



2.1 การย่อยสลายแร่โครโมต์เพื่อทำคุณภาพวิเคราะห์ และปริมาณวิเคราะห์

โครงสร้างของผลึกที่เป็นองค์ประกอบของแร่แต่ละชนิดนั้น มีลักษณะแตกต่างกัน ซึ่งทำให้แร่แต่ละชนิดมีความแตกต่างกันด้วย ทั้งสมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางเคมี ในการย่อยสลายแร่ (decomposition) เพื่อการวิเคราะห์นั้น อาจจะเป็นการย่อยสลายแร่หมดทุกส่วน (complete decomposition) หรือเป็นการย่อยสลายเพียงบางส่วน (partial decomposition) ที่สนใจเท่านั้น วิธีการย่อยสลายแร่นั้นสามารถกระทำได้ด้วยวิธีการต่าง ๆ กัน เช่น การละลายด้วยน้ำ สารอินทรีย์ และกรดต่าง ๆ หรือโดยวิธีการหลอมกับฟลักซ์ ซึ่งวิธีการต่าง ๆ เหล่านี้ก็เพื่อต้องการแยกเอาส่วนสำคัญ ๆ ของแร่ออกมาเท่านั้น⁽⁷⁾

ในการย่อยสลายแร่โครโมต์ จำเป็นจะต้องทราบอย่างกว้าง ๆ ว่า แร่โครโมต์นั้น ประกอบด้วยธาตุอะไรบ้าง ทั้งนี้เพื่อเป็นแนวทางในการหาวิธีการย่อยสลายแร่ที่เหมาะสมในการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุเฉพาะที่สนใจเท่านั้น จากการค้นคว้า⁽³⁾ พบว่า ได้มีผู้วิเคราะห์หาองค์ประกอบในแร่โครโมต์จากแหล่งต่าง ๆ ซึ่งได้สรุปไว้ในตารางที่ 2.1

การย่อยสลายแร่โครโมต์ จะนิยมใช้การย่อยสลายด้วยกรด และการหลอมด้วยฟลักซ์เสียส่วนใหญ่ การใช้กรดไฮโดรฟลูออริกผสมกับกรดซัลฟูริกละลายแร่โครโมต์แม้จะไม่สามารถละลายได้อย่างสมบูรณ์ แต่ก็สามารถละลายเอาเหล็กซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักในแร่โครโมต์นั้นออกมาได้หมด ซึ่งเหมาะสำหรับเป็นวิธีที่จะหาปริมาณเหล็กที่มีอยู่ในแร่ได้เป็นอย่างดี ส่วนโครเมียม ซึ่งมีปริมาณมากกว่าธาตุอื่น ๆ นั้น แทบจะไม่ถูกละลายออกมาเลย ซึ่งไม่เหมาะสมสำหรับที่จะใช้เป็นวิธีวิเคราะห์หาโครเมียม⁽⁷⁾ นอกจากนี้กรดฟอสฟอริกก็สามารถใช้ละลายแร่โครโมต์ได้ แต่ต้องมีความเข้มข้นมากถึง 15 โมล/ลิตร หรือประมาณ 85 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งจะทำให้สารละลายมีความหนืดมาก ซึ่งไม่ค่อยเหมาะสมที่จะใช้ในการละลายแร่ แม้ว่า จะละลายได้ก็ตาม และถ้าใช้กรดฟอสฟอริกผสมกับกรดเพอร์คลอริกซึ่งเป็นกรดที่แรงมากชนิดหนึ่ง ก็ใช้สำหรับละลายแร่โครโมต์ได้เช่นกัน⁽⁸⁾

นอกจากนี้ยังใช้เทคนิคทาง bomb digestion ในการย่อยสลายแร่โครโมต์ได้ โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้น 1:1 ผสมกับกรดไฮโดรฟลูออริก 48 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ซึ่งใช้เป็น

ตารางที่ 2.1 แสดงการวิเคราะห์หาองค์ประกอบในแร่โครไมต์ (3)

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Cr ₂ O ₃	52.83	40.99	47.50	35.21	62.75	37.98	50.96	47.12	58.63	13.58	65.49	44.51
Al ₂ O ₃	12.78	18.18	12.22	32.21	8.68	31.13	10.94	6.43	14.58	3.53	—	15.36
Fe ₂ O ₃	None	7.98	0.10	2.83	0.59	3.99	—	None	None	None	—	4.83
FeO	13.88	20.33	25.12	12.11	12.20	10.49	13.49 ^b	11.87	14.97	9.06	33.00	20.44
MgO	14.02	10.21	11.45	16.89	13.80	16.45	16.78	21.36	12.04	35.38	0.40	10.68
MnO	None	0.19	0.10	0.13	0.15	—	0.14	0.30	—	—	—	0.26
CaO	1.98	0.02	0.21	0.28	0.30	0.04	0.40	0.46	Trace	Trace	—	—
TiO ₂	None	0.73	0.85	0.31	0.12	—	Trace	—	—	—	—	0.30 ^c
SiO ₂	3.32	0.99	1.42	0.24	0.66	0.24	4.46	7.81	0.26	26.72	0.50	3.24
H ₂ O ⁻	0.13	—	—	—	0.06	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O ⁺	1.07	0.26	0.53 ^a	—	0.18	—	—	4.25	—	11.84	—	—
Total	100.01	99.94	99.97	100.21	99.49	100.32	97.17	100.20	100.48	100.11	99.39	99.62

Key to numbers:

1. Cleaned chromitite, Great Dyke, Rhodesia. E. Golding, analyst.
2. Cleaned chromite, Stillwater complex, Montana. M. K. Cavron, analyst.
3. Cleaned chromite, Bushveld complex, Transvaal, W. P. Johnson and J. Vyse, analysts.
4. Cleaned chromite, Camaguey, Cuba. R. E. Stevens, analyst.
5. Cleaned chromite, U.S.S.R. M. K. Caron and M. L. Lindberg, analysts.
6. Cleaned chromite, Masinloc, Philippines. E. J. Lavino and Co., analysts.
7. Turkish metallurgical ore, Guleman district. Average of several industrial laboratories.
8. New Caledonia ore, Fantoche mine. L. G. Tubbs, analyst.
9. Cleaned ore, New Caledonia. W. H. Hartford, analyst.
10. Caribou mine, Canada. W. H. Hartford, analyst.
11. From meteorite (183a).
12. Transvaal Grade "B" ore. Booth, Garrett, and Blair, analysts.

^a Contains 0.27% CO₂.

^b Total iron as FeO.

^c V₂O₅.

วิธีการย่อยสลายแร่เพื่อการวิเคราะห์เหล็กและโลหะอัลคาไล จะเห็นได้ว่าการใช้กรดในการย่อยสลายแร่โครไมต์นั้น ไม่ค่อยสะดวก และการสลายตัวของแร่ก็ไม่ค่อยหมดดีด้วย และแม้ว่ากรดบางชนิดจะสามารถทำให้แร่สลายตัวได้ก็ตาม แต่กรดที่ใช้ก็มีความเข้มข้นสูงมากทีเดียว และทำได้ค่อนข้างยุ่งยาก⁽⁹⁾ โดยมากแล้วจะนิยมหลอมแร่โครไมต์กับฟลักซ์มากกว่า Malhotra⁽¹⁰⁾ ได้ใช้โซเดียมคาร์บอเนตหลอมกับแร่โครไมต์ในอัตราส่วน 10:1 หรือใช้หลอมกับบอแรกซ์ในอัตราส่วน 10:1 เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำของผสมที่ได้มาละลายด้วยกรดไฮโดรฟลูออริกอีกครั้งหนึ่ง ซึ่งวิธีนี้นิยมใช้กับพวกออกไซด์ของวัตถุทนไฟ (refractory oxide)⁽¹¹⁾ หรือใช้หลอมกับโพแทสเซียมไพโรซัลเฟต ($K_2S_2O_7$) ในเบ้าซิลิกา (silica crucible) แล้วนำมาละลายในกรด ส่วนกากที่เหลือนำไปหลอมกับโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) อีกครั้งหนึ่ง⁽⁸⁾ สำหรับฟลักซ์ที่นิยมใช้กัน นอกจากโซเดียมคาร์บอเนตแล้ว ยังมีโซเดียมเพอร์ออกไซด์ (Na_2O_2)⁽¹²⁾ ฟลักซ์ชนิดนี้เป็นออกซิไดซิงเอเจนต์ที่แรงมาก เมื่อหลอมรวมกับแร่โครไมต์ที่บดละเอียด สามารถย่อยสลายได้ดี แต่ภาชนะที่ใช้หลอมจะถูกกัดกร่อนอย่างมาก เช่น ถ้าใช้เบ้าที่ทำด้วยแพลทินัม ทองคำ เงิน นิกเกิล เหล็ก จะทำให้เนื้อของเบ้าหลุดออกมา และภาชนะเหล่านี้ใช้ได้ไม่กี่ครั้งก็ต้องทิ้งไป ส่วนเบ้าที่ใช้ได้ดีที่สุดคือเบ้าเซอร์โคเนียม (zirconium crucible) แต่มีราคาแพงมาก ดังนั้น เพื่อลดการกัดกร่อน ถ้าต้องการใช้เบ้าแพลทินัมก็ต้องใช้โซเดียมคาร์บอเนตที่แห้งหมดเพื่อปอบ ๆ เบ้าแพลทินัมเสียก่อน แล้วจึงเทส่วนผสมของโซเดียมเพอร์ออกไซด์กับสารตัวอย่างที่บดละเอียด ซึ่งผลมเป็นเนื้อเดียวกันลงไปแล้วจึงหลอม Rafter⁽¹³⁾ ได้ใช้เบ้าแพลทินัมในการย่อยสลายแร่โครไมต์ประมาณ 0.2-1.0 กรัมกับโซเดียมเพอร์ออกไซด์ โดยใช้ความร้อนที่ 480 ± 10 องศาเซลเซียส นาน 7 นาที ซึ่งไม่เหมาะที่จะใช้กับแร่โครไมต์เท่าไรนัก ถ้าต้องการหาองค์ประกอบหลักในแร่โครไมต์ ซึ่งได้แก่ โครมิกออกไซด์ (Cr_2O_3) อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) และเฟอร์รัสออกไซด์ (FeO) โดยการหลอมแร่โครไมต์กับโซเดียมคาร์บอเนต โพแทสเซียมคาร์บอเนต แมกนีเซียมออกไซด์ และบอแรกซ์ ในอัตราส่วน 1:1:2:0.4 ต่อปริมาณแร่โครไมต์ 0.2 กรัม นำไปเผาที่อุณหภูมิ 1050-1100 องศาเซลเซียส นาน 20-25 นาที แล้วนำมาละลายด้วยกรดซัลฟูริกเจือจาง ดังนั้นในการหลอมแร่โครไมต์กับฟลักซ์จึงต้องคำนึงถึงข้อดีข้อเสีย ความเหมาะสมของเบ้าที่ใช้หลอม⁽¹⁴⁾ ซึ่งนับว่าเป็นปัญหาสำคัญ เพราะจะเกิดความผิดพลาดในการวิเคราะห์ขึ้นได้

2.2 ขบวนการสกัดโครเมียมจากแร่โครไมต์ด้วยกรด

โครไมต์ เป็นแร่ชนิดหนึ่งในจำนวนแร่ไม่ก่อกองที่นำมาเป็นวัตถุดิบในการผลิตเคมีภัณฑ์โดยตรง โดยแบ่งออกเป็น 2 พวก⁽¹⁵⁾ คือ

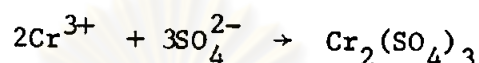
1. พวกที่มีคุณภาพต่ำ (low grade) จะมีโครมิกออกไซด์อยู่ประมาณ 25-40 เปอร์เซ็นต์ แร่พวกนี้ไม่เหมาะที่จะใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตเคมีภัณฑ์
2. พวกที่มีคุณภาพสูง (high grade) จะมีโครมิกออกไซด์อยู่ประมาณ 50 เปอร์เซ็นต์ขึ้นไป นิยมนำมาเป็นวัตถุดิบในการผลิตเคมีภัณฑ์

เทคนิคหนึ่งที่ยอมรับใช้แยกโครเมียมออกจากแร่โครไมต์ได้ใช้วิธีการสกัด (leaching) ด้วยสารละลายชนิดต่าง ๆ กัน ซึ่งเป็นไนตริกกรด หรือเกลือของกรด แต่สารที่สกัดได้มีใช้มีแต่ธาตุโครเมียมเพียงอย่างเดียว แต่ยังมีธาตุอื่น ๆ ละลายปะปนมาด้วย จำเป็นต้องหาวิธีแยกธาตุที่ปะปนออกมาด้วยวิธีอีกครั้งหนึ่ง ซึ่งได้มีผู้ศึกษา⁽¹⁶⁾ โดยใช้กรดโครมิก (chromic acid) ที่มากเกินพอ 5-20 เปอร์เซ็นต์มาสกัดแร่โครไมต์ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง จะได้สารละลายประกอบด้วยโครเมียม (Cr (III)) และโลหะอื่นผลมอยู่ด้วย คือ เหล็ก อะลูมิเนียม และแมกนีเซียม หลังจากนั้นจึงได้ออกซิไดซ์โครเมียม (Cr (III)) ด้วยเกลือเปอร์ซัลเฟตที่มากเกินพอให้ได้เป็นไดโครเมตไอออน ($Cr_2O_7^{2-}$) และสามารถแยกออกจากเหล็ก อะลูมิเนียมและแมกนีเซียมได้โดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน สำหรับการใส่เกลือโซเดียมไบซัลเฟตในการสกัดโครเมียมจากแร่โครไมต์ โดยสกัดในช่วงอุณหภูมิ 180-220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง สารละลายที่สกัดได้จะมีไอออนของโครเมียม เหล็ก อะลูมิเนียมและแมกนีเซียมละลายออกมา แล้วออกซิไดซ์ Cr (III) ให้เป็น Cr (VI) โดยใช้ขบวนการทางเคมีไฟฟ้า⁽¹⁷⁾

การสกัดโครเมียมออกจากแร่โครไมต์ด้วยกรดนั้น เนื่องจากแร่โครไมต์ประกอบด้วยธาตุหลายชนิด ดังแสดงในตารางที่ 2.1 ดังนั้นการสกัดด้วยกรดจึงทำได้ค่อนข้างยาก และต้องคำนึงถึงชนิดและความเข้มข้นของกรด อุณหภูมิที่ใช้สกัด ขนาดของแร่ที่บด การออกซิไดซ์โครเมียมในแร่โครไมต์ ซึ่งต้องทำให้เหมาะสม เพื่อให้การสกัดเป็นไปอย่างมีประสิทธิภาพ ดังจะได้กล่าวต่อไป

2.2.1 ชนิดและความเข้มข้นของกรด

การสกัดแร่โครไมต์ด้วยกรดนั้น ที่นิยมใช้กันในสเกลนำร่อง (pilot plant) คือ ใช้กรดซัลฟูริก เพราะมีราคาถูก เมื่อเทียบกับกรดชนิดอื่น ๆ และปริมาณกรดซัลฟูริกที่ใช้ต้องมีความเข้มข้นพอสมควร การสกัดด้วยกรดซัลฟูริกที่เจือจางจะไม่ได้ผล ดังนั้น Cr (III) เมื่อสกัดด้วยกรดซัลฟูริกจะอยู่ในรูปของซัลเฟต คือ



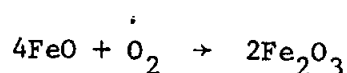
แต่เนื่องจากแร่โครไมต์มีองค์ประกอบอื่นนอกจากโครเมียม และสามารถละลายออกมากับกรดซัลฟูริกอยู่ในรูปของเกลือซัลเฟต ได้แก่ เกลือของแมงกานีส (Mn) ทองแดง (Cu) นิกเกิล (Ni) โคบอลต์ (Co) สังกะสี (Zn) แคลเซียม (Ca) แมกนีเซียม (Mg) โซเดียม (Na) โพแทสเซียม (K) อะลูมิเนียม (Al) และเหล็ก (Fe) ดังนั้น จะทำให้สูญเสียกรดซัลฟูริกไปส่วนหนึ่งเพื่อใช้สกัดเอาโลหะเหล่านี้ออกมาด้วย การใช้กรดซัลฟูริกจึงต้องมีปริมาณที่มากเกินไปที่จะสกัดเอาโครเมียมออกมาให้มากที่สุด ซึ่งจะต้องศึกษาต่อไป⁽¹⁸⁾

2.2.2 อุณหภูมิที่ใช้สกัดแร่

การสกัดแร่นั้น โดยทั่วไปการเพิ่มอุณหภูมิในการสกัดแร่ให้สูงขึ้น จะทำให้การละลายของแร่ดีขึ้น แต่ทั้งนี้ต้องขึ้นอยู่กับแพคเตอร์อื่นด้วย คือ ความเข้มข้นของกรด และปริมาณของออกซิแดนท์ที่ใช้ในปฏิกิริยาด้วย ในแง่ของเศรษฐกิจยังต้องคำนึงถึงค่าใช้จ่ายอีกด้วย ถ้าใช้อุณหภูมิสูง ค่าใช้จ่ายก็เพิ่มขึ้น ตลอดจนการสึกหรอของเครื่องมือที่เกิดจากการกัดกร่อนของกรดที่ใช้ และควรเลือกใช้อุณหภูมิให้เหมาะสมด้วย

2.2.3 การออกซิไดซ์แร่

แร่โครไมต์ ประกอบด้วยเหล็กออกไซด์^(16,17,19,20) ในการสกัดโครเมียมออกจากแร่ ถ้าจะให้ได้ผลในการสกัดดี จะต้องออกซิไดซ์แร่เสียก่อน โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิค่อนข้างสูง เพื่อเปลี่ยน Fe (II) ให้เป็น Fe (III) ดังสมการ



ในผลึกของแร่โครไมต์จะมีเหล็กและโครเมียมยึดเกาะกันอยู่ (FeCr_2O_4) ถ้าออกซิไดซ์แร่โครไมต์ที่อุณหภูมิประมาณ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะทำให้

Fe (II) เปลี่ยนเป็น Fe (III) ได้ถึง 90 เปอร์เซ็นต์⁽¹⁷⁾ ความร้อนนี้จะทำให้เหล็กแยกตัวออกจากโครเมียม ตลอดจนเป็นการเพิ่มความพรุน (porosity) ให้กับเนื้อแร่ ทำให้แยกเหล็กออกมาได้ด้วยการต้มกับกรดไฮโดรคลอริกที่เข้มข้น ส่วนของแร่ที่เหลือสังแยกเหล็กออกแล้วสามารถสกัดเอาโครเมียมออกมาได้ผลดี แต่ทั้งนี้ต้องขึ้นอยู่กับคุณภาพของแร่ด้วย ถ้าเป็นแร่ที่มีคุณภาพต่ำ อัตราส่วนของ Cr:Fe น้อยกว่า 1 ก็จะสามารถแยกโครเมียมออกมาได้ในปริมาณน้อย⁽²⁰⁾

2.2.4 การออกซิไดซ์โครเมียม

โครเมียมที่เกิดในธรรมชาตินั้นมักจะเป็น Cr (III) ซึ่งอยู่ในรูปของ Cr_2O_3 การละลายโครเมียมออกจากแร่โครไมต์โดยการสกัดด้วยกรดซัลฟูริกนั้น จะทำได้ค่อนข้างลำบาก แต่ถ้าหากมีออกซิแดนท์ในปฏิกิริยาการสกัดแล้ว จะทำให้การสกัดได้ผลดี โดยจะเปลี่ยน Cr (III) ให้เป็น Cr (VI) ซึ่งออกซิแดนท์ที่ใช้ได้แก่ โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ($KMnO_4$) โพแทสเซียมเพอร์ซัลเฟต ($K_2S_2O_8$) และแมงกานีสไดออกไซด์ ที่นิยมใช้กัน ได้แก่ แมงกานีสไดออกไซด์ เนื่องจากราคาถูก และหาได้ง่าย การสกัดจะได้ผลดีมากน้อยเพียงใดนั้นขึ้นอยู่กับปริมาณออกซิแดนท์ อุณหภูมิ และความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกที่ใช้ด้วย⁽¹⁸⁾

2.2.5 ผลของการบดแร่

การสกัดโครเมียมจะได้ผลดีเพียงใดยังขึ้นอยู่กับขนาดของแร่ที่บดด้วย ถ้ามีขนาดเล็กมาก ก็จะทำให้การสกัดดี เนื่องจากเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวของแร่ในการสกัดมากขึ้น โดยเฉพาะแร่โครไมต์ในการสกัดเพื่อแยกโครเมียมออกมา มักจะใช้แร่ที่มีความละเอียดขนาด -200 เมช เนื่องจากเป็นแร่ที่มีความแข็งมาก เพราะมีสารทนไฟอยู่หลายชนิด แต่การบดแร่ให้มีความละเอียดมาก ก็จะเป็นการสิ้นเปลืองทั้งเวลา และค่าใช้จ่าย ซึ่งจะต้องนำมาพิจารณาประกอบด้วย

2.3 ขบวนการเตรียมสารประกอบโครเมียมโดยการสกัดด้วยต่าง

การใช้ต่างในการสกัดโครเมียมจากแร่โครไมต์นั้นทำได้ยากกว่าการสกัดด้วยกรด และการออกซิไดซ์ Cr (III) ให้เป็น Cr (VI) ก็ยังต้องมีส่วนเช่นเดียวกัน ซึ่งในปฏิกิริยาต้องมีออกซิแดนท์ ได้แก่ โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตซึ่งจะถูกรีดิวซ์เป็นแมงกานีสไดออกไซด์ ส่วนการใช้แมงกานีสไดออกไซด์เป็นออกซิแดนท์นั้น ทำให้การสกัดไม่ค่อยได้ผลดีนัก การออกซิไดซ์นี้สามารถใช้ออกซิเจน^(21,22,23) ได้โดยตรงโดยอัดออกซิเจนเข้าไปในหม้อความดัน (autoclave) ได้มีผู้ศึกษามาแล้ว⁽²³⁾ โดยใช้ความเข้มข้นของต่างประมาณ 5 โมล/ลิตร ภายใต้ความดันของ

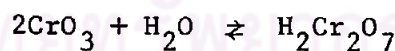
ออกซิเจน 120 กิโลกรัม/ตารางเมตร แล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 20 นาที สามารถสกัดโครเมียมได้เกือบ 100 เปอร์เซ็นต์ หรืออาจใช้เป็นการเพิ่มออกซิเจนเข้าไปในแร่โครไมต์ที่กำส้งแขวนลอย (suspend) อยู่ในสารละลายต่าง แล้วใช้อุณหภูมิในการสกัดที่ค่อนข้างสูง และเวลาที่ใช้สกัดก็มากกว่าการสกัดด้วยกรด ซึ่งสามารถสกัดได้ประมาณ 96 เปอร์เซ็นต์ แต่ขบวนการสกัดนั้นค่อนข้างซับซ้อน⁽²⁴⁾

2.4 การทำสารละลายโครเมียมที่ได้จากการสกัดแร่โครไมต์ให้บริสุทธิ์

สารประกอบโครเมียมที่เตรียมได้โดยการสกัดแร่โครไมต์ด้วยกรดซัลฟูริกนั้นจะต้องทำให้บริสุทธิ์ โดยขบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย⁽¹⁸⁾ (solvent extraction) หรือโดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน (ion-exchange) โดยทั่วไปแล้วจะนิยมสกัดด้วยตัวทำละลายมากกว่า เนื่องจากสะดวก สามารถทำได้ในปริมาณมาก ๆ (large scale) และทำได้อย่างต่อเนื่อง (continuous process) ตลอดจนสารประกอบที่ได้หลังจากขบวนการสกัดจะมีค่าบริสุทธิ์สูง

สารละลายโครเมียมจะมีด้วยกัน 2 รูป คือ Cr (III) และ Cr (VI) ในสภาพที่เป็น Cr (III) นั้น จะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียร⁽²⁵⁾ การสกัดด้วยตัวทำละลายจึงทำได้ยากกว่าในกรณีที่เป็น Cr (VI) ดังนั้นในการสกัดแยกโครเมียมจึงต้องออกซิไดซ์ให้อยู่ในรูป Cr (VI) เสียก่อน แล้วจึงสกัดด้วยตัวทำละลาย ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพในการสกัดสูง

Cr (VI) เมื่ออยู่ในสภาพสารละลาย (aqueous system) จะอยู่ในสภาพที่เป็นกรด ดังนี้



ดังนั้นตัวทำละลายที่ใช้สกัดโครเมียมจึงต้องมีคุณสมบัติเป็นเบส (basic solvent) จึงจะสามารถสกัดโครเมียมให้มาอยู่ในชั้นสารอินทรีย์ (extraction step) ได้ และกำจัดสารเจือปนอื่นโดยการล้างด้วยน้ำ (scrubbing step) แล้วจึงสกัดเอาโครเมียมเข้ามาอยู่ในชั้นน้ำอีกครั้งหนึ่ง (stripping step)

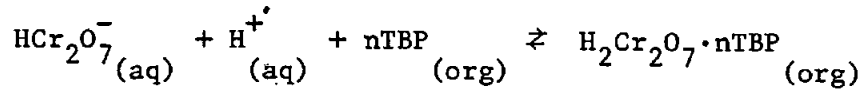
2.4.1 การสกัดโครเมียมจากสารละลายโครเมียมด้วยตัวทำละลายสารอินทรีย์

2.4.1.1 การสกัดโครเมียมจากสารละลายโครเมียมด้วยสารละลาย TBP⁽²⁶⁾

(tributylphosphate)

TBP เป็นตัวทำละลายที่มีสมบัติเป็นเบสที่แรง (strongly basic solvent) ซึ่งสามารถสกัดเอาพวกที่เป็นกรด (acidic species) จากสารละลายออกมา

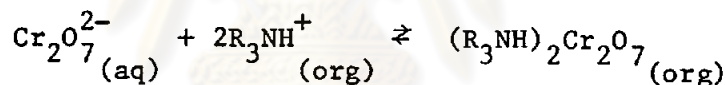
ได้เท่านั้นโดยใช้ TBP ที่ละลายในตัวทำละลายในสารที่เฉื่อย (inert solvent) เช่น น้ำมันก๊าด ในสารละลายของกรดซัลฟูริก ปฏิกิริยาการสกัดโครเมียมมีดังนี้



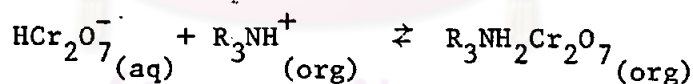
นอกจากนี้ การสกัดด้วย TBP ยังสามารถทำได้ในสารละลายกรดอื่น ๆ เช่น กรดเพอร์คลอริก ไนตริก ไฮโดรคลอริก และไฮโดรโบรมิก เป็นต้น

2.4.1.2 การสกัดโครเมียมจากสารละลายโครเมียมด้วยเอมีน

สารประกอบเอมีนที่ใช้สกัดอาจเป็น primary amine (RNH_2), secondary amine (R_2NH) หรือ tertiary amine (R_3N) ก็ได้ ซึ่งมีสมบัติเมื่อรวมกับกรดแล้วจะต้องไม่ละลายในน้ำ แต่จะละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ (organic solvent) เช่น ในน้ำมันก๊าด ไชลีน (xylene) และคลอโรฟอร์ม (CHCl_3)^(27,28) เป็นต้น โครเมียมในสารละลายของกรดซัลฟูริก⁽²⁹⁾ ที่มีความเข้มข้นต่ำจะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับเอมีนได้ดังนี้



ส่วนในกรณีที่มีความเข้มข้นของกรดสูง ๆ แล้ว จะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนได้ดังนี้



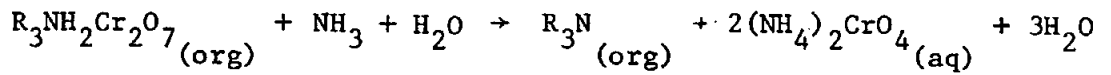
2.4.2 การกำจัดสิ่งเจือปนออกจากชั้นสารอินทรีย์⁽¹⁸⁾

โครเมียมที่อยู่ในชั้นสารอินทรีย์ หลังจากการสกัดด้วยเอมีนยังไม่บริสุทธิ์ เนื่องจากมีสิ่งเจือปนอื่น ๆ อยู่ด้วย ได้แก่ เหล็ก แมงกานีส จำเป็นต้องกำจัดออกไปโดยการล้างชั้นสารอินทรีย์ด้วยน้ำก่อนที่จะสกัดแยกโครเมียมออกจากด้วยสารละลายแอมโมเนีย และยังเป็น การลดการสูญเสียสารละลายแอมโมเนียด้วย.

2.4.3 การสกัดโครเมียมจากชั้นสารอินทรีย์ให้มาอยู่ในชั้นน้ำ⁽¹⁸⁾

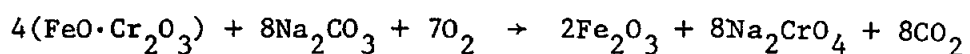
การสกัดโครเมียมให้มาอยู่ในชั้นน้ำอีกครั้งหนึ่ง สามารถทำได้โดยใช้สารละลายแอมโมเนีย ทำให้เอมีนแยกตัวออกจากสารประกอบเชิงซ้อน และนำสารเอมีนกลับไปใช้ในการสกัด

โครเมียมไดโครเมตใหม่อีกด้วย สารประกอบของโครเมียมที่สกัดได้จะมีความบริสุทธิ์สูง และอยู่ในรูปของ แอมโมเนียมโครเมต $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ สีสเหลือง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



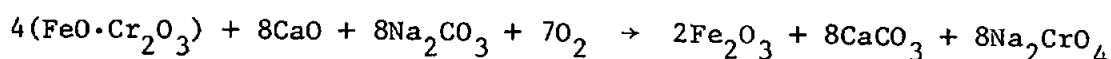
2.5 ขบวนการเตรียมสารประกอบโซเดียมโครเมต (Na_2CrO_4)

การสกัดแยกโครเมียมออกจากแร่โครไมต์ให้อยู่ในรูปของสารประกอบโครเมตโดยวิธีการ เผาแร่โครไมต์กับฟลักซ์ ได้มีผู้ศึกษา⁽³⁰⁾ โดยใช้แร่โครไมต์ที่มีองค์ประกอบของโครเมียมออกไซด์ 41.3 เปอร์เซ็นต์ อะลูมินา 16.5 เปอร์เซ็นต์ ซิลิกา 22.8 เปอร์เซ็นต์ เหล็กออกไซด์ 18.9 เปอร์เซ็นต์ เผากับโซเดียมไบซิลเฟต โซเดียมคลอไรด์ และแคลเซียมออกไซด์ (ปูนขาว, CaO) ในอัตราส่วน 4:10:5:17 ส่วน ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส สามารถสกัดโครเมียมออกมาได้ 92 เปอร์เซ็นต์ Hussein⁽³¹⁾ ได้ใช้แคลเซียมออกไซด์ และโซเดียมคาร์บอเนตผสมกับแร่โครไมต์ แล้วเติมแอลกอฮอล์ลงไปเพื่อให้ของผสมยึดเกาะกันได้ดีขึ้น นำของผสมที่ได้มาอัดเป็นเม็ด (pellet) แล้วนำไปอบให้แห้งก่อนนำไปเผาในเตาซึ่งทำด้วยซิลิกา โดยพ่นอากาศเข้าไปเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 90 นาที สามารถสกัดโครเมียมออกมาได้ 97 เปอร์เซ็นต์ หรืออาจใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมเมตาอะลูมิเนต (NaAlO_2) โซเดียมซัลเฟต ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) หรือ โซเดียมโครเมต อย่างใดอย่างหนึ่ง หรืออาจใช้ผสมกันมากกว่าหนึ่งชนิดก็ได้ ผสมกับแร่โครไมต์ที่ถูก ออกซิไดซ์แล้วที่อุณหภูมิช่วง 600-800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที แล้วนำมาอัดเป็นเม็ด นำไปเผาที่อุณหภูมิ 1177 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง สามารถสกัดโครเมียมได้ 94-97 เปอร์เซ็นต์⁽¹⁹⁾ กรณีที่ใช้โซเดียมโครเมตผสมกับโซเดียมคาร์บอเนตในอัตราส่วน 62.5:37.5 ผสมกับแร่โครไมต์ในอัตราส่วน 100:10 นำไปเผาในเตาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง โดยพ่นออกซิเจนเข้าไปในเตา สามารถสกัดโครเมียมได้ 97.4 เปอร์เซ็นต์⁽³²⁾ หรือใช้โซเดียมคาร์บอเนตเพียงอย่างเดียว เผากับแร่โครไมต์ที่อุณหภูมิ 1080 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง⁽³³⁾ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังนี้

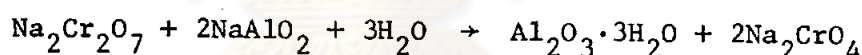


ในการเผาแร่โครไมต์กับโซเดียมคาร์บอเนต โดยมากจะเติมแคลเซียมออกไซด์ ลงไป โดยใช้แร่โครไมต์ โซเดียมคาร์บอเนต แคลเซียมออกไซด์ ผสมกับกาก (residue) ที่เหลือ

หลังสกัดเอาโครเมียมออกแล้วในอัตราส่วน 24:15:12:49 เผาในเตาแบบหมุน (rotary kiln) ที่อุณหภูมิ 1100-1150 องศาเซลเซียส โดยให้เกิดการออกซิเดชันเป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง⁽⁶⁾
ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีดังนี้



แคลเซียมออกไซด์ที่เติมลงไปนั้นจะช่วยเพิ่มอัตราเร็วในการเผา โดยทำให้ของผลผลิตมีความพรุนตัวไม่เกิดการหลอมเหลวขณะเผา ช่วยกีดกันอะลูมินาและซิลิกาที่อยู่ในแร่ทำให้เกิดอยู่ในรูปของแคลเซียมอะลูมิเนตและแคลเซียมซิลิเกต ซึ่งไม่ละลายน้ำ จึงสามารถกรองแยกออกมาได้ การใช้แคลเซียมออกไซด์ในปริมาณน้อย ๆ หรือไม่ใช้แคลเซียมออกไซด์เลย จะทำให้สารละลายที่ได้จากการสกัดมีโซเดียมอะลูมิเนตละลายปนอยู่ ดังนั้นการแยกโซเดียมอะลูมิเนตออกด้วยการเติมสารละลายของโซเดียมไดโครเมตลงไปในการละลายของโซเดียมโครเมตที่สกัดได้จากแร่ที่อุณหภูมิประมาณ 85-90 องศาเซลเซียส เพื่อปรับสภาพของสารละลายให้มี pH ประมาณ 9 ซึ่งจะได้อะลูมินาไฮเดรต ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ตกตะกอนออกมา ทำให้สารละลายโซเดียมโครเมตบริสุทธิ์ยิ่งขึ้น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังนี้คือ



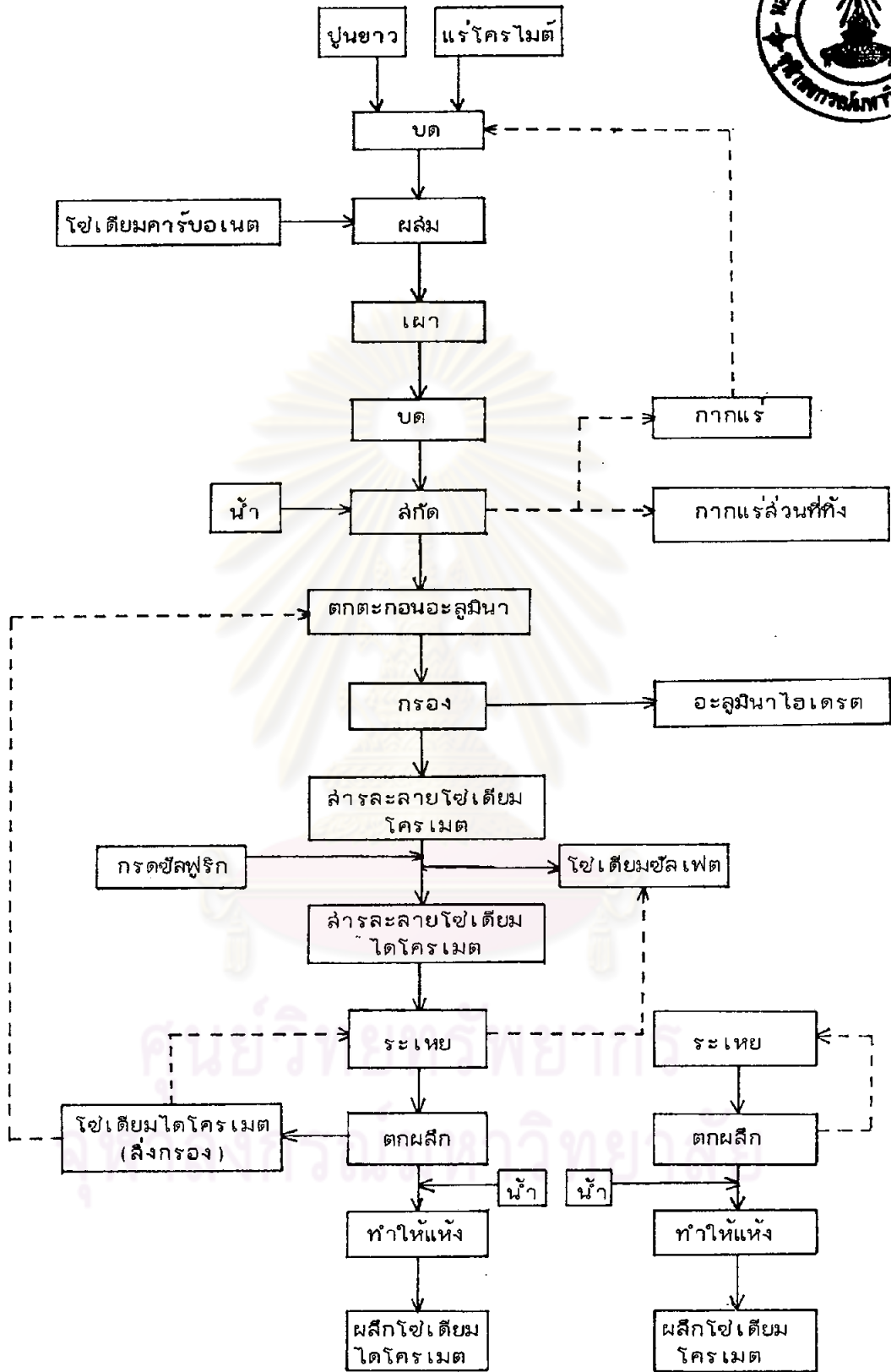
อะลูมินาไฮเดรตที่ได้นำมาล้างให้สะอาด แล้วทำให้แห้ง เป็นอะลูมินาออกไซด์ซึ่งเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยาอีกอย่างหนึ่ง ส่วนสารละลายโซเดียมโครเมตหลังจากกำจัดสิ่งเสียบนอื่น ๆ ออกแล้วนำไปตกผลึกแล้วกรองแยกโซเดียมโครเมต จะได้ผลึกสีเหลือง ขั้นตอนการเตรียมสารประกอบโซเดียมโครเมต ดังแสดงอยู่ในรูปที่ 2.1⁽³⁴⁾

2.6 ขบวนการเตรียมสารประกอบโซเดียมไดโครเมต ไดไฮเดรต ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

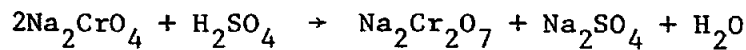
สารประกอบโซเดียมไดโครเมต ไดไฮเดรต เตรียมจากสารประกอบโซเดียมโครเมต ซึ่งโซ่เป็นสารตั้งต้น ขบวนการเตรียมสารประกอบโซเดียมไดโครเมต ไดไฮเดรตทำได้ 3 วิธีด้วยกันคือ⁽³⁴⁾

1. ปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมโครเมตกับกรดซัลฟูริก⁽¹⁵⁾

สารละลายโซเดียมโครเมตที่เข้มข้นที่ได้จากขบวนการผลิตโซเดียมโครเมต นำมาเติมกรดซัลฟูริกเข้มข้น โดยคนสารละลายอย่างสม่ำเสมอจนกระทั่งสารละลายมี pH ประมาณ 4.7 จะได้สารละลายของโซเดียมไดโครเมต ดังปฏิกิริยา



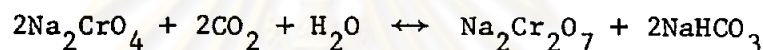
รูปที่ 2.1 แสดงแผนผังการผลิตโซเดียมโครเมตและโซเดียมไดโครเมต (34) (โดยใช้กรดซัลฟูริก)



โซเดียมซัลเฟตที่เป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยา แยกออกโดยการต้มสารละลายซึ่งจะได้โซเดียมซัลเฟตที่ปราศจากน้ำ (anhydrous Na_2SO_4) กรองแยกออกมาแล้วนำสารละลายที่เหลือไปทำให้เข้มข้นขึ้น แล้วตกผลึกโซเดียมไดโครเมตออกมา กรองผลึกที่ได้ แล้วนำไปอบให้แห้ง ขั้นตอนการเตรียมสารประกอบโซเดียมไดโครเมต ดังแสดงอยู่ในรูปที่ 2.1

2. ปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไดโครเมตกับคาร์บอนไดออกไซด์⁽³⁴⁾

การเปลี่ยนโซเดียมโครเมตให้เป็นโซเดียมไดโครเมต โดยทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ ดังนี้



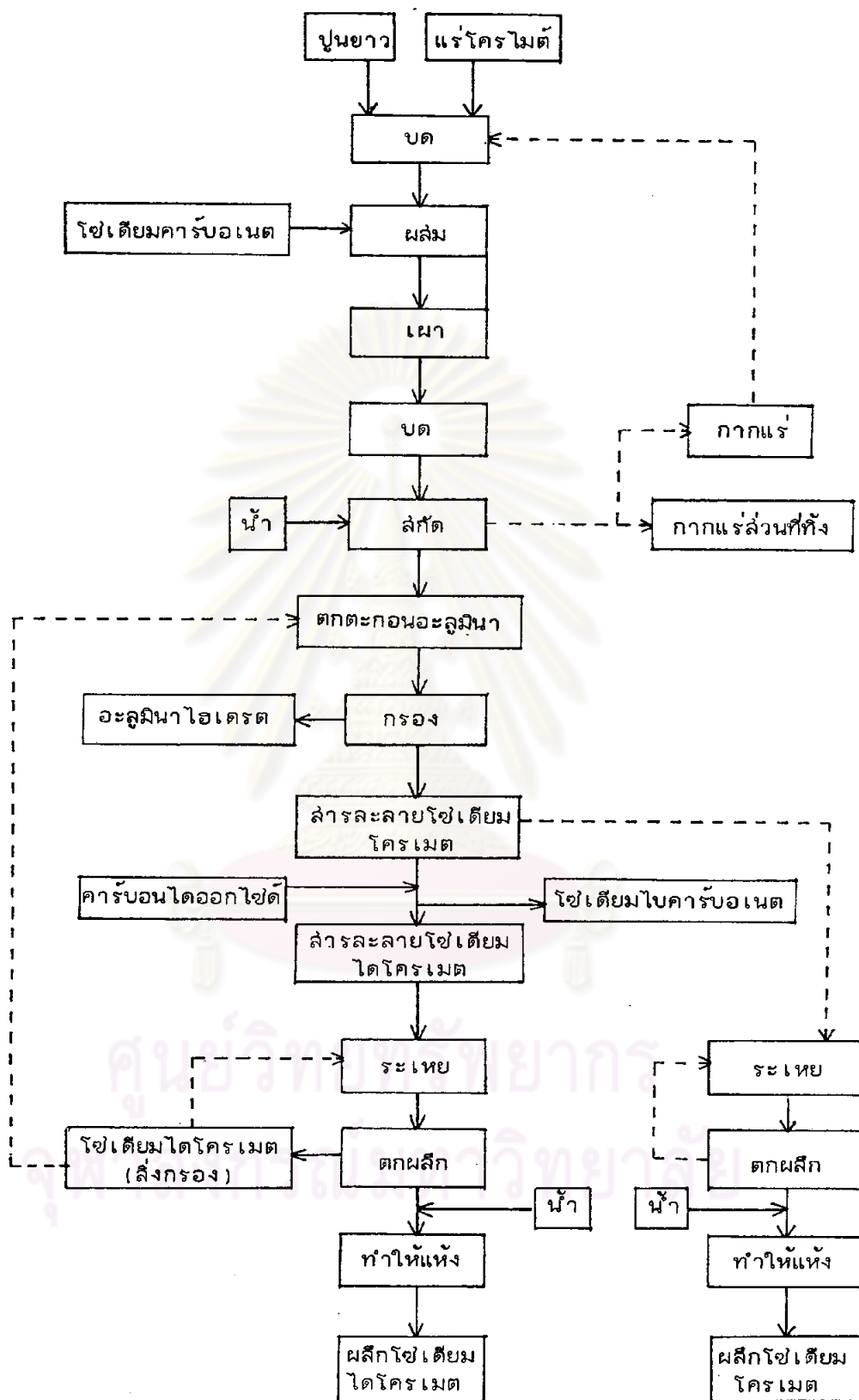
ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นภายใต้ความดัน ดังนั้นการออกแบบเครื่องมือจึงต้องเสียค่าใช้จ่ายมากกว่าในขบวนการใช้กรดซัลฟูริก ข้อเสียของการใช้คาร์บอนไดออกไซด์ในการผลิตโซเดียมไดโครเมตก็คือคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใช้ต้องมีความบริสุทธิ์สูง (95-100 เปอร์เซ็นต์) และโซเดียมไบคาร์บอเนตที่เป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยาจะต้องรีบแยกออก เพราะจะเกิดปฏิกิริยาผันกลับ (reverse reaction) ดังนี้



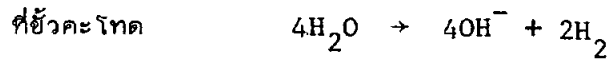
โซเดียมไบคาร์บอเนตสามารถนำกลับไปใช้ใหม่ (recycle) โดยผสมกับแร่โครไมต์ ซึ่งเป็นการลดการใช้โซเดียมคาร์บอเนตในปฏิกิริยาได้ ดังแสดงอยู่ในรูปที่ 2.2

3. ปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิส (electrolysis) ของโซเดียมโครเมต⁽³⁴⁾

การเตรียมสารประกอบโซเดียมไดโครเมตโดยวิธีนี้ จะกำหนดให้ขั้วอะโนดมีสารละลายโซเดียมโครเมตอยู่ ส่วนที่ขั้วคะโทดจะมีน้ำอยู่ แล้วใช้เยื่อเมมเบรนกันเพื่อแยกสารละลายทั้งสองนี้ออกจากกัน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



รูปที่ 2.2 แสดงแผนผังการผลิตโซเดียมไดโครเมต⁽³⁴⁾ (โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์)



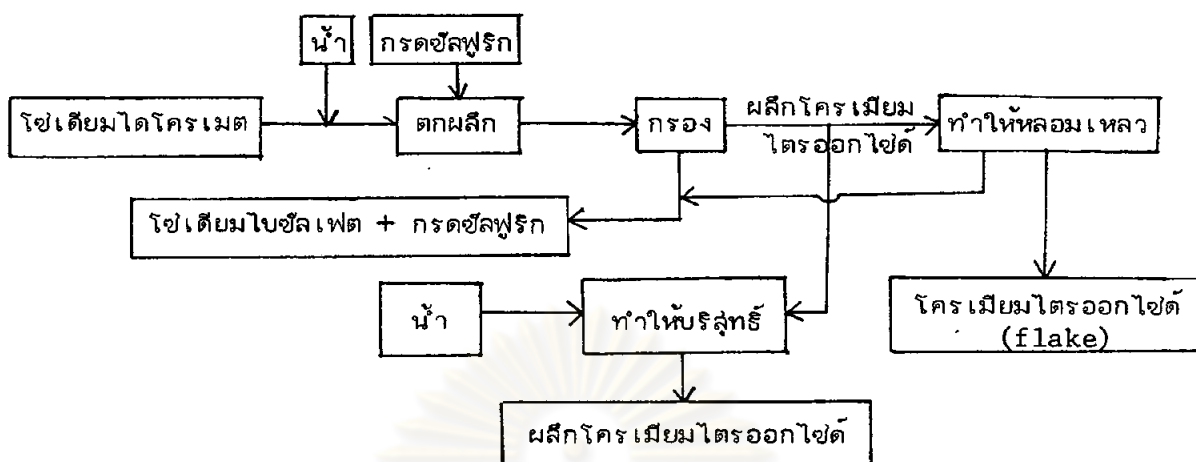
สารละลายโซเดียมไดโครเมตที่เกิดขึ้น นำไประเหยแล้วตกผลึกออกมาได้

2.7 ขบวนการเตรียมสารประกอบโครเมียมไตรออกไซด์ (CrO₃) ⁽³⁵⁾

สารประกอบโครเมียมไตรออกไซด์ เตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไดโครเมตกับกรดซัลฟูริกเข้มข้น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



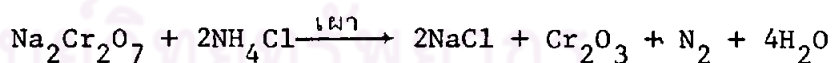
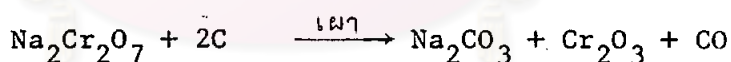
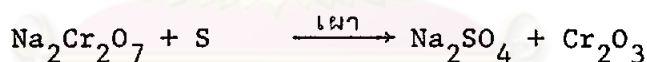
ใช้สารละลายโซเดียมไดโครเมตที่มีอัตราส่วนของโซเดียมไดโครเมตต่อน้ำเท่ากับ 3:2-1:1 โดยน้ำหนัก เติมกรดซัลฟูริกเข้มข้นอย่างช้า ๆ พร้อมกับกวนสารละลายตลอดเวลา และลดอุณหภูมิลง โดยใช้อัตราส่วนของกรดซัลฟูริกต่อโซเดียมไดโครเมตเท่ากับ 1:0.85-1.25 จะได้ผลึกของโครเมียมไตรออกไซด์ตกผลึกออกมาขณะเติมกรดซัลฟูริกลงไปกรองออก ส่วนสารละลายที่เหลือนำไปตกผลึกโซเดียมไบซัลเฟต ซึ่งเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยา ผลึกของโครเมียมไตรออกไซด์ที่ได้ (บางทีเรียกว่าโครมิกแอซิด) ยังไม่บริสุทธิ์ต้องนำไปตกผลึกใหม่อีก หรือจะนำผลึกที่ยังไม่บริสุทธิ์นี้ไปทำให้หลอมเหลวที่อุณหภูมิสูงกว่า 197 องศาเซลเซียส จะได้โครเมียมไตรออกไซด์ซึ่งหนักกว่าแยกตัวอยู่ชั้นล่าง ส่วนโซเดียมไบซัลเฟตซึ่งเป็นสารเสียนอยู่ จะแยกตัวอยู่ชั้นบนสามารถแยกออกจากกันได้ โครเมียมไตรออกไซด์ที่ได้นำไปทำให้เย็นแล้วตกผลึกออกมา ขบวนการเตรียมโครเมียมไตรออกไซด์ ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แสดงแผนผังการเตรียมสารประกอบโครเมียมไตรออกไซด์⁽³⁴⁾

2.8 ขบวนการเตรียมสารประกอบโครมิกออกไซด์ (Cr_2O_3)

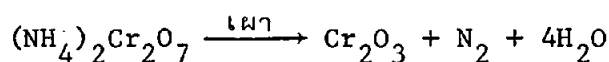
โครมิกออกไซด์ เตรียมได้จากปฏิกิริยาการรีดิวซ์โซเดียมไดโครเมตด้วยรีดิวซิง-เอเจนต์ ได้แก่ กำมะถัน (S) คาร์บอน (C) แป้ง (starch) หรือแอมโมเนียมคลอไรด์ (NH_4Cl) เป็นต้น ในปริมาณที่มากพอแล้วนำไปเผา ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้คือ



ส่วนมากจะนิยมใช้กำมะถันเป็นรีดิวซิงเอเจนต์ หลังจากเผาแล้วนำมาล้างด้วยน้ำเพื่อแยกเอาโซเดียมซัลเฟตออกไป แล้วกำจัดกำมะถันที่เหลือจากปฏิกิริยา โครมิกออกไซด์ที่ได้นำไปอบให้แห้งแล้วบดให้ละเอียด ซึ่งจะได้โครมิกออกไซด์สีเขียวเป็นผงที่บริสุทธิ์⁽⁶⁾

การเผาแอมโมเนียมไดโครเมตเป็นอีกวิธีหนึ่งที่ทำให้โครมิกออกไซด์เช่นกัน

ดังปฏิกิริยา

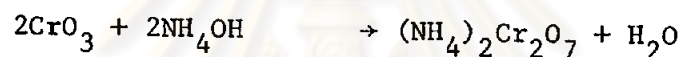
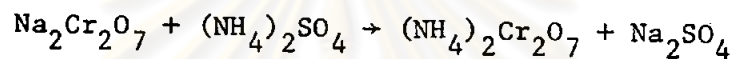
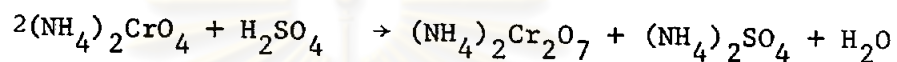


แต่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมักจะไม่สมบูรณ์ต้องเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศของไฮโดรเจนเป็นเวลาประมาณ 20 ชั่วโมง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจึงจะสมบูรณ์⁽³⁶⁾

การรีดิวซ์สารละลายโครเมตหรือไดโครเมตที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดัน 40-50 บรรยากาศ (atm) ด้วยกำมะถัน ก๊าซโคส หรือแก๊สไฮโดรเจน แล้วนำมารองล้างตะกอนที่ได้ให้สะอาด แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นล้างเอาโซเดียมโครเมตออกแล้วทำให้แห้งก่อน บดให้ละเอียดก็เป็นอีกรูปหนึ่งในการเตรียมไฮดรอลโครมิกออกไซด์⁽⁶⁾

2.9 ขบวนการเตรียมสารประกอบแอมโมเนียมไดโครเมต $[(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$ ⁽³⁷⁾

แอมโมเนียมไดโครเมตสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาต่อไปนี้คือ



ผลึกแอมโมเนียมไดโครเมตมีสีส้มแดง แต่สลายตัวได้ง่ายเมื่อถูกความร้อน



2.10 ฟลูอิดไดเซชัน (fluidization)⁽³⁸⁾

ฟลูอิดไดเซชัน เป็นขบวนการที่เกิดขึ้นเมื่อเม็ดของแข็งสัมผัสกับของไหลซึ่งอาจเป็นก๊าซหรือของเหลวก็ได้ แล้วทำให้ของแข็งนั้นมีความคล้ายคลึงของไหล (fluid)

ประเภทของฟลูอิดไดเซชัน

ฟลูอิดไดเซชันแบ่งออกเป็น 2 ประเภท โดยแบ่งตามสถานะของของไหล คือ

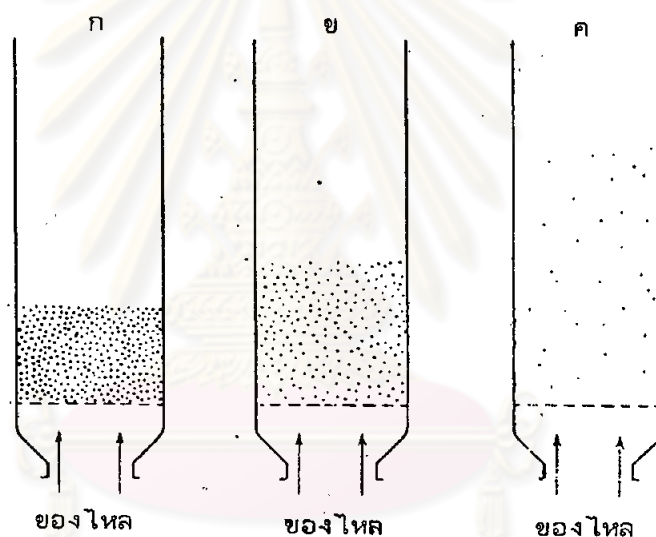
1. ก๊าซฟลูอิดไดเซชัน (gas fluidization) หมายถึง ฟลูอิดไดเซชันที่ของไหลนั้นเป็นก๊าซ
2. ฟลูอิดไดเซชันของเหลว (liquid fluidization) หมายถึง ฟลูอิดไดเซชันที่ของไหลนั้นเป็นของเหลว

ชนิดของฟลูอิดไดเซชัน

เบด หมายถึง เม็ดของแข็งที่บรรจุอยู่ในคอลัมน์ (column) ที่รองรับด้วยแผ่นตะแกรง (distributor) ในระดับความสูงต่าง ๆ กัน

เมื่อของไหลเคลื่อนที่ผ่านช่องว่างระหว่างเม็ดของแข็ง (void spaces) ภายในเบดโดยไม่ทำให้เม็ดของแข็งเกิดการเคลื่อนที่ เราเรียกเบดชนิดนี้ว่า เบดนิ่ง (fixed bed) ดังแสดง

ในรูปที่ 2.4 (ก) ถ้าเพิ่มความเร็วของของไหลให้มากขึ้น จะทำให้เม็ดของแข็งเกิดการขยับตัว และทำให้เบตนั้นเกิดการขยายตัวประมาณมากขึ้น เราเรียกว่า เบตขยาย (expanded bed) และเมื่อเพิ่มความเร็วของของไหลให้มากพอที่จะทำให้เม็ดของแข็งเริ่มลอยตัว (suspend) อยู่ในของไหลได้ จุดนี้จะเป็นจุดที่เริ่มเกิดปรากฏการณ์ของฟลูอิดไดเซชัน (incipiently fluidized bed หรือ bed at minimum fluidization) ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.4 (ข) เบตในสภาวะนี้ เม็ดของแข็งยังคงอยู่รวมกันหนาแน่น (dense-phase fluidized bed) เมื่อความเร็วของของไหลมากขึ้นจนกระทั่งสามารถพาเอาเม็ดของแข็งเริ่มหลุดออกจากกันได้ เราเรียกเบตชนิดนี้ว่า เบตเลือนจาง (disperse-, dilute-, หรือ lean-phase fluidized bed) ดังแสดงอยู่ในรูปที่ 2.4 (ค)

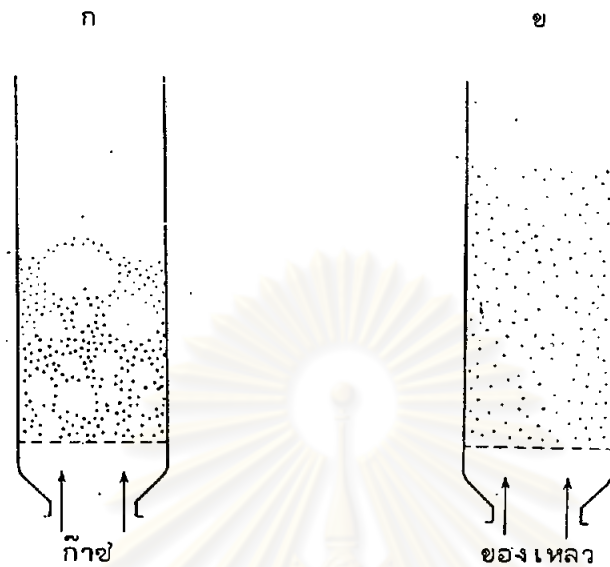


รูปที่ 2.4 แสดงชนิดของฟลูอิดไดเซชันเบต (38)

การเปรียบเทียบระหว่างก๊าซฟลูอิดไดเซชัน และฟลูอิดไดเซชันของเหลว

ก๊าซฟลูอิดไดเซชันนั้นถ้ามีการเพิ่มความเร็วของก๊าซให้สูงกว่าจุดที่เกิดฟลูอิดไดเซชันแล้ว มักจะเกิดเป็นฟองก๊าซ (bubble) และทำให้เกิดเป็นช่องว่างขึ้น การเคลื่อนที่ของเม็ดของแข็ง จะเกิดอย่างรุนแรง การกระจายของเม็ดของแข็งจะไม่สม่ำเสมอ (heterogeneously fluidized bed หรือ bubbling fluidized bed) ดังแสดงในรูปที่ 2.5 (ก) การที่จะป้องกันไม่ให้เกิดฟองก๊าซขึ้นนั้นกระทำได้ยากมาก ส่วนในกรณีของฟลูอิดไดเซชันของเหลว นั้น มีลักษณะการเคลื่อนที่ของเม็ดของแข็งกระจายไปทั่วเบตอย่างสม่ำเสมอ (homogeneously fluidized

bed หรือ smoothly fluidized bed) ดังแสดงในรูปที่ 2.5 (ข)



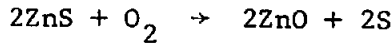
รูปที่ 2.5 แสดงการเปรียบเทียบลักษณะฟลูอิดไดเบดของก๊าซและของของเหลว (38)

การนำเทคนิคของฟลูอิดไดเซชันมาใช้ในขบวนการถลุงแร่

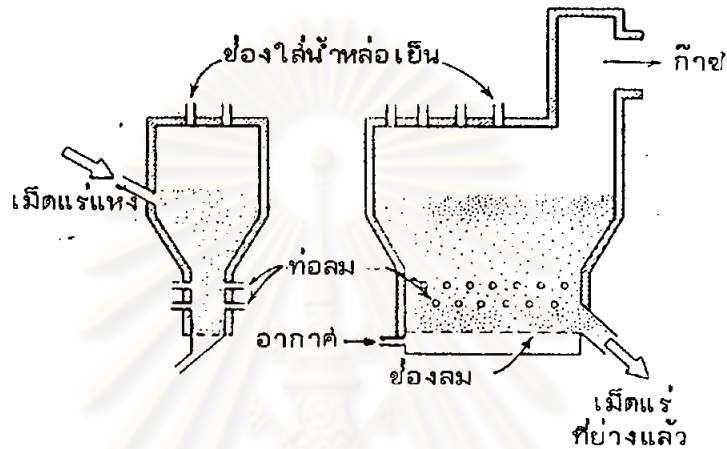
การถลุงแร่เป็นขบวนการแยกเอาโลหะที่เป็นองค์ประกอบอย่างหนึ่งในแร่ที่มีปริมาณมาก ๆ ออกมา เช่น การถลุงแร่ไพไรต์ หรือแร่เหล็กก็เป็นการแยกเอาเหล็กออกจากแร่ และจะต้องผ่านขบวนการการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี โดยอาจจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันซึ่งจะต้องมีออกซิเจนเข้าไปเกี่ยวข้องในปฏิกิริยา หรือเกิดปฏิกิริยารีดักชันซึ่งไม่ต้องการออกซิเจนเลย ทั้งสองวิธีนี้จะต้องอาศัยความร้อนที่ค่อนข้างสูงช่วยในการถลุงด้วย การนำเทคนิคของฟลูอิดไดเซชันมาประยุกต์ใช้กับงานถลุงโลหะนี้ เป็นเทคนิคที่ดีให้ประสิทธิภาพการสกัดที่ค่อนข้างสูง ลักษณะของการเกิดฟลูอิดไดเซชันจะเป็นปฏิกิริยาระหว่างก๊าซกับของแข็ง (gas-solid reactions) หรืออาจเกิดปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็ง โดยมีก๊าซเป็นตัวออกซิไดซ์ หรือของแข็งกับตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการถลุงโลหะบางชนิด ดังนั้น ในขบวนการถลุงโลหะโดยเทคนิคของฟลูอิดไดเซชันจึงแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ

1. การถลุงโดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ลักษณะการถลุงแร่โดยวิธีนี้ ถ้าเป็นการแยกเอาโลหะในแร่นั้นออกมา โลหะที่แยกออกมานั้นจะเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจน ซึ่งในการถลุงจะใช้อากาศพ่นเข้าไปแทนที่จะใช้ออกซิเจนโดยตรง เช่น การถลุงแร่สังกะสี (zinc blende) สังกะสีจะอยู่ในรูปของสังกะสีซัลไฟด์ (ZnS) เมื่อทำการถลุงจะเกิดปฏิกิริยาดังนี้คือ



การถลุงจะป้อนแร่สังกะสีที่บดละเอียดโดยใช้แร่ผสมกับน้ำเข้าไปในสภาวะที่เป็นของเหลวขุ่นข้น (Slurry) น้ำจะทำหน้าที่คอยควบคุมอุณหภูมิของการถลุงให้อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 880-930 องศาเซลเซียส ลักษณะของเครื่องมือที่ใช้ถลุงดังกล่าวแสดงไว้ในรูปที่ 2.6

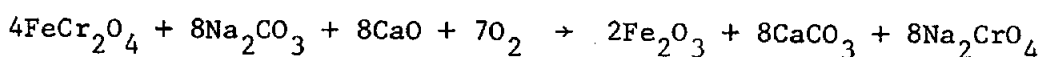


รูปที่ 2.6 แสดงเตาที่ใช้ในการถลุงแร่สังกะสี (39)

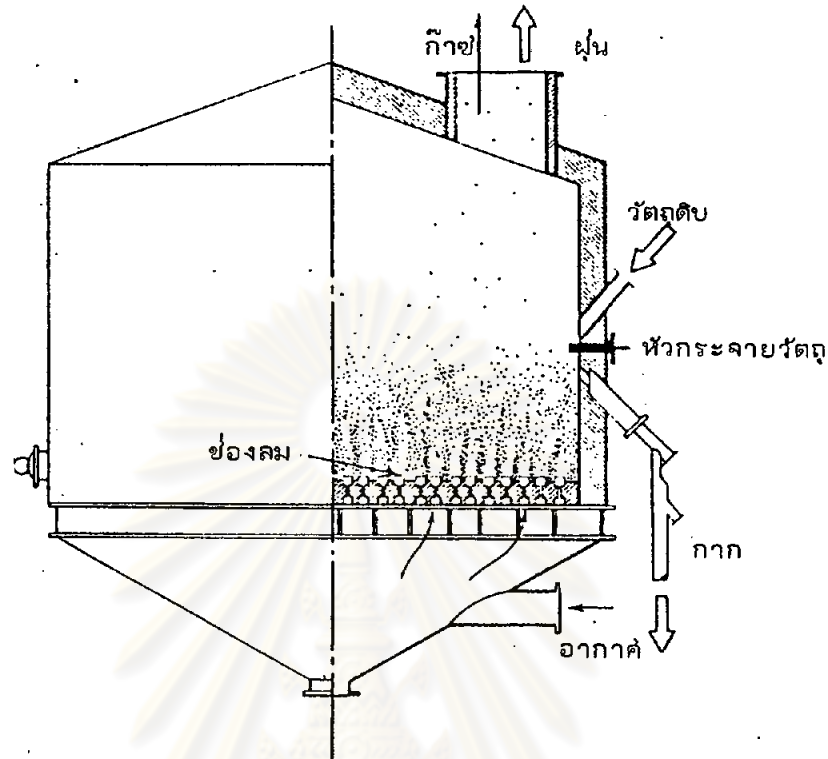
ลักษณะการทำงานขึ้นอยู่กับกรอกแบบโดยเฉพาะของเครื่องมือแต่ละเครื่อง เครื่องมือที่แสดงให้เห็นนี้ลักษณะของสารที่ปะปนเข้าไปจะกลายเป็นเม็ตรั่ว โดยให้อากาศผ่านเข้าทางด้านล่างและช่องเปิดที่อยู่รอบ ๆ ผนังของเตา สารที่เผาได้นำไปแยกเอาสังกะสีออกไซด์ออกมาได้ (39)

การผลิตก๊าซซิลเฟอร์ไดออกไซด์ก็เป็นขบวนการหนึ่งที่สำคัญหลักการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยการเผาแร่ที่มีองค์ประกอบอยู่ในรูปของซัลไฟด์ เช่นแร่ไพไรต์ ลักษณะของเครื่องมือดังกล่าวแสดงไว้ในรูปที่ 2.7 วิธีทำป้อนแร่ที่บดแล้วเข้าทางด้านข้างของเตาถลุง แล้วมีอากาศผ่านเข้าทางด้านล่างของเตา อุณหภูมิที่ใช้ถลุงประมาณ 650-700 องศาเซลเซียส ก๊าซซิลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ได้จะลอยออกมาทางด้านบนของเตาแล้ววัดเก็บไว้ในถังได้ (40)

นอกจากนี้ยังนำไปใช้ในขบวนการถลุงแร่โครไมต์ โดยใช้แร่โครไมต์ผสมกับโซเดียมคาร์บอเนต และแคลเซียมออกไซด์ นำไปเผาในเตาช่วงอุณหภูมิประมาณ 900-1200 องศาเซลเซียส โดยให้อากาศผ่านเข้าทางด้านล่างของเตา ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างของแข็งในเบดกับออกซิเจน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีดังนี้ (41)



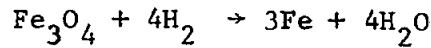
ล้ารที่เผาแล้วนำมาฆ่าล้กัด้วยน้ำแยกเอาโซเดียมโครเมตออกมาได้



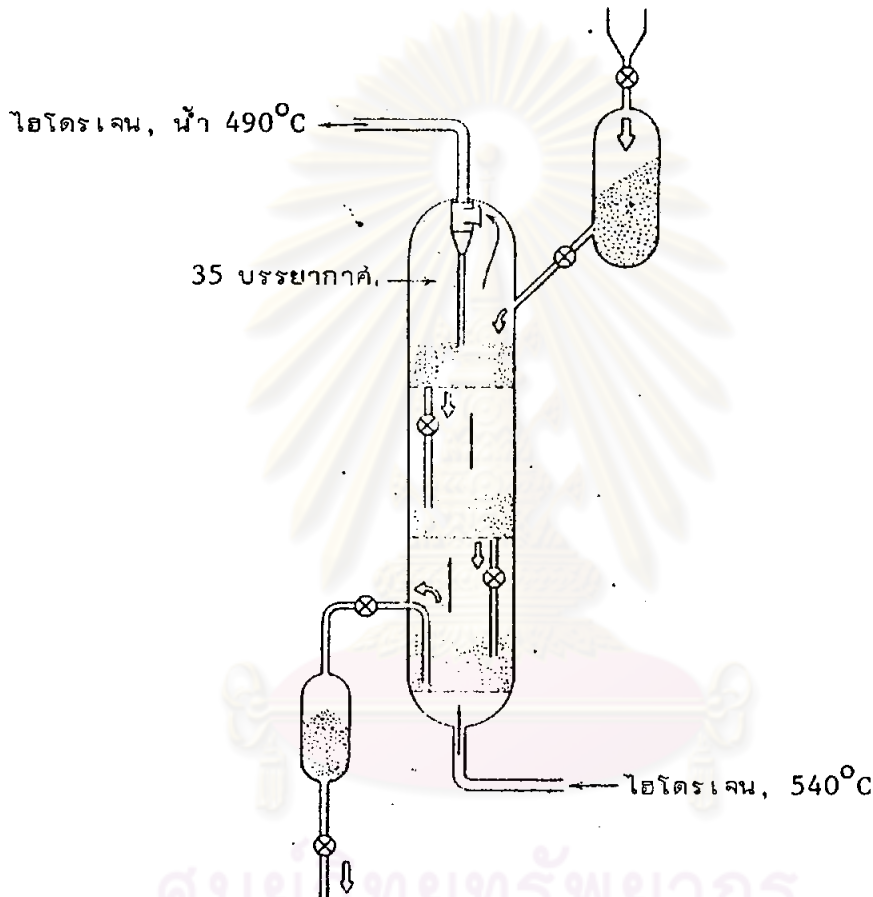
รูปที่ 2.7 แสดงเตาที่ใช้ผลิตก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (40)

2. การถลุงโดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน

การถลุงแร่โดยวิธีนี้นิยมมาใช้ถลุงแร่เหล็กในอุตสาหกรรมผลิตเหล็กและเหล็กกล้า เทคนิคของฟลูอิดไดเซชันนี้เป็นเทคนิคใหม่ที่มาใช้แทนการถลุงโดยใช้เตาเผาแบบ blast furnace ซึ่งเป็นวิธีถลุงที่ใช้กันมานานแล้ว และยังเป็น การปรับปรุงแก้ไขข้อเสียต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นขณะถลุงด้วย เพราะในการถลุงต้องใช้จุดหลอมสูง ซึ่งปัญหาที่เกิดขึ้นคือ เมื่อแร่หลอมตัวจะมีความหนืดมากและเกาะติดผนังเตา ทำให้เกิดความยุ่งยากและทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างลง ซึ่งได้คิดปรับปรุงเทคนิคของฟลูอิดไดเซชันขึ้นโดยสามารถถลุงแร่ได้ที่อุณหภูมิต่ำ ๆ ภายใต้อากาศ ดังนั้นลักษณะของเครื่องมือจึงต้องออกแบบเป็นพิเศษ ดังแสดงในรูปที่ 2.8 ลักษณะของเครื่องมือเป็นแบบระบบปิดเพื่อป้องกันการรั่วไหลของอากาศ การทำงานของเครื่องมือจึงต้องทำเป็น batch เพราะทำให้มีประสิทธิภาพในการถลุงแร่สูงขึ้น โดยจะป้อนแร่ที่จะถลุงเข้าไปทางด้านบนของเตาซึ่งควบคุมโดยใช้ valve ไล่อากาศภายในเตาออกให้หมดแล้วจึงอัดก๊าซไฮโดรเจนเข้าไปประมาณ 46 บรรยากาศ (atm) ภายในเตาจะแบ่งออกเป็นช่วง ๆ ซึ่งมี valve คอยปิดเปิด ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ

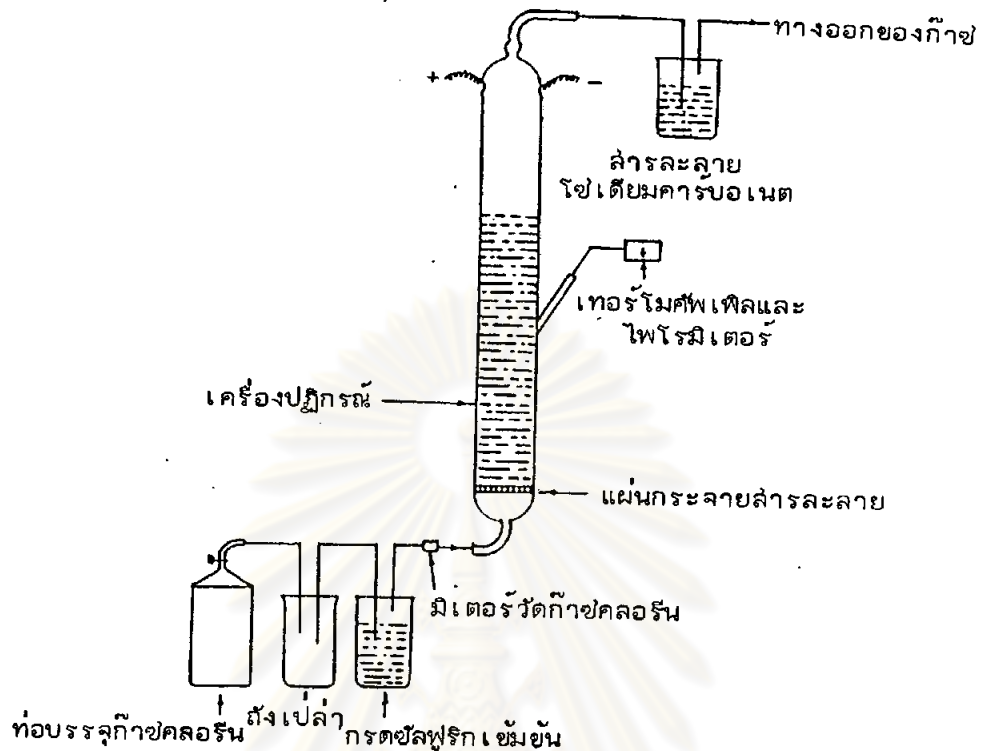


ในแต่ละช่วงนั้นแร่จะถูกรีดิวซ์ได้แตกต่างกัน โดยช่วงล่างจะถูกรีดิวซ์ได้มากที่สุด และช่วงบนจะถูกรีดิวซ์ได้น้อยที่สุด โดยเทคนิคนี้จะได้ผลิตภัณฑ์ซึ่งเป็นผงเหล็ก สามารถนำไปใช้ในงานต่าง ๆ ได้ตามที่ต้องการ (42)



รูปที่ 2.8 แสดงเตาที่ใช้ในการถลุงแร่เหล็ก (42)

ในอุตสาหกรรมการผลิตแบเรียมซิลไฟด์จากแร่แบไรต์ก็ได้นำเทคนิคของฟลูอิดไดเซชันเข้ามาปรับปรุงเพื่อให้สามารถผลิตได้อย่างมีประสิทธิภาพ ในขบวนการผลิตจะใช้ถ่านโค้กเป็นตัวรีดิวซ์แบเรียมซิลเฟตที่เป็นองค์ประกอบในแร่แบไรต์ ที่อุณหภูมิประมาณ 800 องศาเซลเซียส แบเรียมซิลไฟด์ที่ได้ใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมสารประกอบอื่น ๆ ต่อไป (43) ส่วนการผลิตแบเรียมคลอไรด์จะใช้ถ่านเป็นตัวรีดิวซ์ และเติมคลอรินเข้าไปในปฏิกิริยาภายหลัง ซึ่งเครื่องมือที่ใช้ผลิตแบเรียมคลอไรด์ได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.9

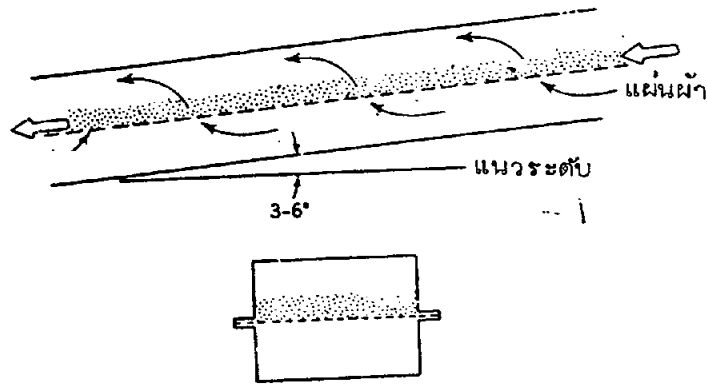


รูปที่ 2.9 แสดงเครื่องมือที่ใช้ในการเติมคลอรีนในแร่แบไรต์⁽⁴⁴⁾

ลักษณะของเตาทำด้วยท่อไพเรกซ์ (pyrex tube) ซึ่งมีขดลวดความร้อนพันอยู่โดยรอบ และมีท่อสำหรับให้ก๊าซคลอรีนผ่านเข้าไปทางด้านล่างผ่านเบต ด้านบนจะมีท่อระบายก๊าซออก ช่วงอุณหภูมิที่ใช้เผาประมาณ 600 องศาเซลเซียส โดยวิธีนี้สามารถเปลี่ยนแบเรียมซัลเฟตให้เป็นแบเรียมคลอไรด์ได้ประมาณ 85 เปอร์เซ็นต์

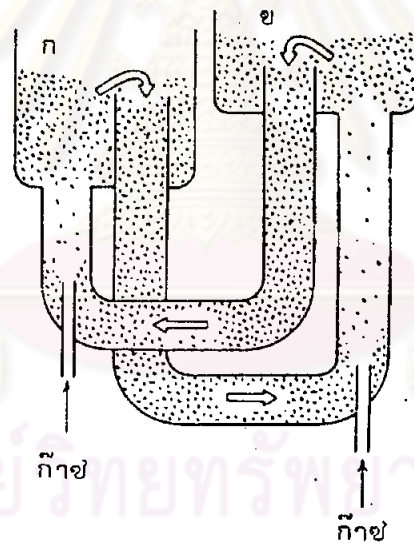
การนำเทคนิคของฟลูอิดโตเซชันไปใช้ในขบวนการอุตสาหกรรมต่าง ๆ⁽³⁸⁾

จากการอาศัยสมบัติทางฟลูอิดโตเซชันมาใช้ในขบวนการอุตสาหกรรม โดยเฉพาะก๊าซฟลูอิดโตเซชัน เช่น การขนถ่ายสิ่งของ (transportation) ที่มีลักษณะเป็นผงละเอียด ดังแสดงในรูปที่ 2.10 โดยการเป่าลมผ่านด้านล่างของแผ่นผ้า เมื่อเกิดฟลูอิดโตเซชันขึ้นแล้วก็จะทำให้ผงละเอียดนั้นเกิดการเคลื่อนที่ไปได้



รูปที่ 2.10 แสดงการขนถ่ายสิ่งของที่มีลักษณะเป็นผงละเอียด (38)

นอกจากนี้ยังใช้ในการผสมสิ่งของต่าง ๆ เข้าด้วยกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.11 ภายในถัง ก และ ข จะบรรจุเม็ดของสารที่ต่างชนิดกัน แล้วมีท่อให้ก๊าซผ่านเข้า 2 ทาง เมื่อเกิดฟลูอิดโตเซชันขึ้นแล้ว ก็จะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของเม็ดของแข็งทั้ง 2 ชนิดผสมรวมกัน ทำให้การผสมนั้นเป็นเนื้อเดียวกัน ได้ดียิ่งขึ้น



รูปที่ 2.11 แสดงลักษณะการผสมเม็ดของแข็งเข้าด้วยกัน (38)

ในการเกิดฟลูอิดโตเซชันขึ้นนั้น อุณหภูมิภายในเบตจะเท่ากันทุก ๆ จุด การถ่ายเทความร้อนก็เกิดได้อย่างรวดเร็ว สิ่งอาศัยสมบัตินี้มาใช้ในการเผาหรืออบแห้งสารต่าง ๆ ได้อย่างมีประสิทธิภาพ นอกจากนี้ยังนำมาใช้ในระบบหล่อเย็น (fluidized cooler) หลังจากการเผาเรียบร้อยแล้วก็ได้ใช้ในการเคลือบพลาสติกบนผิวโลหะ (fluidized coating) โดยแขวนโลหะที่ร้อนไว้เหนือเม็ดพลาสติก ขณะที่ให้ก๊าซผ่านเข้าทางด้านล่างของตะแกรงก็จะเกิดการลอยตัวของเม็ดพลาสติกมาเกาะที่ผิวโลหะเป็นแผ่นบาง ๆ ได้ ใช้แยกขนาดของเม็ดของแข็งโดยอาศัยความแตกต่างของน้ำหนักของ

สารก็ได้ นอกจากนี้ยังใช้ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารระหว่างของแข็งกับก๊าซ โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา เช่นการเตรียมเอทรีลีนออกไซด์โดยผ่านอากาศและเอทรีลีนเข้าไปบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำด้วยผงเงิน เป็นต้น ทั้งหมดนี้เป็นตัวอย่างเพื่อแสดงให้เห็นว่าเทคนิคของฟลูอิดโตเซชันนี้มีประโยชน์อย่างมากในด้านอุตสาหกรรม

ข้อดีของฟลูอิดโตเบตในงานทางอุตสาหกรรม⁽³⁸⁾

1. สามารถทำงานได้อย่างต่อเนื่อง (continuous process) โดยอาศัยคุณสมบัติที่คล้ายกับของไหล
2. ของแข็งภายในเบตจะเคลื่อนที่ และกระจายอย่างสม่ำเสมอ จึงทำให้อุณหภูมิคงที่ตลอดทั้งเบต ซึ่งต่างจากเบตชนิดอื่น
3. การเคลื่อนที่ของเม็ดของแข็งทำให้เกิดการถ่ายเทความร้อนได้ดี จึงเหมาะสำหรับใช้ในงานที่มีการทำให้เกิดปฏิกิริยาด้วยความร้อน
4. พื้นที่ผิวของเม็ดของแข็งในเบตเกิดการสัมผัสกันมากกว่าเบตชนิดอื่น ๆ เนื่องจากเม็ดของแข็งเคลื่อนที่ตลอดเวลา ทำให้การถ่ายเทความร้อนเกิดได้ดีมาก
5. เหมาะสำหรับงานที่ทำในปริมาณมาก ๆ (large scale)

ข้อเสียของฟลูอิดโตเบต⁽³⁸⁾

1. เมื่อเกิดฟองก๊าซขึ้น จะทำให้การสัมผัสไม่ค้ำยดี ดังนั้นประสิทธิภาพจึงลดลง โดยเฉพาะปฏิกิริยาที่เกิดการเปลี่ยนแปลงระหว่างของแข็งกับก๊าซ
2. การสัมผัสกันภายในเบตไม่คงที่ บางครั้งอาจเร็วเกินไป ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงน้อย ผลที่ได้ไม่ดีเท่าที่ควร
3. ในปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา เวลาเผาเม็ดของแข็งที่อุณหภูมิสูง ๆ จะเกิดการจับกันเป็นก้อน ทำให้อุณหภูมิลดลง เป็นเหตุให้เกิดปฏิกิริยาลดลงด้วย
4. จะเกิดการสูญเสียเม็ดของแข็ง เนื่องจากเกิดการกระทบกัน ทำให้เม็ดของแข็งมีขนาดเล็กลง จึงทำให้หลุดลอยออกไปจากหอตลอดได้
5. เกิดการสึกหรอของเครื่องมือ เนื่องจากเกิดการกระทบของเม็ดของแข็งกับหอตลอดเป็นเวลานาน และต่อเนื่อง ทำให้หอตลอดเกิดการสึกหรอได้

2.11 การตรวจหาความบริสุทธิ์ของสารประกอบโครเมียม⁽⁴⁵⁾

การหาความบริสุทธิ์ของสารประกอบโครเมียม ได้แก่ โครเมียมไตรออกไซด์ โครเมียม-โครเมต โครเดียมไดโครเมต โพแทสเซียมไดโครเมต แอมโมเนียมไดโครเมต และแอมโมเนียม-โครเมตนั้น สารประกอบเหล่านี้ถ้าเป็นสารประกอบที่มีความบริสุทธิ์สูง หรือมีปริมาณมาก ๆ โดยทั่วไปจะใช้วิธีไอโอดิเมตริกไทเตรชัน (iodometric titration) หรือวิธีเฟอร์รัสซัลเฟตไทเตรชัน เป็นวิธีวิเคราะห์ปริมาณ เพราะให้ความถูกต้องดีกว่าใช้การวิเคราะห์ทางเครื่องมือบางชนิด ซึ่งเหมาะสำหรับการวิเคราะห์ที่มีปริมาณสารน้อย ๆ

วิธีไอโอดิเมตริกไทเตรชัน สามารถทำได้ดังนี้

1. ชั่งสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ตามตารางข้างล่างนี้ แล้วทำให้เป็นสารละลายที่มีปริมาตร 1000 ลูกบาศก์เซนติเมตร

สารประกอบ	น้ำหนัก(กรัม)
โครเดียมไดโครเมต	4.0
โครเดียมโครเมต	4.0
โครเมียมไตรออกไซด์	2.7
โพแทสเซียมไดโครเมต	4.0
แอมโมเนียมโครเมต	3.4
แอมโมเนียมไดโครเมต	3.4

2. เปิดสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์มา 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร ใส่ในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 ลูกบาศก์เซนติเมตร

3. เติมโพแทสเซียมไอโอดัดลงไป 4.5 กรัม แล้วใช้ลูกคอร์กปิดปากขวด แล้วเขย่าจนกระทั่งโพแทสเซียมไอโอดัดละลายหมด

4. เติมกรดซัลฟูริกเข้มข้น 1:3 โดยปริมาตรลงไป 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร แล้วปิดลูกคอร์กตั้งทิ้งไว้ 10 นาที

5. เติมน้ำกลั่นลงไป 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร แล้วไทเตรตไอโอดีนที่เกิดขึ้นด้วยสาร

ละลายโซเดียมโรโอซัลเฟตเข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร (ต้องหาความเข้มข้นที่แน่นอนก่อน โดยไตเตรตกับสารมาตรฐานโซเดียมไดโครเมต ตามวิธีของ Vogel⁽⁴⁶⁾ เมื่อสีของไอโอดีนจางลงเกือบจะหายไป ให้เติมน้ำแบ่งลงไปเล็กน้อย แล้วไตเตรตต่อไปจนกระทั่งสีน้ำเงินหายไป

6. ทำ blank เพื่อหาปริมาณของสารละลายโซเดียมโรโอซัลเฟตที่ถูกต้อง ปฏิบัติการที่เกิดขึ้น คือ



วิธีเฟอร์รัสซัลเฟตไตเตรชัน มีวิธีทำดังนี้

1. ชั่งสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ตามตารางข้างล่างนี้ แล้วทำให้เป็นสารละลายที่มีปริมาตร 500 ลูกบาศก์เซนติเมตร

สารประกอบ	น้ำหนัก(กรัม)
โซเดียมไดโครเมต	7.0
โซเดียมโครเมต	7.0
โครเมียมไตรออกไซด์	4.7
โพแทสเซียมไดโครเมต	7.0
แอมโมเนียมโครเมต	6.0
แอมโมเนียมไดโครเมต	6.0

2. เตรียมสารละลายเฟอร์รัสซัลเฟตเข้มข้น 0.32 โมล/ลิตร (0.32 นอร์มัล) โดยละลายเฟอร์รัสซัลเฟต ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 86 กรัม ในกรดซัลฟูริกเข้มข้น 31 ลูกบาศก์เซนติเมตร และทำให้มีปริมาตร 1000 ลูกบาศก์เซนติเมตร (สารละลายที่เตรียมได้ต้องไตเตรตเพื่อหาความเข้มข้นที่แน่นอนกับสารมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมตก่อนใช้)

3. ซีเปตสารละลายตัวอย่างมา 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร ใส่ในปิเปกเกอร์ขนาด 600 ลูกบาศก์เซนติเมตร เติมน้ำกลั่นลงไป 200 ลูกบาศก์เซนติเมตร และกรดซัลฟูริกเข้มข้น 1:1

โดยปริมาตร จำนวน 40 ลูกบาศก์เซนติเมตร

4. ไตเตรตกับสารละลายเฟอร์รัสซัลเฟตเข้มข้น 0.32 โมล/ลิตร แล้วหาจุดยุติของการไตเตรตโดยวิธีโพเทนชิโอเมตรี (potentiometry) โดยใช้ platinum และ calomel เป็น electrodes



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย