

ทฤษฎี

2.1 การศึกษาคุณภาพวิเคราะห์และปริมาณวิเคราะห์ของแร่โคโลไมต์

เนื่องจากโครงสร้างของผลึกที่เป็นองค์ประกอบของแร่แต่ละชนิดนั้น มีลักษณะแตกต่างกัน จึงทำให้แร่แต่ละชนิดมีความแตกต่างกันด้วยทั้งสมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางเคมี ในการย่อยสลายแร่ (decomposition) เพื่อการวิเคราะห์นั้น อาจจะเป็นการย่อยสลายของแร่หมดทุกส่วน (complete decomposition) หรือเป็นการย่อยสลายเพียงบางส่วน (partial decomposition) ที่สนใจเท่านั้น วิธีการย่อยสลายแร่เหล่านั้นสามารถกระทำได้ด้วยวิธีการต่าง ๆ กัน เช่น การสลายตัวด้วยน้ำ สารอินทรีย์ และกรดต่าง ๆ หรือโดยวิธีการหลอมกับฟลักซ์ ซึ่งวิธีการต่าง ๆ เหล่านี้ก็เพื่อต้องการแยกเอาส่วนสำคัญ ๆ ของแร่ออกมาเท่านั้น (12)

ในการวิเคราะห์แบบ wet method นั้น สารละลายที่เหมาะสมที่ใช้ละลายเป็นสิ่งสำคัญอันดับแรก ซึ่งจะต้องไม่มีการทำให้สารสูญเสียไป และไม่ใช้รีเอเจนต์ซึ่งไม่สามารถกำจัดออกได้ง่าย จำนวนมากเกินไป เพราะจะทำให้การวิเคราะห์ยุ่งยากมากยิ่งขึ้น ในการย่อยสลายสารนั้น โดยทั่วไปนิยมใช้กรดเพราะกรดที่มากเกินไปสามารถระเหยออกได้ ซึ่งเหมาะกับสารพวก โลหะ ออกไซด์ และเกลือ การหลอมด้วยฟลักซ์นั้นเป็นวิธีหนึ่งที่มีประสิทธิภาพสูง แต่อาจเป็นการนำเอาสารที่ไม่ต้องการและยากแก่การกำจัดเข้าไปเกี่ยวข้องด้วย และยังมีวิธีการอื่น ๆ เลือกใช้ตามความเหมาะสมอีกด้วย (13)

สำหรับการย่อยสลายแร่โคโลไมต์ ซึ่งเป็นสารจำพวกคาร์บอนเนตนั้น สามารถละลายได้ในกรดแก่ ในบางกรณีกรดอาจทำให้เกิดเกลือที่ไม่ละลายขึ้น แต่โดยทั่วไปนิยมละลายในกรดไฮโดรคลอริก แล้วจึงทำการวิเคราะห์ต่อไป

2.1.1 อะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโทรโฟโตเมตรี (Atomic Absorption Spectrophotometry) (14)

เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ที่เกี่ยวข้องกับการดูดกลืนแสงของอะตอมที่ความยาวคลื่นของแสงอันหนึ่ง ซึ่งจะทำให้อะตอมของธาตุนั้นเกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของ

อิเล็กทรอนิกส์ (electronic state) จากสภาวะต่ำสุด (ground state) ไปสู่สภาวะเร้า (excited state)

ในทางปฏิบัติถือว่า ค่าแอมซอร์แนนซ์ (absorbance) ของธาตุจะเป็นปฏิภาคโดยตรงกับจำนวนอะตอมของธาตุนั้น หรือถือว่าเป็นปฏิภาคโดยตรงกับความเข้มข้นของธาตุนั้นในสารละลายตัวอย่าง คั่งสมการ

$$A = K \cdot C$$

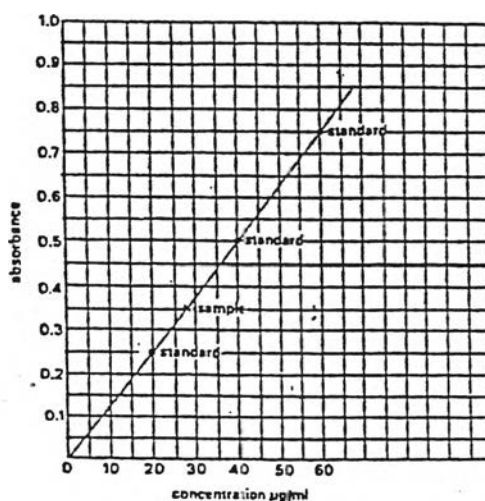
เมื่อ A = แอมซอร์แนนซ์

K = ค่าคงที่

C = ความเข้มข้นของธาตุในสารตัวอย่าง

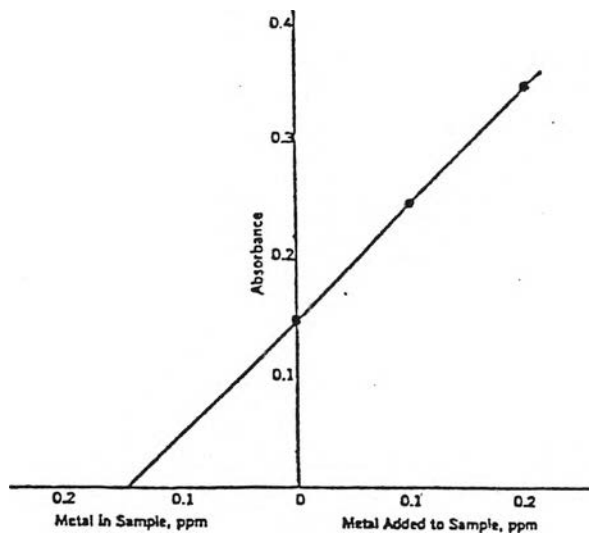
ดังนั้น วิธีที่ใช้ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างจึงนิยมกระทำโดยใช้วิธี 2 วิธีคือ

1. Calibration method เป็นวิธีหาความเข้มข้นของธาตุในสารตัวอย่าง โดยอ่านจากกราฟมาตรฐาน ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแอมซอร์แนนซ์กับความเข้มข้นต่าง ๆ กันของสารละลายมาตรฐานที่เตรียมขึ้น กราฟที่ได้อาจเป็นเส้นตรงหรือเป็นเส้นโค้งก็ได้ และกราฟนี้ต้องทำใหม่ทุกครั้งที่มีการเปลี่ยนแปลงสภาวะของเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ตัวอย่างกราฟมาตรฐานดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แสดงตัวอย่างกราฟมาตรฐานที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AAS

2. Standard Addition method เป็นวิธีหาความเข้มข้นของธาตุในสารตัวอย่างที่มีสารปนเปื้อนและยากที่จะกำจัดออกได้หมด หรือมีความเข้มข้นต่ำมาก ๆ ยากแก่การวิเคราะห์ การวิเคราะห์ทำได้โดยเตรียมสารละลายมาตรฐานที่มีความเข้มข้นต่างกัน 1 ชุด (4-5 ความเข้มข้น) แล้วเติมสารละลายตัวอย่างลงไปในปริมาณที่เท่า ๆ กัน และนำไปวัดค่าแอมบอร์แมนซ์ นำผลที่ได้มาเขียนกราฟระหว่างความเข้มข้นของสารละลายกับค่าแอมบอร์แมนซ์ ตัวอย่างกราฟที่ได้แสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แสดงตัวอย่างกราฟมาตรฐานโดยวิธี Standard addition

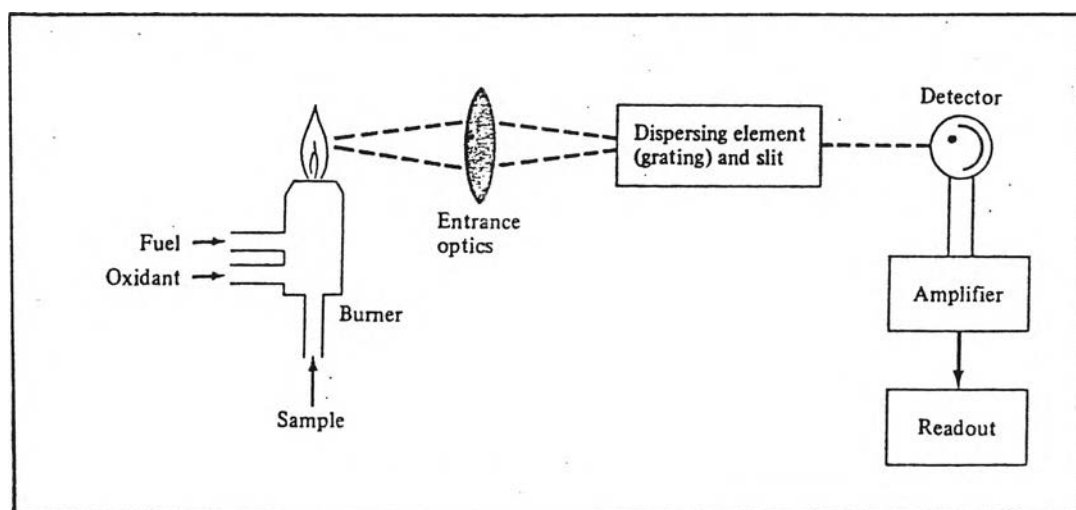
ลากเส้นกราฟตัดแกนตั้งแล้วต่อออกไปต่อแกนนอน จุดตัดแกนนอนคือ ค่าความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างนั้น หรืออาจใช้วิธีคำนวณก็ได้ดังนี้ แบ่งสารละลายตัวอย่างอันหนึ่งออกเป็น 3 ส่วนเท่า ๆ กัน สมมติให้มีธาตุที่ต้องการหาปริมาณเท่ากับ x นำส่วนที่หนึ่งมาเติมสารละลายมาตรฐานที่มีธาตุชนิดเดียวกับธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ลงไป มีปริมาณเท่ากับ a นำส่วนที่สองมาทำเช่นเดียวกัน แต่เติมสารละลายมาตรฐานในปริมาณต่างกันให้เป็น b ส่วนที่สามไม่ต้องเติมอะไร และทำให้สารละลายทั้งสามมีปริมาตรเท่ากัน นำสารละลายทั้งสามส่วนไปวัดค่าแอมบอร์แมนซ์ ให้ส่วนที่หนึ่งวัดได้ A_1 ส่วนที่สองวัดได้ A_2 และส่วนที่สามวัดได้ A_3 ค่าของ x จะคำนวณได้จากสมการ

$$\frac{x}{x + a} = \frac{A_3}{A_1} \quad \text{หรือ} \quad \frac{x}{x + b} = \frac{A_3}{A_2}$$

2.1.2 เฟลมโฟโตเมตรี (Flame Photometry Method)

เฟลมโฟโตเมตรี เป็นวิธีวิเคราะห์ทางสเปกโทรสโกปีที่เกี่ยวข้องกับการคายพลังงานออกมาเป็นคลื่นแสงของอะตอมที่ถูกกระตุ้น โดยใช้เปลวไฟเป็นแหล่งของพลังงานความร้อน เพื่อใช้ในการผลิตและการกระตุ้นอะตอมอิสระ อะตอมที่สถานะกระตุ้น เมื่อลดระดับพลังงานไปอยู่ที่สถานะพื้น หรือระดับพลังงานที่ต่ำกว่าจะคายคลื่นแสงที่มีความถี่ต่าง ๆ กันออกมา ความยาวของคลื่นแสงที่ถูกคายออกมาเป็นลักษณะเฉพาะของธาตุ เทคนิคนี้ใช้ในการวิเคราะห์สำหรับโลหะแอลคาไล และแอลคาไลน์เอิร์ทเป็นส่วนใหญ่ เพราะเป็นธาตุที่กระตุ้นได้ง่ายด้วยความร้อนจากเปลวไฟ เปลวไฟที่ใช้กันโดยทั่วไปใน Flame Photometry ได้แก่ อากาศ-ไฮโดรเจน และอากาศ-อะเซทิลีน

ส่วนประกอบหลักของเฟลมโฟโตมิเตอร์ ประกอบด้วยส่วนต่าง ๆ ดังแสดง
ในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แสดงส่วนประกอบของเครื่องเฟลมโฟโตมิเตอร์ (15)

2.1.3 ไอ ซี พี อะตอมมิค อิมิสชัน สเปกโทรเมตรี (ICP-Atomic emission Spectrometry) (16)

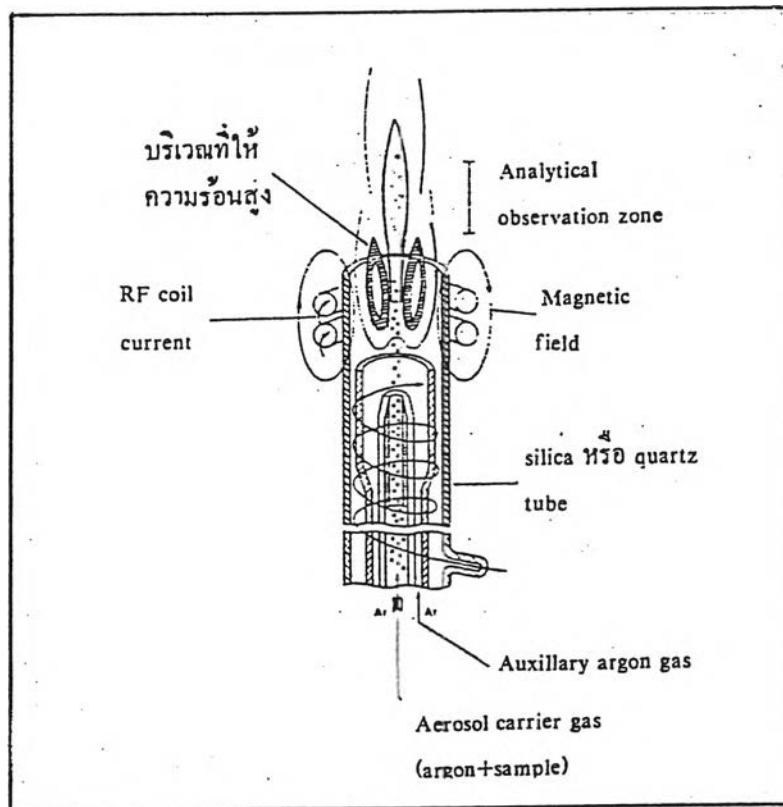
ICP ย่อมาจากคำว่า Inductive Coupled Plasma ซึ่งเป็นขบวนการอย่างหนึ่งที่นำมาใช้สำหรับทำคพลาสมา (Plasma torch) ที่ให้ความร้อนสูงมากจนสามารถทำให้สารต่าง ๆ แยกตัวเป็นอะตอม เกิดการกระตุ้นและเกิดการแตกตัวเป็นไอออนได้อย่างดี พลาสมา หมายถึง อะตอมหรือโมเลกุลของแก๊สที่เกิดการแตกตัวเป็นไอออนบวก และอิเล็กตรอน ซึ่งการแตกตัวนี้อาจจะแตกตัวหมดหรือแตกตัวเป็นเพียงบางส่วนก็ได้ ดังนั้นโดยทั่วไปแล้ว พลาสมา-

แก๊ส จึงประกอบด้วย โมเลกุล อะตอม อะตอมที่ถูกกระตุ้น (excited atom) ไอออนบวก และอิเล็กตรอน

หลักการของ ICP

เมื่อใช้แก๊สอะตอมเดี่ยว เช่น อาร์กอน ที่มีความเร็วพอเหมาะผ่านเข้าไปในซิลิกา หรือ quartz tubes (รูปที่ 2.4) ซึ่งโดยรอบจะมีขดลวดเหนี่ยวนำเป็นท่อกลวงทำด้วยทองแดง แล้วต่อเข้ากับ Radio frequency generator (RF generator) ที่สามารถให้ความถี่ได้ถึง 27 MHz RF generator นี้ประกอบด้วย Power supply และ oscillator เมื่อผ่าน radio frequency เข้าไปในขดลวดเหนี่ยวนำ และใช้ power เป็นกิโลวัตต์ จะทำให้เกิดการชักนำกระแสไฟฟ้าขึ้นเรียกว่า eddy current ไหลไปตามผิวของท่อทองแดงและเกิดเส้นแรงแม่เหล็กเหนี่ยวนำ จากขดลวดไปสู่แก๊สอาร์กอนที่แตกตัวเป็นไอออนแล้วจะทำให้เกิด induction heat อย่างมาก และจะมีเปลวเพลิงเกิดขึ้นถ้าใช้ igniter คือ Tesla coil และ silica tube เพื่อทำให้เกิดพลาสมาขึ้นมาก่อนเล็กน้อย เมื่อปรับอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนให้พอเหมาะจะทำให้บริเวณการเกิดพลาสมามีลักษณะเป็นรูปทรงกรวยออกกลาง หรือรูปโค้นท์ แต่ทั้งนี้ต้องขึ้นอยู่กับ RF ที่ใช้ด้วย ความร้อนที่เกิดขึ้นที่ผิวรอบนอกของพลาสมาจะมีอุณหภูมิสูงกว่าส่วนที่อยู่ตรงกลาง (แบบรูปโค้นท์) ซึ่ง aerosol ผ่านเข้าไป แต่ก็มีอุณหภูมิสูงพอที่จะทำให้สาร โมเลกุล แตกตัวเป็นอะตอม ถูกกระตุ้นและเกิดการแตกตัวเป็นไอออนได้ แก๊สอาร์กอนที่ผ่านเข้าไปเพื่อทำให้เกิดพลาสมานั้น โดยทั่วไปจะผ่านเข้าไปในแนวตั้งฉากกับตัว silica tube ที่ใช้ทำคพลาสมา ซึ่งอยู่ตรงชั้นกลาง แก๊สที่ผ่านชั้นนอกจะทำหน้าที่เป็น coolant ทำให้พลาสมาที่เกิดขึ้นเสถียร และยังช่วยมิให้เกิดการ discharge เมื่อออกสู่ภายนอก ส่วนชั้นในสุดสำหรับผ่าน aerosol ของสารตัวอย่างที่จะวิเคราะห์

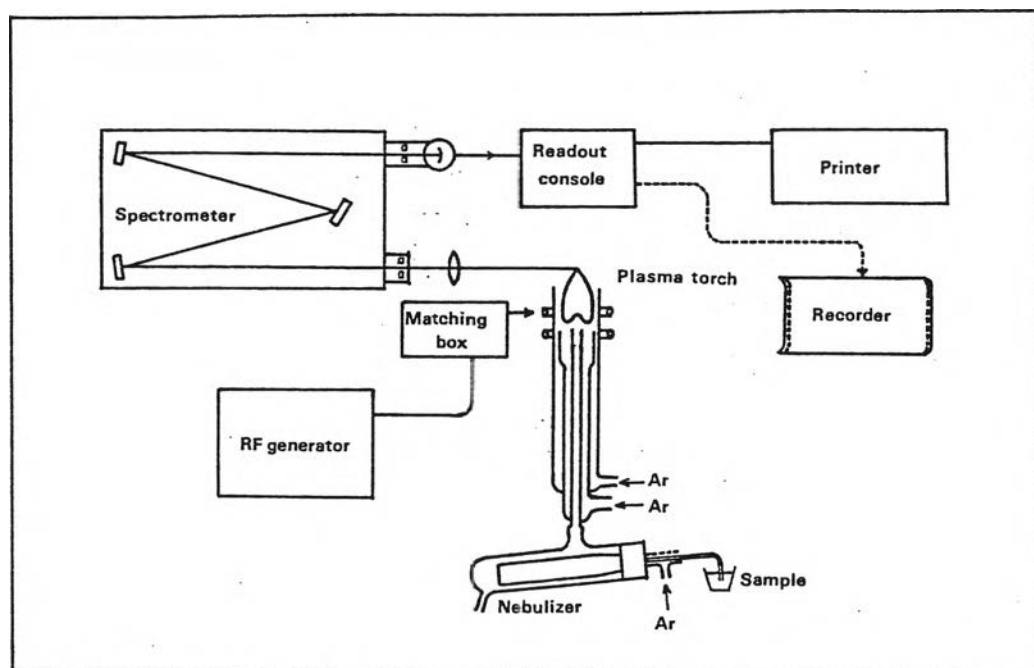
ในการทำให้เกิดพลาสมาตอนเริ่มต้นนั้น โดยทั่วไปมักจะใช้ igniter หรือ ignition device ซึ่งอาจเป็น Tesla coil ที่ประกอบด้วยขดลวดความต้านทาน แล้วต่อกับ RF และ power supply ความร้อนที่เกิดขึ้นก็เช่นเดียวกับการทำให้เกิดพลาสมา เมื่อใช้ Tesla coil ไปแตะกับ Plasma tube ก็จะทำให้แก๊สอาร์กอนเกิดการแตกตัวเป็นไอออนได้



รูปที่ 2.4 แสดงรูปตัดของ ICP torch

การทำงานของ ICP

ICP ใช้เป็น excitation source อย่างหนึ่งสำหรับหาปริมาณของธาตุ ซึ่งทำให้อยู่ในรูปของสารละลาย เมื่อใช้เทคนิคการวิเคราะห์ทาง Atomic Emission Spectrometry เครื่องนี้จะต้องนำไปต่อเข้ากับเครื่อง Spectrometer สำหรับตัว ICP มีค่าต่าง ๆ ที่จะต้องควบคุมให้เหมาะสม เพื่อให้ทำงานได้ผลดี เช่น การใช้ power และ RF อัตราการไหลของแก๊ส และของสารตัวอย่าง ตลอดจนช่วงระยะเวลาที่จะวัดความเข้มชั้นของแสงที่เกิดขึ้น ลักษณะของเครื่องมือแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 แสดงลักษณะของเครื่องมือ ICPS

2.1.4 X-ray Fluorescence Spectrometry (17, 18)

เป็นเทคนิคที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์สารทั้งเชิงคุณภาพ และปริมาณวิเคราะห์ ได้อย่างดีในตัวอย่างหลายชนิดด้วยกัน ทั้งปริมาณของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในตัวอย่างจะต้อง มีความเข้มข้นมากพอ มิใช่เป็น trace elements เนื่องจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้เป็น การวิเคราะห์แบบ non-destructive analysis

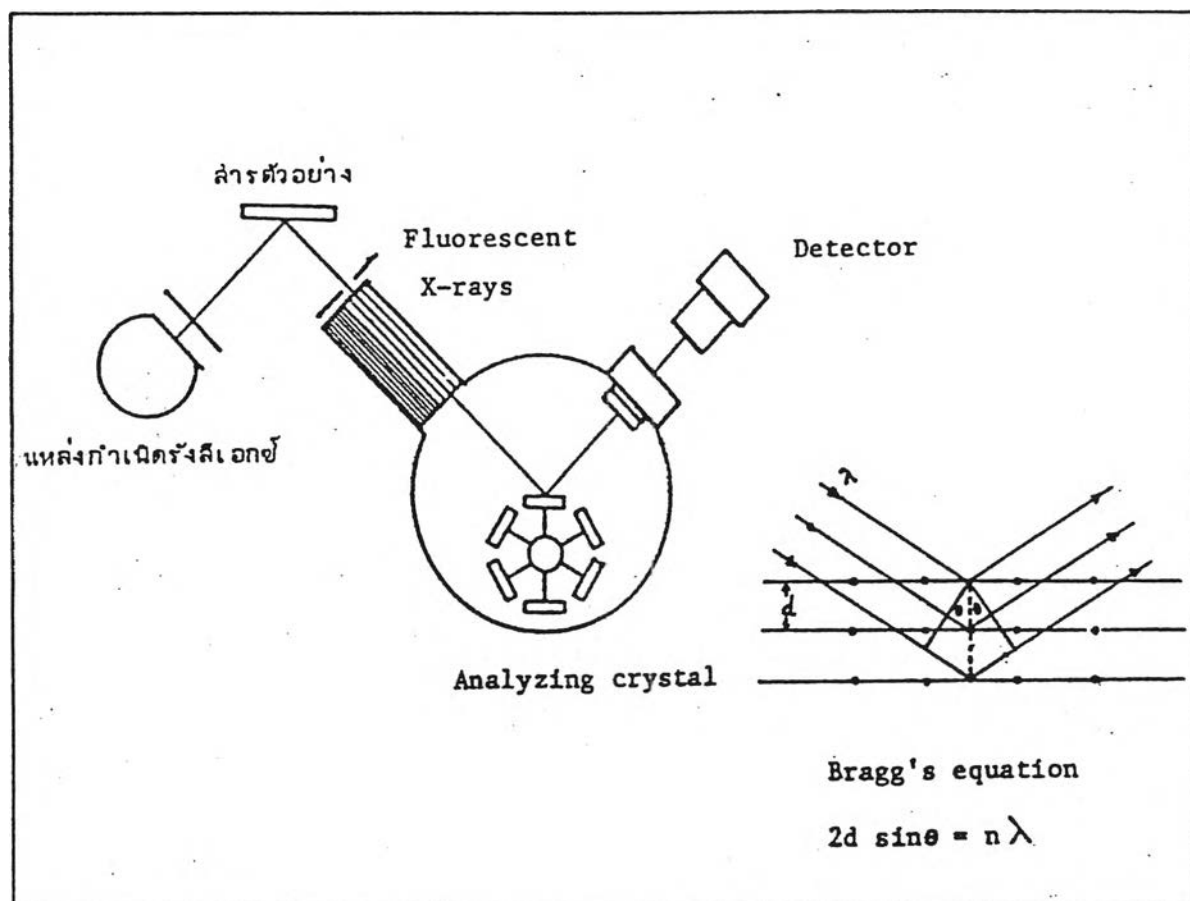
X-ray fluorescence spectrometer มีด้วยกัน 2 ระบบคือ

1. Wavelength dispersive X-ray spectrometer
2. Energy dispersive X-ray spectrometer

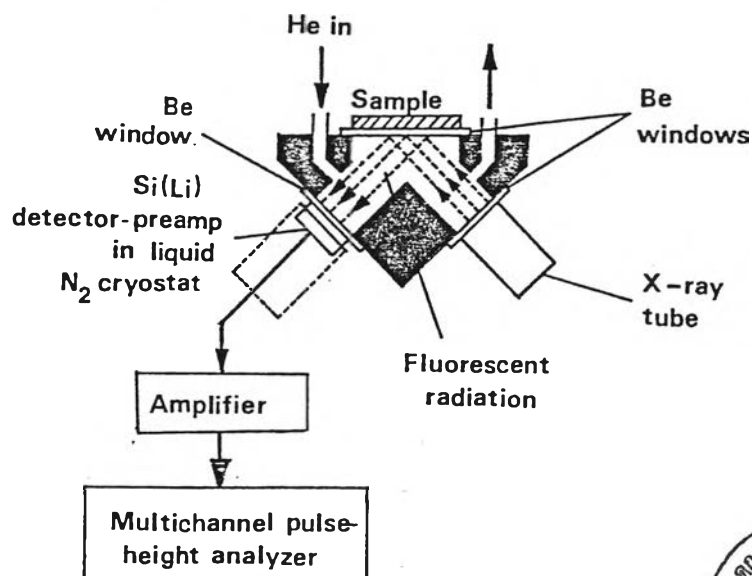
เครื่อง X-ray fluorescence spectrometer หึ่งสองชนิดนี้ มีข้อดีข้อเสีย และความเหมาะสมในการใช้วิเคราะห์สารคนละแบบ หลักการวิเคราะห์มีดังต่อไปนี้

สารตัวอย่างที่จะวิเคราะห์ ถ้าเป็นแร่จะต้องบดให้ละเอียดขนาดประมาณ 50-300 เมช นำไปอัดให้เป็นแผ่นหรือเม็ด (pellet) ความจริงแล้วเทคนิคในการเตรียมสารตัวอย่างมีหลายวิธี ทั้งขึ้นอยู่กับชนิดของสารตัวอย่าง เมื่อเตรียมตัวอย่างได้แล้ว นำไปอบรังสีเอกซ์ (X-ray bombardment) ซึ่งได้จากแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ ทำให้ fluorescent X-ray จากธาตุต่าง ๆ เกิดขึ้น จะมีพลังงานหรือความยาวคลื่นแตกต่างกันตามชนิดของธาตุ ซึ่งเป็นคุณสมบัติเฉพาะทำให้สามารถนำไปใช้ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพได้ และความเข้มหรือปริมาณของรังสีที่เกิดขึ้นนี้สามารถวัดได้ และนำไปใช้ในการหาปริมาณของธาตุแต่ละชนิดได้อีกด้วย โดยเทียบกับสารมาตรฐาน

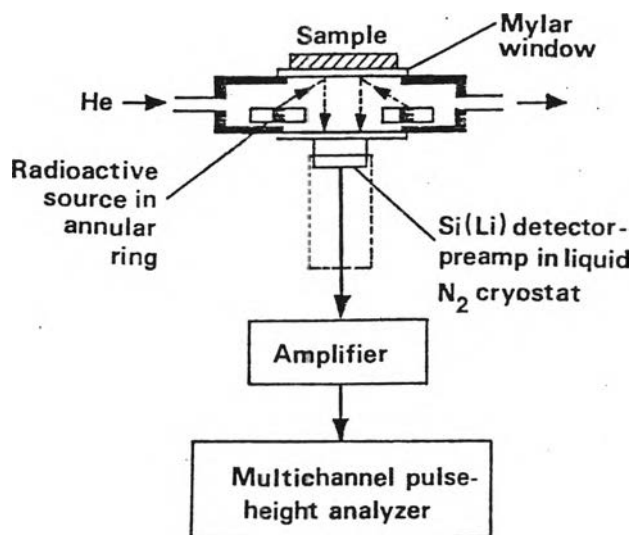
ในการที่จะบอกว่า รังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นมีพลังงานเท่าใด หรือมีความยาวคลื่นเท่าใด จำเป็นจะต้องมีส่วนประกอบของเครื่องมือทำหน้าที่กระจายแสง (dispersion) ซึ่งเรียกว่า analyzing crystal โดยเป็นไปตาม Bragg's equation แล้วจึงผ่าน collimator ไปยัง detector อีกครั้งหนึ่ง เพื่อวัดมุม 2θ และความเข้มของรังสีเอกซ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.6 แต่ถ้าเป็นระบบ Energy dispersive แล้ว X-ray ที่เกิดขึ้นจะผ่านเข้า solid state detector (Si detector) ซึ่งต่อเข้ากับ MCA (multichannel analyzer) และบันทึกผลออกมาเป็น X-ray spectra ซึ่งสามารถหาพลังงานของ X-ray ได้ ดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.6 แสดงลักษณะของเครื่อง X-ray fluorescence spectrometer แบบ wavelength dispersive system (19)



(a)



(b)

รูปที่ 2.7 แสดงส่วนประกอบของ Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer โดยมีแหล่งที่ทำให้เกิดการกระตุ้นจาก (a) หลอด X-ray (b) เรดิโอไอโซโทป

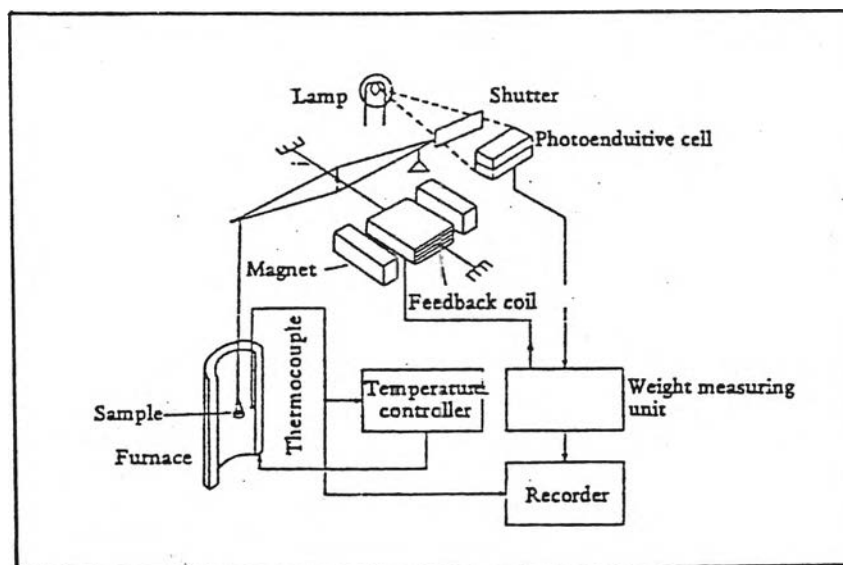
2.1.5 Thermal Analysis (18)

ลักษณะเฉพาะของการวิเคราะห์ทางด้าน Thermal analysis คือการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของสาร แล้วทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงต่าง ๆ ขึ้นกับสารนั้น ๆ เช่น มวล ความร้อนของปฏิกิริยา ปริมาตรเพิ่มขึ้นหรือลดลง เป็นต้น ในงานวิจัยนี้ได้นำเทคนิคทาง Thermal analysis มาใช้ 2 วิธีด้วยกันคือ

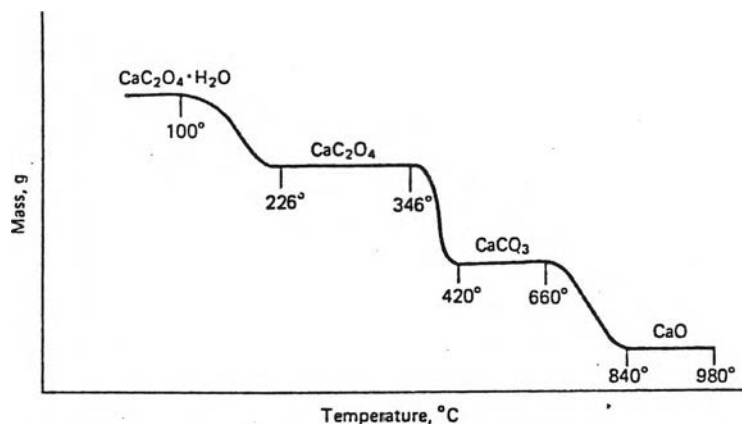
1. Thermogravimetric Analysis

การวิเคราะห์ทาง Thermogravimetric นั้น การเปลี่ยนแปลงมวลของสารตัวอย่างจะถูกบันทึกอย่างต่อเนื่อง ตลอดเวลาที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิห้องถึง 1200 องศาเซลเซียส โดยที่อุณหภูมิจะเพิ่มขึ้นแบบเส้นตรง จากกราฟแสดงความสัมพันธ์ของมวลสารกับอุณหภูมิ (Thermogram) ทำให้ได้ข้อมูลที่ใช้ได้ทั้งทางด้านคุณภาพวิเคราะห์และปริมาณวิเคราะห์

อุปกรณ์สำคัญที่ใช้ในการวิเคราะห์ ประกอบด้วย เครื่องชั่งที่มีความไวสูง, เตาเผา, เครื่องควบคุมและโปรแกรมอุณหภูมิของเตาเผา เครื่องบันทึกที่ให้กราฟของมวลของสารเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 2.8 และ 2.9



รูปที่ 2.8 Principle of Shimadzu Micro-Thermobalance (20)

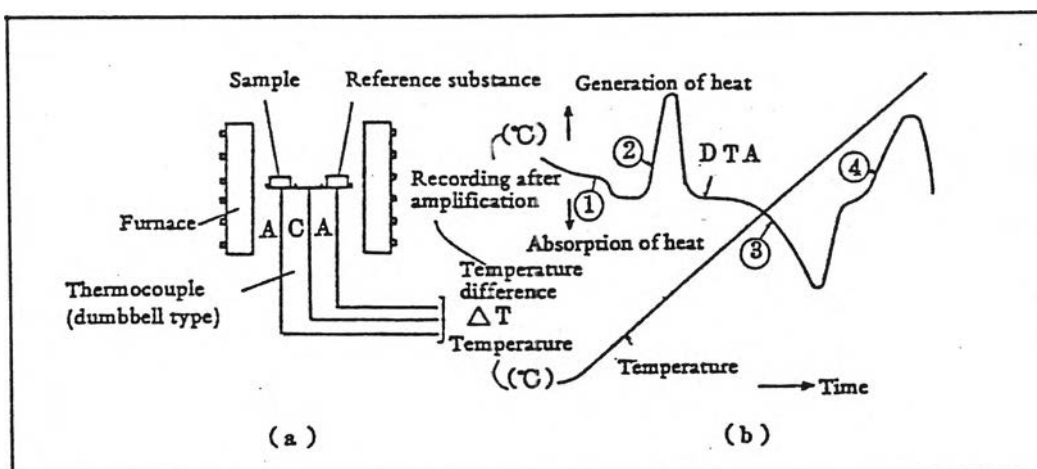


รูปที่ 2.9 แสดง Thermogram จากการสลายตัวของ $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (18)

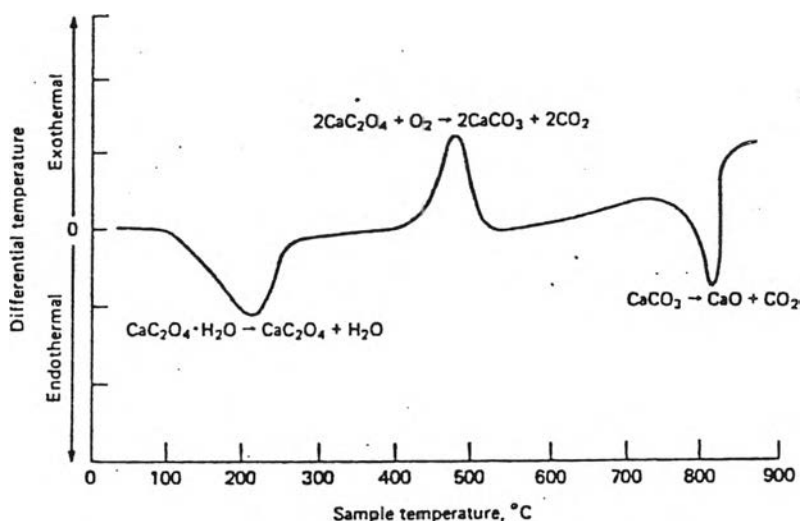
2. Differential Thermal Analysis (DTA)

ใช้กันมากในการหาคุณสมบัติเฉพาะตัวในด้านความร้อนของสาร

หลังจากเตรียมสารตัวอย่างและสารมาตรฐานที่อยู่ตัว (stable) ต่อความร้อน (เช่น α -alumina, fuse quartz) แล้วให้ความร้อนแก่สารด้วยอัตราคงที่ค่าหนึ่ง ผลต่างของอุณหภูมิ (ΔT , °C) ระหว่างสารทั้งสองและอุณหภูมิของสาร (T, °C) จะถูกวัดและบันทึกไว้ ดังรูปที่ 2.10 และ 2.11 ดังนั้น DTA จะตรวจวัดความไม่สมดุลของอุณหภูมิระหว่างสารมาตรฐานและสารตัวอย่าง ซึ่งมีการดูดหรือคายความร้อนเกิดขึ้นระหว่างกระบวนการให้ความร้อน (heating process)



รูปที่ 2.10 Principle of Micro-DTA (20)



รูปที่ 2.11 แสดง Differential thermogram การสลายตัวของ $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ในบรรยากาศของแก๊สออกซิเจน (18)

2.2 ฟลูออโรไดเซชัน

เป็นเทคนิคหนึ่งที่นักวิทยาศาสตร์พยายามพัฒนาขึ้นมาใช้ในงานอุตสาหกรรม เพราะใช้พลังงานต่ำ แต่ได้ประสิทธิภาพการทำงานสูง เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการผลิตที่ใช้อยู่ในปัจจุบันหรือแบบเก่า ๆ ที่ปฏิบัติกันมาช้านานแล้ว

หลักการสำคัญของฟลูออโรไดเซชันคือ กรรมวิธีที่ทำให้เม็ดของแข็งเคลื่อนไหวยู่ในภาชนะได้เหมือนกับของไหล กรรมวิธีนี้ต้องอาศัยแรงจากของไหล (อาจเป็นของเหลวหรือแก๊ส) ที่ถูกส่งผ่านมาจากด้านล่างของภาชนะ ซึ่งทำหน้าที่เหมือนกับแรงพยุง ทำให้เม็ดของแข็งลอยอยู่ท่ามกลางกระแสของไหล เม็ดของแข็งในสภาวะดังกล่าวเป็นเม็ดของแข็งที่เสมือนกับอยู่ในสภาวะไร้น้ำหนัก จึงเคลื่อนที่ไปอยู่ในตำแหน่งต่าง ๆ ของชั้นเม็ดของแข็งได้อย่างอิสระ สภาพเช่นนี้เราเรียกชั้นเม็ดของแข็งว่าอยู่ในสภาวะฟลูออโรไดเซชัน ด้วยคุณประโยชน์นี้ นักวิทยาศาสตร์จึงได้นำเทคนิคฟลูออโรไดเซชันไปใช้ประยุกต์กับงานต่าง ๆ ดังเช่น ในอุตสาหกรรมของประเทศไทยมีการนำไปประยุกต์ใช้กับการอบแห้งผลิตภัณฑ์ยา การเคลือบเม็ดยา การอบแห้งอาหารสัตว์ การอบแห้งผลิตภัณฑ์น้ำตาลทราย การกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม การอบแห้งเม็ดพลาสติก ส่วนการดล่งแร่ ได้มีนักวิทยาศาสตร์หลายท่านนำมาประยุกต์ใช้ และผลปรากฏว่าใช้ได้ดีกับการดล่งแร่เหล็ก แร่ไฟไรต์ การ calcination หินปูน เป็นต้น สิ่งสำคัญในการดล่งแร่คือ ความร้อนหรือพลังงานที่ต้องการ

ถ่ายเทให้กับสารประกอบในแร่เพื่อให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลถูกรบกวนจนกระทั่งขาดออกจากกันเหลือเพียงสารประกอบที่มีโมเลกุลเล็กลง ความร้อนนี้อาจให้โดยตรงจากอากาศร้อน สำหรับเทคนิคฟลูอิดิเซชันอาจผสมเม็ดถ่านกับเม็ดแร่แล้วเผาในเตาถลุงพร้อมกัน (21) หรือให้ความร้อนผ่านผนังเตาถลุงแร่ก็ได้

ขณะที่เม็ดแร่ลอยตัวอยู่อย่างอิสระ ผิวหน้าของเม็ดแร่มีโอกาสสัมผัสกับอากาศร้อนที่พัดผ่านขึ้นมาได้ทั้งหมด โมเลกุลของสารประกอบที่สลายจากในเม็ดแร่สู่ผิวหน้าจะถูกอากาศพัดพาออกไปอย่างรวดเร็ว จึงลดเวลาสำหรับการถลุงได้อย่างมาก เป็นการสิ้นเปลืองพลังงานน้อยกว่าการถลุงแบบเม็ดแร่บรรจุในเตาเผาไม่เคลื่อนที่ ซึ่งต้องใช้เวลาลงนานกว่า



การถ่ายเทความร้อนในฟลูอิดิเซชัน (22)

ดังได้กล่าวย่อ ๆ ว่า การถ่ายเทความร้อนจะเกิดขึ้นได้ 2 ลักษณะคือ

1. การถ่ายเทความร้อนระหว่างเม็ดของแข็งกับของไหล กลไกของกระบวนการนี้แบ่งเป็นกระบวนการย่อย 2 ประเภทคือ ความร้อนจากของไหลถ่ายเทให้กับเม็ดของแข็งในเบค และความร้อนจากเม็ดของแข็งถ่ายเทให้กับของไหล ซึ่งกระบวนการนี้กระทำได้แบบต่อเนื่องทั้งของไหลและเม็ดของแข็ง

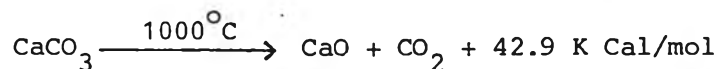
2. การถ่ายเทความร้อนจากผิวของหอยท่ดลงให้แก่เม็ดของแข็ง กลไกที่เกิดขึ้นสำหรับการถ่ายเทความร้อนแบบนี้มีอยู่ 3 สมมติฐานคือ

2.1 ระหว่างผนังของหอยท่ดลงกับเม็ดของแข็งที่เคลื่อนที่อยู่ในเบคมีชั้นของไหลเป็นฟิล์มบาง ๆ ทำหน้าที่เหมือนเบาะ ความร้อนจากผนังจะต้องผ่านชั้นนี้ก่อนถึงจะเดินทางไปถึงเม็ดของแข็งโดยสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนจะเป็นสัดส่วนผกผันกับความหนาของฟิล์ม

2.2 จากการเคลื่อนที่ของเม็ดของแข็ง บางครั้งเม็ดของแข็งวิ่งเข้าไปกระทบกับผนังเองโดยตรงในช่วงเวลาสั้น ๆ ความร้อนจากผนังผ่านเข้ามาในเม็ดของแข็งด้วยวิธีการนำ ทั้งนี้เกิดจากอุณหภูมิต่างระหว่างผนังกับเม็ดของแข็ง

2.3 ฟองแก๊สลอยผ่านเบคตรงบริเวณใกล้ผนัง เมื่อฟองแก๊สลอยผ่านไป กลุ่มเม็ดของแข็งกลุ่มหนึ่งก็เข้ามาแทนที่ กลุ่มเม็ดของแข็งนี้ก็จะรับความร้อนจากผนังแล้วหลุดไป เพราะฟองแก๊สที่ลอยตามมาด้านหลังดันกลุ่มเม็ดของแข็งให้อยู่ในส่วนอื่นของเบค ความร้อนทั้งหมดก็จะมาสะสมอยู่ในเบคหนาแน่น

การนำเทคนิคฟลูอิดเซชันมาใช้ในการ calcination หินปูนและโคลอไมต์นั้น สามารถที่จะใช้เชื้อเพลิงเผาโดยตรงในฟลูอิดไคซ์เบด ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นดังนี้



ปฏิกิริยานี้ต้องใช้ความดันสูง ทั้งแก๊สและของแข็งจะออกจากเบดที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส (23) ได้มีผู้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการ calcination แร่โคลอไมต์ไว้ดังนี้ Flament, G. และคณะ (24) ใช้ gas-solid high temperature reactor ในการศึกษา catalytic effect ของไอน้ำในการสลายตัวด้วยความร้อนของโคลอไมต์ เพื่อใช้ในการผลิตแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และ lime ในฟลูอิดไคซ์เบด Hehl, M. และคณะ (25) ได้ศึกษาการสลายตัวของแร่โคลอไมต์ใน bench-scale fluidized bed reactor ที่อุณหภูมิ 600-1000 องศาเซลเซียส โดยทำทั้งแบบ batch และแบบต่อเนื่อง โดยเขาได้ศึกษาถึงอุณหภูมิของเบด ความดันตก ความเร็วของแก๊ส solid conversion และ specific interfacial area ของของแข็ง Denloye, A.O. และคณะ (26) ทำการศึกษาทาง thermodynamic ใน fluidized bed combustor พบว่าหินปูนและโคลอไมต์มีการสลายตัวอย่างสมบูรณ์ที่ 850 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะถูกกำจัดโดยแคลเซียมออกไซด์ใน combustor และปฏิกิริยาจะเกิดได้ไม่คืนกถ้ามีโซเดียมคลอไรด์ หรือ S-capture enhancing additive อยู่ใน combustor ด้วย

ส่วนการนำเทคนิคของฟลูอิดเซชันมาใช้กับงานถลุงโลหะนั้น แบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ

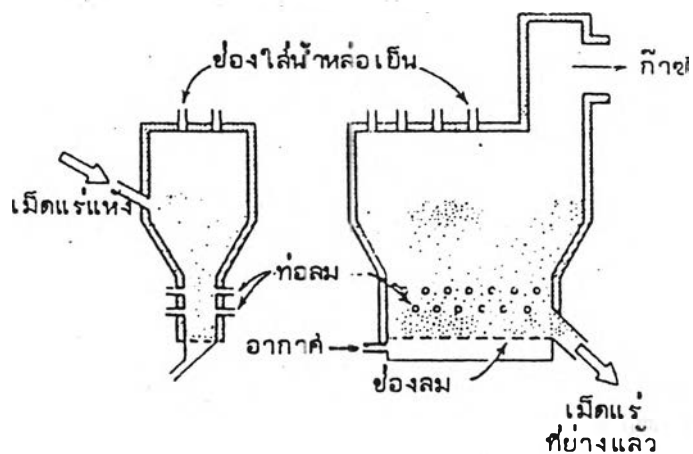
1. การถลุงโดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ลักษณะการถลุงแร่โดยวิธีนี้ ถ้าเป็นการแยกเอาโลหะในแร่ขึ้นมา โลหะที่แยกออกมานั้นจะเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจน ซึ่งในการถลุงจะใช้อากาศพ่นเข้าไปแทนที่จะใช้ออกซิเจนโดยตรง เช่น การถลุงแร่สังกะสี (Zinc blende) สังกะสีจะอยู่ในรูปของสังกะสีซัลไฟด์ เมื่อทำการถลุงจะเกิดปฏิกิริยาดังนี้คือ



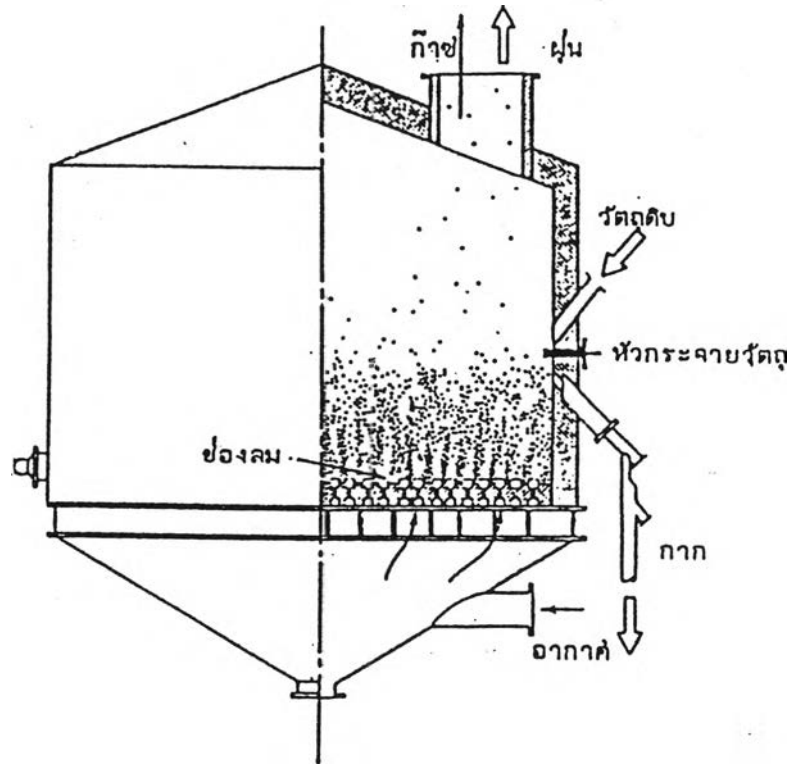
การถลุงแร่จะป้อนแร่สังกะสีที่ละเอียดโดยใช้แร่ผสมกับน้ำเข้าไปในลักษณะที่เป็นสเลอรรี่ (slurry) น้ำจะทำหน้าที่คอยควบคุมอุณหภูมิของการถลุงให้อยู่ในช่วงอุณหภูมิ

800-900 องศาเซลเซียส ลักษณะของเครื่องมือที่ใช้ถลุง ดังแสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 แสดงเตาที่ใช้ในการถลุงแร่สังกะสี (27)

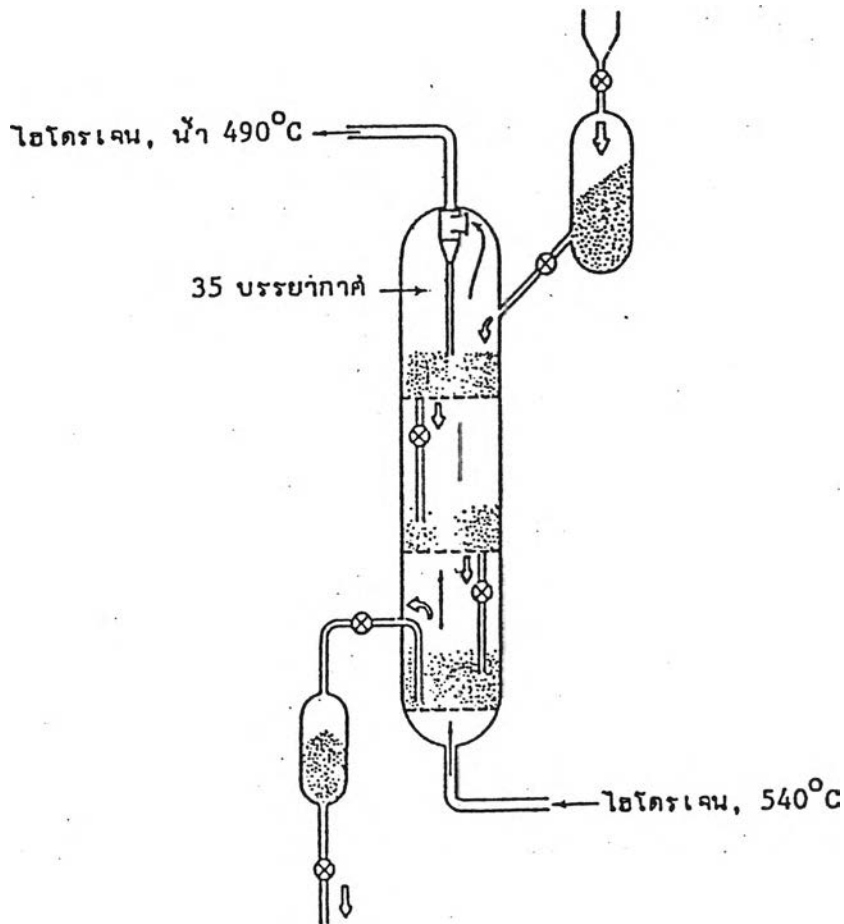
การผลิตแก๊สซิลเฟอร์ไดออกไซด์ เป็นกระบวนการหนึ่งที่อาศัยหลักการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยการเผาแร่ที่มีองค์ประกอบอยู่ในรูปของซิลไฟด์ เช่น แร่ไพไรต์ โดยการป้อนแร่ที่บดแล้วเข้าทางด้านข้างของเตาถลุง อากาศจะพ่นเข้าทางด้านล่างของเตา อุณหภูมิที่ใช้ถลุง 650-700 องศาเซลเซียส จะได้แก๊สซิลเฟอร์ไดออกไซด์ออกมาทางด้านบนของเตา แล้วอัดเก็บไว้ในถังได้ (28) ลักษณะของเครื่องมือดังแสดงในรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 แสดงการถลุงแร่ไพไรต์สำหรับผลิตแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (28)

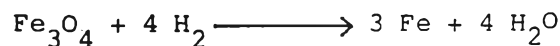
2. การถลุงโดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน

การถลุงแร่โดยวิธีนี้นิยมใช้ถลุงแร่เหล็กในอุตสาหกรรมผลิตเหล็กและเหล็กกล้า เทคนิคของฟลูอิโดเซชันเป็นเทคนิคใหม่ที่น่าสนใจแทนการถลุงโดยใช้เตาเผาแบบ blast furnace ซึ่งเป็นวิธีที่ใช้กันมานาน และเป็นการปรับปรุงแก้ไขข้อเสียต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นขณะถลุงด้วย เพราะในการถลุงต้องใช้อุณหภูมิสูง ปัญหาที่เกิดขึ้นคือ เมื่อแร่หลอมตัวจะมีความหนืดมาก และเกาะติดผนังเตา ทำให้เกิดความยุ่งยากและทำให้ปฏิกิริยาช้าลง จึงได้ปรับปรุงเทคนิคของฟลูอิโดเซชันขึ้น โดยสามารถถลุงแร่ได้ที่อุณหภูมิต่ำ ๆ ภายใต้อุณหภูมิที่ต่ำ ลักษณะเครื่องมือดังแสดงในรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 แสดงเตาที่ใช้ในการลดแร่เหล็ก (29)

ลักษณะของเครื่องมือเป็นระบบปิด เพื่อป้องกันการรั่วไหลของอากาศ การทำงานของเครื่องมือจึงต้องทำเป็น batch เพราะทำให้มีประสิทธิภาพในการลดแร่สูงขึ้น โดยจะป้อนแร่ที่จะลดเข้าไปทางด้านบนของเตา ซึ่งควบคุมโดยใช้วาล์ว (valve) ไล่อากาศภายในเตาออกให้หมด แล้วจึงอัดแก๊สไฮโดรเจนเข้าไปประมาณ 46 บรรยากาศ ภายในเตาจะแบ่งออกเป็นช่วง ๆ ซึ่งมีวาล์วคอยปิดเปิด ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



ในแต่ละช่วงนั้นแร่จะถูกรีดิวซ์ได้แตกต่างกัน โดยช่วงล่างจะถูกรีดิวซ์ได้มากที่สุด ด้วยเทคนิคนี้จะได้ผลิตภัณฑ์ซึ่งเป็นผงเหล็ก (29) สามารถนำไปใช้ในงานต่าง ๆ ได้ตามต้องการ

นอกจากนี้ยังสามารถนำไปใช้ในการลดแร่แม่ไรต์ โดย กรรณิการ์ (21) ได้ลดแร่แม่ไรต์โดยใช้ถ่านไม้เป็นตัวรีดิวซ์ เปลี่ยนแม่เหล็กเพตไนแร่ให้อยู่ในรูปของแม่เหล็ก-ซิลไฟต์ ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ได้ % conversion เท่ากับ 86

ดังนั้นจะเห็นได้ว่า เทคนิคฟลูอิดเซชันได้มีนักวิทยาศาสตร์นำมาประยุกต์กับการศึกษา การลดแรงและประสบความสำเร็จค่อนข้างสูง สำหรับในประเทศไทยมีอุตสาหกรรมบางอย่าง ได้ใช้เทคนิคนี้แล้ว ปรากฏว่าประสบความสำเร็จอย่างสูง ส่วนอุตสาหกรรมลดแรงยังใช้วิธีดั้งเดิม ถ้าหากการวิจัยสามารถปรับปรุงจนผลการลดแรงได้คุณภาพของแรงสูงแล้วก็จะได้นำเสนอต่อวงการ อุตสาหกรรมต่อไปในอนาคต

2.3 กระบวนการเตรียมสารประกอบแมกนีเซียมคาร์บอเนต

แมกนีเซียมคาร์บอเนตเป็นวัตถุดิบที่สำคัญตัวหนึ่งที่ใช้ในการเตรียมแมกนีเซียมและสารประกอบของแมกนีเซียม แมกนีไซต์ในธรรมชาติเกิดอยู่ในรูปของแมกนีเซียมคาร์บอเนต ซึ่งโดยทั่วไปแล้วจะไม่บริสุทธิ์พอที่จะนำมาใช้ในอุตสาหกรรม จะต้องทำให้บริสุทธิ์เสียก่อน ดังนั้นการนำแมกนีไซต์มาใช้ประโยชน์จึงมีขีดจำกัด เพราะขบวนการที่ใช้จะเปลืองประโยชน์ และสารที่ได้มักจะไม่บริสุทธิ์พอที่จะนำไปใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ ในปัจจุบันนี้ขบวนการการทำแมกนีไซต์และโดโลไมต์ให้บริสุทธิ์นั้น มักใช้ขบวนการ carbonation ของแร่ที่ผ่านการ calcination แล้ว แร่ที่ผ่านการ calcination จะถูกทำให้เป็นสารละลายชั้น ๆ (slurry) ในน้ำ และผ่าน flue gases ซึ่งมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อยู่ด้วย วิธีนี้จะได้สารละลายที่ประกอบด้วยแมกนีเซียมไบคาร์บอเนตที่ละลายน้ำ แคลเซียมคาร์บอเนตที่แขวนลอยและสารมลทินอื่น ๆ ที่ไม่ละลายน้ำ ส่วนที่เป็นของแข็งจะถูกกรองออก แล้วสารละลายที่กรองได้จะถูกนำไปต้มเพื่อตกตะกอนของเบสิคแมกนีเซียมคาร์บอเนต (5)

การเตรียมแมกนีเซียมคาร์บอเนตโดยวิธีการนี้ ได้มีผู้ทำการศึกษาไว้หลายแบบ Schultze (30) นำโดโลไมต์ที่ผ่านการเผาที่ 1000-1100 องศาเซลเซียส มาแขวนลอย (suspend) ในน้ำ โดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของออกไซด์ต่อน้ำเท่ากับ 1 : 60 แล้วจึงผ่านแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลงไป ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 30 องศาเซลเซียส แคลเซียมคาร์บอเนตจะตกตะกอน กรองแล้วนำสารละลายที่ได้ไปต้มที่อุณหภูมิ 70-80 องศาเซลเซียส โดยใช้วิธีการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จนกระทั่งเบสิคแมกนีเซียมคาร์บอเนตตกตะกอนออกมา เบสิคแมกนีเซียมคาร์บอเนตที่เขเตรียมได้นี้มีค่า shape factor (อัตราส่วนของความหนาต่อเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาคที่เป็น lamellar) เท่ากับ 1 : 80 สามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมเซรามิก



Judd (31) ใช้ปูนจาก dolomitic lime kiln 20 กรัม มาใส่ในน้ำ 500 ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส แล้วกวนด้วยเครื่องกวนแบบใบพัด จากนั้นผ่านแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลงไปในส่วนละลายประมาณ 75 กรัม ปฏิกริยาระหว่างสารประกอบแคลเซียมและแมกนีเซียมกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ทำให้อุณหภูมิของสารละลายสูงขึ้นประมาณ 57 องศาเซลเซียส กรองแยกตะกอนที่เกิดขึ้น นำตะกอนที่ได้ 95 กรัม มาทำการแขวนลอยซ้ำอีกครั้งในน้ำ 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร สารแขวนลอยที่ได้จะนำมากวนด้วยเครื่องกวนแบบใบพัด และผ่านแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลงไป 14.9 กรัม อย่างช้า ๆ โดยควบคุมอุณหภูมิของสารละลายไม่ให้เกิน 25 องศาเซลเซียส กรองตะกอนที่ได้จากการ carbonation ครั้งที่สองนี้ จากนั้นนำส่วนที่เหลือจากการ carbonation ครั้งแรก มาแขวนลอยในน้ำ 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร แล้วผ่านแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลงไป 14.3 กรัม อย่างช้า ๆ ควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาไม่ให้เกิน 25 องศาเซลเซียส กรองตะกอนที่ได้ แล้วนำสารที่กรองได้นี้รวมกับที่กรองได้จากการ carbonation ที่อุณหภูมิต่ำ แล้วนำไปไว้ใน bell jar ซึ่งทำให้เป็นสูญญากาศโดยเครื่องปั๊มสูญญากาศ ให้มีความดัน 100 มิลลิเมตรปรอท เป็นเวลา 30 นาที จะมีตะกอนสีขาวตกออกมา กรอง ตะกอนที่ได้นี้มีประมาณ 74 กรัม ซึ่งประกอบด้วยแมกนีเซียมคาร์บอเนต 99.8% แคลเซียมคาร์บอเนต 0.13% และกำมะถันปริมาณน้อยมาก

Viswanathan (32) นำโคลิไมต์ที่บดละเอียดมาเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 800-850 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ได้เป็น semicalcined โคลิไมต์ นำไปแขวนลอยในน้ำ แล้วผ่านแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยให้ partial pressure ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 4-5 kg/cm² จากนั้นปล่อยให้ตกตะกอนแล้วกรองจะได้ rich cake ของแคลเซียมคาร์บอเนตและสารละลายของแมกนีเซียมไบคาร์บอเนต ซึ่งเมื่อนำไปต้มจะได้ตะกอนของเบสิคแมกนีเซียมตกออกมา

นอกจากนี้แล้ว เบสิคแมกนีเซียมคาร์บอเนตยังสามารถเตรียมได้จากสารละลายของแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ โดยผ่านขบวนการ carbonation เช่นเดียวกัน

ส่วนแอนไฮดรัสแมกนีเซียมคาร์บอเนตสามารถเตรียมจากสารละลาย (aqueous system) ให้ภายใต้ความดันบรรยากาศของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงมาก ๆ เท่านั้น (33)

2.4 กระบวนการเตรียมสารประกอบแมกนีเซียมออกไซด์

แมกนีเซียมออกไซด์หรือแมกนีเซีย เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวทางความร้อนของแร่หรือสารประกอบที่มีแมกนีเซียเป็นองค์ประกอบ การผลิตสามารถผลิตได้หลายเกรดด้วยกัน โดยปกติมักจะเตรียมจากการ calcination คาร์บอเนต ซึ่งอาจเป็นแมกนีไซต์หรือโดโลไมต์ หรือจากไฮดรอกไซด์ซึ่งได้จากหินปูนในน้ำทะเลและน้ำเกลือ การ calcination นี้ถ้าทำที่อุณหภูมิสูงกว่า 1400 องศาเซลเซียส จะได้แมกนีเซียมออกไซด์ ซึ่งมีคุณสมบัติทนต่อความร้อน (refractory properties) ได้สูงมาก เรียกว่า "dead-burned magnesite" ถ้าทำการ calcination ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 900 องศาเซลเซียส เรียกว่า "caustic magnesite" ซึ่งว่องไวต่อการทำปฏิกิริยามาก นอกจากนี้ยังสามารถเตรียมได้จากการสลายตัวด้วยความร้อนของแมกนีเซียมคลอไรด์ หรือแมกนีเซียมซัลเฟต ในกรณีของแมกนีเซียมซัลเฟตต้องทำโดยใช้ reducing atmosphere การเตรียมแมกนีเซียมออกไซด์นี้ มีผู้ทำการศึกษาไว้หลายแบบ Barzu, D. และคณะ (34) ใช้โดโลไมต์ที่ผ่านการ calcined ที่ 1000-1100 องศาเซลเซียส แล้วทำปฏิกิริยากับสารละลายแอมโมเนียมคลอไรด์จาก Solvay process ที่ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อละลายแคลเซียมออกไซด์ ของแข็งที่เหลือละลายในสารละลายแอมโมเนียมคลอไรด์เข้มข้นที่ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 270 นาที สารละลายแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ได้นำไปทำปฏิกิริยากับสารละลายแอมโมเนีย ที่ pH 10-12 อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เพื่อตกตะกอนแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งหลังจากกรองและล้างตะกอนแล้วนำไป calcined ที่ 800 องศาเซลเซียส ได้เป็นแมกนีเซียมออกไซด์ (98%) Liu, X. (35) เตรียมแมกนีเซียมออกไซด์โดยนำแมกนีเซียมที่ประกอบด้วยแคลเซียม 0.03-0.10% ทำปฏิกิริยากับกรดไนตริก เกิดเป็นแมกนีเซียมไนเตรต แล้วเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพื่อกำจัดเหล็กออก แล้วตกตะกอนแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ด้วยสารละลายแอมโมเนีย ที่ pH 10 กรองและล้างตะกอนด้วยน้ำเย็น เซนทริฟิวจ์แล้วนำไปเผาจะได้แมกนีเซียมออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง ได้ผลผลิตเท่ากับ 66%

มีผู้ปรับปรุง Pattinson process (33) โดยใช้สารแขวนลอยของแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ ผ่านคาร์บอนไดออกไซด์ลงไป ได้เป็นสารละลายของแมกนีเซียมไบคาร์บอเนต หลังจากสิ่งเจือปนที่ไม่ละลายน้ำถูกแยกออกไปแล้ว ให้ความร้อนแก่สารละลายแมกนีเซียมคาร์บอเนตจะตกตะกอนออกมาในรูปของไตรไฮเดรต, เพนตะไฮเดรต หรือเบสิกคาร์บอเนต ขึ้น

อยู่กับ partial pressure ของคาร์บอนไดออกไซด์ระหว่าง carbonation ตะกอนที่ได้หลังจากกรองแล้วเปลี่ยนให้เป็นออกไซด์โดยการสลายตัวด้วยความร้อน อีกวิธีหนึ่งใช้โคโลไมต์ มา calcined, ใส่น้ำแล้วผ่านแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เพื่อตกตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนตและแมกนีเซียมคาร์บอเนตไตรไฮเดรต การ carbonation นั้นทำต่อไปเพื่อละลายไตรไฮเดรตไปเป็นแมกนีเซียมไบคาร์บอเนต และแยกแคลเซียมคาร์บอเนตออกโดยการกรอง สารละลายที่ได้นำมาทำการ decarbonation โดยให้ความร้อนจะได้แมกนีเซียมคาร์บอเนตไตรไฮเดรตตกออกมา ซึ่งจะสลายตัวด้วยความร้อนได้แมกนีเซียมออกไซด์

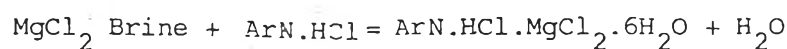
Sokol, V.A. และคณะ (36) เตรียมแมกนีเซียมออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์มากกว่า 99% ได้จากการนำแมกนีไซต์ไปทำการ calcined ที่ 1000 องศาเซลเซียส แล้วนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาละลายใน mother liquor ที่ประกอบด้วยแอมโมเนีย, แอมโมเนียมซัลเฟต, และแมกนีเซียมซัลเฟต จะได้แมกนีเซียมซัลเฟต เมื่อนำมากรองแล้วทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียไฮดรอกไซด์ แมกนีเซียมไฮดรอกไซด์จะตกตะกอนออกมา กรองและล้างตะกอนซึ่งประกอบด้วย 20% แมกนีเซียมออกไซด์ ทำให้แห้งแล้วนำไปเผาในเตาเผาแบบฟลูอิดไชเบด ที่ 1000-1100 องศาเซลเซียส จะได้แมกนีเซียมออกไซด์ หลังการกรองแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ออกแล้วนำสารละลายมาทำให้เป็นกลางด้วยกรดซัลฟูริก แล้วนำไปใช้ละลายแมกนีไซต์ที่ถูก calcined แล้วได้อีก

2.5 กระบวนการเตรียมสารประกอบแมกนีเซียมคลอไรด์

แมกนีเซียมคลอไรด์ เตรียมได้จากการละลายแมกนีเซียมออกไซด์ คาร์บอเนต หรือไฮดรอกไซด์ ในกรดไฮโดรคลอริก แล้วทำให้สารละลายเย็นตัวลง จะได้แมกนีเซียมคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ตกตะกอนออกมา การดึงเอาน้ำออก (Dehydration) จากเกลือนี้โดยการให้ความร้อนตามธรรมดา นั้นไม่สามารถทำได้ เพราะจะได้เป็นแมกนีเซียมออกไซด์คลอไรด์ แมกนีเซียมออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนคลอไรด์ (37) การดึงน้ำออก 1 ใน 3 ของเกลือเฮกซะไฮเดรตสามารถทำได้ง่ายโดยไม่เกิดการไฮโดรไลซิส แต่น้ำอีก 2 ใน 3 นั้นจะสามารถดึงออกได้ในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนคลอไรด์ ทั้งนี้เพราะ น้ำ 2 ใน 3 ส่วนนั้นอยู่ในโครงสร้างผลึกซับซ้อนกว่าส่วนที่เหลือ

แอนไฮดรัสแมกนีเซียมคลอไรด์ เตรียมได้จากการดึงเอาน้ำออกจากเกลือเฮกซะไฮเดรตในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนคลอไรด์ การ chlorination ของแมกนีเซียมออกไซด์ โดยมีผงถ่านอยู่ด้วย (33) Joan T. May และคณะ (37) เตรียมโดยใช้วิธีการ double-salt decomposition ซึ่งมีอยู่ 4 ขั้นตอนคือ

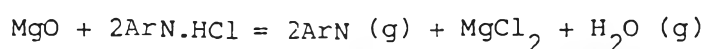
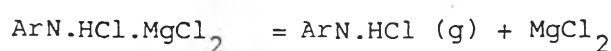
ขั้นแรก แมกนีเซียมคลอไรด์ และน้ำเกลือ ทำปฏิกิริยากับ organic amine hydrochloride ได้เป็นสารประกอบเชิงซ้อนของ organic amine hydrochloride และแมกนีเซียมคลอไรด์ไฮเดรต



ขั้นที่สอง ให้ความร้อนแก่สารประกอบเชิงซ้อนเพื่อไล่น้ำ ได้เป็น double salt



ขั้นที่สาม การสลายตัวของสารประกอบแมกนีเซียมคลอไรด์ organic amine hydrochloride ถ้ามีแมกนีเซียมออกไซด์ปนอยู่ด้วยจะถูกเปลี่ยนไปเป็นแมกนีเซียมคลอไรด์โดยเอมีนที่เกิดขึ้น



ขั้นสุดท้าย เอมีนไฮโดรคลอไรด์ที่ระเหยได้และเอมีนที่เกิดขึ้นถูกเก็บเพื่อนำไปใช้อีกครั้ง เอมีนจะถูกเปลี่ยนไปเป็นเอมีนไฮโดรคลอไรด์โดยการเติมกรดไฮโดรคลอริกลงไป



โดยวิธีการนี้ เขาใช้สารตั้งต้นคือ 35% magnesium chloride brine หรือ spray-dried magnesium chloride ทำปฏิกิริยากับไพรีดีนไฮโดรคลอไรด์ (pyridine



hydrochloride) แอนไฮดรัสแมกนีเซียมคลอไรด์ที่เตรียมได้นี้ประกอบด้วยออกซิเจนน้อยกว่า 0.8% และ 98% ของ organic amine hydrochloride สามารถนำกลับไปใช้ใหม่ได้

แมกนีเซียมคลอไรด์ที่เตรียมจากน้ำเกลือ และ carnallite นั้นเตรียมโดยทำให้ของเหลว (liquor) มีความเข้มข้นสูงขึ้น อาจทำได้โดยการใส่ solar evaporation แล้วทำการตกผลึกเกลืออื่น ๆ เช่น โพแทสเซียมคลอไรด์ โซเดียมคลอไรด์ แมกนีเซียมซัลเฟต ออก สารที่กรองได้ก็นำมาทำให้เข้มข้น ก็จะสามารถแยกแมกนีเซียมคลอไรด์ เฮกซะไฮเดรตออกมาได้ Scherzberg, H. และคณะ (38) เตรียมแมกนีเซียมคลอไรด์ไฮเดรตจาก Carnallite โดยใช้ Carnallite 1 ตัน ทำปฏิกิริยากับอะซีโตน 2.7 ตัน เพื่อละลายแมกนีเซียมคลอไรด์ และแยกโซเดียมคลอไรด์และโพแทสเซียมคลอไรด์ สารละลายที่ได้ทำปฏิกิริยากับน้ำ 362 กิโลกรัม เพื่อตกตะกอนแมกนีเซียมคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต มีความบริสุทธิ์ 99.9% ใน seawater process นั้น $Mg(OH)_2$ filter cake ที่ได้นำไปละลายในกรดไฮโดรคลอริก แล้วทำให้เย็น แมกนีเซียมคลอไรด์เฮกซะไฮเดรตจะตกผลึกออกมา (33) นอกจากนี้ แมกนีเซียมคลอไรด์ยังอาจเป็นผลพลอยได้จากการผลิตโพแทสเซียม (39)

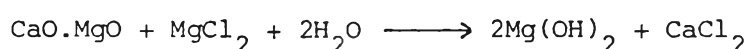
2.6 กระบวนการเตรียมสารประกอบแมกนีเซียมซัลเฟต

แมกนีเซียมซัลเฟตชนิด Technical grades เตรียมโดยละลายแมกนีเซียมออกไซด์ ไฮดรอกไซด์ หรือคาร์บอเนตในกรดซัลฟูริกแล้วทำการตกผลึก ชนิด USP grades เตรียมโดยวิธีเดียวกัน แต่ใช้สารประกอบแมกนีเซียมที่บริสุทธิ์มากขึ้น และมีการแยกเอาเหล็ก อลูมิเนียม และสิ่งเจือปนอื่น ๆ ออกโดยการตกตะกอนกับแมกนีเซียมออกไซด์ที่เกินพอ (5) บางครั้งอาจเตรียมจากการ recover จาก waste brines จากการผลิตโพแทสเซียม seawater bitterns และ natural brines Balandin, N.P. (40) เตรียมแมกนีเซียมซัลเฟตจากแมกนีไซต์ โดยการ calcined แมกนีไซต์ที่ 760-835 องศาเซลเซียส แล้วทำการไฮเดรชัน (hydration) และคาร์บอเนชัน (carbonation) พร้อม ๆ กันที่ 56-60 องศาเซลเซียส โดยมีบีบีเอ็ม อยู่ด้วย สารแขวนลอยที่ได้จะถูกแยกเป็น 2 ส่วน คือ ของแข็ง และของเหลว ของเหลวถูกนำมาระเหยและได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ

2.7 กระบวนการเตรียมสารประกอบแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์

ในการนำเอาแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์จากน้ำทะเล หรือน้ำเกลือ มาใช้นั้น แมกนี-

เชื่อมไฮดรอกไซด์จะตกตะกอนจากสารละลายของเกลือแมกนีเซียมได้โดยการเติมเบสแก่ลงไป โดยทั่วไปนิยมใช้แคลเซียมไฮดรอกไซด์ แต่บางครั้งอาจใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ถ้าต้องการผลิตภัณฑ์ที่มีแคลเซียมออกไซด์ต่ำ แคลเซียมไฮดรอกไซด์โดยปกติได้จากหินปูนที่ถูก calcined แล้ว หรือโคโลไมต์ที่ถูก calcined แล้ว ซึ่งเรียก dolime ในกรณีที่ใช้ dolime นั้นจะเป็นการลดปริมาณของน้ำทะเลหรือ brines ที่ใช้ลงครึ่งหนึ่ง หรือเป็นการเพิ่มปริมาณของแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ที่ได้ โดย



Andritz-Ruthner, I. (41) เตรียมแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์โดยการผสมวัตถุดิบที่ละเอียดเยือกกับสารละลายแคลเซียมคลอไรด์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แคลเซียมคาร์บอเนตและสิ่งที่ไม่ละลายน้ำจะตกตะกอนออกมา จากนั้นนำสารละลายแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ได้ไปทำปฏิกิริยากับ oxidizing agent (อากาศและแก๊สคลอรีน) และ alkalinizing agent (แมกนีเซียมคลอไรด์) แล้วเติมแคลเซียมออกไซด์ หรือ milk of lime ลงไปเพื่อตกตะกอนของแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์

Siminiccanu, I. และคณะ (42) ทำการหาสมการสมดุลของสารและสภาวะที่เหมาะสมในการตกตะกอนแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์จากสารละลายแมกนีเซียมคลอไรด์ด้วย dolomitic lime ดังสมการ



ซึ่งสารละลายแมกนีเซียมคลอไรด์นี้เป็นผลพลอยได้จาก Solvay process ของ Na_2CO_3 แคลเซียมที่ไม่มีแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ปนอยู่สามารถนำไปใช้ในการผลิตอิฐทนไฟ

Chrzanowski, J. และคณะ (43) เตรียมแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์โดยใช้โคโลไมต์ที่ผ่านการ calcined แล้ว 1500 กิโลกรัม ทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียมไนเตรด 19800 กิโลกรัม ซึ่งมีแคลเซียมออกไซด์อยู่ด้วย 461 กิโลกรัม (ในรูปของแคลเซียมไนเตรด) กำจัดแคลเซียมออกไซด์ออกโดยตกตะกอนเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตโดยใช้แอมโมเนียและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ได้ 1520 กิโลกรัมของ 99.8% แคลเซียมคาร์บอเนต แมกนีเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่ (sediment) ทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียมไนเตรด ได้เป็นแมกนีเซียมไอออนและแอมโมเนีย แล้วเติม 48 กิโลกรัมของกรดไนตริก 65% เพื่อละลายสิ่งเจือปนบางอย่างออก หลังจากนั้นเติม

แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 25% ลงในสารละลายของแมกนีเซียมไนเตรต จะได้ 860 กิโลกรัมของแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ 99.8% และ 19,800 กิโลกรัมของสารละลายแอมโมเนียมไนเตรต ซึ่งนำกลับไปใช้ใหม่ได้

John, N.P. และ George, W. (44) ใช้แมกนีเซียมคลอไรด์ หรือแมกนีเซียมซัลเฟต ในการเตรียมแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ โดยทำปฏิกิริยากับสารละลายของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ หรือโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิในช่วง 15 ถึง 75 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที ถึง 2 ชั่วโมง ได้แมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีขนาด 0.1 ถึง 0.5 ไมครอน ซึ่งมีความบริสุทธิ์สูงมาก ใช้ในอุตสาหกรรมทางด้านยาต่อไปได้