภาวะการทดลองที่กำหนด สารละลายดังกล่าวถูกนำมากรองเพื่อแยกสารละลายและตะกอนที่เหลือจากการชะละลาย ทั้งนี้ ความสามารถในการชะละลายหมายถึง ร้อยละการชะละลายโลหะจากของแข็งที่เป็นวัตถุเริ่มต้นให้อยู่ในรูปของสารละลาย โดยคำนวณจากปริมาณโลหะในสารละลายเทียบกับปริมาณโลหะในวัตถุเริ่มต้น ดังนั้น หน่วยของความสามารถในการชะละลายจึงมีหน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์ (%)

3.3) สารละลายที่ได้จากการชะละลายถูกนำไปวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีด้วยเทคนิค ICP-OES และตะกอนที่เหลือจากการชะละลายถูกนำไปวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีด้วยเทคนิค WD-XRF

3.4) สภาวะการทดลองที่เหมาะสมจากขั้นตอนที่ 3.2 ถูกนำไปศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวที่ 50, 150 และ 200 กรัมต่อลิตร เมื่อครบตามสภาวะการทดลองที่กำหนด สารละลายดังกล่าวถูกนำมากรองเพื่อแยกสารละลายและตะกอนที่เหลือจากการชะละลาย

3.5) สารละลายที่ได้จากการชะละลายถูกนำไปวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีด้วยเทคนิค ICP-OES และตะกอนที่เหลือจากการชะละลายถูกนำไปวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีด้วยเทคนิค WD-XRF

3.6) สภาวะการทดลองที่เหมาะสมจากขั้นตอนที่ 3.4 ถูกนำไปศึกษาเพิ่มเติมถึงอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการชะละลายตั้งแต่ 0 ถึง 180 นาที โดยเก็บตัวอย่างปริมาตร 1.5 มิลลิลิตร ที่เวลา 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 135, 150, 165 และ 180 นาที เมื่อครบตามเวลาที่กำหนด สารละลายดังกล่าวถูกนำมากรองเพื่อแยกสารละลายและตะกอนที่เหลือจากการชะละลาย

3.7) สารละลายที่ได้จากการชะละลายถูกนำไปวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีด้วยเทคนิค ICP-OES และตะกอนที่เหลือจากการชะละลายถูกนำไปวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีด้วยเทคนิค WD-XRF

ขั้นตอนที่ 4 การปรับค่า pH ของสารละลาย

4.1) ชะละลายชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C ด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 30 กรัมต่อลิตร อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 กรัมต่อลิตร เวลา 2 ชั่วโมง อุณหภูมิ 90°C และอัตราการกวน 500 รอบต่อนาที จากนั้นปรับค่า pH ของสารละลายดังกล่าวด้วยกรดไฮโดรคลอริกให้มีค่า pH 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50, 1.75 และ 2.00

4.2) สารละลายที่ได้จากการปรับค่า pH ถูกนำไปวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีด้วยเทคนิค ICP-OES

ขั้นตอนที่ 5 การเปรียบเทียบวิธีการตกตะกอนของสารละลายที่ผ่านและไม่ผ่านกระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์

สารละลายที่ได้จากหัวข้อ 4.1 ถูกนำไปเปรียบเทียบการตกตะกอนของสารละลายที่ผ่านและไม่ผ่านกระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ มีรายละเอียดการดำเนินการทดลอง ดังนี้

5.1) การตกตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดตโดยไม่ผ่านกระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (การตกตะกอนโดยตรง)

5.1.1) สารละลายที่ได้จากหัวข้อที่ 4.1 ถูกนำมาปรับให้มีค่า pH 11 ด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 15 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร เพื่อเปลี่ยนรูปของสารละลายจากโมลิบดินัมเฮกซะคลอไรด์ (MoCl_6) ให้อยู่ในรูปของแอมโมเนียมโมลิบเดต ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$)

5.1.2) ตกตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดตโดยปรับให้สารละลายมีค่า pH 2 จากสารละลายที่ได้จากหัวข้อที่ 5.1.1 ด้วยกรดไฮโดรคลอริก ที่อุณหภูมิ 90°C จากนั้นนำสารละลายดังกล่าวมากรองเพื่อแยกสารละลายและตะกอนที่เหลือจากการชะละลาย

5.1.3) สารละลายที่ได้จากการหัวข้อที่ 5.1.2 ถูกนำไปวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีด้วยเทคนิค ICP-OES

5.1.4) ล้างตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดตที่ได้จากหัวข้อ 5.1.2 ด้วยน้ำปราศจากไอออน อบแห้งและชั่งน้ำหนัก

5.1.5) วิเคราะห์ชนิดสารประกอบของตะกอนด้วยเทคนิค XRD

5.2) การตกตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดตโดยผ่านกระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (การตกตะกอนโดยผ่านการขจัดสารมลทิน)

5.2.1) เติมถ่านกัมมันต์ลงในสารละลายที่ได้จากหัวข้อที่ 4.1 ในอัตราส่วน 40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อปริมาตร

5.2.2) คายซับไอออนของโมลิบดินัมจากถ่านกัมมันต์ในหัวข้อที่ 5.2.1 ด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 5, 10, 15, 20, 25 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ต่อประสิทธิภาพในการคายซับของโมลิบดินัมจากถ่านกัมมันต์ จากนั้นนำสารละลายดังกล่าวมากรองเพื่อแยกสารละลายออกจากถ่านกัมมันต์

5.2.3) สารละลายที่ได้จากหัวข้อที่ 5.2.2 ถูกนำไปวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีด้วยเทคนิค ICP-OES

5.2.4) สารละลายที่ได้จากหัวข้อที่ 5.2.2 ถูกนำมาปรับให้มีค่า pH 11 ด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 15 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร

5.2.5) ตกตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดตจากสารละลายที่ได้จากหัวข้อที่ 5.2.4 ด้วยกรดไฮโดรคลอริก โดยการปรับให้สารละลายมีค่า pH 2 ที่อุณหภูมิ 90°C จากนั้นสารละลายดังกล่าวถูกนำมากรองเพื่อแยกสารละลายและตะกอนที่เหลือจากการชะละลาย

5.2.6) สารละลายที่ได้จากหัวข้อที่ 5.2.5 ถูกนำไปวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีด้วยเทคนิค ICP-OES

5.2.7) ล้างตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดตที่ได้จากหัวข้อ 5.2.5 ด้วยน้ำปราศจากไอออน อบแห้งและชั่งน้ำหนัก

5.2.8) วิเคราะห์ชนิดสารประกอบของตะกอนด้วยเทคนิค XRD

ขั้นตอนที่ 6 การเผาตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดต

6.1) บรรจุตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดตที่ได้จากหัวข้อ 5.1.4 และ 5.2.7 ลงในกระเจกนาฬิกาและเผาตะกอนดังกล่าวในเตามัพเฟิลที่อุณหภูมิ 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศปกติ เมื่อครบเวลาที่กำหนดนำออกจากเตาและชั่งน้ำหนักภายหลังจากการเผา

6.2) นำตะกอนที่ได้จากขั้นตอนที่ 6.1 ไปวิเคราะห์ชนิดของสารประกอบด้วยเทคนิค XRD และวิเคราะห์ปริมาณของธาตุด้วยเทคนิค WD-XRF

3.5 สถานะการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสกัดโมลิบดินัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิดที่มีโมลิบดินัมเป็นองค์ประกอบโดยผลิตเป็นโมลิบดินัมไตรออกไซด์ด้วยวิธีการโลหวิทยาความร้อนร่วมกับโลหวิทยาสารละลาย ในขั้นตอนของการชะละลายได้ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการเผาชิ้นงานตัวอย่างร่วมกับความเข้มข้นของสารชะละลายต่อความสามารถในการชะละลายโมลิบดินัม มีสถานะการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.2 และในขั้นตอนของการเปรียบเทียบการตกตะกอนของสารละลายที่ผ่านและไม่ผ่านกระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ ซึ่งการดูดซับสารละลายด้วยถ่านกัมมันต์จะเป็นการจัดสารมลทิน โดยจะมีผลต่อความบริสุทธิ์ของแอมโมเนียมโมลิบเดตและความบริสุทธิ์ของแอมโมเนียมโมลิบเดตจะส่งผลโดยตรงต่อความความบริสุทธิ์ของโมลิบดินัมไตรออกไซด์ มีสถานะการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.2 สภาวะของการทดลองการชะละลายชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาและไม่ผ่านการเผา

ลำดับการทดลอง	ชิ้นงานตัวอย่าง	ความเข้มข้นสารชะละลาย (กรัมต่อลิตร)
1	ไม่ผ่านการเผา	20
2		30
3		40
4	ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C	20
5		30
6		40
7	ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 550°C	20
8		30
9		40
10	ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 650°C	20
11		30
12		40

ตารางที่ 3.3 สภาวะของการทดลองการตกตะกอนของแอมโมเนียมโมลิบเดตที่ผ่านกระบวนการการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์และไม่ผ่านกระบวนการการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ที่ค่า pH ต่าง ๆ

ลำดับการทดลอง	ค่า pH	การดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์
1	0.50	ไม่ผ่านกระบวนการการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์
2	0.75	
3	1.00	
4	1.25	
5	1.50	
6	1.75	
7	2.00	
8	0.50	ผ่านกระบวนการการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์
9	0.75	
10	1.00	
11	1.25	
12	1.50	
13	1.75	
14	2.00	

บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

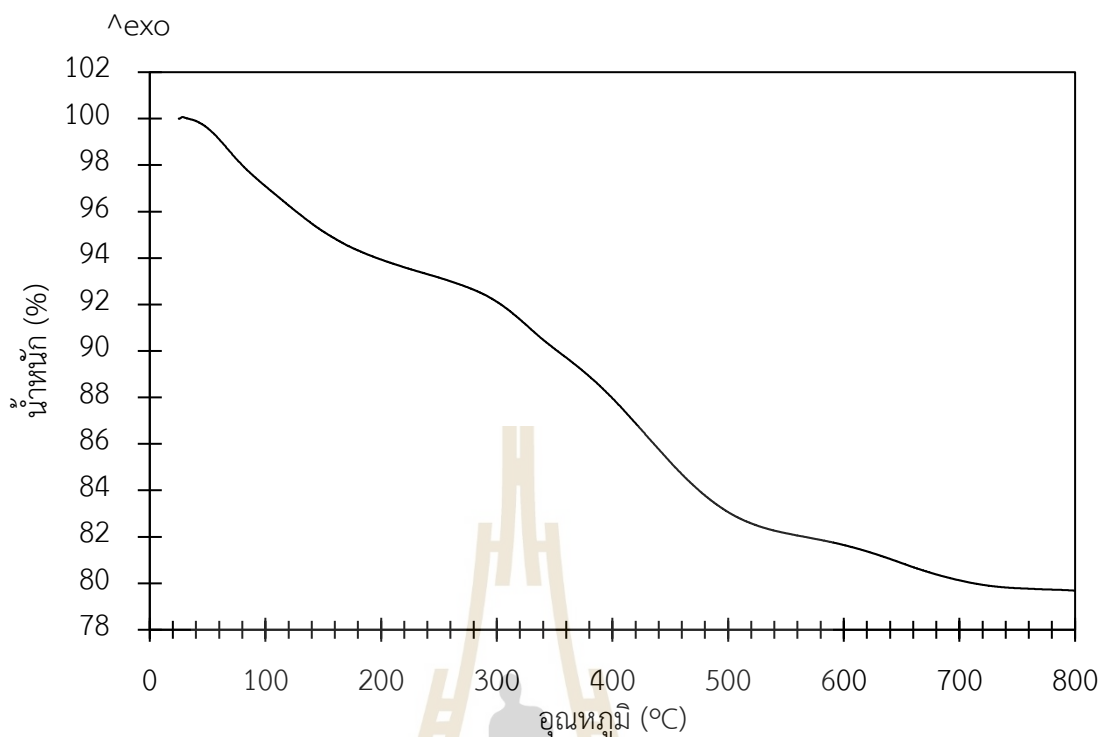
การศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่ส่งผลต่อการกักเก็บโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิดที่มีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบโดยผลิตเป็นโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ด้วยกระบวนการโลหวิทยา ความร้อนร่วมกับโลหวิทยาสารละลาย แบ่งออกเป็น 7 ส่วน ประกอบด้วย (1) อิทธิพลของการเผาขึ้นงานตัวอย่างต่อการเปลี่ยนแปลงส่วนผสมทางเคมีและการเปลี่ยนรูปขององค์ประกอบ (2) ปัจจัยที่ส่งผลต่อความสามารถในการชะละลายโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ (3) อิทธิพลของค่า pH ของสารละลายก่อนทำการตกตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดตต่อปริมาณของโมลิบดีนัม (4) การตกตะกอนของสารละลายที่ผ่านและไม่ผ่านกระบวนการการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (5) ความบริสุทธิ์ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (6) การกักเก็บโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพโดยการผลิตเป็นโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ และ (7) ผังการไหลและสมดุลวัสดุของกระบวนการ ซึ่งมีผลการทดลองดังนี้

4.1 อิทธิพลของการเผาขึ้นงานตัวอย่างต่อการเปลี่ยนแปลงส่วนผสมทางเคมีและการเปลี่ยนรูปขององค์ประกอบ

การเผาขึ้นงานตัวอย่างเป็นขั้นตอนเตรียมตัวอย่างก่อนที่จะนำไปทำการชะละลาย ซึ่งขั้นตอนการเผาขึ้นงานนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อเปลี่ยนแปลงลักษณะทางกายภาพของขึ้นงานตัวอย่าง (สารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ) ให้อยู่ในรูปที่เหมาะสมสำหรับการชะละลาย ซึ่งในขั้นตอนนี้คาร์บอนและซัลเฟอร์ที่ปกคลุมอยู่บนผิวของสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพจะถูกขจัดออกไป นอกจากนี้ ขั้นตอนนี้จะเป็นการเปิดผิวหน้าของขึ้นงานตัวอย่างเพื่อให้ง่ายต่อการชะละลายโมลิบดีนัม อีกทั้งเป็นการเปลี่ยนรูปของสารประกอบจากโลหะซัลไฟด์ที่มีความสามารถในการชะละลายต่ำให้อยู่ในรูปของโลหะออกไซด์ที่สามารถชะละลายที่ดีกว่า การศึกษาวิจัยนี้ได้คำนึงถึงช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเผาขึ้นงานตัวอย่าง ซึ่งอุณหภูมิดังกล่าวได้ถูกอ้างอิงมาจากผลวิเคราะห์ขึ้นงานตัวอย่างด้วยเทคนิค TGA (Thermogravimetric Analysis) ซึ่งเป็นการวิเคราะห์การสลายตัวของสารประกอบของขึ้นงานตัวอย่างด้วยวิธีการเผา โดยเผาขึ้นงานตัวอย่างน้ำหนักเริ่มต้น 6.2383 มิลลิกรัม (เป็นค่าน้ำหนักที่อ่านได้จากเครื่องวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA โดยระบุค่าน้ำหนักเป็นทศนิยม 4 ตำแหน่ง) ที่อุณหภูมิ 25-800°C อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศปกติ เมื่อครบเวลาตาม

สภาวะการทดลองที่กำหนด ปล่อยให้ชิ้นงานตัวอย่างเย็นตัวถึงอุณหภูมิห้อง ชิ้นงานตัวอย่าง ภายหลังจากการทดสอบมีน้ำหนัก 4.9709 มิลลิกรัม หมายความว่า เกิดการการสลายตัวของ สารประกอบจากการเผาชิ้นงานตัวอย่าง 0.2031 มิลลิกรัม หรือคิดเป็น 20.3164 เปอร์เซ็นต์โดย น้ำหนัก รูปที่ 4.1 แสดงผลการวิเคราะห์การสลายตัวของสารประกอบด้วยเทคนิค TGA พบว่าชิ้นงาน ตัวอย่างเริ่มเกิดการสลายตัวของสารประกอบเล็กน้อยที่อุณหภูมิประมาณ 100°C ซึ่งคาดว่าเป็นการ ระเหยของความชื้นภายในชิ้นงานตัวอย่าง และเริ่มเกิดการสลายตัวของสารประกอบอีกครั้งที่อุณหภูมิ ประมาณ 350-400°C ซึ่งสังเกตได้จากการเปลี่ยนแปลงความชันของกราฟ โดยถ้ากราฟมีความชัน มาก แสดงให้ทราบถึงว่าได้ชิ้นงานตัวอย่างเกิดการสลายตัวของสารประกอบและมีการเปลี่ยนแปลง น้ำหนักมากเช่นกัน ซึ่งการเปลี่ยนแปลงความชันของกราฟในช่วงอุณหภูมิ 350-400°C บ่งบอกได้ว่า โมลิบดีนัมซัลไฟด์เริ่มถูกออกซิไดซ์ด้วยออกซิเจนในอากาศ และถูกออกซิไดซ์มากขึ้นเมื่ออุณหภูมิการ เผาสูงขึ้น อย่างไรก็ตาม ปฏิกริยาดังกล่าวเริ่มคงที่ที่ประมาณ 700°C ซึ่งพิจารณาได้จากความชันของ กราฟที่มีความชันน้อย (ความชันเข้าใกล้ศูนย์) และจากพฤติกรรมของการเปลี่ยนแปลงเฟสของ สารประกอบโมลิบดีนัมซัลไฟด์ในช่วงอุณหภูมิ 400-700°C ก็เป็นช่วงอุณหภูมิที่น่าสนใจ ต้องศึกษา เพิ่มเติมถึงพฤติกรรมของการเปลี่ยนรูปของสารประกอบของชิ้นงานตัวอย่างที่ใช้ในการศึกษานี้ โดยผู้วิจัย ได้เลือกศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการเผาชิ้นงานตัวอย่างที่ 450°C 550°C และ 650°C ซึ่งครอบคลุม อุณหภูมิในช่วง 400-700°C โดยแบ่งหัวข้อการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการเผาชิ้นงานตัวอย่าง ดังนี้





รูปที่ 4.1 ผลวิเคราะห์การสลายตัวของสารประกอบด้วยเทคนิค Thermogravimetric

4.1.1 อิทธิพลของอุณหภูมิการเผาขึ้นงานตัวอย่างต่อการเปลี่ยนแปลงส่วนผสมทางเคมี

ชิ้นงานตัวอย่างเริ่มต้นที่ใช้ในการศึกษาวิจัยมีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 4.2 (1) และ ชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C 550°C และ 650°C แสดงดังรูปที่ 4.2 (2)-(4) ตามลำดับ โดยพบว่าชิ้นงานตัวอย่างก่อนเผาที่มีสีดำและชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C, 550°C และ 650°C มีสีเหลืองอ่อน สีเขียวอ่อน และสีฟ้าอ่อน ตามลำดับ ทั้งนี้ ชิ้นงานตัวอย่างก่อนเผามีคาร์บอนและซัลเฟอร์ปกคลุมอยู่ที่ผิวทำให้เห็นเป็นสีดำ เมื่อชิ้นงานตัวอย่างถูกเผา ภายใต้บรรยากาศปกติได้ทำให้คาร์บอนและซัลเฟอร์ถูกออกซิไดซ์ด้วยออกซิเจนที่มีอยู่ในเตาเผาและ จะถูกออกซิไดซ์มากขึ้นตามอุณหภูมิการเผาที่สูงขึ้น โดยปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันของโมลิบดีนัม ซัลไฟด์ ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ แสดงดังสมการที่ (4.1) และ (4.2)



การเผาไหม้มีผลทำให้ปริมาณของคาร์บอนในชิ้นงานตัวอย่างลดลงและส่งผลทำให้ส่วนที่เป็นสีดำดูจางลงเห็นเป็นสีที่สว่างขึ้น เมื่อวิเคราะห์ลักษณะของชิ้นงานตัวอย่างที่ไม่ผ่านการเผาและผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดร่วมกับเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (SEM-EDS) เพื่อพิจารณาถึงลักษณะพื้นผิวและแผนภาพการกระจายตัวของธาตุ ดังแสดงในรูปที่ 4.3 พบว่าลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานตัวอย่างที่ไม่ผ่านการเผาและผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ ไม่แตกต่างกันอย่างชัดเจน อย่างไรก็ตาม แผนภาพการกระจายตัวของธาตุสามารถบอกแนวโน้มการเพิ่มขึ้นหรือลดลงของธาตุนั้น ๆ ได้ และพบว่าชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผามีปริมาณคาร์บอนและซิลเฟอร์ลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่ออุณหภูมิการเผาสูงขึ้น กล่าวคือ ความเข้มข้นของคาร์บอนและซิลเฟอร์ในชิ้นงานตัวอย่างลดลง ด้วยเหตุนี้ จึงเป็นผลทำให้ความเข้มข้นของโมลิบดีนัม ออกซิเจน อะลูมิเนียมและธาตุอื่น ๆ เพิ่มมากขึ้น ซึ่งผลการวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีของชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ เทียบกับส่วนผสมทางเคมีของชิ้นงานตัวอย่างเริ่มต้นด้วยเทคนิค WD-XRF แสดงดังในตารางที่ 4.1

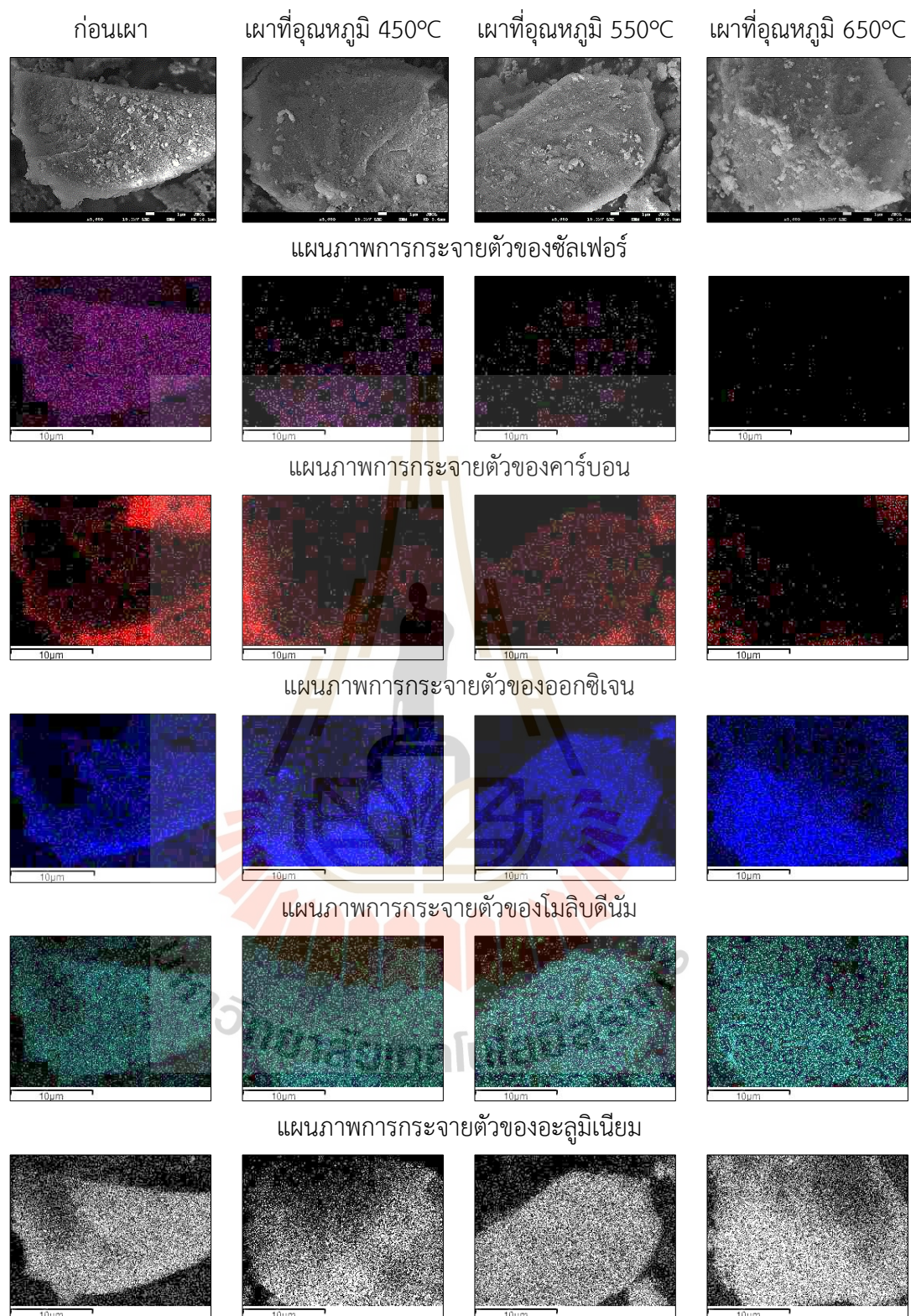


(1) ชิ้นงานตัวอย่างเริ่มต้น (ก่อนถูกเผา) (2) ชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C



(3) ชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 550°C (4) ชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 650°C

รูปที่ 4.2 ชิ้นงานตัวอย่างเริ่มต้นและชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C 550°C และ 650°C เวลา 5 ชั่วโมง



รูปที่ 4.3 ภาพการกระจายตัวของธาตุต่าง ๆ ของชิ้นงานตัวอย่างเริ่มต้นและชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่ 450°C, 550°C และ 650°C เวลา 5 ชั่วโมง (วิเคราะห์ด้วย SEM)

ตารางที่ 4.1 ส่วนผสมทางเคมีของชิ้นงานตัวอย่างที่ไม่ผ่านการเผาและชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C, 550°C และ 650°C

ธาตุ	ปริมาณของส่วนผสมทางเคมี (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)			
	ก่อนเผา	อุณหภูมิที่ใช้ในการเผา (°C)		
		450	550	650
โมลิบดีนัม	11.46	12.38	12.44	12.61
นิกเกิล	2.46	2.79	2.73	2.78
ซัลเฟอร์	7.16	1.45	0.78	0.09
คาร์บอน	6.79	3.86	4.00	3.64
อะลูมิเนียม	26.93	30.35	30.86	32.21
ออกซิเจน	41.95	45.75	45.87	45.21
โซเดียม	0.60	0.47	0.36	0.30
ฟอสฟอรัส	2.04	2.31	2.35	2.50
ซิลิกอน	0.200	0.20	0.21	0.21
อื่น ๆ	0.41	0.44	0.40	0.45

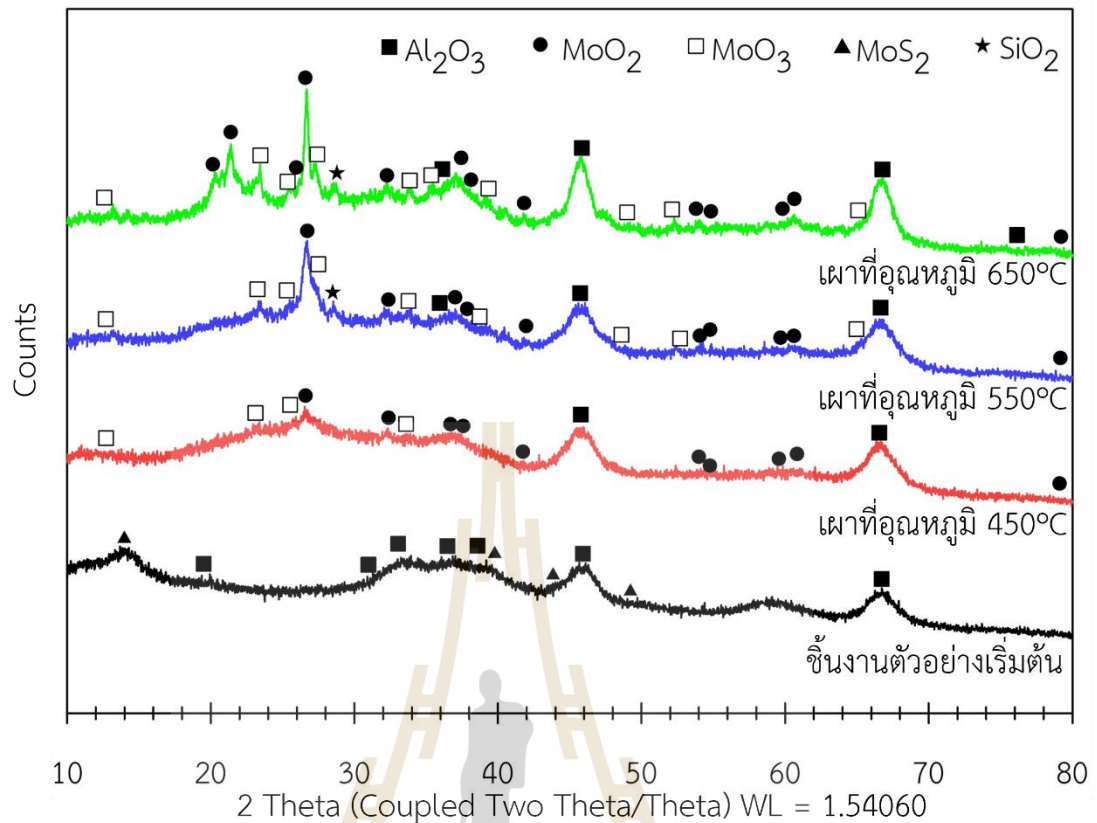


จากตารางที่ 4.1 พบว่าชิ้นงานตัวอย่างที่ไม่ผ่านการเผามีปริมาณของซัลเฟอร์ 7.16 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C, 550°C และ 650°C พบว่ามีปริมาณของซัลเฟอร์ลดลงตามอุณหภูมิการเผาที่เพิ่มสูงขึ้นคือ 1.45, 0.78 และ 0.09 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ กรณีของคาร์บอนพบว่าชิ้นงานตัวอย่างที่ไม่ผ่านการเผามีคาร์บอนในปริมาณ 6.79 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่ามีปริมาณของคาร์บอนใกล้เคียงกันทั้งสามอุณหภูมิ คือ 3.86, 4.00 และ 3.64 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก การที่คาร์บอนมีปริมาณลดลงไม่มากก็เนื่องมาจากอุณหภูมิที่ใช้ในการเผายังสูงไม่เพียงพอที่จะทำให้เกิดการออกซิไดซ์ให้คาร์บอนสลายตัวออกจากชิ้นงานตัวอย่างได้หมด

จากที่ได้กล่าวในข้างต้น พบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาชิ้นงานตัวอย่างส่งผลต่อสีและส่วนผสมทางเคมีของชิ้นงานตัวอย่าง รวมไปถึงส่งผลต่อการเปลี่ยนรูปของสารประกอบในชิ้นงานตัวอย่าง ซึ่งจะกล่าวในหัวข้อถัดไป

4.1.2 อิทธิพลของอุณหภูมิการเผาต่อการเปลี่ยนรูปของสารประกอบในชิ้นงานตัวอย่าง

ชิ้นงานตัวอย่างของสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพมีองค์ประกอบพื้นฐานเป็นโมลิบดีนัมซัลไฟด์ (MoS_2) โดยผลการวิเคราะห์ห้องปฏิบัติการทางเคมีของชิ้นงานตัวอย่างด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 4.4 ซึ่งให้เห็นว่าลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของชิ้นงานตัวอย่างที่ไม่ผ่านการเผามีลักษณะเป็นภูเขา เนื่องจากโมลิบดีนัมซัลไฟด์ที่เป็นองค์ประกอบของสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพมีลักษณะเป็นแผ่นเล็กขนาดนาโน (Nanosheets) ซึ่งมีความเป็นผลึก (Crystal structure) น้อยและมีปริมาณน้อย สังเกตได้จากพีค ณ ตำแหน่งมุมเลี้ยวเบน $2\theta \approx 14, 45$ ประกอบกับอยู่บนตัวจับยึดอะลูมินา (Al_2O_3) ซึ่งยืนยันโดยลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตรงกับสเปกตรัมมาตรฐานของอะลูมินา (ณ ตำแหน่งมุมเลี้ยวเบน $2\theta \approx 37, 46$ และ 68) ที่มีความเป็นอสัณฐาน (Amorphous structure) เป็นผลทำให้เห็นลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ไม่ชัดเจน และในขณะที่ลักษณะการเลี้ยวเบนของชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ ปรากฏพีคของโมลิบดีนัมออกไซด์ ($\text{MoO}_2, \text{MoO}_3$) ที่มีความเป็นผลึก ณ ตำแหน่งมุมเลี้ยวเบน $2\theta \approx 24, 26$ และ 36 ชัดมากขึ้นตามอุณหภูมิการเผาที่สูงขึ้น ในขณะที่เดียวกัน พีคของโมลิบดีนัมซัลไฟด์ลดลงตามอุณหภูมิการเผาที่สูงขึ้น



รูปที่ 4.4 ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของชิ้นงานตัวอย่างเริ่มต้นและชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C, 550°C และ 650°C เวลา 5 ชั่วโมง

เมื่อพิจารณาถึงอิทธิพลของการเผาชิ้นงานตัวอย่างต่อการเปลี่ยนแปลงส่วนผสมทางเคมีและการเปลี่ยนรูปของสารประกอบในชิ้นงานตัวอย่าง สามารถบ่งบอกได้ว่าคาร์บอนและซิลเฟออร์ที่ปกคลุมอยู่บนผิวของชิ้นงานตัวอย่างได้ถูกขจัดออกจากชิ้นงานตัวอย่างในขั้นตอนการเผา นอกจากนี้ โมลิบดีนัมซัลไฟด์ยังถูกเปลี่ยนให้เป็นโมลิบดีนัมออกไซด์ด้วย อย่างไรก็ตาม การเผาชิ้นงานตัวอย่างไม่สามารถขจัดซิลเฟออร์และคาร์บอนที่ปกคลุมอยู่บนพื้นผิวของชิ้นงานตัวอย่างได้หมด ทั้งนี้ การเผาเป็นเพียงขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างก่อนที่จะนำไปชะละลาย โดยทำให้ชิ้นงานตัวอย่างอยู่ในรูปที่เหมาะสมสำหรับการสกัดเอาโลหะเป้าหมายในขั้นตอนต่อไป

4.2 ปัจจัยที่ส่งผลต่อความสามารถในการชะละลายโพลีบิตินัมจากสารเร่งปฏิกิริยา เลื่อมภาพ

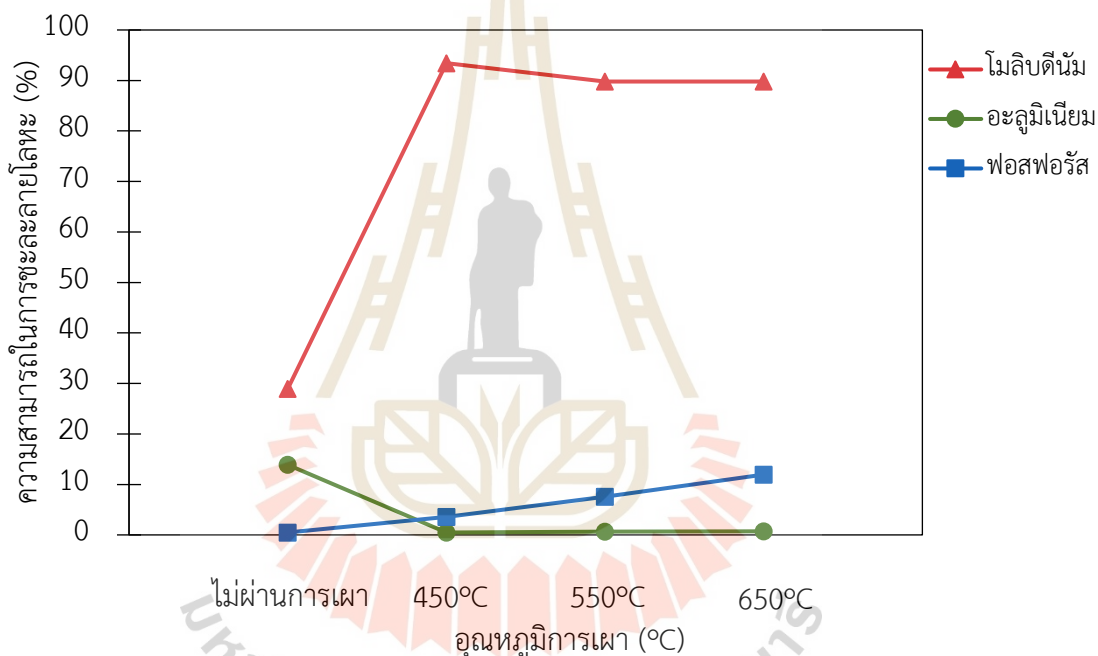
4.2.1 อิทธิพลของอุณหภูมิการเผาต่อความสามารถในการชะละลาย

เพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาที่ส่งผลต่อความสามารถในการชะละลายโพลีบิตินัม ชิ้นงานตัวอย่างที่ไม่ผ่านการเผา (ชิ้นงานตัวอย่างเริ่มต้น) และชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C, 550°C และ 650°C ได้ถูกชะละลายด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 20 กรัมต่อลิตร (0.19 M) เวลา 1 ชั่วโมง อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 กรัมต่อลิตร อัตราการกวน 500 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 90°C ผลจากการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.5 ซึ่งพบว่าอุณหภูมิการเผาชิ้นงานตัวอย่างส่งผลโดยตรงต่อความสามารถในการชะละลายโพลีบิตินัม

เมื่อพิจารณาความสามารถในการชะละลายโพลีบิตินัมจากชิ้นงานตัวอย่างที่ไม่ผ่านการเผาและผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่าชิ้นงานตัวอย่างที่ไม่ผ่านการเผามีความสามารถในการชะละลายโพลีบิตินัมน้อยกว่าชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาทุกอุณหภูมิการเผา เนื่องจากชิ้นงานตัวอย่างที่ไม่ผ่านการเผามีคาร์บอนและซัลเฟอร์ปกคลุมอยู่บนพื้นผิว อีกทั้งโพลีบิตินัมที่เป็นองค์ประกอบของชิ้นงานตัวอย่างอยู่ในรูปของโพลีบิตินัมซัลไฟด์ซึ่งเป็นรูปที่ยากต่อการชะละลาย จึงทำให้การชะละลายเกิดขึ้นได้ไม่ดี ในขณะที่โพลีบิตินัมที่เป็นองค์ประกอบของชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ อยู่ในรูปของโพลีบิตินัมออกไซด์ซึ่งถูกชะละลายได้ดีกว่า ยกตัวอย่าง เช่น ชิ้นงานตัวอย่างที่ไม่ผ่านการเผามีความสามารถในการชะละลายโพลีบิตินัมเพียง 28 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C สามารถชะละลายโพลีบิตินัมได้สูงถึง 93 เปอร์เซ็นต์

เมื่อพิจารณาความสามารถในการชะละลายโพลีบิตินัมของชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C 550°C และ 650°C พบว่าชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C มีความสามารถในการชะละลายโพลีบิตินัมสูงกว่าชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 550°C และ 650°C เนื่องจากการเผาชิ้นงานตัวอย่างทำให้โพลีบิตินัมเปลี่ยนรูปสารประกอบเป็นโพลีบิตินัมออกไซด์และการเพิ่มอุณหภูมิการเผาทำให้โพลีบิตินัมออกไซด์มีความเสถียรมากขึ้นเป็นผลทำให้ยากต่อการชะละลาย ซึ่งการเผาชิ้นงานตัวอย่างที่อุณหภูมิสูงขึ้นส่งผลให้ความสามารถในการชะละลายโพลีบิตินัมนลดลง ยกตัวอย่างเช่น ชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C, 550°C และ 650°C มีความสามารถในการชะละลายโพลีบิตินัม 93, 89 และ 89 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ ซึ่งผลการศึกษาดังกล่าวในครั้งนี้มีลักษณะคล้ายกับผลการทดลองอื่น ๆ ที่ได้มีการศึกษาไว้ก่อนแล้ว เช่น D. Mohapatra and K. Ho Park, (2007) กล่าวคือ ชิ้นงานตัวอย่างเริ่มต้นมีความสามารถในการชะละลายโพลีบิตินัมน้อยกว่าชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ เนื่องจากชิ้นงานตัวอย่าง

เริ่มต้นหรือขึ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่ำกว่า 400°C โดยที่โมลิตินัมยังคงอยู่ในรูปของโมลิตินัมซัลไฟด์และมีคาร์บอนปกคลุมผิว จึงทำให้ความสามารถในการชะละลายต่ำ และการเผาขึ้นงานตัวอย่างที่อุณหภูมิ 650°C มีความสามารถในการชะละลายน้อยกว่าการเผาขึ้นงานตัวอย่างที่อุณหภูมิ 450°C เนื่องจากการเผาขึ้นงานตัวอย่างที่อุณหภูมิสูง (สูงกว่า 600°C) จะทำให้เกิดการแพร่ของโมลิตินัมที่อยู่บริเวณผิวของตัวจับยึดอะลูมินาเข้าสู่บริเวณแลตทิซของตัวจับยึดอะลูมินา ทำให้สารชะละลายไม่สามารถชะละลายโมลิตินัมที่เข้าไปอยู่ในแลตทิซได้ จึงเป็นผลทำให้ความสามารถในการชะละลายลดลงด้วยเช่นกัน อย่างไรก็ตาม การศึกษาวิจัยในเรื่องของช่วงอุณหภูมิการเผาขึ้นงานตัวอย่างต่อความสามารถในการชะละลายโมลิตินัมยังเป็นที่น่าสนใจในการศึกษาเชิงลึกต่อไป

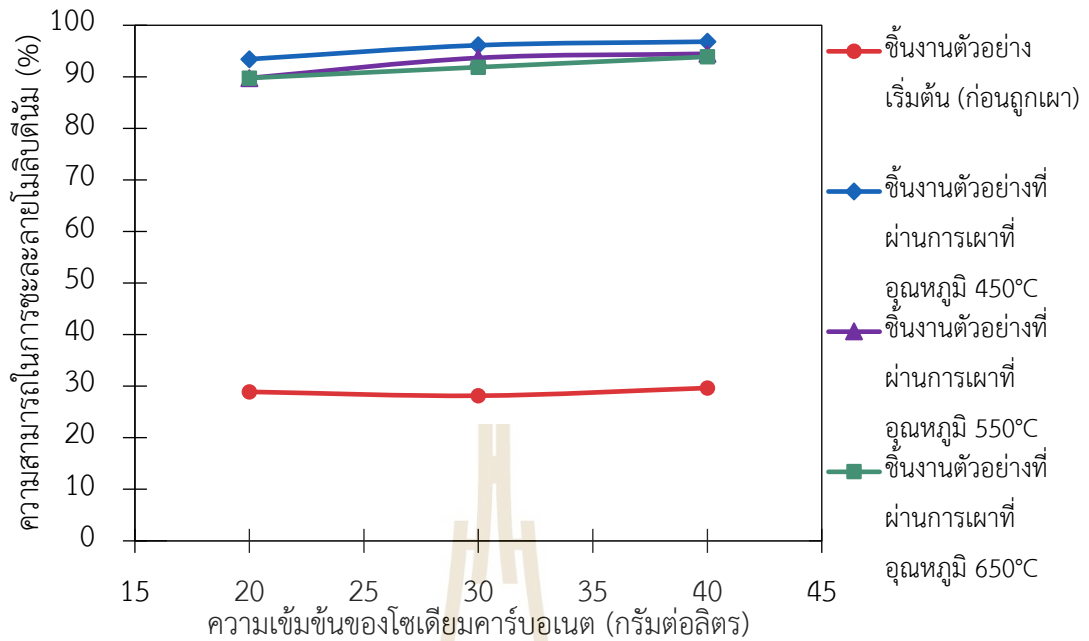


รูปที่ 4.5 อิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาต่อความสามารถในการชะละลายโลหะ

(สภาวะการทดลอง: โซเดียมคาร์บอเนต 20 กรัมต่อลิตร เวลา 1 ชั่วโมง อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 กรัมต่อลิตร อัตราการกวน 500 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 90°C)

4.2.2 อิทธิพลของความเข้มข้นของสารชะละลายต่อความสามารถในการชะละลาย

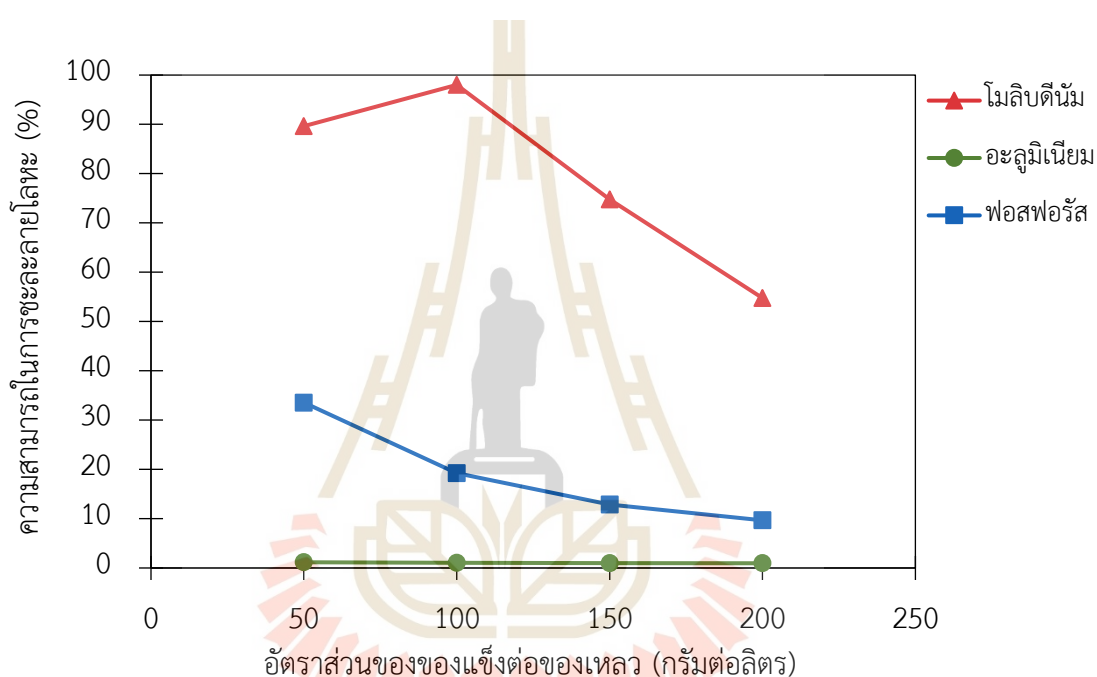
เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารชะละลาย (Leaching reagent) ซึ่งในที่นี้ คือ ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตที่ส่งผลต่อความสามารถในการชะละลายโมลิบดีนัม ผู้วิจัยได้ทำการทดลองชะละลายชิ้นงานตัวอย่างที่ไม่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C, 550°C และ 650°C ที่อุณหภูมิ 90°C เวลา 60 นาที อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 กรัมต่อลิตร อัตราการกวน 500 รอบต่อนาที โดยใช้ค่าความเข้มข้นสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตที่ 20 (0.19 M), 30 (0.28 M) และ 40 (0.38 M) กรัมต่อลิตร ผลการทดลองดังกล่าวแสดงในรูปที่ 4.6 ซึ่งเมื่อพิจารณาความสามารถในการชะละลายโมลิบดีนัมจากชิ้นงานตัวอย่างที่ไม่ผ่านการเผาด้วยสารชะละลายความเข้มข้นต่าง ๆ พบว่าการเพิ่มความเข้มข้นของสารชะละลายไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อความสามารถในการชะละลายโมลิบดีนัม ทั้งนี้ เนื่องจากชิ้นงานตัวอย่างมีคาร์บอนและซัลเฟอร์ปกคลุมบริเวณพื้นผิวเป็นผลทำให้เกิดการชะละลายได้ไม่ดี และเมื่อพิจารณาความสามารถในการชะละลายโมลิบดีนัมของชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C, 550°C และ 650°C ด้วยสารชะละลายที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ พบว่าความสามารถในการชะละลายของโมลิบดีนัมเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารชะละลายเพิ่มขึ้น ยกตัวอย่างเช่น ชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C ถูกชะละลายด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 20 กรัมต่อลิตร สามารถชะละลายโมลิบดีนัมได้ 93 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารชะละลายเป็น 30 กรัมต่อลิตร สามารถชะละลายโมลิบดีนัมได้ 96 เปอร์เซ็นต์ ทั้งนี้ เนื่องจากที่ความเข้มข้น 20 กรัมต่อลิตร ปริมาณของโมลิบดีนัมไอออนมีมากกว่าปริมาณของโซเดียมไอออน และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายเป็น 30 กรัมต่อลิตร ทำให้มีปริมาณของโซเดียมไอออนเพิ่มมากขึ้น จึงเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้มากกว่าที่ความเข้มข้น 20 กรัมต่อลิตร จึงส่งผลให้ความสามารถในการชะละลายเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารชะละลายจาก 30 กรัมต่อลิตร เป็น 40 กรัมต่อลิตร ความสามารถในการชะละลายโมลิบดีนัมเพิ่มสูงขึ้นเพียงเล็กน้อย จากเดิม 96 เปอร์เซ็นต์ เป็น 97 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากปริมาณของโมลิบดีนัมไอออนมีไม่เพียงพอสำหรับการแลกเปลี่ยนกับโซเดียมไอออน ด้วยเหตุนี้ การเพิ่มความเข้มข้นของสารชะละลายจึงทำให้ปริมาณของโมลิบดีนัมในสารละลายค่อนข้างคงที่ และความสามารถในการชะละลายโมลิบดีนัมจากชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 550°C และ 650°C ก็ให้ผลเช่นเดียวกันกับชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C



รูปที่ 4.6 อิทธิพลของความเข้มข้นของสารชะละลายต่อความสามารถในการชะละลายโมลิบดีนัม (สภาวะการทดลอง: เวลา 1 ชั่วโมง อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 กรัมต่อลิตร อัตราการกวน 500 รอบต่อนาที และอุณหภูมิ 90°C)

4.2.3 อิทธิพลของอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวต่อความสามารถในการชะละลาย

เพื่อศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนของของแข็ง (ชิ้นงานตัวอย่าง) ต่อของเหลว (สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต) ต่อความสามารถในการชะละลายโมลิตินัม ผู้วิจัยได้ทำการชะละลายชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C ด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 30 กรัมต่อลิตร เวลา 60 นาที อัตราการกวน 500 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 90°C โดยศึกษาผลของอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวในช่วง 50, 100, 150 และ 200 กรัมต่อลิตร ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.7

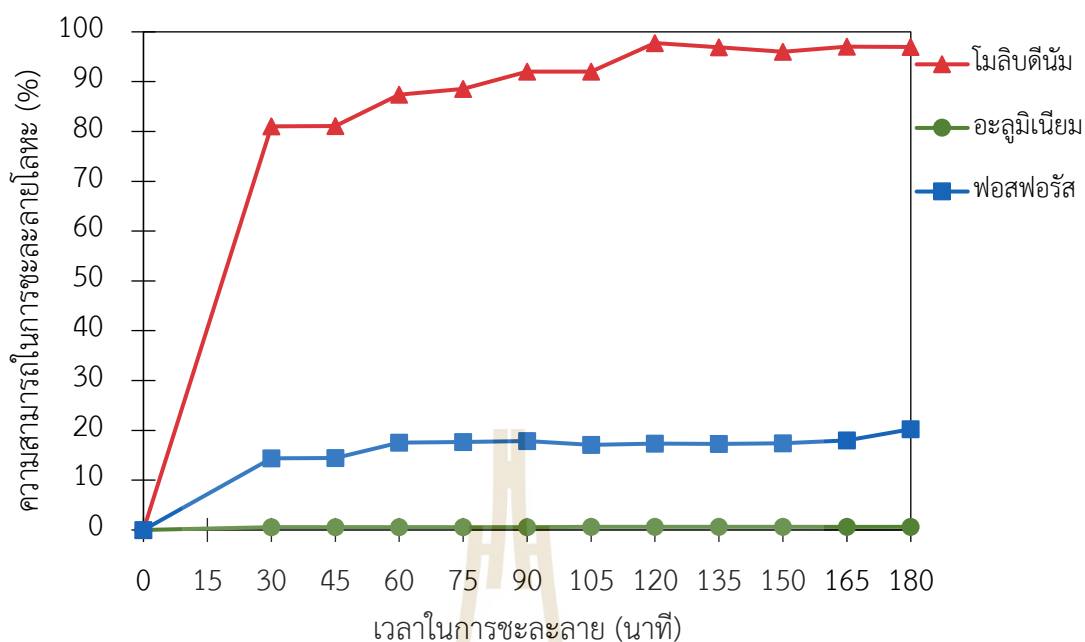


รูปที่ 4.7 อิทธิพลของอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวต่อความสามารถในการชะละลาย (สภาวะการทดลอง: ชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C เวลา 5 ชั่วโมง โซเดียมคาร์บอเนต 30 กรัมต่อลิตร เวลา 1 ชั่วโมง อัตราการกวน 500 รอบต่อนาที และอุณหภูมิ 90°C)

จากการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวจาก 50 กรัมต่อลิตร เป็น 100 กรัมต่อลิตร ส่งผลให้ความสามารถในการชะละลายของโมลิตินัมเพิ่มขึ้นจาก 89 เปอร์เซ็นต์ เป็น 98 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวจาก 100 กรัมต่อลิตร เป็น 150 และ 200 กรัมต่อลิตร พบว่าความสามารถในการชะละลายของโมลิตินัมลดลงเป็น 76 และ 55 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ทั้งนี้ เนื่องจากการชะละลายชิ้นงานตัวอย่างในอัตราส่วน 150 และ 200 กรัมต่อลิตร ปริมาณของโซเดียมไอออนจากสารชะละลายไม่เพียงพอต่อการแลกเปลี่ยนไอออนกับโมลิตินัมไอออนจากชิ้นงานตัวอย่าง ดังนั้น เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวที่มากกว่า 100 กรัมต่อลิตร ส่งผลให้ความสามารถในการชะละลายโมลิตินัมลดลง

4.2.4 อิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการชะละลายต่อความสามารถในการชะละลาย

เพื่อศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการชะละลายต่อความสามารถในการชะละลายโมลิตินัม ผู้วิจัยได้ทำการทดลองชะละลายชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C ด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 30 กรัมต่อลิตร อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวเท่ากับ 100 กรัมต่อลิตร อัตราการกวน 500 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 90°C โดยศึกษาเวลาที่ใช้ในการชะละลายในช่วง 30-180 นาที ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.8 ซึ่งพบว่าเมื่อเพิ่มเวลาในการชะละลายส่งผลให้โมลิตินัมถูกชะละลายมากขึ้น โดยเวลาในการชะละลาย 30 นาที สามารถชะละลายโมลิตินัม 81 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเพิ่มเวลาในการชะละลายเป็น 120 นาที สามารถชะละลายโมลิตินัม 98 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งการชะละลายในช่วงเวลา 30-120 นาที โมลิตินัมจะถูกชะละลายเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เนื่องจากเป็นช่วงเริ่มเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกันระหว่างของแข็ง (โมลิตินัมไอออนจากชิ้นงานตัวอย่าง) และสารชะละลาย (โซเดียมไอออนจากสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต) ส่งผลให้ปริมาณโมลิตินัมในสารละลายมากขึ้นเมื่อเวลาในการชะละลายเพิ่มมากขึ้น อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มเวลาในการชะละลายนานกว่า 120 นาที พบว่าความสามารถในการชะละลายโมลิตินัมมีค่าใกล้เคียงกับการชะละลายที่เวลา 120 นาที เนื่องจากที่เวลาดังกล่าวปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอออนได้สิ้นสุดลงแล้ว ดังนั้น การเพิ่มเวลาในการชะละลายที่นานกว่า 120 นาที จึงให้ผลใกล้เคียงกันกับการชะละลายที่ 120 นาที



รูปที่ 4.8 อิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการชะละลายต่อความสามารถในการชะละลาย (สภาวะการทดลอง: ขึ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C โซเดียมคาร์บอเนต 30 กรัมต่อลิตร อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 กรัมต่อลิตร อัตราการกวน 500 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 90°C)

จากการศึกษาพบว่าตัวแปรที่ส่งผลต่อความสามารถในการชะละลายโมลิบดีนัม ได้แก่ อุณหภูมิการเผาชิ้นงานตัวอย่าง ความเข้มข้นของสารชะละลาย เวลาที่ใช้ในการชะละลายและ อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าสภาวะที่เหมาะสม (ที่ได้ทำทดลองในการศึกษาวิจัยนี้) สำหรับการชะละลายโมลิบดีนัม คือ ขึ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง นำมาชะละลายด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 30 กรัมต่อลิตร อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 100 กรัมต่อลิตร เวลาในการชะละลาย 120 นาที อัตราการกวน 500 รอบต่อนาที และอุณหภูมิ 90°C สามารถชะละลายโมลิบดีนัมได้สูงถึง 98.01 เปอร์เซ็นต์

4.3 อิทธิพลของค่า pH ของสารละลายก่อนทำการตกตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดต ต่อปริมาณของโมลิบดินัม

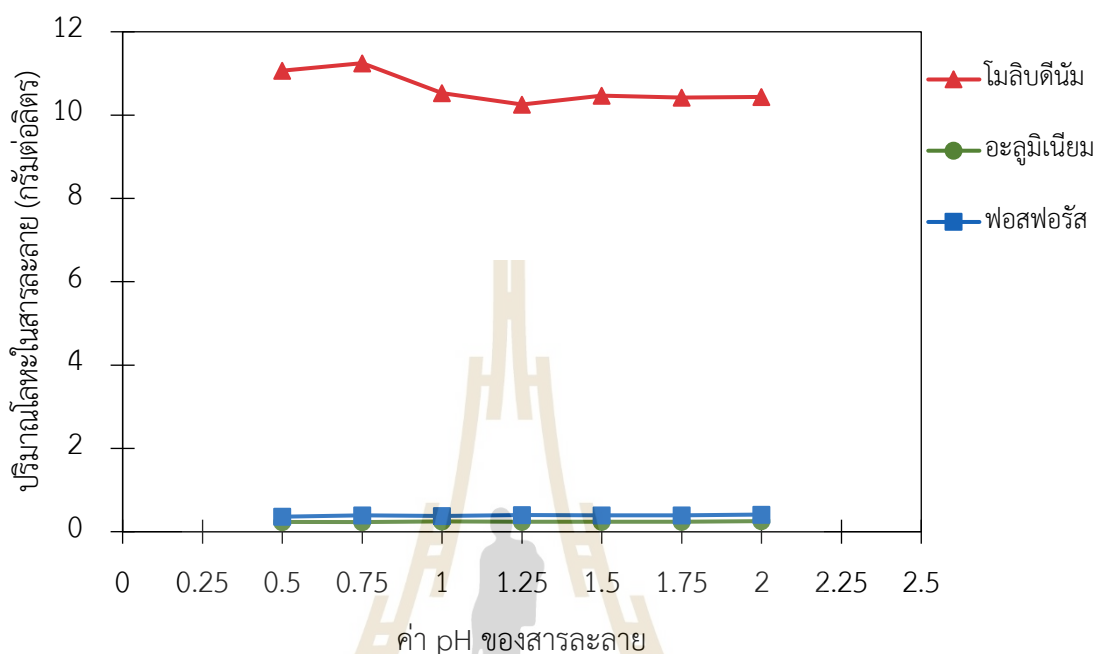
4.3.1 สารละลายที่ไม่ผ่านกระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์

การปรับค่า pH ของสารละลายที่เกิดจากการชะละลายที่อุณหภูมิ 90°C มีวัตถุประสงค์เพื่อต้องการให้ตะกอนเกลือโมลิบดินัมที่เกิดการตกตะกอนในสารละลายเกิดการละลายกลับเข้าไปอยู่ในรูปของสารละลาย ทั้งนี้ ตะกอนดังกล่าวเกิดจากความสามารถในการละลายที่ลดลงเมื่ออุณหภูมิของสารละลายลดลง และการปรับค่า pH ของสารละลายยังสามารถเปลี่ยนรูปของโมลิบดินัมในสารละลาย โดยสารละลายที่เกิดจากการชะละลายนั้นจะมีค่า pH 9 โดยประกอบไปด้วยโมลิบดินัมที่อยู่ในรูปของสารละลายเกลือ (Na_2MoO_4) ซึ่งยากต่อเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของแอมโมเนียมโมลิบเดต จึงจำเป็นต้องใช้กรดไฮโดรคลอริกปรับค่า pH ให้อยู่ในช่วงที่มีความเป็นกรดสูง ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาอิทธิพลของค่า pH ของสารละลายที่ค่า pH 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50, 1.75, และ 2.00 ต่อการเปลี่ยนรูปของโมลิบดินัมจากที่อยู่ในรูปของสารละลายเกลือโมลิบดินัมให้อยู่ในรูปของโมลิบดินัมเฮกซะคลอไรด์ (MoCl_6) โดยมีปฏิกิริยาเคมีแสดงดังสมการที่ (4.3) ซึ่งโมลิบดินัมเฮกซะคลอไรด์เป็นรูปที่ง่ายต่อการเปลี่ยนรูปให้อยู่ในรูปแอมโมเนียมโมลิบเดต โดยที่สารละลายดังกล่าวจะถูกนำไปตกตะกอนให้เป็นแอมโมเนียมโมลิบเดตในขั้นตอนต่อไป



สารละลายที่ถูกปรับค่า pH ถูกนำไปวิเคราะห์หาปริมาณของโลหะในสารละลายด้วยเทคนิค ICP-OES ซึ่งผลการวิเคราะห์แสดงผลดังรูปที่ 4.9 พบว่าค่า pH ของสารละลาย 0.75 และ 0.50 มีปริมาณโมลิบดินัมในสารละลาย 11.25 และ 11.06 กรัมต่อลิตร ตามลำดับ ส่วนที่ค่า pH 2.00, 1.75, 1.50, 1.25 และ 1.00 มีโมลิบดินัมละลายอยู่ในสารละลาย 10.25 10.46 10.421 และ 10.43 กรัมต่อลิตร ตามลำดับ ทั้งนี้ เมื่อสารละลายมีค่า pH ลดลง จะทำโมลิบดินัมที่เกิดการตกตะกอนอยู่ในรูปของเกลือโมลิบดินัมจับตัวกับไฮโดรเจนไอออนโดยอยู่ในรูปของ HMoO_4^- จึงเป็นผลให้ปริมาณโมลิบดินัมในสารละลายเพิ่มมากขึ้น เป็นผลทำให้สารละลายที่ค่า pH 0.50 และ 0.75 มีปริมาณโมลิบดินัมในสารละลายมากกว่าที่ค่า pH มากกว่า 1 ในขณะที่อิทธิพลของค่า pH ไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อปริมาณของอะลูมิเนียมและฟอสฟอรัสในสารละลาย โดยที่ค่า pH ต่ำ ปริมาณของอะลูมิเนียมในสารละลายลดลงเล็กน้อย ยกตัวอย่างเช่น ที่ค่า pH 2.00 มีปริมาณของอะลูมิเนียมมีค่า 0.26 กรัมต่อลิตร และเมื่อค่า pH ลดลงเป็น 0.50 พบว่ามีปริมาณของอะลูมิเนียม 0.24 กรัมต่อลิตร รวมไปถึงปริมาณของฟอสฟอรัสในสารละลายภายหลังจากการปรับค่า pH พบว่าที่ค่า pH ต่ำ ปริมาณของฟอสฟอรัสในสารละลายก็ลดลงเช่นเดียวกัน ยกตัวอย่างเช่น ที่ค่า pH 2.00 มีปริมาณของ

ฟอสฟอรัสในสารละลาย 0.42 กรัมต่อลิตร และเมื่อค่า pH ลดลงเป็น 0.50 พบว่ามีปริมาณฟอสฟอรัสในสารละลาย 0.37 กรัมต่อลิตร



รูปที่ 4.9 อิทธิพลของค่า pH ต่อปริมาณของโลหะในสารละลาย

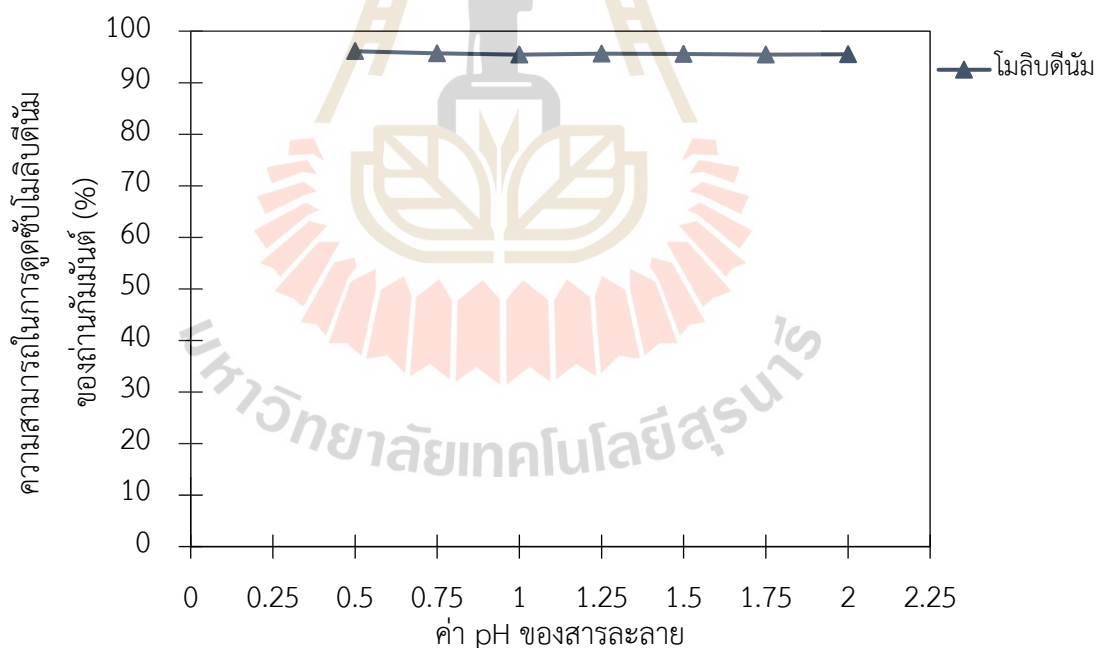
จากการทดลองสามารถสรุปได้ว่าค่า pH ของสารละลายส่งผลโดยตรงต่อปริมาณของโมลิบดีนัมในสารละลาย ในขณะที่ค่า pH ไม่ส่งผลต่อปริมาณของอะลูมิเนียมและฟอสฟอรัสในสารละลายที่ผ่านการปรับค่า pH แล้ว ซึ่งสารละลายหลังจากการปรับค่า pH ดังกล่าว จะถูกนำไปตกตะกอนให้เป็นแอมโมเนียมโมลิบเดต แบ่งเป็น 2 สถานะการทดลอง คือ

1. การตกตะกอนของสารละลายที่ไม่ผ่านกระบวนการการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (ตกตะกอนโดยตรง) โดยปรับค่า pH ของสารละลายดังกล่าวด้วยสารละลายแอมโมเนียไฮดรอกไซด์ให้ได้ค่า pH 11 จากนั้นนำไปตกตะกอนให้เป็นแอมโมเนียมโมลิบเดต
2. การตกตะกอนของสารละลายที่ผ่านกระบวนการการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ ซึ่งปัจจัยที่ส่งผลต่อการดูดซับและคายซับไอออนโลหะด้วยถ่านกัมมันต์ มีดังนี้

4.3.2 สารละลายที่ผ่านกระบวนการการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์

4.3.2.1 อิทธิพลของค่า pH ของสารละลายต่อความสามารถในการดูดซับโมลิบดีนัมด้วยถ่านกัมมันต์

ค่า pH เป็นตัวแปรที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับไอออนโลหะของถ่านกัมมันต์ โดยค่า pH ที่ทำให้ถ่านกัมมันต์มีความสามารถในการดูดซับไอออนของโมลิบดีนัมได้ดีจะอยู่ในช่วงค่า pH ประมาณ 2 หรือสถานะที่มีความเป็นกรดสูง ดังนั้น ผู้วิจัยจึงได้ปรับค่า pH ของสารละลายที่ได้ภายหลังจากการชะละลายด้วยกรดไฮโดรคลอริกให้สารละลายมีค่า pH 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50, 1.75 และ 2.00 ซึ่งที่ค่า pH ดังกล่าวทำให้สารละลายอยู่ในรูปของโมลิบดีนัมเฮกซะคลอไรด์ (MoCl_6) โดยปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นเป็นดังสมการที่ (4.3) และสารละลายที่ค่า pH ดังกล่าว ทำให้โมลิบดีนัมสามารถถูกดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ได้ง่าย โดยผู้วิจัยได้ทำการทดลองการดูดซับไอออนโมลิบดีนัมด้วยถ่านกัมมันต์ที่อัตราส่วนของของแข็ง (ถ่านกัมมันต์) ต่อของเหลว (สารละลายโมลิบดีนัมเฮกซะคลอไรด์) ที่ 40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อปริมาตร อุณหภูมิห้อง เวลา 24 ชั่วโมง ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.10



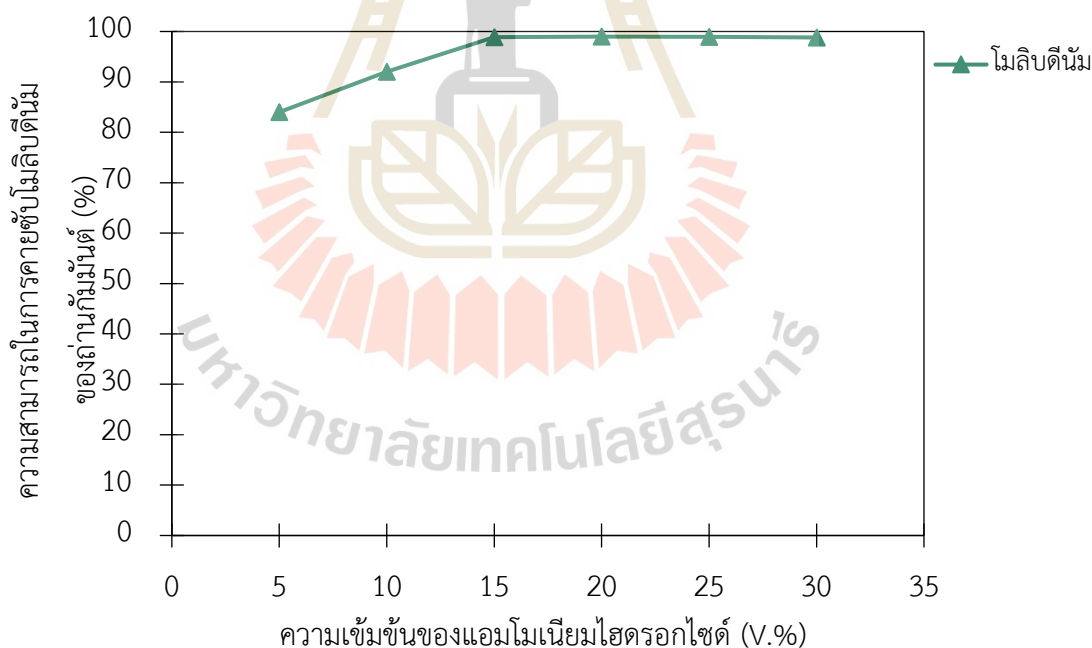
รูปที่ 4.10 อิทธิพลของค่า pH ต่อความสามารถในการดูดซับโมลิบดีนัมด้วยถ่านกัมมันต์

(สภาวะการทดลอง: อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อปริมาตร อุณหภูมิห้อง และเวลา 24 ชั่วโมง)

จากผลการทดลองที่แสดงในรูปที่ 4.10 พบว่าค่า pH ในช่วงที่ได้ทำการทดลองไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อความสามารถในการดูดซับไอออนของโลหะด้วยถ่านกัมมันต์ กล่าวคือ ถ่านกัมมันต์สามารถดูดซับไอออนของโลหะได้ดีในทุกสภาวะการทดลอง เนื่องจากสารละลายที่ค่า pH ดังกล่าวมีความเป็นกรดสูงจึงทำให้โปรตรอนมีความหนาแน่นสูง ซึ่งการที่โปรตรอนมีความหนาแน่นสูงจะทำการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะจากสารละลายและถ่านกัมมันต์ได้ดี

4.3.2.2 อิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ต่อความสามารถในการคายซับโมลิบดีนัมจากถ่านกัมมันต์

เพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) ที่ใช้ในการคายซับโมลิบดีนัมจากถ่านกัมมันต์ ผู้วิจัยได้ทำการทดลองคายซับโมลิบดีนัมจากถ่านกัมมันต์ด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 5-30 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร เวลาที่ใช้ 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง และอัตราส่วนของของแข็ง (ถ่านกัมมันต์ที่เติมไปด้วยไอออนโลหะ) ต่อของเหลว (สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์) ที่ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ผลการทดลองแสดงดังในรูปที่ 4.11



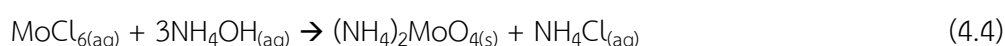
รูปที่ 4.11 อิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ต่อความสามารถในการคายซับไอออนโมลิบดีนัมจากถ่านกัมมันต์ (สภาวะการทดลอง: อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อปริมาตร อุณหภูมิห้อง และเวลา 24 ชั่วโมง)

จากการทดลองพบว่าความสามารถในการคายซับของโพลีตินัมไอออนจาก ถ่านกัมมันต์เพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่สูงขึ้น ยกตัวอย่างผล การทดลองดังที่แสดงในรูปที่ 4.11 เช่น แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 5 เปอร์เซ็นต์โดย ปริมาตร มีความสามารถในการคายซับไอออนของโพลีตินัม 84.00 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อเพิ่มความ เข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็น 10 และ 15 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร พบว่า ความสามารถในการคายซับของโพลีตินัมไอออนเพิ่มขึ้นเป็น 92.01 และ 98.86 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ทั้งนี้ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ จะทำให้ไอออนของ ไฮดรอกไซด์ในสารละลายเพิ่มมากขึ้นและส่งผลทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างไอออนของ โพลีตินัมและไอออนของไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้นและเป็นผลทำให้ความสามารถในการคายซับไอออน โลหะโพลีตินัมจากถ่านกัมมันต์สูงขึ้น อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 20, 25 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร มีความสามารถในการคายซับ 98.87, 98.96 และ 98.79 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ ซึ่งการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ส่งผลให้มีปริมาณของไฮดรอกไซด์ไอออนเพิ่มมากขึ้นด้วยเช่นกัน ซึ่งมากกว่า ปริมาณของโพลีตินัมไอออนจึงทำให้ไม่เกิดการแลกเปลี่ยนไอออน ด้วยเหตุนี้ เมื่อเพิ่มความเข้มข้น ของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่มากกว่า 15 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร จึงมีความสามารถในการ คายซับใกล้เคียงกับที่แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 15 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร

4.4 การตกตะกอนของสารละลายที่ผ่านและไม่ผ่านการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์

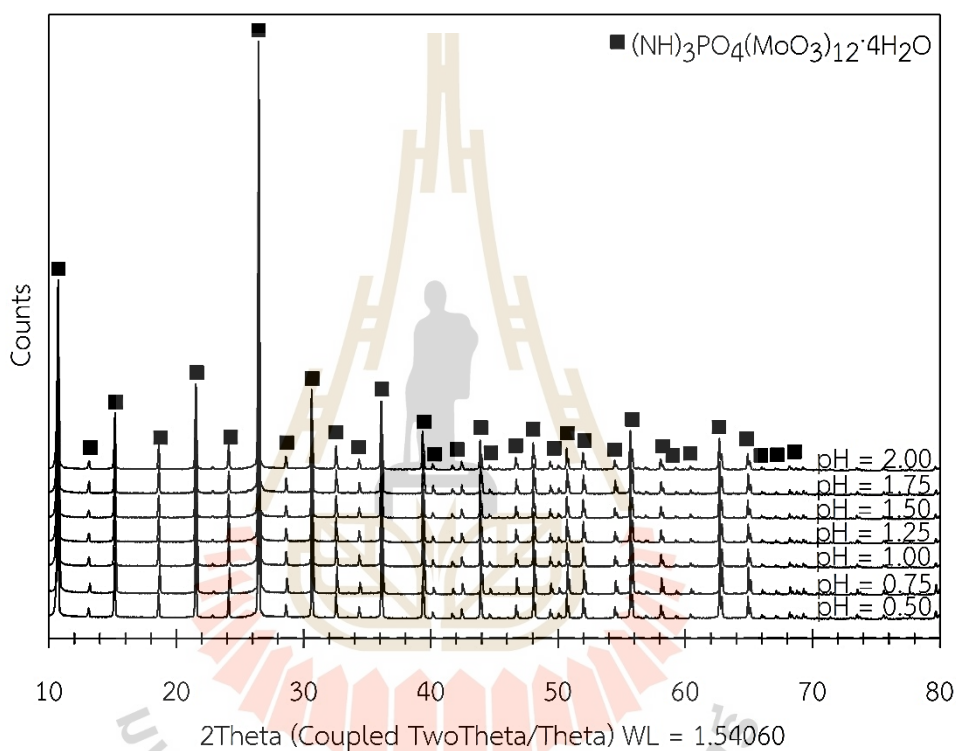
4.4.1 การตกตะกอนของสารละลายที่ไม่ผ่านกระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (ตกตะกอนโดยตรง)

ภายหลังจากปรับค่า pH ของสารละลายให้มีค่า pH 11 แล้ว สารละลายจะอยู่ในรูป ของแอมโมเนียมโพลีเตท จากนั้นสารละลายดังกล่าวถูกนำมาปรับให้มีค่า pH 2 อีกครั้งด้วยกรด ไฮโดรคลอริก ที่อุณหภูมิ 90°C มีวัตถุประสงค์เพื่อให้สารละลายมีประจุบวกเพิ่มมากขึ้น ซึ่งจะส่งผล ให้เกิดการตกตะกอนของแอมโมเนียมโพลีเตท โดยที่การให้อุณหภูมิในระหว่างการปรับค่า pH เป็น การช่วยเร่งให้เกิดปฏิกิริยาการตกตะกอนของแอมโมเนียมโพลีเตทเกิดได้เร็วขึ้น โดยมีปฏิกิริยาเคมี แสดงดังสมการที่ (4.4)



ตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนโดยตรงถูกนำไปวิเคราะห์ชนิดของสารประกอบด้วย เทคนิค XRD โดยผลการวิเคราะห์ดังแสดงในรูปที่ 4.12 พบว่าตะกอนที่ได้จากสารละลายที่ทุกสภาวะ

การทดลองหรือสภาวะที่ปรับค่า pH ในช่วง 0.50-2.00 อยู่ในรูปของแอมโมเนียมฟอสเฟตโมลิบเดทไฮเดรท $((\text{NH}_3)\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ เพียงสารประกอบเดียว เนื่องจากมีฟอสฟอรัสปนเปื้อนอยู่ในสารละลายที่ได้ภายหลังจากการชะละลายโมลิบดินัม เมื่อนำสารละลายดังกล่าวมาปรับค่า pH และตกตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดทจึงทำให้ฟอสฟอรัสจับตัวกับแอมโมเนียและเกิดการตกตะกอนร่วมกัน ด้วยเหตุนี้ จึงทำให้ตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนโดยตรงอยู่ในรูปของแอมโมเนียมฟอสเฟตโมลิบเดทไฮเดรท

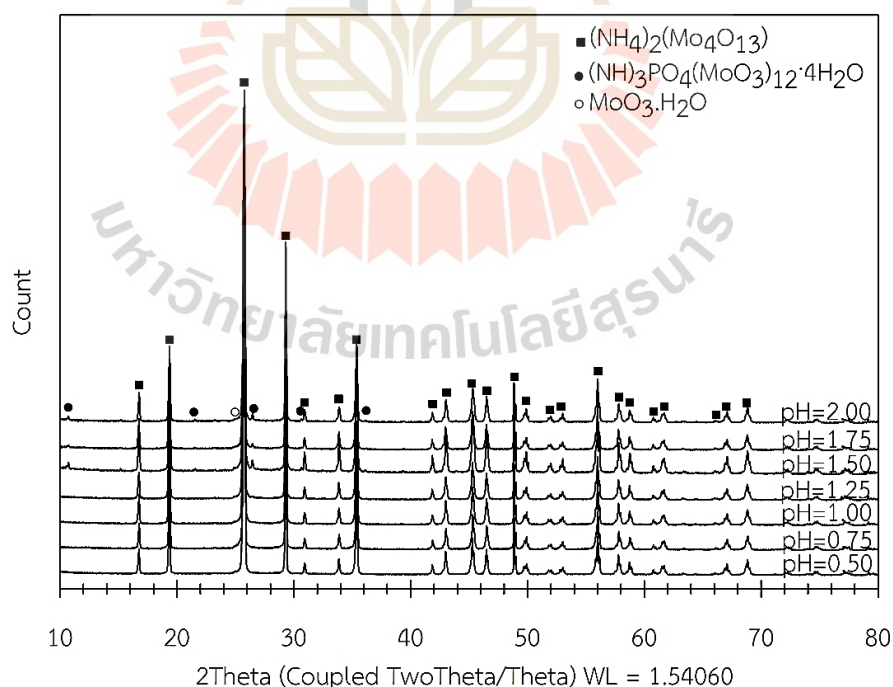


รูปที่ 4.12 ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแอมโมเนียมโมลิบเดทที่ได้จากการตกตะกอนของสารละลายที่ไม่ผ่านกระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (ตกตะกอนโดยตรง)

4.4.2 การตกตะกอนของสารละลายที่ผ่านกระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (การตกตะกอนโดยผ่านการขจัดสารมลทิน)

สารละลายภายหลังจากการคายซับไอออนโมลิบดีนัมด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์จากถ่านกัมมันต์ซึ่งมีค่า pH ประมาณ 10.70-11.00 และอยู่ในรูปของแอมโมเนียมโมลิบเดต ได้ถูกนำมาปรับให้มีค่า pH 2 ด้วยกรดไฮโดรคลอริก ที่อุณหภูมิ 90°C

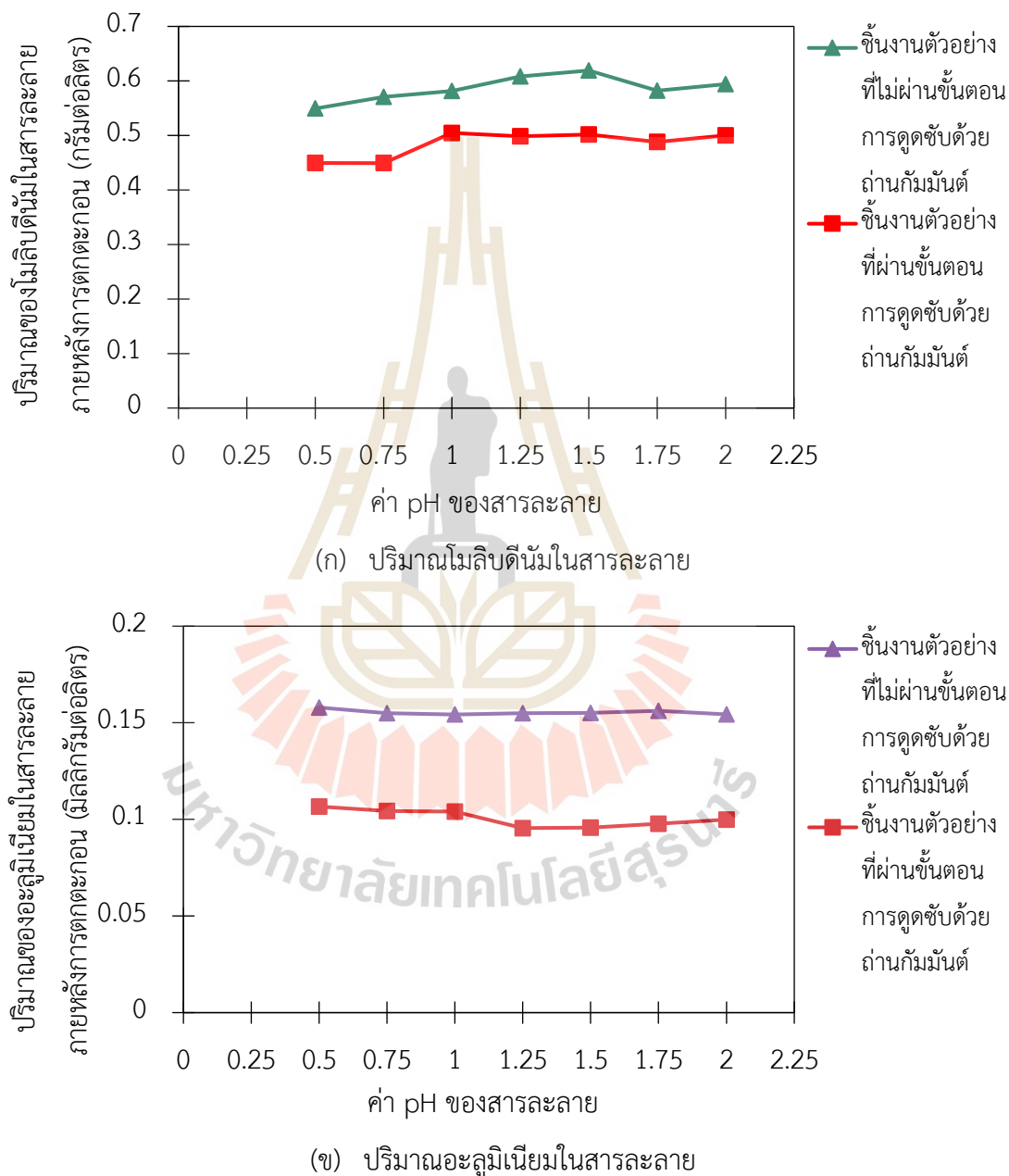
ตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนโดยผ่านการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ถูกนำไปวิเคราะห์ชนิดของสารประกอบด้วยเทคนิค XRD ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.13 พบว่าแอมโมเนียมโมลิบเดต ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$) เป็นสารประกอบหลักและมีแอมโมเนียมฟอสเฟตโมลิบเดตไฮเดรตเป็นองค์ประกอบเพียงเล็กน้อย ทั้งนี้ เนื่องจากถ่านกัมมันต์ทำหน้าที่ดูดซับไอออนของโลหะไว้ในถ่านกัมมันต์ และในขั้นตอนของการคายซับจะเลือกการคายซับเฉพาะไอออนของโมลิบดีนัม จึงทำให้สารละลายก่อนนำไปตกตะกอนมีปริมาณของธาตุมลทินน้อยลง อย่างไรก็ตาม ตะกอนที่ได้จากสารละลายที่ค่า pH 1.50-2.00 มีการตกตะกอนของแอมโมเนียมฟอสเฟตโมลิบเดตไฮเดรตเช่นเดียวกับสารละลายที่ตกตะกอนโดยตรง เนื่องจากที่ค่า pH ดังกล่าว เกิดการคายซับของอะลูมิเนียมและฟอสฟอรัสได้ดี จึงทำให้ธาตุดังกล่าวตกตะกอนร่วมกับแอมโมเนียมโมลิบเดตและเป็นธาตุปนเปื้อนของแอมโมเนียมโมลิบเดต



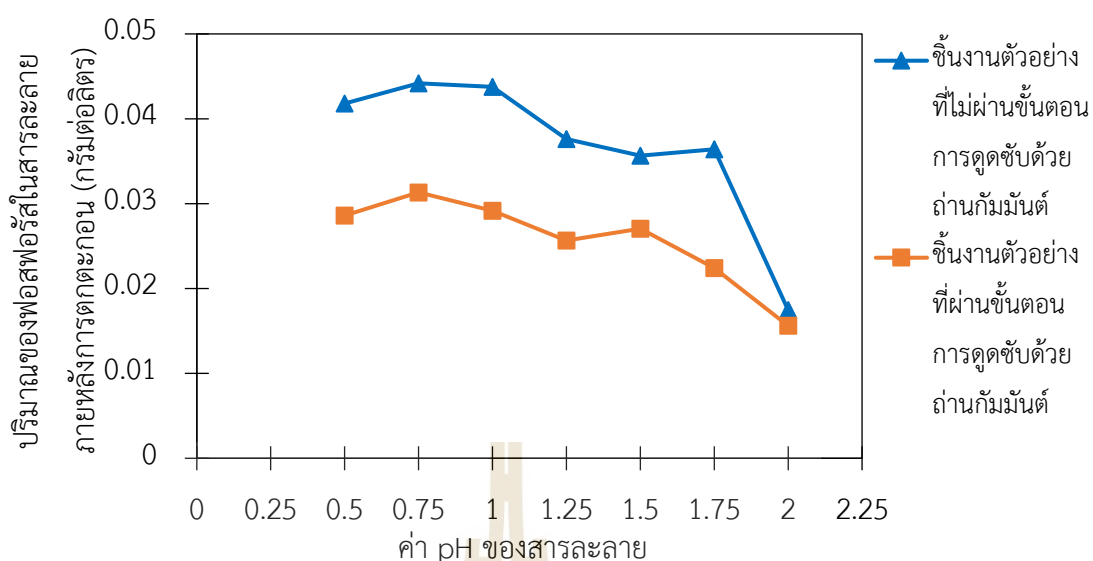
รูปที่ 4.13 ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแอมโมเนียมโมลิบเดตที่ได้จากการตกตะกอนของสารละลายที่ผ่านกระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (ขจัดสารมลทิน)

4.4.3 ปริมาณของโลหะในสารละลายหลังจากการตกตะกอนแอมโมเนียมโพลีโบรไมด์

สารละลายที่เกิดภายหลังจากการตกตะกอนของสารละลายแอมโมเนียมโพลีโบรไมด์ที่ตกตะกอนโดยตรงและผ่านการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ถูกนำมาวิเคราะห์หาปริมาณของโลหะในสารละลายด้วยเทคนิค ICP-OES ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.14



รูปที่ 4.14 ปริมาณของโลหะในสารละลายภายหลังจากการตกตะกอนของสารละลายที่ผ่านและไม่ผ่านกระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์



(ค) ปริมาณฟอสฟอรัสในสารละลาย

รูปที่ 4.14 ปริมาณของโลหะในสารละลายหลังจากการตกตะกอนของสารละลายที่ผ่านและไม่ผ่านกระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (ต่อ)

จากรูปที่ 4.14 (ก) เมื่อพิจารณาปริมาณของโมลิบดีนัมในสารละลายที่เกิดภายหลังจากการตกตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดตของสารละลายแอมโมเนียมโมลิบเดตที่ตกตะกอนโดยตรงและผ่านการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ พบว่าปริมาณโมลิบดีนัมในสารละลายที่เกิดภายหลังจากการตกตะกอนมีค่าใกล้เคียงกันทุกสภาวะการทดลอง ยกตัวอย่างเช่น ปริมาณของโมลิบดีนัมในสารละลายที่ตกตะกอนโดยตรง มีปริมาณของโมลิบดีนัมในสารละลายอยู่ในช่วง 0.50-0.62 กรัมต่อลิตร และปริมาณของโมลิบดีนัมในสารละลายที่เกิดภายหลังจากการตกตะกอนที่ผ่านการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ มีปริมาณของโมลิบดีนัมในสารละลายอยู่ในช่วง 0.45-0.51 กรัมต่อลิตร จะเห็นได้ว่าปริมาณของโมลิบดีนัมลดลงเมื่อเทียบกับปริมาณโมลิบดีนัมในสารละลายที่ได้ภายหลังจากการชะละลาย ทั้งนี้เนื่องจากการตกตะกอนของโมลิบดีนัมออกจากสารละลาย จึงเป็นผลทำให้สารละลายมีปริมาณโมลิบดีนัมลดลง

จากรูปที่ 4.14 (ข) เมื่อพิจารณาปริมาณของอะลูมิเนียมในสารละลายที่เกิดภายหลังจากการตกตะกอนของสารละลายแอมโมเนียมโมลิบเดตที่ตกตะกอนโดยตรงและผ่านการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ พบว่าในขั้นตอนการตกตะกอนให้เป็นแอมโมเนียมโมลิบเดตนั้นได้มีอะลูมิเนียมปนเปื้อนมาด้วยในปริมาณเล็กน้อย ซึ่งก็มีปริมาณใกล้เคียงกันในทุกสภาวะการทดลอง เมื่อเปรียบเทียบปริมาณของอะลูมิเนียมในสารละลายที่เกิดภายหลังจากการตกตะกอนของสารละลายที่ตกตะกอน

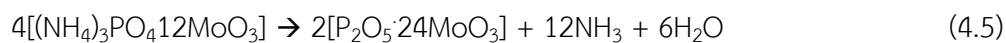
โดยตรงและผ่านการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ พบปริมาณอะลูมิเนียมในสารละลายที่เกิดภายหลังจากการตกตะกอนของสารละลายที่ตกตะกอนโดยตรงมีปริมาณของอะลูมิเนียมมากกว่าสารละลายที่ผ่านการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ ยกตัวอย่างเช่น ปริมาณของอะลูมิเนียมในสารละลายภายหลังการตกตะกอนของสารละลายที่ตกตะกอนโดยตรง มีปริมาณของอะลูมิเนียมในสารละลายอยู่ในช่วง 0.154-0.158 กรัมต่อลิตร และปริมาณของอะลูมิเนียมในสารละลายภายหลังการตกตะกอนของสารละลายที่ผ่านการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ มีปริมาณของอะลูมิเนียมในสารละลายอยู่ในช่วง 0.095-0.104 กรัมต่อลิตร เนื่องจากการนำสารละลายไปผ่านการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ ทำให้อะลูมิเนียมบางส่วนที่ถูกดูดซับไว้ด้วยถ่านกัมมันต์

จากรูปที่ 4.14 (ค) เมื่อพิจารณาปริมาณของฟอสฟอรัสในสารละลายที่เกิดภายหลังจากการตกตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดตของสารละลายแอมโมเนียมโมลิบเดตที่ตกตะกอนโดยตรงและผ่านการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ พบว่าทั้งสารละลายที่เกิดภายหลังจากการตกตะกอนของสารละลายแอมโมเนียมโมลิบเดตที่ตกตะกอนโดยตรงและผ่านการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ มีปริมาณของฟอสฟอรัสในสารละลายที่ค่า pH 0.50-1.50 มากกว่าสารละลายที่ค่า pH 1.50-2.00 ยกตัวอย่างเช่น ที่ค่า pH 0.50-1.50 ปริมาณของฟอสฟอรัสของสารละลายที่ตกตะกอนโดยตรงอยู่ในช่วง 0.036-0.044 กรัมต่อลิตร ในขณะที่ปริมาณฟอสฟอรัสในสารละลายที่ผ่านการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ มี 0.025-0.031 กรัมต่อลิตร และที่ค่า pH 1.50-2.00 ปริมาณของฟอสฟอรัสของสารละลายที่ตกตะกอนโดยตรงอยู่ในช่วง 0.017-0.036 กรัมต่อลิตร ในขณะที่ปริมาณฟอสฟอรัสในสารละลายที่ผ่านการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ 0.016-0.224 กรัมต่อลิตร กล่าวคือ สารละลายที่ค่า pH 1.50-2.00 มีการตกตะกอนของฟอสฟอรัส ซึ่งเป็นธาตุปนเปื้อนในตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดต

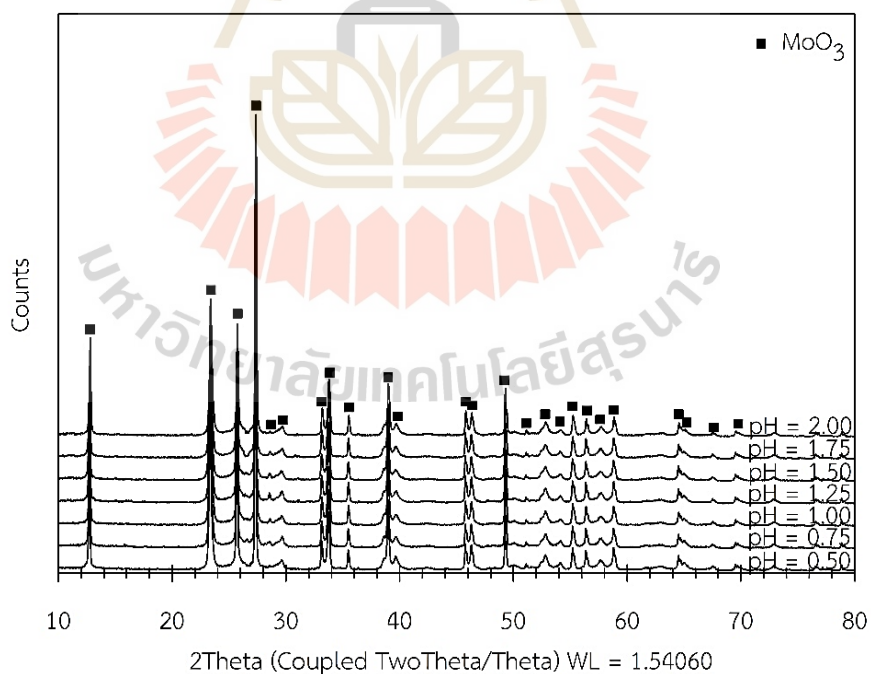
4.5 ความบริสุทธิ์ของโมลิบดินัมไตรออกไซด์

ตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดตที่ได้จากการตกตะกอนของสารละลายที่ตกตะกอนโดยตรงและตกตะกอนโดยผ่านการดูดซับไอออนโลหะด้วยถ่านกัมมันต์ ถูกนำไปเผาที่อุณหภูมิ 450°C ภายใต้บรรยากาศปกติ เพื่อเปลี่ยนรูปสารประกอบจากแอมโมเนียมฟอสเฟตโมลิบเดตไฮเดรตและแอมโมเนียมโมลิบเดตให้อยู่ในรูปของโมลิบดินัมไตรออกไซด์ โดยมีปฏิกิริยาเคมีของการเปลี่ยนรูปแสดงดังสมการที่ (4.5)-(4.7) และ (4.8)-(4.9) ตามลำดับ ตะกอนที่เกิดขึ้นจากการทดลองได้ถูกนำไปวิเคราะห์เพื่อระบุชนิดของสารประกอบด้วยเทคนิค XRD ซึ่งมีผลแสดงดังรูปที่ 4.15 และ 4.16

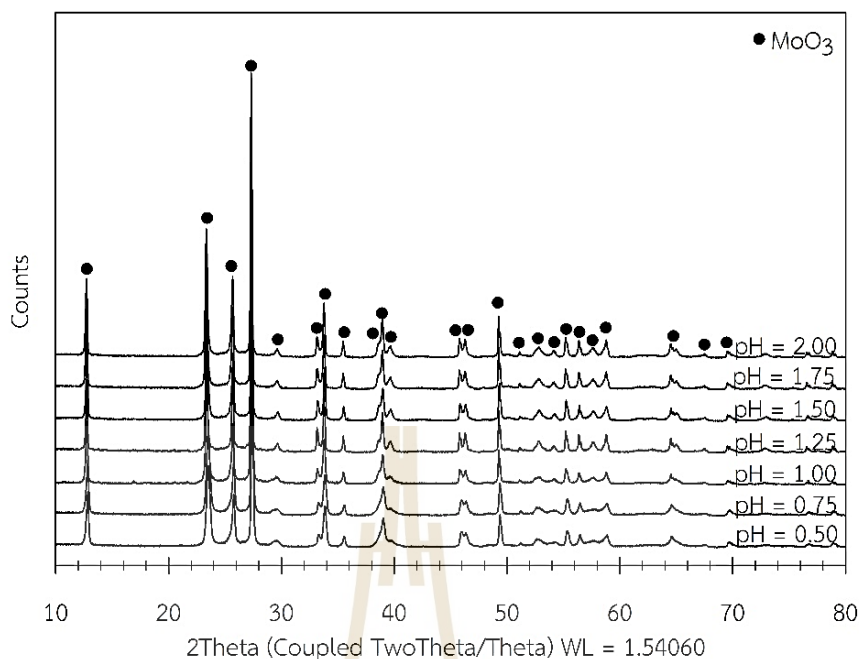
ปฏิกิริยาเคมีของการเปลี่ยนแปลงของแอมโมเนียมฟอสเฟตโมลิบเดตไฮเดรต



ปฏิกิริยาเคมีของการเปลี่ยนแปลงของแอมโมเนียมโมลิบเดต



รูปที่ 4.15 ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของโมลิบดินัมไตรออกไซด์ที่ได้จากการตกตะกอนจากสารละลายที่ไม่ผ่านกระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (ตกตะกอนโดยตรง)

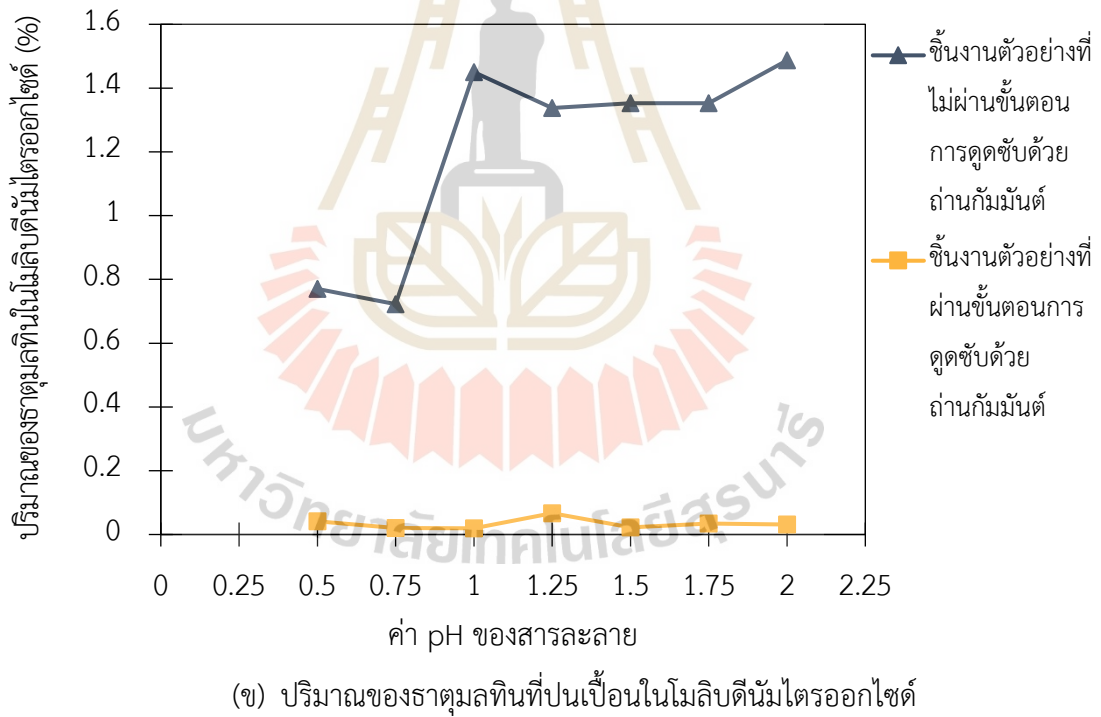
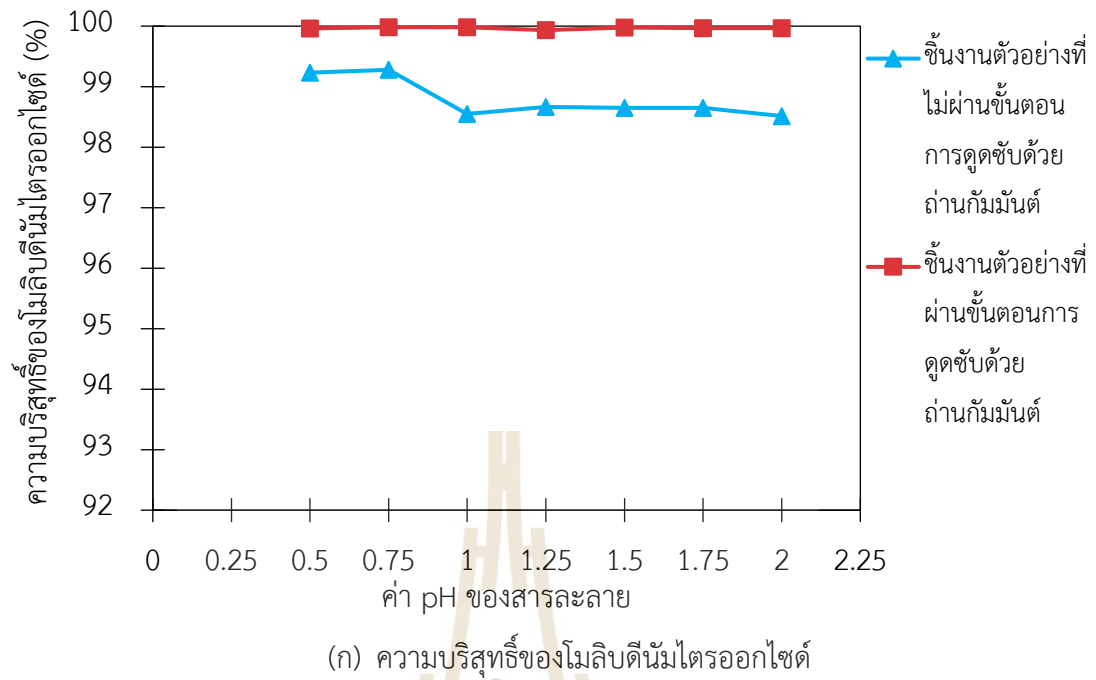


รูปที่ 4.16 ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่ได้จากการตกตะกอนจากสารละลายที่ผ่านกระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (ขจัดสารมลทิน)

รูปที่ 4.15 และ 4.16 แสดงผลวิเคราะห์ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่ได้จากการตกตะกอนจากสารละลายที่ไม่ผ่านกระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (ตกตะกอนโดยตรง) และสารละลายที่ผ่านกระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (ขจัดสารมลทิน) ตามลำดับ พบว่ามีพีคของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์เพียงสารประกอบเดียว ทั้งนี้ จากการเผาตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดตที่ได้จากกระบวนการดังกล่าวที่อุณหภูมิ 450°C ทำให้เกิดการสลายตัวของสารประกอบแอมโมเนียมกลายเป็นสารประกอบออกไซด์ กล่าวคือ แอมโมเนียมที่เป็นองค์ประกอบของสารแอมโมเนียมโมลิบเดตสลายตัวและได้ผลิตภัณฑ์ในรูปของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ ในขณะที่แอมโมเนียมที่เป็นองค์ประกอบของแอมโมเนียมฟอสเฟตโมลิบเดตไฮดรอสลายตัวและได้ผลิตภัณฑ์ในรูปของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์และฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ ทั้งนี้ ปริมาณของฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์มีน้อยมากเมื่อเทียบกับปริมาณของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ ทำให้พีคของฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ถูกกลบด้วยพีคของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ ด้วยเหตุนี้ จึงทำให้พบพีคของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์เพียงสารประกอบเดียว

โพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่ได้จากการตกตะกอนจากสารละลายที่ตกตะกอนโดยตรงและผ่านกระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ถูกนำมาวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีด้วยเทคนิค WD-XRF เพื่อเปรียบเทียบความบริสุทธิ์ของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่ได้จากกระบวนการดังกล่าว ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.17 พบว่าโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่ได้จากสารละลายที่ตกตะกอนโดยตรงมีความบริสุทธิ์น้อยกว่าโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่ได้จากสารละลายที่ผ่านการดูดซับไอออนโลหะด้วยถ่านกัมมันต์ที่ทุกสภาวะการทดลอง ทั้งนี้ เนื่องจากการที่สารละลายก่อนทำการตกตะกอนถูกนำไปผ่านการดูดซับไอออนโลหะด้วยถ่านกัมมันต์ ทำให้ไอออนของโลหะต่าง ๆ ถูกดูดซับไว้ในรูพรุนของถ่านกัมมันต์ เมื่อครบเวลาที่กำหนด ถ่านกัมมันต์ที่เต็มไปด้วยไอออนของโลหะจะถูกนำมาดึงไอออนของโลหะที่ต้องการด้วยสารละลายจำเพาะหรือสารละลายที่สามารถดึงเฉพาะไอออนของโลหะที่ต้องการออกจากถ่านกัมมันต์ เป็นผลทำให้โพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่ได้จากสารละลายที่ผ่านการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์มีความความบริสุทธิ์มากกว่าโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่ได้จากสารละลายที่ตกตะกอนโดยตรง

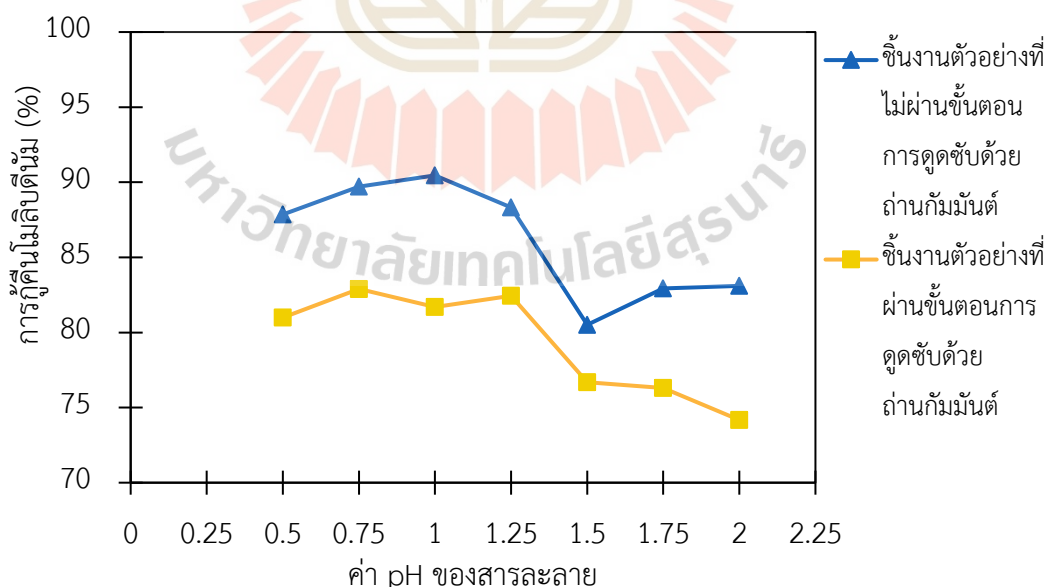




รูปที่ 4.17 อิทธิพลของค่า pH ของสารละลายก่อนการตกตะกอนที่ตกตะกอนโดยตรงและผ่านกระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ต่อความบริสุทธิ์ของเมทิลเมทาคริลอิกไซด์

4.6 การกักเก็บโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพโดยการผลิตเป็นโมลิบดีนัมไตรออกไซด์

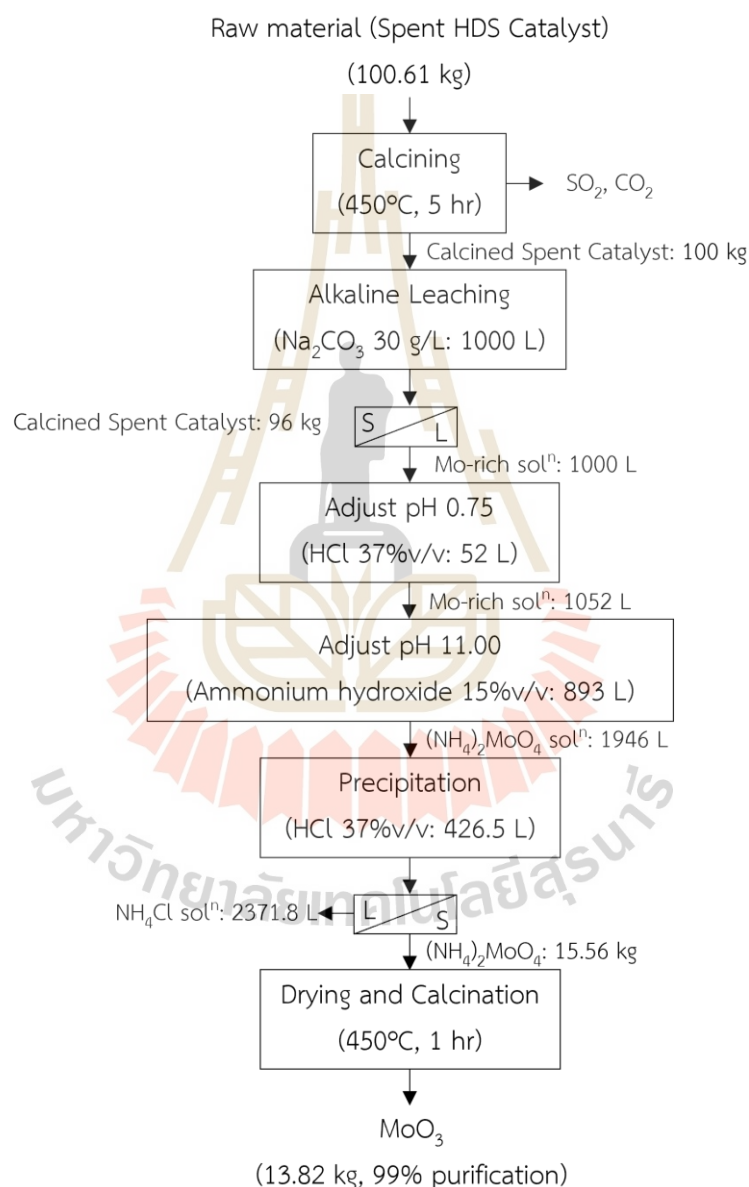
โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่ได้จากสารละลายที่ตกตะกอนโดยตรงมีร้อยละการกักเก็บโมลิบดีนัมสูงกว่าโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่ได้จากสารละลายที่ผ่านการดูดซับไอออนโลหะด้วยถ่านกัมมันต์ที่ทุกสภาวะการทดลอง โดยผลการทดลองแสดงดังในรูปที่ 4.18 ทั้งนี้ เนื่องจากเกิดการสูญเสียโมลิบดีนัมในขั้นตอนการดูดซับและการคายซับจากถ่านกัมมันต์และมีโมลิบดีนัมไอออนบางส่วนยังคงถูกดูดซับไว้กับตัวถ่านกัมมันต์ จึงเป็นผลทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์มีการกักเก็บของโมลิบดีนัมน้อยกว่าสารละลายที่ตกตะกอนโดยตรง เมื่อพิจารณาค่า pH ของสารละลายก่อนทำการตกตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดตจากสารละลายที่ตกตะกอนโดยตรงและผ่านกระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ที่ค่า pH 0.50, 0.75 1.00 และ 1.25 พบว่ามีการกักเก็บของโมลิบดีนัมสูงกว่าที่ค่า pH 1.50, 1.75 และ 2.00 ทั้งนี้ เนื่องจากในขั้นตอนการปรับค่า pH ของสารละลายภายหลังจากการชะละลายนั้น พบว่าที่ค่า pH 0.50, 0.75 1.00 และ 1.25 มีผลทำให้โมลิบดีนัมที่ตกตะกอนออกมาอยู่ในรูปของเกลือโมลิบดีนัมละลายกลับเข้าไปอยู่ในสารละลายได้มากกว่าที่ค่า pH อื่น ๆ ซึ่งหมายความว่าที่ค่า pH ดังกล่าวจะมีปริมาณของโมลิบดีนัมอยู่ในสารละลายมากกว่าที่ค่า pH อื่น ๆ จึงเป็นผลทำให้สารละลายก่อนการตกตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดตที่ค่า pH ของสารละลายที่ตกตะกอนโดยตรงและผ่านการดูดซับไอออนโลหะด้วยถ่านกัมมันต์การกักเก็บของโมลิบดีนัมที่สูง



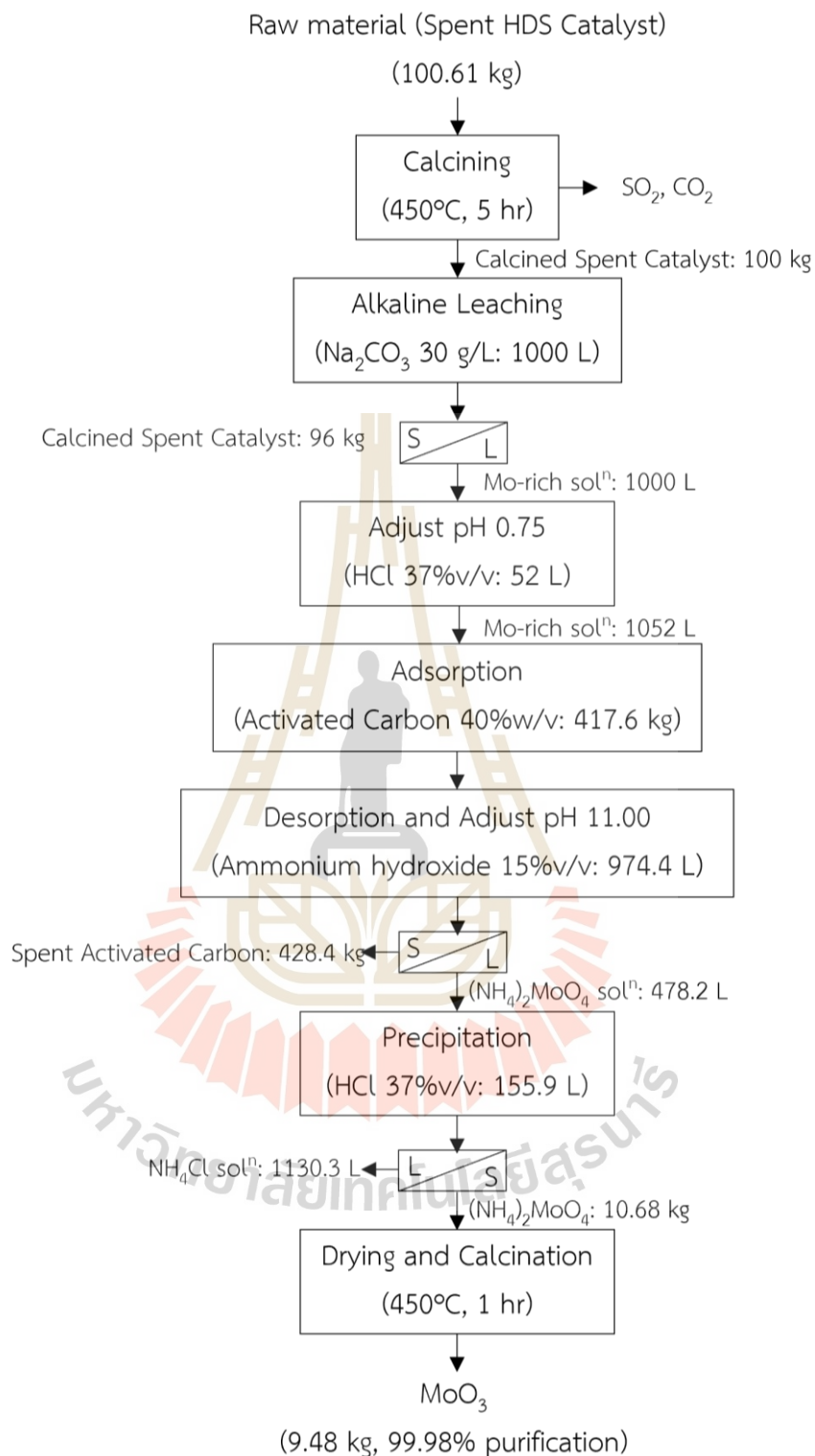
รูปที่ 4.18 การกักเก็บโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ

4.7 ผังการไหลตัวและสมดุลวัสดุของกระบวนการ

ผลจากการทดลองการกู้คืนโมลิบดีนัมภายใต้สภาวะการศึกษาวิจัยนี้สามารถนำมาจัดทำผังการไหลตัวและสมดุลวัสดุของกระบวนการรีไซเคิลโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิดที่มีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบโดยการผลิตเป็นโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอนโดยตรงและตกตะกอนโดยผ่านการดูดซับไอออนของโลหะด้วยถ่านกัมมันต์ แสดงดังในรูปที่ 4.19 และ 4.20



รูปที่ 4.19 ผังการไหลตัวและสมดุลวัสดุสำหรับการรีไซเคิลโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิดที่มีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบโดยการผลิตเป็นโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอนโดยตรง



รูปที่ 4.20 ผังการไหลตัวและสมดุลวัสดุสำหรับการรีไซเคิลโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิดที่มีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบโดยการผลิตเป็นโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอนโดยผ่านการดูดซับไอออนของโลหะด้วยถ่านกัมมันต์

จากผังการไหลตัวของวัสดุ สามารถอธิบายได้ดังนี้

ชิ้นงานตัวอย่างเริ่มต้น (สารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิดที่มีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบ) หนัก 100.61 กิโลกรัม ประกอบด้วยโลหะโมลิบดีนัม 11.46 กิโลกรัม มาทำการเผาที่อุณหภูมิ 450°C เวลา 5 ชั่วโมง จะได้ชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C น้ำหนัก 100 กิโลกรัม และนำไปชะละลายด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต 30 กรัมต่อลิตร อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 กรัมต่อลิตร เวลา 2 ชั่วโมง อุณหภูมิ 90°C และอัตราการกวน 500 รอบต่อนาที จากนั้นกรองแยกตะกอนออกจากสารละลาย ซึ่งสารละลายภายหลังจากการชะละลายปริมาตร 1000 ลิตร ถูกนำมาปรับค่า pH ของสารละลายให้มีค่า pH 0.75 ด้วยกรดไฮโดรคลอริก 52 ลิตร โดยสารละลายที่ได้จะอยู่ในรูปของโมลิบดีนัมเฮกซะคลอไรด์ 1052 ลิตร จากนั้นนำสารละลายโมลิบดีนัมเฮกซะคลอไรด์ 1052 ลิตร ไปตกตะกอนโดยตรง โดยใช้สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 15 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร 893 ลิตร ในการปรับค่า pH ของสารละลายให้มีค่า 11 และใช้กรดไฮโดรคลอริกในการปรับค่า pH ของสารละลายให้มีค่า 2 ปริมาตร 426.5 ลิตร ทำให้ได้ตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดต 15.56 กิโลกรัม นำตะกอนดังกล่าวไปเผาอุณหภูมิ 450°C เวลา 1 ชั่วโมง และได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์ 99.28 เปอร์เซ็นต์ ในปริมาณ 13.82 กิโลกรัม

ชิ้นงานตัวอย่างเริ่มต้น (สารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิดที่มีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบ) หนัก 100.61 กิโลกรัม ประกอบด้วยโลหะโมลิบดีนัม 11.46 กิโลกรัม มาทำการเผาที่อุณหภูมิ 450°C เวลา 5 ชั่วโมง จะได้ชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C น้ำหนัก 100 กิโลกรัม และนำไปชะละลายด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต 30 กรัมต่อลิตร อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 กรัมต่อลิตร เวลา 2 ชั่วโมง อุณหภูมิ 90°C และอัตราการกวน 500 รอบต่อนาที จากนั้นกรองแยกตะกอนออกจากสารละลาย ซึ่งสารละลายภายหลังจากการชะละลายปริมาตร 1000 ลิตร ถูกนำมาปรับค่า pH ของสารละลายให้มีค่า pH 0.75 ด้วยกรดไฮโดรคลอริก 52 ลิตร โดยสารละลายที่ได้จะอยู่ในรูปของโมลิบดีนัมเฮกซะคลอไรด์ 1052 ลิตร จากนั้นนำสารละลายโมลิบดีนัมเฮกซะคลอไรด์ 1052 ลิตร ไปผ่านการขจัดธาตุมลทินด้วยถ่านกัมมันต์ โดยนำสารละลายที่ได้จากการปรับค่า pH 0.75 มาเข้าสู่กระบวนการดูดซับไอออนโลหะด้วยถ่านกัมมันต์ที่ 40 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร ใช้ถ่านกัมมันต์ 417.6 กิโลกรัม จากนั้นทำการคายซับไอออนของโมลิบดีนัมด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 15 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร 974.4 ลิตร และใช้กรดไฮโดรคลอริกในการปรับค่า pH ของสารละลายให้มีค่า pH 2 ปริมาตร 155.9 ลิตร ทำให้ได้ตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดต 10.68 กิโลกรัม นำตะกอนดังกล่าวไปเผาอุณหภูมิ 450°C เวลา 1 ชั่วโมง และได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์ 99.98 เปอร์เซ็นต์ ในปริมาณ 9.48 กิโลกรัม

บทที่ 5

บทสรุป

การศึกษาการกักเก็บโมลิตินัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิดที่มีโมลิตินัมเป็นองค์ประกอบโดยผลิตเป็นโมลิตินัมไตรออกไซด์ด้วยกระบวนการโลหวิทยาความร้อนร่วมกับโลหวิทยาสารละลาย โดยแบ่งการศึกษาออกเป็น 3 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนที่ 1. การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการเผาที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงส่วนผสมทางเคมีและการเปลี่ยนแปลงรูปสารประกอบของสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ ขั้นตอนที่ 2. การศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่ใช้ในการชะละลายโมลิตินัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ ได้แก่ อุณหภูมิการเผาชิ้นงานตัวอย่าง ความเข้มข้นของสารชะละลาย อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว และเวลาที่ใช้ในการชะละลาย และขั้นตอนที่ 3. การศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อความบริสุทธิ์ของแอมโมเนียมโมลิบเดท ได้แก่ ค่า pH ของสารละลายก่อนทำการตกตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดท และการนำสารละลายไปผ่านการขจัดสารมลทินโดยการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์เปรียบเทียบกับ การนำสารละลายไปตกตะกอนโดยตรง และความบริสุทธิ์ของแอมโมเนียมโมลิบเดทจะส่งผลโดยตรงต่อความบริสุทธิ์ของโมลิตินัมไตรออกไซด์ (ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการกักเก็บโมลิตินัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพแล้ว) และในส่วนสุดท้ายจะพิจารณาถึงการกักเก็บโมลิตินัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพในรูปของโมลิตินัมไตรออกไซด์ที่เป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย จากการทดลองภายใต้สภาวะที่กำหนด สามารถสรุปได้ดังนี้

1. การเผาชิ้นงานตัวอย่างที่อุณหภูมิต่าง ๆ ส่งผลทำให้ปริมาณของคาร์บอนและซัลเฟอร์ลดลงตามอุณหภูมิการเผาที่สูงขึ้น
2. การเผาชิ้นงานตัวอย่างทำให้โมลิตินัมเปลี่ยนรูปสารประกอบจากโมลิตินัมซัลไฟด์เป็นโมลิตินัมออกไซด์
3. ชิ้นงานตัวอย่างที่ไม่ผ่านการเผาถูกชะละลายได้น้อยกว่าชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาทุกอุณหภูมิ
4. ชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C ส่งผลให้เกิดการชะละลายของโมลิตินัมมากที่สุดในทุก ๆ ความเข้มข้นของสารชะละลาย เมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 550°C และ 650°C
5. ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตที่เพิ่มขึ้น ไม่ได้ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อการชะละลายของโมลิตินัมจากชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ

6. การชะละลายชิ้นงานตัวอย่างในอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 กรัมต่อลิตร ส่งผลให้เกิดการชะละลายของโมลิบดีนัมมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวอื่น ๆ ที่ได้ทดลอง ในขณะที่อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวที่มากขึ้น ส่งผลให้ความสามารถในการชะละลายของโมลิบดีนัมลดลง

7. การชะละลายชิ้นงานตัวอย่างในเวลา 2 ชั่วโมง ส่งผลให้เกิดการชะละลายของโมลิบดีนัมมากที่สุดเมื่อเทียบกับเวลาที่ใช้ในการชะละลายที่สั้นกว่า และการชะละลายด้วยเวลาที่ยาวนานกว่าให้ผลใกล้เคียงกันกับการชะละลายที่ 2 ชั่วโมง

8. การปรับค่า pH ของสารละลายภายหลังจากการชะละลายให้มีค่า pH 0.75 ส่งผลให้โมลิบดีนัมอยู่ในสารละลายมากที่สุดและมีปริมาณธาตุมลทินน้อยที่สุดเมื่อเทียบกับค่า pH ที่สูงกว่า และการลดลงของค่า pH ให้ผลใกล้เคียงกันกับที่ค่า pH 0.75

9. การนำสารละลายไปผ่านการขจัดสารมลทินโดยการดูดซับไอออนโลหะด้วยถ่านกัมมันต์ทำให้แอมโมเนียมโมลิบเดตมีความบริสุทธิ์มากกว่าการนำสารละลายไปตกตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดตโดยตรง ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อความบริสุทธิ์ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย

10. การคายซับไอออนโมลิบดีนัมออกจากถ่านกัมมันต์ด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 15 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ส่งผลให้โมลิบดีนัมอยู่ในรูปของสารละลายมากที่สุดเมื่อเทียบกับแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นน้อยกว่า และการเพิ่มความเข้มข้นของแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ให้ผลใกล้เคียงกันกับแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 15 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร

11. การนำสารละลายไปตกตะกอนโดยตรงมีการกู้คืนโมลิบดีนัมที่สูงกว่าการนำสารละลายไปผ่านการขจัดสารมลทินโดยการดูดซับไอออนโลหะด้วยถ่านกัมมันต์

12. สภาพที่เหมาะสมสำหรับการกู้คืนโมลิบดีนัมจากสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิดที่มีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบโดยผลิตเป็นโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ด้วยกระบวนการโลหวิทยาความร้อนร่วมกับโลหวิทยาสารละลาย คือการเลือกเผาสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 450°C ชะละลายด้วยโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 30 กรัมต่อลิตร อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 100 กรัมต่อลิตร เวลา 2 ชั่วโมง อุณหภูมิ 90°C อัตราการกวน 500 รอบต่อนาที โดยปรับค่า pH ของสารละลายภายหลังจากการชะละลายด้วยกรดไฮโดรคลอริกให้สารละลายดังกล่าวมีค่า pH 0.75 รวมไปถึงการนำสารละลายไปผ่านการขจัดสารมลทินโดยการดูดซับไอออนด้วยถ่านกัมมันต์ และคายซับไอออนโมลิบดีนัมด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 15 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ในอัตราส่วน 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อปริมาตร และนำตะกอนดังกล่าวไปเผาที่ 450°C เพื่อผลิตเป็นโมลิบดีนัม

ไทรออกไซด์ จากอิทธิพลของตัวแปรดังกล่าวทำให้ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายในรูปของโมลิบดีนัม
ไทรออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูงถึง 99.98 เปอร์เซ็นต์





รายการอ้างอิง

เอกสารอ้างอิง

- กรมเชื้อเพลิงธรรมชาติ กระทรวงพลังงาน. (2021) **เชื้อเพลิงธรรมชาติ**. [เข้าถึงเมื่อ 9 กุมภาพันธ์ 2564] สืบค้นจาก <https://dmf.go.th/public/>
- วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ. (2015). **เคมีวัสดุ เคมีพื้นผิวและปฏิกิริยาเร่ง**. พิมพ์ครั้งที่ 1. สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- เสถียร สุคนธ์พงเผ่า. (2517). **กรมทรัพยากรธรณี ปี 2517** [เข้าถึงเมื่อ 14 พฤศจิกายน 2563]
- A. Akcil and F. Veglio, (2015). A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash. **Waste Management**.
doi: <https://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.07.007>
- A. Rojas, O. Fajardo, F. Gonzalez, N. Castillo and M. Gomez, (2012). Chemical Treatment to Recover Molybdenum and Vanadium from Spent Heavy Gasoil Hydrodesulfurization Catalyst. **Advances in Chemical Engineering and Science**. 2(03), 408-412.
doi: <http://dx.doi.org/10.4236/aces.2012.23050>
- A. Yaras and H. Arslanoglu, (2019). Extraction of selected metals from spent hydrodesulfurization catalyst using alkali leaching agent. **separation science and technology**. 1-11.
doi: <http://dx.doi.org/10.1080/01496395.2019.1673412>
- B.B. Kar, P. Datta and V.N. Misra, (2004). Spent catalyst: secondary source for molybdenum recovery. **Hydrometallurgy**. (72): 87-92.
doi: 10.1016/S0304-386X (03)00122-1
- B. Kim, MK. Jha, J. Leong and JC. Lee, (2008). Leaching of impurities for the up-gradation of molybdenum oxide and cementation of copper by scrap iron. **Int J Miner process**. 88:7-12.
doi: 10.1016/j.minpro.2008.04.002
- Global Hydro processing Catalyst Market Study 2016-2026 by Segment, (2021). **Catalyst Market**. [2 Feb. 2021] Retrieved from <https://www.Marketintellica.com/report/MI67219-global-hydroprocessing-catalysts-market-study-2016>

- G. Chauhan, K. K. Pant, and K.D.P. Nigam, (2013). Metal Recovery from Hydroprocessing Spent Catalyst: A Green Chemical Engineering Approach, **Industrial & Engineering Chemistry Research**. 16724-16736.
doi: <http://dx.doi.org/10.1021/ie4024484>
- GENERAL MOLY (GMO), (2017). **Molybdenum Market Factors–A new paradigm Emerging** [2 Feb. 2021] Retrieved from <https://www.generalmoly.com/wp-content/uploads/2018/04/GMO-Molybdenum-Market-Factors-Aug-2017.pdf>
- H. Arslanoglu and A. Yaras, (2019). Recovery of precious metals from spent Mo-Co-Ni/Al₂O₃ catalyst in organic acid medium: Process optimization and kinetic studies. **Petroleum Science and Technology** 37(4), 1-13.
doi: <http://dx.doi.org/10.1080/10916466.2019.1618867>
- International Molybdenum Association, (2020). [30 Nov. 2021] Retrieved from <https://www.imoa.info/index.php>.
- J. Jiao, J. Fu, Y. Wei, Z. Zhao, A. Duan, C. Xu, J. Li, H. Song, P. Zheng, X. Wang, Y. Yang and Y. Liu, (2017). Al-modified dendritic mesoporous silica nanospheres-supported NiMo catalysts for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene: Efficient accessibility of active sites and suitable metal–support interaction. **Journal of Catalysis**. (365): 269-282.
- J. Jinqing, F. Jianye, W. Yuechang, Z. Zhen, D. Aijun X. Chunming, L. Jianmei, S. Hao, Z. Peng, W. Xilong, Y. Yannan and L. Yang, (2017). Al-modified dendritic mesoporous silica nanospheres-supported NiMo catalysts for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene: Efficient accessibility of active sites and suitable metal–support interaction. **Journal of Catalysis**. Volume 356, Pages 269-282
- J. Liu, Z. Qiu, J. Yang, L. Cao and W. Zhang, (2016). Recovery of Mo and Ni from spent acrylonitrile catalysts using an oxidation leaching–chemical precipitation technique. **Hydrometallurgy** (164): 61-70.
doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.05.003>
- K.H. Park, D. Mohaoatra and C.W. Nam, (2007). Two stages leaching of activated spent HDS catalyst and solvent extraction of aluminium using organo-phosphinic extractant, Cyanex 272. **Journal of Hazardous Materials**. 148, 287-295.
doi: [10.1016/j.jhazmat.2007.02.034](http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.034)

- K.H. Park, D. Mohapatra and B. Ramachandra Reddy, (2006). Selective recovery of molybdenum from spent HDS catalyst using oxidative soda ash leach/carbon adsorption method, **Journal of Hazardous Materials B138**, 311–316.
doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.05.115
- K. Kiseok and W.C. Jeong, (1997). selective recovery of metals from spent desulfurization desulfurization catalyst, **School of Chemical Engineering and Technology**, 712-749.
- L. Zeng and C. Y. Cheng, (2009). A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts Part I: Metallurgical processes, **Hydrometallurgy** (98): 1–9.
doi: 10.1016/j.hydromet.2009.03.010
- Metalary; 2019 [10 Oct. 2019]. Retrieved from <http://www.metalary.com/price>.
- M. Marafi and A. Stanislaus, (2008). Spent hydroprocessing catalyst management: A review Part II. Advances in metal recovery and safe disposal methods. Resources, **Conservation and Recycling**. 1-26.
- M. Marafi, M. S. Rana and H. Al-Sheeha, (2014). The recovery of valuable metals and recycling of alumina from a waste spent hydroprocessing catalyst: extraction with Na salts. **Waste Management and The Environment VII**. 15-27.
doi: 10.2495/WM140021
- M. Marafi and M.S. Rana, (2017). Refining Waste Spent Hydroprocessing Catalyst and Their Metal Recovery. World Academy of Science, **Engineering and Technology International Journal of Energy and Environmental Engineering** Vol:11, No:10.
- M. MARAFI, (2008). Spent catalyst waste minimization and utilization. **Petroleum and Refining Department**
- M. Vemic, F. Bordas, Gilles Guibaud, P. Lens and E. Hullebusch, (2017). Leaching and Recovery of Molybdenum from spent catalyst. **Sustainable Heavy Metal Remediation**. 207-239.
doi: http://doi.org/10.1007/978-3-319-61146-4_7
- M. Y. Zhi, L. Yong, Z. K. Ji, L. D. Mu and L. Zhen-zhen Liu, (2019). Recovery of vanadium and molybdenum from spent petrochemical catalyst by microwave-assisted

- leaching. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* Volume 26, Page 33-40.
- S. Huang, J. Liu, C. Zhang, B. Hu, X. Wang, M. Wang and X. Wang, (2019). Extraction of Molybdenum from Spent HDS Catalyst by Two-Stage Roasting Followed by Water Leaching. **The Minerals, Metals & Materials Society**. 1-6.
doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s11837-019-03741-z>
- SlidePlayer; 2019 [10 Oct. 2019]. Retrieved from <https://slideplayer.com/slide/4145857>.
- S. Suzuki and L. Gao, (1982) Recovery of valuable metals in spent heavy oil hydro desulphurisation catalyst. Japanese Pat. No. 57082122, 1982.
- S.P. Barik, K.H. Park, P.K. Parhi and J.T. Park, (2012). Direct leaching of molybdenum and cobalt from spent hydrodesulphurization catalyst with sulphuric acid. **Hydrometallurgy** 111–112:46–51.
doi: 10.1016/j.hydromet.2011.10.001
- Trading economics, (2021). [9 Feb. 2021] Retrieved from <https://tradingeconomics.com/commodity/molybden>
- T. Chiranjeevi, R. prag, S. Gupta, D. Gokak and S. Bhargava, (2016). Minimization of Waste Spent Catalyst in Refineries. **Procedia Environmental Sciences**. (35): 610-617.
doi: 10.1016/j.proenv.2016.07.047
- T. Mohammed, S. Ahmedzeki and F. AbdulNabi, (2011). Extraction of Valuable Metals From Spent Hydrodesulfurization Catalyst By Two Stage Leaching Method. **Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering**. Vol.12 No.4, 21-35.
- W. Mohammed, S. Ahmedzeki and F. AbdulNabi, (2011) Extraction of Valuable Metals From Spent Hydrodesulfurization Catalyst By Two Stage Leaching Method, **Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering**, Vol.12 No.4 (December 2011) 21-35

W.T. Mohammed, N. S. Ahmedzeki, M. F. AbdulNabi, (2011). Extraction of Valuable Metals From Spent Hydrodesulfurization Catalyst By Two Stage Leaching Method, **Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering**, Vol.12 No.4 (December 2011) 21-35, ISSN: 1997-4884.

Y. Yang, S. Xu, Z. Li, J. Wang, Z. Zhao and Z. Xu, (2016). Oil removal of spent hydrotreating catalyst CoMo/Al₂O₃ via a facile method with enhanced metal recovery. **Journal of Hazardous Materials**. (318): 723-731

doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.07.064>







ภาคผนวก ก

ลักษณะชิ้นงานตัวอย่างที่ได้จากการทดลอง

ภาคผนวก ก



(1) ชิ้นงานตัวอย่างก่อนบด



(2) ชิ้นงานตัวอย่างที่มีขนาดใหญ่กว่า 425 ไมครอน (3) ชิ้นงานตัวอย่างที่มีขนาดเล็กกว่า 425 ไมครอน

รูปที่ ก-1 ตัวอย่างสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิดที่มีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบ (1) ชิ้นงานตัวอย่างก่อนบด (2) ชิ้นงานตัวอย่างที่มีขนาดใหญ่กว่า 425 ไมครอน และ (3) ชิ้นงานตัวอย่างที่มีขนาดเล็กกว่า 425 ไมครอน



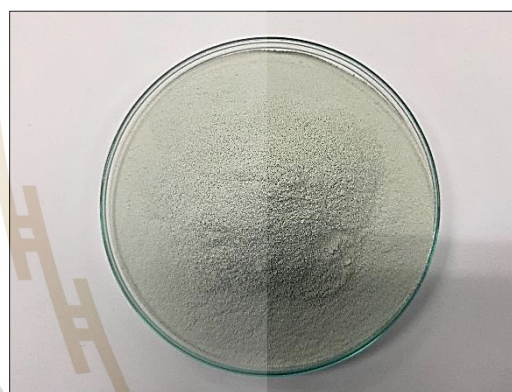
(1) ชิ้นงานตัวอย่างก่อนการเผา



(2) ชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C



(3) ชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 550°C



(4) ชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 650°C

รูปที่ ก-2 ชิ้นงานตัวอย่างและชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C 550°C และ 650°C เวลา 5 ชั่วโมง



สารละลายภายหลังการชะละลายชิ้นงาน
ตัวอย่างที่ไม่ผ่านการเผาด้วยสารชะละลายความ
เข้มข้นต่าง ๆ



สารละลายภายหลังการชะละลายชิ้นงาน
ตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่ 450°C ด้วย
สารชะละลายความเข้มข้นต่าง ๆ



สารละลายภายหลังการชะละลายชิ้นงาน
ตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่ 550°C ด้วย
สารชะละลายความเข้มข้นต่าง ๆ

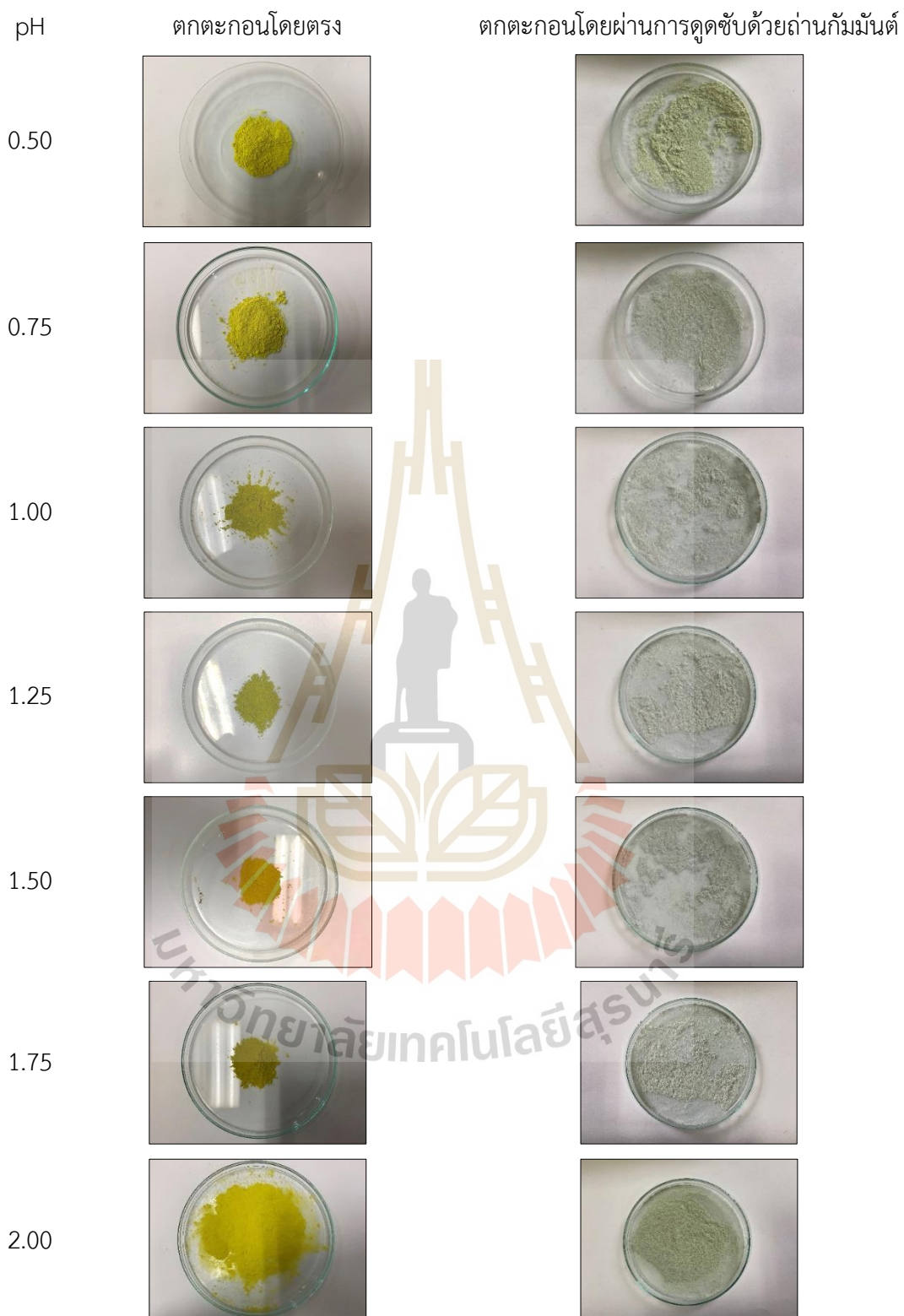


สารละลายภายหลังการชะละลายชิ้นงาน
ตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่ 650°C ด้วย
สารชะละลายความเข้มข้นต่าง ๆ

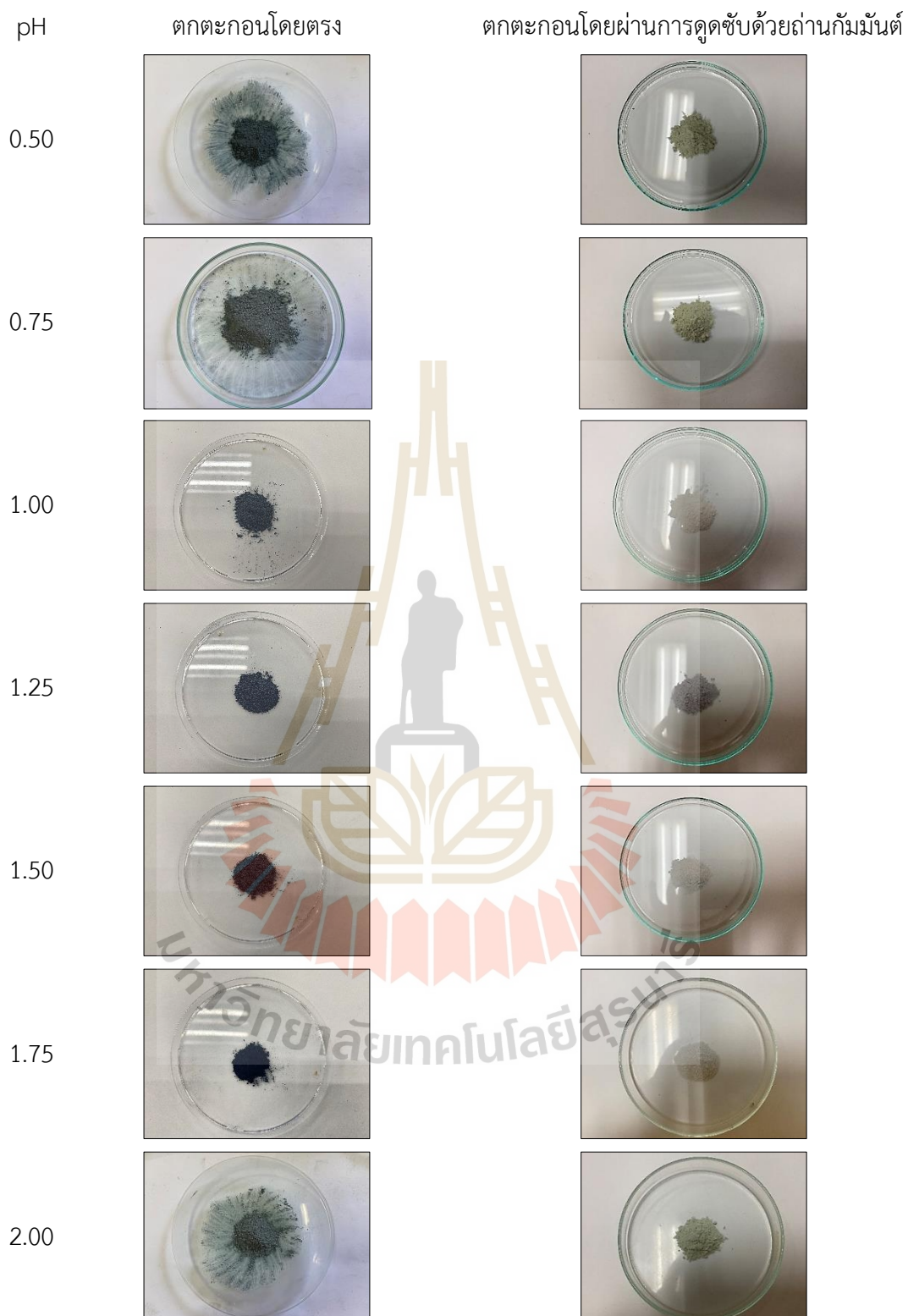


สารละลายภายหลังจากการชะละลาย (ข้าว) และสารละลายภายหลังจากการปรับค่า pH 2.00
1.75 1.50 1.25 1.00 0.75 และ 0.50 ตามลำดับ (ขวา)

รูปที่ ก-3 สารละลายภายหลังจากการชะละลายและปรับค่า pH



รูปที่ ก-4 ตัวอย่างตะกอนแอมโมเนียมโมลิบเดตที่ได้จากการตกตะกอนของสารละลายที่ค่า pH ต่าง ๆ ด้วยวิธีการตกตะกอนโดยตรงและตกตะกอนโดยผ่านการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์



รูปที่ ก-5 ตัวอย่างตะกอนโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่ได้จากการตกตะกอนของสารละลายที่ค่า pH ต่าง ๆ ด้วยวิธีการตกตะกอนโดยตรงและตกตะกอนโดยผ่านการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์



ภาคผนวก ข
ผลการทดลองที่เกี่ยวข้อง

ภาคผนวก ข

1. การคำนวณปริมาณโลหะในชิ้นงานตัวอย่าง

ชิ้นงานตัวอย่างที่อยู่ในรูปของของแข็งจะถูกนำไปวิเคราะห์หาปริมาณโลหะด้วยเทคนิค WD-XRF โดยที่ผลวิเคราะห์ปริมาณของโลหะอยู่ในรูปของเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ยกตัวอย่างเช่น ชิ้นงานตัวอย่างที่ไม่ผ่านการเผา มีปริมาณโมลิบดีนัม 11.3317 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งสามารถคำนวณหาปริมาณของโมลิบดีนัมที่ใช้ในการทดลองเมื่อใช้ชิ้นงานตัวอย่างหนัก 100 กรัม ดังนี้

$$\begin{aligned}\text{ปริมาณโมลิบดีนัมในชิ้นงานตัวอย่าง} &= \frac{\text{ปริมาณโมลิบดีนัม}}{100} \times \text{น้ำหนักชิ้นงานตัวอย่าง} \\ &= \frac{11.3317}{100} \times 100 \\ &= 11.3317 \text{ กรัม}\end{aligned}$$

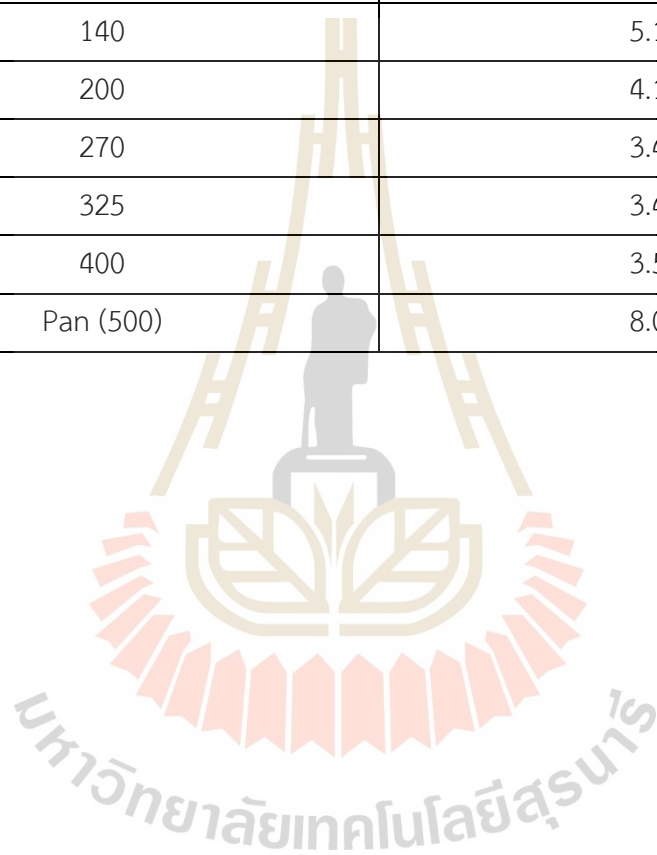
2. การคำนวณปริมาณโลหะที่ถูกชะละลายด้วยไซเดียมคาร์บอเนต

สารละลายที่ได้ภายหลังจากการชะละลายด้วยไซเดียมคาร์บอเนตจะถูกนำไปวิเคราะห์หาปริมาณโลหะในสารละลายด้วยเทคนิค ICP-OES โดยที่ผลวิเคราะห์จะอยู่ในหน่วยมิลลิกรัมต่อลิตร (Part Per Million : ppm) ซึ่งสามารถนำมาคำนวณเพื่อหาความสามารถในการชะละลายของโลหะต่าง ๆ ได้ ยกตัวอย่างเช่น ชิ้นงานตัวอย่างที่ไม่ผ่านการเผาถูกชะละลายด้วยไซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 20 กรัมต่อลิตร โดยใช้อัตราส่วนของของแข็ง (ชิ้นงานตัวอย่าง) ต่อของเหลว (สารชะละลาย) ที่ 100 กรัมต่อลิตร (ชิ้นงานตัวอย่าง 100 กรัม มีปริมาณโมลิบดีนัม 11.3317 กรัม ต่อสารชะละลาย 1 ลิตร) กล่าวคือ มีโมลิบดีนัม 11,331.7 มิลลิกรัมต่อลิตร และจากผลวิเคราะห์มีปริมาณโมลิบดีนัมในสารละลาย 2,783 มิลลิกรัมต่อลิตร สามารถคำนวณความสามารถในการชะละลาย ดังนี้

$$\begin{aligned}\text{ความสามารถในการชะละลาย} &= \frac{\text{ปริมาณของโมลิบดีนัมในสารละลาย}}{\text{ปริมาณโมลิบดีนัมในชิ้นงานตัวอย่าง}} \times 100 \\ &= \frac{2,783}{11,331.7} \times 100 \\ &= 24.5594 \text{ เปอร์เซ็นต์}\end{aligned}$$

ตาราง ข-1 การกระจายตัวของอนุภาคของสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิดที่มีโมลิตินัมเป็นองค์ประกอบ

ขนาดของรูของตะแกรง (mesh size No.)	น้ำหนักอนุภาคบนตะแกรง (กรัม)
40	1.33
50	7.86
70	6.3
100	4.81
140	5.19
200	4.19
270	3.45
325	3.43
400	3.54
Pan (500)	8.05



ตาราง ข-2 ส่วนผสมทางเคมีของชิ้นงานตัวอย่างเริ่มก่อนบดและหลังบดคัดขนาดที่ 425 ไมครอน

ธาตุ	ปริมาณ (wt.%)		
	สารเร่งปฏิกิริยา เชื่อมสภาพ	สารเร่งปฏิกิริยาเชื่อมสภาพที่ มีขนาดใหญ่กว่า 425 ไมครอน	สารเร่งปฏิกิริยาเชื่อมสภาพ ที่มีขนาดเล็กกว่า 425 ไมครอน
คาร์บอน	7.23	6.26	6.79
ออกซิเจน	41.33	41.69	41.96
โซเดียม	0.40	0.11	0.60
อะลูมิเนียม	27.51	28.12	26.93
ซิลิคอน	0.17	0.16	0.20
ฟอสฟอรัส	2.14	2.21	2.04
ซัลเฟอร์	7.06	6.90	7.16
โพแทสเซียม	0.05	0.04	0.04
แคลเซียม	0.06	0.05	0.08
เหล็ก	0.19	0.07	0.21
โคบอลต์	0.05	0.06	0.05
นิกเกิล	2.47	2.48	2.46
ทองแดง	0.01	0.01	0.02
โมลิบดีนัม	11.33	11.84	11.46

ตาราง ข-3 ส่วนผสมทางเคมีของชิ้นงานตัวอย่างที่ไม่ผ่านการเผาและผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ

ธาตุ	ปริมาณ (wt.%)			
	ไม่ผ่านการเผา	450°C	550°C	650°C
คาร์บอน	6.79	3.86	4.00	3.64
ออกซิเจน	41.96	45.75	45.87	45.21
โซเดียม	0.60	0.47	0.36	0.30
อะลูมิเนียม	26.93	30.35	30.86	32.21
ซิลิคอน	0.20	0.20	0.21	0.21
ฟอสฟอรัส	2.04	2.31	2.35	2.50
ซัลเฟอร์	7.16	1.45	0.78	0.09
โพแทสเซียม	0.04	0.05	0.06	0.07
แคลเซียม	0.08	0.08	0.08	0.09
เหล็ก	0.21	0.22	0.18	0.20
โคบอลต์	0.05	0.06	0.06	0.06
นิกเกิล	2.46	2.79	2.73	2.78
ทองแดง	0.02	0.03	0.02	0.03
โมลิบดีนัม	11.46	12.38	12.44	12.61

ตาราง ข-4 ส่วนผสมทางเคมีของตะกอนที่เหลือจากการชะละลายชิ้นงานตัวอย่างที่ไม่ผ่านการเผาด้วย สารชะละลายที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

ธาตุ	ปริมาณ (wt.%)		
	ความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนต (กรัมต่อลิตร)		
	20	30	40
คาร์บอน	4.57	4.58	4.67
ออกซิเจน	48.59	47.87	48.40
โซเดียม	1.48	1.87	1.97
อะลูมิเนียม	26.62	26.85	26.51
ซิลิคอน	0.17	0.16	0.17
ฟอสฟอรัส	2.06	2.14	2.15
ซัลเฟอร์	5.20	5.23	5.21
โพแทสเซียม	0.02	0.02	0.02
นิกเกิล	2.63	2.64	2.58
โมลิบดีนัม	8.34	8.32	7.97



ตาราง ข-5 ส่วนผสมทางเคมีของตะกอนที่เหลือจากการชะละลายชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C ด้วยสารชะละลายที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

ธาตุ	ปริมาณ (wt.%)		
	ความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนต (กรัมต่อลิตร)		
	20	30	40
คาร์บอน	5.19	5.31	5.22
ออกซิเจน	49.37	49.37	49.58
โซเดียม	1.57	1.94	2.25
อะลูมิเนียม	34.94	35.07	34.93
ซิลิคอน	0.25	0.25	0.23
ฟอสฟอรัส	3.05	2.82	2.67
ซัลเฟอร์	0.15	0.13	0.13
โพแทสเซียม	0.02	0.02	0.01
นิกเกิล	3.22	3.17	3.12
โมลิบดีนัม	1.38	1.09	1.01



ตาราง ข-6 ส่วนผสมทางเคมีของตะกอนที่เหลือจากการชะละลายชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 550°C ด้วยสารชะละลายที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

ธาตุ	ปริมาณ (wt.%)		
	ความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนต (กรัมต่อลิตร)		
	20	30	40
คาร์บอน	5.53	5.18	5.14
ออกซิเจน	48.84	48.87	48.91
โซเดียม	1.59	2.05	2.26
อะลูมิเนียม	35.74	35.52	35.39
ซิลิคอน	0.24	0.24	0.23
ฟอสฟอรัส	2.52	2.55	2.55
ซัลเฟอร์	0.11	0.12	0.11
โพแทสเซียม	0.03	0.02	0.02
นิกเกิล	3.12	3.15	3.14
โมลิบดีนัม	1.41	1.44	1.34



ตาราง ข-7 ส่วนผสมทางเคมีของตะกอนที่เหลือจากการชะละลายชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 650°C ด้วยสารชะละลายที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

ธาตุ	ปริมาณ (wt.%)		
	ความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนต (กรัมต่อลิตร)		
	20	30	40
คาร์บอน	4.40	4.31	4.01
ออกซิเจน	48.55	47.64	48.22
โซเดียม	1.44	1.57	1.91
อะลูมิเนียม	36.59	37.51	37.09
ซิลิคอน	0.27	0.23	0.23
ฟอสฟอรัส	2.46	2.42	2.37
ซัลเฟอร์	0.08	0.07	0.08
โพแทสเซียม	0.03	0.03	0.02
นิกเกิล	3.13	3.27	3.24
โมลิบดีนัม	2.17	2.05	1.97



ตาราง ข-8 ส่วนผสมทางเคมีของตะกอนที่เหลือจากการชะละลายชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C ด้วยสารชะละลายความเข้มข้น 30 กรัมต่อลิตร ที่เวลาต่าง ๆ

ธาตุ	ปริมาณ (wt.%)			
	เวลาที่ใช้ในการชะละลาย (ชั่วโมง)			
	0.5	1.0	1.5	2.0
คาร์บอน	5.56	5.18	5.95	5.66
ออกซิเจน	49.72	48.87	49.77	48.88
โซเดียม	2.01	2.05	1.93	2.31
อะลูมิเนียม	34.45	35.52	34.56	35.34
ซิลิคอน	0.27	0.24	0.23	0.21
ฟอสฟอรัส	2.72	2.55	2.67	2.59
ซัลเฟอร์	0.12	0.12	0.11	0.12
โพแทสเซียม	0.02	0.02	0.02	0.02
นิกเกิล	3.09	3.15	3.05	3.14
โมลิบดีนัม	1.16	1.44	0.86	0.85



ตาราง ข-9 ส่วนผสมทางเคมีของตะกอนที่เหลือจากการชะละลายชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450°C ด้วยสารชะละลายความเข้มข้น 30 กรัมต่อลิตร ที่อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวต่าง ๆ

ธาตุ	ปริมาณ (wt.%)			
	อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว (กรัมต่อลิตร)			
	50	100	150	200
คาร์บอน	6.44	5.31	5.50	5.37
ออกซิเจน	50.00	49.37	49.61	49.19
โซเดียม	2.05	1.94	2.03	1.59
อะลูมิเนียม	34.56	35.07	34.49	34.95
ซิลิคอน	0.27	0.25	0.24	0.25
ฟอสฟอรัส	2.11	2.82	2.91	2.95
ซัลเฟอร์	0.12	0.13	0.16	0.21
โพแทสเซียม	0.01	0.02	0.02	0.03
นิกเกิล	2.99	3.17	3.06	3.18
โมลิบดีนัม	0.59	1.09	1.13	1.40



ตาราง ข-10 ส่วนผสมทางเคมีของโมลิตินัมไตรออกไซด์ที่ได้จากการตกตะกอนโดยตรง

ธาตุ	ปริมาณ (wt.%)						
	ค่า pH						
	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00
ออกซิเจน	36.20	37.67	38.26	34.23	33.74	34.41	35.18
อะลูมิเนียม	-	0.01	0.01	0.03	0.02	0.03	0.05
ซิลิคอน	0.04	0.03	0.05	0.04	0.03	0.04	0.10
ฟอสฟอรัส	0.70	0.69	1.35	1.25	1.30	1.26	1.32
เหล็ก	0.03	-	0.03	0.03	-	0.02	0.02
โมลิตินัม	63.03	61.60	60.29	64.43	64.91	64.24	63.33
ธาตุรวม	0.77	0.72	1.45	1.34	1.35	1.35	1.49
ความบริสุทธิ์	99.23	99.28	98.55	98.66	98.65	98.65	98.51

ตาราง ข-11 ส่วนผสมทางเคมีของโมลิตินัมไตรออกไซด์ที่ได้จากการตกตะกอนโดยผ่านการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์

ธาตุ	ปริมาณ (wt.%)						
	ค่า pH						
	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00
ออกซิเจน	35.56	35.10	35.21	35.68	35.69	35.29	35.45
อะลูมิเนียม	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
ซิลิคอน	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.03	0.02
ฟอสฟอรัส	-	-	-	-	-	-	-
เหล็ก	0.02	-	-	0.04	-	-	-
โมลิตินัม	64.40	64.88	64.77	64.25	64.29	64.67	64.52
ธาตุรวม	0.04	0.02	0.02	0.07	0.02	0.03	0.03
ความบริสุทธิ์	99.96	99.98	99.98	99.93	99.98	99.97	99.97



ภาคผนวก ค

บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา

รายชื่อบทความทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

Chatisa Kansomket, Piamsak Laokhen, Tanongsak Yingnakorn, Tapany Patcharawit, and Sakhob Khumkoa (2022). **Recycling molybdenum from a spent HDS catalyst to producing molybdenum trioxide**. Journal of Metals, Materials and Minerals, Inpress.

Tapany Patcharawit, **Chatisa Kansomket**, Natcha Wongnaree, Worranittha Kritsarikan, Tanongsak Yingnakorn and Sakhob Khumkoa (2022). **Hybrid Recovery of Copper and Silver from Photovoltaic Ribbon and Ag finger of End-Of-Life Solar panels**. International Conference on Environment and Natural Science (ICENS 2022).

Chatisa Kansomket, Thanapon Chandakhiaw, Natthicha Ma-ud, Tanongsak Yingnakorn, Tapany Patcharawit and Sakhob Khumkoa (2020). **Study on Leaching of Molybdenum from a Spent HDS Catalyst**, Materials Science Forum Vol. 1009, pp. 143-148. <https://doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.1009.143>.

Natcha Wongnaree, Worranittha Kritsarikan, Natthicha Ma-ud, **Chatisa Kansomket**, Tapany Patcharawit and Sakhob Khumkoa (2020). **Recovery of Silver from Solar Panel Waste: An Experimental Study**, Materials Science Forum. Vol. 1009, pp. 137-142. <https://doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.1009.137>

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 Genetated in the Stainless Steel Production Process**. 2nd Global Summit on recycling and waste management.



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

Chatisa KANSOMKET¹, Piamsak LAOKHEN¹, Tanongsak YINGNAKORN¹, Tapany PATCHARAWIT¹, and Sakhob KHUMKOA^{1,*}

¹ 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 (MoO₃) as the final recycling product. Effects of calcination temperature (450°C to 650°C) together with alkali concentration (1 M to 3 M Na₂CO₃), solid to liquid ratio (100 g·L⁻¹ to 300 g·L⁻¹) 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⁻¹ sodium carbonate concentration, 2 h-leaching time, 100 g·L⁻¹ 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 (H₂S) gas and sulfur free from hydrocarbon, causing much reduced toxic SO_x 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 MoS₂ with Ni and Co in small amounts, which are incorporated on inert supports such as cost effective γ-Al₂O₃ or more stable SiO₂. 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 MoS₂ 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 (H₂SO₄), nitric acid (HNO₃), hydrochloric acid (HCl), oxalic acid (COOH)₂, and citric acid (C₆H₈O₇) 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 (NH₄OH), ammonium carbonate (NH₄)₂CO₃, and ammonium sulfate (NH₄)₂SO₄, 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 (Na₂NO₃) or sodium chloride (NaCl) followed by leaching in water or in sodium carbonate (Na₂CO₃). 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 Na₂CO₃ as the leaching agent. Recent technology has been reported to obtain 92% Mo efficiency via roasting followed by pressure leaching using 45 wt% Na₂CO₃ over temperatures of 180°C to 190°C [2]. The process nevertheless consumed quite large amount of Na₂CO₃. In addition, work by K. H. Park, *et al.* [13] employed alkali leaching using Na₂CO₃ at 40 g·L⁻¹ concentration with 6 vol% H₂O₂ 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 Al₂O₃ 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 (Na₂CO₃) 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 (Na₂CO₃) 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.

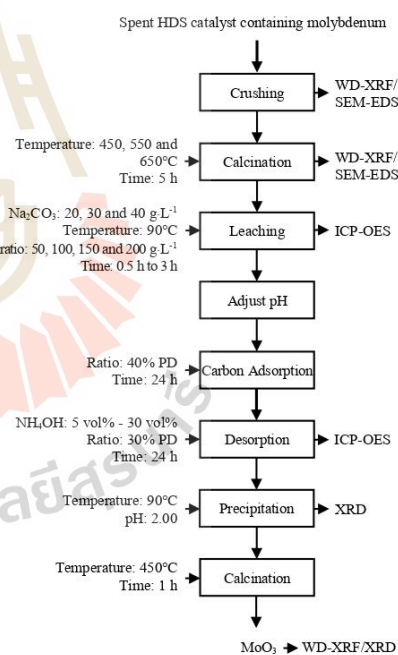


Figure 1. Experimental flow chart of molybdenum recovery from spent HDS catalyst.

2.2 Leaching

The as received and calcined samples were subsequently leached using Na_2CO_3 as the alkali reagent. In order to determine the optimum condition, variables such as Na_2CO_3 concentration at 20, 30 and 40 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ were investigated. The catalyst to leachant (or solid to liquid; S/L) ratios were varied at 50, 100, 150, and 200 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ with leaching time ranging from 30 min to 180 min. Leaching was controlled at a temperature of 90°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 NH_4OH 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°C using HCl till pH of the solution reached 2.0. Finally, the precipitate was calcined at 450°C for 1 h to obtain molybdenum trioxide (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°C to 650°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°C to 650°C. The XRD spectra of the as-received spent HDS catalyst exhibited peaks of various compounds in which the main peaks being Al_2O_3 and the minor peaks being MoS_2 . After calcination, transformation of molybdenum sulfide (MoS_2) to molybdenum oxides (MoO_2 and MoO_3) has been detected, as addressed in equation (1). It appeared that the higher the calcination temperature, the more evident the molybdenum oxide peaks observed.

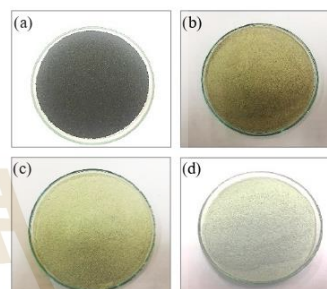


Figure 2. Ground spent HDS catalyst (a) as received, calcined at (b) 450°C, (c) 550°C and (d) 650°C for 5 h.

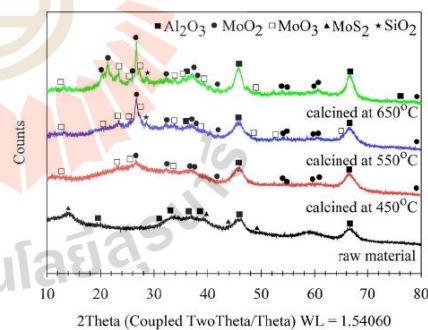


Figure 3. XRD spectra of as-received and calcined spent HDS catalyst samples.

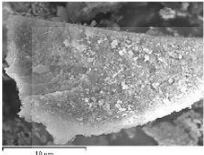
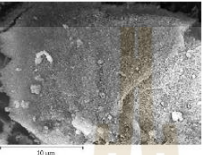
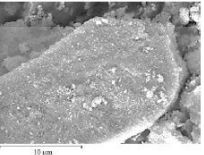
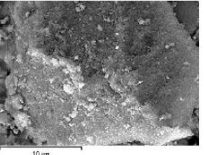
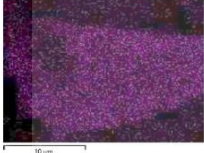
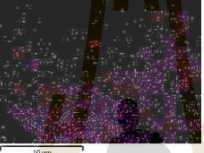
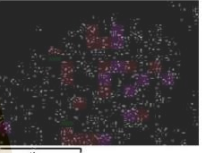

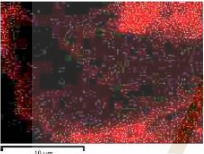

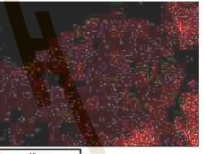
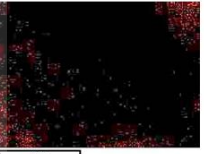
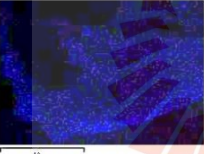
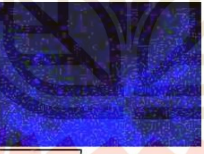
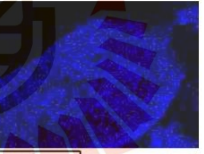
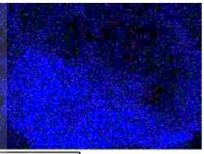
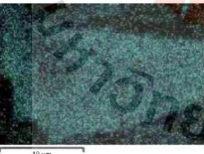
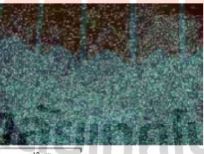
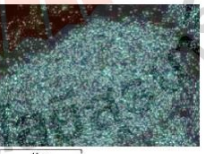
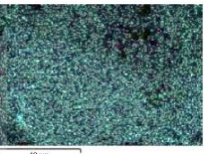
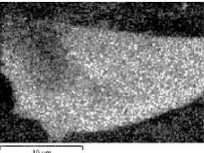
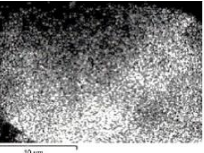
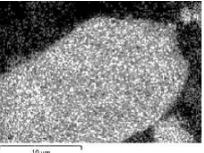
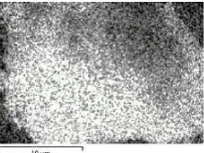
Table 1. Chemical composition of spent HDS catalyst.

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 MoO₃ with the relative minor being MoO₂. Then by raising the calcination temperature up to 550°C and 650°C, the appearance of MoO₂ was much more evident than that of MoO₃. This might be due to the tendency for MoO₃ 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 μm).

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

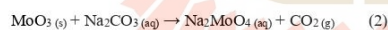
3.2 Alkali (sodium carbonate) leaching

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 Na_2CO_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 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2CO_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. MoO_2 and MoO_3 compounds. Since the XRD result previously revealed more evident MoO_2 spectra towards the higher calcination temperature and subsequently become the dominant phase at 650°C. The greater content of MoO_2 attained at higher calcination temperature might be responsible for a less tendency for Na_2CO_3 alkali leaching accordingly.

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

By considering effects of Na_2CO_3 concentration over 20 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ to 40 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ on leaching efficiency, it was found that molybdenum extraction efficiency tended to increase slightly with increasing Na_2CO_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 Na_2CO_3 concentration increased from 20 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ to 40 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. The proposed equation is as follows where sodium molybdate (Na_2MoO_4) and carbon dioxide (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 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ to 200 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ on the molybdenum leaching was examined at the following condition: 450°C calcination temperature, 40 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2CO_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 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Beyond such an S/L ratio, molybdenum dissolution declined due to insufficient amount of leachate ions to leach molybdenum into the solution.

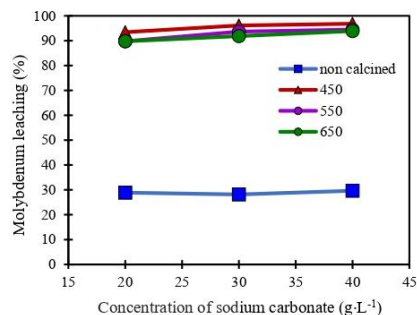


Figure 4. Effects of sodium carbonate concentration and calcination temperature on molybdenum leaching (condition: 1 h-leaching time, 100 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ S/L ratio, 90°C leaching temperature, 250 rpm stirring speed).

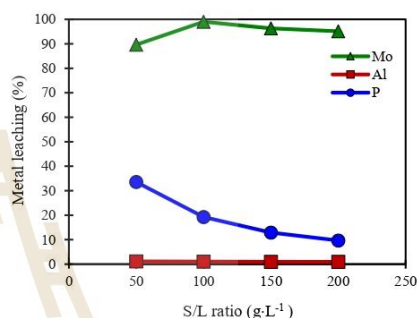


Figure 5. Effect of S/L ratio on metal leaching (condition: 450°C calcination temperature, 40 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ sodium carbonate concentration, 90°C leaching temperature, 2 h-leaching time, 250 rpm stirring speed).

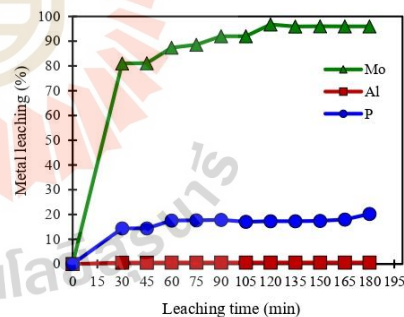


Figure 6. Effect of leaching time on metal leaching (condition: 450°C calcination temperature, 40 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ sodium carbonate concentration, 90°C leaching temperature, 100 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ S/L ratio, 250 rpm stirring speed).

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 NH₄OH 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 NH₄OH 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 NH₄OH concentration from 5 vol% to 15 vol%. The desorption of molybdenum became level off when NH₄OH 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 NH₄OH 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 ((NH₄)₂MoO₄) 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 MoO₃ as the desired

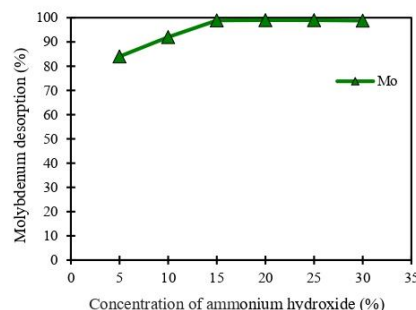


Figure 7. Effect of ammonium hydroxide concentration on molybdenum desorption.

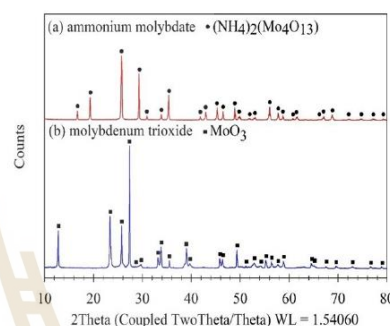


Figure 8. XRD spectra of ammonium molybdate and molybdenum trioxide.

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-hydrometallurgy 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 (MoO₂) 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⁻¹ sodium carbonate concentration, 2 h-leaching time, 100 g·L⁻¹ 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 (Kittibandit) supports. Thanks are also due to the Innovative Production and Recycling of Metals Research Center (IPRMC) for funding, technical and facility supports.

References

- [1] R. V. Mom, J. N. Louwen, J. W. M. Frenken, and I. M. N. Groot, "In situ observations of an active MoS₂ model hydrodesulfurization catalyst," *Nature Communications*, vol. 10, 2546, 2019.
- [2] S. Huang, 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. Stensgaard, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, and F. Besenbacher, "Atomic-scale structure of single-layer MoS₂ nanoclusters," *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. 10998-11016, 2021.
- [5] M. Marafi, and A. Stanislaus, "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. Yaraş, and H. Arslanoğlu, "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. Rana, R. Navvamani, and H. Al-Sheeha, "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, WIT Transactions on Ecology and The Environment*, WIT Press, vol. 163, pp. 237-249, 2012.
- [10] I. Asghari, S. M. Mousavi, F. Amiri, and S. Tavassoli, "Bioleaching of spent refinery catalysts: 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 3rd 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. R. 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 State Patent*, no. 4,721,606, Jan. 26, 1988.
- [16] E. I. Wiewiorowski, L. R. Tinnin, and R. Crnojevič, "A cyclic process for recovery of metals from spent catalysts," *United State 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-Al₂O₃ 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. Targhi, "Precipitation of biofuel from palm oil catalysis by ammonium molybdate in homogeneous," *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalyst*, vol. 12, no. 1, pp. 49-54, 2016.

Hybrid Recovery of Copper and Silver from PV Ribbon and Ag Finger of EOL Solar Panels

T. Patcharawit, C. Kansomket, N. Wongnaree, W. Kritsrikan, T. Yingnakorn, S. Khumkoa

Abstract— Recovery of pure copper and silver from end-of-life photovoltaic (PV) panels was investigated in this paper using an effective hybrid pyro-hydrometallurgical process. In the first step of waste treatment, solar panel waste was first dismantled to obtain a PV sheet to be cut and calcined at 500°C, to separate out PV ribbon from glass cullet, ash, and volatile while the silicon wafer containing silver finger was collected for recovery. In the second step of metal recovery, copper recovery from photovoltaic ribbon was via 1-3 M HCl leaching with SnCl₂ and H₂O₂ additions in order to remove the tin-lead coating on the ribbon. The leached copper band was cleaned and subsequently melted as an anode for the next step of electrorefining. Stainless steel was set as the cathode with CuSO₄ as an electrolyte, and at a potential of 0.2 V, high purity copper of 99.93% was obtained at 96.11% recovery after 24 hours. For silver recovery, the silicon wafer containing silver finger was leached using HNO₃ at 1-4 M in an ultrasonic bath. In the next step of precipitation, silver chloride was then obtained and subsequently reduced by sucrose and NaOH to give silver powder prior to oxy-acetylene melting to finally obtain pure silver metal. The integrated recycling process is considered to be economical, providing effective recovery of high purity metals such as copper and silver while other materials such as aluminum, copper wire, glass cullet can also be recovered to be reused commercially. Compounds such as PbCl₂ and SnO₂ obtained can also be recovered to enter the market.

Keywords—Electrorefining, leaching, calcination, PV ribbon, silver finger, solar panel.

I. INTRODUCTION

PHOTOVOLTAIC or PV panels have been increasingly used for decades and in recent years have been recognized world-wide towards circular economy, not only in developed countries but also in developing and undeveloped countries due to energy dependence on economic growth. For renewable electricity generating capacity, solar cell is taking the lead, accounting for 57% of total renewable energy capacity, followed by wind, hydro and bio power. Installation of 22.5% (115 GW) was reported in 2019 [1], due to government support schemes and policies on the grid connection in most countries

ranging from self-consumers to large scale systems. Despite the decline in China, India and Japan, Asian countries are the majority for new PV installation around 50% of the global addition. This indicates great amounts of end-of-life (EOL) PV panels piling up in the following 20-25 years.

Directives concerning waste management and recycling of EOL solar panels have become effective across Europe and America, along with Asian countries particularly in Japan and China [2]–[5]. In Europe, first enforced in 2003, the WEEE directive has been the most comprehensive scheme especially in Germany and UK to drive EOL solar waste management through producer responsibility from the take back, recovery and recycling, regardless of manufacturing facility locations, along with environmental impact and public health safety [2]. The policies also encourage product development based on easy recycle with less raw materials used and simpler design for dismantling as well as boosting up awareness of cost factor on collection and recycling of EOL panels. In the USA, regulations for EOL solar wastes have been treated differently depending on each state such as California and Washington in particular [3]. Various schemes have been exercised to promote PV recycling awareness through all stakeholders. Japan's regulations include Specified Home Appliances Recycling Law (SHARL) and Law for Promotion of Effective Utilization of Resources, 2000, raising the awareness to increase recycling ratio of materials used for electrical and electronics devices. Japan's roadmap for PV recycling announced in 2016 [4], concerns guidelines for collection, dismantling, logistics, pretreatment and suitable recycling. In China, Waste Electrical Electronics Product Recycling Management Regulation has been mandatorily effective since 2011 [5] for collection and recycling by qualified institutions coupled with special rules and regulations for EOL PV panel recycling to boost up recycling rates. In Thailand, a new draft WEEE law approved by the cabinet in 2015 is based on a hybrid scheme of Extended Producer Responsibility: EPR and governmental-fund model through the Ministry of Finance [6]. If enacted, that would

T Patcharawit is with the School of Metallurgical Engineering, Suranaree University of Technology, 111 University Avenue, Saranree Subdistrict, Muang, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand phone.-66-4422-4483; fax.-66-4422-4482; e-mail: tapany@sut.ac.th

C Kansomket is with the School of Metallurgical Engineering, Suranaree University of Technology, 111 University Avenue, Saranree Subdistrict, Muang, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand phone.-66-4422-4483; fax.-66-4422-4482; e-mail: k.chatisa@gmail.com

N Wongnaree is with the School of Metallurgical Engineering, Suranaree University of Technology, 111 University Avenue, Saranree Subdistrict, Muang, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand phone.-66-4422-4483; fax.-66-4422-4482; e-mail: Natcha.Wongnaree@outlook.com

W Kritsrikan is with the School of Metallurgical Engineering, Suranaree University of Technology, 111 University Avenue, Saranree Subdistrict, Muang, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand phone.-66-4422-4483; fax.-66-4422-4482; e-mail: m6200527@sut.ac.th

T Yingnakorn is with the School of Metallurgical Engineering, Suranaree University of Technology, 111 University Avenue, Saranree Subdistrict, Muang, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand phone.-66-4422-4480; fax.-66-4422-4482; e-mail: tanongsak@sut.ac.th

S Khumkoa is with the School of Metallurgical Engineering, Suranaree University of Technology, 111 University Avenue, Saranree Subdistrict, Muang, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand phone.-66-4422-4485; fax.-66-4422-4482; e-mail: sakhob@sut.ac.th

ribbon but appears in a bigger size. Both are usually composed of electrical grade copper band coated with thin layer of soldering alloy such as Pb-Sn or lead free Sn-Ag for electrical contacts as shown in Fig. 2b. Ag finger however appears as very tiny parallel lines running normal to the PV ribbon. The Ag finger is positioned on the spiky surfaces of multi-coated layers of crystalline silicon layer as illustrated in Fig. 2c. With the complicated structure of PV cells, each recovery step should be taken with care to conserve these valuable metals in order to achieve final recycling products of high purity and percentage recovery. Table 1 lists constituents in weight percentage after PV cell sheet calcination giving PV ribbon and busbar of 0.81 wt.%, along with Si wafer debris lined with Ag finger of 4.17 wt.%.

The purpose of this research is the recovery of copper and silver of high purity from end-of-life PV panels through pyrometallurgical processing or a hybrid process. The EOL PV panels locally and regionally obtained, were mechanically dismantled to separate the aluminum frames/joints and junction boxes, leaving the PV sheets to be cut into 15 cm x 15 cm pieces, designated as cut PV cells. The cut PV cells were calcined at 500°C for 1 hour and the PV ribbon and busbar together with silicon wafer debris were retrieved from glass cullet and ashes. The PV ribbon and busbar are of similar composition, being the first type of waste to be recovered as pure copper. The silicon wafer debris lined with Ag finger are considered as the second type of waste to be recovered as pure silver and silicon fragments.

B. Copper Recovery from PV Ribbon

Acid leaching was first applied for Cu recovery, followed by anode melting and electrorefining of pure copper. The calcined PV ribbon obtained was subject to leaching using 1-3 M HCl at 70°C over 15, 30, 45 and 60 minutes, and 400 rpm stirring speed. The S/L ratio remained at 50 g/L, with additions of 2 wt.% H_2O_2 and $SnCl_2$ at 5 g Sn^{2+}/L . After leaching, leached copper was sieved, rinsed with DI water and alcohol and blown dried. The leachate was subject to cooling at 5°C for $PbCl_2$ precipitation. After filtering, the precipitates were dried while the solution was subject to precipitation using NaOH in order to obtain $Sn(OH)_2$ precipitates. Precipitates were heated above 105°C to obtain tin oxides. Best selected leaching condition was employed for further refining of leached copper through electrorefining. Therefore, the leached copper was melted using oxy-acetylene around 1200°C and cast to prepare copper anode. The electrolytic cell was set up using cast copper as an anode and stainless-steel plate as the cathode while $CuSO_4$ solution was used as electrolyte. The applied voltage was in a range of 0.2 – 0.3 V for 24 hours to obtain the copper cathode of high purity. Characterization of the calcined, leaching and electrorefining products has been carried out via SEM coupled with EDS and EXD analyses. ICP-OES technique was utilized to obtain wet composition analysis of the leached copper and to confirm the purity of the copper cathode after electrorefining.

C. Silver Recovery from Silver Finger on Silicon cells

For Ag finger recovery, the silicon wafer debris containing Ag on its surface was subjected to HNO_3 leaching at concentration of 2 – 4 M with the applications of ultrasonic vibration using solid to liquid ratio at 100 g/L, 40 - 45°C for 2 hours. Leaching by using magnetic stirring at 250 rpm, room temperature for 2 hours has also been performed for comparison. Precipitation using NaCl solution prepared at $NaCl : H_2O$ at 300 g/L was carried out to achieve silver chloride ($AgCl$) prior to reduction using sucrose ($C_6H_{12}O_6$) and NaOH to obtain silver precipitate. Finally, recovery of pure silver was conducted through melting of the obtained silver precipitate via oxy-acetylene heating. ICP-OES was operated to analyze the purity of leached products, and silver after refining.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Calcination of PV Cell Sheets

The first step of waste treatment included PV panel mechanical dismantling, PV sheet size reduction and finally, PV cell calcination, to obtain PV ribbon and silicon wafer debris containing Ag finger on its surface as shown in Fig. 3a to Fig. 3d. The surface of calcined PV ribbon appeared rough and dull due to oxide formation during calcination, as compared with bright surface PV ribbon obtained by hand dismantling.

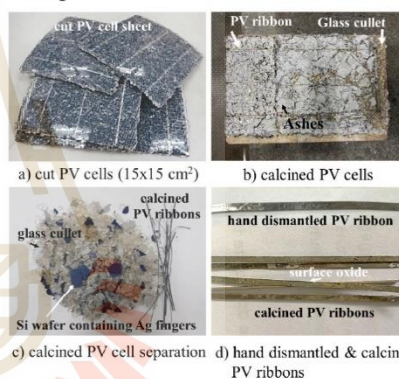


Fig. 3 Calcination of PV cells to obtain PV ribbon and silicon wafer debris lined with Ag finger.

Cross sections of both calcined and hand dismantled PV ribbon are comparatively shown in Fig. 4a and Fig. 4b. It can be seen that the cross section of PV ribbon originally contains a thin layer of approximately 20-30 μm with Sn-Pb coating on Cu band of approximately 0.2 mm. Analyzed by SEM coupled with EDS, this section has changed into different interlayers after calcination due to thermal diffusion designated as cracked Cu-Sn layer and Pb oxide at the outmost layer respectively. The thickness of the Cu band has also significantly reduced.

Silver fingers on the Si wafer substrate before and after

facilitate collection, dismantling and recycling of the PV waste more systematically by stakeholders involving governmental bodies, private partners and public participation. Besides, the PV waste is not yet clarified as hazardous waste according to the Notification of Ministry of Industry, Subject: List of hazardous substances B.E. 2556 (2013). With the Alternative Energy Development Plan: AEDP2015 to boost up PV installation in the country being 2,983 MW in 2019 and to reach 6,000 MW in 2036, the annual installation since 2011 till 2019 has been fluctuated depending on government support policies, giving the average annual installation of approximately 380 MW [7]-[9]. Hence, PV waste of significant value has been collected and accumulated gradually. Measures should therefore be undertaken in order to prevent PV waste to be end up in unauthorized recycle markets.

As the PV panel management and recycling schemes have not yet been fully developed or administrated in most Asian countries (except for Japan and China), it is also unlikely that EOL PV panels will be treated systematically and ecofriendly. Upon unawareness of local communities on solar panel recycling and perhaps related regulations have not yet come into effect, there is more chance of illegal household disposal and later where valuable materials such as aluminum frame is deliberately taken off and sold to the market, leaving behind the solar cell sheet to be ended up in the landfill. This will eventually cause economic-environmental issues within the countries. Therefore, in order to solve the foreseen problems, PV panel recycling scheme adaptable through local social context would help to lead the way towards sustainability, in complied with technological and economical feasibilities. This paper therefore focuses on solar panel recycling via hybrid - metallurgical process in order to obtain valuable metals such as copper and silver to circulate back for re-fabrication or other markets available domestically. The Department of Primary Industry and Mine (DPIM) collaborative with the Innovative Production and Recycling of Metals Research Center (IPRMRC) have initiated the first sustainable recycling of EOL PV panels in order to motivate local producers, consumers and collectors involved in the scheme by the recovery of high valued metal such as pure copper and pure silver along with other materials such as aluminum and glass cullet that can enter back to the market. General steps of mechanical dismantling of the PV panel followed by thermal separation of the PV cells [10] have been adopted in order to proceed to the recovery of copper and silver from PV cells. Selective acid leaching of similar kind of wastes from variable sources in many investigations relied on HNO_3 , HCl , and H_2SO_4 , depending on waste compositions (Ag, Cu, Sn, Pb containing wastes) followed by solvent extraction and precipitation processes [11]-[16], were generally found to be the case. In the purifying step, electrorefining [17]-[19] is considered to be effective to give electrical grade copper where high purity silver can be achieved by means of precipitation. Therefore, in this research, following the mechanical and thermal waste separation, hydrometallurgical process, electrochemical processes and precipitation were selected as the feasible means of metal and materials recycling with potential revenues, and sustainability.

II. EXPERIMENTAL

A. Waste Pretreatment

As the architecture of PV panel is rather complicated, as simplified in Fig. 1, one of the most important aspects of PV recycling to start with is to effectively dismantle the whole PV structure while still containing highly concentrated valuable wastes for subsequent recovery processes. Recycling of PV panels is known to start from mechanical dismantling to separate aluminum frame and corner joints used for encapsulating the PV cell sheet and these frame and joint can go directly to secondary markets. The cable (junction box) is then detached, leaving a PV cell sheet to be cut and processed in subsequent recycling route. The PV cell sheet consists of PV cells laminated with EVA layer on both sides, which were enclosed with tempered glass on the top layer and attached with protective backsheet on the bottom side.

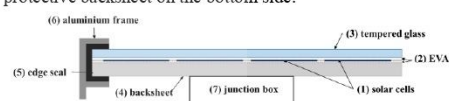


Fig. 1 Simplified architecture of PV panel (crystalline silicon)

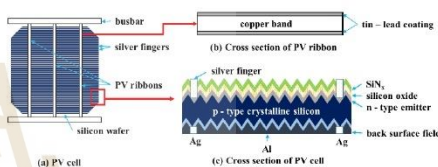


Fig. 2 PV cell architecture showing PV ribbon and Ag finger functioning as electricity harvesting components

TABLE I
CONSTITUENTS AFTER PV CELL SHEET CALCINATION

Constituent	Weight	Weight %
PV ribbon and busbars	18.77	0.81
Ag containing Si wafer debris	96.41	4.17
Glass cullet	1,824.30	78.95
Ashes	38.48	1.67
Volatile	332.86	14.40
Total	2,310.82	100.00

According to a previous study [20], the whole EOL solar panel weighed 21.4 kg, for example, giving the laminated PV cell sheet of 19 kg (88.78 wt.%), aluminum frame of 2 kg (9.35 wt.%), aluminum joint of 0.2 kg (0.935 wt.%) and cable of 0.2 kg (0.935 wt.%). On the laminated PV cell sheet of interest, laid PV cells containing high valued metals and materials, having architecture of PV ribbon and silver finger are as illustrated through Fig. 2a to Fig. 2c. On solar harvesting of electricity, photon reaction at the p-n junction once directing to the sunlight originates electrons traveling through fine parallel line metal finger, then crossed with the PV ribbon and through the bigger bands of busbars, heading for energy storage. The busbars are particularly of similar composition to that of PV

calcination are compared, according to Fig. 5a to Fig. 5d. Ag finger underneath the fractured glass on top surface can be seen as very fine deposits lining in a parallel direction and crossing the PV ribbon in Fig 5a. Silicon wafer, found as debris after calcination, had the remaining Ag finger on its surface with contamination being observed as shown in SEM and EDS result, while the intact one showed clean surface of both Si wafer and Ag finger, as illustrated in Fig. 5b to Fig. 5d.

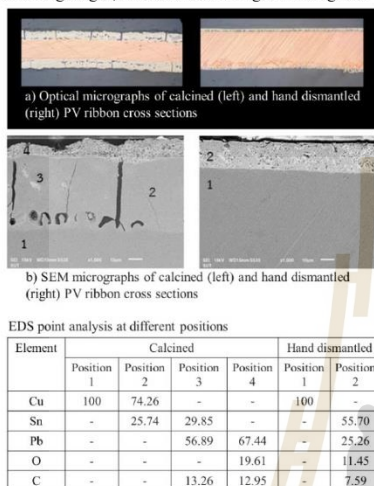


Fig. 4 Phase analysis of intact and calcined PV ribbon.

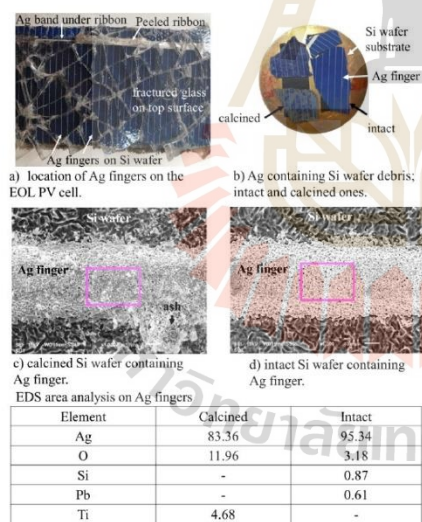


Fig. 5 Structure analysis of intact and calcined Ag finger on Si wafer.

B. Recovery of Pure Copper from Calcined PV ribbon

1. Leaching of calcined PV ribbon

The oxide layer of Pb – Sn on the calcined PV ribbon was leached out by using HCl solutions at 0.5 – 3 M, leaving the Cu bands as shown in Fig. 6a, with some precipitate being clearly observed. SEM investigation, as demonstrated in Fig. 6b to Fig. 6c, shows different structures of precipitates and plate residue. EDS analyses showed spectrums 1 - 3 consisting of mainly copper with small traces of Sn and Pb. Plate residue as in spectrum 4 revealed composition being mainly of Ag. This silver band attached to the PV ribbon for electrical conduction has not been completely etched by HCl, leaving it in the form of Ag bands, which could be easily filtered out for further recovery.

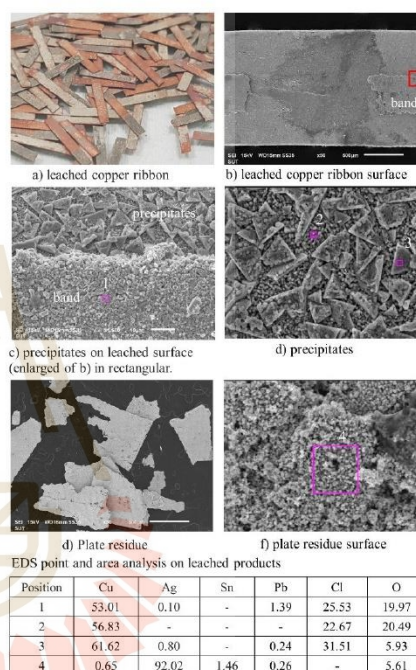


Fig. 6 Morphology and phase analysis of leached products.

Influences of leaching time on leaching efficiency are demonstrated in Fig. 7a to Fig. 7c for Pb, Sn and Cu, respectively. According to experimental results, rapid leaching was observed from the first 1-15 minutes and then became stable until 60 minutes. ICP-OES results showed that Cu has been leached out giving the greatest concentration of metal left in the leached solution, followed by Sn and Pb while Ag has also been detected in minor amounts. Higher HCl concentration gave more leaching efficiency, as shown in Fig. 7d. However,

Purity of Cu deposited at the cathode analyzed by ICP - OES is summarized in Table 3. Comparison has been made between the Cu cathodes after electrorefining using the calcined PV ribbons with and without acid leaching. When using cast calcined PV ribbon without leaching as the anode, elements such as Sn and As were found in greater amounts than the composition limit when compared with C10100 grade, yielding lower purity of 98.580%. This indicated that it is necessary to get rid of Sn - Pb oxide layer formed during calcination of the PV sheet via acid leaching prior to electrorefining. In the case of leached PV ribbon, electrorefining at 0.2 V potential gave the maximum copper purity of 99.931% whereas higher potential at 0.3 V led to deposition of Ag at the cathode, giving the purity of 99.917%. XRD and EDS analyses of Cu cathode recovered after electrorefining and anode slime are illustrated in Fig. 9. Only Cu peaks were detected for the obtained Cu cathode. Anode slime contained mainly Ag and Ag - Sn according to XRD results and consisted of around 89 - 95% of Ag analyzed by EDS. This Ag anode slime could then be subjected to further refining to achieve Ag of higher purity.

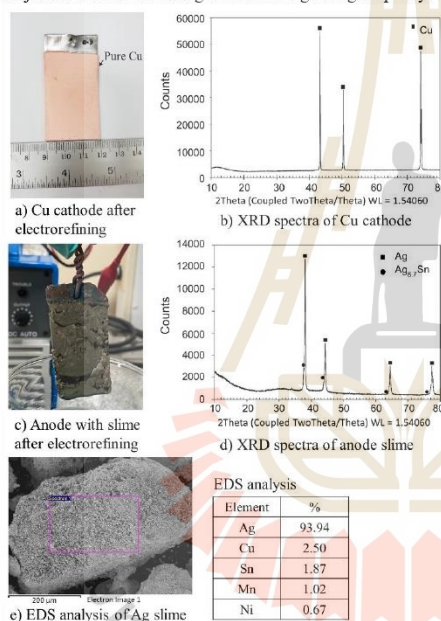


Fig. 9 Cu cathode recovered after electrorefining and anode slime with XRD and EDS analyses.

C. Recovery of Pure Silver from Silicon Wafer Containing Silver Finger

1. Leaching of Ag from Si wafer containing Ag finger

Concentrations of Ag along with other metals in the leached solution are listed in Table 3. First, comparison of leaching via mechanical stirring and ultrasonic vibration was discussed

when using 2 M HNO₃. Generally, ultrasonic vibration provided superior leaching efficiency to that of mechanical stirring. Greater amount of Ag at 89.23 g/L dissolved in the leached solution using ultrasonic vibration was evident in comparison to a value of 0.720 g/L attained from stir - leaching. Furthermore, ultrasonic vibration leaching showed Ag leaching efficiency dependence on acid concentration. HNO₃ concentration at 4 M gave the greatest amount of Ag in the leached solution at 110.73 g/L, and where Cu, Si and Pb were detected in much lesser amounts in the range of 1.56 - 4.84 g/L. It is also noted that Cu and Pb were leached out possibly from the remaining PV - ribbon still attached on the Si cell. Amount of Al is quite prevalent in this case as it was used as the back surface shield according to the PV cell architecture previously shown in Fig. 2.

TABLE IV
METAL CONCENTRATION IN NITRIC ACID LEACHED SOLUTION

Leaching technique	HNO ₃ concentration	Metal concentration (g/L) by ICP - OES				
		Ag	Al	Cu	Si	Pb
Stirring	2 M	0.720	38.86	1.52	1.62	3.22
	4 M	110.73	722.92	2.80	4.59	4.64
Ultrasonic vibration	2 M	89.23	640.58	3.18	3.65	4.18
	3 M	96.28	699.82	3.61	4.84	4.34

SEM investigation on the leached Si wafer surfaces also confirmed the leaching efficiency dependence on acid concentration mentioned previously, as illustrated in Fig. 10a to Fig. 10d. Lesser Ag left on the Si wafer was observed when using higher acid concentration. By using 2 M HNO₃, traces of unleached Ag finger were evident, while one using 4 M HNO₃ gave much less Ag left on the Si wafer surface and with very small Ag traces observed at high magnification. It is therefore appropriate to select the acid concentration at 4 M at this leaching step for further Ag recovery through precipitation and reduction.

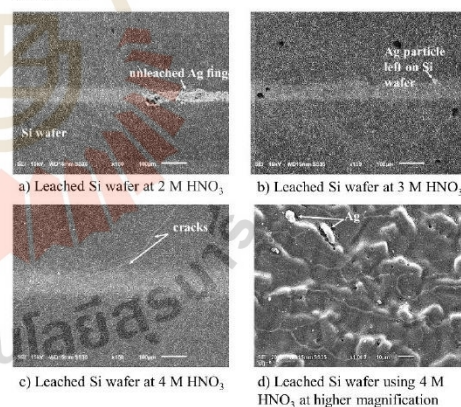


Fig. 10 Leached Si wafer using 2 - 4 M HNO₃ under SEM.

leaching at the greatest HCl concentration of 3 M resulted in rough surfaces evident on the leached samples. SEM investigation revealed various leached products left as precipitates. Leaching at lower acid concentration offered cleaner copper surfaces. It is therefore appropriate to select 2 M HCl leaching as the optimum condition for further step of electrorefining.

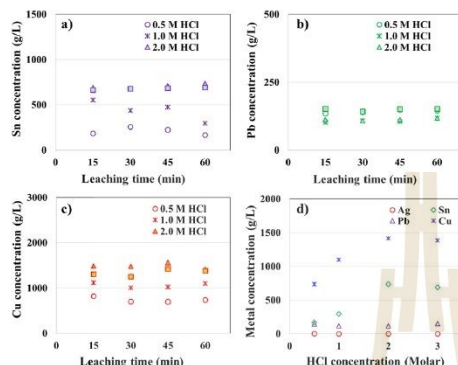
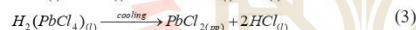
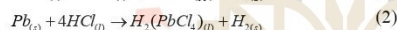
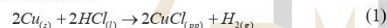
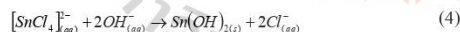


Fig. 7 Concentration of Pb, Sn and Cu in leached solution in a), b) and c) respectively, and d) effect of acid concentration on leaching of Ag, Pb, Sn and Cu for 60 min of leaching time.

As the leached solution contained Sn and Pb in significant amounts, it was then subjected to a low-temperature precipitation approaching 5°C to obtain Cu and Pb chlorides in the flake - typed and needle - liked morphologies, respectively, as demonstrated in Fig. 8a to Fig. 8b. XRD spectra confirmed the existing phases in Fig. 8c. The possible precipitation reactions can be explained according to (1) – (3) in the present of H₂O₂ as an oxidant.



After filtering of the leached solution to get rid of precipitates previously mentioned, tin oxide can be further obtained via precipitation using NaOH at pH ~ 2.0 – 3.0. Other Cu and Ag compounds were also obtained. The related reactions are expressed in Equation 4 and Equation 5 to obtain hydroxides of tin and copper. Tin hydroxide is known to be subsequently heated to finally achieve tin oxide, that is ready for the market.



2. Electrorefining of copper

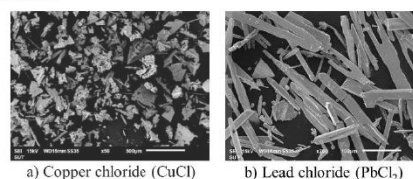
The leached PV ribbon was subjected to melting to make Cu anode for electrorefining and 304 stainless steel is for cathode. Electrolytic cell was set using CuSO₄ solution as electrolyte and controlled the potential at 0.2 and 0.3 V for 24 hours.

Comparison was made between the calcined and the leached PV ribbon to study the effect of Sn - Pb oxide layer on the recovery and purity of copper in the step of electrorefining.

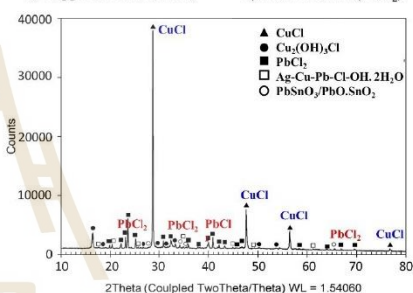
ICP – OES result of the deposited copper cathode is listed in Table 2. Electrorefining of the calcined PV ribbon led to precipitation of PbSO₄ in the electrolyte, calling for a halt after proceeded for 20 hours. Recovery defined in (6) is obtained at 94.01%. On the other hand, electrorefining of the leached PV ribbon performed well and no precipitation was obtained, giving 96.11% recovery (%R) according to (6) when the potential was controlled at 0.2 V. Increasing potential to 0.3 V gave a little lower recovery at 96.03%.

$$\%R = \left[\frac{W_{gc}}{W_{la}} \right] \times 100 \quad (6)$$

where W_{gc} is weight gained at cathode and W_{la} is weight loss at anode.



a) Copper chloride (CuCl) b) Lead chloride (PbCl₂)



c) XRD spectra of precipitates after HCl leaching

Fig. 8 SEM and XRD analyses of CuCl and PbCl₂ precipitated from leached solution.

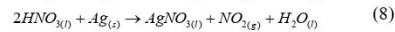
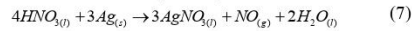
TABLE II
RECOVERY AND PURITY OF COPPER

Condition	Voltage (V)	Time (h)	% Recovery	% Purity
Leached PV ribbon	0.2	24	96.11	99.931
	0.3	24	96.03	99.917
Calcined	0.3	20	94.01	98.580

TABLE III
COMPOSITION OF COPPER (METAL IMPURITY)

Condition	ICP – OES (% element)								
	Ag	Pb	Sn	Fe	Zn	Mn	As	Sb	Ni
Leached (0.2V)	0.000	0.000	0.011	0.045	-	-	0.000	-	0.013
Leached (0.3V)	0.015	0.000	0.010	0.053	-	-	0.000	-	0.014
Calcined (0.3V)	0.000	0.000	0.200	0.050	-	-	0.017	-	0.000
C10100	0.0025	0.0005	0.0002	0.0010	0.0001	0.0005	0.0005	0.0004	0.001

Related reactions are expressed in (7) and (8) for low and high acid concentrations respectively.



2. Precipitation and Reduction of AgCl

After ultrasonic leaching, the leached solution containing silver nitrate (AgNO_3) was then subjected to precipitation using NaCl to produce AgCl appearing as opaque white precipitate, as shown in Fig. 11a to Fig. 11b while the solution remained as sodium nitrate (NaNO_3). The related reaction is expressed in (9).

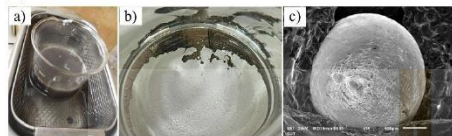
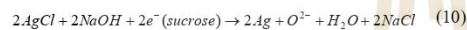
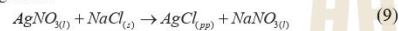


Fig. 11 Ag recovery; a) ultrasonic leaching, b) precipitation of AgCl and c) Ag metal.



NaOH together with sucrose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) were used [21] in the later step to reduce AgCl to Ag powder. The reduction reaction is given in (10). Then the obtained NaCl can be reused in the previous step of precipitation. Further melting of Ag powder provided Ag metal of high purity. Composition of the recovered Ag by EDS analysis showed 100% purity.

IV. DISCUSSION

The recycling routes to recover Cu and Ag from PV ribbon and Si wafer containing Ag respectively can be summarized as follows and are illustrated in Fig.12. In the first step, the process starts from PV panel dismantling to give aluminum frame and junction box for the recycling market. The PV sheet is then cut before calcination at 500°C . Glass cullet can be separated and reused in small addition in the float glass industry while ash and volatile are collected and neutralized. Then in the later step of recovery, first in the case of copper recovery from PV ribbon (left hand side route), the calcined PV ribbon was leached using 4 M HCl with H_2O_2 and SnCl_2 prior to being filtered and cleaned to make anode material for electrorefining purification in the next step. The solution is then through 2-step precipitation; first, cooling to 5°C to obtain PbCl_2 and CuCl , then followed by NaOH addition to precipitate out $\text{Sn}(\text{OH})_2$ that requires heating $> 105^\circ\text{C}$ to give SnO_2 . The impure Cu is then set as the anode in electrorefining cell and stainless steel is used as the cathode in CuSO_4 electrolyte. The potential at 0.2 V was set for 24 hours to finally achieve Cu of 99.92% purity.

For Ag recovery (right hand side route) the Si wafer containing Ag finger is leached in 4 M HNO_3 for 2 hours in the ultrasonic bath. The leached solution is subjected to precipitation using NaCl to give AgCl , which is then reduced using sucrose and NaOH to finally obtain Ag powder. Via melting, the high purity of Ag metal is obtained. The leached

Si wafer can be leached with NaOH to remove the remaining element and can be further reused.

Preliminary feasibility study for local investment on pure copper and silver recovery from EOL PV panel of 1,200 tons per year, will arrive at the breakeven point in 2 years with the internal rate of return or IRR of 100.37. By year 2060, local accumulated PV panel waste predicted due to AEDP2015 will be over 700,000 tons [22], [23]. Therefore, it is feasible via the integrated recycling technique employed to recover valuable copper and silver of high purity. The process can be sustained by using accumulated domestic waste within the country and also from neighboring countries. Collection centers should be decided where logistics cost is minimized. Furthermore, panel dismantling can be handled manually by local skilled labors along with automated machines. Metal and material concentration in the waste can be increased and in turn raises the efficiency and recovery of those high valuable metals and materials.

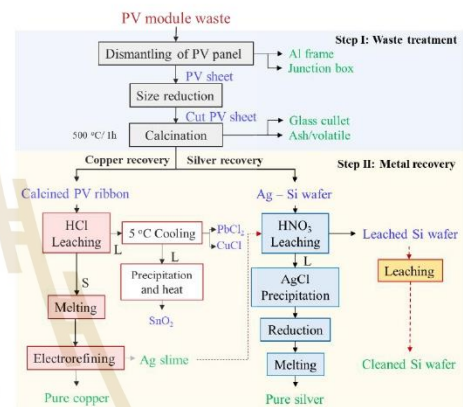


Fig. 12 Flow chart of EOL PV panels recycling to obtain Cu and Ag from PV ribbon and Ag finger

V. CONCLUSION

According to the hybrid pyro-hydrometallurgical process, recovery of pure copper and silver can be achieved via the first step of waste preparation through dismantling and calcination of the PV sheet. In the second step, leaching of the PV ribbon by using 2 M HCl with H_2O_2 and SnCl_2 was found effective to recover pure copper of 99.93% via electrorefining. Pure silver was recovered from silicon wafer containing silver finger by HNO_3 leaching followed by AgCl precipitation and reduction to obtain Ag powder, and finally by melting.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to thank Suranaree University of Technology for great facilities and services. Thanks are also due to the Department of Industrials and Mines (DPIM), Ministry of Industry, Thailand for supportive funding.

REFERENCES

- [1] Renewables 2020 Global Status Report, (Paris: REN21 Secretariat) ISBN 978-3-948393-00-7.
- [2] Directive 2012/19/Eu of The European Parliament and of the Council of 4 July 2012 on waste electrical and electronic equipment (WEEE) (recast).
- [3] V. Fthenakis, "Management / Recycling –US Status" Columbia University and Brookhaven National Laboratory PV Waste, IEA-PVPS /IRENA PV End-of-Life Management Workshop EUPVSEC, Munich, June 22 2016.
- [4] A. Sharma, S. Pandey, M. Kolhe, "Global review of policies & guidelines for recycling of solar PV modules", *International Journal of Smart Grid and Clean Energy*, vol. 8, no. 5, pp. 597-610, Sep. 2019.
- [5] K. Komoto, PV Recycling in Japan, IEA PVPS Task12: Industry Workshop, 29 Nov. 2018.
- [6] P. Manomavibool, S. Vassanadumrongdee, "A hybrid law model for the management of waste electrical and electronic equipment: a case of the new draft law in Thailand", *Applied Environmental Research*, vol. 38, no. 1, 2016, pp. 1-10.
- [7] Performance on Alternative Energy Policy: October 2019 - September 2020 Report, Department of Alternative Energy Development and Efficiency, Ministry of Energy, Thailand.
- [8] Alternative Energy Development Plan: AEDP2015, Department of Alternative Energy Development and Efficiency, Ministry of Energy, Thailand.
- [9] Thailand PV status report 2016-2017, Department of Alternative Energy Development and Efficiency, Ministry of Energy, Thailand.
- [10] J. R. Bohland, Oregon; I. I. Anisimov *Recycling Silicon Photovoltaic Modules*, 6063995, United States Patent, 2000.
- [11] G. Moon, K. Yoo, "Separation of Cu, Sn, Pb from photovoltaic ribbon by hydrochloric acid leaching with stannic ion followed by solvent extraction", *Hydrometallurgy*, vol. 171, 2017, pp. 123-127.
- [12] W.-S. Chen, Y.-J. Chen and K.-C. Yueh, "Separation of valuable metal from waste photovoltaic ribbon through extraction and precipitation", *Journal of Korean Institute of Resources Recycling*, vol. 29, no. 2, 2020, pp. 69-77.
- [13] S. Kim, J.-chun Lee, K.-sek Lee, K. Yoo, R. D. Alorro, "Separation of tin, silver and copper from waste Pb-free solder using hydrochloric acid leaching with hydrogen peroxide", *Materials Transactions*, vol. 55, no. 12, 2014, pp. 1885-1889.
- [14] S.-hun Lee, K. Yoo, M. K. Jha, J.-chun Lee, "Separation of Sn from waste Pb-free Sn-Ag-Cu solder in hydrochloric acid solution with ferric chloride", *Hydrometallurgy*, vol. 157, 2015, pp. 184-187.
- [15] Y. K. Yi, H. S. Kim, T. Tran, S. K. Hong, M. J. Kim, "Recovering valuable metals from recycled photovoltaic modules", *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 64, no. 7, 2014, pp. 797-807.
- [16] G. Rimaszeki, T. Kulcsar, T. Kekesi, "Application of HCl solutions for recovering the high purity metal from tin scrap by electrorefining", *Hydrometallurgy*, vol. 125-126, 2012, pp. 55-63.
- [17] M. Stelter, H. Bombach, "Process optimization in copper electrorefining", *Advanced Engineering Materials*, 2004, vol. 6, no. 7, pp. 558 - 562.
- [18] R. Marković, B. Friedrich, J. Stajić-Trošić, B. Jordović, B. Jugović, M. Gvozdinović, J. Stevanović, "Behaviour of non-standard composition copper bearing anodes from the copper refining process", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 182, 2010, pp. 55-63.
- [19] L.L. Martinez, M. Segarra, M. Fernández, F. Espiell, "Kinetics of the dissolution of pure silver and silver-gold alloys in nitric acid solution", *Metallurgical Transaction B*, Vol. 24, 1993, p. 827 - 837.
- [20] N. Wongnaree, W. Kritsarikun, N. Ma-ud, C. Kansomket, T. Patcharavit, and S. Khunkoa, "Recovery of Silver from Solar Panel Waste: An Experimental Study", *Materials Science Forum*, vol. 1009, 2020, pp. 137-142.
- [21] M.B. Mooman, L. Simpson, "Refining of gold- and silver bearing doré, Gold processing", edited by M. D. Adams, Elsevier, 2016, p.595-615.
- [22] P. Rachdawong, et. al, Management of expired solar PV panels, Thailand Research Fund Report, 2016, pp.105.
- [23] S. Khunkoa, Recycling Technology Implementation Boost-up Project for Sustainably Renewable Resources towards the Development of an Eco-Industrial Town in ECC (Rayong, Chonburi and Prachinburi) Full Report, 2019, p.504.

Study on Leaching of Molybdenum from a Spent HDS Catalyst

Chatisa Kansomket^{1,a}, Thanapon Chandakhiaw^{1,b}, Natthicha Ma-ud^{1,c},
 Tanongsak Yingnakorn^{1,d}, Tapany Patcharawit^{1,e} and Sakhob Khumkoa^{1,f}

¹School of Metallurgical Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology,
 Nakhon Ratchasima, Thailand

^ak.chatisa@gmail.com, ^bthanapon2459@gmail.com, ^cnatthicha.12@gmail.com

^dTanongsak@sut.ac.th, ^etapany@sut.ac.th, ^fsakhob@sut.ac.th

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

Abstract. The aim of this study is to investigate the extraction of molybdenum from the spent HDS catalyst. The experiment was performed by using the pyro-hydrometallurgical process; calcination and leaching. The spent catalyst was calcined at different temperatures in order to investigate the effect of calcination temperature on the recovery of molybdenum in the subsequent process. Leaching of the calcined samples was subsequently performed by using the different concentrations of leaching reagent. The leaching was conducted by varying the concentration of NaCO₃ of 20 g/L, 30 g/L and 40 g/L with a fixed leaching temperature of 90°C, a S/L ratio (weight of calcined sample/volume of leaching reagent) of 100 g/L and leaching time of 1 hrs. under the stirring condition at a speed of 250 rpm. It was found that carbon and sulfur contained in the spent HDS catalyst could be reduced by the calcination process and resulting in enhanced extraction efficiency of molybdenum. The extraction efficiency of molybdenum increased with increasing concentration of leaching reagent. At a certain concentration of leaching reagent, the extraction efficiency of the sample calcined at lower temperatures was higher than the sample which was subjected to calcination at a higher temperature.

Introduction

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

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

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

Experimental

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

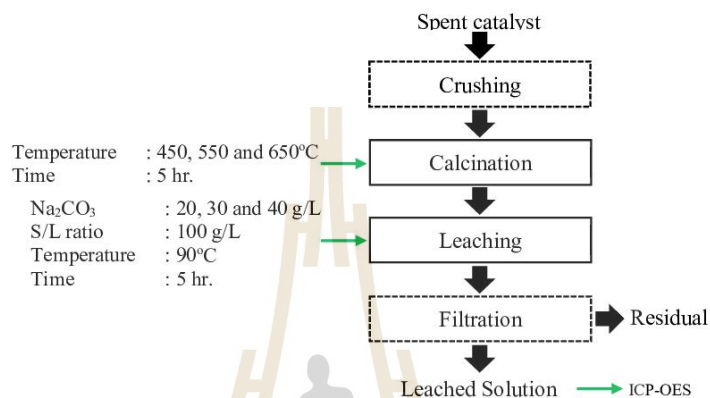


Fig. 1. Experimental flow chart.

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

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

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

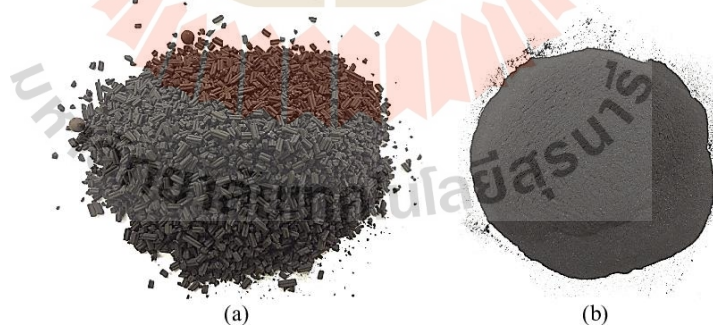


Fig. 2. Ni-Mo spent catalyst (a) as received, (b) crushed sample.

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

Leaching. The calcined sample was subsequently leached with alkali reagent. The leaching were conducted by varying the concentration of Na_2CO_3 of 20 g/L, 30 g/L and 40 g/L with a fixed leaching temperature of 90°C, a S/L ratio (weight of calcined sample/volume of leachant) of 100 g/L and leaching time of 1 hrs. under stirring at speed of 250 rpm. The chemical composition of the leached solution was then analyzed by ICP-OES model: Perkin Elmer/Optima8000)

Results and Discussion

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



Table 2. Chemical composition of calcined samples.

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

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

At a certain concentration of leaching reagent, lower calcination temperature seemed to give higher extraction efficiency of molybdenum. It was found from Fig. 4 that leaching of sample calcined at 450°C at 20 g/L Na_2CO_3 gave Mo extraction efficiency of 93%, while Mo extraction efficiency 89% was reached for the sample subjected to calcination at 650°C. With increasing of calcination temperature, Mo may transform into a complex compound which is difficult to leach.

The significant increasing tendency of Mo extraction efficiency was observed when the concentration of leaching reagent is increased. According to Fig. 4, for the sample calcined at 450°C, the extraction efficiency is of 93% at 20 g/L Na_2CO_3 , whereas the extraction efficiency is raised up to approximately 97% when using 40 g/L Na_2CO_3 .

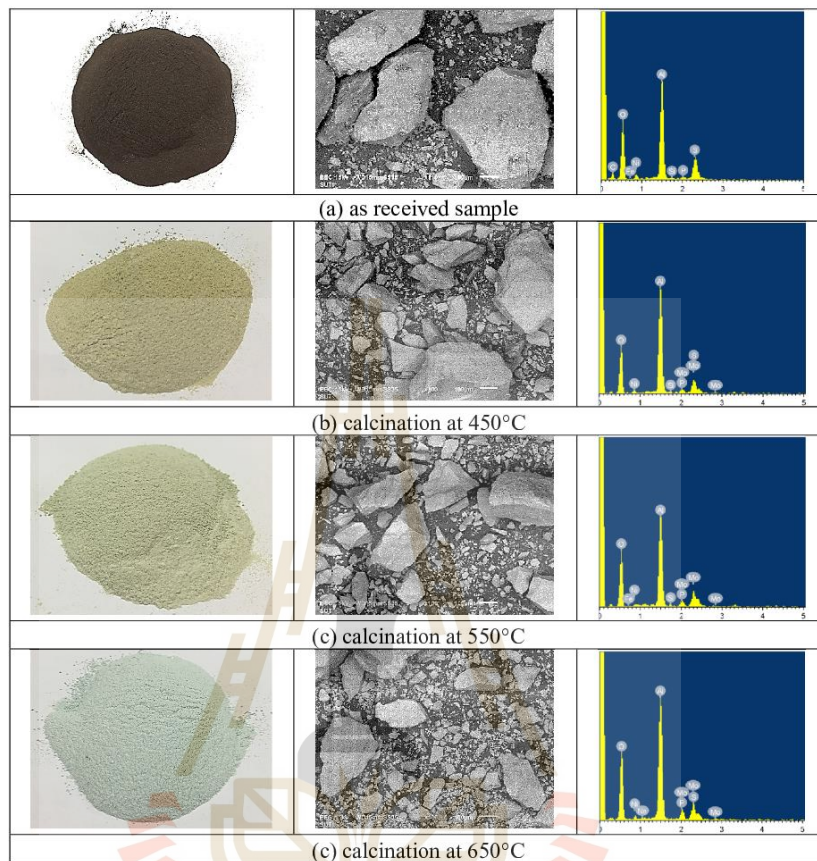


Fig. 3. SEM images of as-received and calcined sample at different temperature.

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

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

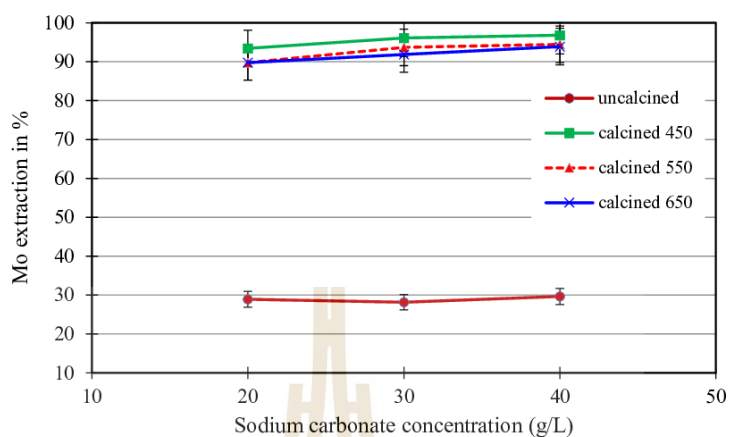


Fig. 4. Effect of Na_2CO_3 concentration on Mo extraction (leaching temperature: 90°C , leaching time: 1 hr., stirring speed: 250 rpm).

Conclusions

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

Acknowledgement

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

References

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

-
- [4] A. YARAŞ, H. ARSLANOĞLU, Extraction of selected metals from spent hydrodesulfurization catalyst using alkali leaching agent, *Separation Science and Technology*, (2019), 1-12.
- [5] I.S.S. PINTO, H.M.V.M. SOARES, Recovery of molybdates from an alkaline leachate of spent hydrodesulphurization catalyst - proposal of a nearly - closed process, *Journal of Cleaner Production*, 52(2013), 481-487.
- [6] W.T. MOHAMMED, N.S. ABMEDZEKI, M.F. ABDUNABI, Extraction of valuable metals from spent hydrodesulfurization catalyst by two stage leaching method, *Iraqi Journal of Chemical Petroleum Engineering*, 12(4) (2011), 21-35.
- [7] J. LIU, Z. QIU, J. YANG, L. CAO, W. ZHANG, Recovery of Mo and Ni from spent acrylonitrile catalysts using an oxidation leaching-chemical precipitation technique, *Hydrometallurgy*, 164 (2016), 64-70.
- [8] M. MARAFI, M.S. RANA, Refining waste spent hydroprocessing catalyst and their metal recovery, world academy of science, *Engineering and Technology International Journal of Energy and Environmental Engineering*, 11(10) (2017), 979-983.
- [9] S. NAGIB, R.S.A. HAMEED, Recovery of vanadium from hydrodesulfurization wated catalyst using calix[4] resorcinarenes, *Green Chemistry Letter and Review*, 10(4) (2017), 210-215
- [10] K.H. PARK, D. MOHAPATRA, C. NAM, Two stage leaching of activated spent HDS catalyst and solvent extraction of aluminium using organo-phosphinic extractant, *Cyanex 272, Hazardous Materials*, 148 (2007), 287-295.
- [11] K.H. PARK, H.I. KIM, P.K. PARHI, D. MISHRA, C.W. NAM, J.T. PARK, D.J. KIM, Extraction of metals from Mo-Ni/Al₂O₃ spent catalyst using H₂SO₄ baking-leaching-solvent extraction technique, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18 (2012), 2036-2045.

Recovery of Silver from Solar Panel Waste: An Experimental Study

Natcha Wongnaree^{1,a}, Woranittha Kritsarikun^{1,b}, Natthicha Ma-ud^{1,c},
 Chatisa Kansomket^{1,d}, Tapany Patcharawit^{1,e} and Sakhob Khumkoa^{1,f}

¹School of Metallurgical Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology,
 Nakhon Ratchasima, Thailand

^anan_of_yuya@hotmail.com, ^bworanittha1997@gmail.com, ^cnatthicha.12@gmail.com,
^dk.chatisa@gmail.com, ^etapany@sut.ac.th, ^fsakhob@sut.ac.th

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

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

Introduction

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

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

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

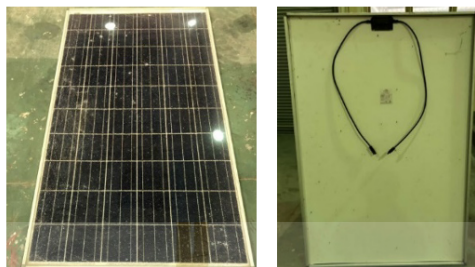


Fig. 1. Example of end-of-life of c-Si solar panel (front and back cover).

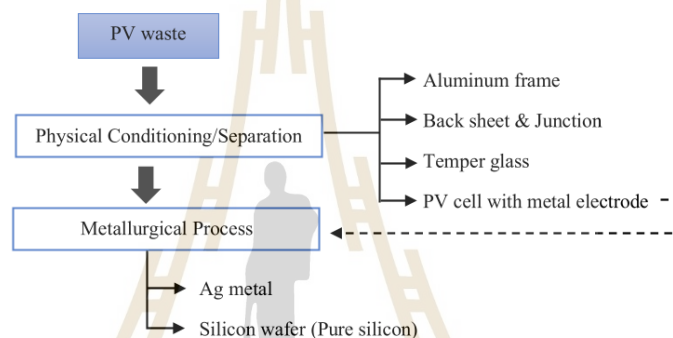


Fig. 2. Recycling process of solar panel.

Experimental

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

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

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

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

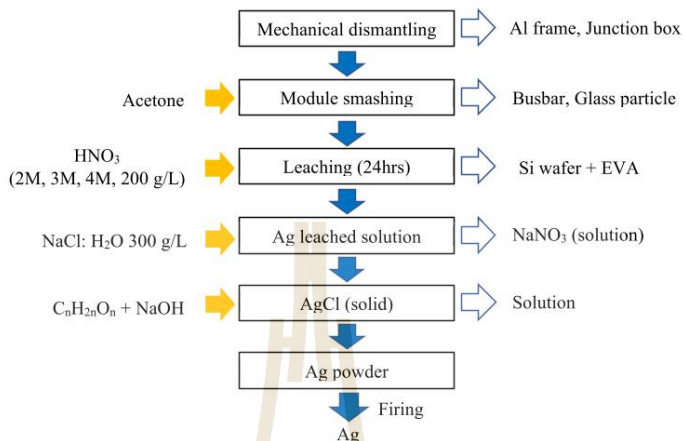


Fig. 3. Recovery process of silver from PV waste.

Results and discussion

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

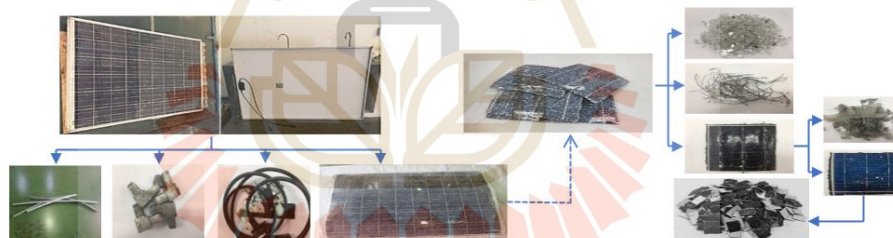


Fig. 4. Recycling product in this study.

Table 1. Component of the solar panel.

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

Leaching of Silver. The chemical leaching of silver with nitric acid can be represented by chemical reaction as shown in eq. (1). For leaching process, silver from solar cell will be dissolved into the leached solution in the form of AgHNO_3 . The leaching accompanying with stirring was performed at room temperature for 24 hrs. The effect of acid concentration of 2 M, 3 M and 4 M on extraction of silver was investigated. It was found as shown in Table 2 that leaching with 4 M of nitric acid gave the better results than using 2 M and 3 M. Based on this study nitric acid of 4 M was proposed for leaching process.



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

Concentration of HNO_3	Silver in solution (ppm)
2 M	12,348
3 M	134,176
4 M	208,040

Precipitation of AgCl. Extraction of silver from solution can be carried out by adding sodium chloride solution to obtain AgCl precipitate. The chemical reaction of AgCl precipitation can be represented in chemical reaction (2). From the reaction, the white AgCl precipitate is obtained. The NaCl solution was prepared by dissolving 300 g of NaCl in 1 L of water. In order to precipitate AgCl from AgNO_3 leached solution, the ratio of NaCl to AgNO_3 of 1:1 was used.



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

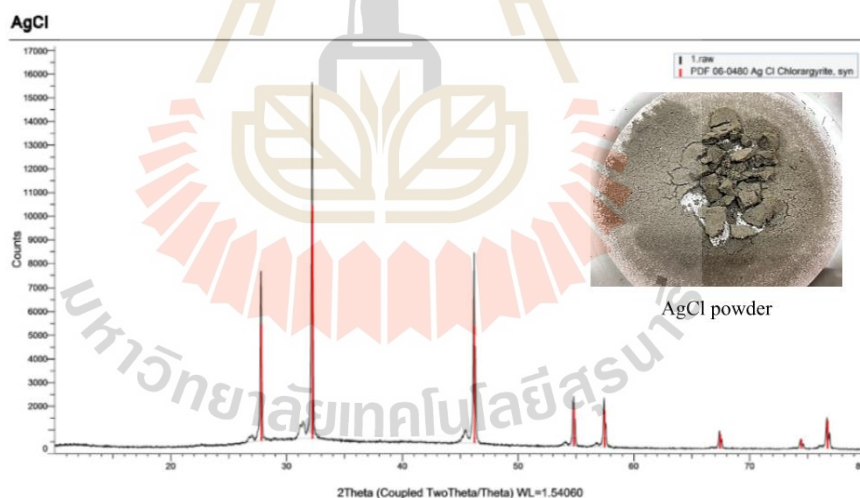


Fig. 5. XRD spectrum of AgCl powder.

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



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

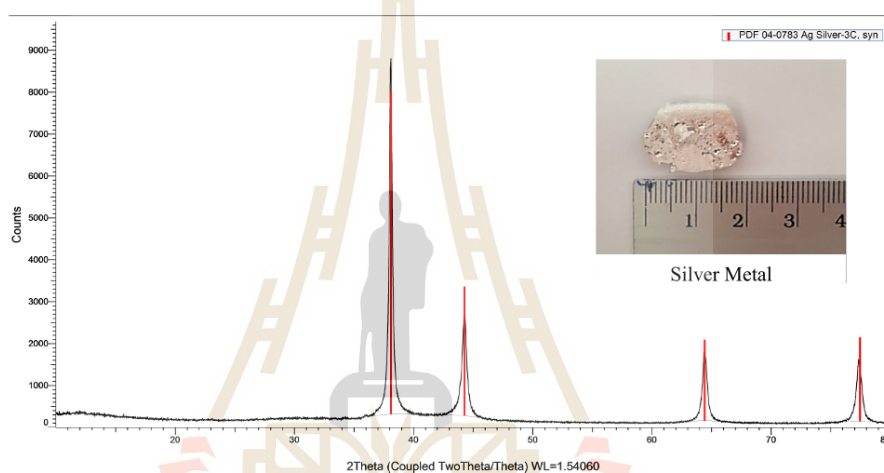


Fig. 6. XRD spectra of Ag powder.

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

Conclusions

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

Acknowledgement

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

References

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

2nd Global Summit on

Recycling and Waste Management

Recycling 2019

July 22-23, 2019 | Tokyo, Japan

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

T. Chandakhiaw¹, N. Ma-ud¹, P. Khamseetha¹, P. Hathong¹, P. Louken¹, C. Kansomket¹ and S. Khumkoa¹

¹School 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/SiO₂ of slag and CaF₂ 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/SiO₂ 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 preparation 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/SiO₂ 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

Meetings International Pte. Ltd.

Company Regd. No. 201524282R, 28 MAXWELL ROAD, #03-05 RED DOT TRAFFIC, SINGAPORE (069120)
Tel: +6531080483 | Toll Free no. +800-852-6126

Website: <https://www.meetingsint.com/conferences/recycling> | Email: recycling@annualmeetings.net

Copyright © 2016-2018 Meetings International Pte Ltd. All Rights Reserved.



in Table 1 and Table 2. The reductant was coke flake with 90% fixed carbon and ferrosilicon flake grade FeSi75. The fluxes 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/SiO₂ in flux was 1 and 2, while CaF₂ 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 ₂ O ₄	25.17
FeCr ₂ O ₄	20.98
Fe ₃ O ₄	20.55
FeO	20.37
FeMn ₂ O ₄	5.33
Fe ₂ O ₃ (Maghemite)	3.70
Fe ₂ O ₃ (Hematite)	2.02
Cr ₂ O ₃	1.39
MgCr ₂ O ₄	0.46
Al ₂ O ₃	0.01
SiO ₂	< 0.01

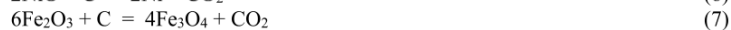
According to the previous study [1-3] the chemical reactions at different temperature range will take place:



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. 201524282R, 28 MAXWELL ROAD, #03-05 RED DOT TRAFFIC, SINGAPORE (069120)
Tel: +6531080483 | Toll Free no. +800-852-6126

Website: <https://www.meetingsint.com/conferences/recycling> | Email: recycling@annualmeetings.net

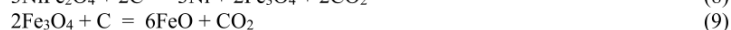
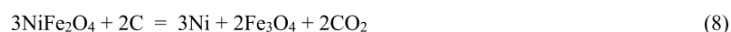
Copyright © 2016-2018 Meetings International Pte Ltd. All Rights Reserved.

2nd Global Summit on

Recycling and Waste Management

Recycling 2019

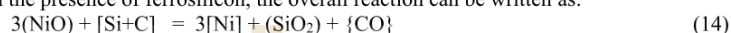
July 22-23, 2019 | Tokyo, Japan



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/SiO₂ of raw material for slag forming. B1 is defined as the weight ratio of CaO/SiO₂ equal 1 and B2 is defined as the weight ratio of CaO/SiO₂ 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 ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO ₂	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	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

Meetings International Pte. Ltd.

Company Regd. No. 201524282R, 28 MAXWELL ROAD, #03-05 RED DOT TRAFFIC, SINGAPORE (069120)
Tel: +6531080483 | Toll Free no. +800-852-6126

Website: <https://www.meetingsint.com/conferences/recycling> | Email: recycling@annualmeetings.net

Copyright © 2016-2018 Meetings International Pte Ltd. All Rights Reserved.



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.

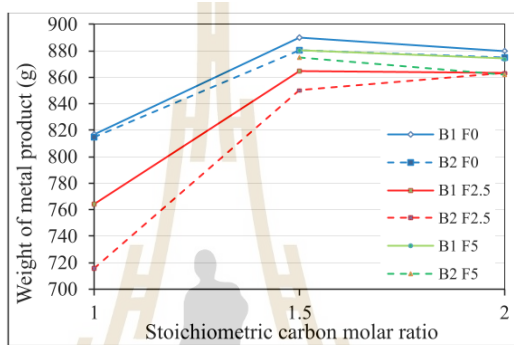


Fig. 1 Effect of amount of coke on weight of metal product

3.3 Effect of CaO/SiO₂ in slag on weight of metal product (%recovery of metals)

The CaO/SiO₂ ratio represents the basicity of slag and defined as the wt.% of CaO per wt.% of SiO₂ 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.

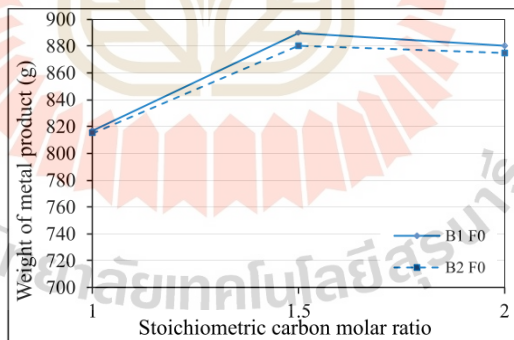


Fig. 2 Effect of slag basicity on weight of metal product (slag without CaF₂)

Meetings International Pte. Ltd.

Company Regd. No. 201524282R, 28 MAXWELL ROAD, #03-05 RED DOT TRAFFIC, SINGAPORE (069120)
Tel: +6531080483 | Toll Free no. +800-852-6126

Website: <https://www.meetingsint.com/conferences/recycling> | Email: recycling@annualmeetings.net

Copyright © 2016-2018 Meetings International Pte Ltd. All Rights Reserved.

2nd Global Summit on

Recycling and Waste Management

Recycling 2019

July 22-23, 2019 | Tokyo, Japan

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 CaO/SiO₂ 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 CaO/SiO₂ 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 (ICSTI'09), 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

Meetings International Pte. Ltd.

Company Regd. No. 201524282R, 28 MAXWELL ROAD, #03-05 RED DOT TRAFFIC, SINGAPORE (069120)
Tel: +6531080483 | Toll Free no. +800-852-6126

Website: <https://www.meetingsint.com/conferences/recycling> | Email: recycling@annualmeetings.net

Copyright © 2016-2018 Meetings International Pte Ltd, All Rights Reserved.

ประวัติผู้เขียน

นางสาวณัฐิษา การสมเกตุ เกิดเมื่อ 16 กุมภาพันธ์ พุทธศักราช 2539 โดยเริ่มศึกษาชั้นประถมศึกษาปีที่ 1-6 ที่โรงเรียนอนุบาลนครราชสีมา ชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 1-6 ที่โรงเรียนนครราชสีมา จังหวัดนครราชสีมา สำเร็จการศึกษาเมื่อปี พุทธศักราช 2556 และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ด้วยเกียรตินิยมอันดับ 2 (เหรียญเงิน) เมื่อปี พุทธศักราช 2560 หลังจากสำเร็จการศึกษาในระดับปริญญาตรี ได้เข้าศึกษาต่อระดับปริญญาโท สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา เมื่อปีพุทธศักราช 2561 ทำการศึกษาในหัวข้อวิทยานิพนธ์เรื่อง การรีไซเคิลสารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพชนิดที่มีโมลิบดีนัมเป็นองค์ประกอบโดยผลิตเป็นโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ภายใต้ที่ปรึกษาของ ผศ. ดร.สงบ คำค้อ โดยได้รับทุนกิตติบัตินิตในการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ซึ่งในระหว่างศึกษาต่อได้มีโอกาสทำงานเป็นผู้ช่วยสอนรายวิชาปฏิบัติการสาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ ดังนี้

รายวิชาปฏิบัติการที่ได้รับมอบหมายในการเป็นผู้ช่วยสอน

1. ปฏิบัติการโลหการเครื่องกล (MECHANICAL METALLURGY LABORATORY)
2. ปฏิบัติการโลหการกายภาพ 2 (PHYSICAL METALLURGY LABORATORY II)
3. ปฏิบัติการโลหการกายภาพ (PHYSICAL METALLURGY LABORATORY)
4. ปฏิบัติการการเปลี่ยนแปลงเฟสในโลหะและโลหะผสม (PHASE TRANSFORMATION IN METALS AND ALLOYS LABORATORY)