

บทที่ 2

ความรู้พื้นฐานและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

อะลูมินา (Al_2O_3) คือ ออกไซด์ของอะลูมิเนียมมีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 101.94 ความถ่วงจำเพาะอยู่ในช่วง 3.4-4.0⁽⁴⁾ การที่ความถ่วงจำเพาะมีค่าเป็นช่วงนี้เนื่องจากอะลูมินามีหลายเฟสแต่ละเฟสมีความถ่วงจำเพาะที่แตกต่างกัน มีค่าดัชนีหักเหของแข็ง 1.765 จุดหลอมเหลว 2000-2030 องศาเซลเซียส ความแข็ง (Hardness) เท่ากับ 9 ตามสเกลของโมห์ (Mohs Scale) ไม่ละลายน้ำ แต่ละลายได้ในสารละลายอัลคาไลน์ และกรดแก่ (strong mineral acid) รวมทั้งเกิดปฏิกิริยาได้ในกรดไฮโดรฟลูออริกและโปตัสเซียมโบรไซด์⁽⁵⁾

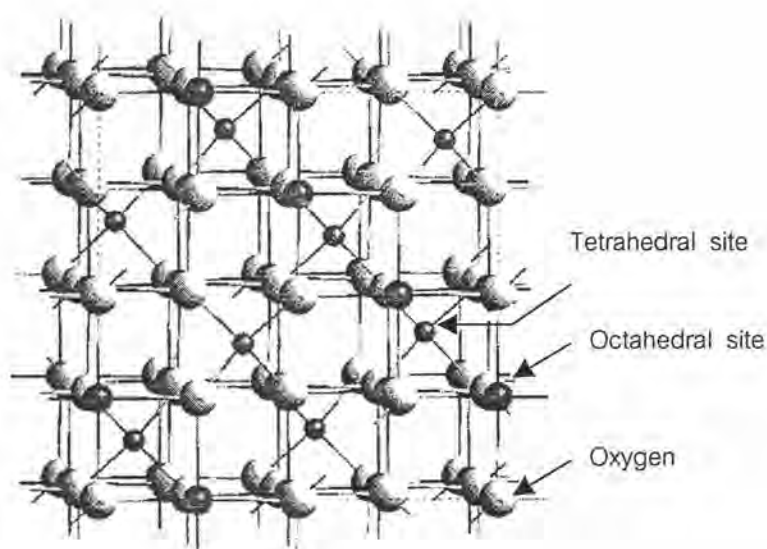
โครงสร้างผลึกของอะลูมินามีการจัดเรียงตัวของออกซิเจนภายในโครงสร้างเป็นแบบ closed pack ชนิด face center cubic (fcc) และ hexagonal closed pack (hcp)⁽⁴⁾ การจัดเรียงตัวของประจุบวกภายในโครงสร้าง closed pack ของออกซิเจนที่แตกต่างกันมีผลทำให้เกิดโครงสร้างที่ต่างกันของอะลูมินา อะลูมินาที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมออกซิเจนภายในโครงสร้างแบบ fcc ได้แก่ อะลูมินาในเฟส θ , γ และ δ ถ้ามีการเรียงตัวแบบ hcp จะได้เฟส α , κ และ λ ดังแสดงในรูปที่ 2.1 และ 2.2

อะลูมินาที่พบอยู่ทั่วไปในธรรมชาติมักพบอยู่ในรูปแบบที่มีน้ำอยู่ภายในโครงสร้าง (hydrated form) ซึ่งจะพบรวมอยู่กับแร่ซิลิกา เฟลสปาร์ เกาลินไนท์ (kaolinite)⁽³⁾ และแร่อื่นๆ ในดิน เช่น แร่บอกไซต์ (bauxite) และเลเทอร์ไรท์ (laterite)⁽²⁾ อะลูมินาในรูป hydrated form ที่พบอยู่ทั่วไปมี 2 รูปแบบ คือ อะลูมินัมไฮดรอกไซด์ (AlOOH) และอะลูมินัมไตรไฮดรอกไซด์ ($\text{Al}(\text{OH})_3$)⁽⁶⁾ อะลูมินัมไตรไฮดรอกไซด์ที่พบโดยทั่วไปในธรรมชาติได้แก่ จิบไซต์ (gibbsite : $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$) และบางชนิดพบได้น้อยในธรรมชาติเช่น เบเยอร์ไรท์ (bayerite : $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$) อะลูมินัมไฮดรอกไซด์ที่พบในธรรมชาติได้แก่ โบไมท์ (boehmite : $\gamma\text{-AlOOH}$) และไดอะสปอร์ (diaspore : $\alpha\text{-AlOOH}$) หรือบางชนิดอาจสังเคราะห์ได้ในห้องปฏิบัติการ เช่น ซูโดโบไมท์ (pseudoboehmite) และ โบไมท์เจล (gelatinous boehmite) อะลูมินาที่ใช้ในงานเซรามิกโดยทั่วไปมักอยู่ในรูปของอัลฟาอะลูมินา ซึ่งเป็นเฟสที่เสถียร โครงสร้างของอัลฟาอะลูมินาอยู่ในรูปเฮกซะโกนอล^(4,6) หน่วยเซลล์โครงสร้าง (crystallographic unit cell) ประกอบด้วยชั้นของไอออน 6 ชั้น ขนานกัน แต่ละชั้นประกอบด้วยอะลูมิเนียมไอออนและออกซิเจนไอออน ในระนาบของออกซิเจนไอออนทุกตำแหน่งมีออกซิเจนไอออนบรรจุอยู่ในระนาบของอะลูมิเนียม มีอะลูมิเนียมไอออนบรรจุอยู่เพียง 2 ใน 3 ของตำแหน่งทั้งหมด (dioctahedron) เพื่อให้ประจุสมดุล ระนาบของ

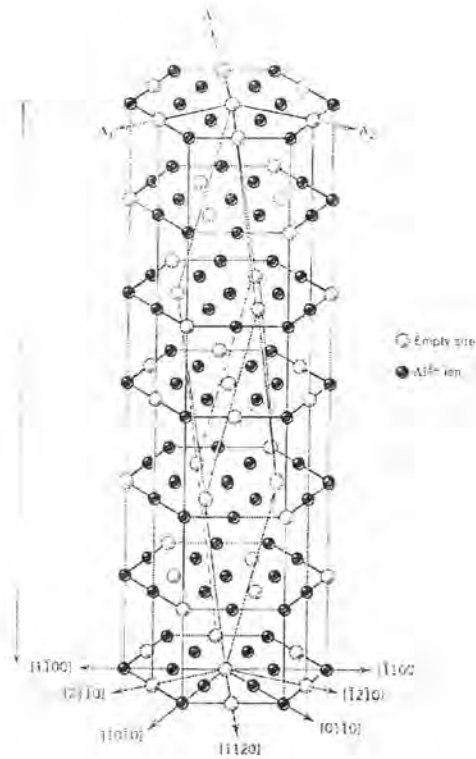
อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์มีการจัดเรียงตัว 3 รูปแบบตามตำแหน่งของช่องว่างจากโครงสร้าง ทำให้เลขโคออดิเนตของไฮดรอกไซด์เท่ากับ 6 และของ ไฮดรอกไซด์เท่ากับ 4 รัศมีไฮดรอกไซด์ของอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 0.053 นาโนเมตร และรัศมีไฮดรอกไซด์ของออกซิเจนไฮดรอกไซด์เท่ากับ 0.138 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 2.3, 2.4 และ 2.5⁽⁷⁾

เมื่อมีการเผาแคลไซต์อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์แล้ว จะเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสจากสารไฮดรอกไซด์เป็นอะลูมินา ซึ่งลำดับขั้นตอนในการเปลี่ยนแปลงเฟสนั้นจะแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับสารตั้งต้นว่าเป็นไฮดรอกไซด์ในรูปแบบใด นอกจากนี้ยังขึ้นอยู่กับความเป็นผลึก (degree of crystallinity) สิ่งเจือปนในสารตั้งต้น และ thermal history ดังแสดงในรูปที่ 2.5^(4,6,8) แสดงลำดับการเปลี่ยนแปลงเฟสของอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ (จิบไซต์ โบไมท์ เบเยอร์ไรท์และไดอะสปอร์)

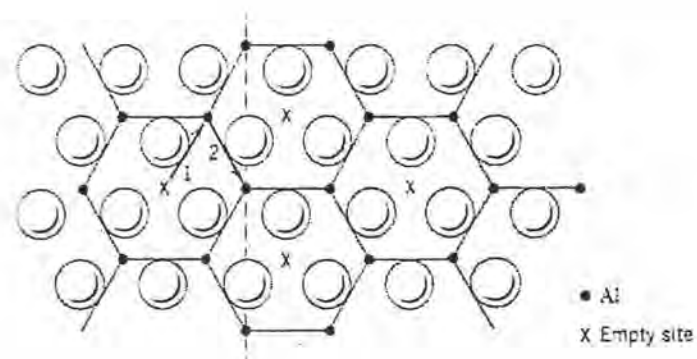
การเปลี่ยนแปลงเฟสของอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์แต่ละตัวจะมีลำดับการเปลี่ยนแปลงไม่เหมือนกัน เช่น จิบไซต์จะมีการเปลี่ยนแปลงเฟสเป็นโคอะลูมินาที่อุณหภูมิประมาณ 300 องศาเซลเซียส และเปลี่ยนเป็นแคปปาอะลูมินาที่อุณหภูมิประมาณ 800 องศาเซลเซียส และที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เปลี่ยนแปลงเป็นอัลฟาอะลูมินา



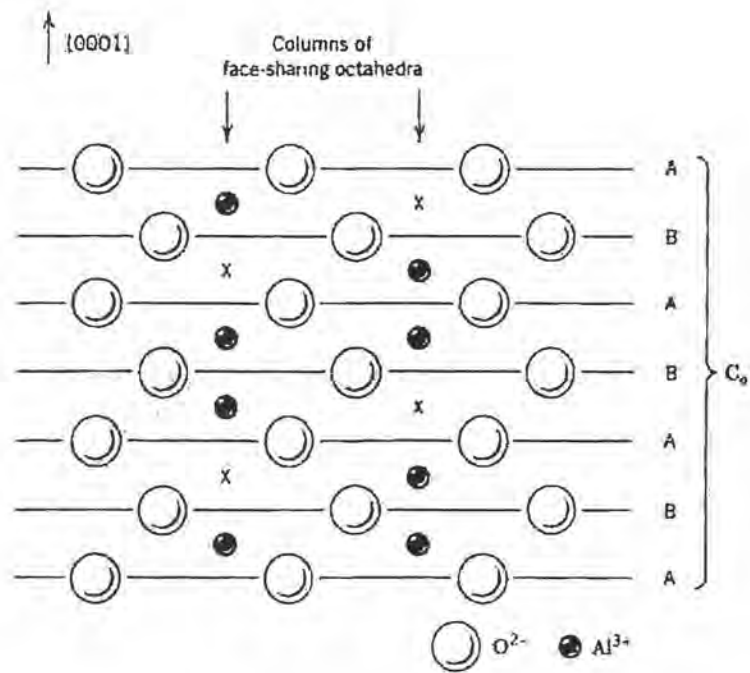
รูปที่ 2.1 โครงสร้างหน่วยเซลล์ของอะลูมินาในระบบโครงสร้างผลึกแบบ face centered cubic, octahedrasite และ tetrahedral site ของประจุบวก⁽⁴⁾



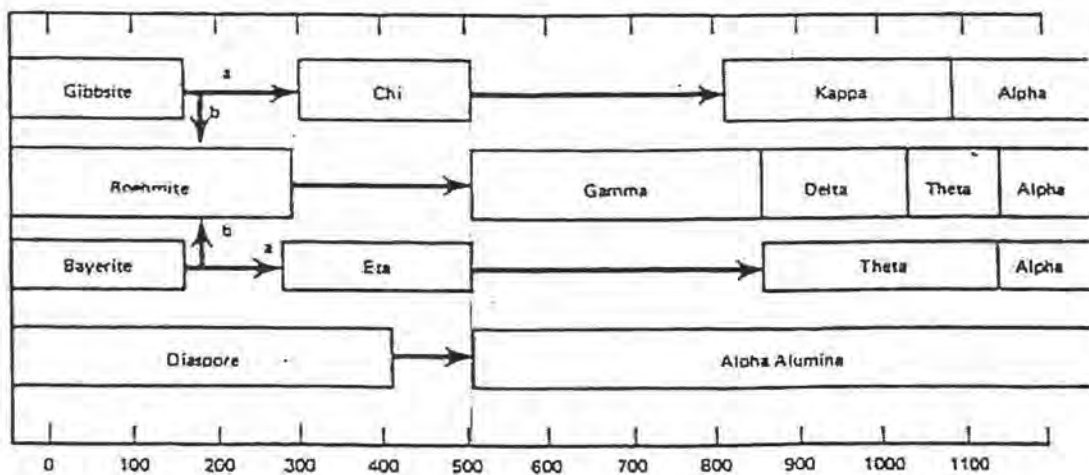
รูปที่ 2.2 โครงสร้างหน่วยเซลล์ของ corundum ในระบบ hexagonal closed pack⁽⁷⁾



รูปที่ 2.3 การจัดเรียงอะตอมในระนาบผลึกของอะลูมินาในระบบโครงสร้างผลึกแบบ hexagonal closed pack⁽⁴⁾



รูปที่ 2.4 การจัดเรียงอะตอมตามแนวของโครงสร้างผลึกในระบบโครงสร้างผลึกแบบ hexagonal closed pack⁽⁷⁾



รูปที่ 2.5 ลำดับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของอะลูมินาที่ช่วงอุณหภูมิต่างๆ^(4,9)

อะลูมินาสามารถแบ่งออกได้เป็น 4 ประเภท⁽⁵⁾ คือ

1. อะลูมินาไฮเดรต (hydrated alumina) หรือสารอะลูมินาไตรไฮเดรต ($\text{Al}(\text{OH})_3$) มีน้ำในผลึก 3 โมเลกุล หรือประมาณร้อยละ 35 โดยน้ำหนัก เป็นอะลูมินัมไฮดรอกไซด์ในเฟสจิบไซท์ ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$) ความแข็ง 2.4-3.0 ตามสเกลของโมห์ (Mohs scale) ค่าความถ่วงจำเพาะ 2.4 เป็นผลึกสีขาวได้จากการนำแร่บอกไซต์มาผ่านกระบวนการเบเยอร์ (Bayer Process) ใช้มากในอุตสาหกรรมเคมีและอุตสาหกรรมเซรามิก เป็นสารตัวเติมช่วยป้องกันไฟและควันในสารประเภทพลาสติก ยาง และเซลลูลอส ใช้เป็นผงขัดเพื่อทำความสะอาดแม่แบบ เป็นวัตถุดิบในการผลิตแก้วเคลือบและฟrit และวัตถุดิบในผลิตภัณฑ์ค้ตะลิส ใช้โรยในแผ่นรองเผาเพื่อไม่ให้ชิ้นงานติดแทนเผา

2. อะลูมินาแคลไซน์ (calcined alumina) คือ อะลูมินาที่ยังคงมีน้ำอยู่ในโมเลกุลไม่เกิน 1 เปอร์เซ็นต์ มีปริมาณอะลูมินามากกว่าร้อยละ 98-99 โครงสร้างส่วนใหญ่อยู่ในรูปเฟสอัลฟา ค่าความถ่วงจำเพาะ 3.3 - 3.9 มีไฮเดียมออกไซด์เป็นสิ่งเจือปนหลัก กระบวนการผลิต คือ การนำอะลูมินาไฮเดรต มาให้ความร้อนประมาณ 1200 องศาเซลเซียส ประโยชน์ของอะลูมินาแคลไซน์ คือ ใช้เป็นสารตัวเติมในอุตสาหกรรมเคลือบ แก้ว อิฐทนไฟอุณหภูมิสูง และเป็นวัตถุดิบในการผลิตผลิตภัณฑ์อะลูมินาเซรามิก

3. อะลูมินาแทบูลาร์ (tabular alumina) เป็นสารอะลูมินาที่มีความหนาแน่นสูง และมีปริมาณอะลูมินา 99.5% ไฮเดียมออกไซด์น้อยกว่า 0.2% อยู่ในรูปอัลฟาเฟส 100% มีขนาดใหญ่ การหดตัวสม่ำเสมอ ได้จากการให้ความร้อนอะลูมินาที่ได้จากกระบวนการเบเยอร์ โดยต้องให้ความร้อนสูงกว่า 1600 องศาเซลเซียส ใช้ในการผลิต วัสดุทนไฟอุณหภูมิสูง ฉนวนไฟฟ้า อุปกรณ์ภายในเตา และนิยมใช้เป็นสารให้ความแข็งแรงในการผลิตปูนหล่อทนไฟ

4. อะลูมินาหลอม (fused alumina) ได้จากการหลอมอะลูมินาแคลไซน์ในเตาไฟฟ้า โดยใช้อุณหภูมิสูงกว่า 2000 องศาเซลเซียส จะเกิดการเปลี่ยนเป็นอัลฟาเฟสอย่างสมบูรณ์อาจมีการเติมสารไททาเนียมออกไซด์ลงไปเพื่อเพิ่มความเหนียวของเกรน (grain toughness) เพื่อใช้งานในด้านแผ่นขัด เคลือบวัสดุขูด

2.1 กระบวนการผลิตอะลูมินา

ในการผลิตอะลูมินาที่ใช้งานกันอยู่ทั่วไป ผลิตได้จากแร่ธรรมชาติ เช่น กระบวนการเบเยอร์ (Bayer Process) ซึ่งเป็นการผลิตอะลูมินาจากแร่บอกไซต์ นอกจากนี้ยังมีแร่ในธรรมชาติชนิดอื่นๆ ที่สามารถนำมาผลิตอะลูมินาได้ เช่น alunite ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$), nepheline,

silimanite, andalusite, kyanite, kaolin และ mica (sericitic) เนื่องจากแร่เหล่านี้ถูกพบอย่างแพร่หลายในหลายประเทศทั่วโลก จึงมีการคิดค้นวิธีผลิตอะลูมินาจากแหล่งแร่ธรรมชาติดังกล่าว

นอกจากแหล่งวัตถุดิบในแร่ธรรมชาติแล้ว ในอุตสาหกรรมผลิตอะลูมินายังสามารถผลิตได้จากแหล่งวัตถุดิบแหล่งอื่นเช่น การผลิตอะลูมินาจากปฏิกิริยาเคมีของสารละลาย ซึ่งจะให้ผลผลิตเป็นอะลูมินาคุณภาพสูง สามารถควบคุมลักษณะโครงสร้างเชิงจุลภาคของอะลูมินาได้โดยการปรับปรุงกระบวนการให้เหมาะสม

จากการศึกษาพบว่า การผลิตอะลูมินาจากกระบวนการเบเยอร์ ให้อะลูมินาที่มีปริมาณของโซเดียมและซิลิกอนค่อนข้างสูง การลดปริมาณสารเจือปนสามารถทำได้โดยการเปลี่ยนสภาวะในการตกตะกอนของอะลูมินัมไฮดรอกไซด์ หรือการล้างแคลไซน์อะลูมินาด้วยสารละลาย วิธีการนี้เป็นวิธีการที่ต้องใช้ต้นทุนการผลิตสูงและไม่สามารถควบคุมสารเจือปนในอะลูมินาได้ หรืออาจนำอะลูมินัมไฮดรอกไซด์จากกระบวนการเบเยอร์มาทำปฏิกิริยากับกรดแก่และเบสแก่ แล้วตกตะกอนอะลูมินัมไฮดรอกไซด์กลับมาใหม่ซึ่งเป็นวิธีที่ปฏิบัติได้ยากและยังคงมีปริมาณอัลคาไลน์ปนอยู่ในสารไฮดรอกไซด์ที่ได้ เมื่อเผาแคลไซน์ก็จะมีผลกระทบของ corrosive acid gases ซึ่งมีผลต่อกระบวนการผลิตและสิ่งแวดล้อม ส่วนการผลิตอะลูมินาจากปฏิกิริยาเคมีของสารละลายนั้นพบว่า ต้นทุนการผลิตค่อนข้างสูง และไม่เหมาะสมในการนำไปใช้ในอุตสาหกรรม

ปัจจุบันพบว่า นอกจากการสังเคราะห์อะลูมินาจากแร่ธรรมชาติและปฏิกิริยาทางเคมีของสารละลายแล้วโลหะอะลูมิเนียมสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับการผลิตอะลูมินาในอุตสาหกรรม ซึ่งให้ผลผลิตเป็นอะลูมินาที่มีความบริสุทธิ์สูง⁽¹¹⁾ กระบวนการที่ใช้ในการผลิตมีหลายกระบวนการ แต่ละกระบวนการจะมีข้อดีและข้อด้อยที่แตกต่างกัน

จากข้อมูลข้างต้นทำให้เราสามารถจำแนกกระบวนการผลิตอะลูมินาออกได้เป็น 3 กระบวนการ

1. การผลิตอะลูมินาจากแร่ที่มีอยู่ในธรรมชาติ⁽¹²⁾
2. การผลิตอะลูมินาจากปฏิกิริยาทางเคมีของสารละลาย^(10,13,14,15)
3. การผลิตอะลูมินาจากโลหะอะลูมิเนียม^(3,11)

2.1.1. กระบวนการผลิตอะลูมินาจากแร่ที่มีอยู่ในธรรมชาติ

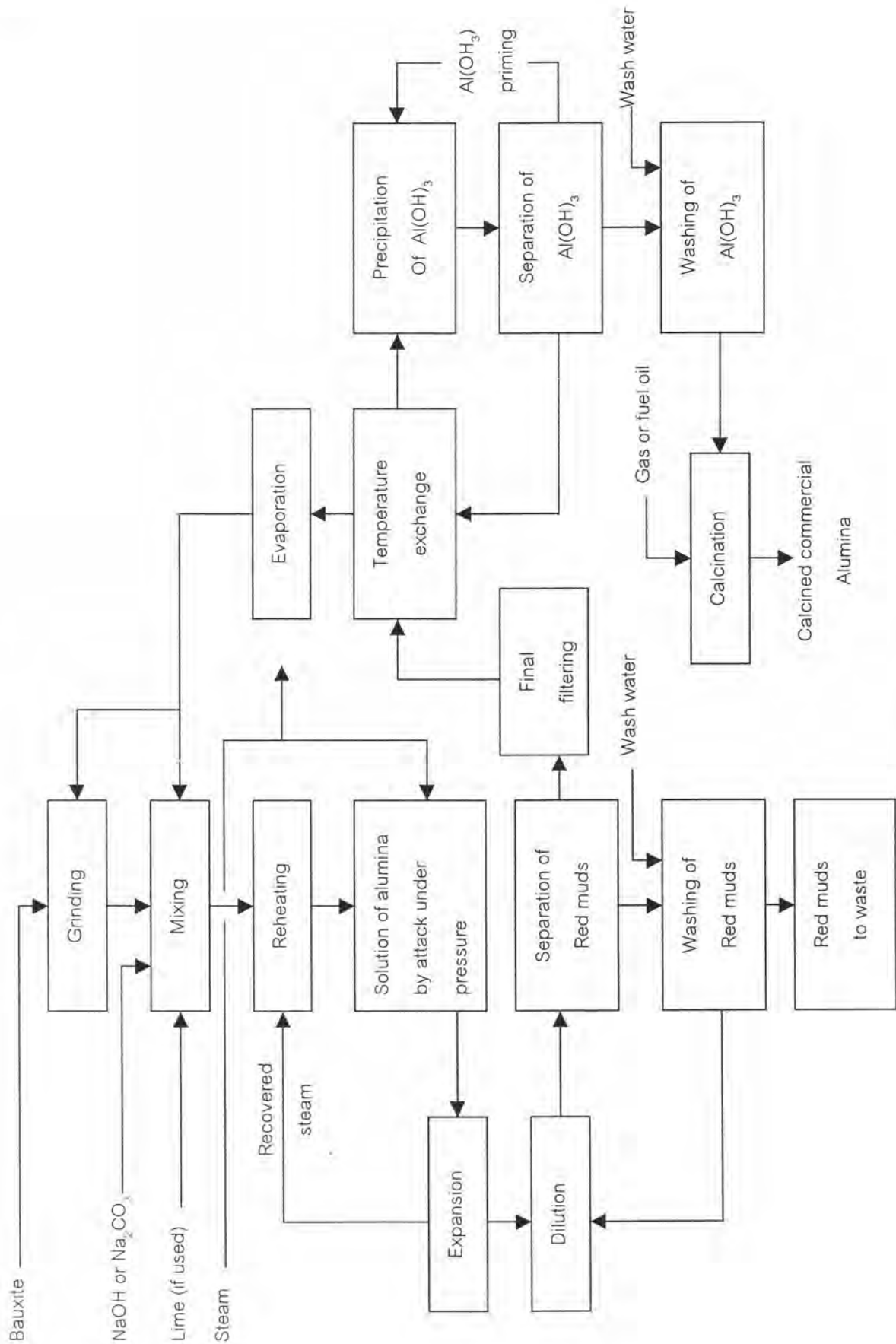
กระบวนการเบเยอร์ (Bayer Process)

วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตอะลูมินาในกระบวนการเบเยอร์ คือ แร่บอกไซต์ ซึ่งประกอบด้วยสารประกอบอะลูมินาเป็นส่วนใหญ่ มีอะลูมินาอยู่ในช่วงร้อยละ 60 ถึงมากกว่าร้อยละ 80 ขึ้นกับแหล่งแร่ ซึ่งมีอยู่จำนวนมาก สารประกอบอะลูมินาที่อยู่ในแร่บอกไซต์จะอยู่ในรูปของ จิบไซต์

($\gamma\text{-Al(OH)}_3$) โบไมท์ ($\gamma\text{-AlOOH}$) และไดอะสปอร์ ($\alpha\text{-AlOOH}$) เฟสใดเฟสหนึ่งหรือหลายเฟสรวมกัน โดยจิบไซท์ ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$) มีโครงสร้างผลึกโมโนคลินิก ส่วนโบไมท์ ($\gamma\text{-AlOOH}$) และไดอะสปอร์ ($\alpha\text{-AlOOH}$) มีโครงสร้างผลึกอโรทอมบิกเหมือนกันแต่ต่างกันที่ขนาดของ lattice parameter^(4,6)

กระบวนการผลิตอะลูมินาโดยวิธีเบเยอร์เริ่มต้นจากการนำแร่บอกไซต์มาบดแล้วละลายด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ ทำให้อะลูมินาละลายออกมาอยู่ในรูปของโซเดียมอะลูมิเนต ส่วนที่ไม่ละลายได้แก่เหล็ก ซิลิกอน และไททานเนียม จะถูกแยกออกจากสารละลายโดยวิธีตกตะกอนและการกรอง การกรองจะเป็นการลดสิ่งเจือปนในสารละลาย สารละลายอิมิตัวของโซเดียมอะลูมิเนตจะถูกเติมด้วยผงจิบไซท์ที่มีพื้นที่ผิวสูงเพื่อกระตุ้นการตกตะกอน (seed) ของจิบไซท์จากสารละลาย ลักษณะการผสม อุณหภูมิ ลักษณะการกวน และเวลาในการตกตะกอนจะเป็นปัจจัยสำคัญในการควบคุมคุณภาพของจิบไซท์ซึ่งจะมีผลต่อการกระจายขนาดอนุภาคโครงสร้างและความบริสุทธิ์ของจิบไซท์ สารละลายที่เหลือจากกระบวนการตกตะกอนจะถูกทำให้ร้อนเพื่อนำกลับไปใช้ใหม่ผลึกของจิบไซท์ที่ได้ถูกนำมาล้างเพื่อขจัดสิ่งเจือปน เมื่อเผาจิบไซท์ใน rotary kiln น้ำในโครงสร้างจะถูกไล่ออกอุณหภูมิประมาณ 350-400 องศาเซลเซียส ถ้าเผาแคลไซน์จิบไซท์ที่อุณหภูมิไม่สูงจะได้อะลูมินาที่มีขนาดเล็ก แต่ถ้าเผาที่อุณหภูมิ 1650 องศาเซลเซียส จะได้อนุภาคขนาด 2.5 ไมครอน การเติมสารเฮไลต์ไฮดรอนและโบรอนทำให้ขนาดอนุภาคของอะลูมินาเล็กลงเนื่องจากโบรอนสามารถลดปริมาณของโซเดียมไฮดรอนในระหว่างแคลไซน์ได้เนื่องจากในขณะเผาโซเดียมจะทำปฏิกิริยากับโบรอนกลายเป็นโซเดียมเมตาบอเรต (Sodium meta borate) ซึ่งสามารถระเหยได้ ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่มีโบรอนเป็นองค์ประกอบจะมีโซเดียมปริมาณน้อย สามารถนำไปใช้งานทางด้านไฟฟ้าได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.6⁽¹²⁾

Hector Juárez M. และคณะ⁽³⁾ กล่าวถึงการผลิตอะลูมินาจากแร่อะลูไนท์ (alunite) ซึ่งเป็นแร่ที่พบมากในเม็กซิโก มีองค์ประกอบทางเคมี คือ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{Al(OH)}_3$ อยู่ในเนื้อของควอตซ์ (quartz) มีองค์ประกอบของ Na_2O รวมกับ K_2O อยู่ 4-5% มี Al_2O_3 อยู่ 15-25% และ SO_3 ประมาณ 20% กระบวนการผลิตอะลูมินาจากแร่อะลูไนท์ทำได้โดยการบดแยกสารองค์ประกอบ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{Al(OH)}_3$ ออกจากเนื้อควอตซ์ แล้วเผาแคลไซน์ นำแร่ที่ได้ผ่านกระบวนการทางเคมี จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น Amorphous Alumina, Bayerite ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$) และ Pseudoboehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$)



รูปที่ 2.6 การผลิตอะลูมินาโดยกระบวนการเบเยอร์⁽¹²⁾

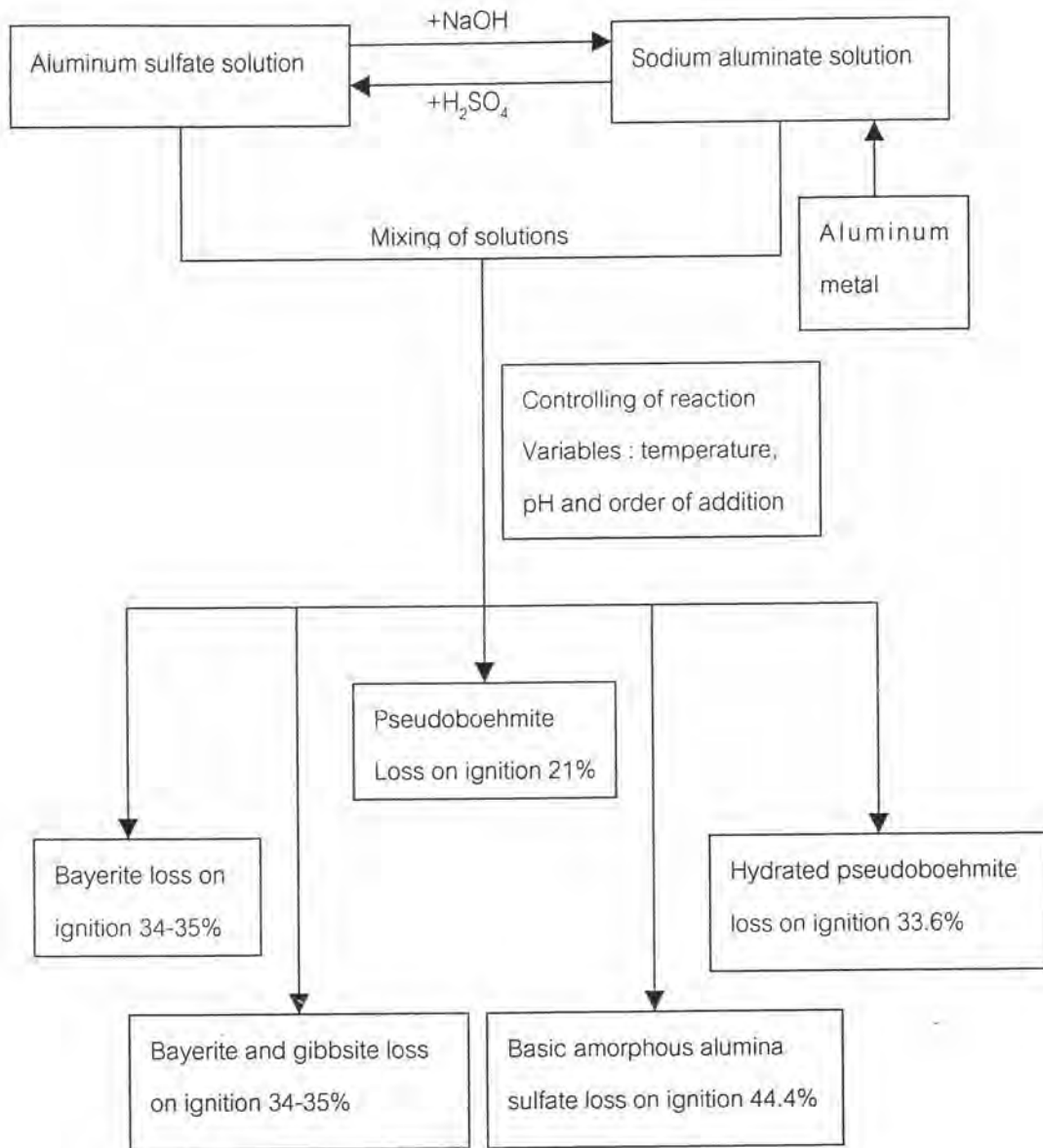
2.1.2 กระบวนการผลิตอะลูมินาจากปฏิกิริยาทางเคมีของสารละลาย

กระบวนการผลิตอะลูมินาจากปฏิกิริยาทางเคมีสามารถทำได้หลายวิธี แต่จะวิธีใช้สารละลายตั้งต้นและสภาวะในการตกตะกอนอะลูมินัมไฮดรอกไซด์แตกต่างกันซึ่งส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์ไฮดรอกไซด์ที่แตกต่างกัน

J.E.Blendell, และคณะ⁽¹⁴⁾ พบว่าการตกตะกอนของอะลูมินัมไฮดรอกไซด์จากปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารละลายซัลเฟต (basic sulfate) และสารละลายคลอไรด์ (chloride solution) จะได้ตะกอนของอะลูมินัมไฮดรอกไซด์ที่มีความเสถียรที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส ความสามารถในการละลายของอะลูมินัมไฮดรอกไซด์จะเปลี่ยนแปลงตาม pH ของสารละลาย ซึ่งการละลายที่ดีเกิดที่ pH ต่ำมากๆ และสูงมากๆ เมื่อเราให้ความร้อนแก่สารละลายเจือจางของอะลูมินัมซัลเฟตเป็นเวลานานจะเกิดตะกอนของอะลูมินัมไฮดรอกไซด์ในลักษณะเจล รูปร่างและขนาดของตะกอนไฮดรอกไซด์ที่ได้ขึ้นอยู่กับสภาวะของการตกตะกอน ขนาดอนุภาคของอะลูมินัมไฮดรอกไซด์ ขึ้นอยู่กับอัตราการให้ความร้อนแก่สารละลาย

การปรับ pH ของสารละลายโดยค่อยๆเติมสารละลายต่างโดยใช้ ยูเรียหรือฟอมาไมด์ (formamide) ลงในสารละลายขณะเกิดปฏิกิริยาทำให้อนุภาคของอะลูมินัมไฮดรอกไซด์ที่ได้มีลักษณะทรงกลม ขนาดเล็กมีช่วงการกระจายขนาดของอนุภาคไฮดรอกไซด์ (AIOOH) ที่ได้แคบ ถ้าเติมต่างลงในสารละลายเร็วเกินไป จะทำให้เกิดผลึกรูปเข็ม สารละลายคลอไรด์ (chloride) ซัลเฟต (sulfate) ส่วนเกิน เกลีสโซเดียมและสิ่งเจือปนอื่นๆจะถูกล้างออกจากสารไฮดรอกไซด์ด้วยน้ำและกรด

Hector Juarez M และคณะ⁽¹⁰⁾ กล่าวถึงการตกตะกอนของอะลูมินัมไฮดรอกไซด์ด้วยปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารละลายอะลูมินัมซัลเฟต (aluminum sulfate solution) และสารละลายโซเดียมอะลูมิเนต (sodium aluminate solution) ลำดับของการใส่สารตั้งต้น อุณหภูมิ และความเข้มข้นจะเป็นตัวกำหนดคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้ จากปฏิกิริยาระหว่างสารละลายโซเดียมอะลูมิเนต (sodium aluminate) และสารอะลูมินัมซัลเฟต (aluminum acidic sulfate) การเติมสารละลายอะลูมินัมซัลเฟต ลงในสารละลายโซเดียมอะลูมิเนตจะได้อะลูมินัมไตรไฮดรอกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 25 ไปเป็น 74 องศาเซลเซียส ที่ pH 10 จะได้จีบไซท์ และเบเยอร์ไรท์ ในทางกลับกันถ้าเติมสารละลายโซเดียมอะลูมิเนตลงในสารละลายอะลูมินัมซัลเฟต ในสภาวะที่เป็นต่างจะได้ pseudoboehmite ดังแสดงในรูปที่ 2.7 สารไฮดรอกไซด์ที่ได้มีอัตราการสูญเสียน้ำที่แตกต่างกัน



รูปที่ 2.7 แสดงปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างสารละลายอะลูมิเนียมซัลเฟตและสารละลายโซเดียมอะลูมิเนต⁽¹⁰⁾

2.1.3 กระบวนการผลิตอะลูมินาจากโลหะอะลูมิเนียม

E.S.Martin และ M.L.Weaver⁽¹¹⁾ พบว่าสามารถผลิตอะลูมินาคุณภาพสูงจากโลหะอะลูมิเนียมได้ โดยใช้สภาวะในการทำปฏิกิริยาของโลหะอะลูมิเนียมแตกต่างกันจะให้สารไฮดรอกไซด์ที่มีเฟสแตกต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.8 จากการศึกษาพบว่าโลหะอะลูมิเนียมเมื่อทำปฏิกิริยากับไอน้ำที่ 350-450 องศาเซลเซียส ความดัน 6.9-39.2 เมกกะปาสคาล จะได้อัลฟาอะลูมินา แต่วิธีนี้ต้องการเตาที่ใช้ความดันสูงและต้องใช้เวลาานาน

ปฏิกิริยาระหว่างโลหะอะลูมิเนียมที่มีขนาดละเอียดกว่า 74 ไมครอนหรือ 200 เมช กับสารช่วยให้เกิดปฏิกิริยาออกซิไดซ์ (oxidizing agent) จะทำให้เกิดปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วจนกระทั่งอะลูมินาอาจหลอมได้เนื่องจากความร้อนจากปฏิกิริยาควบคุมได้ยาก

โลหะอะลูมิเนียมทำปฏิกิริยากับน้ำหรือสารละลาย (aqueous reagent) จะได้อะลูมินัมไฮดรอกไซด์ เมื่อนำไปเผาแคลไซน์ได้อะลูมินา วิธีนี้สามารถควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยา และสิ่งเจือปนจากกระบวนการได้ดีกว่าการทำปฏิกิริยาโดยตรงด้วยสารช่วยให้เกิดปฏิกิริยาออกซิไดซ์

ปฏิกิริยาระหว่างโลหะอะลูมิเนียมกับสารละลายกรดที่ pH ต่ำกว่า 2 จะได้เกลือไฮเดรต และเมื่อนำเกลือไฮเดรตไปแคลไซน์จะได้อะลูมินา และมีผลพลอยได้ คือ น้ำและกรด เนื่องจากการทำปฏิกิริยาให้กรดทำให้การเตรียมโดยวิธีนี้ก่อให้เกิดปัญหาการกัดกร่อนต่อสภาพแวดล้อมและมีสิ่งเจือปนมากับผลิตภัณฑ์

ปฏิกิริยาระหว่างโลหะอะลูมิเนียมกับสารละลายด่างแก่ (pH > 12.5) จะได้สารละลายอะลูมิเนตของโลหะ ซึ่งเมื่อเกิดการตกตะกอนจะให้ตะกอนของอะลูมินัมไฮดรอกไซด์ เมื่อตะกอนทำปฏิกิริยากับน้ำจะได้จิบไซต์ (gibbsite) ซึ่งมีโลหะอัลคาไลน์ปนเปื้อนมากับสารละลายโลหะอัลคาไลน์พวกนี้กำจัดออกยาก ปฏิกิริยาระหว่างอะลูมิเนียมกับสารละลาย quaternary ammonium hydroxide (quaternary ammonium hydroxide เป็นด่างแก่เหมือน alkali-metal hydroxide) สามารถเปลี่ยนอะลูมิเนียมเป็นอะลูมินัมไฮดรอกไซด์ ที่มีโลหะอัลคาไลน์ปนเปื้อนน้อย

ปฏิกิริยาระหว่างอะลูมิเนียมกับแอลกอฮอล์ ในสภาวะที่ปราศจากน้ำจะได้อะลูมินัมอัลคอกไซด์ซึ่งทำปฏิกิริยากับน้ำจะได้อะลูมินัมไฮดรอกไซด์เป็นไฮดรอกไซด์ในรูปแบบของ pseudoboehmite ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา (catalyst alumina) ปฏิกิริยานี้ใช้แอลกอฮอล์เป็นจำนวนมาก และต้องการระบบการกลั่นเพื่อนำแอลกอฮอล์กลับมาใช้ใหม่

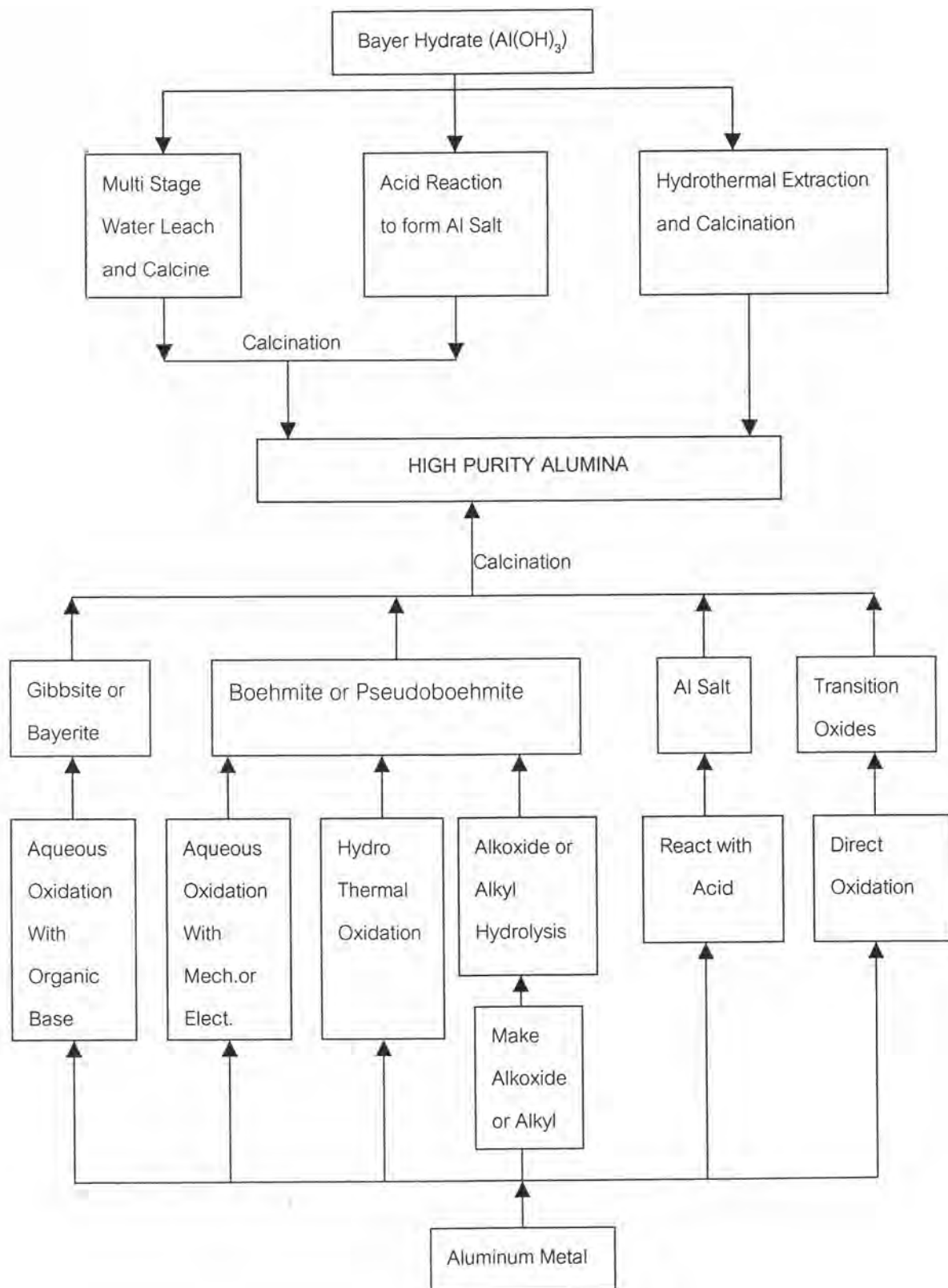
นอกจากการทำปฏิกิริยากันโดยตรงระหว่างโลหะอะลูมิเนียมกับสารละลายแล้ว ปัจจุบันในอุตสาหกรรมการขึ้นรูปโลหะอะลูมิเนียมในขั้นตอนการแต่งผิวผลิตภัณฑ์มีการทำปฏิกิริยากันระหว่างผิวของโลหะอะลูมิเนียมกับสารละลายที่ใช้ในการแต่งผิว เกิดเป็นสารละลายอะลูมิเนตเมื่อสิ้นสุดกระบวนการพบว่าเกิดการตกผลึกของตะกอนอะลูมินัมไฮดรอกไซด์จากสารละลายอะลู-

มีเนตข้างต้นเป็นจำนวนมาก จึงมีการนำโลหะอะลูมิเนียมที่สูญเสียไปจากกระบวนการดังกล่าว กลับมาใช้ประโยชน์อีกโดยกระบวนการทางเคมี

Lin SH และ Lo MC. (1998)⁽¹⁵⁾ ได้ศึกษาถึงการทำ aluminum surface finishing โดยวิธี anode-oxidizing พบว่าได้ aluminum alum (aluminum ammonium sulfate) จากกระบวนการ ซึ่งสามารถนำกลับมาใช้ประโยชน์โดยการตกผลึกใหม่ โดยควบคุมสภาวะในการตกตะกอนให้เหมาะสม ปริมาณอะลูมิเนียมไอออนมีผลต่อการตกผลึกของ aluminum alum การตกผลึกหลาย ครั้งเพื่อให้ได้ aluminum กลับคืนมามากที่สุด นอกจากนี้ยังพบว่ากรดที่เหลือใช้แล้วสามารถนำกลับมาใช้ในการ anodizing ได้อีก

Mohamed MA, Kassin ME และ El- katatny EA (1998)⁽¹⁶⁾ พบว่าในอุตสาหกรรมการชุบ โลหะจะให้ของเสียออกมาในรูปของอะลูมิเนียม (alum) 2 ชนิด คือ อะลูมิเนียมซัลเฟตอะลูมิเนียมและ แอมโมเนียมซัลเฟตอะลูมิเนียม อะลูมิเนียมซัลเฟตอะลูมิเนียมสามารถใช้ในการผลิตอะลูมินาที่มีความบริสุทธิ์ ได้

จากข้อมูลข้างต้นจะเห็นว่าในกระบวนการผลิตอะลูมินา แต่ละกระบวนการมีสารเจือปน มาจากกระบวนการ ซึ่งต้องกำจัดออกเพื่อลดสารเจือปนเหล่านั้นจากผลิตภัณฑ์อะลูมินา สิ่งที่ได้ ตามมา คือ อะลูมินาที่มีความบริสุทธิ์สูง จากการศึกษาพบว่าในงานวิจัยหลายงาน ได้ศึกษาการ ลดสารเจือปนออกจากสารอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์และอะลูมินาด้วยวิธีที่แตกต่างกันโดยจะกล่าวใน หัวข้อต่อไป



รูปที่ 2.8 การผลิตอะลูมินาจากโลหะอะลูมิเนียม⁽¹¹⁾

2.2 กระบวนการเพิ่มความบริสุทธิ์ให้อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์

สิ่งเจือปนที่ปนมากับสารอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์และอะลูมินาส่วนใหญ่ คือ โซเดียม ซิลิกอน และ เหล็ก สารปนเปื้อนเหล่านี้สามารถทำให้ลดลงได้โดยการปรับปรุงสภาวะของการตกตะกอน หรือโดยการล้างอะลูมินาที่แคลไซน์แล้วแต่วิธีการเหล่านี้ใช้ค่าใช้จ่ายสูงและไม่สามารถควบคุมปริมาณสารปนเปื้อนได้ การล้างอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์จากกระบวนการเบเยอร์ด้วยกรดแก่ และต่าง จะทำให้ความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้นแต่การล้างทั้งสองวิธีนี้ทำได้ยาก เนื่องจากการล้างด้วยต่างแก่ทำให้เกิดโลหะอัลคาไลน์จากสารละลายต่าง การล้างด้วยกรดแก่ เช่น ไฮโดรคลอริกและซัลฟูริก หลังจากล้างต้องเผาแคลไซน์เกลือไฮเดรต (hydrated salt) ซึ่งการเผาแคลไซน์จะเกิดก๊าซที่ก่อให้เกิดการกัดกร่อน (corrosive gas) ทำให้เกิดปัญหาต่อกระบวนการและสิ่งแวดล้อม วิธีการเหล่านี้เสียค่าใช้จ่ายสูงและไม่สามารถควบคุมปริมาณสารปนเปื้อนได้

จากการศึกษาพบว่ามีงานวิจัยหลายงานทำการศึกษาเกี่ยวกับกระบวนการผลิตอะลูมินามีการลดสารปนเปื้อนในอะลูมินาด้วยการล้างอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์และอะลูมินาด้วยน้ำ กรด และวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน

2.2.1 การล้างด้วยน้ำ

D.H. Lee และคณะ⁽¹⁷⁾ ทำการล้างอะลูมินาที่ได้จากกระบวนการเบเยอร์ด้วยน้ำกลั่นต้ม โดยใช้ผงอะลูมินา 100 กรัม ล้างด้วยน้ำร้อน 1000 มิลลิลิตร พร้อมด้วยการปั่น จากนั้นแยกผงอะลูมินาจากน้ำโดยวิธีเซนทริฟิวต์(หมุนเหวี่ยง) น้ำที่ถูกแยกออกถูกนำไปวิเคราะห์หาปริมาณโซเดียมและแคลเซียมที่สามารถละลายน้ำได้

D.J. Shanefield และ R.E. Mistler⁽¹⁸⁾ ลดปริมาณโซเดียมไอออนจากอะลูมินาโดยการล้างด้วยน้ำร้อน เพื่อให้ได้อะลูมินาที่มีความบริสุทธิ์สูงขึ้น

G.Maczura*, T.L. Francis และ R.E Roesel*⁽³⁾ อธิบายกระบวนการผลิตอะลูมินาโดยกระบวนการเบเยอร์ พบว่าสามารถลดปริมาณสิ่งเจือปนในอะลูมินาโดยนำสารอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ล้างด้วยน้ำ แล้วเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้สารอะลูมินาที่มีความบริสุทธิ์สูงขึ้น

J.C. Hayes และ Palatine⁽¹⁹⁾ เตรียมอะลูมินาจากเกลืออะลูมิเนียม (aluminum salt) ซึ่งมีโลหะอัลคาไลน์เป็นสิ่งเจือปนหลักอยู่ การกำจัดโลหะอัลคาไลน์จากอะลูมินาดังกล่าวทำได้โดยการล้างอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ด้วยน้ำร้อน เพื่อให้สารประกอบเชิงซ้อนที่สามารถละลายได้ละลายออกจากอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ เมื่อเผาแคลไซน์อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์จะได้อะลูมินาที่มีปริมาณโลหะอัลคาไลน์ลดลง

Gregory และคณะ⁽²⁰⁾ เตรียมเจลอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ (aluminum hydroxide gel) โดยการผสมของสารละลายอะลูมิเนียมซัลเฟตกับสารละลายคาร์บอนเนตหรือไบคาร์บอนเนต ล้างและกรองอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ที่ได้หลายๆครั้ง ครั้งละ 20 นาที เพื่อให้ปริมาณอัลคาไลน์ส่วนเกินละลายออก และพบว่า การล้างอย่างน้อย 5 ครั้ง สามารถลดปริมาณอัลคาไลน์ส่วนเกินได้

P.S. Moyer และคณะ⁽²¹⁾ ล้างอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ด้วยน้ำ เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติทางคอลลอยด์ของอะลูมินา

L.Schmerling⁽²²⁾ เตรียมสารดูดซับอะลูมินา (adsorbent alumina) เพื่อใช้ในอุตสาหกรรมพบว่าสิ่งเจือปนที่มักพบในอะลูมินา ได้แก่ เหล็ก โซเดียม ซิลิคอน แคลเซียม และแบเรียม สามารถลดปริมาณลงได้โดยการล้างอะลูมินาด้วยน้ำ เพื่อละลายสารเจือปนที่ละลายน้ำได้ (soluble impurity) ซึ่งสารเจือปนส่วนใหญ่เป็นโลหะอัลคาไลน์ (alkali metal ion)

H.Hirano⁽²³⁾ เตรียมอะลูมินาจากปฏิกิริยาระหว่างสารละลายโซเดียมซิลิเกตและสารละลายอะลูมิเนียมไนเตรดโดยใช้กรดเป็นตัวปรับ pH ในการตกตะกอน จะได้เจลอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ การล้างเจลอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ด้วย deionized water (DI) โดยใช้การปั่นที่ความเร็วรอบ 150 rpm ช่วยในการล้าง อย่างน้อย 5 ครั้ง สามารถลดปริมาณโซเดียมออกจากเจลไฮดรอกไซด์ได้

R.E. Mistler และ Daniel J. Shanefield^(18,24) พบว่าการล้างอะลูมินาด้วยน้ำ สามารถช่วยลดสิ่งเจือปนโดยเฉพาะโซเดียมไอออนออกจากอะลูมินาได้ โดยใช้อะลูมินา 1,500 กรัม ล้างด้วยน้ำร้อนอุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส พร้อมด้วยการปั่น พบว่าสามารถปรับปรุงสมบัติของผลิตภัณฑ์หลังเผาและสมบัติด้านอิเล็กทรอนิกส์ ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 แสดงปริมาณโซเดียมในอะลูมินาต่อค่า insulation resistance⁽²⁴⁾

Powder starting material	Na content (ppm)	Resistance of Ceramic Surface (Ω)		
		200 °C	350 °C	500 °C
Unwashed	200-600	0.21×10^{10}	$3-8 \times 10^7$	$1-3 \times 10^6$
Washed	50-150	$1.4-4 \times 10^{11}$	$3-5 \times 10^8$	$5-6 \times 10^6$
Experimental high purity	< 50	3×10^{11}	7×10^8	1×10^7

J.S. Reed และ R.A. Condrate Sr⁽¹⁸⁾ พบว่าการล้างอะลูมินาด้วยน้ำสามารถลดปริมาณไฮดรอกไซด์ออกจากอะลูมินาได้ แต่ไม่สามารถลดปริมาณไฮดรอกไซด์จากอะลูมินาที่มีความบริสุทธิ์สูงอยู่แล้วได้

จากงานวิจัยทั้งหมดข้างต้นทำให้เราทราบว่า เราสามารถกำจัดสิ่งเจือปนในอะลูมินาได้ด้วยวิธีการล้างด้วยน้ำ ออกได้ในระดับ 50-150 ppm

2.2.2 การล้างด้วยกรด

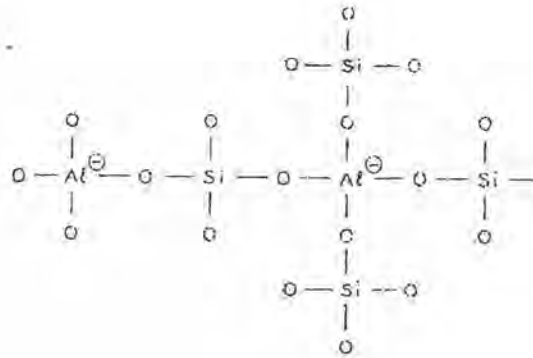
J.E. Blendell และ คณะ⁽¹⁹⁾ ทำการเตรียมอะลูมินาที่มีความบริสุทธิ์สูงโดยปฏิกิริยาของสารละลายอะลูมิเนียมซัลเฟต เนื่องจากสารละลายอะลูมิเนียมซัลเฟตที่ใช้ในอุตสาหกรรมมีความบริสุทธิ์ไม่เพียงพอ จึงต้องทำการล้างสิ่งเจือปนส่วนเกิน จากปฏิกิริยาโดยเฉพาะไฮดรอกไซด์ออกจกจากตะกอนที่ได้ด้วยน้ำและกรด

J.F. Kelso* และ T.A. Ferrozzoli⁽²⁵⁾ พบว่าปริมาณสิ่งเจือปนที่ผิวของอะลูมินามีผลต่อ surface chemistry ของอะลูมินา ในการศึกษาสมบัติทาง surface chemistry จำเป็นต้องทำความเข้าใจความสะอาดพื้นผิวของอะลูมินา การล้างอะลูมินาด้วยน้ำเปล่ายังคงทำให้มีไฮดรอกไซด์ค้างอยู่บนผิวของอนุภาคอะลูมินา การล้างผิวอะลูมินาด้วยกรดไฮโดรคลอริก แล้วนำอะลูมินาแช่ในน้ำบริสุทธิ์ พบว่าสามารถลดปริมาณไฮดรอกไซด์ที่ผิวของอะลูมินาได้ เนื่องจากเกิดการแลกเปลี่ยนประจุระหว่างไฮดรอกไซด์ที่ผิวอะลูมินา และไฮโดรเจนไอออนในสารละลายกรด

2.2.3 การแลกเปลี่ยนไอออน

G. Alberti⁽²⁶⁾ ศึกษาการแลกเปลี่ยนไอออนของเซอร์โคเนียมฟอสเฟตกับไอออนของโลหะอัลคาไลน์ พบว่าการแลกเปลี่ยนไอออนเกิดขึ้นได้ดีในสารละลายกรด

H.S. Sherry⁽²⁷⁾ ศึกษาความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของซีโอไลต์ (zeolite) เนื่องจากซีโอไลต์ คือสารอนินทรีย์ที่มีโครงสร้างเป็น tetrahedral framework structure เป็นโครงสร้างที่มีประจุลบเกินต้องนำประจุบวกและน้ำเข้าไปในโครงสร้างเพื่อให้เกิดความสมดุลของโครงสร้าง ดังแสดงในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 โครงสร้างซีโอไลท์ (Zeolite)⁽²⁷⁾

ซึ่งน้ำและประจุบวกนี้เองสามารถเคลื่อนที่ได้และก่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออน การแลกเปลี่ยนของไอออนบวกอาจเกิดการแทนที่ประจุบวก 1 จำนวน 2 ประจุ ด้วยประจุบวก 2 จำนวน 1 ประจุ เช่น การแทนที่ไอออนแคลเซียมจำนวน 1 ไอออนด้วยโซเดียมจำนวน 2 ไอออน จากงานวิจัยพบว่านอกจากซีโอไลท์จะมีลักษณะโครงสร้างเหมือนเรซิน ที่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนแล้วยังมีสารอนินทรีย์อีกหลายชนิดที่มีสมบัติเช่นเดียวกับไอออนเอกซ์เชนจ์เรซิน ดังแสดงในตาราง 2.2

ตารางที่ 2.2 ชนิดและขนาดของแร่ที่มีสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออน⁽²⁷⁾

Adsorbent	Particle size (μm)
Alumina Merck (standardized Brockmann)	7
Acid clay	10
Calcium carbonate precipitated	1.5
Calcium hydroxide	2.5
Calcium sulphate (hydrated)	10.5
Magnesium oxide	1.5
Fuller's earth	3
Floridin	1.5-7
Floridin XXF	1.5-6

R.J. Atkinson และคณะ⁽²⁸⁾ ศึกษาอัตราการแลกเปลี่ยนไอออนของ α -(Fe-OOH) พบว่าการแลกเปลี่ยนไอออนของ α -(Fe-OOH) ขึ้นอยู่กับ surface area ของ α -(Fe-OOH)

R.I. Eschenburg, R.L. Stone และ E.J. Weiss⁽²⁹⁾ พบว่าดิน illitic มีสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออน โดยมีความจุในการแลกเปลี่ยนไอออน 35 equivalent และพบว่าคุณสมบัติทางกายภาพของดินเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ เนื่องจากเกิดการแลกเปลี่ยนประจุบวกที่ผิวของดิน illitic นอกจากนี้ยังพบว่าโซเดียมไอออนและโปตัสเซียมไอออนที่ผิวดินมีผลทำให้ดินมีความเหนียว ค่าความแข็งแรงก่อนเผา และการหดตัวหลังเผา (firing shrinkage) ที่ดีกว่าดินตัวเดิมที่ไม่มีโซเดียมและโปตัสเซียมที่ผิว ส่วนดินที่ผิวอิมมัตด้วยไฮโดรเจน แบเรียม แคลเซียม จะมีโครงสร้างเปิด ทำให้น้ำสามารถผ่านเข้าออกที่ pore system ได้ แต่ดินที่ผิวอิมมัตด้วยโลหะอัลคาไลน์ จะมีลักษณะเกรนที่หนาแน่นและน้ำผ่านเข้าออกได้ยาก

ข้อสรุปข้างต้นได้มาจากการทดลองทำให้ดินมีประจุของไอออนบวกที่ผิวด้วยการนำ illitic clay 300 กรัม แขนวลอยอยู่ในน้ำในอัตราส่วน 1.5 % (solid loading) ผ่านสารแขวนลอยเข้าคอลัมน์ที่มีเรซินอิมมัตด้วยประจุบวกซึ่งเราต้องการให้เกิดการแลกเปลี่ยนจากผิวเรซินไปอยู่ที่ผิวของ illitic clay เมื่อเกิดการสัมผัสกันระหว่าง illitic clay และเรซินที่มีประจุบวกจะเกิดการแลกเปลี่ยนประจุทำให้ดินได้รับประจุบวกจากเรซินและทำให้มีประจุที่ผิวชนิดที่ต้องการ

L.N. Leum และ คณะ⁽³⁰⁾ พบว่าแคลไซต์อะลูมินาที่ถูกใช้งานด้าน hydrogenation catalysts, dehydrogenation catalysts, hydrodesulfurization catalysts ฯลฯ การมี ionic impurities ปนอยู่ เช่น โซเดียมและธาตุหมู่ฮาโลเจน จะทำให้ประสิทธิภาพของตัว catalyst ลดลง สิ่งเจือปน (ionic impurity) ที่ปนอยู่กับอะลูมินามีทั้งที่ปนอยู่ในโครงสร้างของอะลูมินา และที่ผิวของอะลูมินา การล้างอะลูมินาด้วยน้ำปริมาณมากก็ไม่สามารถล้างสิ่งเจือปนได้มากกว่าค่าการละลายได้ของโซเดียมไอออน การใช้เทคนิคการแลกเปลี่ยนไอออนในการลดปริมาณสิ่งเจือปนจะทำได้รวดเร็วและประหยัดกว่าการล้างด้วยน้ำ

ชนิดของเรซินที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนขึ้นอยู่กับสิ่งเจือปนที่อยู่บนผิวของอะลูมินา หากสิ่งเจือปนเป็นไอออนบวก เรซินชนิดบวก (cation exchange resin) จะถูกใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน และถ้าสิ่งเจือปนที่อยู่บนผิวเป็นไอออนลบ เรซินชนิดลบ (anion exchange resin) จะถูกใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน เรซินชนิดบวกที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกบนผิวอะลูมินามักอยู่ในรูปไฮโดรเจน เช่น Amberlite IR-120 และ Permutit-Q ส่วนเรซินชนิดลบที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนลบบนผิวอะลูมินาอยู่ในรูปแบบไฮดรอกไซด์ เช่น Amberlite IRA-400

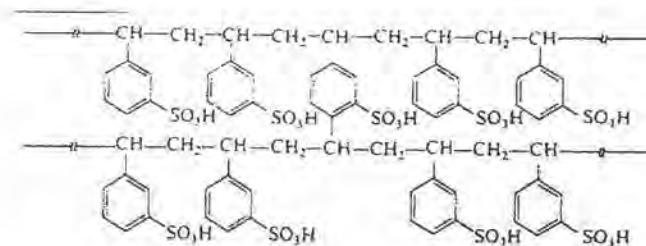
กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนบวกบนผิวอะลูมินาเริ่มจากการนำ calcined alumina มาผสม ในน้ำในปริมาณ 1-40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (ถ้าอะลูมินามีขนาดใหญ่และมีขนาดเท่ากันสามารถใช้ปริมาณ solid loading เพิ่มขึ้นได้ อะลูมินาควรมีขนาดผ่านตะแกรงเบอร์ 100 เมช และเรซินควรมีขนาดผ่านตะแกรงเบอร์ 40 เมช จะทำให้สามารถแยกผงอะลูมินาออกจากเรซินได้ง่าย)

เรซินที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนสามารถแบ่งตามสมบัติของหมู่ธาตุที่ต้องการแลกเปลี่ยนไอออนได้ 2 ชนิดคือ

1. ชนิดแลกเปลี่ยนแคทไอออน (cation exchanger)
2. ชนิดแลกเปลี่ยนแอนไอออน (anion exchanger)

2.3.1 เรซินชนิดแลกเปลี่ยนแคทไอออน (Cation exchanger)

เรซินชนิดนี้จะมีหมู่ธาตุที่แสดงความเป็นกรดอยู่ในอะโรมาติกนิวเคลียสเตรียมได้โดยนำกรดซัลฟูริกทำปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ของสไตรีนกับไดไวนิลเบนซีนโดยเกิดเป็นหมู่ $-SO_3H$ จะเข้าไปอยู่ในพอลิเมอร์ เป็นผลให้เรซินที่มีหมู่ $(-SO_3H)$ สามารถแลกเปลี่ยนประจุกับแคทไอออนได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 โครงสร้างของเรซินชนิดแลกเปลี่ยนแคทไอออน⁽³¹⁾

เรซินที่เตรียมได้นี้มีคุณสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออน H^+ กับแคทไอออนอื่น ๆ ได้ดี จัดเป็นแคทไอออนชนิดแรง (strong cation exchangers) ยังมีเรซินชนิดบวกอื่นๆ อีกมาก ซึ่งเป็นเรซินที่แตกต่างกันที่หมู่ฟังก์ชันนอลที่มีฤทธิ์เป็นกรดเตรียมได้โดยทำปฏิกิริยาเคมีแบบแทนที่ระหว่างหมู่ฟังก์ชันนอลกับพอลิเมอร์เช่นกัน หมู่ของกรดที่ใช้เป็นหมู่ฟังก์ชันนอลได้แก่

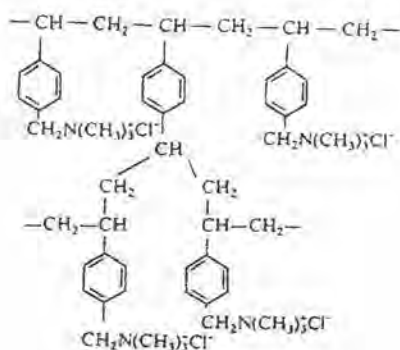
ตารางที่ 2.3 ตัวอย่างของกรดและหมู่ฟังก์ชันนอลที่ใช้แลกเปลี่ยนไอออน⁽³¹⁾

กรด	หมู่ฟังก์ชันนอล
Carboxylic acid	-COOH
Phosphoric acid	-PO ₃ H ⁻ or -PO ₃ H ₂
Phosphinic acid	-HPO ₂ H ⁻ or -HPO ₂ H ₂
Phenolic	-OH
Arsonic acid	-AsO ₃ H ⁻ or -AsO ₃ H ₂
Selenonic acid	-SeO ₃ H

เรซินชนิดแลกเปลี่ยนประจุบวก (cation exchange resin) ที่ได้จากหมู่ของกรดเหล่านี้จะมีความแรงน้อยกว่าหมู่ (-SO₃H) จึงจัดเป็นเรซินชนิดแลกเปลี่ยนประจุบวกที่อ่อน (weak cation exchanger) ความแรงของหมู่กรดแต่ละชนิดแตกต่างกันขึ้นอยู่กับค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดนั้นๆ และค่า pH ของสารละลาย ถ้าสารละลายมี pH ต่ำ การแตกตัวของ H⁺ จะเกิดได้น้อย ความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคทไอออนมีน้อย ถ้าสารละลายมี pH สูง ๆ หรือเป็นด่างจะทำให้หมู่ของกรดแตกตัวได้ดี

2.3.2 ชนิดแลกเปลี่ยนแอนไอออน (Anion exchangers)

เรซินชนิดนี้จะมีหมู่ธาตุที่เป็นต่างอยู่ในอะโรมาติกนิวเคลียส เตรียมได้โดยทำปฏิกิริยาเคมีระหว่างหมู่ของต่างกับพอลิเมอร์ของพอลิสไตรีนกับไดไวนิลเบนซีนที่ถูกทำคลอโรเมทิลเลตแล้ว ถ้ากลุ่มของต่าง คือ quaternary amine group (-CH₂N(CH₃)₃⁺) เรซินที่เตรียมได้จะมีฤทธิ์เป็นต่างแก่เรียกว่า แอนไอออนเอกซ์เชนจ์ชนิดแรง (strong anion exchangers) จะมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนได้ดี ถ้ากลุ่มของต่างเป็น tertiary และ secondary amine (-CH₂NH(CH₃)₂⁺, -CH₂NH₂(CH₃)⁺) ความแรงของต่างก็จะลดน้อยลงตามลำดับจัดเป็นเรซินที่มีความแรงขนาดกลาง (moderately basic anion exchanger) ถ้ากลุ่มของต่าง คืออะมีน (-NH₂) จะมีความเป็นต่างต่ำมากจัดเป็นเรซินชนิดอ่อน (weak anion exchangers) ดังแสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 โครงสร้างเรซินชนิดแลกเปลี่ยนแอนไอออน⁽³¹⁾

เรซินชนิดแลกเปลี่ยนประจุลบชนิดแรงมีความเป็นต่างมาก สามารถแลกเปลี่ยนไอออนกับแอนไอออนต่างๆ ได้ดีโดยไม่ขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลาย ส่วนแอนไอออนชนิดปานกลางและชนิดอ่อน มีความเป็นต่างปานกลางเมื่ออยู่ในน้ำจะเกิดการแตกตัวให้ OH^- ที่สามารถแลกเปลี่ยนกับแอนไอออนตัวอื่นได้ นั่นคือ ถ้าต้องการใช้แอนไอออนเรซินชนิดอ่อนและชนิดปานกลางสามารถแลกเปลี่ยนแอนไอออนได้ดีควรทำปฏิกิริยาในสารละลายที่มีความเป็นกรดหรือมีค่า pH น้อยเพื่อเปลี่ยนเรซินให้อยู่ในรูปของคลอไรด์ (chloride form) ซึ่งสามารถทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้ดี

2.3.3 ความจุของเรซินในการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange capacity)

เนื่องจากเรซินสามารถสังเคราะห์ได้จากสารที่หลากหลายและมีสมบัติแตกต่างกัน สิ่งที่แสดงคุณลักษณะ (characterization) ที่แตกต่างกัน ของเรซินคือ ขนาดของความจุและความแรงของหมู่กรดและด่าง ความจุจำเพาะของเรซินตามทฤษฎีหาได้จากจำนวนฟังก์ชันนอลของกรดและด่างใน 1 กรัม ของเรซินแห้ง การหาความจุจำเพาะในทางปฏิบัติ คือการหาจำนวนหมู่ฟังก์ชันนอลที่สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้จริงๆ ในสภาวะของการทดลองนั้นๆ หรือจำนวนมิลลิกรัมสมมูลของไอออนที่สามารถแลกเปลี่ยนกับไอออนของเรซินใน 1 กรัมของเรซินที่แห้งในทางปฏิบัติ

2.3.4 เทคนิคในการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange technique)

การวิเคราะห์โดยการแลกเปลี่ยนไอออนมีเทคนิคในการทำ 2 แบบ คือ เทคนิคของแบทช์ (batch technique) และเทคนิคของคอลัมน์ (column technique)

2.3.4.1 แบบแบทช์ (batch operation)

วิธีการนี้สามารถทำได้โดยใส่เรซินลงในสารละลายที่ต้องการให้เกิดการแลกเปลี่ยนประจุแล้วคนหรือเขย่าจนแน่ใจว่าเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนจนถึงสมดุลจากนั้นตั้งทิ้งไว้ให้เฟสทั้งสอง

แยกออกจากกัน จะได้ไอออนที่ต้องการแลกเปลี่ยน ถูกจับไปอยู่ในเฟสของเรซิน วิธีการนี้จำเป็นต้องคำนวณหาปริมาณของเรซินที่ใช้ให้เพียงพอสำหรับการแลกเปลี่ยนประจุ เนื่องจากเทคนิคของแบบทชจะได้ผลดี เมื่ออัตราส่วนของการกระจายหรือค่าสมดุลของการแลกเปลี่ยนมีค่าสูงในกรณีนี้ที่ค่าสมดุลของการแลกเปลี่ยนมีค่าต่ำกว่า (ค่าคงที่สมดุลของการแลกเปลี่ยน คือ ค่าของการแลกเปลี่ยนไอออนบวกในสารละลายกับไอออนของเรซินที่อยู่ในรูป H^+) การแยกโดยใช้เทคนิคของแบบทชจะไม่ได้ผล เพราะเกิดการแลกเปลี่ยนจนเกิดภาวะสมดุลของการแลกเปลี่ยนไอออน จะทำให้มีปริมาณของไอออนอยู่ในสารละลายได้มาก เทคนิคที่ทำให้การแยกมีประสิทธิภาพสูงขึ้นโดยทำให้ไอออนสามารถถูกดูดซับไว้ได้หมดคือ เทคนิคแบบคอลัมน์

2.3.4.2 แบบคอลัมน์ (column operation)

เทคนิคของการแลกเปลี่ยนไอออนแบบคอลัมน์ ช่วยทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้สมบูรณ์ขึ้น เพราะเมื่อเริ่มใส่สารตัวอย่างลงในคอลัมน์ จะเกิดสมดุลของการแลกเปลี่ยนขึ้น คือ H^+ ที่ถูกแลกเปลี่ยนออกมาจะถูกพาให้เคลื่อนที่ลงในคอลัมน์ด้วยสารละลาย ทำให้ไม่มี H^+ สำหรับเกิดปฏิกิริยากลับมาทางซ้ายมือ หรือถ้ามีบางส่วนเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับมาจากซ้ายมือได้ M^+ กลับคืนมา M^+ ก็จะถูกพาให้เคลื่อนที่ลงในคอลัมน์พบกับ RH^+ ส่วนใหม่สามารถแลกเปลี่ยนกันได้อีก จึงทำให้ไอออนที่อยู่ในสารละลายทั้งหมดถูกดูดซับไว้หรือยึดไว้ในคอลัมน์ได้อย่างสมบูรณ์



ถ้ามีสารละลายผสมของแคทไอออน 2 ตัว คือ M_1^+ และ M_2^+ หรือแคทไอออนมากกว่า 2 ชนิด ถูกนำมาผ่านลงในคอลัมน์ที่บรรจุเรซินชนิดบวกปริมาณมากเพียงพอที่สามารถแลกเปลี่ยนประจุทั้งหมดในสารละลาย แคทไอออนทุกตัวจะถูกดูดซับไว้ในคอลัมน์ โดยมีแรงยึดไว้ต่างกัน ถ้าแคทไอออน M_1^+ ถูกยึดไว้ได้มากกว่า M_2^+ เมื่อใช้ตัวชะล้างที่เหมาะสมพบว่า M_2^+ จะถูกชะล้างออกจากคอลัมน์ก่อน M_1^+ ทำให้เกิดการแยกออกจากกันของแคทไอออนแต่ละชนิด ซึ่งเป็นลักษณะของการทำโครมาโตกราฟี จึงเรียกเทคนิคของการแลกเปลี่ยนไอออนแบบคอลัมน์นี้ว่า ไอออนเอ็กซ์-เชนจ์โครมาโตกราฟี (ion exchange chromatography)

ในการแลกเปลี่ยนไอออนแบบคอลัมน์จำเป็นต้องทราบความหมายของคำที่ต้องใช้ ดังนี้
 Influent หมายถึง สารละลายที่จะนำมาใส่ในคอลัมน์ ถ้าสารละลายนี้ถูกใช้ทำให้ไอออนที่ถูกดูดซับไว้ในคอลัมน์ได้ก็จะเรียกว่า Elution

Effluent หมายถึง สารละลายที่ออกมาจากคอลัมน์ ถ้าสารละลายนี้มีสารที่ถูกดูดซับไว้ เคลื่อนที่ออกมาด้วยจะเรียกว่า eluate

ขั้นตอนของการดำเนินการทำไอออนเอกซ์เชนจ์โครมาโตกราฟี สามารถทำได้โดยมีหลักการดังต่อไปนี้

การเลือกและเตรียมเรซิน เรซินที่สังเคราะห์ขึ้นมีมากมายหลายชนิดต้องเลือกชนิดที่ตรงกับไอออนที่ต้องการแยก เช่น ถ้าต้องการแยกแคทไอออนก็ต้องเลือกเรซินชนิดแลกเปลี่ยนประจุบวก ต้องเลือกชนิดที่มีขนาดพอเหมาะ (mesh size) โดยทั่วไปขนาดของเรซินไม่ควรใหญ่กว่า 0.1 มิลลิเมตร และไม่ควรถือเล็กกว่า 0.04 มิลลิเมตร เรซินไม่ควรเล็กเกินไปหากเรซินมีขนาดเล็กเกินไป สารละลายที่ใช้ในการอีลูทจะไหลผ่านคอลัมน์ได้ช้า เรซินที่นำมาใช้ควรเป็นชนิด analytical grade (A.R.) เพราะมีขนาดได้มาตรฐานเท่ากันตลอดและปราศจากมลทิน ก่อนนำเรซินไปบรรจุในคอลัมน์ต้องแช่ในน้ำ หลังจากบรรจุเรซินในคอลัมน์แล้วต้องเปลี่ยนให้เรซินอยู่ในรูปของไอออนที่ต้องการ เช่น ถ้าต้องการเปลี่ยนเรซินที่อยู่ในรูปของไฮโดรเจนมาอยู่ในรูปของโซเดียม สามารถทำได้โดยการผ่านสารละลายโซเดียมคลอไรด์ลงในคอลัมน์ จนกระทั่งสารละลายที่ออกจากคอลัมน์มีฤทธิ์เป็นกลาง

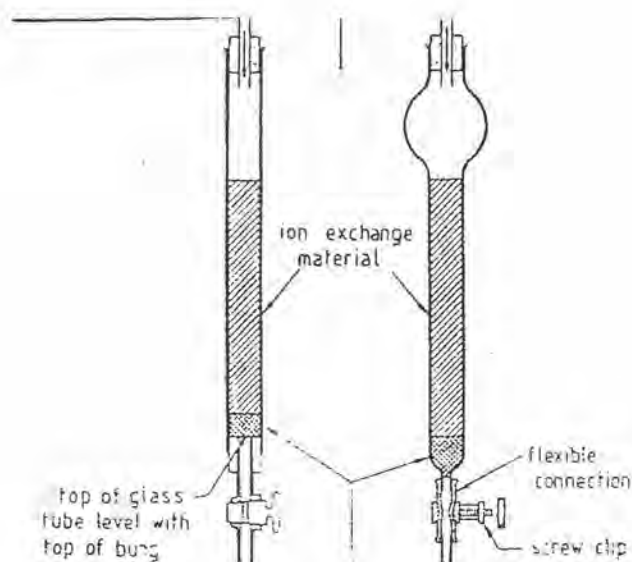
ถ้ามีความจำเป็นต้องการทราบน้ำหนักของเรซิน สามารถทำได้โดยนำเรซินมาทำให้แห้งภายในตู้อบที่มีการควบคุมความชื้นให้ได้มาตรฐานของความชื้นของเรซิน หลังจากนั้นจึงนำมาชั่งน้ำหนักแน่นอน

การบรรจุเรซินในคอลัมน์ คอลัมน์ที่ใช้บรรจุเรซินสามารถหาได้ง่ายๆ โดยใช้หลอดแก้วกลวงที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางและความยาวพอเหมาะกับการใช้งานที่ต้องการใช้ด้านบนมีทางเปิดไว้สำหรับใส่สารตัวอย่างและอีลูท ด้านล่างทำให้เล็กลงแล้วต่อด้วยสายยางและมีคลิปสำหรับปิดเปิดเพื่อควบคุมการไหลของสารละลายออกจากคอลัมน์ ก่อนบรรจุเรซินลงในคอลัมน์ต้องใส่ใยแก้วลงไปก่อนเพื่อกันการรั่วไหลของเรซิน เมื่อบรรจุเรซินได้ความสูงตามความต้องการแล้วใส่ใยแก้วทับบนเรซินอีกครั้งเพื่อกันการลอยตัวของเรซิน เมื่อเทสารละลายลงไป ตลอดคอลัมน์ที่บรรจุเรซินต้องไม่มีฟองอากาศแทรกอยู่

ขนาดของคอลัมน์ที่ใช้ขึ้นอยู่กับปริมาณของไอออนและชนิดของไอออนที่ต้องการแยก เมื่อเปรียบเทียบคอลัมน์ 2 อัน ที่บรรจุเรซินที่มีปริมาณเท่ากัน พบว่าคอลัมน์ที่ยาวกว่าสามารถแยกไอออนออกจากกันได้ดีกว่าคอลัมน์ที่สั้น คอลัมน์ที่ใช้วิเคราะห์ในงานทั่วไป จะมีเส้นผ่านศูนย์กลางกลางภายในระหว่าง 8-15 มม. ดังแสดงในรูปที่ 2.12 การเลือกใช้ควรพิจารณาจากเส้นผ่านศูนย์กลางกลางของคอลัมน์ที่ใช้ควรมีขนาดใหญ่กว่าเส้นผ่านศูนย์กลางกลางของเรซิน ที่ใช้ในการทดลอง 20 เท่า และความยาวของคอลัมน์ควรมีอัตราส่วนต่อเส้นผ่านศูนย์กลางของเรซินเป็น 10:1 ถึง 100:1 ทั้งนี้

ขึ้นอยู่กับชนิดของการทดลองว่าต้องการเรซินปริมาณเท่าใดซึ่งสามารถคำนวณหาปริมาณของเรซินที่ใช้บรรจุได้เมื่อทราบความจุของเรซิน ถ้าเรซินมีความจุน้อย ปริมาณที่ใช้ต้องมาก ทำให้ได้คอลัมน์ที่ยาว คอลัมน์ที่ยาวเกินหรือเล็กเกินไปจะทำให้เกิดปัญหาในการทดลองได้ เพราะเกิด channelling และ wall effect

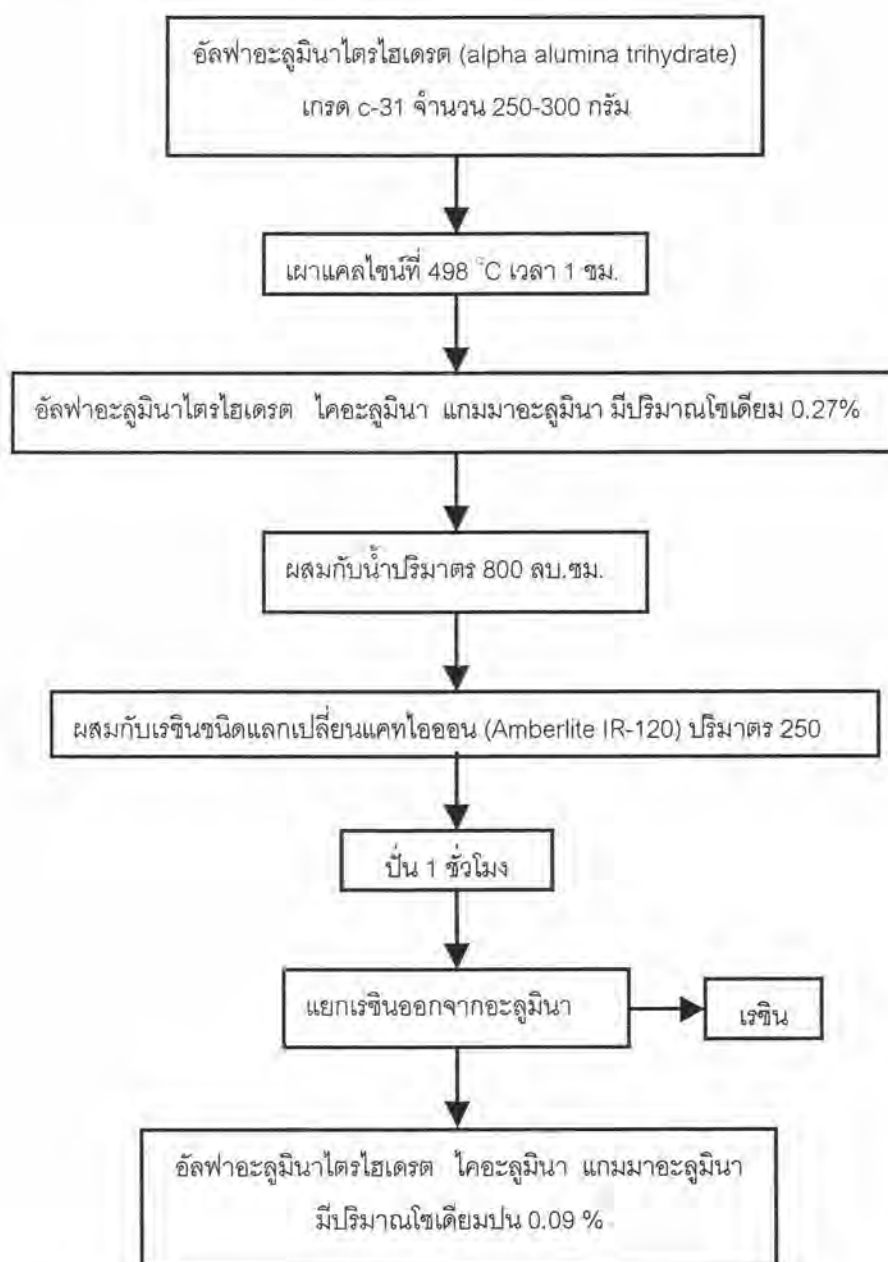
การใส่สารตัวอย่าง ค่อยๆบรรจุตัวอย่างลงในคอลัมน์โดยนำสารตัวอย่างให้เข้าใกล้ส่วนบนสุดของคอลัมน์มากที่สุด อย่าทำให้กระจายติดข้างหลอดแก้ว วิธีการทำคือใช้ปิเปตดูดสารตัวอย่างมาตามปริมาณที่ต้องการ แล้วค่อยๆ ใส่ปิเปตลงในคอลัมน์ให้ปลายของปิเปตอยู่ติดกับส่วนบนของเรซิน แล้วจึงค่อยปล่อยสารตัวอย่างออกจากปิเปต



รูปที่ 2.12 คอลัมน์ในการแลกเปลี่ยนไอออน⁽²⁵⁾

จากงานวิจัยของ Leonard N. Leum ทำการแลกเปลี่ยนไอออนของอะลูมินาโดยการนำอัลฟาอะลูมินาไตรไฮเดรต 250-300 กรัม มาเผาแคลไซน์ที่ 498 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จนทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสไปเป็นเฟสผสมระหว่างอัลฟาอะลูมินาไตรไฮเดรต แกมมาอะลูมินา และโคอะลูมินาโดยมีปริมาณโซเดียมผสมอยู่ร้อยละ 0.27 โดยน้ำหนัก นำอะลูมินาแขวนลอยเป็นสารละลายในน้ำปริมาตร 800 ลูกบาศก์เซนติเมตร จากนั้นผสมสารละลายอะลูมินากับเรซินชนิดแลกเปลี่ยนแคทไอออน (Amberlite IR-120) ปั่นผสมสารละลายอะลูมินากับเรซินเป็นเวลา 1 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง แยกอะลูมินาจากเรซินด้วย screen เพื่อแยกเรซินออกจากอะลูมินา อบ

อะลูมินาให้แห้งเพื่อนำไปวิเคราะห์ปริมาณโซเดียม พบว่าปริมาณโซเดียมลดลงเหลือร้อยละ 0.09 ดังแสดงในรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 แสดงการล้างอะลูมินาไฮดรอกไซด์ด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน โดยวิธี
ของ Leonard N. Leum⁽³⁰⁾

จากการศึกษาข้อมูลเบื้องต้น การทดลองในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะศึกษาถึงการลดปริมาณสิ่งเจือปนในอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ด้วยการล้างด้วยน้ำ (น้ำและน้ำร้อน) และการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างเรซินกับอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ในตัวกลางน้ำ โดยการแลกเปลี่ยนไอออนจะใช้เทคนิคแบบแบทช์ โดยจะเน้นถึงการศึกษาผลของปริมาณเรซินต่อการลดลงของสิ่งเจือปนในสารอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์