การสกัดดีบุกจากตะกอนดีบุกโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์

(Extraction of Tin from Tin Sludge by Sodium Hydroxide Leaching)

อ.ชาคร จารุพิสิฐธร
ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
*พิชัย อรุณทรัพย์ **
*ธัญชัย พิริยะวัฒน์ ***

บทคัดย่อ

ในการศึกษานี้ได้สกัดดีบุกจากตะกอนดีบุก ซึ่งเป็นของเสียจากการผลิตแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกด้วยไฟฟ้า เพื่อนำดีบุกกลับมาใช้ใหม่ การทดลองประกอบด้วยการละลายตะกอนดีบุกด้วยสารละลาย NaOH ที่ความเข้มข้น 0.72-2.5 โมล/ลิตร อุณหภูมิห้องถึง 90°C และ % ของแข็ง ตั้งแต่ 5-30%

ที่สภาวะความเข้มข้นของ NaOH 1.5 โมล/ลิตร อุณหภูมิห้องและ % ของแข็งเท่ากับ 5% สามารถละลายดีบุกออกมาได้ถึง 97% ภายในเวลาไม่เกิน 15 นาที แม้ว่า solubility ของดีบุก ในรูป $Na_2Sn(OH)_6$ ซึ่งเป็นผลผลิตที่เกิดขึ้นในสารละลายที่ใช้มีค่าค่อนข้างต่ำ แต่หากใช้ %ของแข็งต่ำกว่า 10% ในการละลายตะกอนดีบุกที่มีดีบุก 30% ก็จะได้ % การละลายของดีบุกเกินกว่า 85%

1. บทนำ

อุตสาหกรรมผลิตแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก เป็นอุตสาหกรรมที่ใช้โลหะดีบุกมากที่สุด ในประเทศไทยคาดว่ามีการใช้ดีบุก ในการผลิตแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกมากกว่าร้อยละ 60 ของปริมาณการใช้ดีบุกภายในประเทศ กรรมวิธีผลิตแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกมีหลายวิธี Halogen เป็นกรรมวิธีหนึ่งที่ใช้ผลิตแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกด้วยวิธีไฟฟ้า กรรมวิธีดังกล่าวประกอบด้วยขั้นตอนการล้างแผ่นเหล็ก จากนั้นจึงผ่านแผ่นเหล็กลงไปในสารละลายในอ่างชุบ ซึ่งมีสแตนนัสฟลูออไรด์อิออน โซเดียมไบฟลูออไรด์ และกรดเกลือเป็นองค์ประกอบหลัก แผ่นเหล็กทำหน้าที่เป็นคาโทด และใช้โลหะดีบุกบริสุทธิ์เป็นอาโนด ในระหว่างการชุบกระแสไฟฟ้าจะทำให้สแตนนัสฟลูออไรด์อิออนเข้าใกล้ผิวแผ่นเหล็กแล้วถูกรีดิวส์เป็นโลหะดีบุก เคลือบอยู่บนแผ่นเหล็ก

ข้อด้อยประการหนึ่งของกรรมวิธีเคลือบดีบุกบนแผ่นเหล็กด้วยกรรมวิธี Halogen คือ มีการสะสมของตะกอนดีบุก (Tin sludge) เกิดขึ้นในอ่างชุบตลอดเวลาที่ชุบ ตะกอนดังกล่าวประกอบด้วย โซเดียมเฮกซาฟลูออไรด์สแตนเนต (Na_2SnF_6) กับไฮเดรตสแตนนิกออกไซด์ ($SnO_2.xH_2O$) จำนวนหนึ่ง ปฏิกิริยาการเกิดตะกอนดีบุกในอ่างชุบมาจากปฏิกิริยา Sn^{2+} ในสารละลายถูกออกซิไดส์เป็น Sn^{4+} ซึ่งต่อมาก็จะกลายเป็นตะกอน ปฏิกิริยา ออกซิเดชันเกิดขึ้นเนื่องจากออกซิเจนที่ละลาย หรือที่ถูกกักอยู่ในสารละลายอิเล็กโตรไลต์ตามสมการที่ (1)

$$2Sn^{2+} + O_2 + 2H^+ = 2Sn^{4+} + 2H_2O \quad (1)$$

ปฏิกิริยาดังกล่าวเกิดได้เร็วขึ้น เมื่อมีเหล็กหรือทองแดงที่ละลายอยู่ในสารละลายทำหน้าที่เป็นแคตาลิสต์ เมื่อความเข้มข้นของ Sn^{4+}ในอ่างชุบสูงขึ้นก็จะตกตะกอนเป็นเกลือคอมเพล็กฟลูออไรด์ การลดปริมาณเฟอร์รัสอิออนในอ่างชุบจะช่วยลดความเร็วของปฏิกิริยาที่ (1) ได้ ซึ่งจะช่วยลดอัตราการเกิดตะกอนดีบุก ดังนั้นจึงมีการเติมโซเดียมเฟอร์โรไซยาไนด์ ($Na_4[Fe(CN)_6].10H_2O$) ลงในอ่างชุบเป็นระยะ เนื่องจากเฟอร์โรไซยาไนด์อิออน $(Fe(CN)_6^{4-}$ จะรวมกับเฟอร์รัสอิออนเป็นเฟอร์โร เฟอร์โรไซยาไนด์คอมเพล็กอิออนตกตะกอนเป็นเกลือ $Fe_2Fe(CN)_6$ ซึ่งจะถูกออกซิไดส์อย่างช้าๆต่อไป โดยอากาศที่เข้าไปในอ่างชุบกลายเป็น เฟอร์ริเฟอร์โรไซยาไนด์ ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$) และเป็นองค์ประกอบหนึ่งในตะกอนดีบุก ตะกอนนี้มีดีบุกสูงถึง 30% ซึ่งมีคุณค่าพอที่จะแยกดีบุกออกมาใช้ประโยชน์ได้โดยทำเป็นโลหะดีบุกบริสุทธิ์ เพื่อนำไปใช้ในอุตสาหกรรมแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก หรืออุตสาหกรรมอื่นซึ่งจะช่วยอนุรักษ์ทรัพยากรอันมีค่าที่นับวันจะร่อยหรอลงไป และยังช่วยลดปัญหาสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากของเสียดังกล่าวด้วย

* นิสิตปริญญาตรีภาควิชาวิศวกรรมโลหการ ปัจจุบันกำลังศึกษาต่อต่างประเทศ
** นิสิตปริญญาตรีภาควิชาวิศวกรรมโลหการ ปัจจุบันทำงานบริษัทเอกชน

การสกัดดีบุกจากตะกอนดีบุกสามารถทำได้โดยใช้สารละลายน้ำ,กรดหรือด่าง เพื่อละลายดีบุกให้อยู่ในสารละลาย จากนั้นกรองเพื่อแยกสารละลายดีบุกออกจากกาก แล้วจึงแยกดีบุกจากสารละลายด้วยวิธีการต่าง ๆ เช่น ตกตะกอนเป็นสารประกอบดีบุกซีเมนเตชั่นหรืออิเล็กโตรไลซีส ในงานวิจัยนี้ต้องการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการสกัดดีบุกจากตะกอบดีบุกโดยใช้สารละลาย NaOH

ดีบุกในรูปต่างๆในตะกอนดีบุก จะทำปฏิกิริยากับสาร ละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ตามสมการ

$$Na_2SnF_6 + 6OH^- = 2Na^+ + 6F^- + Sn(OH)_6^{2-} \quad (2)$$

$$SnO_2.2H_2O+12OH^- = Sn(OH)_6^{2-} \quad (3)$$

เหล็กในตะกอนบางส่วนจะถูกละลายออกมาได้ตามสมควร

$$Fe_2[Fe(CN)_6]+4OH^- = 2FeO +Fe(CN)_6^{4-}+2H_2O \quad (4)$$

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3+12OH^-=2Fe_2O_3+3Fe(CN)_6^{4-}+6H_2O \quad (5)$$

Fisher และคณะ[1] พบว่าสภาวะที่เหมาะสมคือ กวนแรง ๆ ที่อุณหภูมิข 60-65 °C pH 10-14 เป็นเวลา 2 ชั่วโมงโดยใช้อัตราส่วนของปริมาตรสารละลายด่าง ต่อน้ำหนักตะกอนดีบุกประมาณ 4 ในขณะที่ปราณี ชูศรี[2] ได้ทดลองสกัดดีบุกด้วยสารละลาย NaOH ที่ 90 °C pH 12-14 เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าดีบุกละลายออกมาได้เพียง 3% โดยเหล็กในตะกอนละลายออกมาได้ดีที่สภาวะดังกล่าว

2. การทดลอง

วัสดุ

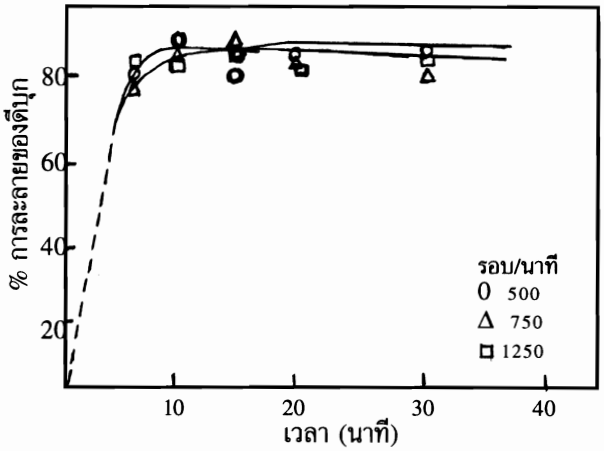
ตะกอนดีบุกที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้ เป็นของบริษัท แผ่นเหล็กวิลาสไทย จำกัด ประกอบด้วย 30.03%Sn และ 9.14%Fe โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้เป็นของร้านศึกษาภัณฑ์พาณิชย์

ตัวอย่างตะกอนดีบุกถูกบดเป็นผงและอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 105±5 °C ก่อนนำไปสกัด การละลายตะกอนดีบุกทำในบีกเกอร์ โดยใช้เครื่องกวนใบพัดเหล็กกล้าไร้สนิม IKA รุ่น RE 16 ในการกวน และใช้เตาต้มสารละลาย IKA รุ่น TER 2 ในการให้ความร้อนโดยรักษาอุณหภูมิของสารละลายตามที่กำหนดไว้ให้อยู่ในช่วง ± 2 °C ตัวอย่างสารละลายถูกชักออกมาครั้งละ 5 มิลลิเมตร ตามเวลาที่กำหนดแล้วกรองเอาสารละลายใสไปวิเคราะห์หาปริมาณดีบุก โดยใช้เครื่องอะตอมมิก-แอบซอร์พชันสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

3. ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล

ผลของความเร็วในการกวน

ในการศึกษานี้ได้ทดลองละลายตะกอนดีบุก ที่ความเร็วในการกวนตั้งแต่ 500 ถึง 1,250 รอบ/นาที รูปที่ 1 แสดงผลการทดลองเป็น % ดีบุกที่ละลายออกมาเทียบกับเวลา พบว่า การเพิ่มความเร็วในการกวนในช่วงดังกล่าวไม่มีผลต่ออัตราเร็วในการละลายของตะกอนดีบุก ดังนั้น ในการทดลองชุดต่อไป จึงได้กำหนดความเร็วในการกวนคงที่ที่ 750 รอบ/นาที โดยตลอด นอกจากนี้ % ดีบุกที่ละลายออกมาเริ่มคงที่เมื่อใช้เวลาในการกวนประมาณ 10 นาที



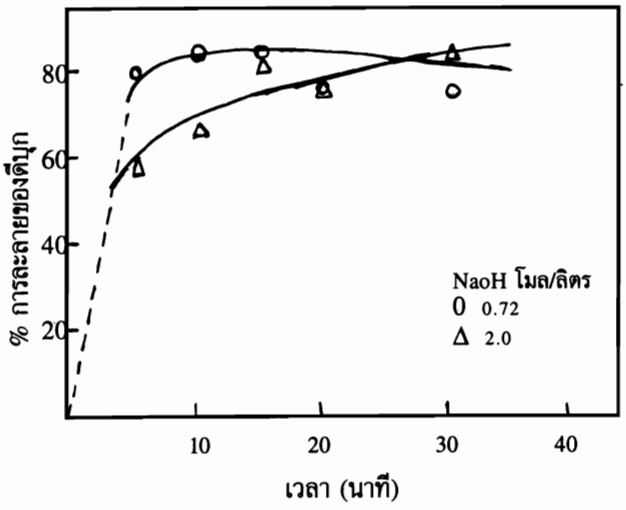
รูปที่ 1 การละลายของดีบุกต่อเวลาที่ความเร็วในการกวนต่างๆ ใช้ตะกอนดีบุก 20 กรัม ในสารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 0.72 โมล/ลิตร จำนวน 500 มิลลิลิตร อุณหภูมิ 90 °C

ผลของความเข้มข้นของ NaOH

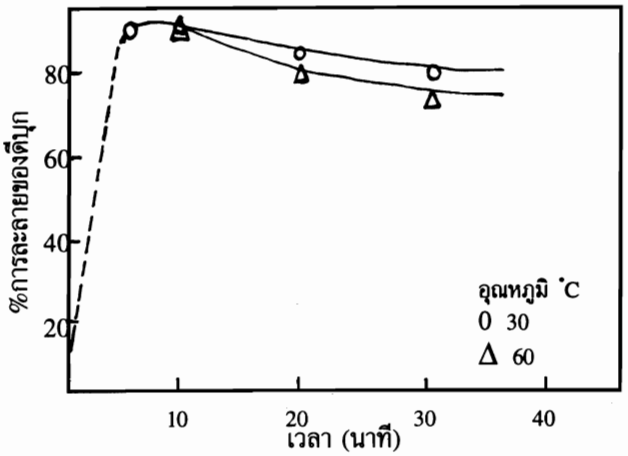
รูปที่ 2 แสดงผลของความเข้มข้นของ NaOH ที่ 0.72 และ 2.0 โมล/ลิตร ต่อ % ดีบุกที่ละลายที่อุณหภูมิสูง (90 °C) ที่สภาวะที่ทดลองการใช้ความเข้มข้นของ NaOH ในสารละลายสูงขึ้นไม่ช่วยให้การละลายของดีบุกดีขึ้น กล่าวคือจะได้ % ดีบุกที่ละลายออกมาสูงสุด 90.2% และ 89.9% ที่ความเข้มข้นของ NaOH 0.72 และ 2.0 โมล/ลิตร ตามลำดับ อย่างไรก็ตามในการทดลองที่อุณหภูมิห้อง พบว่าความเข้มข้นของ NaOH มีผลต่อการละลายของดีบุกซึ่งจะได้กล่าวในภายหลัง

ผลของอุณหภูมิ

รูปที่ 3 แสดงให้เห็นว่าดีบุกถูกละลายออกจากตะกอนดีบุกได้มากกว่า 97% ที่อุณหภูมิห้อง (30 °C) ในเวลาไม่เกิน 10 นาที การใช้อุณหภูมิของสารละลายสูงขึ้นเป็น 60 °C ก็ไม่มีผลต่อการละลายของดีบุกอย่างเห็นได้ชัด การที่ % การละลายของดีบุกลดต่ำลงเมื่อเวลาผ่านไป เนื่องจากเกิดการตกตะกอนของดีบุกออกจากสารละลายตัวอย่าง ขณะกรองเอาสารละลายไปวิเคราะห์



รูปที่ 2 การละลายของดีบุกต่อเวลาที่ความเข้มข้นของ NaOH 0.72 และ 2.0 โมล/ลิตร ใช้ตะกอนดีบุก 20 กรัม ในสารละลาย NaOH จำนวน 400 มิลลิลิตร อุณหภูมิ 90°C ความเร็วในการกวน 750 รอบ/นาที



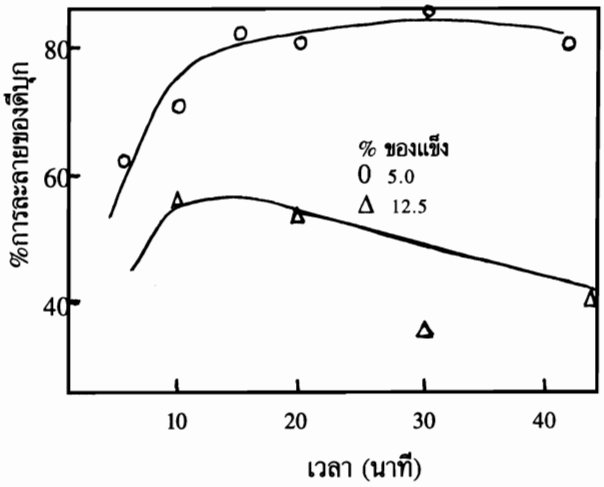
รูปที่ 3 การละลายของดีบุกต่อเวลาที่อุณหภูมิ 30 และ 60°C ใช้ตะกอนดีบุก 20 กรัม ในสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 1.8 โมล/ลิตร จำนวน 400 มิลลิลิตร ความเร็วในการกวน 750 รอบ/นาที

ผลของ % ของแข็ง

ในที่นี้ % ของแข็ง หมายถึง

$$\frac{\text{น้ำหนักตะกอนดีบุก (กรัม)} \times 100}{\text{ปริมาตรสารละลายที่ใช้ (มิลลิลิตร)}}$$

ผลการทดลองปรากฏตามรูปที่ 4 เห็นได้ชัดเจนว่าการใช้ % ของแข็งที่สูงขึ้นทำให้ % การละลายของดีบุกลดลง กล่าวคือถ้าใช้ % ของแข็งเท่ากับ 5% จะสามารถละลายดีบุกออกมาได้ไม่ต่ำกว่า 85% ในเวลา 15 นาที ที่อุณหภูมิ 90°C ส่วนที่ % ของแข็งเท่ากับ 12.5% ดีบุกละลายออกมาเพียงประมาณ 55% เท่านั้น เนื่องจากปริมาณ NaOH ที่ใช้มากเกินพอ จึงคาดว่าการที่ดีบุกละลายออกมาได้น้อยลงอย่างมาก เป็นเพราะ solubility ของดีบุกในสารละลายดังกล่าวค่อนข้างต่ำ พิจารณาจากข้อมูลการทดลองนี้พบว่า solubility ของดีบุกมีค่าประมาณ 20 กรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิ 90°C เท่านั้น ทำให้ไม่อาจใช้ % ของแข็งสูงเกินไป



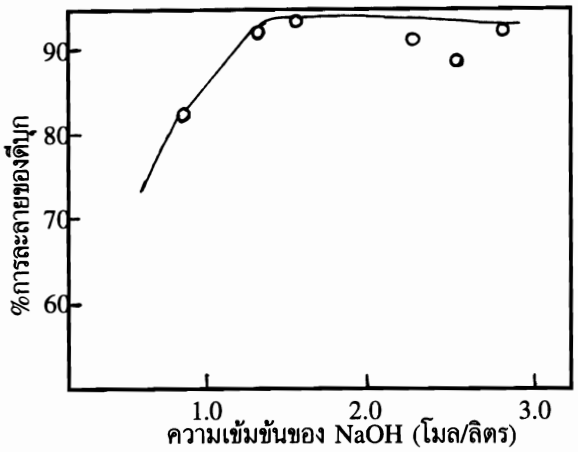
รูปที่ 4 การละลายของดีบุกต่อเวลาที่ % ของแข็งเท่ากับ 5% และ 12.5% สารละลายมีความเข้มข้นของ NaOH 2.0 โมล/ลิตร จำนวน 400 มิลลิลิตรอุณหภูมิ 90°C ความเร็วของใบพัด 750 รอบ/นาที

จากผลการทดลองข้างต้น พบว่าดีบุกสามารถละลายออกจากตะกอนดีบุกได้สูงสุดที่สภาวะต่าง ๆ ในเวลาไม่เกิน 15 นาที การทดลองชุดต่อไปจึงทำที่ความเร็วในการกวน 750 รอบ/นาที โดยใช้เวลาเพียง 15 นาที เพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของ NaOH, อุณหภูมิ, % ของแข็ง ต่อ % การละลายของดีบุก

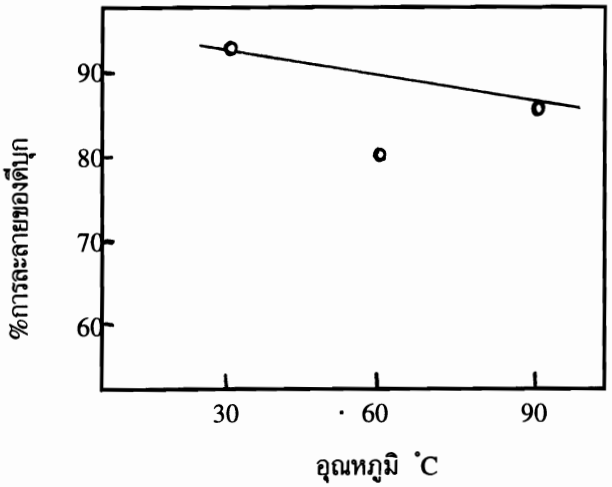
รูปที่ 5 แสดงผลของความเข้มข้นของ NaOH ที่ใช้ในการละลายตะกอนดีบุกที่ %ของแข็งเท่ากับ 5 อุณหภูมิห้องพบว่า % การละลายของดีบุกสูงขึ้นตามความเข้มข้นของ NaOH ที่สูงขึ้นโดยดีบุกละลายออกมาได้สูงถึง 99% ที่ความเข้มข้นของ NaOH เท่ากับ 1.5 โมล/ลิตร การใช้ความเข้มข้นของ NaOH สูงกว่านี้จะไม่มีผลต่อ % การละลายของดีบุกในทางที่ดีขึ้น

รูปที่ 6 แสดงให้เห็นว่า การใช้อุณหภูมิของสารละลายสูงจะได้ %การละลายของดีบุกต่ำลง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก solubility ของดีบุกซึ่งอยู่ในรูปโซเดียมสแตนเนตตามปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

ผลของ % ของแข็งที่อุณหภูมิ 30°C และ 90°C ได้แสดงไว้ในตารางที่ 1 จะเห็นว่า % การละลายของดีบุกค่อนข้างต่ำทั้งที่อุณหภูมิ 30°C และ 60°C เนื่องจากปริมาณของ NaOH ในสารละลายต่ำกว่าที่ควรใช้ตามทฤษฎี (คิดจากสมการที่ 2) กล่าวคือ ที่ % ของแข็งเท่ากับ 20% ต้องใช้ NaOH อย่างต่ำ 72 กรัมแต่ในสารละลายมี NaOH เพียง 68 กรัม



รูปที่ 5 การละลายของดีบุกที่ความเข้มข้นของ NaOH ต่างๆ ใช้ตะกอน 20 กรัม สารละลาย 400 มิลลิลิตร อุณหภูมิห้อง (30° C) ความเร็วในการกวน 750 รอบ/นาที เวลาที่ใช้ 15 นาที



รูปที่ 6 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ต่อการละลายของดีบุกใช้ตะกอนดีบุก 20 กรัม ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของ NaOH 2.5 โมล/ลิตร จำนวน 400 มิลลิลิตร ความเร็วในการกวน 750 รอบ/นาที เวลาที่ใช้ 15 นาที

สำหรับผลของ % ของแข็งและความเข้มข้นของ NaOH ที่อุณหภูมิ 30 °C ปรากฏตามตารางที่ 2 ข้อมูลที่ได้ค่อนข้างผันผวน อย่างไรก็ตามพอจะกล่าวได้ว่าในการละลายตะกอนดีบุกด้วยสารละลาย NaOH หากใช้ % ของแข็งต่ำกว่า 10% จะได้%การละลายของดีบุกไม่ต่ำกว่า 85% ที่ความเข้มข้นของ NaOH 2.0 โมล/ลิตร โดยไม่จำเป็นต้องให้ความร้อนแก่สารละลาย ซึ่งที่สภาวะนี้ solubility ของดีบุกในสารละลายดังกล่าวมีค่าประมาณ 20 กรัม/ลิตร ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลของ Wright[3]

ตารางที่ 1 ผลของ %ของแข็งและอุณหภูมิต่อ %การละลายของดีบุก

%ของแข็ง	อุณหภูมิ	%การละลายของดีบุก
30	30	24.8
20	60	14.6
30	30	25.5
30	60	18.8

สภาวะการละลาย : สารละลายมีความเข้มข้นของ NaOH 2.5 โมล/ลิตร จำนวน 600 มิลลิลิตร ความเร็วในการกวน 750 รอบ/นาที เวลาที่ใช้ 15 นาที

ตารางที่ 2 ผลของ%ของแข็งและความเข้มข้นของ NaOH ในสารละลายต่อ % การละลายของดีบุก

%ของแข็ง	ความเข้มข้นของ NaOH (โมล/ลิตร)	%การละลายของดีบุก
5.0	2.0	87.2
5.0	2.5	73.9
7.5	2.0	75.7
7.5	2.5	93.6
10.0	2.0	84.8
10.0	2.5	77.5
15.0	2.0	35.3
15.0	2.5	61.8
20.0	2.0	15.2
20.0	2.5	24.8

สภาวะการทดลอง : สารละลาย 400 มิลลิลิตร อุณหภูมิ 30 °Cความเร็วในการกวน 750 รอบ/นาที เวลาที่ใช้ 15 นาที

4. สรุปผลการทดลอง

ตะกอนดีบุกซึ่งมีดีบุกประมาณ 30% สามารถนำมาสกัดดีบุกออกได้โดยใช้วิธีละลายด้วยสารละลาย NaOH ปริมาณการละลายของดีบุกจากตะกอนดีบุก ขึ้นกับปริมาณ NaOH และ solubility ของดีบุกซึ่งอยู่ในรูป $Na_2Sn(OH)_6$ ในสารละลายที่ใช้ การใช้ % ของแข็งสูงขึ้น จะต้องใช้ NaOH ในปริมาณมากขึ้นด้วยเพื่อให้ปริมาณ NaOH มากพอสำหรับการทำปฏิกิริยาดีบุกในตะกอนดีบุก อย่างไรก็ตามมีข้อจำกัดที่ solubility ของดีบุกในสารละลายค่อนข้างต่ำ ทำให้

ไม่อาจใช้ % ของแข็งสูงได้ การใช้ % ของแข็งเพียง 5% ที่ความเข้มข้นของ NaOH 1.5 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิห้องจะละลายดีบุกออกมาได้มากถึง 97 % ในเวลา 15 นาที จากการศึกษาในครั้งนี้ชี้ว่าหากใช้ % ของแข็งไม่เกิน 10% โดยใช้ความเข้มข้นของ NaOH 2.0 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิห้องและใช้เวลาในการกวน 15 นาที จะได้ % การละลายของดีบุกสูงประมาณ 85%

5. กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอขอบคุณบริษัท แผ่นเหล็กวิลาสไทย จำกัด สำหรับตัวอย่างตะกอนดีบุกที่ใช้ในการศึกษาขอขอบคุณฝ่ายวิชาการจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำหรับทุนโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ และขอบคุณเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์-มหาวิทยาลัย สำหรับความช่วยเหลือในการวิเคราะห์ตัวอย่างทางเคมี

เอกสารอ้างอิง

1. Fisher, et. al., Halogen Tin Electrodeposition Bath Sludge Treatment, United States Patent 4, 006, 213, p.44 (1977) .

2. ปราณี ชูศรี, รายงานการวิจัยเรื่อง การศึกษาวิจัยการผลิตสแตนนัสคลอไรด์จากตะกอนดีบุก, กองโลหกรรม กรมทรัพยากรธรณี, 49 หน้า (ไม่ระบุปี)

3. Wright, P.A.., Extractive Metallurgy of Tin, second edition, Elsevier Scientific Publishing Company, P.267 (1982) .