

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ทุนวิจัย
กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช

รายงานผลการวิจัย

การเตรียมอนุภาคซิงค์ออกไซด์จากของเสียในกระบวนการชุบสังกะสี

โดย

นางสาวปราณี รัตนวลิตโรจน์ หัวหน้าโครงการ
นางสาวกนกวรรณ แสงเกียรติยุทธ ผู้ร่วมวิจัย

สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ

กุมภาพันธ์ 2555

กิตติกรรมประกาศ

รายงานฉบับสมบูรณ์โครงการวิจัยเรื่อง การเตรียมอนุภาคซิงค์ออกไซด์จากของเสีย ในกระบวนการชุบสังกะสี ซึ่งได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยจาก โครงการวิจัยงบประมาณแผ่นดิน ประจำปี 2553 ที่ได้รับการอนุมัติด้วยงบประมาณกระตุ้นเศรษฐกิจ (บัญชีเงินกู้) ทุนวิจัย กองทุน รัชดาภิเษกสมโภช ประจำปี 2553 สามารถสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี คณะผู้วิจัยใคร่ขอขอบพระคุณอย่างสูง ต่อการสนับสนุนงบประมาณในครั้งนี้

ขอขอบคุณ บริษัท แปซิฟิกไฟฟ์ จำกัด (มหาชน) บริษัท กรุงเทพผลิตเหล็ก จำกัด (มหาชน) บริษัท กรุงเทพตาปูและลวด จำกัด และบริษัท เอื้อวิทยา จำกัด (มหาชน) ที่กรุณาให้ข้อมูล ด้านกระบวนการชุบสังกะสีและวัตถุดิบสำหรับการวิจัย

ขอขอบคุณ ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี และคุณชนิต สิงหนุญพงศ์ ภาควิชาจุลชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาฯ ที่กรุณาให้ความอนุเคราะห์ด้านการวิเคราะห์ทดสอบ

ขอขอบคุณคณะกรรมการประเมินผลงานทุกท่าน ที่กรุณาใช้เวลาในการตรวจ พิจารณาผลงานเพื่อให้โครงการวิจัยมีความสมบูรณ์

สุดท้ายนี้ คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ เจ้าหน้าที่ของสถาบันฯ ที่ เกี่ยวข้องทุกท่าน ตลอดจนเจ้าหน้าที่ส่วนส่งเสริมและพัฒนาวิจัย สำนักงานวิชาการ จุฬาฯ ในการ อำนวยความสะดวกในขณะดำเนิน โครงการ จนทำให้โครงการวิจัยนี้สามารถบรรลุวัตถุประสงค์ตาม เป้าหมาย

คณะผู้วิจัย

กุมภาพันธ์ 2555

Project Title Preparation of Zinc Oxide Particles from Galvanizing Waste
Name of the Investigators Miss Pranee Rattanawaleedirojn
 Miss Kanokwan Saengkiattiyut
Year February 2012

Abstract

The preparation of zinc oxide from hot dip galvanizing waste was studied. The analysis results showed that the zinc content in dross sample was at 92%, which was two times higher than that in ash. By leaching zinc dross with 5% sulfuric acid at 45°C for 6 hrs followed by pH-controlled precipitation, 99% of Pb and Fe in the dross were selectively removed. The amount of hydroxide ion used in zinc compound precipitation step had a strong influence on the properties of the products. By controlling the solution at pH 12, the precipitate of zinc oxide could be obtained from the purified leach solution, without a need to perform refluxing. The results revealed that the zinc oxide product consisted of Fe, Pb and Al at 0.01%, <0.005% and <0.03% respectively. Zinc oxide particles prepared by dissolving the zinc compound precipitate with 14% HCl had round shape with particle sizes of 50-100 nm while the flake-like shape particles with 100-400 nm diameter were obtained when the zinc compound was dissolved in 5% H₂SO₄. The results from antimicrobial activity tests indicated that 5% zinc oxide-filled silicone specimen had good inhibiting properties for *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	i
บทคัดย่อภาษาไทย	ii
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ (Abstract)	iii
รายการตารางประกอบ	vi
รายการภาพประกอบ	vii
บทที่ 1 บทนำ	1
บทที่ 2 การสำรวจแนวความคิดและการวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
- กากสังกะสีจากกระบวนการชุบสังกะสี	3
- กระบวนการที่ใช้ในการสกัดแยกสังกะสีจากกากของเสียและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
- งานวิจัยด้านการเตรียมและประยุกต์ใช้งานซิงค์ออกไซด์	6
บทที่ 3 วิธีการวิจัย	8
- วัตถุประสงค์	8
- สารเคมี	8
- วิธีการทดลอง	8
- การวิเคราะห์ทดสอบตัวอย่าง	11
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	13
- การวิเคราะห์องค์ประกอบของกากสังกะสี	14
- การแยกองค์ประกอบในกากสังกะสี	16

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล (ต่อ)	
- การเตรียมสารประกอบสังกะสีจากสารละลายที่ผ่านการสกัดแยก โลหะเจือปนแล้ว	20
- ลักษณะของอนุภาคสารประกอบสังกะสีที่เตรียมได้	32
- การศึกษาทดลองการประยุกต์ใช้งานในเบื้องต้น : การใช้อนุภาคซิงค์ออกไซด์ เป็นสารยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ในวัสดุพอลิเมอร์	36
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย	38
เอกสารอ้างอิง	39

รายการตารางประกอบ

ตารางที่		หน้า
4.1	ปริมาณโลหะในกากสังกะสีที่ได้จากโรงงานผลิตเหล็กชุบสังกะสี	16
4.2	ปริมาณโลหะจากการละลายกากสังกะสีด้วย 5% H ₂ SO ₄ ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง	18
4.3	ผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะใน Zinc compound ที่เตรียมได้จากการใช้วิธีละลาย ตะกอนด้วยกรด 14%HCl และทำการตกตะกอนที่ pH 9	22
4.4	ผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะใน Zinc compound ที่เตรียมได้จากการใช้วิธีละลาย ตะกอนด้วยกรด 14%HCl และทำการตกตะกอนที่ pH 12	25
4.5	ผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะใน Zinc compound ที่เตรียมได้จากการใช้วิธีละลาย ตะกอนด้วยกรด 5%H ₂ SO ₄ และทำการตกตะกอนที่ pH 9	27
4.6	ผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะใน Zinc compound ที่เตรียมได้จากการใช้วิธีละลาย ตะกอนด้วยกรด 5%H ₂ SO ₄ และทำการตกตะกอนที่ pH 12	28
4.7	การประเมินผลการยับยั้งเชื้อ <i>S.aureus</i> และ <i>E.coli</i> และค่าระยะ clear zone (W) ของชิ้นงานซิลิโคนและชิ้นงานซิลิโคนผสมอนุภาค ZnO ตามมาตรฐาน AATCC 147	37

รายการภาพประกอบ

รูปที่		หน้า
2.1	สัดส่วนการอุปโภคบริโภคสังกะสีของโลก ในปี ค.ศ.2010	3
3.1	แผนผังขั้นตอนการแยกโลหะเจือปนออกจากกากสังกะสีและการเตรียมสารประกอบสังกะสี	9
3.2	การสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีฟลักซ์	10
3.3	ลักษณะของชิ้นงานซิลิโคนที่ไม่ได้ผสมซิงค์ออกไซด์ (ซ้าย) และชิ้นงานซิลิโคนผสมซิงค์ออกไซด์ความเข้มข้น 5% (ขวา) ที่เตรียมได้	11
4.1	ภาพจำลองแสดงบริเวณที่เกิดเถ้า (ash) และดรอส (dross) ในบ่อชุบสังกะสี	13
4.2	ลักษณะเถ้า (ซ้าย) และดรอส (ขวา) ที่ได้จากโรงงานผลิตเหล็กชุบสังกะสี	14
4.3	X-ray diffraction pattern ของเถ้า (a) และดรอส (b) จากโรงงานชุบสังกะสี	15
4.4	X-ray diffraction pattern ของตะกอนเหลือค้างจากขั้นตอนการแยก Pb ออกจากเถ้าและดรอส	17
4.5	ปริมาณโลหะในกากสังกะสีและในสารละลายหลังการ leaching	18
4.6	ลักษณะตะกอนสารประกอบสังกะสีก่อนการแยก Fe (ซ้าย) และลักษณะสารประกอบ Fe ที่แยกออกมาได้	20
4.7	X-ray diffraction pattern ของตะกอน Fe_2O_3 สีนํ้าตาลแดงที่แยกออกจากสารละลาย Zn^{2+}	20
4.8	แผนผังแสดงขั้นตอนการทดลองเพื่อศึกษาเปรียบเทียบผลของชนิดกรดที่ใช้ในการละลายตะกอน Zinc compound และค่า pH ที่ใช้ในการตกตะกอน	21
4.9	ลักษณะสารประกอบสังกะสีที่เตรียมได้	21

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.10	X-ray diffraction pattern ของ Zinc compound ที่เตรียมได้จากการใช้วิธีละลายตะกอนด้วยกรด 14%HCl และทำการตกตะกอนที่ pH 9	22
4.11	X-ray diffraction pattern ของ Zinc compound ที่เตรียมได้จากการใช้วิธีละลายตะกอนด้วยกรด 14%HCl และตกตะกอนที่ pH 9 จากนั้นจึงนำมาทำการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	23
4.12	X-ray diffraction pattern ของ Zinc compound ที่เตรียมได้จากการใช้วิธีละลายตะกอนด้วยกรด 14%HCl และตกตะกอนที่ pH 9 จากนั้นจึงนำมาทำการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1, 3 และ 5 ชั่วโมง	24
4.13	X-ray diffraction pattern ของ ZnO ที่เตรียมได้จากการใช้วิธีละลายตะกอนด้วยกรด 14%HCl และทำการตกตะกอนที่ pH 12	25
4.14	X-ray diffraction pattern ของ Zinc compound ที่เตรียมได้จากการใช้วิธีละลายตะกอนด้วยกรด 5%H ₂ SO ₄ และตกตะกอนที่ pH 9	26
4.15	X-ray diffraction pattern ของ Zinc compound ที่เตรียมได้จากการใช้วิธีละลายตะกอนด้วยกรด 5%H ₂ SO ₄ และตกตะกอนที่ pH 9 จากนั้นจึงนำมาทำการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง	27
4.16	X-ray diffraction pattern ของ ZnO ที่เตรียมได้จากการใช้วิธีละลายตะกอนด้วยกรด 5%H ₂ SO ₄ และตกตะกอนที่ pH 12	28
4.17	แผนผังแสดง %yield และปริมาณโลหะที่เป็นองค์ประกอบของกากสังกะสีและ ZnO ที่เตรียมได้	31

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.18	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ที่กำลังขยาย 2,500 เท่า ของตะกอนสารประกอบสังกะสีที่เตรียมได้จากการใช้วิธีละลายตะกอนด้วย 14%HCl และตกตะกอนที่ pH 9 ก่อนการรีฟลักซ์	33
4.19	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ที่กำลังขยาย 2,500 เท่า ของตะกอนสารประกอบสังกะสีที่เตรียมได้จากการใช้วิธีละลายตะกอนด้วย 14%HCl และตกตะกอนที่ pH 9 หลังการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 60, 80 และ 100 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง	33
4.20	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ที่กำลังขยาย 2,500 เท่า ของตะกอนสารประกอบสังกะสีที่เตรียมได้จากการใช้วิธีละลายตะกอนด้วย 14%HCl และตกตะกอนที่ pH 9 หลังการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1, 3 และ 5 ชั่วโมง	34
4.21	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ที่กำลังขยาย 2,500 เท่า ของตะกอนสารประกอบสังกะสีที่เตรียมได้จากการใช้วิธีละลายตะกอนด้วย 5% H ₂ SO ₄ และตกตะกอนที่ pH 9 ก่อนและหลังการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง	34
4.22	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ที่กำลังขยาย 2,500 และ 40,000 เท่าของ ZnO ที่เตรียมได้จากการใช้วิธีละลายตะกอนด้วย 14%HCl และตกตะกอนที่ pH 12	35
4.23	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ที่กำลังขยาย 2,500 และ 40,000 เท่า ของ ZnO ที่เตรียมได้จากการใช้วิธีละลายตะกอนด้วย 5%H ₂ SO ₄ และตกตะกอนที่ pH 12	35
4.24	ผลทดสอบการยับยั้งเชื้อ <i>S.aureus</i> และ <i>E.coli</i> ของชิ้นงานซิลิโคน และชิ้นงานซิลิโคนผสมกับอนุภาค ZnO ตามมาตรฐาน AATCC 147	36

บทที่ 1

บทนำ

ประเทศไทยมีแหล่งแร่สังกะสีและมีโรงถลุงแร่สังกะสีรายใหญ่ในระดับภูมิภาคเอเชียตะวันออกเฉียงใต้ ซึ่งมีบทบาทสำคัญที่ทำให้อุตสาหกรรมการผลิตเหล็กชุบสังกะสีในประเทศไทยขยายตัวอย่างต่อเนื่องในช่วง 50 ปีที่ผ่านมา โดยมีกำลังการผลิตแผ่นเหล็กชุบสังกะสีในปี 2548 ประมาณ 7 แสนตันต่อปี ซึ่งเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดจากปี 2544 ที่มีกำลังการผลิตเพียง 4 แสนตันต่อปี [1, 2] ในกระบวนการผลิตเหล็กชุบสังกะสีจะมีปริมาณกากสังกะสีเกิดขึ้นในบ่อชุบเป็นจำนวนมาก ได้แก่ ครอส (dross) และ เถ้า (ash) กากสังกะสีเหล่านี้จำเป็นต้องกำจัดออกจากบ่อชุบในระหว่างการผลิต เพราะหากปล่อยทิ้งไว้จะมีผลทำให้ผิวชุบของชิ้นงานไม่สวยงามและไม่สม่ำเสมอ รวมทั้งมีผลต่อการควบคุมอุณหภูมิของบ่อชุบ ทั้งนี้จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่า ครอสที่ตัดออกจากบ่อชุบนั้นมีสังกะสีเป็นองค์ประกอบอยู่ถึง 96% ในขณะที่เถ้ามีสังกะสีและสังกะสีออกไซด์เป็นองค์ประกอบที่สำคัญ [3, 4] จะเห็นได้ว่า กากของเสียที่เกิดขึ้นจากบ่อชุบในกระบวนการผลิตเหล็กชุบสังกะสีเป็นแหล่งที่มีสังกะสีอยู่ในปริมาณที่สูงมาก การวิจัยในช่วงที่ผ่านมาจึงมีการคิดค้นพัฒนาวิธีการที่จะนำเอาโลหะในของเสียเหล่านี้ออกมาใช้ให้เกิดประโยชน์อย่างคุ้มค่า ไม่ว่าจะเป็นการแยกสังกะสีกลับมาทำให้อยู่ในรูปสังกะสีบริสุทธิ์เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ หรือการนำกากของเสียนี้มาสกัดและสังเคราะห์เป็นสารประกอบสังกะสีที่มีมูลค่าเพิ่ม

แนวทางหนึ่งของการนำกากสังกะสีที่เป็นของเหลือทิ้งจากโรงงานชุบสังกะสีมาสร้างมูลค่าเพิ่มคือ การใช้เป็นแหล่งวัตถุดิบสำหรับการเตรียมอนุภาคซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เนื่องจากซิงค์ออกไซด์เป็นวัสดุที่มีสมบัติเด่นหลายประการทั้งทางด้านสมบัติทางแสง สมบัติทางไฟฟ้า ที่นำไปสู่การประยุกต์ใช้งานได้มากมาย อาทิ การประดิษฐ์ตัวรับรู้ (sensors) ไดโอดเปล่งแสง (light-emitting diodes) ตัวเร่งปฏิกิริยา เซลล์แสงอาทิตย์ รวมไปถึงงานด้านสมบัติในการป้องกันแสงยูวี และสมบัติยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย เป็นต้น

ทั้งนี้พบว่า งานวิจัยที่ผ่านมาส่วนใหญ่มักเป็นการศึกษาที่แยกกันระหว่างกระบวนการนำสังกะสีกลับคืน (recovery) มาจากกากของเสีย และการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์โดยใช้สารประกอบสังกะสีเป็นสารตั้งต้น ดังนั้นแนวคิดของการดำเนินงานวิจัยครั้งนี้ ผู้วิจัยจึงได้นำเสนอวิธีการนำกากของเสียจากโรงงานชุบสังกะสีภายในประเทศไปสู่การสังเคราะห์เป็นอนุภาคซิงค์ออก

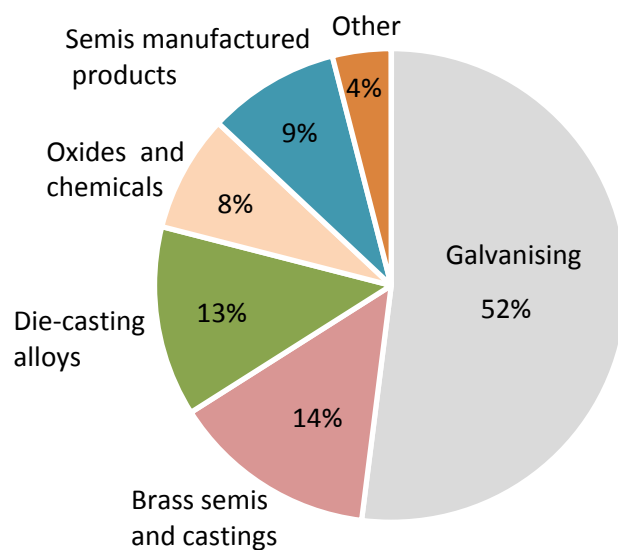
ไซค์โดยใช้กระบวนการทางเคมี เพื่อแปรรูปของเหลือทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมไปสู่ผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าเพิ่ม และนอกจากคณะผู้วิจัยจะทำการศึกษาเกี่ยวกับสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้แล้ว ยังได้วางแผนงานสำหรับการศึกษาทดลองการประยุกต์ใช้งานในเบื้องต้นในแง่ของการใช้อุณหภูมิของซิงค์ออกไซด์เป็นสารเติมแต่งในพอลิเมอร์เพื่อให้ได้พอลิเมอร์ที่มีสมบัติขั้วยิ่งยวดที่เรีย ซึ่งเป็นอีกแนวทางหนึ่งของการประยุกต์ใช้งานที่มีศักยภาพสูงและสามารถนำไปพัฒนาต่อยอดได้ในงานวิจัยขั้นต่อไป

บทที่ 2

การสำรวจแนวความคิดและการวิจัยที่เกี่ยวข้อง

กากสังกะสีจากกระบวนการชุบสังกะสี

สังกะสี (Zinc) เป็นโลหะที่มีความสำคัญเป็นลำดับ 4 รองจากเหล็กกล้า อะลูมิเนียม และ ทองแดง นับตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบันสังกะสีได้ถูกนำมาใช้ประโยชน์ต่างๆ มากมาย ไม่ว่าจะเป็นการใช้เคลือบผิวของเหล็กเพื่อป้องกันการเกิดสนิม การฉีดขึ้นรูปชิ้นงานเพื่อใช้เป็นชิ้นส่วนรถยนต์ และอุปกรณ์ต่างๆ ใช้เป็นส่วนผสมของสีและยาง ใช้เป็นอาหารเสริม รวมถึงการใช้ผลิตเคมีภัณฑ์ต่างๆ ทั้งนี้จากข้อมูลการอุปโภคบริโภคสังกะสีทั่วโลกพบว่า อุตสาหกรรมการชุบสังกะสีเป็นอุตสาหกรรมที่มีปริมาณการใช้สังกะสีมากที่สุด [5] (รูปที่ 2.1)



รูปที่ 2.1 สัดส่วนการอุปโภคบริโภคสังกะสีของโลก ในปี ค.ศ. 2010

กระบวนการชุบสังกะสีแบบจุ่มร้อน (Hot dip galvanizing process) เป็นกระบวนการเคลือบเหล็กด้วยสังกะสีเพื่อป้องกันการกัดกร่อนหรือการเกิดสนิม มีขั้นตอนเริ่มจากการเตรียมผิวชิ้นงานเหล็กด้วยการล้างคราบไขมัน การจุ่มกรดเพื่อกำจัดสนิม การเคลือบฟลักซ์ (Flux) จากนั้นจึงจุ่มชิ้นงานในบ่อสังกะสีหลอมเหลว [4]

ในกระบวนการผลิตเหล็กชุบสังกะสีจะมี by-product ที่เรียกว่า กากสังกะสี เกิดขึ้นซึ่งจำเป็นต้องกำจัดออกจากบ่อชุบในระหว่างการผลิต เพราะจะมีผลต่อคุณภาพของชิ้นงานและการควบคุมอุณหภูมิของบ่อชุบ กากสังกะสีที่เกิดขึ้นประกอบด้วย 2 ส่วนหลักคือ เถ้าหรือเฝ้า ที่มีลักษณะเป็นผงลอยอยู่บนผิวหน้าของสังกะสีหลอมเหลว และครอสซึ่งมีลักษณะเป็นก้อนของแข็งเกิดขึ้นภายในบ่อชุบ โดยเถ้าเฝ้าเกิดขึ้นจากการที่สังกะสีหลอมเหลวบริเวณผิวหน้าบ่อชุบทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับอากาศ โดยทั่วไปเถ้าเฝ้าเหล่านี้จะประกอบด้วยออกไซด์ของสังกะสีและโลหะสังกะสี และอาจมีธาตุอื่นๆ เจือปนอยู่เล็กน้อย เช่น สังกะสี 60-85% ตะกั่ว 0.3-2.0% อะลูมิเนียม 0-0.3% เหล็ก 0.2-1.5% และคลอรีน 2-12% เป็นต้น สำหรับครอสนั้นเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาระหว่างสังกะสีกับโลหะอื่นๆ ที่อยู่ในบ่อชุบ เช่น เหล็ก อะลูมิเนียม ซึ่งอาจแบ่งย่อยออกไปเป็น 2 ชนิดคือ ครอสที่เกิดขึ้นบริเวณผิวบ่อชุบ เรียกว่า ครอสลอย (floating dross) ซึ่งมักมีอะลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบ ส่วนครอสที่พบบ่อยด้านล่างบ่อชุบเรียกว่า ครอสจม (bottom dross) โดยมีองค์ประกอบที่สำคัญคือ intermetallic compounds ระหว่างสังกะสีกับเหล็ก ทั้งนี้จากการที่คณะผู้วิจัยได้ดำเนินงานวิจัยเกี่ยวกับการพัฒนากระบวนการชุบสังกะสีแบบจุ่มร้อนฯ ในช่วงที่ผ่านมาพบว่า ครอสจากโรงงานอุตสาหกรรมผลิตเหล็กชุบสังกะสีภายในประเทศมีปริมาณสังกะสีเป็นองค์ประกอบอยู่ประมาณ 96% โดยอยู่ในรูปของสังกะสี และโลหะผสมเหล็กสังกะสี (Fe-Zn alloy) สำหรับธาตุอื่นๆ ที่ตรวจพบในปริมาณเล็กน้อย ได้แก่ เหล็ก (0.5 –3 %) อะลูมิเนียม (~0.5 %) ตะกั่ว (<0.5 %) เป็นต้น [4, 6]

จะเห็นได้ว่า กากของเสียที่เกิดขึ้นจากกระบวนการชุบสังกะสีนั้นเป็นแหล่งที่มีปริมาณสังกะสีอยู่เป็นจำนวนมาก เพราะนอกจากจะมีอยู่ภายในเถ้าและครอสแล้ว ในขั้นตอนการกำจัดกากสังกะสีออกจากบ่อชุบก็จะมีสังกะสีบริสุทธิ์จำนวนหนึ่งติดมาด้วย ด้วยเหตุนี้จึงมีการพัฒนาวิธีการต่างๆ ที่จะนำสังกะสีในของเสียเหล่านี้กลับมาใช้ประโยชน์ใหม่ ไม่ว่าจะเป็นการพัฒนากระบวนการหลอมครอส [7] หรือใช้วิธีทางเคมีในการแยกสังกะสี เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่หรือนำมาใช้ผลิตผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าเพิ่ม

กระบวนการที่ใช้ในการสกัดแยกสังกะสีจากกากของเสียและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

กรรมวิธีโดยทั่วไปที่ใช้ในการแยกและเก็บกลับคืน (recovery) โลหะจากกากของเสีย ได้แก่ Pyrometallurgical process ซึ่งเป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ Hydrometallurgical process ซึ่งเป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการใช้ตัวทำละลาย และ Electrometallurgical process ซึ่งเกี่ยวข้องกับการใช้ไฟฟ้าและเซลล์อิเล็กโทรไลต์

Hydrometallurgical process ซึ่งเป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการสกัดและการเก็บกลับคืน (recovery) โลหะโดยใช้สารละลายนั้น เป็นกระบวนการที่ได้รับความนิยมในการนำมาใช้แยกโลหะเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ เพราะเป็นวิธีที่ทำได้สะดวก ประหยัด และสามารถแยกโลหะที่ต้องการออกมาได้แม้ว่าจะมีอยู่ในปริมาณน้อยมากก็ตาม กระบวนการนี้จะประกอบด้วยขั้นตอนที่สำคัญ 4 ขั้นตอน คือ [6, 8]

1. การเตรียมวัสดุ ได้แก่ การลดขนาด การล้างทำความสะอาด
2. การละลาย (leaching) เป็นขั้นตอนของการใช้ตัวทำละลาย ซึ่งได้แก่ น้ำ กรด ค่าง จุลินทรีย์ หรือสารละลายอื่นๆ ในการละลายโลหะที่ต้องการออกจากโลหะหรือวัสดุอื่น ซึ่งในกรณีของการ recovery สังกะสีนั้นสารเคมีที่นิยมนำมาใช้เป็นตัวทำละลาย ได้แก่ กรดซัลฟูริก กรดไฮโดรคลอริก กรดไนตริก กรดอะซิติก แอมโมเนีย แอมโมเนียมคลอไรด์ โซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้น
3. การเก็บแยกสารละลาย อาจใช้วิธีการกรองเพื่อแยกโลหะที่อยู่ในสารละลายออกจากของแข็งที่ไม่ต้องการ
4. การแยกสกัดเก็บโลหะจากสารละลาย เป็นขั้นตอนการแยกโลหะที่ต้องการออกจากสารละลายในรูปโลหะบริสุทธิ์หรือสารประกอบด้วยวิธีการต่างๆ เช่น การระเหย (evaporation) การตกตะกอน (precipitation) การแลกเปลี่ยน (displacement) การตกตะกอนร่วม (co-precipitation) การแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) เป็นต้น

ทั้งนี้ Hydrometallurgical process มักถูกนำมาใช้ร่วมกับ Pyrometallurgical process และ Electrometallurgical process เช่น ใช้วิธีการเผาละลายเพื่อเปลี่ยนองค์ประกอบที่อยู่ในกากของเสียให้อยู่ในรูปที่สามารถเกิดปฏิกิริยาในการละลายได้ง่ายขึ้นก่อนที่จะเข้าสู่กระบวนการละลาย หรือการนำสารละลายที่ผ่านการสกัดแยกสิ่งเจือปนที่ไม่ต้องการออกไปแล้วมาทำการแยกเก็บโลหะด้วยวิธีสกัดแยกด้วยไฟฟ้า เป็นต้น เพื่อให้การเก็บกลับคืนมีประสิทธิภาพมากขึ้น โดยเฉพาะในกรณีของการสกัดแยกเพื่อนำโลหะกลับมาใช้ใหม่

ตัวอย่างงานวิจัยที่ทำการสกัดแยกสังกะสีออกจากของเสียของกระบวนการชุบสังกะสีด้วยวิธีทาง hydrometallurgy ได้แก่งานวิจัยของ Dvořák และ Jandová [9] ที่นำเข้ามาทำการแยกสังกะสีออกจากสิ่งเจือปน ได้แก่ เหล็ก ทองแดง แคดเมียม และสารประกอบอินทรีย์ต่างๆ โดยใช้กรดซัลฟูริกในขั้นตอน leaching จากนั้นตกตะกอนโดยการควบคุมความเป็นกรด-ด่าง และใช้วิธี electrowinning ในขั้นตอนสุดท้ายเพื่อแยกโลหะสังกะสีออกจากสารละลายซิงค์ซัลเฟต

นอกจากการแยกออกมาในรูปของโลหะสังกะสีแล้ว ยังสามารถใช้วิธีทางเคมีในการแยกสังกะสีออกมาในรูปของสารประกอบสังกะสี เช่น ในงานวิจัยของ Barakat [10] ได้นำกากสังกะสีจากกระบวนการหลอมสังกะสี ซึ่งประกอบด้วย Sn 14.8%, Pb 16.3%, Al 0.41% และ 64.5% Zn มาทำการละลายด้วย 3% H_2SO_4 ที่ 45 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งสังกะสีและอลูมิเนียมจะถูกละลายอยู่ในรูปสารละลาย ในขณะที่คิงและตะกั่วยังคงเป็นของแข็งเหลืออยู่ จากนั้นจึงทำการตกตะกอนอะลูมิเนียมในรูป calcium aluminum carbonate โดยใช้ limestone ที่ pH 4.8 ส่วนสารละลายซิงค์ซัลเฟต ($ZnSO_4$) จะถูกนำไปประเหยได้เป็นผลึกของซิงค์ซัลเฟต หรือตกตะกอนให้อยู่ในรูปซิงค์คาร์บอเนตที่ pH 6.8

Myerson [11] ได้เปิดเผยการประดิษฐ์เกี่ยวกับกรรมวิธีการเก็บกลับคืนซิงค์ออกไซด์จากวัสดุเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมโลหะซึ่งได้แก่ EAF dust ว่าประกอบด้วยขั้นตอนการนำวัสดุเหลือทิ้งมาทำการละลายด้วยสารละลายแอมโมเนียมคลอไรด์ ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เพื่อแยกตะกอน iron oxide ออกไป จากนั้นเติมโลหะสังกะสีลงไปในการละลายที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เพื่อให้ไอออนของแอมโมเนียมและตะกั่วเกิดปฏิกิริยาแทนที่กับโลหะสังกะสีได้เป็นโลหะแอมโมเนียมและตะกั่วแยกตัวออกมาจากสารละลาย จากนั้นทำสารละลายให้เย็นลงเพื่อให้สารประกอบสังกะสีเกิดการตกตะกอนออกมา แล้วทำการล้างตะกอนเพื่อขจัด diamino zinc dichloride ออกไป ซึ่งหลังจากทำการอบให้แห้งจะได้ผงซิงค์ออกไซด์ในขั้นตอนสุดท้าย

งานวิจัยด้านการเตรียมและประยุกต์ใช้งานซิงค์ออกไซด์

ซิงค์ออกไซด์ เป็นสารที่มีสมบัติโดดเด่นหลายประการที่เป็นประโยชน์ต่อการนำไปประยุกต์ใช้งานในหลายๆ ด้าน อาทิ สมบัติในการเป็นสารกึ่งตัวนำซึ่งสามารถนำไปใช้งานด้านตัวรับรู้ (sensors) ไดโอดเปล่งแสง (light-emitting diodes) ตัวเร่งปฏิกิริยา เซลล์แสงอาทิตย์ รวมไปถึงสมบัติในการป้องกันแสงยูวี สมบัติยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย เป็นต้น ซึ่งในขั้นตอนการสังเคราะห์ โดยเฉพาะในกรณีที่น่าไปใช้ในทางด้านอิเล็กทรอนิกส์นั้น มีความจำเป็นต้องมีการควบคุมอย่างระมัดระวังเพื่อให้ได้ขนาดและรูปร่างตามต้องการ เนื่องจากขนาดและรูปร่างของอนุภาคจะมีผลอย่างมากต่อสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าของซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้ [12]

จนถึงปัจจุบันการเตรียมซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีทางเคมีมีการพัฒนาไปสู่วิธีที่สามารถทำได้ง่าย และประหยัดพลังงานโดยไม่ต้องใช้อุณหภูมิและความดันสูง และมีวิธีการสังเคราะห์ที่ทำให้ได้รูปร่างผลึกที่มีความหลากหลาย ตัวอย่างเช่น งานวิจัยของ Dhage และคณะ [13] ที่สามารถสังเคราะห์อนุภาคซิงค์ออกไซด์ที่มีขนาดโดยเฉลี่ยประมาณ 100 นาโนเมตร โดยใช้วิธีตกตะกอน $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ แล้วนำตะกอนซิงค์ไฮดรอกไซด์ที่ได้ไปทำการ

รีฟลักซ์ (reflux) ที่อุณหภูมิ 70-100 องศาเซลเซียส ในขณะที่ Li และคณะ [14] เตรียมซิงค์ออกไซด์ที่มีผลึกในลักษณะ needle-like โดยใช้ซิงค์คลอไรด์ ($ZnCl_2$) โซเดียมไฮดรอกไซด์ และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (sodium dodecyl sulfate) ในการทำปฏิกิริยา และพบว่า ในระบบที่ใช้ไตรเอทานอลามีน (triethanolamine) จะได้ผลึกในลักษณะ flower-like [15] ส่วน He และคณะ [16] ได้ทำการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้ซิงค์ซัลเฟตทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ภายใต้การควบคุมอุณหภูมิ และเติม $C_{18}H_{29}NaO_3S$ (DBS) เป็นสารช่วยในการกระจายตัว พบว่าอนุภาคที่เตรียมได้มีลักษณะเป็น nanowhiskers มีเส้นผ่านศูนย์กลางในช่วง 30-50 นาโนเมตร

สำหรับตัวอย่างงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาสมบัติและการประยุกต์ใช้งานซิงค์ออกไซด์ ได้แก่ การศึกษาสมบัติทางแสงและ photoconductivity ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ [17] การใช้งานด้านไดโอดเปล่งแสง [18] การใช้สมบัติทาง photocatalytic ของผงซิงค์ออกไซด์ในการกำจัดสีอะโซ (azo-dye) ในน้ำทิ้งจากโรงงานฟอกย้อม [19] การศึกษาเกี่ยวกับการเคลือบซิงค์ออกไซด์บนเส้นใย สิ่งทอเพื่อให้ได้ผ้าที่มีสมบัติในการป้องกันแสงยูวี เป็นต้น [20, 21]

สำหรับการศึกษาสมบัติด้านการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียมีผู้ที่ได้ศึกษาโดยเปรียบเทียบประสิทธิภาพระหว่างซิงค์ออกไซด์รูปทรง nanorods arrays ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 55-70 นาโนเมตร ความยาว 800 นาโนเมตร ที่เตรียมขึ้นด้วยวิธี hydrothermal กับอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีขนาด 10 นาโนเมตร และผงซิงค์ออกไซด์ที่มีขนาด 200-500 นาโนเมตร พบว่า ซิงค์ออกไซด์ทุกชนิดสามารถยับยั้งเชื้อ *B.atrophaeus* ได้ดีกว่า *E.coli* และพบว่า อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ขนาด 10 นาโนเมตร มีประสิทธิภาพดีที่สุด รองลงมาคือ รูปทรง nanorods arrays และผงซิงค์ออกไซด์ตามลำดับ [22] นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่ได้นำอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ถูก stabilized ด้วยแป้งมาผสมกับ polypropylene (PP) ซึ่งพบว่าเมื่อผ่านกระบวนการหลอมผสมเข้าด้วยกันแล้ว จะมีผลทำให้ PP ดังกล่าวมีสมบัติในการยับยั้งเชื้อ *Staphylococcus aureus* และ *Klebsiella pneumoniae* ได้ดี และมีศักยภาพที่จะนำไปสู่การพัฒนาด้านการผลิตบรรจุภัณฑ์ได้ต่อไป [23]

บทที่ 3

วิธีการวิจัย

วัตถุดิบ

กากสังกะสีที่ใช้ในโครงการวิจัยนี้ นำมาจากโรงงานอุตสาหกรรมผลิตเหล็กชุบสังกะสีแบบจุ่มร้อน โดยมี 2 ชนิด คือ

- เถ้า ซึ่งเป็นการรวมกันระหว่างเถ้ากับดรอสลอย เป็นส่วนที่ถูกตัดออกมาจากผิวหน้าของบ่อสังกะสี
- ดรอส เป็นส่วนที่ถูกตัดออกมาจากด้านล่างของบ่อสังกะสี

สารเคมี

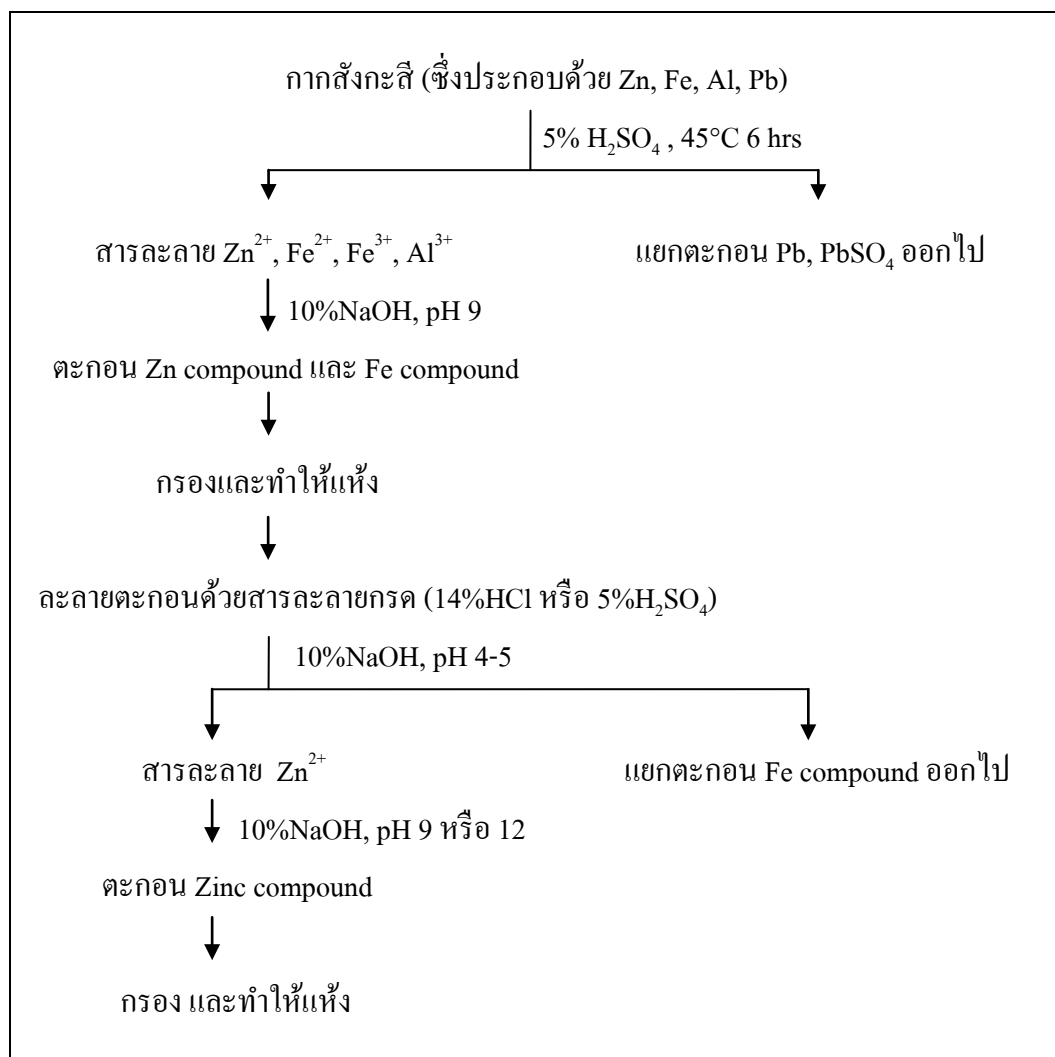
- กรดไฮโดรคลอริก (HCl) ความเข้มข้น 35.4% ของ บริษัท BDH
 - กรดซัลฟูริก (H₂SO₄) ความเข้มข้น 96.5% ของ บริษัท J.T. Baker
 - โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ของ บริษัท Carlo Erba
- โดยสารเคมีทั้งหมดในการทดลองนี้ใช้เกรด laboratory reagent

วิธีการทดลอง

1. การแยกองค์ประกอบโลหะในกากสังกะสีและการเตรียมสารประกอบสังกะสี

รูปที่ 3.1 เป็นแผนผังแสดงขั้นตอนที่ใช้ในการแยกองค์ประกอบโลหะที่เจือปนอยู่ออกจากสังกะสี เพื่อนำมาใช้ในการเตรียมสารประกอบสังกะสี กระบวนการเริ่มจากการนำกากสังกะสีมาละลายด้วย 5% H₂SO₄ (v/v) ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยใช้ปริมาตรกรดต่อน้ำหนักกากสังกะสีเท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่อกรัม [10] เมื่อกากสังกะสีละลายหมดแล้ว ตะกั่วซึ่งอยู่ในส่วนที่ไม่ละลายจะถูกกำจัดออกจากขั้นตอนนี้ จากนั้นจึงนำสารละลายที่ประกอบด้วยปริมาณไอออนที่สำคัญคือ สังกะสีและเหล็กไปทำการตกตะกอนด้วย 10% NaOH (w/w) ที่ pH 9 จากนั้นทำให้แห้ง บดให้ละเอียด และทิ้งไว้เป็นเวลา 48 ชั่วโมง เพื่อให้ Fe (II) ทั้งหมดเปลี่ยนไปเป็น Fe (III) แล้วจึงนำตะกอนมาละลายด้วยสารละลายกรด (14% HCl (w/w) หรือ 5% H₂SO₄ (v/v)) และทำการตกตะกอนด้วย 10% NaOH (w/w) อีกครั้งหนึ่ง ซึ่งสารประกอบเหล็ก (Fe (III)) จะตกตะกอนออกมาในช่วง pH 2 - 4 จากนั้นทำการกรองแยกตะกอนสีน้ำตาลแดงของสารประกอบเหล็ก

ออกไป และนำสารละลายซิงค์ไอออนที่กำจัดโลหะเจือปนออกไปแล้วมาปรับ pH ให้เป็นด่าง (pH 9 หรือ 12) ด้วยสารละลาย 10% NaOH (w/w) จะได้ตะกอนสีขาวขุ่นของสารประกอบสังกะสี จากนั้นนำไปกรอง ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น และอบให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



รูปที่ 3.1 แผนผังขั้นตอนการแยกโลหะเจือปนออกจากกากสังกะสีและการเตรียมสารประกอบสังกะสี

2. การสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีฟลักซ์

นำตะกอน Zinc compound จำนวน 5.00 กรัม ใส่ลงในขวดสามคอ เติมน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร จากนั้นจึงทำการรีฟลักซ์พร้อมกวนสารละลายภายใต้อุณหภูมิและระยะเวลาต่างๆ (รูปที่

3.2) จากนั้นทำการกรองและนำตะกอนสีขาวที่ได้ ไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



รูปที่ 3.2 การสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีฟลักซ์

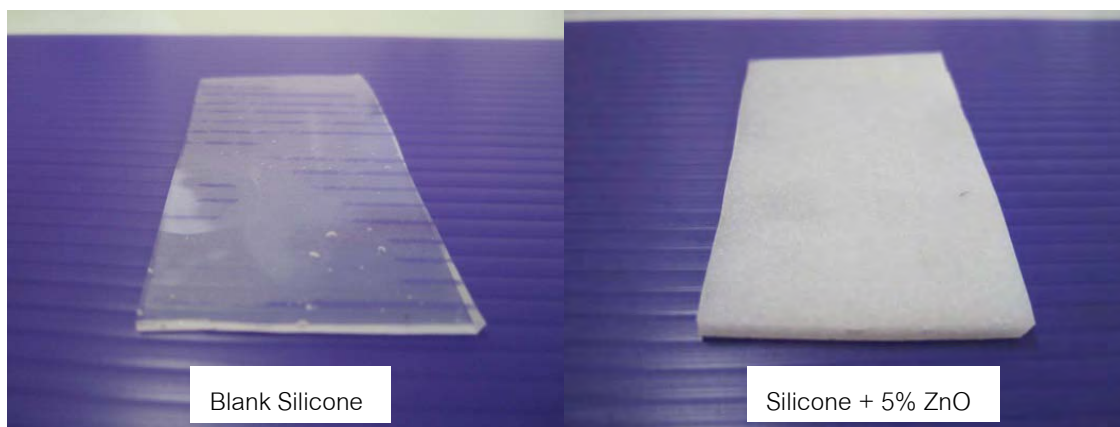
3. การทดลองเตรียมชิ้นงานพอลิเมอร์ผสมซิงค์ออกไซด์

สารเคมีที่ใช้

1. พอลิเมอร์ที่ใช้ในการขึ้นรูปชิ้นงาน : กาวซิลิโคน (silicone sealant) ชนิด acetic cure ยี่ห้อ Takara GP900
2. ผงซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากการทดลอง

วิธีการเตรียมชิ้นงาน

นำซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มาทำการบดและร่อนผ่านตะแกรง (sieve) ขนาด 70 mesh จากนั้นจึงนำมาผสมกับซิลิโคนในอัตราส่วน 5 : 95 โดยน้ำหนัก แล้วจึงนำไปทำการขึ้นรูปด้วยวิธีรีดให้เป็นแผ่น ความหนาประมาณ 2 มิลลิเมตร แล้วทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง



รูปที่ 3.3 ลักษณะของชิ้นงานซิลิโคนที่ไม่ได้ผสมซิงค์ออกไซด์ (ซ้าย) และชิ้นงานซิลิโคนผสมซิงค์ออกไซด์ความเข้มข้น 5% (ขวา) ที่เตรียมได้

การวิเคราะห์ทดสอบตัวอย่าง

1. การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่างด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction, XRD)

ทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของกากสังกะสี และของแข็งที่เหลือ (residue) จากขั้นตอนการแยกโลหะ รวมทั้งวิเคราะห์สารที่สังเคราะห์ได้ด้วยด้วยเครื่อง X-ray diffractometer จากบริษัท Philips รุ่น PW3719 ที่มุม 2θ ตั้งแต่ 0 – 80 องศา

2. การวิเคราะห์ปริมาณโลหะในสารละลายด้วยเทคนิค Atomic Absorption Spectrophotometry (AA)

เตรียมสารละลายตัวอย่างโดย ชั่งตัวอย่างน้ำหนัก 0.2 กรัม (ทศนิยม 4 ตำแหน่ง) ทำการละลายตัวอย่างด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ทำการกรองแยกส่วนที่ไม่ละลายออกไป และนำสารละลายที่ได้จากการกรองมาปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นจนครบ 200 มิลลิลิตร แล้วจึงนำสารละลายนี้ไปทำการวิเคราะห์ธาตุด้วยเครื่อง AA ยี่ห้อ Varian รุ่น AA280FS ซึ่งใช้วิธีทำให้สารตัวอย่างแตกตัวเป็นอะตอมเสรีด้วยเปลวไฟ (Flame atomization) ที่เกิดจากอากาศและอะเซทีลีน ($\text{Air-C}_2\text{H}_2$)

3. การตรวจสอบขนาดและรูปร่างอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

ตรวจสอบลักษณะของผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) จากบริษัท Philips รุ่น XL 30CP ที่กำลังขยายต่างๆ

4. การทดสอบประสิทธิภาพในการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ของชิ้นงาน

ใช้วิธีการทดสอบตามมาตรฐาน AATCC test method 147 โดยทำการทดสอบกับเชื้อ *Staphylococcus aureus* และ *Escherichia coli* มีขั้นตอนการทดสอบ ดังนี้

1. ใช้ Loop เขี่ยเชื้อ *S.aureus* หรือ *E.coli* จำนวน 1 Loop ใส่ในอาหารเลี้ยงเชื้อเหลว (Nutrient broth) แล้วนำไปเลี้ยงบนเครื่องเขย่า (shaker) ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18-24 ชั่วโมง

2. นำเชื้อ *S.aureus* หรือ *E.coli* ที่เตรียมได้ ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ใส่ในน้ำปริมาตร 9 มิลลิลิตร แล้วผสมให้เข้ากัน

3. ใช้ Loop (เพียง Loop เดียว) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4 มิลลิเมตร แตะเชื้อ *S. aureus* หรือ *E.coli* ที่เตรียมได้ แล้วลากเส้นตรงบนอาหารเลี้ยงเชื้อแข็ง (Nutrient Agar) จำนวน 5 เส้น ความยาวเส้นละ 60 มิลลิเมตร โดยให้แต่ละเส้นมีระยะห่างกันประมาณ 10 มิลลิเมตร

4. วางแผ่นชิ้นงานทดสอบ ขนาด 25 x 50 มิลลิเมตร พาดทับ เชื้อทั้ง 5 เส้นที่ขีดไว้

5. นำจานอาหารเลี้ยงเชื้อไปบ่ม ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

6. ประเมินผลโดยการตรวจสอบการเกิดขึ้นของเชื้อจุลินทรีย์บริเวณใต้แผ่นชิ้นงานทดสอบ และวัดความกว้างของ Clean zone โดยคำนวณระยะ Clear zone ได้ดังสมการ

$$W = (T-D)/2$$

W = ระยะ clear zone (มิลลิเมตร)

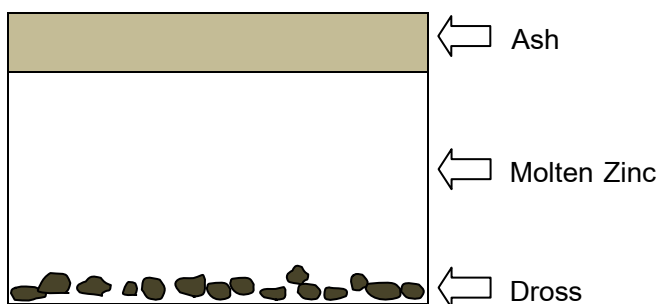
T = ความกว้างทั้งหมดของชิ้นงานและบริเวณ Clear zone (มิลลิเมตร)

D = ความกว้างของชิ้นงานทดสอบ (มิลลิเมตร)

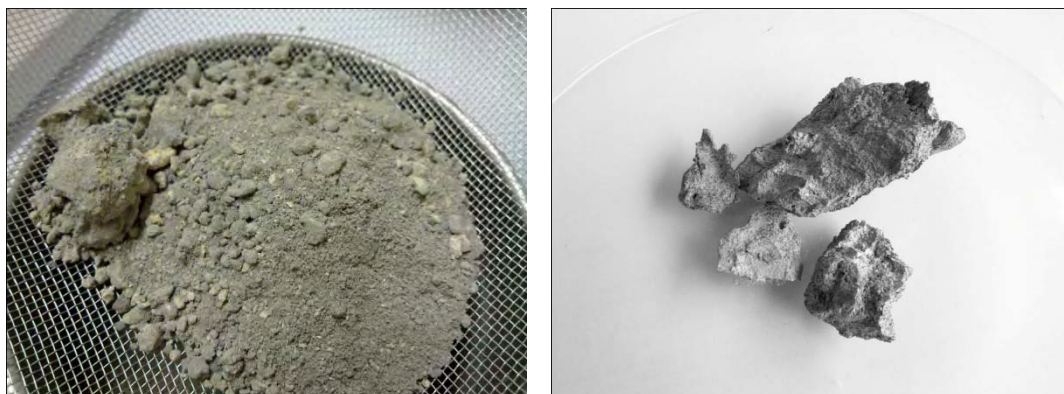
บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

ข้อมูลที่ได้จากการสอบถามโรงงานอุตสาหกรรมผลิตเหล็กชุบสังกะสีแบบจุ่มร้อนพบว่า โดยทั่วไปภายในบ่อชุบสังกะสีจะประกอบด้วยสังกะสีหลอมเหลว (molten Zn) และมีโลหะที่เจือปนอยู่คือ เหล็ก (Fe) ตะกั่ว (Pb) และอะลูมิเนียม (Al) ในระหว่างกระบวนการชุบจะมีของเสียที่ต้องกำจัดออกจากบ่อชุบ 2 ชนิด คือ เถ้า และดรอส (รูปที่ 4.1 และ 4.2) โดยเถ้าเกิดขึ้นจากการที่สังกะสีหลอมเหลวสัมผัสกับอากาศ มีลักษณะเป็นผงปกคลุมอยู่ที่บริเวณผิวหน้าสังกะสีเหลวในบ่อชุบ เมื่อปล่อยให้ทิ้งไว้ช่วงเวลาหนึ่งสังกะสีบางส่วนจะละลายลงสู่บ่อ และเมื่อมีการชุบหรือมีการกระทำใดๆ ที่ไปเปิดผิวของสังกะสีเหลวก็จะทำให้เกิดผงเถ้าขึ้นเรื่อยๆ เมื่อมีปริมาณมากขึ้นจะใช้วิธีตักออกจากผิวของบ่อชุบ ซึ่งปริมาณสังกะสีที่สูญเสียไปกับเถ้าจะมีปริมาณไม่คงที่ขึ้นอยู่กับพฤติกรรมการทำงานของแต่ละโรงงาน ส่วนดรอสที่มีลักษณะเป็นก้อนจมอยู่บริเวณด้านล่างบ่อชุบนั้น เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาระหว่างเหล็กในบ่อชุบและสังกะสี โดยสังกะสีที่อยู่ในก้อนดรอสจะไม่สามารถหลอมกลับคืนสู่บ่อสังกะสีได้ สำหรับการเกิดเถ้าและดรอสในแต่ละตำแหน่งของบ่อจะมีความหนาบางไม่เท่ากันขึ้นอยู่กับลักษณะการทำงานของแต่ละโรงงาน



รูปที่ 4.1 ภาพจำลองแสดงบริเวณที่เกิดเถ้า (ash) และดรอส (dross) ในบ่อชุบสังกะสี



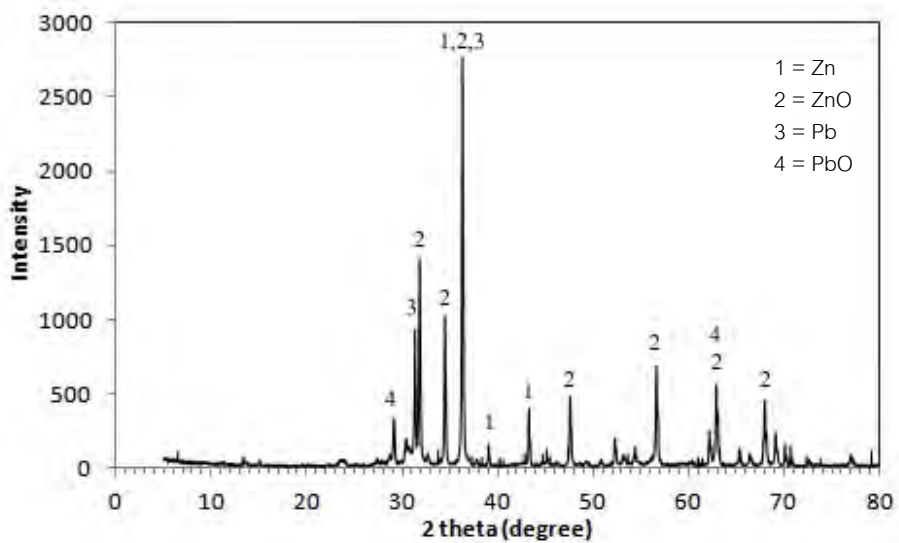
รูปที่ 4.2 ลักษณะเถ้า (ซ้าย) และครอส (ขวา) ที่ได้จากโรงงานผลิตเหล็กชุบสังกะสี

การวิเคราะห์องค์ประกอบของกากสังกะสี

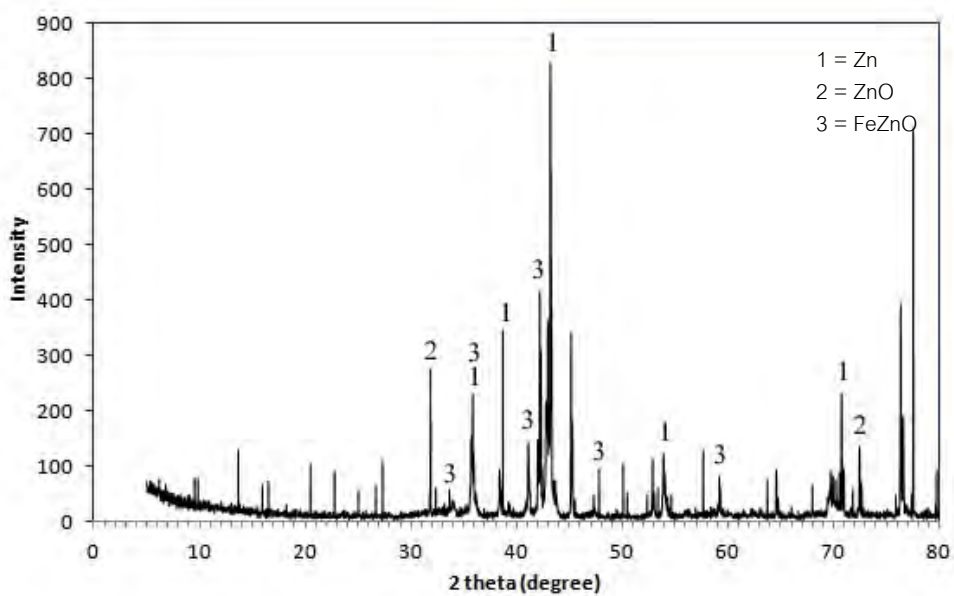
เมื่อนำเถ้าและครอสที่ได้จากโรงงานอุตสาหกรรมมาทำการตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD พบว่า ในเถ้า นั้นมี ZnO, Pb และ PbO เป็นองค์ประกอบหลัก ส่วนกรณีของครอส นั้นพบว่า มีองค์ประกอบที่สำคัญ คือ Zn นอกจากนี้ยังตรวจพบสารประกอบประเภท iron zinc oxide ซึ่งบ่งบอกถึงผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาระหว่างเหล็กกับสังกะสีในกระบวนการชุบสังกะสี ดังแสดงในรูปที่ 4.3

จากการตรวจวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วยเทคนิค AA พบว่า เถ้ามีปริมาณสังกะสีอยู่เพียง 34% มีเหล็กและอะลูมิเนียมอยู่ประมาณไม่เกิน 2% แต่มีตะกั่วในปริมาณสูงถึง 17% (ตารางที่ 4.1) ในขณะที่ครอสมีสังกะสีเป็นองค์ประกอบประมาณ 92% ในขณะที่มีเหล็กประมาณ 3 % มีตะกั่วต่ำกว่า 0.5% และอะลูมิเนียมต่ำกว่า 0.05% ซึ่งข้อมูลดังกล่าวสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์เชิงคุณภาพด้วย XRD จากข้อมูลนี้จะเห็นได้ว่า ปริมาณสังกะสีที่มีอยู่ในครอส นั้นสูงกว่าในเถ้า 2-3 เท่า และมีปริมาณตะกั่วต่ำ

(a)



(b)



รูปที่ 4.3 X-ray diffraction pattern ของถ้ำ (a) และครอส (b) จากโรงงานชุบสังกะสี

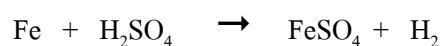
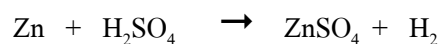
ตารางที่ 4.1 ปริมาณโลหะในกากสังกะสีที่ได้จากโรงงานผลิตเหล็กชุบสังกะสี

ชนิดกากสังกะสี	ปริมาณธาตุ (%โดยน้ำหนัก)			
	Zn	Fe	Pb	Al
เถ้า	37.47	0.55	17.47	1.34
ครอส	92.13	2.92	0.23	0.03

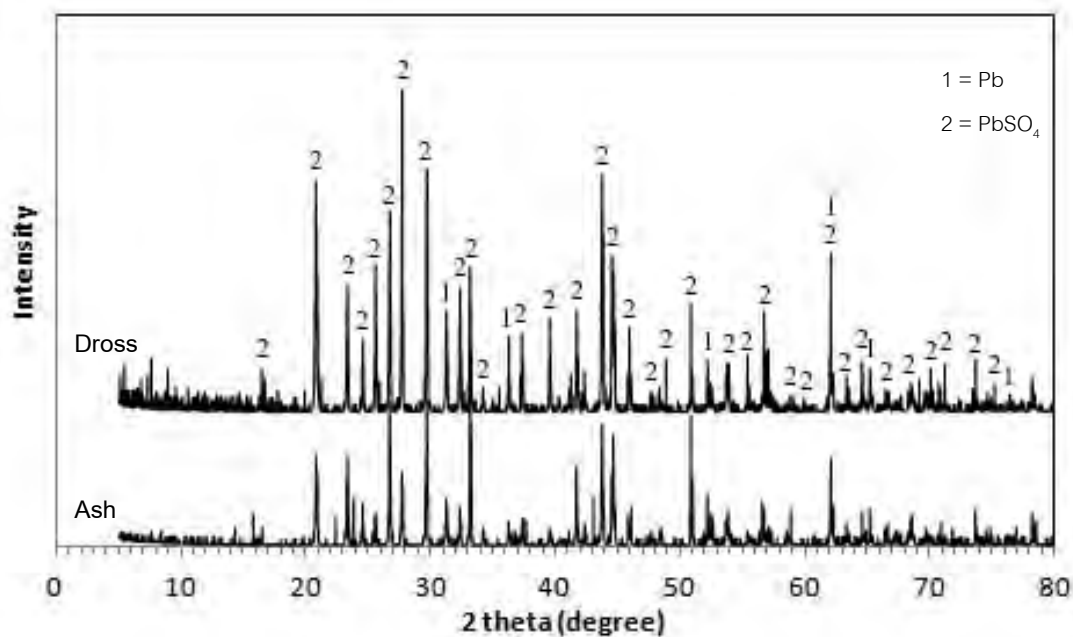
การแยกองค์ประกอบในกากสังกะสี

การแยก Pb

ขณะทำการละลายกากสังกะสีด้วย H_2SO_4 พบว่า มีฟองก๊าซไฮโดรเจนเกิดขึ้นซึ่งเป็นผลจากปฏิกิริยาเคมีตามสมการ ดังนี้ [10]



ภายหลังการละลายพบว่า ฤทธิ์ของเถ้ายังคงมีของแข็งส่วนที่ไม่ละลาย (residue) เหลืออยู่เป็นจำนวนมากคือประมาณ 20 - 30% โดยน้ำหนัก ในขณะที่ครอสนั้นสามารถละลายใน 5% H_2SO_4 (v/v) ได้เกือบทั้งหมด ทั้งนี้เมื่อนำไปทำการวิเคราะห์ด้วย XRD (รูปที่ 4.4) พบว่า ของแข็งส่วนที่ไม่ละลายของเถ้าและครอสมีองค์ประกอบเดียวกันคือ ประกอบด้วย Pb และ $PbSO_4$

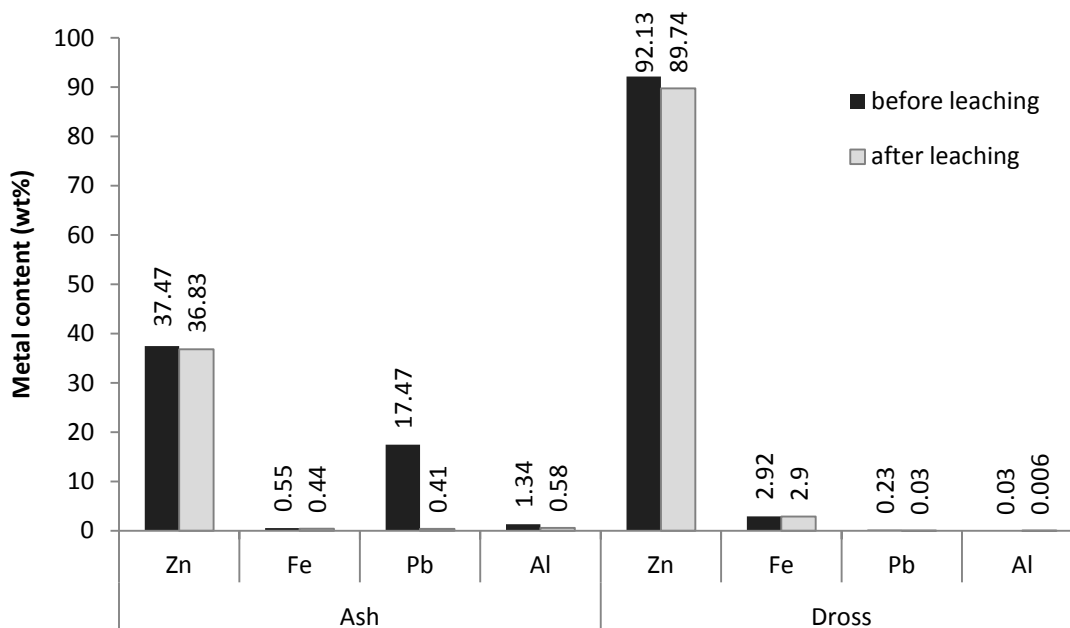


รูปที่ 4.4 X-ray diffraction pattern ของตะกอนเหลือค้างจากขั้นตอนการแยก Pb ออกจากถ้ำและครอส

จากการวิเคราะห์ปริมาณโลหะในสารละลายด้วยเทคนิค AA ดังข้อมูลในตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.5 จะเห็นว่า ปริมาณ Zn และ Fe ที่อยู่ในกากสังกะสีนั้นถูกละลายด้วย 5% H_2SO_4 ไปอยู่ในรูปสารละลายได้มากกว่า 95% และ 80% ตามลำดับ ในขณะที่ Pb และสารประกอบของ Pb นั้นส่วนใหญ่ยังคงเหลืออยู่ในรูปของแข็ง ซึ่งกรรมิของถ้ำนั้นสามารถทำการแยก Pb ออกไปได้ถึง 98% โดยมีปริมาณเหลือเพียง 0.4% ของน้ำหนักกากสังกะสี ส่วนกรรมิของครอสสามารถทำการแยกออกไปได้ 87% โดยมีปริมาณลดลงเหลือไม่เกิน 0.05% ของน้ำหนักกากสังกะสี นอกจากนี้ปริมาณ Al บางส่วนก็ยังถูกสกัดแยกออกไปในขั้นตอนการ leaching นี้ด้วย ซึ่งในการทดลองนี้พบว่า ปริมาณ Al ในสารละลายหลังการ leaching ในกรรมิของครอสนั้นมีอยู่ไม่เกิน 0.01% ของน้ำหนักกากสังกะสี จึงไม่จำเป็นต้องผ่านขั้นตอนการกำจัด Al อีก

ตารางที่ 4.2 ปริมาณโลหะจากการละลายกากสังกะสีด้วย 5% H₂SO₄ ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง (คิดเป็นเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของกากสังกะสีทั้งหมด)

ชนิดกากสังกะสี	ปริมาณธาตุ (% โดยน้ำหนัก)			
	Zn	Fe	Pb	Al
เถ้า	36.83	0.44	0.41	0.58
ครอส	89.74	2.90	0.03	0.01

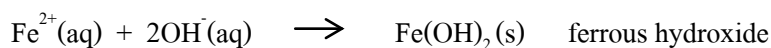


รูปที่ 4.5 ปริมาณโลหะในกากสังกะสีและในสารละลายหลังการ leaching (คิดเป็นเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของกากสังกะสี)

การแยก Fe

หลังจากที่ทำการ leaching เพื่อแยกตะกั่วออกไปแล้ว ได้นำสารละลายดังกล่าวมาผ่านขั้นตอนการแยกเหล็ก (Fe) ก่อนที่จะนำไปทำการเตรียมเป็นสารประกอบสังกะสีต่อไป ซึ่งจากการทดลองที่ผ่านมาพบว่า สารละลายที่ได้จากการ leaching ครอสนั้นมีปริมาณสังกะสีสูงถึง 89.74%

ในขณะที่มีปริมาณตะกั่วต่ำ ดังนั้นตั้งแต่ขั้นตอนการแยก Fe เป็นต้นไปจึงเลือกทำการศึกษาเฉพาะในกรณีของสารละลายที่ได้จากโครสเท่านั้น

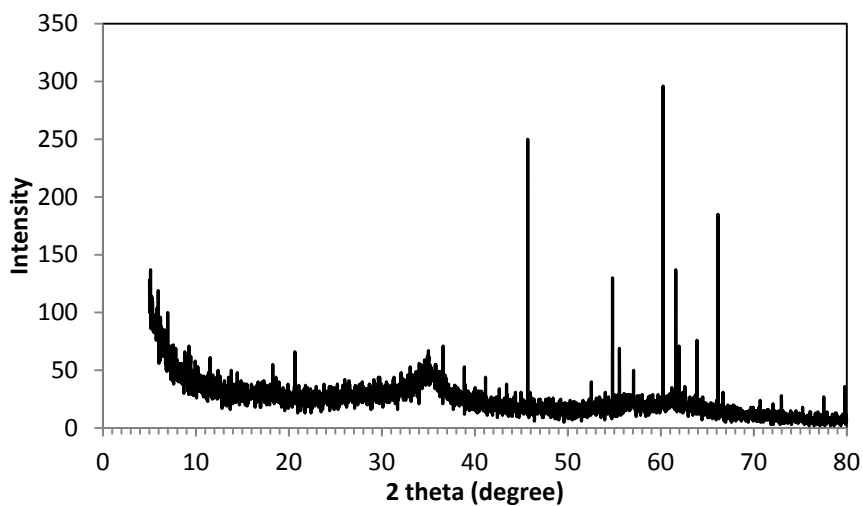


เนื่องจากเหล็กที่เป็นองค์ประกอบในโครสมิทั้งในรูป Fe (II) และ Fe (III) ซึ่งในภาวะที่มีไฮดรอกไซด์ไอออน (hydroxide ion, OH^{-}) นั้น ตะกอนของเหล็กทั้งสองชนิดจะเกิดการตกตะกอนออกมาในช่วง pH ที่ต่างกัน คือ ferrous hydroxide ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) เกิดการตกตะกอนในช่วง pH ตั้งแต่ 7 ขึ้นไป ส่วน ferric hydroxide ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) เกิดการตกตะกอนในช่วง pH 2-4 [24] หากทำการปรับ pH ให้เป็นค่าเพื่อตกตะกอนแยกสารประกอบเหล็กออกมาก็จะทำให้มีตะกอน Zinc compound ปนออกมาด้วย เนื่องจาก Zn^{2+} สามารถทำปฏิกิริยากับ OH^{-} เกิดการตกตะกอนได้ในช่วง pH 7-12 ดังนั้นในการทดลองนี้จึงใช้วิธีสกัดแยกองค์ประกอบเหล็กโดยทำการปรับ pH ของสารละลายให้เป็นค่าเพื่อให้เกิดการตกตะกอนของ Zinc compound ทั้งหมดออกมาก่อน โดยที่มีสารประกอบ Fe (II) และ Fe (III) ปนออกมาด้วย จากนั้นเมื่อทิ้งให้ตะกอนดังกล่าวทำปฏิกิริยาออกซิเดชันในอากาศจะส่งผลทำให้ Fe (II) กลายเป็น Fe (III) [25] แล้วจึงทำการตกตะกอนแยก Fe (III) ออกมาที่ pH 2-4 ซึ่งเป็นช่วง pH ที่ Zinc compound ยังไม่เกิดการตกตะกอน และหลังจากที่แยก Fe ออกไปแล้วจึงปรับ pH ให้สูงขึ้นเพื่อตกตะกอน Zinc compound ออกมาอีกครั้งหนึ่ง

จากการทดลองพบว่า เมื่อนำสารละลายหลังการ leaching มาตกตะกอนด้วยสารละลาย 10%NaOH พบว่า ตะกอนหลังจากการทำให้แห้งแล้วมีสีเหลืองน้ำตาล (รูปที่ 4.6) และเมื่อทำการละลายตะกอนด้วยสารละลายกรด (HCl หรือ H_2SO_4) แล้วตกตะกอนที่ pH 2-4 จะสามารถแยกตะกอนสีน้ำตาลแดงออกมาจากสารละลาย Zn^{2+} ได้ ซึ่งเมื่อนำไปทำการวิเคราะห์ด้วย XRD พบว่า ตะกอนดังกล่าวคือ Fe_2O_3 แสดงให้เห็นว่า สารที่สกัดแยกออกมาจากสารละลาย Zn^{2+} นั้นอยู่ในรูปสารประกอบ Fe (III) (รูปที่ 4.7)



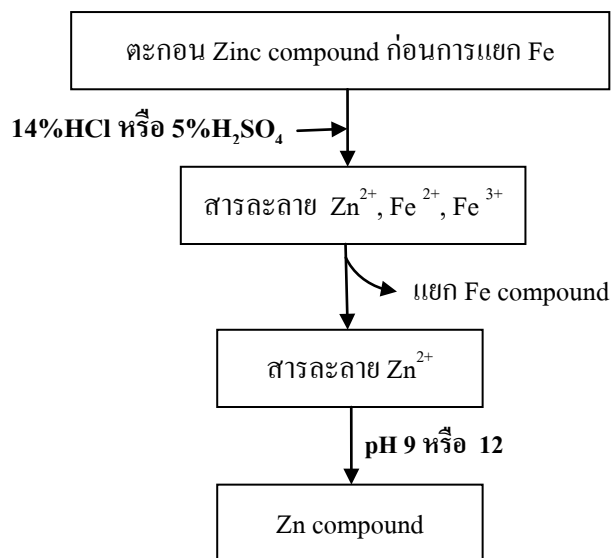
รูปที่ 4.6 ลักษณะตะกอนสารประกอบสังกะสีก่อนการแยก Fe (ซ้าย) และลักษณะสารประกอบ Fe ที่แยกออกมาได้



รูปที่ 4.7 X-ray diffraction pattern ของตะกอน Fe_2O_3 สีน้ำตาลแดงที่แยกออกจากสารละลาย Zn^{2+}

การเตรียมสารประกอบสังกะสีจากสารละลายที่ผ่านการสกัดแยกโลหะเจือปนแล้ว

ในการทดลองนี้ได้ศึกษาเปรียบเทียบระหว่างผลของการใช้กรดไฮโดรคลอริกและกรดซัลฟูริกในการละลายตะกอนของสารประกอบสังกะสีก่อนการแยก Fe และค่า pH ในการตกตะกอนสารประกอบสังกะสีด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อสมบัติของสารประกอบสังกะสีที่เตรียมได้ ดังแสดงในแผนผังการทดลองในรูปที่ 4.8 ซึ่งได้ผลการทดลองดังนี้

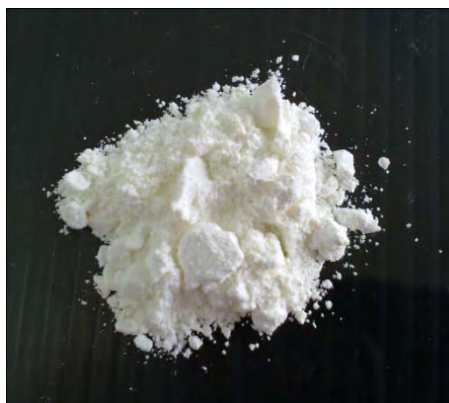


รูปที่ 4.8 แผนผังแสดงขั้นตอนการทดลองเพื่อศึกษาเปรียบเทียบผลของชนิดกรดที่ใช้ในการละลาย ตะกอน Zinc compound และค่า pH ที่ใช้ในการตกตะกอน

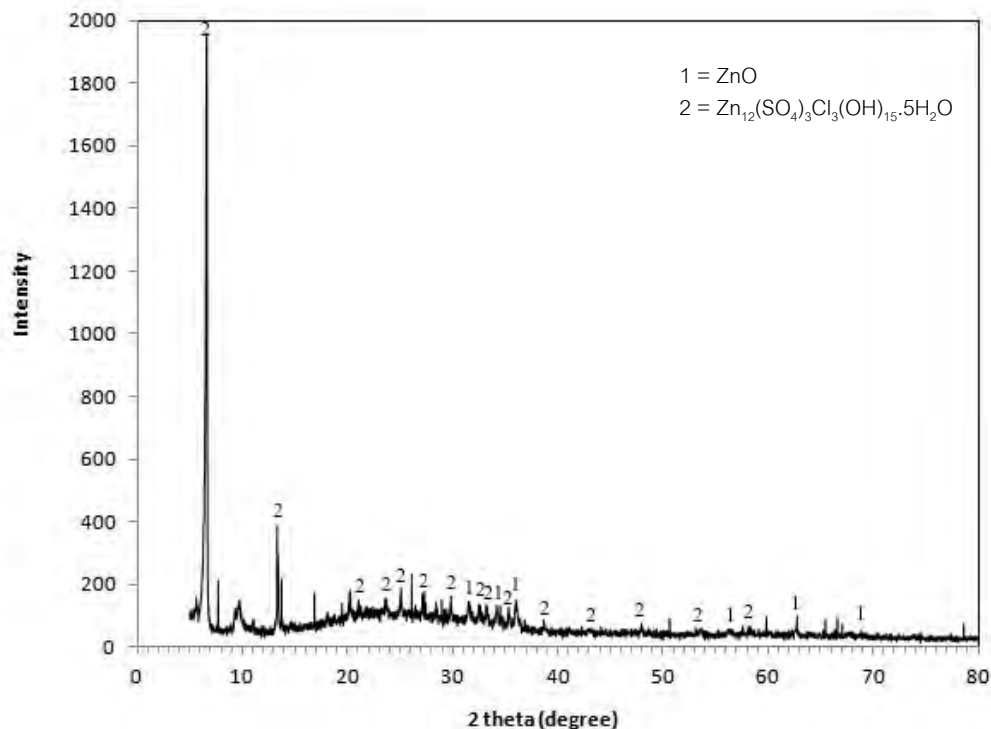
1. กรณีการใช้กรดไฮโดรคลอริก

1.1 การตกตะกอนสารประกอบสังกะสีที่ pH 9

เมื่อนำสารละลายที่ได้จากการละลายกรดด้วย 14% HCl มาใช้ในการเตรียมสารประกอบสังกะสีพบว่า สารที่ผ่านการสกัดแยกสารประกอบเหล็กออกไปแล้วและทำการตกตะกอนที่ pH 9 มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาวดังแสดงในรูปที่ 4.9 ซึ่งผลจากการวิเคราะห์ด้วย XRD (รูปที่ 4.10) พบว่า สารดังกล่าวประกอบด้วย Zinc oxide (JCPDS No. 05-0664) และ Zinc chloride sulfate hydroxide hydrate (JCPDS No. 41-1421)



รูปที่ 4.9 ลักษณะสารประกอบสังกะสีที่เตรียมได้



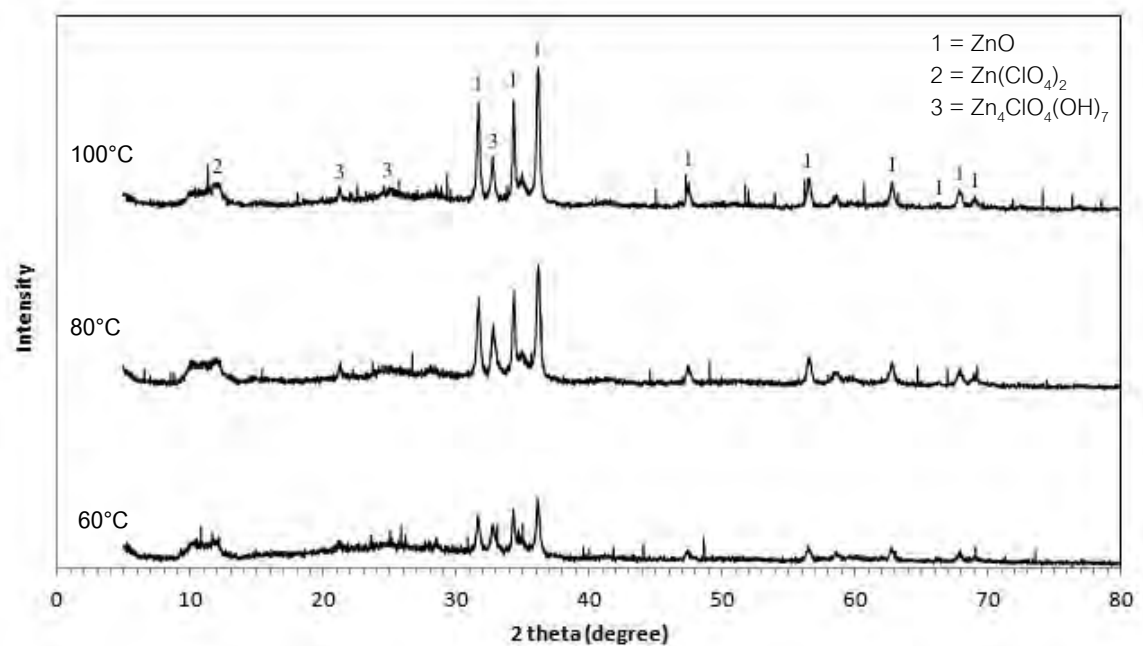
รูปที่ 4.10 X-ray diffraction pattern ของ Zinc compound ที่เตรียมได้จากการใช้วิธีละลายตะกอนด้วยกรด 14% HCl และทำการตกตะกอนที่ pH 9

ตารางที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะใน Zinc compound ที่เตรียมได้ จากการใช้วิธีละลายตะกอนด้วยกรด 14% HCl และทำการตกตะกอนที่ pH 9

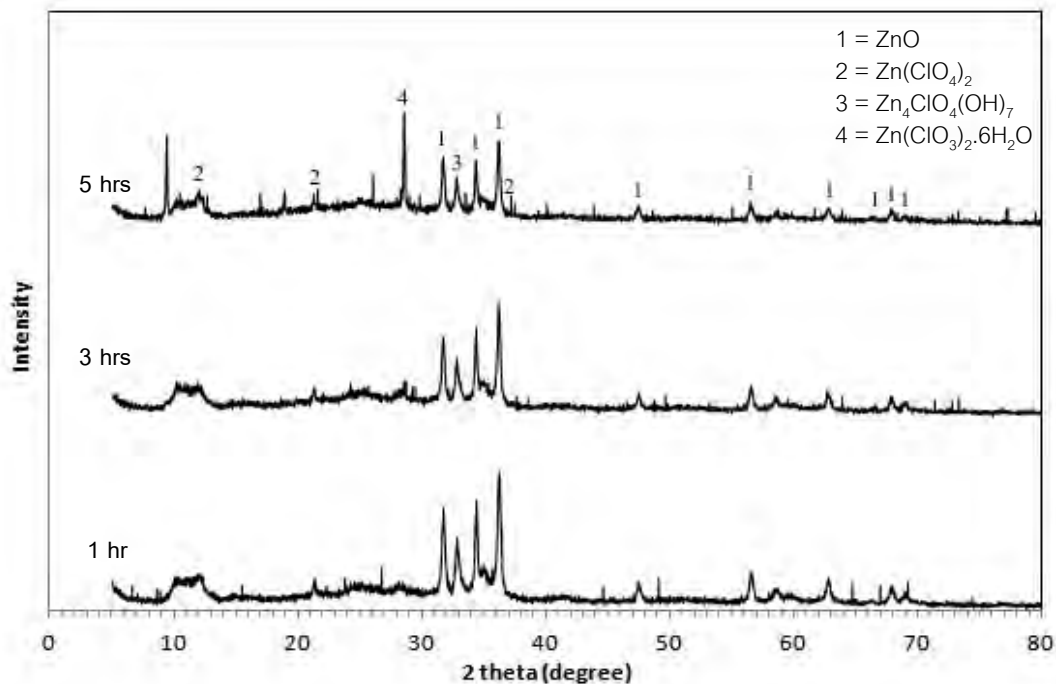
ปริมาณธาตุ (% โดยน้ำหนัก)			
Zn	Fe	Pb	Al
53.18	0.0480	0.0024	0.0008

จากการตรวจวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค AA (ตารางที่ 4.3) พบว่าสารประกอบสังกะสีดังกล่าวมีปริมาณ Fe เป็นองค์ประกอบอยู่ 0.05% ในขณะที่มีปริมาณ Pb และ Al น้อยกว่า 0.005% อย่างไรก็ตามปริมาณ Zn จากการตรวจวิเคราะห์นั้นมีอยู่เพียง 53% โดยที่ปริมาณ Zn ตามทฤษฎีที่เป็นองค์ประกอบอยู่ใน $Zn(OH)_2$ ควรอยู่ที่ 66% ผลการวิเคราะห์ดังกล่าวจึงแสดงให้เห็นว่า สารที่สังเคราะห์ได้นั้นยังคงไม่ใช่ $Zn(OH)_2$ บริสุทธิ์

เมื่อนำตะกอนที่เตรียมได้มาทำการสังเคราะห์ให้เป็น ZnO ด้วยวิธีฟลักซ์ที่อุณหภูมิและระยะเวลาต่างๆ พบว่า ได้สารลักษณะใกล้เคียงกับสารตั้งต้นคือ เป็นผงละเอียดสีขาว จากนั้นจึงนำไปทำการวิเคราะห์ด้วย XRD (รูปที่ 4.11) ซึ่งพบว่า สารดังกล่าวมีองค์ประกอบที่สำคัญคือ ซิงค์ออกไซด์ และยังคงมีสารประกอบสังกะสีชนิดอื่นๆ เจือปนอยู่ ทั้งนี้ X-ray diffraction pattern ของสารที่สังเคราะห์โดยใช้วิธีฟลักซ์เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 60, 80 และ 100 องศาเซลเซียสได้แสดงให้เห็นว่า การเพิ่มอุณหภูมิในการรีฟลักซ์มีผลทำให้ peak ของ ZnO เด่นชัดมากขึ้น นั่นคือสารที่สังเคราะห์ได้มีองค์ประกอบของ ZnO ในสัดส่วนที่สูงขึ้น นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาปัจจัยของระยะเวลาในการรีฟลักซ์โดยเลือกทำการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1, 3 และ 5 ชั่วโมง ตามลำดับ ซึ่งพบว่า การรีฟลักซ์ที่ระยะเวลาจนถึง 5 ชั่วโมง กลับมีแนวโน้มได้ซิงค์ออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์ลดน้อยลง ดังเห็นได้จากการเกิดสารประกอบสังกะสีประเภท zinc chlorate เจือปนอยู่มากยิ่งขึ้น (รูปที่ 4.12)



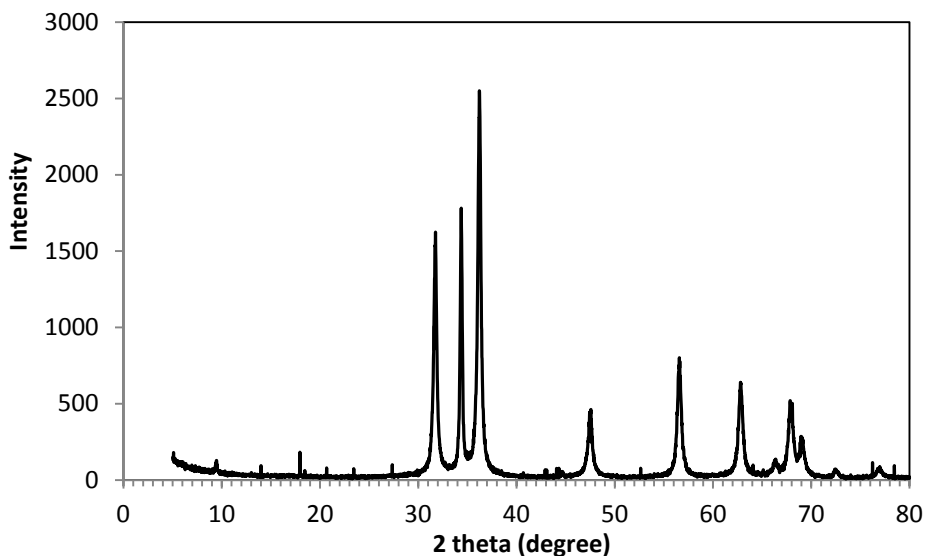
รูปที่ 4.11 X-ray diffraction pattern ของ Zinc compound ที่เตรียมได้จากการใช้วิธีละลายตะกอนด้วยกรด 14% HCl และตกตะกอนที่ pH 9 จากนั้นจึงนำมาทำการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 4.12 X-ray diffraction pattern ของ Zinc compound ที่เตรียมได้จากการใช้วิธีละลายตะกอนด้วยกรด 14% HCl และตกตะกอนที่ pH 9 จากนั้นจึงนำมาทำการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1, 3 และ 5 ชั่วโมง

1.2 การตกตะกอนสารประกอบสังกะสีที่ pH 12

สารประกอบสังกะสีที่เตรียมได้จากการนำสารละลายหลังสกัดแยกสารประกอบเหล็กออกไปมาตกตะกอนที่ pH 12 มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาว เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วย XRD พบว่าสารดังกล่าวคือ ซิงค์ออกไซด์ ที่มีรูปร่างผลึกแบบ Hexagonal (JCPDS No. 36-1451) โดยมีค่ามุม 2θ ที่สำคัญได้แก่ 31.77, 34.42, 36.25, 47.54, 56.60, 62.86 และ 67.96 ดังแสดงในรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 X-ray diffraction pattern ของ ZnO ที่เตรียมได้จากการใช้วิธีละลายตะกอนด้วยกรด 14%HCl และทำการตกตะกอนที่ pH 12

จากการตรวจวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค AA พบว่า สารดังกล่าวมีปริมาณ Zn เป็นองค์ประกอบอยู่ 75% ซึ่งใกล้เคียงกับปริมาณ Zn ใน ZnO ตามทฤษฎีที่ควรมีปริมาณอยู่ที่ 80% ผลการวิเคราะห์ดังกล่าวจึงเป็นการยืนยันว่า สารที่สังเคราะห์ได้นั้นคือซิงค์ออกไซด์ ทั้งนี้สารดังกล่าวยังคงมีปริมาณ Fe เหลืออยู่ประมาณ 0.005% ในขณะที่มีปริมาณ Pb น้อยกว่า 0.005% และ Al เหลืออยู่ประมาณ 0.01% (ตารางที่ 4.4)

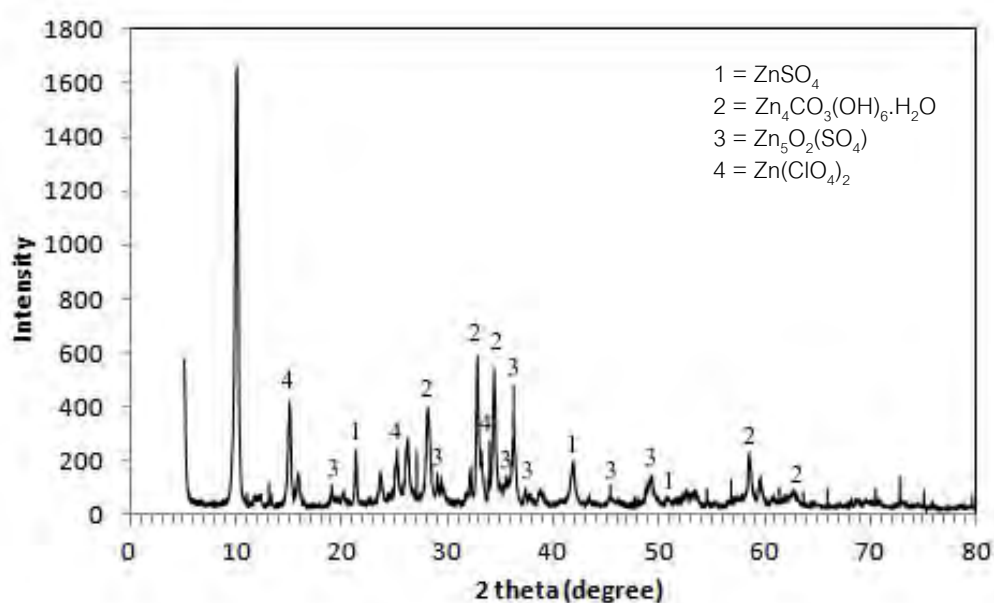
ตารางที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะใน Zinc compound ที่เตรียมได้ จากการใช้วิธีละลายตะกอนด้วยกรด 14%HCl และทำการตกตะกอนที่ pH 12

ปริมาณธาตุ (%โดยน้ำหนัก)			
Zn	Fe	Pb	Al
74.83	0.0050	0.0027	0.0136

2. กรณีการใช้กรดซัลฟูริก

2.1 การตกตะกอนสารประกอบสังกะสีที่ pH 9

เมื่อนำสารละลายที่ได้จากการละลายกรดด้วย 5% H_2SO_4 มาใช้ในการเตรียมสารประกอบสังกะสีโดยทำการตกตะกอนที่ pH 9 พบว่า สารมีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาว ซึ่งผลจากการวิเคราะห์ด้วย XRD พบว่า สารดังกล่าวเป็นสารประกอบของสังกะสีประเภท Zinc sulfate, Zinc carbonate hydroxide hydrate, Zinc oxide sulfate, Zinc chlorate (รูปที่ 4.14)



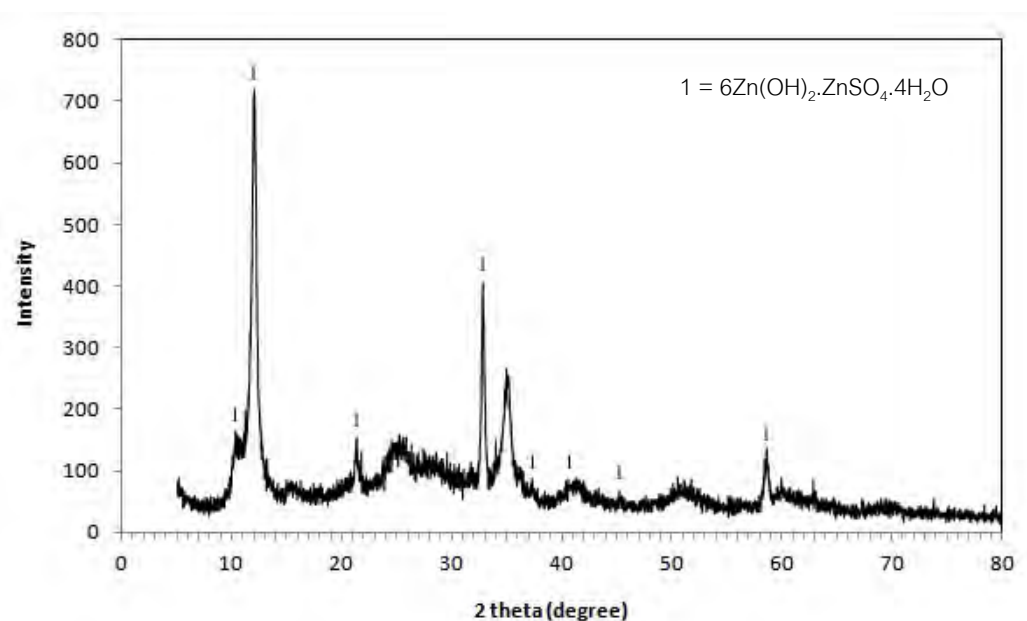
รูปที่ 4.14 X-ray diffraction pattern ของ Zinc compound ที่เตรียมได้จากการใช้วิธีละลายตะกอนด้วยกรด 5% H_2SO_4 และตกตะกอนที่ pH 9

จากการตรวจวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค AA ดังแสดงในตารางที่ 4.5 พบว่า สารประกอบสังกะสีดังกล่าวมีปริมาณ Fe เป็นองค์ประกอบอยู่ 0.06% ในขณะที่มีปริมาณ Pb 0.0004% และ Al 0.01% ส่วนปริมาณ Zn จากการตรวจวิเคราะห์นั้นมีแนวโน้มเดียวกับกรณีการใช้กรดไฮโดรคลอริกคือ มีปริมาณอยู่เพียง 45% ซึ่งแสดงให้เห็นว่า สารที่สังเคราะห์ได้นั้นยังคงไม่ใช่ $Zn(OH)_2$ บริสุทธิ์และมีความสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วย XRD เช่นเดียวกัน

ตารางที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะใน Zinc compound ที่เตรียมได้ จากการใช้วิธีละลายตะกอนด้วยกรด 5% H_2SO_4 และทำการตกตะกอนที่ pH 9

ปริมาณธาตุ (%โดยน้ำหนัก)			
Zn	Fe	Pb	Al
45.11	0.0596	0.0004	0.0114

ซึ่งเมื่อนำตะกอนดังกล่าวไปทดลองสังเคราะห์เป็นซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่า สารที่เตรียมได้ยังคงอยู่ในรูปของสารประกอบสังกะสีประเภท sulphate hydroxide (รูปที่ 4.15)

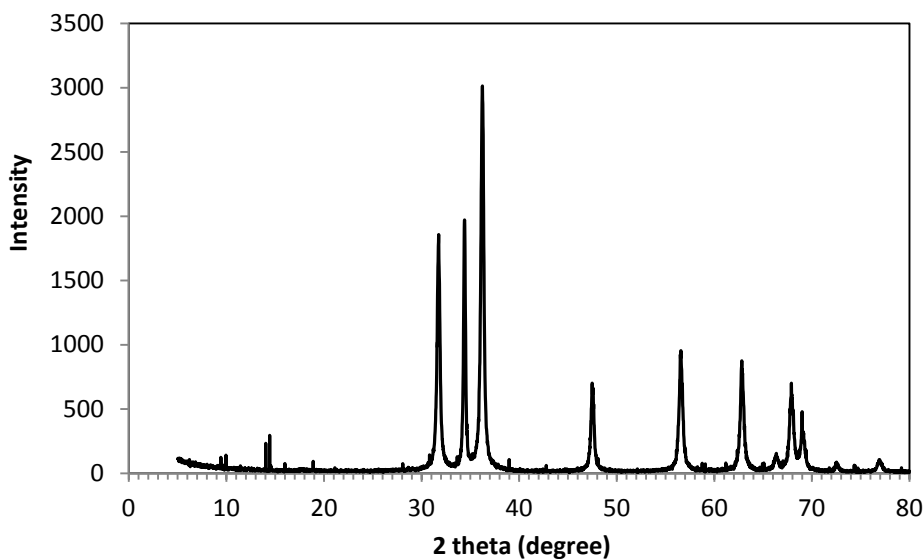


รูปที่ 4.15 X-ray diffraction pattern ของ Zinc compound ที่เตรียมได้จากการใช้วิธีละลายตะกอนด้วยกรด 5% H_2SO_4 และตกตะกอนที่ pH 9 จากนั้นจึงนำมาทำการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

2.2 การตกตะกอนสารประกอบสังกะสีที่ pH 12

จากผลการทดลองพบว่า สารประกอบสังกะสีที่เตรียมได้จากการนำสารละลายหลังสกัดแยกสารประกอบเหล็กออกไปมาตกตะกอนที่ pH 12 มีสมบัติใกล้เคียงกับกรณีละลายด้วยกรด

ไฮโดรคลอริก โดยมีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาว ผลจากการวิเคราะห์ด้วย XRD และ AA (รูปที่ 4.16 และตารางที่ 4.6) พบว่า สารดังกล่าวคือ Zinc oxide (JCPDS No. 36-1451) ซึ่งมีปริมาณ Zn เป็นองค์ประกอบอยู่ 76% โดยมีปริมาณ Fe เหลืออยู่ประมาณ 0.01% ในขณะที่มีปริมาณ Pb น้อยกว่า 0.002% และ Al เหลืออยู่ประมาณ 0.03%



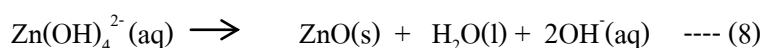
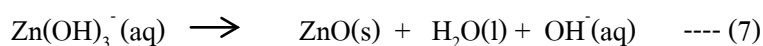
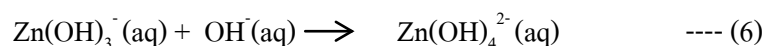
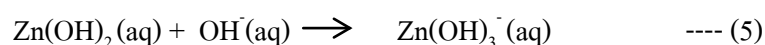
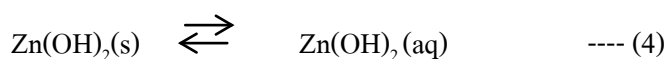
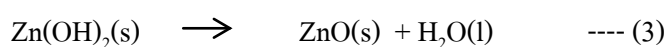
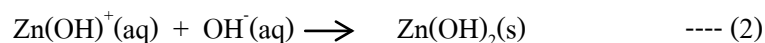
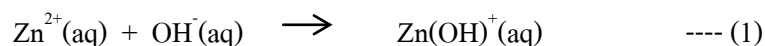
รูปที่ 4.16 X-ray diffraction pattern ของ ZnO ที่เตรียมได้จากการใช้วิธีละลายตะกอนด้วยกรด 5% H_2SO_4 และตกตะกอนที่ pH 12

ตารางที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะใน Zinc compound ที่เตรียมได้จากการใช้วิธีละลายตะกอนด้วยกรด 5% H_2SO_4 และทำการตกตะกอนที่ pH 12

ปริมาณธาตุ (%โดยน้ำหนัก)			
Zn	Fe	Pb	Al
76.14	0.0114	<0.0020	0.0289

จากผลการทดลองการเตรียมสารประกอบสังกะสีที่กล่าวมาในข้างต้นทั้งหมดจะเห็นได้ว่าการสังเคราะห์สารประกอบสังกะสีที่เกิดจากการละลายด้วยกรดไฮโดรคลอริกหรือกรดซัลฟูริกนั้นให้ผลที่ใกล้เคียงกัน โดยที่ค่า pH หรือปริมาณไฮดรอกไซด์ไอออนเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลกระทบ

ต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา ทั้งนี้สามารถอธิบายผลที่เกิดขึ้นจากการทดลองเตรียมสารประกอบสังกะสีจากสารละลาย zinc ion ได้ดังนี้ [26-28]



จากสมการ (1) และ (2) จะเห็นว่า การตกตะกอน zinc hydroxide จากสารละลาย zinc ion จำนวน 1 โมลนั้นต้องใช้ hydroxide ion จำนวน 2 โมล หากมีปริมาณ OH^{-} ไม่เพียงพอจะทำให้สังกะสีที่อยู่ในระบบส่วนใหญ่อยู่ในรูป Zn^{2+} และ zinc hydroxide salt ($\text{Zn}(\text{OH})^{+}$) โดยที่ $\text{Zn}(\text{OH})^{+}$ ที่เกิดขึ้นนี้สามารถทำปฏิกิริยากับแอนไอออนที่อยู่ในระบบ ได้แก่ Cl^{-} , SO_4^{2-} เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนชนิดต่างๆ ขึ้น เช่น $\text{Zn}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}_3(\text{OH})_{15} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ที่ตรวจพบในได้จากการทดลอง เป็นต้น ดังนั้นการตกตะกอนที่ pH 9 จึงเป็นภาวะที่มีปริมาณ OH^{-} น้อยกว่าปริมาณสัมพัทธ์ (stoichiometric ratio) ของปฏิกิริยา ที่ส่งผลทำให้ตะกอนที่เตรียมได้นั้นไม่ใช่ zinc hydroxide บริสุทธิ์

ตะกอนในส่วนที่เป็น Zinc hydroxide นั้นสามารถเกิดปฏิกิริยากลายเป็นซิงค์ออกไซด์ต่อไปได้ โดยปฏิกิริยาเป็นแบบ endothermic (สมการที่ 3) จึงต้องอาศัยการให้พลังงานความร้อนแก่ปฏิกิริยา ($\Delta H^0 = 5.62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta G^0 = -4.07 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) [26] ซึ่งผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า การใช้วิธีฟลักซ์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นไปมีผลทำให้ซิงค์ไฮดรอกไซด์เปลี่ยนไปเป็นซิงค์ออกไซด์ได้มากขึ้น

แต่การรีฟลักซ์ระยะเวลาานก็อาจมีผลทำให้ Zn^{2+} และ $Zn(OH)^+$ ทำปฏิกิริยากับแอนไอออนเกิดเป็นสารประกอบชนิดต่างๆ เจือปนอยู่ในระบบได้มากขึ้นเช่นกัน สัดส่วนของซิงค์ออกไซด์ที่เป็นองค์ประกอบจึงตรวจพบได้ไม่ชัดเจน

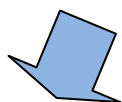
ตะกอนซิงค์ไฮดรอกไซด์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยามีสมบัติละลายน้ำได้เล็กน้อย (สมการ 4) โดยมีค่า $K_{sp} = 3.5 \times 10^{-17}$ [27] ซึ่งหากในระบบมีการเติม OH^- จนกระทั่งมีปริมาณมากเกินไป stoichiometric ratio จะมีผลทำให้ $Zn(OH)_2$ ทำปฏิกิริยากับ OH^- ได้เป็น Zn(II)-hydroxo complex ได้แก่ $Zn(OH)_3^-$, $Zn(OH)_4^{2-}$ ดังสมการที่ (5) และ (6) ซึ่งค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า สารประกอบเชิงซ้อนเหล่านี้มีแนวโน้มเกิดปฏิกิริยาสลายตัวกลายเป็นซิงค์ออกไซด์ได้ที่อุณหภูมิห้อง (ปฏิกิริยาตามสมการ 7: $\Delta H^0 = 0.69 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta G^0 = -16.73 \text{ KJ.mol}^{-1}$ และปฏิกิริยาตามสมการ 8 : $\Delta H^0 = 0.67 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta G^0 = -11.95 \text{ KJ.mol}^{-1}$) [26] อย่างไรก็ตาม แม้ว่า hydroxide ion จะมีผลช่วยส่งเสริมปฏิกิริยาการเกิดซิงค์ออกไซด์ แต่ระบบที่มีค่า pH สูงเกินไป โดยเฉพาะที่ pH สูงกว่า 12 ก็จะมีผลทำให้ $Zn(OH)_2$ เกิดการละลายได้มากขึ้น จนกระทั่งตะกอนที่เกิดขึ้นทั้งหมดเกิดการละลายกลับไปอยู่ในรูปของสารละลาย [27]

ทั้งนี้ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า การตกตะกอนที่ pH 12 เป็นภาวะที่สามารถสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ได้โดยไม่พบการเจือปนของสารประกอบอื่น และเป็นวิธีที่ได้สะดวก เนื่องจากสามารถเตรียมซิงค์ออกไซด์จากสารละลาย zinc ion ได้โดยตรงโดยไม่ต้องผ่านการรีฟลักซ์ ซึ่งให้ผลที่ใกล้เคียงกันไม่ว่าจะเลือกใช้กรดไฮโดรคลอริกหรือกรดซัลฟูริกในการละลายสารประกอบสังกะสีก็ตาม นอกจากนี้ผลการทดลองยังพบว่า ปริมาณ Zn ที่มีอยู่ 92% ในครอสตินสามารถถูกสกัดออกมาใช้ในการเตรียมซิงค์ออกไซด์ได้ %yield สูงถึง 98% (รูปที่ 4.17) โดยปริมาณ Fe, Pb และ Al ที่มีอยู่ในครอสตังตันที่ 2.92%, 0.23% และ 0.03% ตามลำดับนั้น เมื่อนำมาเตรียมเป็นซิงค์ออกไซด์แล้วจะเหลือโลหะเจือปนเหล่านี้อยู่ที่ระดับ 0.01%, <0.005% และ <0.03% ตามลำดับ

Dross 100 g



Zn	Fe	Pb	Al
92.13 g	2.92 g	0.23 g	0.03 g

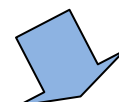


ได้ ZnO จากวิธีละลายด้วย HCl
= 119 g (Yield 99%)



ปริมาณ โลหะที่เป็นองค์ประกอบ

Zn	Fe	Pb	Al
89.05 g	0.01 g	0.003 g	0.02 g



ได้ ZnO จากวิธีละลายด้วย H₂SO₄
= 117 g (Yield 98%)



ปริมาณ โลหะที่เป็นองค์ประกอบ

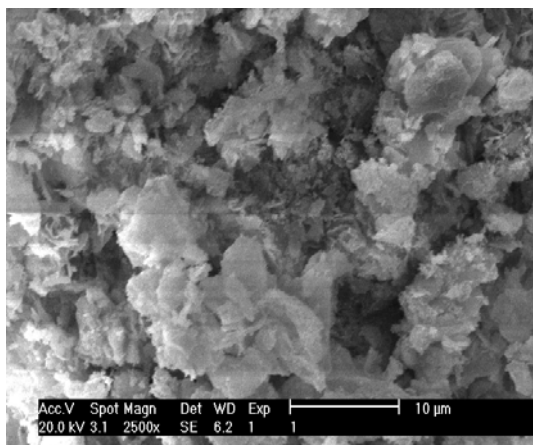
Zn	Fe	Pb	Al
89.07 g	0.01 g	0.002 g	0.03 g

รูปที่ 4.17 แผนผังแสดง %yield และปริมาณ โลหะที่เป็นองค์ประกอบของกากสังกะสีและ ZnO ที่เตรียมได้

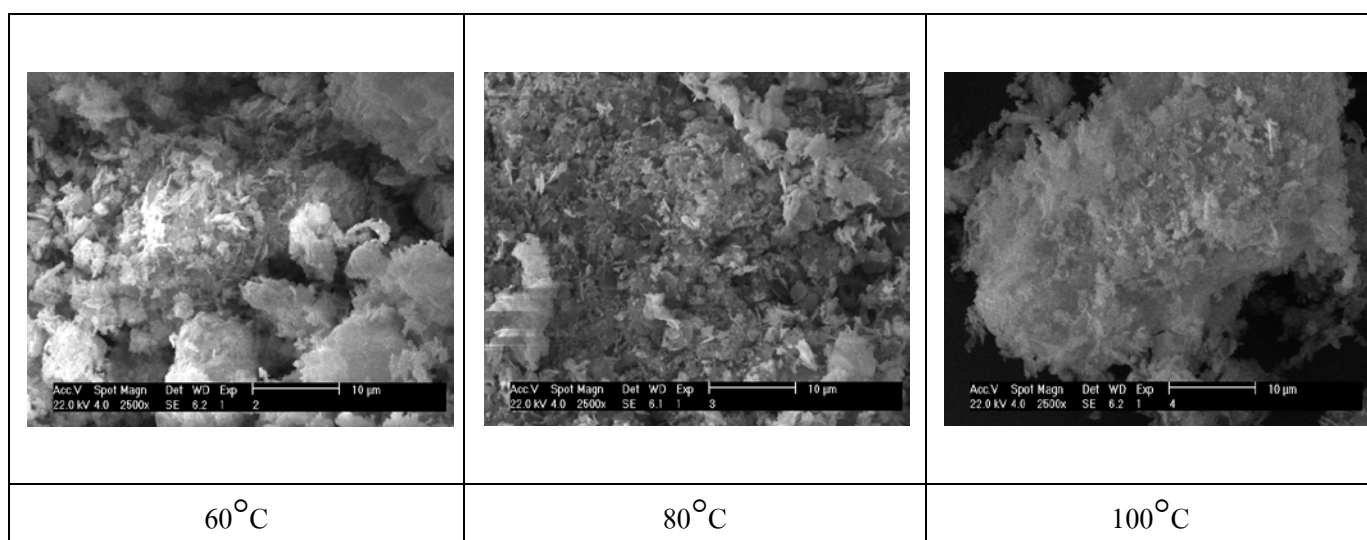
ลักษณะของอนุภาคสารประกอบสังกะสีที่เตรียมได้

สารประกอบสังกะสีที่เตรียมได้จากการตกตะกอนที่ pH 9 ซึ่งผลจาก XRD แสดงให้เห็นว่า สารดังกล่าวคือสารประกอบสังกะสีชนิดต่างๆ เช่น Zinc sulphate hydroxide, Zinc carbonate hydroxide, Zinc chlorate ที่เจือปนอยู่กับซิงค์ออกไซด์นั้น ในกรณีการใช้วิธีละลายตะกอนด้วย 14% HCl เมื่อนำสารทั้งก่อนและหลังการรีฟลักซ์ซึ่งมีลักษณะเป็นผงสีขาวมาทำการตรวจสอบด้วย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนพบว่า อนุภาคของสารดังกล่าวมีลักษณะเกาะกลุ่มกัน โดยมีรูปร่างไม่แน่นอน มีขนาดอนุภาคประมาณ 1-2 ไมโครเมตร โดยการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและระยะเวลาในการรีฟลักซ์ไม่มีผลทำให้อนุภาคของสารประกอบสังกะสีมีความแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด ดังแสดงในรูปที่ 4.18-4.20 ส่วนกรณีการใช้วิธีละลายตะกอนด้วย 5% H_2SO_4 นั้นให้อนุภาคที่มีลักษณะเป็นแผ่นมีขนาดประมาณ 5-8 ไมโครเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.21

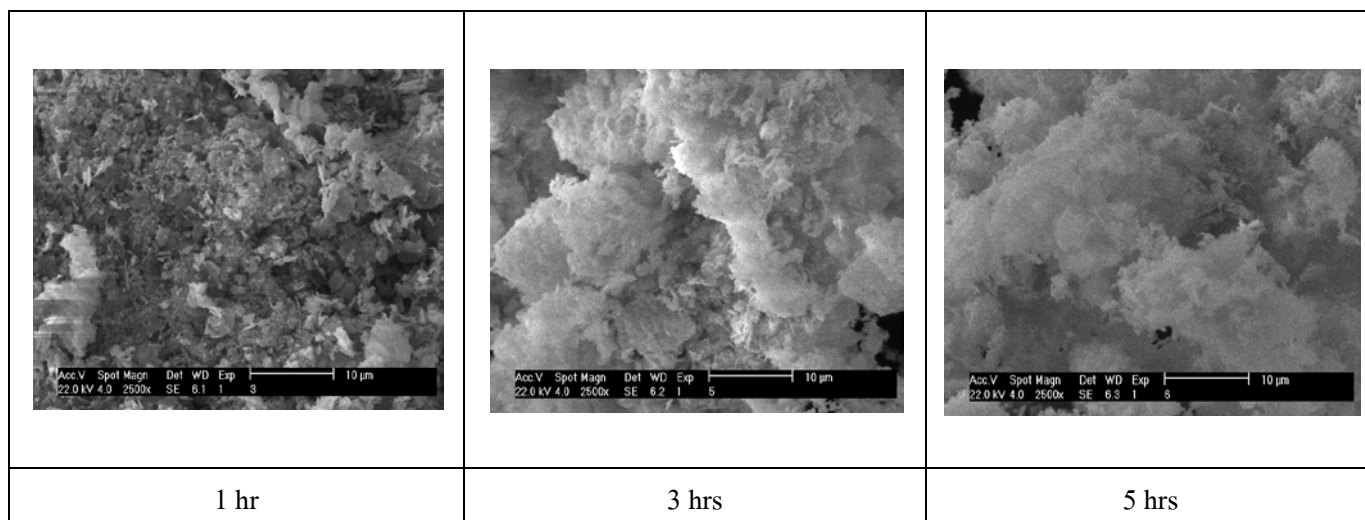
สำหรับกรณีของสารประกอบสังกะสีที่เตรียมได้จากการตกตะกอนที่ pH 12 ซึ่งผลจาก XRD แสดงให้เห็นว่าสารดังกล่าวคือซิงค์ออกไซด์นั้น ผลจากการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนจะเห็นได้ว่า อนุภาคของสารดังกล่าวมีขนาดเล็กกว่ากรณีการตกตะกอนที่ pH 9 อย่างเห็นได้ชัด โดยกรณีการใช้วิธีละลายตะกอนด้วย 14% HCl (รูปที่ 4.22) นั้นพบว่า อนุภาคมีลักษณะเป็นเม็ดค่อนข้างกลมขนาดประมาณ 50-100 นาโนเมตร อยู่ในลักษณะเกาะกันเป็นกลุ่ม สำหรับอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ที่เกิดจากการใช้วิธีละลายตะกอนด้วย 5% H_2SO_4 นั้นพบว่า มีรูปร่างเป็นแผ่นขนาดประมาณ 100-400 นาโนเมตร อยู่ในลักษณะเกาะกลุ่มกัน (รูปที่ 4.23)



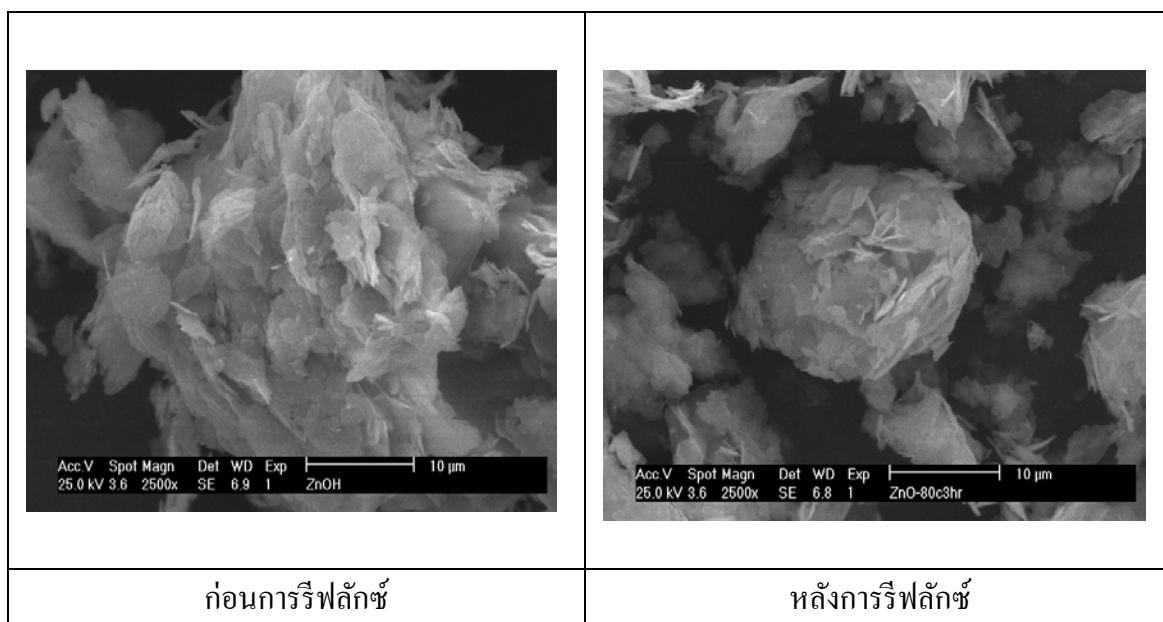
รูปที่ 4.18 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ที่กำลังขยาย 2,500 เท่า ของตะกอนสารประกอบสังกะสีที่เตรียมได้จากการใช้วิธีละลายตะกอนด้วย 14%HCl และตกตะกอนที่ pH 9 ก่อนการรีฟลักซ์



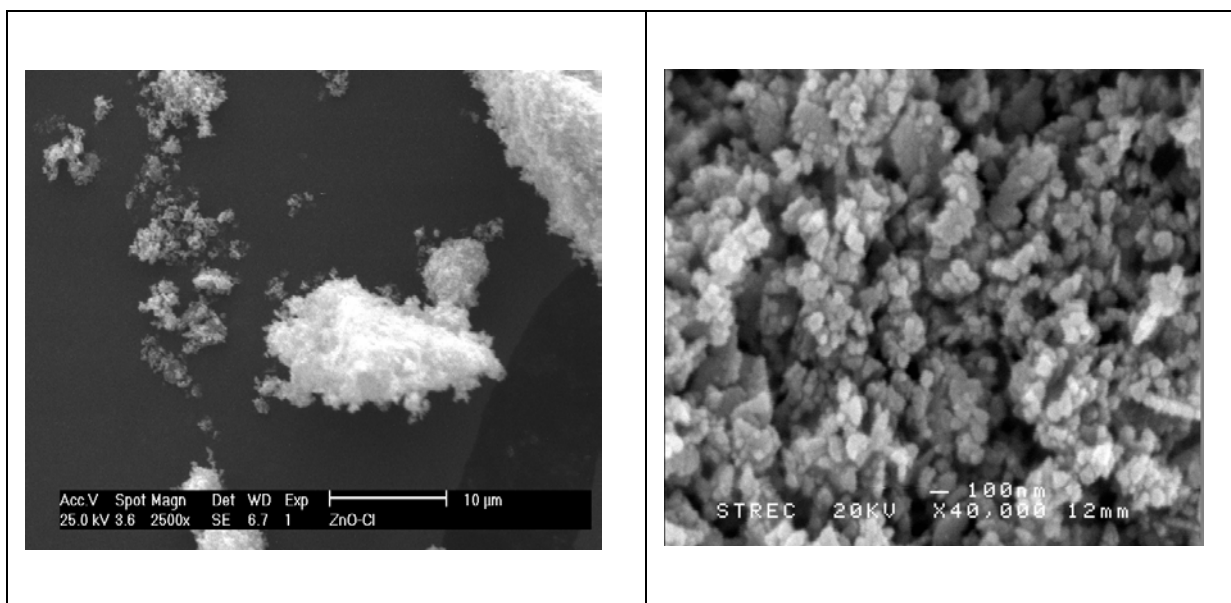
รูปที่ 4.19 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ที่กำลังขยาย 2,500 เท่า ของตะกอนสารประกอบสังกะสีที่เตรียมได้จากการใช้วิธีละลายตะกอนด้วย 14%HCl และตกตะกอนที่ pH 9 หลังการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 60, 80 และ 100 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง



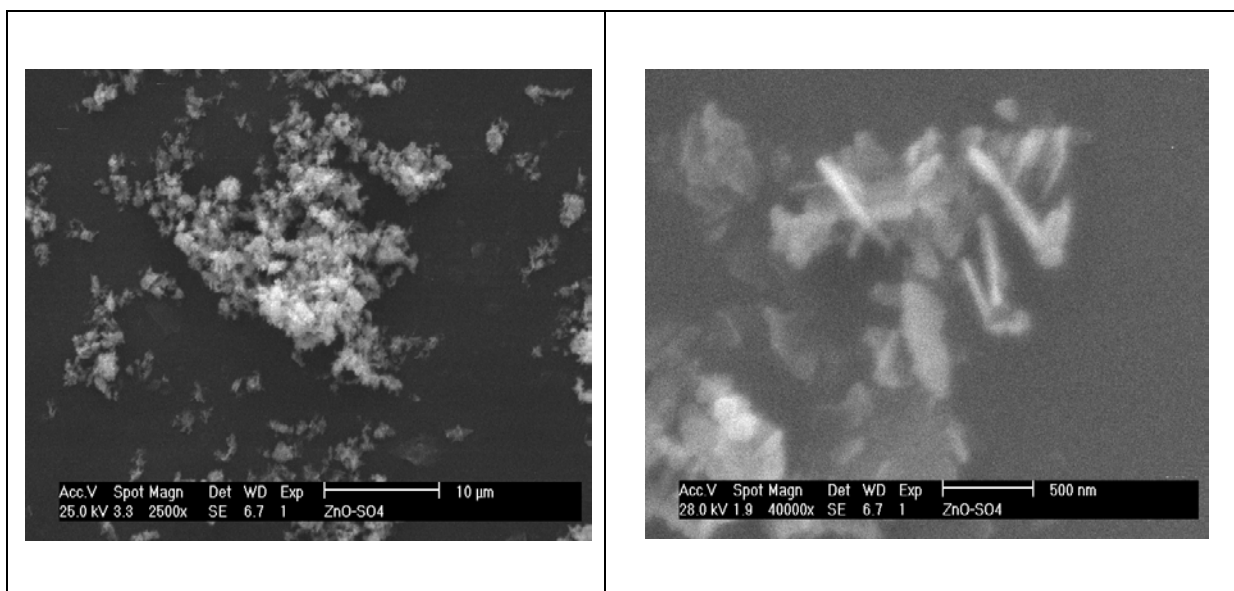
รูปที่ 4.20 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ที่กำลังขยาย 2,500 เท่า ของตะกอนสารประกอบสังกะสีที่เตรียมได้จากการใช้วิธีละลายตะกอนด้วย 14% HCl และตกตะกอนที่ pH 9 หลังการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1, 3 และ 5 ชั่วโมง



รูปที่ 4.21 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ที่กำลังขยาย 2,500 เท่า ของตะกอนสารประกอบสังกะสีที่เตรียมได้จากการใช้วิธีละลายตะกอนด้วย 5% H_2SO_4 และตกตะกอนที่ pH 9 ก่อนและหลังการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



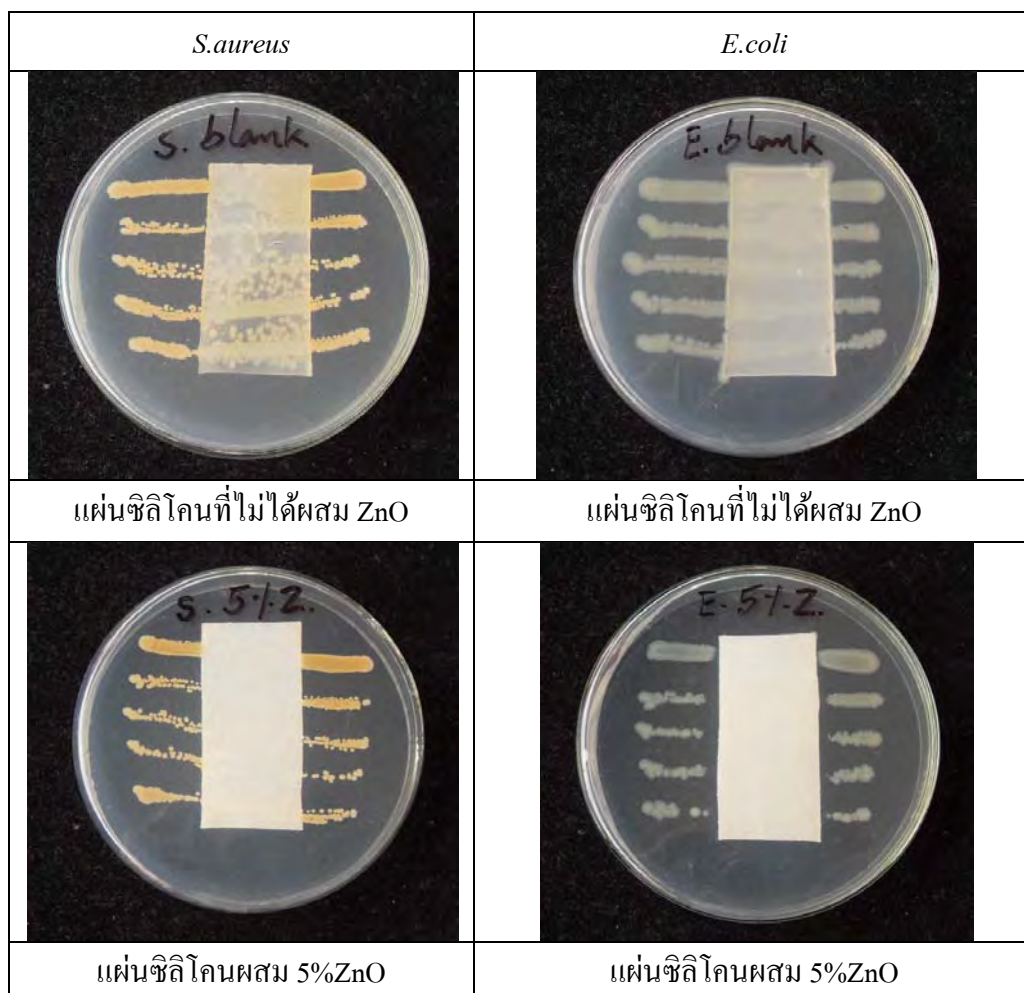
รูปที่ 4.22 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ที่กำลังขยาย 2,500 และ 40,000 เท่า ของ ZnO ที่เตรียมได้จากการใช้วิธีละลายตะกอนด้วย 14% HCl และตกตะกอนที่ pH 12



รูปที่ 4.23 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ที่กำลังขยาย 2,500 และ 40,000 เท่า ของ ZnO ที่เตรียมได้จากการใช้วิธีละลายตะกอนด้วย 5% H_2SO_4 และตกตะกอนที่ pH 12

การศึกษาทดลองการประยุกต์ใช้งานในเมืองต้น : การใช้อนุภาคซิงค์ออกไซด์เป็นสารยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ในวัสดุพอลิเมอร์

การทดลองนี้ได้ทดลองขึ้นรูปแผ่นซีลีโคน และแผ่นซีลีโคนที่ผสมกับอนุภาค ZnO ในอัตราส่วน 95 : 5 โดยน้ำหนัก (ใช้ ZnO ที่เตรียมได้จากการใช้วิธีละลายตะกอนด้วย 5% H_2SO_4 และตกตะกอนที่ pH 12) เพื่อทดสอบประสิทธิภาพการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ พบว่า แผ่นซีลีโคน ที่เตรียมได้มีความเรียบและมีความหนาประมาณ 0.2 มิลลิเมตร โดยแผ่นซีลีโคนที่มีอนุภาค ZnO มีสีขาวขุ่นกว่าซีลีโคนที่ไม่ได้ผสมอนุภาค ZnO



รูปที่ 4.24 ผลทดสอบการยับยั้งเชื้อ *S.aureus* และ *E.coli* ของชิ้นงานซีลีโคน และชิ้นงานซีลีโคนผสมกับอนุภาค ZnO ตามมาตรฐาน AATCC 147

ภายหลังทดสอบการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ตามมาตรฐาน AATCC 147 พบว่า แผ่นซีลีโคนที่ไม่ได้ผสมอนุภาค ZnO จะไม่มีประสิทธิภาพในการยับยั้งเชื้อ *S.aureus* และ *E.coli* โดยมีเชื้อจุลินทรีย์ดังกล่าวเกิดขึ้นภายใต้แผ่นชิ้นงานดังแสดงในรูปที่ 4.24 และตารางที่ 4.7 สำหรับแผ่นซีลีโคนที่มีการผสมอนุภาค ZnO ในปริมาณ 5% โดยน้ำหนักของซีลีโคนนั้นพบว่า มีประสิทธิภาพในการยับยั้งทั้งเชื้อ *S.aureus* และ *E.coli* ได้ดี ทั้งนี้ยังพบว่า อนุภาค ZnO ที่ผสมในซีลีโคนมีประสิทธิภาพการยับยั้งเชื้อ *E.coli* ได้ดีกว่าเชื้อ *S.aureus* ดังเห็นได้จาก Clear zone ที่ปรากฏขึ้นอย่างชัดเจน โดยมีระยะ Clear zone ประมาณ 3 มิลลิเมตร

ตารางที่ 4.7 การประเมินผลการยับยั้งเชื้อ *S.aureus* และ *E.coli* และค่าระยะ clear zone (W) ของชิ้นงานซีลีโคนและชิ้นงานซีลีโคนผสมอนุภาค ZnO ตามมาตรฐาน AATCC 147

เชื้อจุลินทรีย์	ชิ้นงานทดสอบ	การเกิดเชื้อจุลินทรีย์บริเวณใต้ชิ้นงาน	W (มิลลิเมตร)
<i>Escherichia coli</i>	แผ่นซีลีโคนที่ไม่ได้ผสม ZnO	มี	0
	แผ่นซีลีโคนผสม 5%ZnO	ไม่มี	3.0
<i>Staphylococcus aureus</i>	แผ่นซีลีโคนที่ไม่ได้ผสม ZnO	มี	0
	แผ่นซีลีโคนผสม 5%ZnO	ไม่มี	0

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

กากสังกะสีที่ใช้ในการศึกษาทดลองการเตรียมซิงค์ออกไซด์ในงานวิจัยนี้คือ เถ้าและดรอสที่ได้จากโรงงานอุตสาหกรรมการผลิตเหล็กชุบสังกะสี จากการวิเคราะห์องค์ประกอบพบว่า ดรอสเป็นวัตถุดิบที่น่าสนใจสำหรับการนำมาใช้เตรียมซิงค์ออกไซด์ เนื่องจากมีปริมาณสังกะสีเป็นองค์ประกอบสูงกว่า 90% ซึ่งสูงกว่าปริมาณที่พบในเถ้าถึง 2 เท่า ในขณะที่มีปริมาณตะกั่วต่ำและมีอะลูมิเนียมเจือปนอยู่น้อยมาก ผลจากการทดลองพบว่า การนำดรอสมาทำการสกัดแยกโลหะเจือปนออกจากสังกะสีโดยใช้วิธีการละลายด้วยสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 5% ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ร่วมกับวิธีการตกตะกอนนั้น สามารถสกัดแยกเหล็กและตะกั่วออกไปได้ถึง 99% โดยซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้มีปริมาณเหล็ก ตะกั่ว และอะลูมิเนียม เหลืออยู่ที่ระดับ 0.01%, <0.005% และ <0.03% ตามลำดับ

ทั้งนี้พบว่า การควบคุม pH หรือปริมาณไฮดรอกไซด์ไอออนในขั้นตอนการตกตะกอนสารประกอบสังกะสีเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ หากมีปริมาณไฮดรอกไซด์ไอออนไม่เพียงพอต่อการทำปฏิกิริยาจะส่งผลทำให้ได้ตะกอนของสารประกอบสังกะสีและสารประกอบเชิงซ้อนของสังกะสี ซึ่งแม้ว่าจะใช้วิธีฟลักซ์ก็ไม่สามารถเตรียมซิงค์ออกไซด์ที่บริสุทธิ์ได้ โดยการวิจัยครั้งนี้พบว่า การตกตะกอนที่ pH 12 เป็นภาวะที่สามารถสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ได้โดยไม่ต้องผ่านการฟลักซ์ ผลการตรวจสอบลักษณะรูปร่างของอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนวิเคราะห์พบว่า ซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากกรณีการใช้วิธีละลายตะกอนด้วยกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 14% มีลักษณะเป็นเม็ดค่อนข้างกลมขนาดประมาณ 50-100 นาโนเมตร สำหรับอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ที่เกิดจากการใช้วิธีละลายตะกอนด้วยกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 5% นั้นพบว่า มีรูปร่างเป็นแผ่นขนาดประมาณ 100-400 นาโนเมตร นอกจากนี้เมื่อนำซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้มาทดลองประยุกต์ใช้เป็นสารยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ในซีลีโคน ยังพบว่า ซิงงานพอลิเมอร์ดังกล่าวแสดงสมบัติในการยับยั้งเชื้อ *Staphylococcus aureus* และ *Escherichia coli* ได้ดี

เอกสารอ้างอิง

1. ข้อมูลจากธนาคารแห่งประเทศไทย ปี พ.ศ. 2544.
2. กิตติพันธ์ บางยี่ขัน. ภาวะการประกอบโลหกรรมของประเทศไทย ปี 2548. รายงานวิชาการ ฉบับที่ สอพ. 9/2549. กรุงเทพมหานคร: สำนักอุตสาหกรรมพื้นฐาน กรมอุตสาหกรรมพื้นฐาน และการเหมืองแร่.
3. วัชรา ขนิษฐบุตร. 2537. การชุบสังกะสีแบบกัลวาไนซ์. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
4. ยุทธนันท์ บุญยงมณีรัตน์ และคณะ. 2551. การพัฒนากระบวนการชุบสังกะสีแบบจุ่มร้อน ปราศจากการใช้ฟลักซ์ด้วยวัสดุเคลือบโลหะโครงสร้างนาโน (ปีที่ 1). รายงานวิจัย. กรุงเทพมหานคร: สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
5. Heinz Eigner. Nyrstar and the outlook for the zinc industry. In BoAML-Global metals and mining conference 2011, Barcelona, Spain. 12 May 2011.
6. Jha, M.K., Kumar, V. and Singh, R.J. Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. Resources, Conservation and Recycling 33 (2001): 1-22.
7. Kamelin, V.G. and Starukhin, Processing hot galvanizing waste. Metallurgist 39 (1995): 155.
8. ขวัญชัย ลีเผ่าพันธุ์. 2553. การเก็บกลับคืนทรัพยากรและนำกลับมาใช้ใหม่. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
9. Dvořák, P. and Jandová, J. Hydrometallurgical recovery of zinc from hot dip galvanizing ash. Hydrometallurgy 77 (2005):29-33.
10. Barakat, M.A. Recovery of metal values from zinc solder dross. Waste Management 19 (1999): 503-507.
11. U.S. Patent No. 5208004.
12. Xie, J., Li, P., Li, Y., Wang, Y. and Wei, Y. Solvent-induced growth of ZnO particles at low temperature. Materials Letters 62 (2008): 2814-2816.
13. Dhage, S.R., Pasricha, R. and Ravi. V. Synthesis of fine particles of ZnO at 100°C. Materials Letters 59 (2005): 779-781.

14. Li, P., Wei, Y., Liu, H. and Wang, X. A simple low-temperature growth of ZnO nanowhiskers directly from aqueous solution containing $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ions. Chem. Commun. (2004): 2856-2857.
15. Li, P., Liu, H., Zhang, Y.F., Wei, Y. and Wang, X.K. Synthesis of flower-like ZnO microstructures via a simple solution route. Materials Chemistry and Physics 106 (2007): 63-69.
16. He, W., Li, Y., Chen, Z., Wang, Y. and Zhang, R. One-step solution synthesis of monodispersed ZnO nanowhiskers at low-temperature. Materials Letters 60 (2006): 2299-2301.
17. Kavak, H., Tuzemen, E.S., Ozbayraktar, L.N. and Esen, R. Optical and photoconductivity properties of ZnO thin films grown by pulsed filtered cathodic vacuum arc deposition. Vacuum 83 (2008): 540-543.
18. Lin, S.S, Lu, J.G., Ye, Z.Z., He, H.P., Gu, X.Q., Chen, L.X., Huang, J.Y. and Zhao, B.H. p-type behavior in Na-doped ZnO films and ZnO homojunction light-emitting diodes. Solid State Communications 148 (2008): 25-28.
19. Nishio, J., Tokumura, M., Znad, H.T. and Kawase, Y. Photocatalytic decolorization of azo-dye with zinc oxide powder in an external UV light irradiation slurry photoreactor. Journal of Hazardous Materials 138 (2006): 106-115.
20. Wang, R., Xin, J.H., Tao, X.M. and Daoud, W.A. ZnO nanorods grown on cotton fabrics at low temperature. Chemical Physics Letters 398 (2004): 250-255.
21. Lu, H., Fei, B., Xin, J.H., Wang, R. and Li, L. Fabrication of UV-blocking nanohybrid coating via miniemulsion polymerization. Journal of Colloid and Interface Science 300 (2006): 111-116.
22. Tam, K.H., Djurišić, A.B., Chan, C.M.N., Zi, Y.Y., Tse, C.W., Leung, Y.H., Chan, W.K., Leung, F.C.C. and Au, D.W.T. Antibacterial activity of ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method. Thin Solid Films 516 (2008): 6167-6174.
23. Chandramouleeswaran, S., Mhaske, S.T., Kathe, A.A., Varadarajan, P.V., Prasad, V. and Vigneshwaran, N. Functional behaviour of polypropylene/ZnO-soluble starch nanocomposites. Nanotechnology 18 (2007): 385702.

24. Crowe, C.W. Evaluation of agents for preventing precipitation of ferric hydroxide from spent treating acid. Journal of Petroleum Technology April (1985): 691-695.
25. Stumm, W. and Lee, G.F. Oxygenation of ferrous iron. Industrial and Engineering Chemistry 53 (1961): 143-146.
26. Moezzi, A., Cortie, M., and McDonagh, A. Aqueous pathways for the formation of zinc oxide nanoparticles. Dalton Transactions 40 (2011): 4871-4878.
27. Reichle, R.A., McCurdy, K.G., and Hepler, L.G. Zinc hydroxide: Solubility product and hydroxyl-complex stability constants from 12.5-75 °C. Canadian Journal of Chemistry 53 (1975): 3841-3845.
28. Zhang, Y., Muhammed, M. Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions VI. Hydrolysis and hydroxo-complexes of Zn²⁺ at 298.15 K. Hydrometallurgy 60 (2001): 215-236.