

บทที่ 1

บทนำ



1.1 ความเป็นมา

ทองแดงเป็นโลหะที่มีความสำคัญทั้งทางด้านเทคโนโลยีและทางประวัติศาสตร์ คุณสมบัติของทองแดงอยู่ที่ความแข็งแรง สามารถรีดเป็นแผ่นบางได้ ความเหนียว ความทนทานต่อการสึกกร่อน และความสามารถในการนำไฟฟ้าและความร้อน เนื่องจากทองแดงที่ปรากฏอยู่ตามธรรมชาติจะอยู่ในรูปที่ง่ายต่อการนำไปใช้งาน โลหะชนิดนี้จึงถูกนำมาใช้ตั้งแต่ยุคก่อนประวัติศาสตร์ทั้งในลักษณะของโลหะทองแดงโดยทำเป็นเครื่องมือและอาวุธ และในลักษณะของโลหะผสมของทองแดงโดยนำมาประดิษฐ์เป็นเครื่องประดับ ปัจจุบันทองแดงมีความสำคัญในหลาย ๆ ด้าน เช่น การชุบด้วยโลหะ (electroplating) อุปกรณ์ท่อต่าง ๆ (plumbing) และการผลิตมอเตอร์ไฟฟ้า เครื่องรับโทรทัศน์ เครื่องบิน และควาเทียม ส่วนสารประกอบของทองแดงมีความสำคัญทั้งในด้านการเกษตรและอุตสาหกรรมเคมี (Galligan, 1988)

ทองแดงเป็นธาตุตัวแรกในหมู่ IB ของตารางธาตุ และ ถูกจัดเป็นโลหะมีตระกูล (noble) เช่นเดียวกับทองและเงิน สามารถพบทองแดงตามธรรมชาติในรูปธาตุ (elemental form) โดยปรกฏเป็นสองไอโซโทป (isotopes) ได้แก่ ^{63}Cu ^{65}Cu (Tuddenham et al., 1979) โดยปกติทองแดงส่วนใหญ่ที่มีอยู่ตามธรรมชาติจะอยู่ในรูปสินแร่ที่เป็นสารประกอบซัลไฟด์ และสารประกอบออกไซด์ สินแร่ที่นำมาใช้ผลิตทองแดงมีคุณภาพน้อยลงไปทุกขณะเพราะสินแร่ที่มีคุณภาพสูงถูกใช้หมดไป (Butts, 1977)

กระบวนการผลิตทองแดงที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย (Butt, 1977) ประกอบด้วย กระบวนการขุดเจาะ (mining) ได้ก้อนแร่ทองแดงที่มีความเข้มข้นของทองแดงน้อยกว่าร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ดังนั้นจึงต้องนำก้อนแร่ที่ได้ไปผ่านกระบวนการเพิ่มความเข้มข้น (concentration) ซึ่งจะทำได้แร่ที่มีความเข้มข้นของทองแดงประมาณร้อยละ 20-30 โดยน้ำหนัก แร่ทองแดงที่มีความเข้มข้นสูงจะถูกส่งไปยังกระบวนการหลอม (smelting) ในกระบวนการนี้เป็นขั้นตอนกำจัดกำมะถันออกจากแร่ทองแดงโดยการให้ความร้อนและเติมออกซิเจน ทองแดงที่ได้จากกระบวนการหลอมยังคงมีสิ่งเจือปนอยู่ ดังนั้นจึงต้องนำทองแดงนี้ไปหล่อเป็นขั้วไฟฟ้าและทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีทางไฟฟ้า (electrorefining)

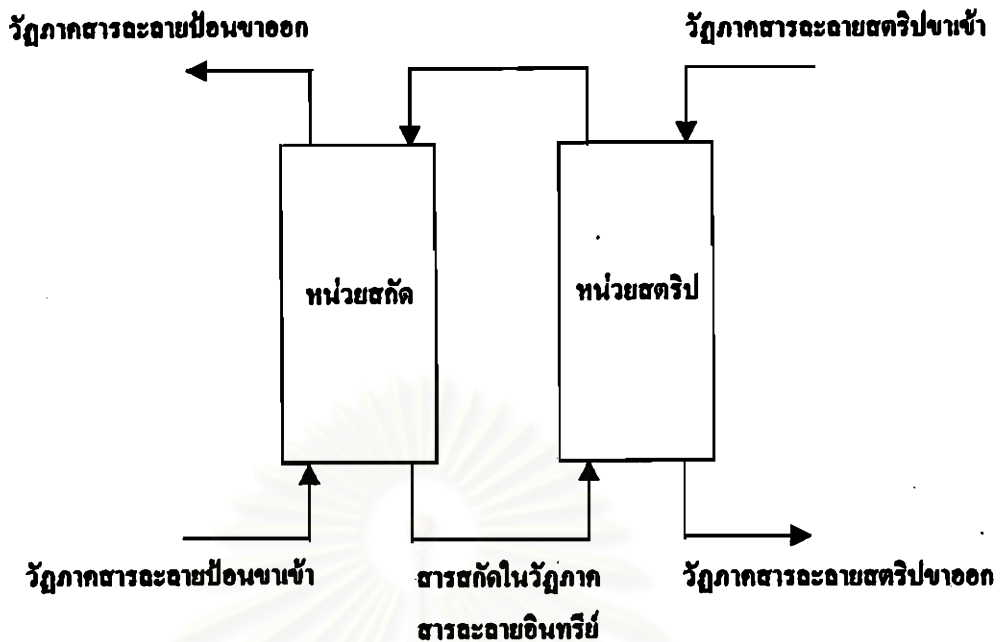
กระบวนการผลิตทองแดงอีกชนิดหนึ่งคือ กระบวนการแยกทองแดงด้วยสารละลายของน้ำ (hydrometallurgical processes) ดังแสดงในรูปที่ 1.1 ประกอบไปด้วยกระบวนการชะละลาย (leaching) แร่ทองแดงด้วยตัวทำละลายได้สารละลายที่มีทองแดงละลายอยู่ ตัวทำละลายที่นิยมใช้คือ สารละลายกรดซัลฟิวริก สารละลายที่มีทองแดงละลายอยู่จะถูกส่งไปยังกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction) เพื่อเพิ่มความเข้มข้นและความบริสุทธิ์ของทองแดงในสารละลายที่มีทองแดงละลายอยู่ก่อนที่จะส่งสารละลายที่ได้ไปยังกระบวนการแยกทองแดงด้วยไฟฟ้า (electrowinning) ต่อไป กระบวนการแยกทองแดงด้วยสารละลายของน้ำได้รับความสนใจและพัฒนาขึ้นมาเพื่อแทนที่กระบวนการผลิตทองแดงโดยวิธีการหลอม เนื่องจากในกระบวนการหลอมจะได้ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์เป็นผลพลอยได้ ซึ่งก๊าซนี้เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ทำให้ต้องเสียค่าใช้จ่ายในการบำบัดสูง (สำหรับรายละเอียดในการแยกทองแดงสามารถอ่านเพิ่มเติมได้จากหนังสือ ENCYCLOPEDIA OF SCIENCE AND TECHNOLOGY VOL.6 ปี ค.ศ. 1979 หน้า 827 ถึง 857)



รูปที่ 1.1 กระบวนการแยกทองแดงด้วยสารละลายของน้ำ (Tuddenham, 1979)

เนื่องจากความต้องการใช้ทองแดงที่มีอย่างต่อเนื่องประกอบกับความตื่นตัวทางด้านสิ่งแวดล้อม ทำให้มีความพยายามค้นหาวิธีการแบบใหม่ที่มีประสิทธิภาพในกระบวนการแยกไอออนทองแดงเพื่อที่จะใช้ทองแดงให้คุ้มค่า (Liacono et al., 1986) และปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อมมากที่สุดในกระบวนการผลิตทองแดงด้วยสารละลายของน้ำนั้น หลังจากผ่านกระบวนการชะละลาย (leaching) แล้วมักจะนำสารละลายของน้ำที่ได้ไปผ่านกระบวนการแยกต่อเพื่อแยกองค์ประกอบที่ต้องการออกจากสารละลายของน้ำ วิธีการที่นิยมใช้ได้แก่กระบวนการตกตะกอนทางเคมี (chemical precipitation) ซึ่งเป็นกระบวนการที่เหมาะสมในการใช้งานกับสารละลายที่มีความเข้มข้นสูง แต่เป็นกระบวนการที่ใช้ปริมาณสารเคมีในการตกตะกอนค่อนข้างมากจึงทำให้เสียค่าใช้จ่ายสูง ความสามารถในการคัดเลือก (selectivity) ต่ำ และที่สำคัญคือสารประกอบของไอออนโลหะที่เกิดขึ้นอาจอยู่ในรูปที่นำไปใช้ได้ลำบาก กระบวนการตกตะกอนที่รู้จักแพร่หลายเป็นอย่างดีคือกระบวนการหนึ่งคือกระบวนการ Sherrit-Gordon ซึ่งใช้ผลิตภัณฑ์เกิดและโคบอลต์จากสารละลายผสมของซัลไฟด์จากสินแร่ กระบวนการนี้ถูกนำมาใช้แบบอนุกรมเพื่อให้มีประสิทธิภาพในการแยกสูงขึ้น อีกกระบวนการหนึ่งได้แก่การแลกเปลี่ยนประจุ (ion exchange resin) กระบวนการนี้ง่ายในการปฏิบัติการและมีขั้นตอนที่ไม่ยุ่งยาก เหมาะสมในการใช้งานกับสารละลายที่มีความเข้มข้นต่ำและมีปริมาณมาก แต่กระบวนการนี้มีค่าอัตราการถ่ายมวลต่ำ ทำให้ต้องใช้อุปกรณ์ขนาดใหญ่และใช้เวลาในการปฏิบัติการนาน (Tavlarides, 1987)

กระบวนการแยกไอออนโลหะที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายอีกวิธีหนึ่งคือ การสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction) กระบวนการนี้ประกอบไปด้วยวัฏภาคของสารละลาย 3 วัฏภาค ได้แก่ วัฏภาคสารละลายป้อน (feed phase) เป็นวัฏภาคที่มีองค์ประกอบที่ต้องการแยกละลายอยู่ วัฏภาคสารละลายอินทรีย์ (organic phase) ประกอบไปด้วยสารสกัดในตัวทำละลายอินทรีย์ และวัฏภาคสารละลายสดริบ (strip phase) เป็นวัฏภาคที่ทำหน้าที่รองรับองค์ประกอบที่ต้องการแยก การนำกลับ (recovery) จะเสร็จสมบูรณ์ใน 2 ขั้นตอนดังแสดงในรูป 1.2



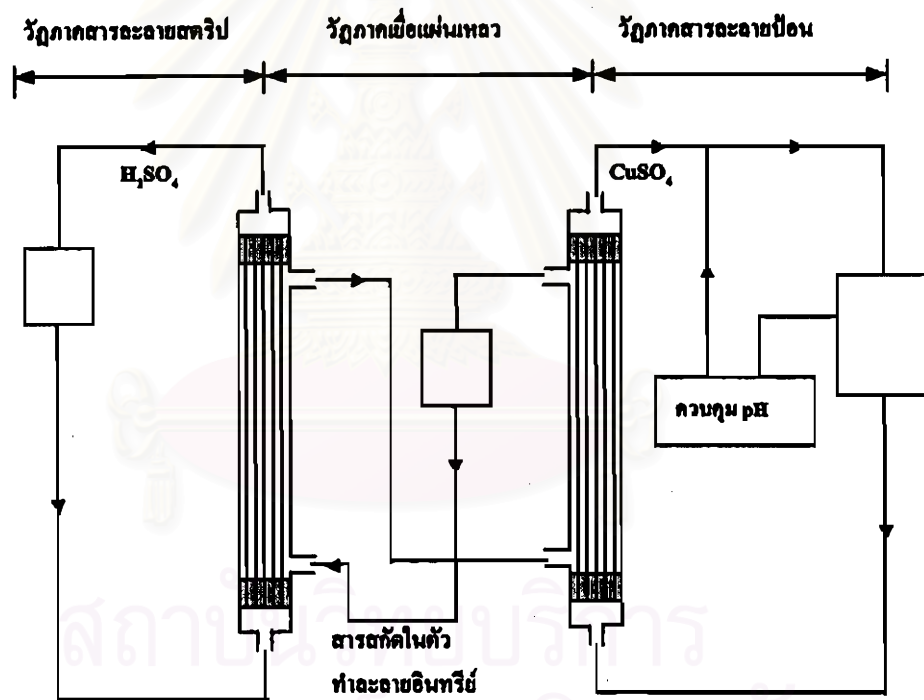
รูปที่ 1.2 กระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction ; liquid-liquid extraction)

(Nopphakom, 1995)

ขั้นตอนแรกคือขั้นตอนสกัด เป็นขั้นตอนซึ่งองค์ประกอบที่ต้องการแยกในวัฏภาคสารละลายป้อน ทำปฏิกิริยากับสารสกัดที่ละลายอยู่ในวัฏภาคสารละลายอินทรีย์ เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนขององค์ประกอบที่ต้องการแยกกับสารสกัดซึ่งสารประกอบนี้จะละลายได้ในวัฏภาคสารละลายอินทรีย์ เท่านั้น ทำให้วัฏภาคสารละลายอินทรีย์ประกอบไปด้วยสารประกอบเชิงซ้อน ขั้นตอนต่อมาคือขั้นตอนสตริป ในขั้นตอนนี้องค์ประกอบที่ต้องการแยกจะถ่ายเทจากสารประกอบเชิงซ้อนในวัฏภาคสารละลายอินทรีย์มายังวัฏภาคสารละลายสตริป การถ่ายเทไอออนโลหะในกระบวนการนี้ขึ้นกับปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องและผันกลับได้ ดังนั้นจึงสามารถนำตัวทำละลายกลับมาใช้ใหม่ได้ โดยการเปลี่ยนแปลงภาวะทางเคมี (chemical condition) การปรับปรุงกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายโดยเน้นไปที่การผลิตสารสกัดชนิดใหม่ ๆ ทำให้กระบวนการนี้ได้รับความสนใจมากขึ้น (Tavlarides, 1987) แต่เนื่องจากข้อจำกัดหลายประการของกระบวนการนี้ เช่น ประสิทธิภาพของการสกัดถูกจำกัดโดยค่าสัดส่วนระหว่างสารละลายป้อนกับตัวทำละลาย (feed to solvent ratio) และค่าสัดส่วนการกระจายไอออนโลหะระหว่างวัฏภาคต่าง ๆ (distribution ratio) นอกจากนั้น

กระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายแบบพื้นฐานประกอบไปด้วยขั้นตอนหลายขั้นทำให้อุปกรณ์มีขนาดใหญ่ อีกทั้งต้องใช้สารสกัดและตัวทำละลายในปริมาณมาก

การนำโมดูล (module) ของเส้นใยกลางซึ่งมีลักษณะเหมือนเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนแบบเปลือกและท่อ (shell and tube heat exchanger) เพียงแต่แทนที่ท่อด้วยเส้นใยกลาง มาประยุกต์ใช้กับสารสกัดด้วยตัวทำละลายได้รับความสนใจจากนักวิจัยหลายท่าน (D'elia et al., 1986; Hann et al., 1989, Yun et al., 1993; Yang et al., 1996) กระบวนการนี้ใช้ภาวสารละลายป้อนและภาวสารละลายสกัดในฝั่งหนึ่งของเส้นใยกลาง (ฝั่งท่อ) ส่วนภาวสารละลายอินทรีย์จะไหลในอีกฝั่งหนึ่งของเส้นใยกลาง (ฝั่งเปลือก) ดังแสดงในรูปที่ 1.3



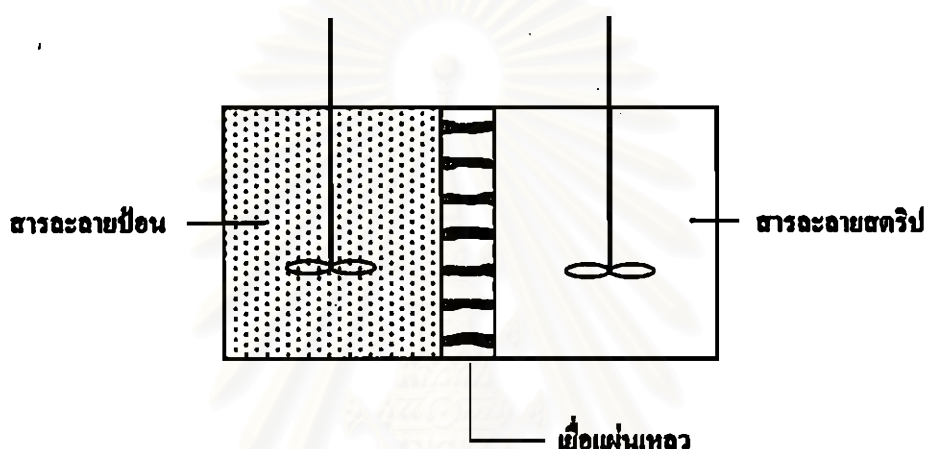
รูปที่ 1.3 กระบวนการสกัดด้วยเส้นใยกลาง (liquid-liquid extraction with hollow fiber)

(Hann et al., 1989)

โดยขณะดำเนินการต้องควบคุมความดันของภาวสารละลายป้อนให้สูงกว่าความดันของภาวเยื่อแผ่นเหลวเพื่อที่จะกักเก็บเยื่อแผ่นเหลวไว้ในรูพรุนของเส้นใยกลาง อย่างไรก็ตามกระบวนการนี้

ยังมีจุดที่ต้องพัฒนาคือ ปริมาณสารสกัดที่ต้องใช้เป็นจำนวนมากและการรั่วไหลของวิทยาศาสตร์ ละลายน้ำไปยังวิทยาศาสตร์เยื่อแผ่นเหลว

กระบวนการสกัดด้วยเยื่อแผ่นเหลว (liquid membrane) กระบวนการนี้จะวางวิทยาศาสตร์ละลาย อินทรีย์ไว้ระหว่างวิทยาศาสตร์ละลายป้อนและวิทยาศาสตร์ละลายสกัด ทำให้การถ่ายเทมวลเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องในชั้นคอนติวที่รวมชั้นคอนสทักและชั้นคอนสทริปไว้ด้วยกันดังแสดงในรูปที่ 1.4



รูปที่ 1.4 กระบวนการสกัดด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยตัวรองรับ (Komasawa et al., 1983)

มีผู้สนใจศึกษากระบวนการสกัดด้วยเยื่อแผ่นเหลวหลายท่าน (Smith et al., 1973; Lee et al., 1978; Li et al., 1983; Dworzak และ Naser, 1987; Draxler et al., 1988; Matsumoto et al., 1990; Barnes และ Marshall, 1995) ทั้งนี้เนื่องจากเป็นกระบวนการที่มีศักยภาพในการคัดเลือกสกัด ราคาไม่แพง สารสกัดและตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้มีปริมาณน้อยลง (Shiau และ Chen, 1993) และประหยัดพลังงาน นอกจากนี้ความสามารถของกระบวนการในการสกัดและเพิ่มความเข้มข้นให้กับไอออนโลหะ ทำให้กระบวนการนี้มีข้อได้เปรียบกระบวนการอื่นโดยเฉพาะเมื่อต้องใช้กับระบบที่มีปริมาณสารละลายจำนวนมาก ถึงแม้ว่ากระบวนการสกัดด้วยเยื่อแผ่นเหลวจะมีข้อได้เปรียบในหลาย ๆ ด้าน แต่อย่างไรก็ตามยังไม่มีเมื่อนำกระบวนการนี้ไปใช้อย่างกว้างขวางในระดับอุตสาหกรรม ทั้งนี้เนื่องจากปัญหาเกี่ยวกับเสถียรภาพของเยื่อแผ่นเหลวซึ่งนำไปสู่การถ่ายเทมวลที่ลดลง

และประสิทธิภาพในการคัดเลือกสัปดาห์ที่ลดลง (Nakano et al., 1987; Tanikaki et al., 1988; Dreher และ Stevens, 1998)

เยื่อแผ่นเหลวแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ ๆ คือ เยื่อแผ่นเหลวที่ไม่พองด้วยตัวรองรับ (unsupported liquid membrane) และเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยตัวรองรับ (supported liquid membrane) เยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยตัวรองรับที่รู้จักกันเป็นอย่างดีได้แก่ เยื่อแผ่นเหลวอิมัลชัน เยื่อแผ่นเหลวชนิดนี้เตรียมได้โดยนำวัสดุภาวสารละลายสองชนิดที่ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกันมาปั่นกวนด้วยเครื่องกวน (homogenizer) ด้วยความเร็วสูงมากจนเป็นอิมัลชันในลักษณะที่วัสดุภาวสารละลายชนิดที่สองห่อหุ้มสารละลายชนิดแรก จากนั้นนำอิมัลชันนี้ไปแพร่กระจายในวัสดุภาวสารละลายชนิดที่สามซึ่งวัสดุภาวสารละลายชนิดนี้จะรวมเป็นเนื้อเดียวกันกับวัสดุภาวสารละลายชนิดแรกได้ แต่จะไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกันกับวัสดุภาวสารละลายชนิดที่สอง ถ้าวัสดุภาวสารละลายชนิดที่หนึ่งเป็นวัสดุภาวสารละลายสตริป วัสดุภาวสารละลายชนิดที่สองเป็นวัสดุเยื่อแผ่นเหลว และวัสดุภาวสารละลายชนิดที่สามเป็นวัสดุภาวสารละลายป้อน ดังนั้นการถ่ายเทมวลจะเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องในทิศจากวัสดุภาวสารละลายชนิดที่สามไปยังวัสดุภาวสารละลายชนิดที่หนึ่งซึ่งอยู่ภายในอิมัลชัน สำหรับเยื่อแผ่นเหลวที่พองบนตัวรองรับเตรียมโดยนำวัสดุเยื่อแผ่นเหลวมาเคลือบฝังไว้บนตัวรองรับพอลิเมอร์ที่มีรูพรุน (microporous polymer) จากนั้นนำตัวรองรับนี้วางกั้นระหว่างวัสดุภาวสารละลายป้อนกับวัสดุภาวสารละลายสตริป ตัวรองรับจะทำหน้าที่เป็นเยื่อแผ่นเหลวในการถ่ายเทมวลจากวัสดุภาวสารละลายป้อนไปยังวัสดุภาวสารละลายสตริป ตัวรองรับมีรูปร่างหลายแบบได้แก่ แบบแผ่นแบน (flat sheet) แบบแผ่นม้วน (spiral-wound) และแบบเส้นใยกลวง (hollow fiber) เป็นต้น

ระบบเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวงเหมาะสมในการนำมาใช้งานเนื่องจากสามารถลดปัญหาบางประการในกระบวนการเยื่อแผ่นเหลวลงได้คือ สามารถปรับปรุงเยื่อแผ่นเหลวที่เสื่อมสภาพแล้วได้ง่าย (Tanikaki et al., 1988) ข้อควรระวังสำหรับกระบวนการนี้คือ สารละลายที่ใช้ต้องสะอาดปราศจากสารแขวนลอย มิฉะนั้นอาจทำให้รูพรุนของเส้นใยกลวงอุดตันได้

จากที่กล่าวมาจะเห็นได้ว่ากระบวนการสกัดด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองบนเส้นใยกลวงมีจุดที่น่าสนใจหลายอย่างที่ น่าจะศึกษาเพิ่มเติมเพื่อเป็นทางเลือกใหม่ในกระบวนการแยก หรือเพิ่มความเข้มข้นไอออนโลหะในสารละลายที่ประกอบไปด้วยไอออนโลหะต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการสกัดแยกไอออนทองแดง (Cu^{2+}) ด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง ได้แก่ ความเข้มข้นของสารสกัดในตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้เป็นเยื่อแผ่นเหลว ชนิดของสารสกัด ความเข้มข้นของสารละลายป้อน รูปแบบการไหลของสารละลายป้อน และ ผลของการควบคุมความเป็นกรด-ด่างของสารละลายป้อนด้วยสารละลายบัฟเฟอร์
2. เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการสกัด ไอออนทองแดงด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการสกัด ไอออนทองแดง ได้แก่

1. ความเข้มข้นของไอออนโลหะในสารละลายป้อนโดยพิจารณาในช่วงค่าความเข้มข้น 1 ส่วนในล้านส่วนถึง 100 ส่วนในล้านส่วน
2. ความเข้มข้นของสารสกัดในตัวทำละลายอินทรีย์โดยพิจารณาในช่วงค่าความเข้มข้นไม่เกินร้อยละ 25 โดยปริมาตร
3. ชนิดของสารสกัดหรือตัวพา ได้แก่ D2EHPA LIX 84-I และ LIX 860-I
4. รูปแบบการไหลของสารละลายป้อน ได้แก่ ไหลภายในและไหลภายนอกของเส้นใยกลวง
5. การควบคุมความเป็นกรด-ด่างของสารละลายป้อนด้วยสารละลายบัฟเฟอร์

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถทราบถึงปัจจัยที่มีผลต่อการสกัดไอออนทองแดงด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใย
กถวง
2. สามารถหาสภาวะที่เหมาะสมในการสกัดไอออนทองแดงด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใย
กถวง
3. สามารถนำเทคนิคนี้มาประยุกต์ใช้กับกระบวนการสกัดธาตุโลหะหายากได้



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย