



การผลิตวัตถุดิบอะลูมินาจากดินขาว

ผศ.ดร.คาวฤทธิ์ วิวรรณะเดช

รศ.ดร.ชวัญชัย ติเผ่าพันธุ์

ผศ.ดร.สุพท ภูวจิตร

ภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และปิโตรเลียม

คณะวิศวกรรมศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อ

อะลูมินา (Al_2O_3) สามารถผลิตโดยตรงจากแหล่งแร่ภายในประเทศอย่างมีประสิทธิภาพ โดยการแยกสกัดจากดินขาวที่เผาแล้ว (calcined clay) ด้วยกรดเกลือ ณ สภาวะการสกัดที่เหมาะสม จากนั้นทำการตกผลึก $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ โดยเทคนิค HCl gas sparging แล้วทำการเผาเพื่อให้ผลึกสลายตัวเป็นอะลูมินา

บทนำ

อะลูมินา (Al_2O_3) เป็นชื่อสารประกอบเคมีสำหรับออกไซด์ของอะลูมินัม ซึ่งอาจรวมถึง Hydrated และ Anhydrous aluminum oxides แต่โดยทั่วไปมักหมายถึงอะลูมินาที่ผ่านการเผา (calcined หรือ water-free aluminum oxides) ในธรรมชาติมักพบอะลูมินาในรูปของไฮดรอกไซด์ ซึ่งสามารถสกัดแยกอะลูมินาบริสุทธิ์ออกมาได้ด้วยการละลายในสารละลายกรดหรือด่าง (1)

อะลูมินา มีการใช้อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมหลายประเภท (2) รวมทั้งกิจกรรมที่ถือได้ว่าเป็นกิจกรรมที่ต้องใช้อะลูมินาในรูปแบบพิเศษ อะลูมินามีที่ใช้ทั้งในรูปของอะลูมินาไฮเดรต (Hydrated alumina) และในรูปของอะลูมินาเผาแล้ว (Calcined alumina)

การใช้เป็นสารดูดความชื้น (Desiccant) : อะลูมินาที่มี active surface มากและมีความชื้นในตัวเองต่ำจะใช้เป็นสารดูดความชื้นได้เป็นอย่างดี โดยปกติจะใช้ในกระบวนการทางเคมีและปิโตรเคมี การเตรียมอะลูมินาประเภทนี้เตรียมโดยการให้ความร้อนด้วยวิธีพิเศษ ที่จะให้ได้อะลูมินาในรูปแบบที่ต้องการ โดยทั่วไปจะมีความบริสุทธิ์ประมาณ 92-97% Al_2O_3

การใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) : อะลูมินาที่เป็น transition forms จะใช้เป็น catalyst หรือ catalyst support และใช้ร่วมกับสารอื่น เช่น silica-alumina cracking catalyst

การใช้เป็นวัสดุทนไฟและเซรามิกส์ (Refractories and Ceramics) : อะลูมินาที่เผาแล้ว (calcined alumina) อะลูมินารูปแท่ง และอะลูมินาหลอม (fused alumina) รวมทั้งบอกลีที่เผาแล้วจะใช้เป็นวัสดุทนไฟสำหรับใช้งานอุณหภูมิสูง ๆ ซึ่งมีที่ใช้มากยิ่งขึ้นในปัจจุบันอะลูมินาที่เผาแล้วชนิดความบริสุทธิ์สูง เป็นวัตถุดิบสำคัญในการผลิตผลิตภัณฑ์ประเภท ไวท์แวร์ (whiteware) และเซรามิกส์ขั้นสูง (advanced ceramic)

การใช้ประโยชน์เป็นผงขัด (Abrasives and Polishers) : ความแข็งและขนาดอนุภาคที่เหมาะสมของอะลูมินา ทำให้สามารถใช้งานเป็นผงขัดในกิจกรรมประเภทต่าง ๆ มากมาย

การใช้ประโยชน์ในกระบวนการทางเคมี (Chemical processes) : อะลูมินายังสามารถใช้เป็นวัสดุตั้งต้นในการผลิตสารเคมีหลาย ๆ ชนิด เช่น Sodium aluminate, Cryolite, Aluminum fluoride และสารประกอบอะลูมินัมอื่น ๆ อะลูมินาที่มีขนาดอนุภาคเล็กมาก ๆ และมีพื้นที่ผิวสูงยังมีใช้ในบางกระบวนการทางเคมี ที่จำเป็นต้องกำจัดสารบางตัวออกจากกระบวนการ โดยวิธีการดูดซับ (adsorption)

การใช้อะลูมินาในการทำวัสดุทนไฟ และผงขัดจะเป็นกลุ่มที่มีปริมาณการใช้มากที่สุด ส่วนการใช้ในด้านเซรามิกส์ขั้นสูง (Advanced ceramics) จะมีปริมาณเพิ่มมากขึ้นตามความก้าวหน้าทางเทคโนโลยี โดยคาดว่าจะเพิ่มขึ้นในอัตราส่วน 8% ต่อปี จนกระทั่งในปี 2000 ขณะที่ Bioceramics จะมีอัตราการเติบโตสูงถึง 20% ต่อปี (2)

สำหรับอะลูมินาที่เผาแล้ว (calined alumina) นิยมแบ่งชั้นคุณภาพตามความเหมาะสมในการประยุกต์ใช้งาน โดยสมบัติทางเคมี สามารถควบคุมในระหว่างกระบวนการทางเคมี ส่วนสมบัติทางกายภาพ สามารถควบคุมได้ในระหว่างการเผา (Calcination) และ การบดละเอียด (Grinding) กล่าวคือการควบคุมปริมาณมลทิน ขนาดของอนุภาคและระดับของการเผา (Degree of calcination) เป็นสิ่งจำเป็นยิ่งสำหรับการผลิตอะลูมินาในเชิงพาณิชย์ (2)

สำหรับวัตถุดิบที่สามารถใช้ผลิตอะลูมินา จะต้องเป็นแร่ที่มีอะลูมินาเป็นองค์ประกอบค่อนข้างสูง มีปริมาณสำรองมากพอ สามารถสกัดแยกอะลูมินาบริสุทธิ์ และกำจัดมลทินได้ โดยกระบวนการที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อนจนเกินไป แหล่งแร่ดังกล่าวได้แก่ บอกไซต์ (Bauxites) และแร่กลุ่มดิน (Clay) นอกจากนี้แหล่งแร่จำพวก อะนอร์โทไซต์ (Anorthosite), อะลูไนต์ (Alunitic), กากถ่านหิน (Coal wastes) และ หินน้ำ-มัน (Oil shales) ก็มีศักยภาพที่จะเป็นวัตถุดิบสำหรับการผลิตอะลูมินา เพียงแต่จะต้องมีการศึกษาเทคโนโลยีใหม่ และสร้างโรงงานใหม่ที่เหมาะสม (2)

กรณีแร่บอกไซต์ ซึ่งเป็นสารผสมของไฮดรอกไซด์อะลูมิเนียม ออกไซด์ในส่วนต่างๆกัน มีส่วนประกอบเป็นยิบไซต์ (Gibbsite) เบอห์ไมต์ (Boehmite) และไดแอสפור (Diaspore) ตัวใดตัวหนึ่งเป็นเฟสหลัก นิยมสกัดแยกอะลูมินาบริสุทธิ์ โดยการทำให้ละลายด้วยด่าง (Wet alkaline or Bayer process) ซึ่งสามารถทำได้ทั้งประเภทกระบวนการต่อเนื่อง (continuous) และเป็นขั้นตอน (batchwise) โดยการนำแร่ไปอบแห้ง บด และย่อยสลายด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และโซเดียมคาร์บอเนต (Na₂CO₃) ในหม้อนิ่งอัดไอ

(autoclave) และมีกรเติมแป้ง (starch) เพื่อทำหน้าที่เป็นสารช่วยตกตะกอน (flocculant) และเติมปูนขาวเพื่อทำหน้าที่โซดาออกซิไดซิง (Soda causticizing) และช่วยในการกรอง (filter aid)

หลังจากทำการย่อยสลายเสร็จแล้ว จะนำสารผสม (slurry) ไปลดอุณหภูมิถึงจุดเดือดอย่างรวดเร็ว (flash heat interchange to near boiling) ที่ความดันบรรยากาศ เพื่อแยกกากของแข็ง (solid waste) ซึ่งนิยมเรียกว่า “red mud” ออกจากสารละลายโดยเทคนิคการตกตะกอน (sedimentation) และใช้สารช่วยตกตะกอน ที่เหมาะสม หลังจากกรองแยก red mud ออกแล้ว จะนำสารละลายไปทำให้เย็นถึง 55 °C เพื่อตกตะกอนอะลูมินัมไตรไฮเดรต (Aluminum Trihydrate, ATH) โดยใช้ ATH ละเอียดเป็นตัวล่อตะกอน (fine seed ATH)

หลังจากกรองและล้างสะอาดแล้ว จะนำตะกอน ATH ไปทำการเผา (calcination) เพื่อให้ได้อะลูมินา (Al₂O₃) สำหรับใช้ประโยชน์ทางเซรามิก ส่วนสารละลายที่เหลือ (filtrate)

ซึ่งรวมอยู่กับน้ำล้างตะกอน จะถูกนำไปประเหยเพื่อปรับความเข้มข้นและนำกลับไปใช้ในกระบวนการต่อไป ดังแสดงในแผนผังรูปที่ 1

การตกผลึก ATH เป็นขั้นตอนที่มีผลกระทบต่อประสิทธิภาพของกระบวนการมาก โดยทั่วไปมักมี ATH ที่ไม่ตกตะกอนค่อนข้างมาก ดังนั้นการควบคุมขนาดอนุภาคของ ATH โดยการควบคุมสภาวะของการล่อผลึก (seeding) อุณหภูมิ (temperature) การกวน (agitation) และเวลาระหว่างการตกตะกอน (time during precipitation) จึงเป็นสิ่งสำคัญยิ่ง นอกจากนี้ปัจจัยที่มีผลต่อ purity และ texture ของ ATH ก็มักจะมีผลต่อคุณภาพของ calcined alumina ด้วย

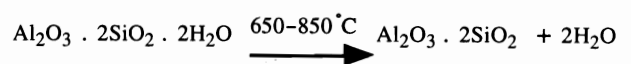
ส่วนดิน (clay) ซึ่งเป็นแร่กลุ่มอะลูมิโนซิลิเกต สามารถสกัดแยกอะลูมินาบริสุทธิ์ได้โดยการทำให้ละลายด้วยกรด (Wet acid or Acid leaching) แต่โดยทั่วไปไม่ค่อยคุ้มค่าเชิงพาณิชย์ เมื่อเทียบกับกระบวนการทำให้ละลายด้วยด่าง เนื่องจากปัญหาด้านการกัดกร่อน และการกำจัดมลทินโดยเฉพาะมลทินเหล็ก ดังนั้นกระบวนการทำให้ละลายด้วยกรด จึงเหมาะกับดินที่มีเหล็กปริมาณต่ำ (low-iron clay) ดินขาว (kaolin) และบอกไซต์ที่มีปริมาณซิลิกาสูง (high silica bauxite) เนื่องจากซิลิกาไม่ละลายในกรดที่ใช้สกัดอะลูมินาจึงง่ายต่อการกำจัด

การสกัดแยกอะลูมินาจากแร่กลุ่มดิน ด้วยกระบวนการทำให้ละลายด้วยกรด โดยทั่วไปจะดำเนินการตามขั้นตอนและปฏิกิริยาต่อไปนี้

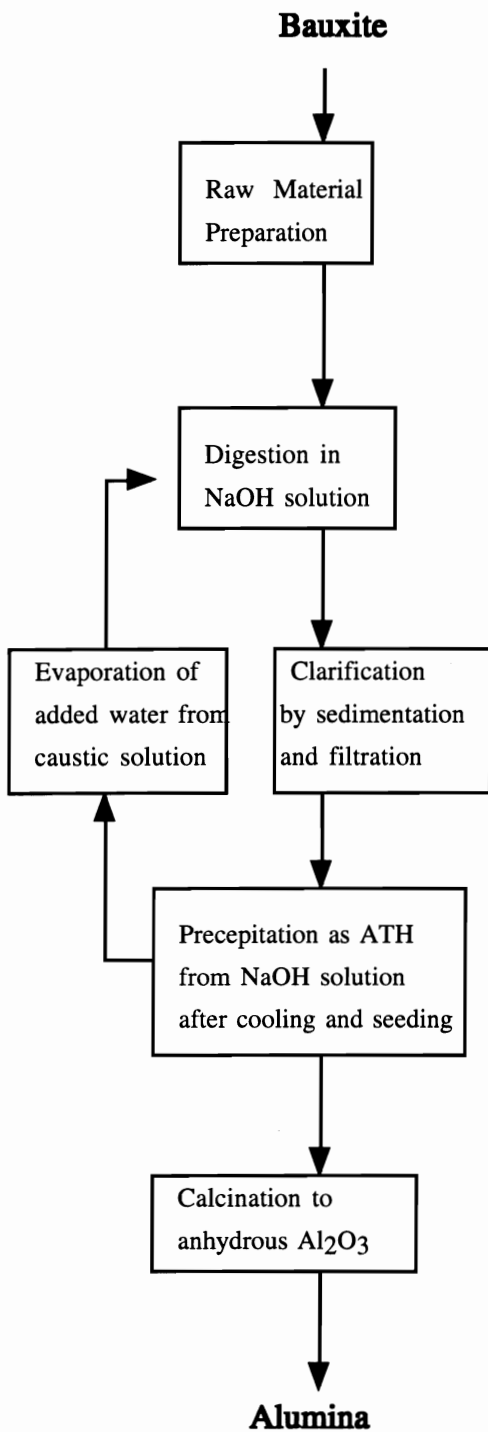
(ก) การเผาดินดิบ (Clay calcination)

ดินที่มีอะลูมินาเป็นองค์ประกอบสูงได้แก่ ดินขาว (Kaolin) ซึ่งมีคาโอลิไนต์ (Kaolinite) เป็นองค์ประกอบหลัก และมักมีไมกา (Micas) หรือ เฟลสปาร์ (Feldspars) เป็นองค์ประกอบย่อย

โดยปกติ คาโอลิไนต์จะละลายในกรดได้อย่างช้าๆ แต่ถ้าเผาที่อุณหภูมิช่วง 650-850 °C จะมีการสูญเสียน้ำผลึก ดังสมการ และเปลี่ยนโครงสร้างเป็นเมตาคาโอลิน (Metakaolin) ซึ่งสามารถละลายแยกอะลูมินาได้โดยง่ายด้วยกรดเกลือ (HCl) กรดไนตริก (HNO₃) และกรดกำมะถัน (H₂SO₄) แต่ถ้าเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 1000 °C จะเปลี่ยนโครงสร้างเป็นสปินเนล (Spinel-Type) ซึ่งจะไม่สามารถละลายในกรดได้อีกต่อไป



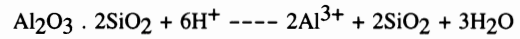
ดังนั้น การเผาดินขาวสำหรับการละลายด้วยกรด (acid leaching) ควรใช้อุณหภูมิต่ำกว่า 1000 °C เพื่อให้ดินขาวอยู่ในรูปที่สามารถละลายในกรดได้ โดยที่อุณหภูมิการเผาไม่มีอิทธิพลต่อความสามารถในการละลายของไมกาและเฟลสปาร์



รูปที่ 1 กระบวนการเบเยอร์สำหรับแร่บอกไซต์

(ข) การละลายด้วยกรด (Acid leaching)

หลังจากนำดินขาวที่ผ่านการเผา (calcined clay) ไปทำการสกัดด้วยสารละลายกรด อะลูมินาจะถูกละลายออกมาอยู่ในรูปของ Al^{3+} ดังสมการ



(ค) การตกผลึก (Crystallization)

หลังจากกรองแยก Al^{3+} ออกจากมลทินที่ไม่ละลายในกรด (insoluble impurities) แล้วหากมีเกลือละลายอยู่มาก จะต้องทำการสกัดแยกด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสม (Solvent eXtraction) แล้วจึงทำให้อะลูมินัมตกผลึกแยกออกจากมลทินที่ละลายในกรด (soluble impurities) ในรูปของเกลืออะลูมินัม (aluminum salt) ของกรดที่ใช้ละลาย

กรณีละลายด้วยกรดเกลือ อะลูมินัมจะตกผลึกในรูปของ $AlCl_3 \cdot 6H_2O$

กรณีละลายด้วยกรดไนตริก อะลูมินัมจะตกผลึกในรูปของ $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

กรณีละลายด้วยกรดกำมะถัน อะลูมินัมจะตกผลึกในรูปของ $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$

(ง) การสลายตัวด้วยความร้อน (Thermal decomposition)

เมื่อนำผลึกเกลืออะลูมินัมดังกล่าว มาเผาที่อุณหภูมิระหว่าง $250-1000^{\circ}C$ จะเกิดการสลายตัวเป็นอะลูมินา ดังแสดงในแผนภาพ รูปที่ 2

นอกจากการละลายแร่กลุ่มดิน ในกรดดังกล่าวแล้ว อาจนำแร่กลุ่มดิน (clay) มาย่าง (roast) กับแอมโมเนียมซัลเฟต และเติมโซเดียมซัลเฟต ที่อุณหภูมิ $400-550^{\circ}C$ จากนั้นทำการละลายด้วยสารละลายกรดกำมะถันเข้มข้น 0.5% ก่อนทำการไฮโดรไลซิสด้วยสารละลายต่าง จะได้อะลูมินาปริมาณสูงถึง 94-96% หรืออาจทำการสกัดแร่กลุ่มดินด้วยส่วนผสมระหว่างกรดกำมะถันกับแอมโมเนียมซัลเฟต แล้วทำการไฮโดรไลซิสด้วยแอมโมเนีย จะได้อะลูมินาประมาณ 68 % (3)

อย่างไรก็ตามจากการศึกษาขั้นต้นโดย U.S. Bureau of Mines พบว่าการสกัดแร่กลุ่มดินด้วยสารละลายกรดเกลือแล้วตกผลึกแยกอะลูมินัมจากสารละลายในรูปของอะลูมินัมคลอไรด์ เฮกซะไฮเดรต ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) โดยการพ่นสารละลายด้วยก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ (HCl gas sparging) ดังแสดงในแผนภาพรูปที่ 3

		Tonnes salt Tonne Al ₂ O ₃	kJ (25 °C) Tonne Al ₂ O ₃
2Al (NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	→	Al ₂ O ₃ + 6HNO ₃ + 15H ₂ O	7.36 13.7
2AlCl ₃ · 6H ₂ O	→	Al ₂ O ₃ + 6HCl + 9H ₂ O	4.73 9.5
Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O	→	Al ₂ O ₃ + 3H ₂ SO ₄ + 15H ₂ O	6.57 20.1

รูปที่ 2 สมการแสดงการสลายตัวเป็นอะลูมินา

สำหรับงานวิจัยที่จะกล่าวถึงในบทความนี้ จะเป็นการทดลองนำเทคนิคการแยกสกัดดินขาว ด้วยกรดเกลือและตกผลึกแยกอะลูมินัมโดยการพ่นด้วยก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ มาประยุกต์ใช้กับดินขาวจากแหล่งในประเทศไทย

การทดลองและผลการทดลอง

1. การศึกษาทางแร่วิทยาของดินขาว

จากการเก็บข้อมูลทั้งภาคสนาม และจากหนังสืออ้างอิงเกี่ยวกับแหล่งแร่ดินขาว อำเภอหาดสัมเป้น จังหวัดระนองมีความเหมาะสมในการใช้เป็นตัวอย่าง ในการศึกษาเนื่องจากประกอบไปด้วยปริมาณของอะลูมินา โดยเฉลี่ยสูงถึง 33 % และมีศักยภาพทางธรณีวิทยาในแง่ของปริมาณสำรองค่อนข้างสูง

ดินขาวที่ใช้ในการทดลองเป็นดินล้าง ที่เก็บจากเหมืองทุ่งคะระนอง ขนาด -325 เมช (Mesh) มีส่วนประกอบทางเคมีดังแสดงในตารางที่ 1 และส่วนประกอบทางแร่ดังแสดงในตารางที่ 2 ซึ่งประกอบด้วยแร่ที่สำคัญๆ ได้แก่ แร่ดินขาว (kaolinite) 62.74% ควอทซ์ (quartz) 10.62% และ ไมก้า (mica) 18.77%

2. การศึกษาด้าน X-Ray Diffraction

จากการศึกษาการเปลี่ยนแปลงส่วนประกอบทางแร่ เนื่องจากความร้อนของตัวอย่างดินขาวระนอง โดยการตรวจสอบด้วย X-Ray Diffraction (XRD) ปรากฏผลดังนี้

2.1 ตัวอย่างดินดิบ (Raw Kaolin)

จากรูปที่ 4 ซึ่งเป็นภาพ XRD ของดินดิบระนองพบว่าประกอบด้วยแร่ ฮอลลอยไซต์ (Halloysite) ควอทซ์ (Quartz) และไมก้า (Mica) เป็นหลักและมีเฟลสปาร์ (Feldspar) เป็นองค์ประกอบย่อย

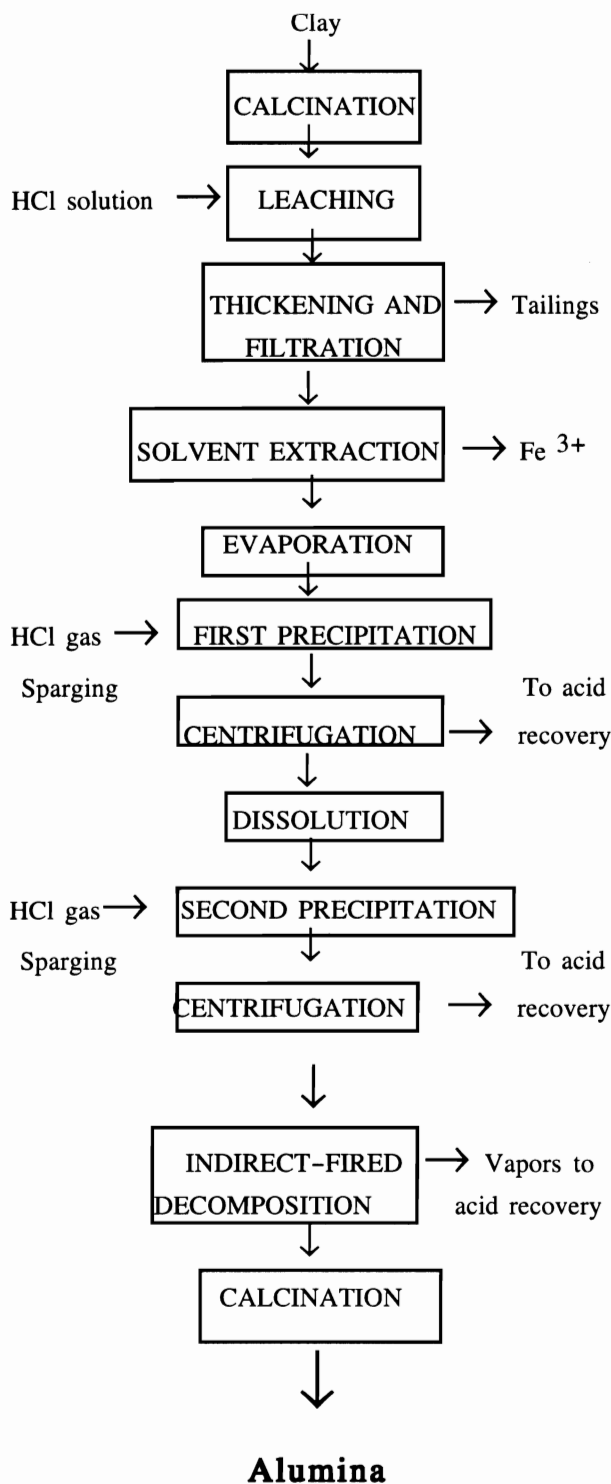
ตารางที่ 1 องค์ประกอบทางเคมีของดินขาวระนอง

Component	% by weight
Ignition loss (at 750 ° C)	9.40
SiO ₂	50.52
Al ₂ O ₃	33.04
Fe ₂ O ₃	0.97
CaO	0.36
MnO	0.03
TiO ₂	0.04
MgO	0.02
Na ₂ O	0.24
K ₂ O	2.22
Others	3.16
Total	100.00

Note - Ignition loss at 950 ° C = 12.07 % by weight
- วิเคราะห์โดย Atomic Absorption Spectrophotometer

2.2 ตัวอย่างดินขาวหลัง calcined ที่ อุณหภูมิ 750 °C

จากรูปที่ 5 ซึ่งเป็นภาพ XRD ของตัวอย่างดินขาวหลังจากการเผาที่อุณหภูมิ 750 °C พบว่า X-ray peak ของแร่ Halloysite หายไป เนื่องจากเกิดการสูญเสียน้ำผลึกและเปลี่ยนโครงสร้างเป็น amorphous ของสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต ขณะที่แร่ Mica , Feldspar และ Quartz ยังคงรูปเดิม



รูปที่ 3 กระบวนการสกัดดินขาวด้วยกรดเกลือ และ ตกผลึกโดยการพ่นด้วยก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์

2.3 ตัวอย่างดินขาวหลัง calcined ที่ 950 °C

จากรูปที่ 6 ซึ่งเป็นภาพ XRD ของตัวอย่างดินขาว หลังจากการเผาที่อุณหภูมิ 950 °C พบว่าแร่ Quartz และ Mica ยังคงรูปเดิม ขณะที่แร่ Feldspar เริ่มมีการเปลี่ยนแปลง โดยที่ขนาดของ peak ลดลง นอกจากนี้ยังมีสารประกอบใหม่เกิดขึ้นได้แก่ สารประกอบ Al₂SiO₄

ตารางที่ 2 ส่วนประกอบทางแร่ของดินขาวระนอง (จากการคำนวณ)

Component	% by weight
Kaolinite (Halloysite)	62.74
Mica	18.77
Quartz	10.62
Albite	2.03
Anorthite	1.79
Others	4.05
Total	100.00

3. การศึกษาด้าน Differential Thermal Analysis

จากรูปที่ 7 ซึ่งแสดง DTA curve ของดินขาวระนอง จะพบ endothermic peak ที่อุณหภูมิประมาณ 90 °C และ 570-580 °C ซึ่งเป็นการดูดกลืนความร้อน เนื่องจากการสูญเสีย น้ำที่ดูดซับอยู่บนผิวแร่ (absorbed water) และน้ำผลึก ตามลำดับ นอกจากนี้จะพบ exothermic peak ที่อุณหภูมิประมาณ 980 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เกิดสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตส่วนใหญ่

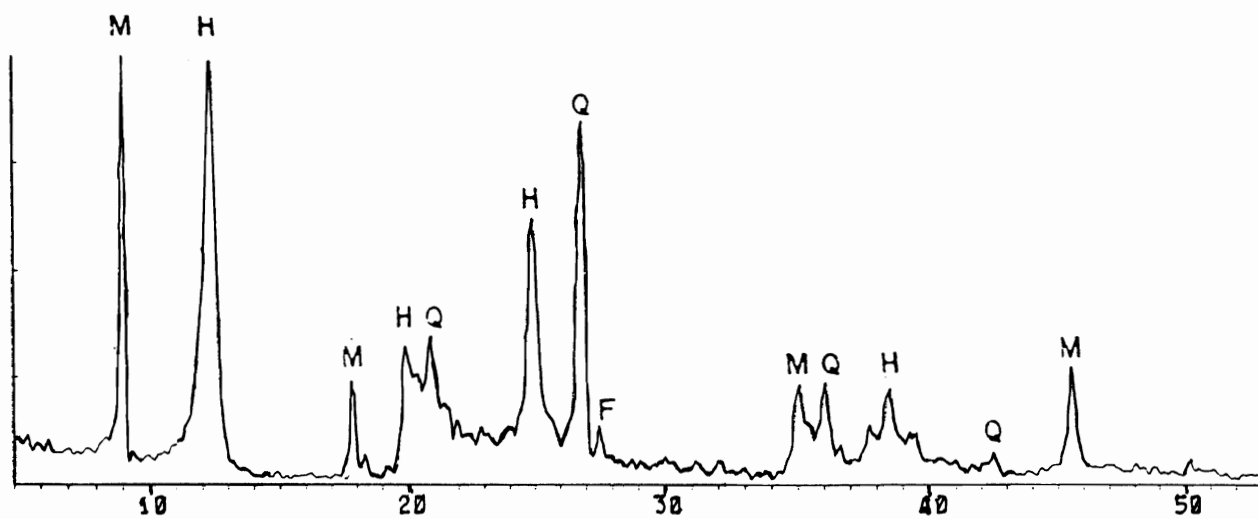
4. การแยกสกัดอะลูมินาจากแร่กลุ่มดินด้วยกรดเกลือ

ตัวแปรต่างๆ ที่มีอิทธิพลต่อการแยกสกัดอะลูมินา จากแร่กลุ่มดินด้วยกรดเกลือ เป็นตัวแปรที่เกิดจากเงื่อนไขในการทำงานของกระบวนการ การศึกษาสภาวะของตัวแปรที่เหมาะสมจะนำไปสู่การออกแบบกระบวนการที่มีประสิทธิภาพที่เหมาะสมที่สุดได้ และสามารถควบคุมกระบวนการในลักษณะต่อเนื่องให้ทำงานไปได้โดยราบรื่นและมีประสิทธิภาพ

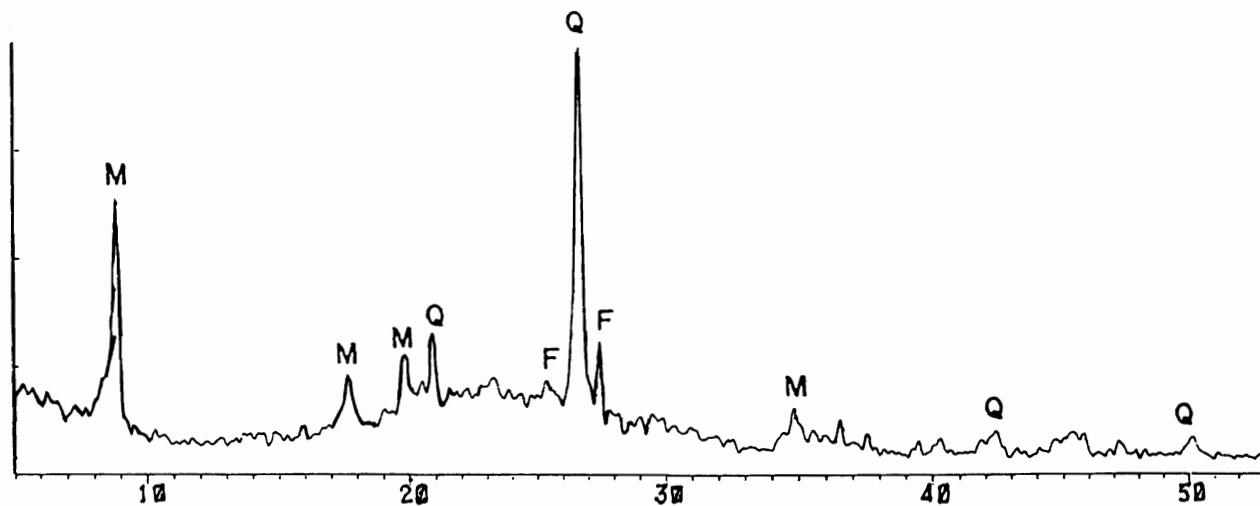
แนวคิดพื้นฐานของการศึกษาวิจัยได้แก่ การแยกสกัดภายใต้ความดันบรรยากาศ ณ อุณหภูมิเหมาะสมที่จะทำให้อัตราการละลายสูง และปริมาณการแยกสกัดมากที่สุด ดังนั้นงานวิจัยนี้ จึงได้ศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ที่มีผลกระทบต่ออัตราการละลาย และปริมาณการแยกสกัดอะลูมินา จากดินขาวระนองด้วยกรดเกลือ (HCl)

4.1 อุณหภูมิการแยกสกัด และความเข้มข้นกรดที่เหมาะสม

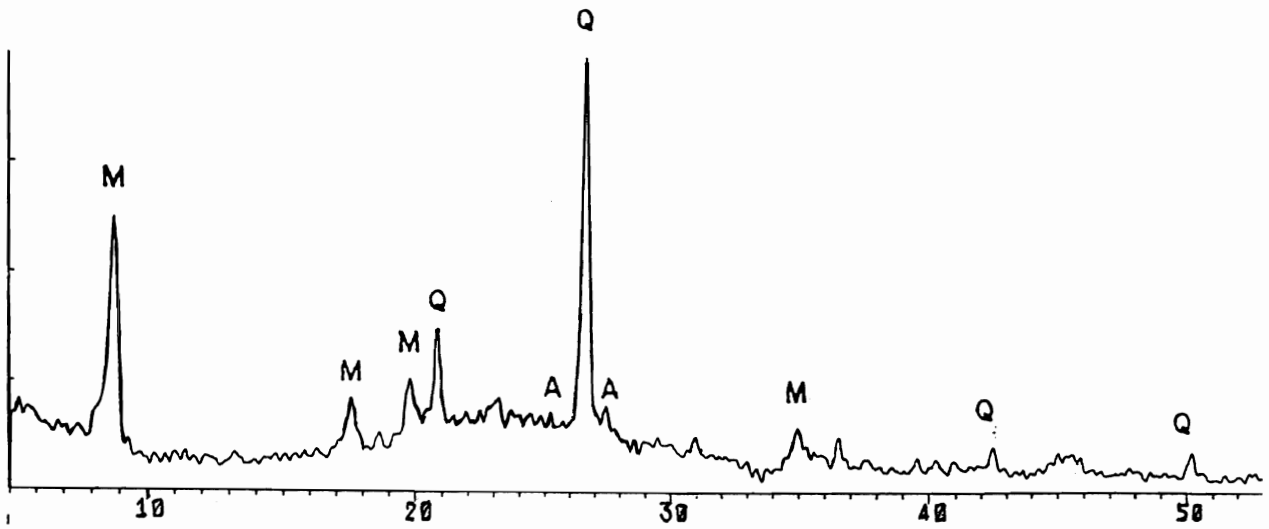
เมื่อนำดินขาวที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 750 °C จำนวน 10 กรัม มาละลายใน 100 ml กรดเกลือที่มีความเข้มข้น 25, 30, 35 และ 50% โดยปริมาตร ตามลำดับ ณ อุณหภูมิ 70 °C, 100 °C และจุดเดือดของกรด (Reflux temperature) เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ผลการแยกสกัด สามารถสรุปดังแสดงในตารางที่ 3



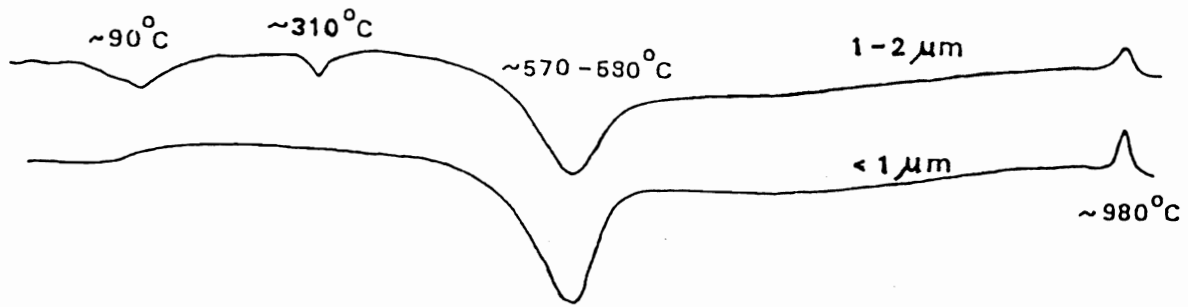
รูปที่ 4 ภาพ XRD ของดินดิบระนอง



รูปที่ 5 ภาพ XRD ของดินขาวระนองซึ่งผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 750 °C



รูปที่ 6 ภาพ XRD ของดินขาวระนองซึ่งผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 950 ° C



รูปที่ 7 กราฟ DTA แสดงการเปลี่ยนแปลงโดยความร้อนของดินขาวระนอง

ตารางที่ 3 ประสิทธิภาพการสกัดอะลูมิเนียมที่อุณหภูมิ และความเข้มข้นกรดต่างๆ กัน

Acid Concentration (%vol)	% Extraction		
	70 °C	100 °C	Reflux temperature
25	76.35	88.76	-
30	77.58	89.80	-
35	79.12	93.02	93.32
50	92.55	93.40	-

จากตารางที่ 3 จะพบว่าหากทำการสกัดที่อุณหภูมิ ต่ำกว่า 100 °C จำเป็นต้องใช้กรดเข้มข้นถึง 50 % แต่ถ้าทำการสกัดที่อุณหภูมิ 100 °C ขึ้นไป จะสามารถใช้กรดเข้มข้นเพียง 35 % ก็สามารสกัดอะลูมินา โดยมีประสิทธิภาพสูงถึง 93%

4.2 เวลาการแยกสกัดที่เหมาะสม

เมื่อนำดินขาวที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 750 °C จำนวน 10 กรัม มาละลายใน 100 ml กรดเกลือที่มีความเข้มข้น 35 % ณ อุณหภูมิ 100 °C และกรดเกลือเข้มข้น 50% ณ อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 30, 60, 120 และ 180 นาที ตามลำดับ เปรียบเทียบประสิทธิภาพการสกัดปรากฏผลดังแสดงผลในตารางที่ 4

ตารางที่ 4 เปรียบเทียบอัตราเร็วการสกัดและประสิทธิภาพการสกัดอะลูมิเนียมด้วยสารละลายกรดเกลือความเข้มข้นสูงอุณหภูมิ ต่ำ กับกรดเกลือความเข้มข้นต่ำอุณหภูมิสูง

Extraction time (min)	% Extraction	
	35% / 100 °C	50% / 70 °C
30	80.09	78.21
60	86.71	86.00
120	89.85	88.37
180	93.02	92.55

จากผลการแยกสกัดดังแสดงในตารางที่ 4 ไม่ว่า จะใช้กรดความเข้มข้นต่ำ แล้วเพิ่มอุณหภูมิการสกัด กล่าวคือใช้กรดเข้มข้น 35% ทำการสกัดที่ 100 °C หรือจะเพิ่มความเข้มข้นกรด แล้วลดอุณหภูมิการสกัด กล่าวคือใช้กรดเข้มข้น 50% ทำการสกัดที่ 70 °C จะพบว่าอัตราการสกัด และ ประสิทธิภาพการสกัดไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

กล่าวคือจะต้องใช้เวลาการสกัดประมาณ 3 ชั่วโมง จึงจะสามารถสกัดอะลูมินาได้มากกว่า 90% ดังนั้น เพื่อลดปัญหาการกัดกร่อน งานวิจัยนี้จึงเลือกใช้กรดเข้มข้น 35% ทำการสกัดที่อุณหภูมิ 100–110 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

นอกจากนี้เพื่อเป็นการลดปริมาณการใช้กรดให้ได้มากที่สุด จึงควรทดลองเพิ่มสัดส่วนของปริมาณแร่ต่อกรด (slurry concentration) ให้ได้มากที่สุด โดยที่ประสิทธิภาพการสกัดไม่เปลี่ยนแปลงอย่างเด่นชัด

4.3 สัดส่วนแร่ต่อกรดที่เหมาะสม

เมื่อนำดินขาวที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 750 °C จำนวน 10, 15 และ 20 กรัมตามลำดับ มาละลายใน 100 ml กรดเกลือเข้มข้น 35% เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 100 °C เปรียบเทียบกับเมื่อทำการละลายที่จุดเดือดของกรดปรากฏผลดังแสดงในตารางที่ 5

ตารางที่ 5 ประสิทธิภาพการสกัดอะลูมิเนียม เมื่อละลายแร่ในกรดที่มีสัดส่วนแร่ต่อกรดต่างๆ กัน

% Solid in liquid	% Extraction	
	100 °C	Reflux temperature
10	93.02	93.32
15	91.27	92.52
20	86.00	89.49

จากผลการแยกสกัดดังแสดงในตารางที่ 5 แสดงให้เห็นว่า หากทำการสกัดที่อุณหภูมิ 100 °C ควรใช้สัดส่วนดินขาวต่อกรดไม่เกิน 10% แต่ถ้าทำการสกัดที่อุณหภูมิจุดเดือดของกรดเกลืออาจเพิ่มสัดส่วนดินขาวต่อกรดได้ถึง 15% โดยที่ประสิทธิภาพการสกัดไม่ลดลงมากนัก

เนื่องจากโครงสร้างผลึกภายในของแร่ดินขาว (Kaolinite) เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิที่เผา (calcine temperature) ดังนั้นประสิทธิภาพการสกัดอะลูมินาจากดินขาว น่าจะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิที่เผา จึงควรทำการทดลอง เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการสกัดอะลูมินาจากดินขาวที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน เพื่อหาอุณหภูมิการเผาที่เหมาะสม (Optimum calcined temperature)

4.4 อุณหภูมิการเผาที่เหมาะสม

เมื่อนำดินขาวที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 550, 650, 750, 850 และ 950 °C ตามลำดับจำนวน 10 กรัม มาทำการละลายใน 100 ml กรดเกลือเข้มข้น 35% เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เปรียบเทียบประสิทธิภาพการสกัดปรากฏผลดังแสดงในตารางที่ 6

ตารางที่ 6 ประสิทธิภาพการสกัดอะลูมิเนียมจากดินขาว ซึ่งผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ กัน

Calcined temperature (°C)	% Extraction
550	69.28
650	88.90
750	93.02
850	90.23
950	60.24

จากผลการแยกสกัดดังแสดงในตารางที่ 6 จะพบว่าเมื่ออุณหภูมิการเผา (calcined temperature) เพิ่มขึ้นจาก 550 °C ถึง 950 °C ประสิทธิภาพการสกัดจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ และสูงสุดที่อุณหภูมิการเผา 750 °C หลังจากนั้นประสิทธิภาพการสกัดจะเริ่มลดลง ซึ่งสอดคล้องกับ DTA curve ของดินขาวระนอง ดังแสดงในรูปที่ 7 กล่าวคือ การดูดความร้อนเนื่องจากการสูญเสีย น้ำผลึกจะปรากฏ ณ อุณหภูมิช่วง 500-600 °C และการคายความร้อนเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของ Kaolinite จะปรากฏ ณ อุณหภูมิประมาณ 980 °C ดังนั้น ช่วงอุณหภูมิการเผาซึ่งดินขาวสามารถละลายได้ดีในกรดจึงควรอยู่ระหว่าง 600-900 °C ซึ่งผลจากการทดลอง พบว่าความสามารถในการละลายหรือประสิทธิภาพการสกัดสูงสุดที่อุณหภูมิการเผาประมาณ 750 °C

5. การตกผลึกแยกอะลูมิเนียมออกจากสารละลาย

หลังจากทำการแยกสกัดอะลูมิเนียมจากดินขาว ซึ่งมีอะลูมินาเป็นองค์ประกอบประมาณ 33% ด้วยกรดเกลือเข้มข้น 35% ตามสภาวะการสกัดดังกล่าวข้างต้น จะได้สารละลายที่มีความเข้มข้นประมาณ 12% $AlCl_3$ จากนั้นจะสามารถแยกอะลูมิเนียมออกจากสารละลาย ด้วยวิธีการตกผลึกในรูปของ $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (Aluminum Trichloride Hexahydrate, ACH) ซึ่งโดยทั่วไปสามารถทำได้ 2 วิธี คือ การระเหย (Evaporation) และการพ่นด้วยก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ (HCl-gas sparging crystallization)

เมื่อนำสารละลาย $AlCl_3$ ที่สกัดได้ มาทำการระเหยจนเริ่มมีผลึกตกเป็นฝ้ายลอยอยู่ แล้วปล่อยให้ตกผลึกโดยธรรมชาติ ผลจากการทดลองปรากฏว่าได้ผลึกที่มีลักษณะหนืดๆ มีสีเหลืองเนื่องจากมลทินเหล็ก และได้ปริมาณผลึกค่อนข้างน้อย ดังนั้นการตกผลึกโดยวิธีระเหยจึงไม่น่าจะเป็นเทคนิคที่เหมาะสมในทางปฏิบัติ

ขณะที่การตกผลึกโดยเทคนิค HCl-gas sparging เป็นการแยกอะลูมิเนียมออกจากสารละลาย โดยการลดความสามารถในการละลายของ $AlCl_3$ ด้วยการเติมก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ พบว่าได้ผลึก ACH ที่มีความบริสุทธิ์สูงกว่าการตกผลึกโดยวิธีระเหย โดยประสิทธิภาพการตกผลึก ขนาดและความบริสุทธิ์ของผลึกมีแนวโน้มเปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้นของสารละลาย $AlCl_3$ ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ที่มากเกินไป และอุณหภูมิของสารละลายขณะทำการตกผลึก ซึ่งจากการทดลองตกผลึก ACH จากสารละลายที่มีความเข้มข้น $AlCl_3$ ต่างๆ กัน (20%, 30% และ 40% ตามลำดับ) ณ อุณหภูมิต่างๆ กัน พบว่าหากทำการตกผลึกจากสารละลายที่มีความเข้มข้น $AlCl_3$ ต่ำกว่า 20 % ณ อุณหภูมิต่ำกว่า อุณหภูมิห้อง ผลึก ACH ที่ได้มีแนวโน้มเป็นผลึกขนาดเล็กมากแต่จะเกาะกลุ่มกันแน่นเสมือนเป็นผลึกใหญ่ ซึ่งจากการทดลองพบว่าควรทำการตกผลึก ACH จากสารละลายที่มีความเข้มข้น $AlCl_3$ ประมาณ 30-40% ณ อุณหภูมิห้อง เพื่อขจัดปัญหาการควบคุมอุณหภูมิ และปัญหาค่าใช้จ่ายสูง

6. การทำผลึกให้บริสุทธิ์

การทำให้ผลึก ACH บริสุทธิ์ เพื่อส่งผลให้ $AlCl_3$ ที่ได้มีมลทินน้อยลงสามารถกระทำได้ดังนี้

- 6.1 ล้างผลึก ACH ด้วยกรดเกลือเข้มข้น
- 6.2 ล้างผลึก ACH ด้วย Isopropanol
- 6.3 ตกผลึกซ้ำ (Recrystallization) และล้างผลึกด้วยกรดเกลือเข้มข้น

นำผลึกที่ได้จากการทำให้บริสุทธิ์ แต่ละวิธีมาทำการวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ ($%Al_2O_3$) และมลทินหลักปรากฏผลดังแสดงในตารางที่ 7

จากตารางที่ 7 จะพบว่าการทำให้ผลึกบริสุทธิ์ (Crystal purification) โดยการล้างผลึก ACH ด้วยกรดเกลือเข้มข้น มีแนวโน้มได้ผลึกที่มีความบริสุทธิ์สูงกว่าการล้างผลึกด้วย Isopropanol อย่างไรก็ตามการล้างผลึกด้วยกรดเกลือเข้มข้น ในระดับอุตสาหกรรมจะยุ่งยากในทางปฏิบัติ และการตกผลึกซ้ำก็สิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายมากเกินไป ดังนั้นในระดับอุตสาหกรรมควรเลือกการทำผลึกบริสุทธิ์ ด้วยการล้างผลึกมากกว่าการตกผลึกซ้ำและการล้างด้วย Isopropanol ก็น่าจะมีแนวโน้มเหมาะสมกว่า การล้างด้วยกรดเกลือเข้มข้น แต่คงต้องศึกษาแนวทางการล้างผลึกให้บริสุทธิ์ อย่างมีประสิทธิภาพและเหมาะสมสำหรับงานในระดับอุตสาหกรรมต่อไป

ตารางที่ 7 เปรียบเทียบความบริสุทธิ์ของผลึก ACH ซึ่งทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีต่างๆ กัน

Method of Purification	AlCl ₃ Concentration (Wt %)	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	%K ₂ O ₃	%Na ₂ O	%MgO
HCl conc.	12	98.16	0.012	0.891	-	-
washing	30	98.12	0.025	0.164	-	-
Isopropanol	12	85.94	0.0006	0.006	0.009	0.005
washing	30	84.92	0.001	0.014	0.0188	0.009
Recrystallization	12	98.44	0.003	0.010	0.001	0.0002
+HCl conc.	30	99.04	0.005	0.078	0.005	0.0005
washing						

หมายเหตุ วิเคราะห์โดย Atomic Absorption Spectrophotometer

สรุปผลการทดลอง

ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่า การแยกสกัดอะลูมินาจากดินขาวซึ่งเป็นแหล่งวัตถุดิบภายในประเทศ มีความเป็นไปได้ทางเทคนิค โดยนำดินขาวไปเผาที่อุณหภูมิประมาณ 750 °C แล้วจึงทำการละลายในกรดเกลือเข้มข้นประมาณ 35 % โดยปริมาตร จากนั้นทำการแยกอะลูมินัมออกจากสารละลาย โดยการตกผลึก AlCl₃·6H₂O (ACH) จากสารละลายที่มีความเข้มข้น AlCl₃ ประมาณ 30% โดยลดความสามารถในการละลาย (Solubility) ของ AlCl₃ ด้วยการพ่นก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ ลงในสารละลายผลึก ACH ที่ได้มีความบริสุทธิ์อยู่ในเกณฑ์ที่น่าพอใจ ซึ่งความสมบูรณ์ของการตกผลึกและความบริสุทธิ์ของผลึก ACH ขึ้นกับหลายปัจจัย อาทิ ความเข้มข้น AlCl₃ ในสารละลาย ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ที่เกินพอ รวมทั้งอุณหภูมิขณะตกผลึก เป็นต้น ซึ่งควรจะได้ทำการศึกษาโดยละเอียดต่อไป

การสลายตัวด้วยความร้อนของผลึก ACH จะให้อลูมินาตลอดช่วงกว้างของอุณหภูมิตั้งแต่ประมาณ 200 °C จนถึง 950 °C ผลที่ได้จากการสลายตัวคือ ไอของกรดเกลือ และน้ำ ซึ่งอาจก่อให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับ การกัดกร่อนในทางปฏิบัติ แต่ก็สามารถนำกลับไปใช้ในกระบวนการได้ใหม่ ซึ่งเป็นข้อได้เปรียบของการเลือกใช้กรดเกลือเป็นตัวทำละลาย

การทดลองสลายตัวของ ACH สำหรับงานวิจัยนี้ ทำการเผาในเตาเผาไฟฟ้า (Muffle furnace) ซึ่งเกิดการสลายตัวค่อนข้างช้าและอาจไม่สมบูรณ์ ดังนั้น การทดลองสลายตัวในเตาเผาแบบท่อ (Tube furnace) ที่มีไอน้ำหรือก๊าซ

น่าจะช่วยให้การสลายตัวของACH เป็นไปได้รวดเร็วและมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น

การใช้กรดเกลือ ที่มีความเข้มข้นสูงโดยเฉพาะในขั้นตอนการล้างผลึก และการผลิตก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ อย่างต่อเนื่อง เป็นข้อจำกัดและเงื่อนไขในการออกแบบ และการทำงานของกระบวนการในเชิงวิศวกรรมพอสมควร ความพยายามในการเลือกใช้ตัวทำละลายอื่นช่วยในการล้างผลึก ก็มีวัตถุประสงค์เพื่อลดข้อจำกัดเหล่านี้ลง อย่างไรก็ตามงานวิจัยนี้ต้องมีการศึกษาโดยละเอียดต่อไป นอกจากนี้ควรจะทดลองนำสภาวะการทดลองที่ศึกษาได้ไปประยุกต์ใช้กับดินขาวแหล่งอื่นเปรียบเทียบด้วย

เอกสารอ้างอิง

1. W.H. Gitzen ; "Alumina as a Ceramic Materials", Compiled and Edited by Walter H. Gitaen, retired from Alcoa Research Laboratories, The American Ceramic Society, 4055 N. High Street, Columbus, Ohio 43214
2. E.D. Schnke ; "Bauxite and Alumina" , Chemical Industry Applications of Industrial Minerals and Metals, Special Publication in September 1993, U.S. Bureau of Mines.
3. Kaiser Engineers ; "Alumina Process Feasibility Study and Preliminary Pilot Plant Design, Task 2 Report : Comparison of Two Processes, Kaiser Engineers, Inc., Oakland, CA. , U.S. Bureau of Mines, February 1978.