



บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 การศึกษาคุณภาพวิเคราะห์และปริมาณวิเคราะห์ของแบเรียมในแร่แบไรต์

การศึกษาที่เกี่ยวข้องกับเรื่องแร่นั้นพบว่า แร่แต่ละชนิดจะมีองค์ประกอบและโครงสร้างของผลึกแตกต่างกันไป รวมทั้งสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมี ในการศึกษาคุณภาพวิเคราะห์ของแร่แบไรต์ จะทราบอย่างกว้าง ๆ ว่าแร่แบไรต์นั้นประกอบด้วยธาตุอะไรบ้าง เพื่อเป็นแนวทางในการศึกษาคุณภาพของแร่แบไรต์ต่อไป การวิเคราะห์ธาตุต่าง ๆ ที่เป็นองค์ประกอบของแร่ จำเป็นต้องย่อยสลายแร่ (decomposition) ก่อน อาจเป็นการย่อยสลายแร่หมดทุกส่วน (complete decomposition) หรือเป็นการย่อยสลายเพียงบางส่วน (partial decomposition) ที่สนใจเท่านั้น โดยทั่วไปสามารถทำได้โดยวิธีการต่าง ๆ กัน เช่น การสลายด้วยน้ำ สารอินทรีย์ และกรดต่าง ๆ หรือโดยวิธีการหลอมด้วยฟลักซ์ เพื่อแยกเอาส่วนสำคัญของแร่ออกมา

สำหรับการย่อยสลายแร่แบไรต์ จำเป็นต้องเลือกวิธีการเหมาะสมในการเตรียมในการใช้กรดย่อยสลายแร่แบไรต์ แบเรียมซัลเฟต ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักในแร่ ไม่สามารถละลายออกมาได้ ส่วนการหลอมด้วยฟลักซ์ เช่น โซเดียม คาร์บอเนต(11) โดยการใช้โซเดียมคาร์บอเนต ผสมกับแร่แบไรต์ในอัตราส่วน 8 : 1 เผาเป็นเวลานาน 40 นาที ในการหลอมด้วยเบ้าพลาตินัม จะต้องใช้โซเดียมคาร์บอเนตที่แห้งรองไว้ ประมาณ $1/4$ ส่วน ของเบ้าก่อน จึงใส่สารตัวอย่างที่บดละเอียดลงไป ผสมให้เข้ากัน แล้วเติมโซเดียมคาร์บอเนตปิดทับข้างบน หรือใช้โพแทสเซียมคาร์บอเนต(12) หลอมกับแร่แบไรต์ในอัตราส่วน 8 : 1 เช่นกันในเบ้าพลาตินัม นอกจากนี้จะใช้ โซเดียมคาร์บอเนตกับ โพแทสเซียมคาร์บอเนต ผสมกันในอัตราส่วน 1 : 1(13) ใช้เป็นฟลักซ์ หลอมกับแร่แบไรต์ ในอัตราส่วน เช่นเดิมก็ได้ จากการหลอมแบเรียมซัลเฟตในแร่แบไรต์จะเปลี่ยนเป็นแบเรียมคาร์บอเนต ที่สามารถละลายได้ในกรดไฮโดรคลอริก แล้วจึงทำการวิเคราะห์ต่อไป

2.1.1 เทคนิคของการตกตะกอน(4)

ในการวิเคราะห์ปริมาณแบเรียม ด้วยวิธีการตกตะกอนจะมีสิ่งรบกวนของธาตุในหมู่เดียวกัน คือ สตรอนเทียม และแคลเซียมปนออกมา จึงจำเป็นต้องทำการวิเคราะห์ด้วยความระมัดระวัง และคำนึงถึงสภาวะในการทดลอง สำหรับการตกตะกอนแบเรียมด้วยการใช้แอมโมเนียมไดโครเมตในรูปของแบเรียมโครเมต Sundermann และ Meinke(14) ได้แสดงถึงสภาวะของ pH ที่มีผลต่อการตกตะกอนสตรอนเทียม และแคลเซียมตกลงมาด้วย ดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.1 แสดงถึงค่า pH ที่เหมาะสมในการตกตะกอนแบเรียม

pH	% Ba ที่ตกตะกอน	% Sr ที่ตกตะกอน	% Ca ที่ตกตะกอนรวมกับตะกอนของ Ba
4	70	1.6	0.8
5	73	8.0	1.1
6	86	2.2	1.7

ซึ่ง Gordon และ Firsching(15) ได้พยายามแก้ปัญหาของการตกตะกอนร่วมนี้โดยการเติม ยูเรีย (urea) ลงไปในสารละลายฟิเฟอรั คือ แอมโมเนียมอะซิเตต เพื่อควบคุมสภาวะของการเปลี่ยน pH ให้อยู่ในช่วงของการตกตะกอนที่เหมาะสม

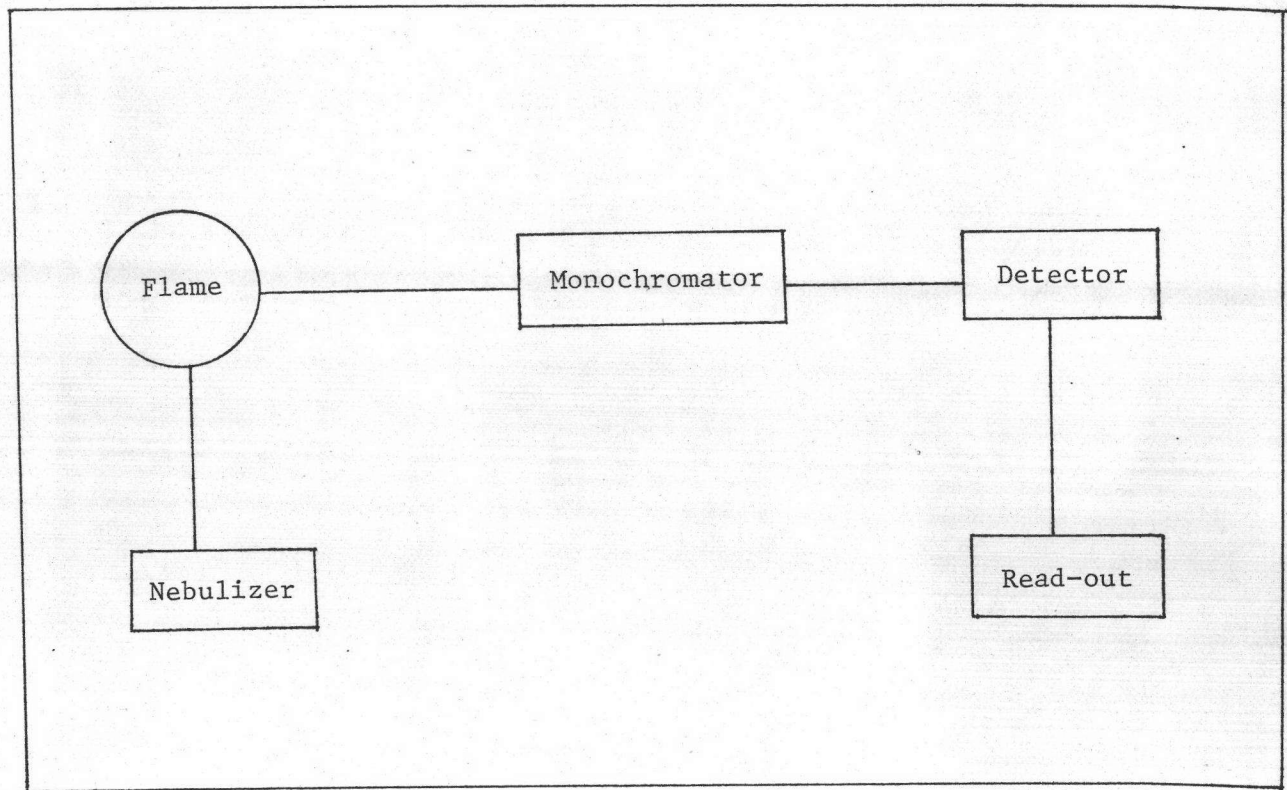
2.1.2 การใช้เฟลมโฟโตเมตรี (Flame Photometry Method)

เฟลมโฟโตเมตรี เป็นวิธีทางสเปกโทรสโกปีที่เกี่ยวข้องกับการคายคลื่นแสง โดยใช้เปลวไฟเป็นแหล่งของพลังงานความร้อน เพื่อใช้ในการผลิตและการ กระตุ้น อะตอมอิสระ อะตอมที่ สถานะกระตุ้น เมื่อลดระดับพลังงานไปอยู่ที่ สถานะพื้น หรือระดับพลังงานที่ต่ำกว่าจะคายคลื่นแสง ที่มีความถี่ต่าง ๆ กันออกมา ความยาวของคลื่น แสงที่ถูกคายออกมาเป็นลักษณะเฉพาะของธาตุ เทคนิคนี้ใช้ในการวิเคราะห์โลหะแอลคาไลน์และ แอลคาไลน์ เอิร์ท เป็นส่วนใหญ่

เปลวไฟที่ใช้กันโดยทั่วไปใน Flame Photometry สำหรับวิเคราะห์โลหะแอลคาไลน์ เอิร์ท ได้แก่ อากาศ-ไฮโดรเจน และ อากาศ-อะเซทิลีน

ส่วนประกอบหลักของเฟลมโฟโตมิเตอร์ ประกอบด้วยส่วนต่าง ๆ ดังแสดงในรูป

ที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แสดงส่วนประกอบของเครื่องเฟลมโฟโตมิเตอร์ (16)

2.1.3 X-Ray Fluorescence Method (18.19.20)

เป็นเทคนิคที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์สารทั้งเชิงคุณภาพ และปริมาณวิเคราะห์ ได้อย่างดีในตัวอย่างหลายชนิดด้วยกัน ทั้งนี้ปริมาณของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในตัวอย่างจะต้อง มีความเข้มข้นมากพอ มิใช่เป็น trace elements เนื่องจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ เป็นการวิเคราะห์แบบ non-destructive analysis

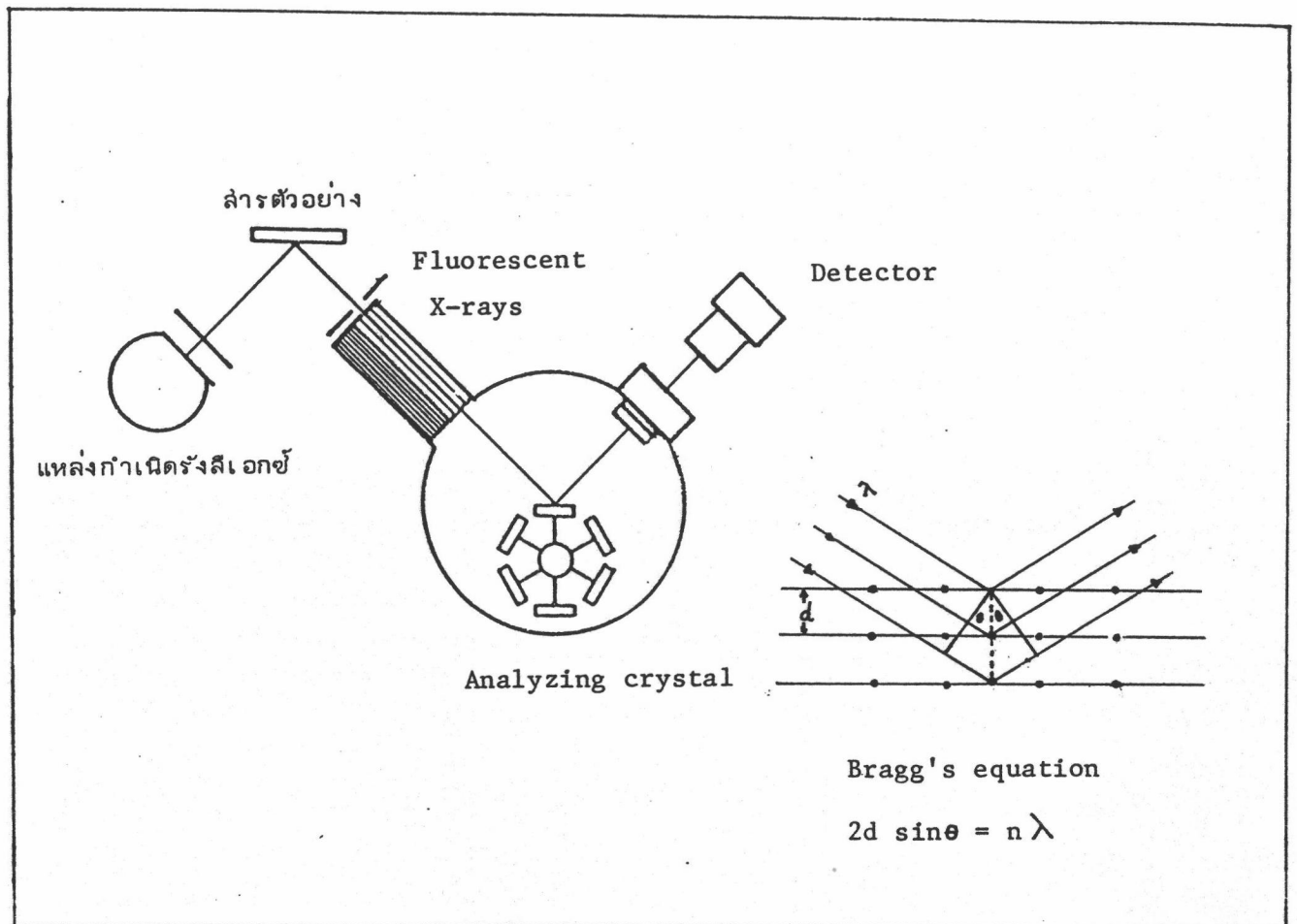
X-ray fluorescence spectrometer มีด้วยกัน 2 ระบบคือ

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

ในการวิจัยนี้ได้ใช้เครื่อง X-ray fluorescence spectrometer ชนิดที่เป็น wavelength dispersive system ซึ่งมีหลักการดังต่อไปนี้

สารตัวอย่างที่จะวิเคราะห์ ถ้าเป็นแร่จะต้องบดให้ละเอียดขนาดประมาณ 50 หรือ 300 เมช นำไปอัดให้เป็นแผ่นหรือเม็ด (pellet) ความจริงแล้วเทคนิคในการเตรียมสารตัวอย่างมีหลายวิธี ขึ้นกับชนิดของสารตัวอย่าง เมื่อเตรียมตัวอย่างได้แล้ว นำไปอาบรังสีเอกซ์ (X-ray bombardment) ซึ่งได้จากแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ ทำให้ fluorescent X-ray จากธาตุต่าง ๆ เกิดขึ้น จะมีพลังงานหรือความยาวคลื่นแตกต่างกัน ตามชนิดของธาตุซึ่งเป็นคุณสมบัติเฉพาะทำให้สามารถนำไปใช้ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพได้ และความเข้มหรือปริมาณของรังสีที่เกิดขึ้นนี้สามารถวัดได้ ซึ่งนำไปใช้ในการหาปริมาณของธาตุแต่ละชนิดได้โดยเทียบกับสารมาตรฐาน

ในการที่จะบอกว่ารังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นมีพลังงานเท่าใด หรือมีความยาวคลื่นเท่าใด จำเป็นจะต้องมีส่วนประกอบของเครื่องมือทำหน้าที่ กระจายแสง (dispersion) ซึ่งเรียกว่า analyzing crystal โดยเป็นไปตาม Bragg's equation แล้วจึงจะผ่าน collimator ไปยัง detector อีกครั้งหนึ่งเพื่อวัดมุม 2θ และความเข้มของรังสีเอกซ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แสดงลักษณะของเครื่อง X-ray fluorescent spectrometer (19)

2.2 ฟลูอิดเซชัน

คำว่า ฟลูอิดเซชัน เป็นนิยามที่ใช้อธิบายขบวนการ หรือวิธีการที่มีของแข็งลักษณะ เป็นเม็ดหรือชิ้นสัมผัสกับของไหล เม็ดหรือชิ้นของแข็งดังกล่าว ถูกวางไว้บนตะแกรงในหอ ทดลองที่มักจะมีรูปร่างเป็นทรงกระบอก ปัจจุบันตัดแปลงให้รูปร่างอยู่ในแนวนอนก็มี ของไหล ที่ใช้มีกาซหรือของเหลว โดยปล่อยให้ผ่านมาจากด้านล่างของตะแกรงที่รองรับเม็ดของแข็ง ของไหลก็จะไหลผ่านขึ้นเม็ดของแข็งแล้วไหลออกทางส่วนบนของหอทดลอง เพิ่มความเร็วของ ไหลให้มากขึ้นเรื่อย ๆ จนในที่สุดจะเห็นเม็ดของแข็งขยับตัว และลอยตัวขึ้นเป็นอิสระไม่เกาะ ติดกัน ของแข็งที่อยู่ในลักษณะนี้ จะมีคุณสมบัติคล้ายของไหล คือมีการไหลหมุนเวียนของเม็ด ของแข็งภายในหอทดลอง

ประเภทของฟลูอิดเซชัน

งานของฟลูอิดเซชัน ตั้งแต่เริ่มต้นจนถึงปัจจุบัน แบ่งประเภทของงานได้เป็น สองแบบด้วยกันคือ

1. ฟลูอิดเซชันสองสถานะ (two-phase fluidization) หมายความว่า ในหอทดลองหรือเบดที่ใช้งานจะประกอบด้วยของสองสถานะ คือ ของแข็งกับของไหล ของ ไหลนี้อาจจะเป็นกาซหรือของเหลวก็ได้ ดังนั้นฟลูอิดเซชันสองสถานะจึงยังแบ่งออกได้อีก 2 ประเภท

1.1 ก๊าซฟลูอิดเซชัน (gas fluidization) หมายถึงฟลูอิดเซชันที่ ของไหลนั้นเป็นกาซ

1.2 ฟลูอิดเซชันของเหลว (liquid fluidization) หมายถึง ฟลูอิดเซชันที่ของไหลนั้นเป็นของเหลว

2. ฟลูอิดเซชันสามสถานะ (three-phase fluidization) หมายความว่า ภายในหอทดลองหรือเบด จะประกอบไปด้วยของสามสถานะอยู่พร้อมกัน คือ ของแข็ง ของ เหลว และกาซ สำหรับฟลูอิดเซชันสามสถานะนั้นเป็นขบวนการที่พัฒนาไปจากฟลูอิดเซชัน สองสถานะ หอทดลองที่เป็นฟอง (bubble column) และหอทดลองที่บรรจุด้วยของแข็ง (packed bed) จึงมีกลไกที่ซับซ้อนมาก

ประวัติของฟลูอิดเซชัน

ในปี ค.ศ. 1546 Agricola ได้ใช้เทคนิคของฟลูอิดเซชัน ทำการแยกแร่ต่าง ๆ ที่ได้จากเหมือง ต่อมาในปี ค.ศ. 1910 Phillips และ Butteel ได้สร้างหอทดลองตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการกลั่นน้ำมัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีขนาดเป็นเม็ดเล็ก ๆ ปล่อยให้สัมผัสกับก๊าซที่ไหลผ่านเข้ามา ก๊าซซึ่งเป็นไอน้ำมันจะเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงชั้นในหอทดลองพร้อมกับพาเอาตัวเร่งปฏิกิริยาติดตามไปด้วย และตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะแยกจากก๊าซในอีกหอทดลองหนึ่ง แล้วไหลย้อนกลับเข้ามาในหอทตัวเร่งปฏิกิริยาอันแรก เป็นภาครไหลครบวงจรสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา และต่อมาในปี ค.ศ. 1921 บริษัท BASF ได้ผลิต producer gas จาก หอทดลองแบบฟลูอิดเซชัน เช่นกัน โดยใช้ถ่านหินที่บดเป็นเม็ดเล็ก ๆ ป้อนเข้าทางด้านล่างของหอทดลอง ผ่านอากาศกับไอน้ำเข้าทางด้านล่าง เพื่อทำให้เม็ดถ่านหินเกิดเป็นฟลูอิดเซชัน ไอน้ำ อากาศ ถ่านหิน จะทำปฏิกิริยากันเกิดเป็น producer gas ไหลออกทางส่วนบนของหอทดลอง ส่วนเถ้าไหลออกทางส่วนล่าง

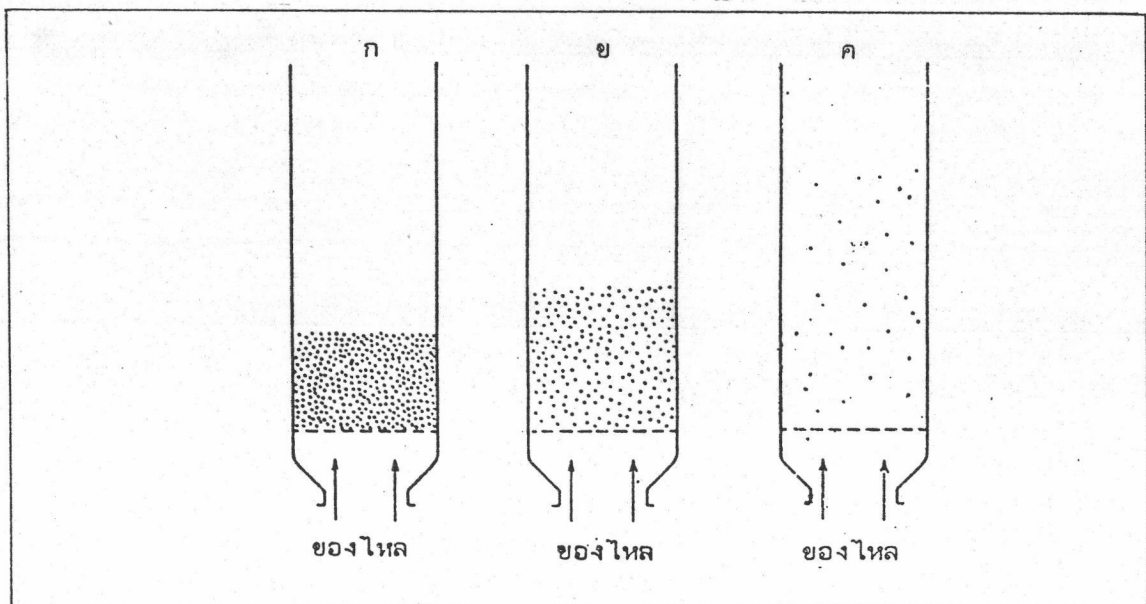
ปี ค.ศ. 1960 อุตสาหกรรมน้ำมันในอเมริกาเริ่มให้ความสนใจกับเทคนิคใหม่นี้ ได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ลอยตัวอยู่ในเบด ทำให้สารประกอบที่เป็นไอน้ำแตกตัว ทำให้โมเลกุลของน้ำมันเล็กลง จากนั้นมาในอุตสาหกรรมต่าง ๆ ก็เริ่มหันมาใช้เทคนิคอันใหม่นี้ในการปรับปรุงขยายงานออกไป

ในประเทศไทยเราความจริงรู้จักกับเทคนิคนี้มาเป็นเวลาพอสมควรแล้ว แต่มิได้ให้ความสนใจกันนัก เช่น ในโรงกรองน้ำประปาสามเสน เวลาทำการล้างชั้นกรวดทรายที่ใช้กรองน้ำประปานั้น ต้องใช้น้ำสะอาดผ่านไปด้านล่างของถัง เพื่อชำระล้างสิ่งสกปรกที่อยู่ในชั้นกรวดทรายเหล่านั้นให้ลอยออกไปทางส่วนบนของถัง ในขณะที่นั้นเม็ดกรวดทรายจะลอยตัวอยู่ในลักษณะเกิดฟลูอิดเซชัน หรือในโรงงานอุตสาหกรรมต่าง ๆ ที่ต้องล้างหรือทำให้เรซินกลับอยู่ในสภาพใช้งานได้เหมือนเดิม เวลาล้างต้องผ่านของเหลวเข้าไปทางด้านล่างเรซินจะลอยตัวเป็นแบบฟลูอิดเซชัน ในปัจจุบันโรงงานอาหารสัตว์จะใช้ลมเป่าส่วนผสมต่าง ๆ ไปยังเครื่องผสม และโรงงานน้ำตาลได้ใช้วิธีการฟลูอิดเซชันนี้ไปทำให้ผลึกน้ำตาลแห้งก่อนบรรจุกระสอบ เป็นต้น

ลักษณะของฟลูอิดเบด

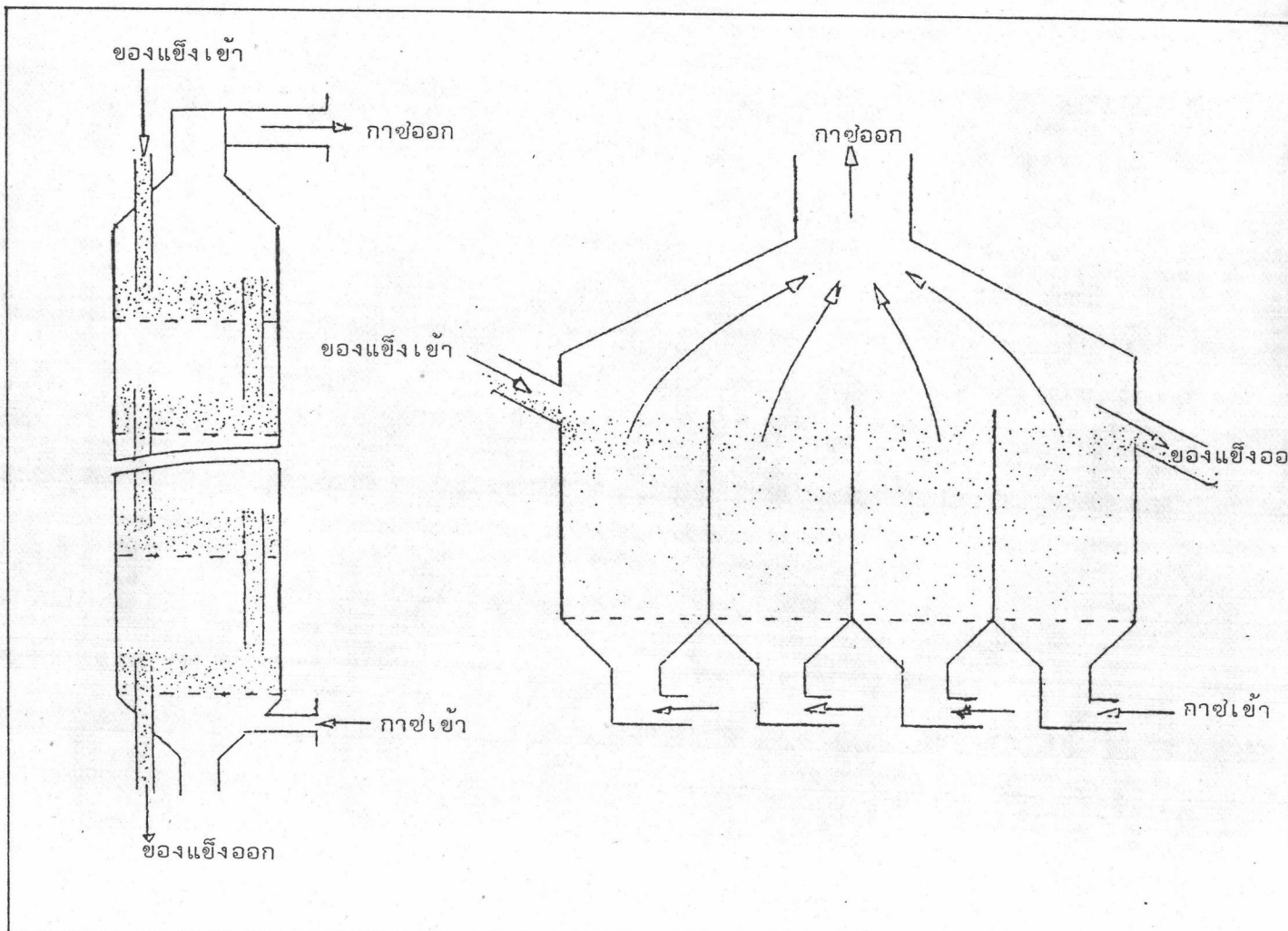
เบด (Bed) หมายถึง เม็ดของแข็งที่บรรจุอยู่ในหอทดลอง (column) ที่รองรับด้วยแผ่นตะแกรง (distributor) ในระดับความสูงต่าง ๆ กัน

เมื่อบรรจุเม็ดของแข็งในหอทดลองตามต้องการแล้ว เริ่มปล่อยของไหลเข้าทางด้านล่างของหอทดลองอย่างช้า ๆ ขณะที่ของไหลความเร็วยังน้อยอยู่ เม็ดของแข็งจะไม่ขยับตัวเลย ลักษณะของเบดชนิดนี้เรียกว่า เบดนิ่ง (fixed bed) ดังแสดงในรูปที่ 2.3 (ก) ถ้าเพิ่มความเร็วของไหลให้มากขึ้นทีละน้อยจนถึง ความเร็วระดับหนึ่ง เม็ดของแข็งจะเริ่มขยับตัว และทำให้เบดนั้นเกิดการขยายตัว ปริมาตรมากขึ้นเรียกว่า เบดขยาย (expanded bed) เมื่อเพิ่มความเร็วของไหลให้มากพอที่จะทำให้เม็ดของแข็งเริ่มลอยตัว (suspend) อยู่ในของไหลได้ จุดนี้จะเป็นจุดที่เริ่มเกิดปรากฏการณ์ของฟลูอิดเซชันขึ้น (incipiently fluidized bed หรือ bed at minimum fluidization หรือ fluidization point) ดังรูปที่ 2.3 (ข) เบดในลักษณะนี้เม็ดของแข็งยังอยู่ชิดกันมาก รวมกันหนาแน่น (dense-phase fluidized bed) ถ้าความเร็วของไหลมากขึ้นอีกของไหลก็เกือบจะพาเอาเม็ดของแข็งออกไปจากหอทดลอง เบดลักษณะนี้เรียก ฟลูอิดซ์เบดเจือจาง (diluted-phase fluidized bed) ดังแสดงในรูปที่ 2.3 (ค) ถ้ามีการเพิ่มความเร็วของไหลอีกเล็กน้อย เม็ดของแข็งก็จะหลุดลอยออกจากหอทดลองไป



รูปที่ 2.3 แสดงลักษณะของฟลูอิดซ์เบด (22)

ในขณะที่เม็ดของแข็งลอยตัวอยู่ในลักษณะ ฟลูอิดเซชันแบบหนาแน่น ผิวหน้าของเบตจะเรียบสม่ำเสมอเสมือนกับผิวหน้าของของไหลที่ใสอยู่ในภาชนะ จากคุณสมบัติของแข็งในเบตทำหน้าที่คล้ายกับของเหลวนี้ จึงมีประโยชน์ในทางอุตสาหกรรมอย่างมหาศาลที่สามารถนำเทคนิคไปใช้ทำงานในระบบต่อเนื่อง (continuous process) ได้ ดังในหอตดลองที่มีหลาย ๆ ชั้น เม็ดของแข็งจากชั้นบนจะไหลลงมายังชั้นล่าง และไหลออกมาจากหอตดลองในที่สุด ลักษณะเช่นนี้เหมือนกับการไหลของเหลวในท่อน้ำ หรือใช้ปั๊มน้ำของแข็งเข้าทางซ้าย แล้วให้ออกมาทางด้านขวาของหอตดลองในขณะที่ผ่านเบตออกมา ย่อมต้องมีการเปลี่ยนแปลงบางอย่างภายในเบต เช่น การตกก้าง เม็ดผลไม้อื่นต่าง ๆ ถั่ว งา ข้าวโพด ข้าวเปลือก ชานอ้อย มันสำปะหลัง



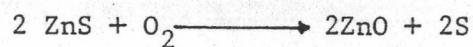
รูปที่ 2.4 แสดงลักษณะฟลูอิดเซชันเบตหลายชั้นและเบตต่อเนื่อง (22)

การนำเทคนิคของฟลูอิดเซชันมาใช้ในขบวนการถลุงแร่

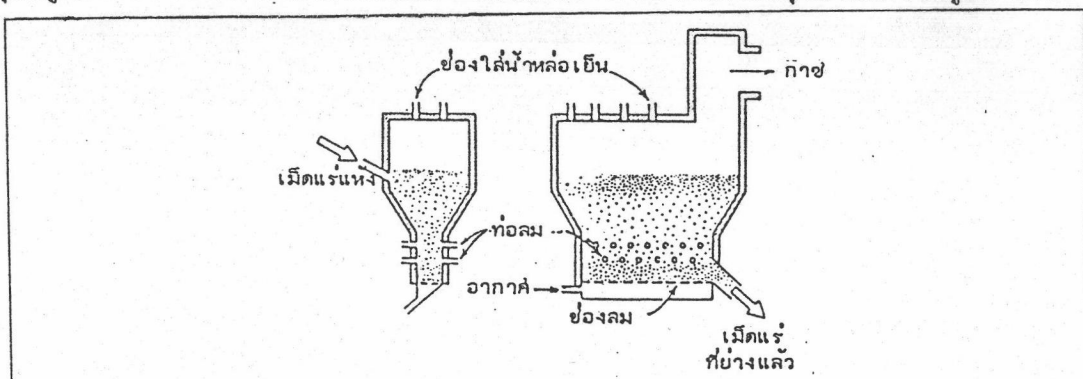
การถลุงแร่เป็นขบวนการที่ใช้แยกโลหะที่เป็นองค์ประกอบของแร่ที่มีปริมาณมาก ๆ ออกมา โดยทั่วไปจะต้องผ่านขบวนการทางเคมี ซึ่งต้องใช้อุณหภูมิสูง เช่น การถลุงแร่ไพไรต์ หรือแร่เหล็ก เป็นการแยกเอาเหล็กออกจากแร่ ผ่านปฏิกิริยาทางเคมี สำหรับการเกิดปฏิกิริยาเคมี อาจเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งจะต้องมีออกซิเจนเข้าไปเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยา หรือเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ซึ่งไม่ต้องการออกซิเจนเลย และลักษณะของการเกิดฟลูอิดเซชันจะเป็นปฏิกิริยาระหว่างกาซกับของแข็ง (gas-solid reaction) หรือปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็ง โดยมีกาซเป็นตัวออกซิไดซ์หรือของแข็งกับตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการถลุงโลหะบางชนิด ฉะนั้นการนำเทคนิคของฟลูอิดเซชันมาประยุกต์ใช้กับงานถลุงโลหะนี้ เป็นเทคนิคที่ดีให้ประสิทธิภาพการสกัดที่ค่อนข้างสูง สำหรับขบวนการถลุงโลหะโดยเทคนิคของฟลูอิดเซชันแบ่งเป็น 2 ประเภทคือ

1. การถลุงโดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

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

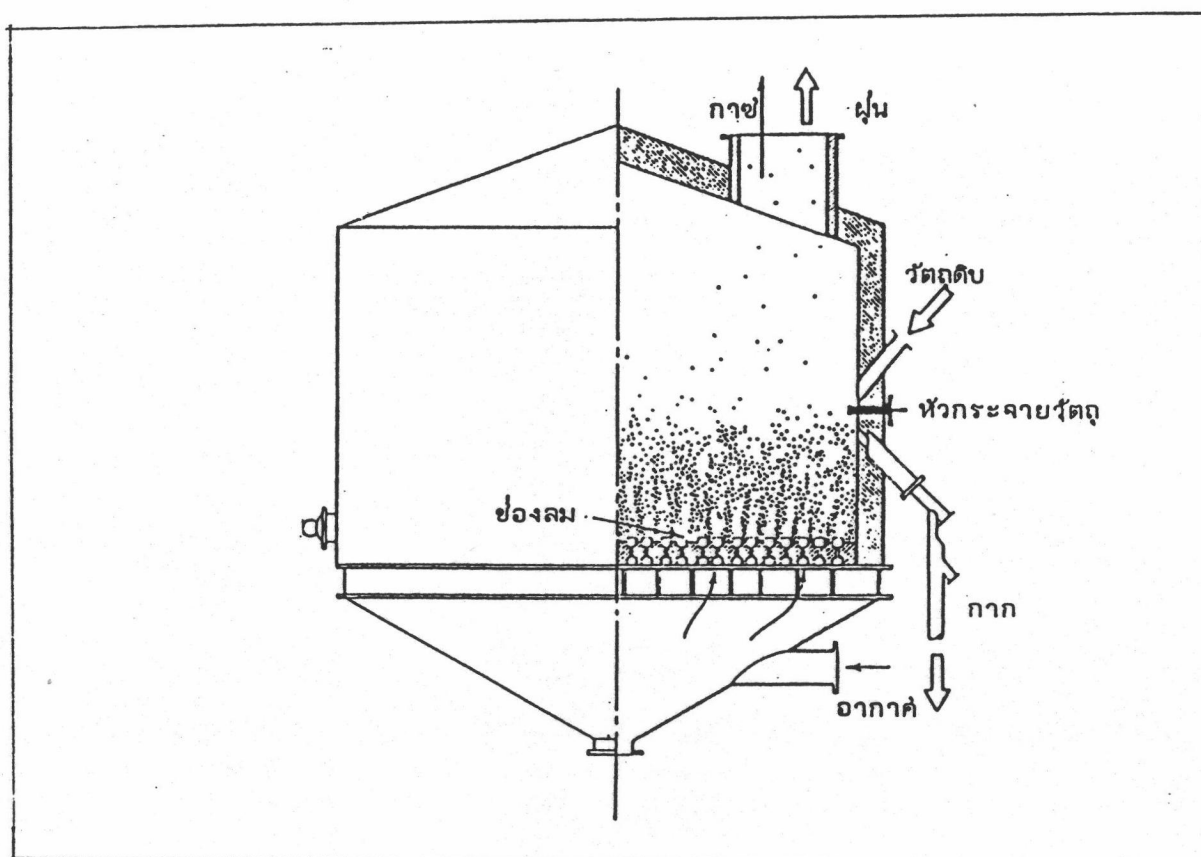


การถลุงจะป้อนแร่สังกะสี ที่บดละเอียดโดยใช้แร่ผสมกับน้ำเข้าไปในลักษณะที่เป็นสเลอรี (slurry) น้ำจะทำหน้าที่คอยควบคุมอุณหภูมิของการถลุงให้อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 800 - 900 องศาเซลเซียส ลักษณะของเครื่องมือที่ใช้ถลุงดังกล่าวแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 แสดงเตาที่ใช้ในการถลุงแร่สังกะสี (22)

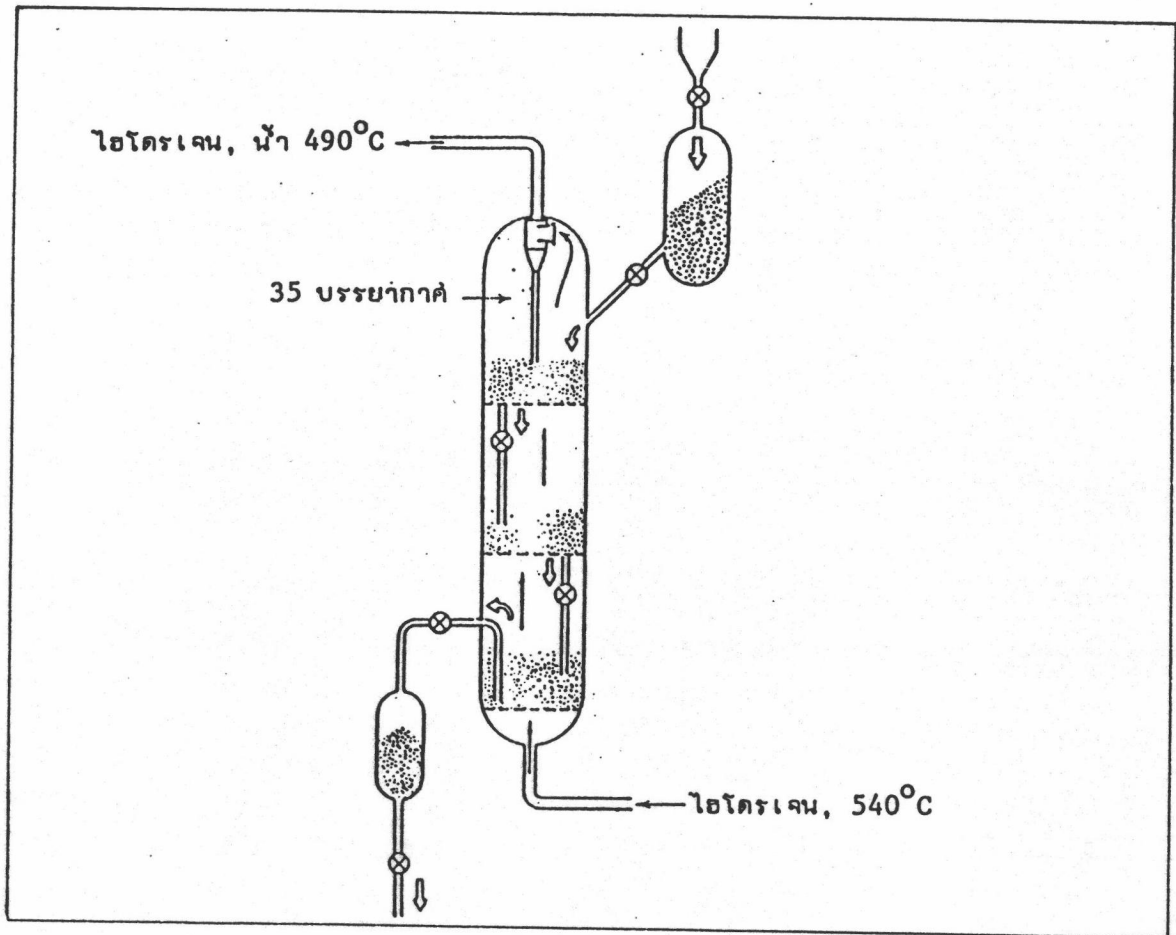
การผลิตกาซซัลเฟอร์ไดออกไซด์เป็นขบวนการหนึ่งที่สำคัญที่สุดการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยการเผาแร่ที่มีองค์ประกอบอยู่ในรูปของซัลไฟด์ เช่นแร่ไพไรต์ โดยการป้อนแร่ที่บดแล้วเข้าทางด้านข้างของเตาถลุง อากาศจะพ่นเข้าทางด้านล่างของเตา อุณหภูมิที่ใช้ถลุง 650 - 700 องศาเซลเซียส จะได้กาซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ออกมาทางด้านบนของเตา แล้วอัดเก็บไว้ในถังได้(24) ลักษณะของ เครื่องมือดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แสดงการถลุงแร่ไพไรต์สำหรับผลิตกาซซัลเฟอร์ไดออกไซด์(24)

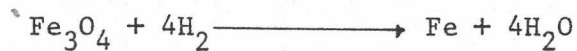
2. การถลุงโดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน

การถลุงแร่โดยวิธีนี้นิยมใช้ถลุงแร่เหล็กในอุตสาหกรรมผลิตเหล็กและเหล็กกล้า เทคนิคของฟลูอิโดเซชันเป็นเทคนิคใหม่ที่นำมาใช้แทนการถลุงโดยใช้เตาแบบ blast furnace ซึ่งเป็นวิธีที่ใช้กันมานาน และเป็นการปรับปรุงแก้ไขข้อเสียต่างๆ ที่เกิดขึ้นขณะถลุงด้วย เพราะในการถลุงต้องใช้อุณหภูมิสูง ปัญหาที่เกิดขึ้นคือ เมื่อแร่หลอมตัวจะมีความหนืดมาก และเกาะติดผนังเตา ทำให้เกิดความยุ่งยากและทำให้ปฏิกิริยาช้าลง จึงได้ปรับปรุงเทคนิคของฟลูอิโดเซชันขึ้น โดยสามารถถลุงแร่ได้ที่อุณหภูมิต่ำๆ ภายใต้อากาศ สักขณะเครื่องมือดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 แสดงเตาที่ใช้ในการถลุงแร่เหล็ก (25)

ลักษณะของเครื่องมือเป็นแบบระบบปิดเพื่อป้องกันการรั่วไหลของอากาศ การทำงานของเครื่องมือจึงต้องทำเป็น batch เพราะทำให้มีประสิทธิภาพในการถลุงแร่สูงขึ้น โดยจะป้อนแร่ที่จะถลุงเข้าไปทางด้านบนของเตา ซึ่งควบคุมโดยใช้วาล์ว (valve) ไล่อากาศภายในเตาออกให้หมด แล้วจึงอัดก๊าซไฮโดรเจนเข้าไปประมาณ 46 บรรยากาศ (atm) ภายในเตาจะแบ่งออกเป็นช่วง ๆ ซึ่งมีวาล์วคอยปิดเปิด ปฏิกริยาที่เกิดขึ้น



ในแต่ละช่วงนั้นแร่จะถูกรีดิวซ์ได้แตกต่างกัน โดยช่วงล่างจะถูกรีดิวซ์ได้มากที่สุด ช่วงบนถูกรีดิวซ์ได้น้อยที่สุด ด้วยเทคนิคนี้จะได้ผลิตภัณฑ์ซึ่งเป็นผงเหล็ก (25) สามารถนำไปใช้ในการต่าง ๆ ได้ตามต้องการ

สำหรับในอุตสาหกรรมการผลิต แบเรียมซัลไฟด์จากแร่แบไรต์ ได้นำเทคนิคของ ฟลูอิดไอเซชันเข้ามาปรับปรุง เพื่อให้สามารถผลิตได้อย่างมีประสิทธิภาพ ได้มีการศึกษาการรีดิวซ์แร่แบไรต์เพื่อเตรียมแบเรียมซัลไฟด์ไว้หลายรูปแบบ ดังนี้

Ravdel และ Novikova (26) ค.ศ. 1963 ได้ศึกษาถึงการรีดิวซ์แบเรียมซัลเฟตโดยใช้คาร์บอนในฟลูอิดไอเซชันเบด ซึ่งแบเรียมซัลเฟตถูกรีดิวซ์เป็นแบเรียมซัลไฟด์โดย CO ที่ได้จากการเผาไหม้ของ C หรือ CH_4 กับอากาศ สำหรับอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์มากกว่าหรือเท่ากับ 1000 องศาเซลเซียส และ Rolf-Maiwald กับ Gerhard Wintesstein (27) ศึกษาถึงการรีดิวซ์แบเรียมซัลเฟตในรูปของการอัดเป็นเม็ด โดยทำแบบต่อเนื่อง (continuous) และไม่ต่อเนื่องด้วยเทคนิคฟลูอิดไอเซชันใช้ตัวรีดิวซ์ทั้งที่เป็นก๊าซและของแข็ง สำหรับของแข็งเช่นปีโตรเลียมโค้ก ถ่านหิน (anthracite หรือ stone coal) ที่ทำให้อยู่ในรูปของเม็ดเล็ก ๆ เช่นกัน ทั้งก๊าซและของแข็งนี้จะใช้เป็นทั้งเชื้อเพลิงและตัวรีดิวซ์ การอัดเป็นเม็ดนี้จะช่วยลดการสูญเสียเนื่องจากฝุ่นละออง เป็นการปรับปรุงประสิทธิภาพของการเปลี่ยนแบเรียมซัลเฟตเป็นแบเรียมซัลไฟด์ อุณหภูมิสำหรับการรีดิวซ์ภายในเบด จะอยู่ในช่วง 900 - 1100 องศาเซลเซียส

สำหรับ Chazov และคณะ (22) ได้ศึกษาในรูปของการอัดเป็นเม็ดเช่นกัน โดยการใส่แร่แบไรต์ ที่ประกอบด้วย 80 % BaSO_4 , 5 % CaO , 3 % MgO , 1.5 % Total Fe, 1-1.5 % BaCO_3 และ 0.1-0.2 % Al_2O_3 ผสมกับตัวยึด คือ วาเตอร์กลาส (water glass)

ประมาณ 2-3 % ทำการรีดิวซ์โดยใช้ก๊าซธรรมชาติ หรือใช้ $C_3H_8-C_4H_{10}$ ในเตาแบบ ฟลูอิโดเบดที่อุณหภูมิ 800 - 900 องศาเซลเซียส ใช้เวลา 70 - 80 นาที จะได้แบเรียมซัลไฟด์ 62-64 % และแบเรียมคาร์บอเนต 12-14 % ประสิทธิภาพในการรีดิวซ์จะขึ้นกับขนาดของแร่ ซึ่งไม่ควรเกิน 5 มิลลิเมตร ถ้าขนาดใหญ่ประสิทธิภาพจะลดลง พบว่าที่อุณหภูมิ 870 องศาเซลเซียส ความสูงของเบด 1 เมตร จะใช้ปริมาณของก๊าซ 640 ลูกบาศก์เมตร โดยให้ผลผลิตถ่าน 34 ตันต่อตารางเมตรของพื้นที่ผิว

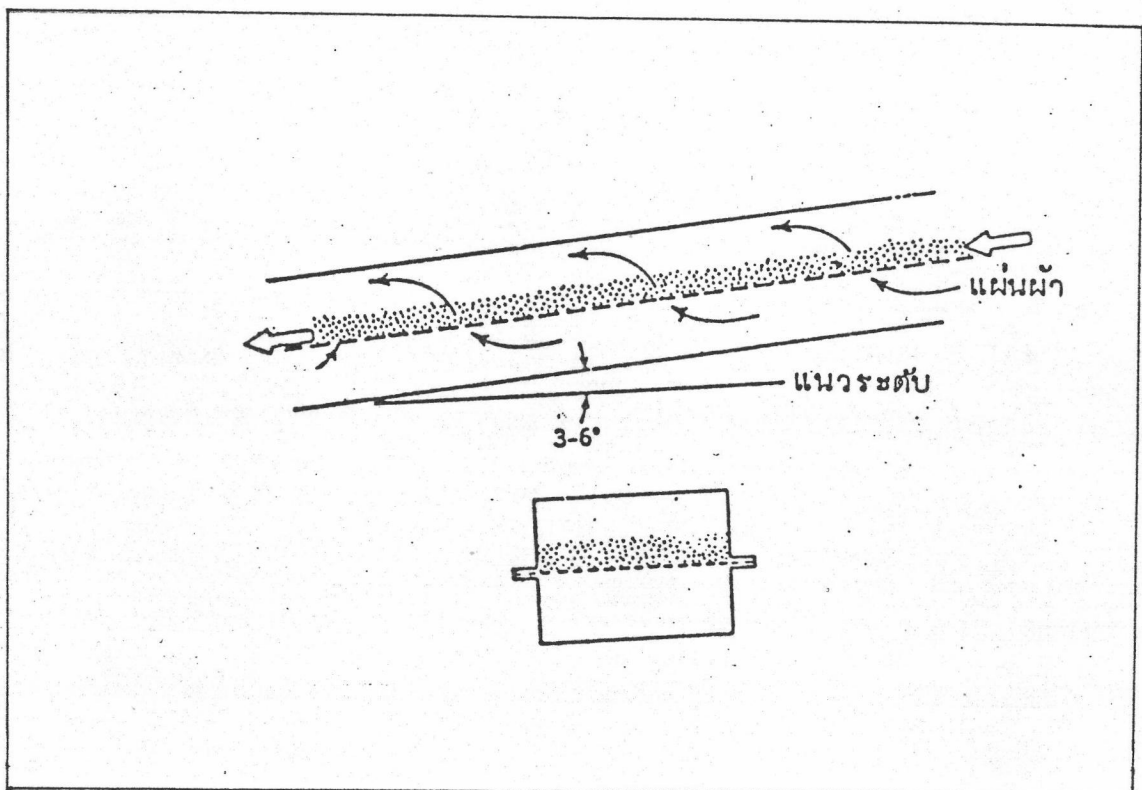
ในการเตรียมแบเรียมซัลไฟด์ โดยการรีดิวซ์ ด้วยก๊าซในฟลูอิโดเบด Safiullin และคณะ (29) พบว่าอัตราการเกิดร็อกซ์สันของแบเรียมซัลเฟตเพิ่มขึ้น ขึ้นอยู่กับปริมาณของสารพวก แคลเซียมคาร์บอเนต และแมกนีเซียมคาร์บอเนต ปริมาณที่เหมาะสม คือ 1-5 % ของน้ำหนักของแบเรียมซัลเฟต และขึ้นกับอัตราการป้อนก๊าซ ซึ่งเป็นตัวรีดิวซ์ให้มีอัตราเป็น 1.1 - 3 เท่า อันเป็นอัตราที่ทำให้เกิดฟลูอิดเซชัน

การศึกษาการรีดิวซ์แบไรต์ที่อยู่ในลักษณะของสเลอรี (slurry) โดย Gaprindashvili และคณะ (30) จากเต็มแร่แบไรต์ซึ่งประกอบด้วย $BaSO_4$ 85.4 % SiO_2 1.12 % CaO 2.52 % Al_2O_3 1.22 และ Fe_2O_3 0.28 % ขนาด - 0.4 + 0.2 มม. อุณหภูมิของการรีดิวซ์ 1100 - 1200 องศาเซลเซียส จะเกิดปัญหาของปฏิกิริยาข้างเคียงของซิลิกา อลูมินา และสารประกอบเชิงซ้อนของเหล็กต่าง ๆ ดังนั้นจึงได้หลีกเลี่ยงปัญหาเหล่านี้ โดยศึกษาการรีดิวซ์ในฟลูอิโดเบดที่อุณหภูมิต่ำ ใช้อุณหภูมิ 900 - 950 องศาเซลเซียส ตัวรีดิวซ์คือ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO 98%) อัตรา 3 ลิตรต่อนาที เป็นเวลา 60 นาที จะได้แบเรียมซัลไฟด์ 75 - 80 % จากนั้นในปีต่อมาได้มีการศึกษา โดยการใส่ฟลูอิโดเบดแบบ cone shape column เพื่อลดการสูญเสียเนื่องจากฝุ่น การทดลองครั้งนี้ใช้แบไรต์ซึ่งมีลักษณะเช่นเช่นเดิม ขนาด - 0.4 + 0.14 มิลลิเมตร ประกอบด้วย 50 - 60% $BaSO_4$ โดยการใส่คาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งได้จากการผ่านคาร์บอนไดออกไซด์ ลงในเอกติเวตเตด คาร์บอน ที่ 1000 - 1100 องศาเซลเซียส เป็นตัวรีดิวซ์ ซึ่งมีปริมาณของแบไรต์ในรูปของ dry sludge ประมาณ 20 กรัม อัตราการผ่านก๊าซ (CO 98 %) 3 ลิตร ต่อนาทีใช้เวลา 60 นาที เช่นเดิม พบว่าภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากการทดลอง

- อุณหภูมิ 800 - 900 องศาเซลเซียส
- ขนาดของแร่ - 0.28 + 0.2 มิลลิเมตร หรือเล็กกว่า (ถ้าขนาดใหญ่จะทำให้ประสิทธิภาพการรีดิวซ์ลดลง)

จากสภาวะดังกล่าวจะได้ผลิตภัณฑ์ ซึ่ง 99 % ละลายน้ำหรือละลาย 5 % กรดซัลฟูริก
 ล้วน สิ่งกรองที่เหลือ (filter cake) ประกอบด้วย 6 % $BaSO_4$ รวมทั้ง $SrSO_4$ ที่มี
 อยู่ ฉะนั้นจะได้ว่า 70 % ของแร่แบไรต์ นำมาใช้ในรูปของสเลอรี (slurry) สามารถ
 นำมาใช้ในการผลิตแบเรียมซัลเฟต และนำมาใช้ประโยชน์ในการเตรียมลิโทโพนได้

นอกจากจะนำเทคนิคของฟลูอิดไอเซชันมาใช้ในการเตรียมแบเรียมซัลไฟด์แล้ว ยังนำ
 ไปใช้ในการ regenerated แร่แบไรต์(31) การ bleaching แร่แบไรต์(32)
 สำหรับอุตสาหกรรมอื่น ๆ นั้น ได้นำเทคนิคของฟลูอิดไอเซชันไปใช้เป็นประโยชน์อย่างมากมาย
 โดยเฉพาะก๊าซฟลูอิดไอเซชัน นำไปใช้ในการขนถ่ายสิ่งของ(22)(transportation) ที่มี
 ลักษณะเป็นผงละเอียด โดยการเป่าลมผ่านด้านล่างของแผ่นผ้า เมื่อเกิดฟลูอิดไอเซชันแล้วจะ
 ทำให้ผงละเอียดนั้นเกิดการเคลื่อนที่ไปได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 แสดงการขนถ่ายสิ่งของที่มีลักษณะเป็นผงละเอียด (22)

ด้วยเทคนิคของฟลูอิดไอซ์นี้ นำมาใช้ในการเคลือบพลาสติกบนผิวโลหะ (fluidizing coating) โดยแขวนโลหะที่ร้อนไว้เหนือเม็ดพลาสติก ขณะที่ให้ก๊าซผ่านทางด้านล่างของตะแกรง ก็จะเกิดการลอยตัวของเม็ดพลาสติก มาเกาะที่ผิวโลหะเป็นแผ่นบาง ๆ ได้ จากนั้นได้พัฒนานำเทคนิคของฟลูอิดไอซ์นี้ มาใช้ในการผลิตกาชเชื้อเพลิง จากเชื้อเพลิงแข็งจากน้ำมัน และอื่น ๆ อีกมาก ซึ่งจะเห็นได้ว่า เทคนิคของฟลูอิดไอซ์นี้มีประโยชน์อย่างมาก ในด้านอุตสาหกรรม

ข้อดีของฟลูอิดไอซ์เบตในงานทางอุตสาหกรรม (22)

1. เนื่องจากมีคุณสมบัติคล้ายของไหล จึงสามารถทำงานได้อย่างต่อเนื่อง (continuous process) ดังนั้นการควบคุมจะทำได้ง่าย
2. การไหลวนของอนุภาคของแข็ง ทำให้เกิดการกวนผสมกัน (mixing) อย่างดีภายในเตา อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นไปอย่างสม่ำเสมอ การถ่ายเทความร้อนเป็นไปอย่างดี ทำให้อุณหภูมิภายในเบตมีค่าใกล้เคียงกันเกือบทุกจุด
3. เนื่องจากเม็ดของแข็งเคลื่อนที่ตลอดเวลา และเม็ดของแข็งสามารถเป็นตัวนำความร้อนได้มากกว่า เพราะมีสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนสูงกว่าเมื่อเทียบกับของไหลที่ความเร็วเดียวกัน สิ่งเหมาะสำหรับกระบวนการที่มีปฏิกิริยาที่ให้หรือดูดความร้อนจำนวนมาก
4. อนุภาคของแข็งแขวนลอยอยู่ในกระแสแก๊สที่ไหลสวนทางกับทิศทางการตกของอนุภาค ทำให้โอกาสที่ของแข็งจะสัมผัสกับกาชมีมากขึ้น พื้นที่ของการสัมผัสก็มากขึ้น ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็ว
5. เหมาะสำหรับงานที่ทำในปริมาณมาก ๆ (large scale)

ข้อเสียของฟลูอิดไอซ์เบต (22)

1. ในปฏิกิริยาที่ทำให้ตัวเร่งมีขนาดเล็ก อาจมีการสูญเสียเนื่องจากเม็ดของแข็งที่มีขนาดเล็กหลุดลอยออกจากเบตไปซึ่งต้องมีการควบคุมความเร็วของกาช
2. เมื่อเกิดฟองกาชอื่น จะทำให้การสัมผัสไม่ดี โดยเฉพาะอย่างยิ่งในเบตที่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมี และต้องใช้ตัวเร่งช่วย จะทำให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงลดลง

3. เกิดการสึกกร่อนของเครื่องมือ เนื่องจากการกระทบของเม็ดของแข็งกับ หอทดลองเป็นเวลานานและต่อเนื่อง ทำให้หอทดลองเกิดการสึกหรอได้

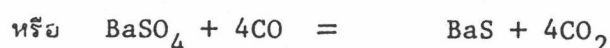
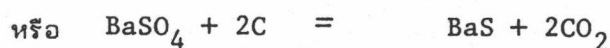
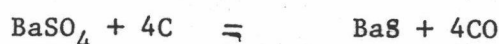
4. ไข้กับของแข็งที่เป็ยกหรือเป็นยางไม่ได้ เพราะจะเกิดการเกาะเป็นก้อน ใหญ่ และตกมายังส่วนล่างของเบด

2.3 ขบวนการเตรียมถ้ำดำ (ส่าละลายแบเรียมซิลไฟด์) (33)

(black ash process)

เป็นการเผาแร่แบไรต์กับตัวรีดิวซ์ที่อุณหภูมิสูง การเตรียมขนาดของแร่สำหรับรีดักชัน โดยการใช้ jaw crusher และบดละเอียดด้วย hammer mill เนื่องจากการเปลี่ยน แบเรียมซิลเฟตเป็นแบเรียมซิลไฟด์ จะลดลงเมื่อมีปริมาณของ ซิลิกา อยู่ในแร่มาก ดังนั้นแร่ ที่มีคุณภาพต่ำ (low-grade ore) จึงต้องทำการฟลอตเตชัน (flotation) ของแร่แบไรต์ บดก่อน โดยทั่วไปที่ยอมรับกันนั้น จะใช้แร่ที่มีปริมาณแบเรียมซิลเฟต 85 ถึง 95 % เกือบ ทั้งหมดของแร่แบไรต์จะมีองค์ประกอบอื่น ๆ อยู่ด้วยเช่น ซิลิกา เหล็ก อลูมิเนียม แคลไซต์ ยิบซั่ม และโคโลไมต์ ซึ่งแคลเซียมและแมกนีเซียม จะไม่เป็นสาเหตุของการเกิดปฏิกิริยาใน ขั้นตอนของรีดักชัน แต่ ซิลิกา เหล็ก อลูมิเนียม จะทำปฏิกิริยากับแบเรียมในรูปของส่าที่ไม่ ละลายน้ำ (water insoluble) ซิลิกาจะอยู่ในรูปของเมตาซิลิเกต (metasilicate) $BaSiO_3$ หรือ Ba_2SiO_4 ซึ่ง Ba_2SiO_4 สลายตัวในน้ำให้ $BaSiO_3$ ร่วมกับ $Ba(OH)_2$ ผลของซิลิกา ขึ้นกับสภาวะการถลุงของเตาเผา ดังแสดงในตารางที่ 2.3 การใช้ แร่ที่มีคุณภาพหรือปริมาณแบเรียมซิลเฟตสูง จะทำให้ผลการทดลองดีขึ้น

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยารีดักชัน เขียนเป็นสมการได้ดังนี้



ตารางที่ 2.2 ผลของซิลิกาที่มีต่อปฏิกิริยาการเกิดในเตา (33)

Ore (a)		% Conversion to Soluble Barium	
% BaSO ₄	% SiO ₂	Poor kiln (b) Conditions	Good kiln (c) Condition
85	13	35	75
88	10	55	85
92	6	75	92

- 2 % inert impurities
- Assumes all SiO₂ goes to BaSiO₃
- Practical limits of good control

หลังจากทำการเผาแร่แล้วจะได้ล้าที่มีสีเทาหรือสีน้ำตาลเรียกว่า ถ้ำดำ (black ash) โดยทั่วไปจะมีขนาดระหว่าง 10 ถึง 200 เมช ในขั้นตอนของการละลาย สิ่งจำเป็นที่ต้องบดก่อนที่จะนำมาละลาย การบดสามารถทำได้ทั้งบดเปียกและบดแห้ง ถ้ำดำ ที่ออกจากเตา มีอุณหภูมิประมาณ 800 - 1000 องศาเซลเซียส ถ้าปล่อยให้เย็นในบรรยากาศธรรมดา อาจเกิดการสูญเสียของแบเรียมซัลไฟด์ เนื่องจากถูกออกซิไดซ์โดยอากาศซึ่งอาจจะป้องกันการสูญเสียนี้โดยการเทถ้ำดำ ที่ร้อนลงน้ำเย็นทันที แล้วนำไปบดต่อใน ball mill เป็นการให้ความร้อนต่อสับเผื่องให้เป็นประโยชน์

สำหรับการละลายถ้ำดำ ทำได้โดยการใช้ถังกวน ด้วยแรงกวนที่ลุ่มพอ ได้เป็นล้าละลายแบเรียมซัลไฟด์ ของแข็งที่ไม่ละลาย (insoluble solid) จากถ้ำดำ จะตกสะสมอยู่ด้านล่าง ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับขนาดว่าใหญ่หรือเล็ก ชีตค่ากีดการละลายของ Ba(OH)₂ และ Ba(SH)₂ ในทางปฏิบัติแล้ว สามารถละลายได้ดี ที่อุณหภูมิ 90 - 100 องศาเซลเซียส

ปริมาณของคาร์บอนที่ไล่เข้าไปเป็นแหล่งทำให้เกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ในเตาเผา ตามปกติใช้ถ่านโค้ก แต่ถ่านหิน (coal) น้ำมัน (oil) ก๊าซและเชื้อเพลิงอื่น ๆ ก็สามารถใช้ได้ มีข้อจำกัดหลายอย่างในการเกิดปฏิกิริยา ขนาดของแร่ควรบดอย่างน้อย 20 เมล ช่วยทำให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้น การสูญเสียที่เนื่องจากฝุ่นในเตาเผา และจากการบด สามารถนำกลับไปใช้ได้โดยการอัดเป็นเม็ด

ที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งในการเกิดปฏิกิริยา คือ ความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยา (reactivity) และขนาดของถ่านโค้กที่ใช้ ขนาดต้องพอเหมาะที่จะทำให้พื้นที่ผิวของถ่านโค้กมีโอกาสเข้าทำปฏิกิริยา และต้องมีปริมาณเพียงพอในการเกิดการเผาไหม้ของปฏิกิริยา เพื่อป้องกันการเกิดออกซิเดชัน ถ้าหากว่าถ่านโค้กทำให้เกิดปฏิกิริยาของคาร์บอนไดออกไซด์สูง จะทำให้ปริมาณของคาร์บอนมอนอกไซด์น้อย ในการเกิดรีดักชัน จะให้ CO_2 เข้าไปในช่องของการเกิดปฏิกิริยา ซึ่ง CO_2 จะทำปฏิกิริยาช้า ๆ กับแบเรียมซิลไฟด์ ออกมาในรูปของแบเรียมคาร์บอเนต จะมีบางส่วนให้ซิลิกาเข้าทำปฏิกิริยาออกมาในรูปของแบเรียมเมตาซิลิเกต อัตราส่วนของแร่กับถ่านโค้ก จะอยู่ระหว่าง 2 ต่อ 1 ถึง 4 ต่อ 1 โดยน้ำหนัก

อุณหภูมิโดยปกติเฉลี่ยระหว่าง 1100 และ 1200 องศาเซลเซียส ถ้าอุณหภูมิสูงกว่านี้ ปฏิกิริยาจะอยู่ในรูปของแบเรียมซิลิเกตอย่างรวดเร็ว เพราะที่อุณหภูมิสูง แบเรียมซิลไฟด์สามารถเกิดปฏิกิริยาโดยตรงกับซิลิกาในรูปแบเรียมซิลิเกต ที่อุณหภูมิต่ำ อัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันช้า และเวลาที่ใช้ (retention time) นาน การเพิ่มเวลาจะมีผลให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (side reaction) ในรูปของแบเรียมซิลิเกต เพิ่มขึ้นได้

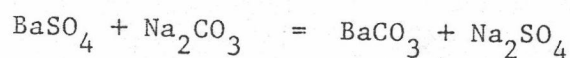
ก๊าซที่เกิดจากปฏิกิริยา จำเป็นต้องกำจัดหรือเปลี่ยนรูปก่อน เพื่อมิให้เกิดปัญหาของมลภาวะขึ้น การเกิดแบเรียมซิลิเกตในเตาจะมีผลให้เกิดซิลเฟอร์ไดออกไซด์ร่วมกับ ซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ จากซิลเฟอร์ในถ่านโค้กและเชื้อเพลิง สามารถให้ซิลเฟอร์ไดออกไซด์ ที่มีความเข้มข้นสูงถึง 1 % หรือมากกว่านั้น ใน flue gases เมื่อมีการออกซิเดชัน จะให้ซิลเฟอร์ไตรออกไซด์ ซึ่งสามารถจะทำออกมาในรูปของกรดซัลฟูริกได้

สารละลายแบเรียมซัลไฟด์ต้องเก็บขณะร้อนเพื่อป้องกันการเกิดตะกอน การที่จะให้ได้ 100 % ของการสกัด (leaching) ขึ้นกับความเข้มข้น และถึงกวน เวลาที่ใช้อย่างน้อยที่สุด (minimum retention time) อยู่ในช่วงของ 1 ถึง 2 ชั่วโมง

ในขั้นตอนสุดท้ายที่เหลือจากการละลายจะประกอบไปด้วยถ่านโค้ก และ แบเรียมซัลเฟต ที่ยังไม่เข้าทำปฏิกิริยา ซิลิกา และแบเรียมซิลิเกต รวมกับจำนวนเล็กน้อยของสิ่งเจือปนอื่น ๆ เช่น เหล็ก แคลเซียม แมกนีเซียม และอลูมิเนียม นอกจากนี้ ยังมีแบเรียมซัลไฟด์อีกเล็กน้อยที่เหลืออยู่ ขึ้นกับประสิทธิภาพในการละลาย และการกรอง การเขนตรีฟิวซ์ รวมทั้งไซโคลนที่ใช้ในทางเศรษฐกิจต้องคำนึงถึงราคาของแร่ และการนำแบเรียมที่เหลือในแบเรียมเมตาซิลิเกต กลับมาใช้ เช่น การสกัดด้วยกรด (acid extraction) หรือการตกตะกอนซ้ำ (reprecipitation) โดยทั่วไปยังเป็นปัญหาในทางเศรษฐกิจอยู่มาก ในการป้องกันไม่ให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่ไม่ละลายน้ำ (water-insoluble product).

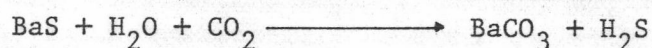
2.4 ขบวนการเตรียมสารประกอบแบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3)

การเตรียมสารประกอบแบเรียมคาร์บอเนต มีผู้ศึกษาไว้หลายแบบ สำหรับการเปลี่ยนแร่แบไรต์เป็นแบเรียมคาร์บอเนต โดยการนำแร่แบไรต์ผสมกับโซเดียมคลอไรด์ (34) ที่หลอมและแยกเอาส่วนที่ไม่ละลายออกไปแล้วจากนั้นผสมกับโซเดียมคาร์บอเนต จะได้ 99 % ของการเปลี่ยนแบเรียมซัลเฟตเป็นแบเรียมคาร์บอเนต โดยทำการเผาที่อุณหภูมิ 840 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที นอกจากนี้ Chohan (35) ได้เตรียมแบเรียมคาร์บอเนตจากแร่แบไรต์ โดยตรงเช่นกัน โดยการใส่ 100 กรัมของแร่ที่เลือกขนาดแล้ว (- 72 + 100 ถึง - 200 + 250 เมช) ย่อยสลายในบีกเกอร์เหล็กกับโซเดียมคาร์บอเนต ปริมาณต่าง ๆ กันในน้ำกลั่น 400 cm^3 เป็นเวลา 60 นาที สารละลายจะประกอบด้วย โซเดียมคาร์บอเนต และโซเดียมซัลเฟต ส่วนกาก (residue) ที่ไม่ละลายจะเป็นแบเรียมคาร์บอเนต และแบเรียมซัลเฟตที่ไม่เข้าทำปฏิกิริยา พบว่าผลผลิตที่ได้มากที่สุด 95.80 % โดยการใส่แร่แบไรต์ (- 200 + 250 เมช) ย่อยสลายเป็นเวลา 60 นาที ด้วยอัตราส่วนของแบเรียมซัลเฟตกับโซเดียมคาร์บอเนต 1 ต่อ 7 เท่า ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังนี้

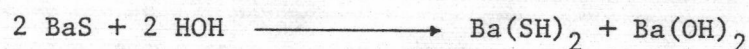


โดยทั่วไปการเตรียมสารประกอบแบเรียมคาร์บอเนต เตรียมจากขบวนการเถ้าดำ (black ash process) ได้มีการศึกษาและนำมาใช้ในทางอุตสาหกรรม Weher(36) ทำการเตรียมแบเรียมคาร์บอเนตจากสารละลายแบเรียมซัลไฟด์และคาร์บอนไดออกไซด์ ด้วยวิธี countercurrent สำหรับการใช้คอสัมน์หลาย ๆ ชั้น ใช้ 100 ลิตรของสารละลายแบเรียมซัลไฟด์ต่อชั่วโมง ซึ่งประกอบด้วย 130 กรัมของแบเรียมซัลไฟด์ต่อลิตร และใช้ คาร์บอนไดออกไซด์ 1900 ลิตรต่อชั่วโมง ผ่านในสารละลายที่อุณหภูมิประมาณ 45 องศาเซลเซียส จะได้ 99 % แบเรียมคาร์บอเนต

Trutnev (37) เตรียมสารประกอบแบเรียมคาร์บอเนตโดยรีดักชันแร่แบไรต์ และสารละลายแบเรียมซัลไฟด์ที่ได้ กำจัดพวกกากของแข็งที่เหลือ อยู่โดยการเติมกรดไฮโดรคลอริก จากนั้นใช้โซเดียมคาร์บอเนต ทำการตกตะกอนแบเรียมคาร์บอเนต ส่วน Ikeda และ Yoshiaki(38) เตรียมจากการใช้สารละลายแบเรียมซัลไฟด์กับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 50 องศาเซลเซียส จนกระทั่งเป็นคาร์บอเนตอย่างสมบูรณ์ ซึ่งแบเรียมคาร์บอเนตที่ได้ต้มกับสารละลายต่าง (4 % NaOH) อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง จึงกรอง และทำให้แห้งที่ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งผลที่ได้ประกอบด้วย 0.005 % S มีขนาดโดยเฉลี่ยประมาณ 1μ สำหรับ John J. Posego(39) ผลิตแบเรียมคาร์บอเนตโดยวิธีคาร์บอเนชัน สารละลายแบเรียมซัลไฟด์กับคาร์บอนไดออกไซด์ ปฏิกริยาที่ได้



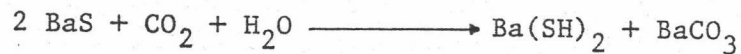
ซึ่งสารละลายแบเรียมซัลไฟด์ทำปฏิกริยากับน้ำจะได้



เครื่องมือที่ใช้ต้องให้มีการสัมผัสกันระหว่างกาชและของเหลว ผ่านเข้าไปในระบบของ countercurrent ภายใต้ถึงกวน รักษาอุณหภูมิระหว่าง 120 องศาฟาเรนไฮต์ และ 215 องศาฟาเรนไฮต์ ด้วยวิธีนี้จะให้แบเรียมคาร์บอเนตที่ไม่มีซัลเฟอร์เจือปน

การผลิตแบเรียมคาร์บอเนตของบริษัทอุตสาหกรรม PPG(40) เป็นการเตรียมแบเรียมคาร์บอเนต ที่มีพื้นที่ผิวสูง สำหรับใช้ในอุตสาหกรรมที่มีความไวในการทำปฏิกริยา โดยการใส่สารละลายแบเรียมซัลไฟด์ทำปฏิกริยากับ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

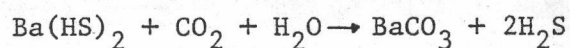
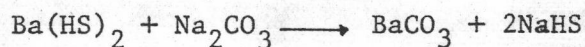
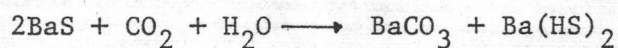
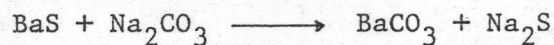
ที่อุณหภูมิไม่เกิน 40 องศาเซลเซียส ให้การเปลี่ยนแปลงไปประมาณ 50 % ของสารละลาย
แบบเตรียมเป็นแบบเตรียมคาร์บอเนต



การใช้ CO_2 ในการตกตะกอน BaCO_3 แทนการใช้ Na_2CO_3 หรือคาร์บอเนตอื่น จะทำให้ BaCO_3 มีขนาดเล็กลง เพิ่ม reactivity และ flowability การใช้ Na_2CO_3 หรือ K_2CO_3 ทำให้ลดปริมาณซัลเฟอร์ เช่น Na_2S และ NaSH ซึ่งการใช้ CO_2 สามารถเปลี่ยนแปลงปริมาณค่าแบบเตรียมที่มีอยู่ได้ถึง 95 % โดยน้ำหนัก ส่วนโซเดียมคาร์บอเนต หรือคาร์บอเนตอื่น อาจเพิ่มเติมลงไปในปฏิกิริยา เพื่อให้ปฏิกิริยาสัมบูรณ์ขึ้นในการเปลี่ยนแบบเตรียมที่เหลืออยู่เป็นแบบเตรียมคาร์บอเนต

ขบวนการผลิตโดยทั่วไปในทางการค้า (33) จะใช้ขบวนการของเถ้าดำ มาใช้ซึ่ง
แบบโรตารีติดกับถ่านโค้กในเตาเผาแบบหมุน (rotory kiln) ที่อุณหภูมิประมาณ 1200 องศา-
เซลเซียส จากนั้นนำเถ้าดำที่ได้ละลายน้ำ เมื่อสารละลายที่ได้ใสดีแล้วจึงทำการตกตะกอนด้วย CO_2
หรือ Na_2CO_3 ตะกอนที่ได้จะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว และสามารถแยกออกโดยการกรองหรือ
เช่นตริฟวี่ จากนั้นนำส่วนที่ได้ทำให้แห้ง ปริมาณของซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นจากการตกตะกอน สามารถ
ทำในรูปของไฮโดรเจนซัลไฟด์ หรือสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ ขึ้นกับวิธีการที่ใช้ตกตะกอน

การตกตะกอนแบบเตรียมคาร์บอเนตจากสารละลายแบบเตรียมซัลไฟด์ โดยการเติมโซเดียม
คาร์บอเนต หรือคาร์บอนไดออกไซด์ (33) หรือทั้งสองอย่างนั้น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น



การเลือกวิธีไหนขึ้นกับ ผลผลิตร่วม (by-product) ที่ต้องการโดยคำนึงถึงตลาด
และราคาของวัตถุดิบ การตกตะกอนอย่างต่อเนื่อง (continuous precipitation) จะ
ควบคุมขนาดของตะกอนได้ ตะกอนโดยทั่วไปจะมีขนาดอยู่ในช่วง 1 ถึง 5 ไมโครเมตร (μm)

โดยการควบคุมอัตราการเติม BaS และ Na_2CO_3 หรือ CO_2 ในสถานะของปฏิกิริยา ตะกอนจะตกโดยสมบูรณ์ ซึ่งมี CO_2 มากไปเล็กน้อย หรือโซดาแอช ที่เกินเล็กน้อย เนื่องจากตะกอนที่ได้มีขนาดเล็กมาก การแยกแบริยมคาร์บอเนตออกจากผลผลิตร่วมของ สารละลายโซเดียมซัลไฟด์หรือโซเดียมไฮโดรซัลไฟด์ เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพที่ดี จำเป็นต้อง เช่นตริฟิวจ์ หรือเป็น rotary drum vacuum filter การกรองจะมี 2 ขั้นตอน เพื่อที่จะล้างให้สารละลายซัลไฟด์หรือไฮโดรซัลไฟด์ออกจากผลผลิตให้หมด สารละลายที่ได้จากการกรองขั้นแรกจะทำให้แห้ง เพื่อให้ได้ผลผลิตร่วมคือโซเดียมซัลไฟด์หรือโซเดียมไฮโดรซัลไฟด์ สารละลายจากการกรองครั้งสุดท้ายจะมีซัลเฟอร์ที่ละลายได้จำนวนเล็กน้อยปนอยู่ ซึ่งต้องกำจัดออก

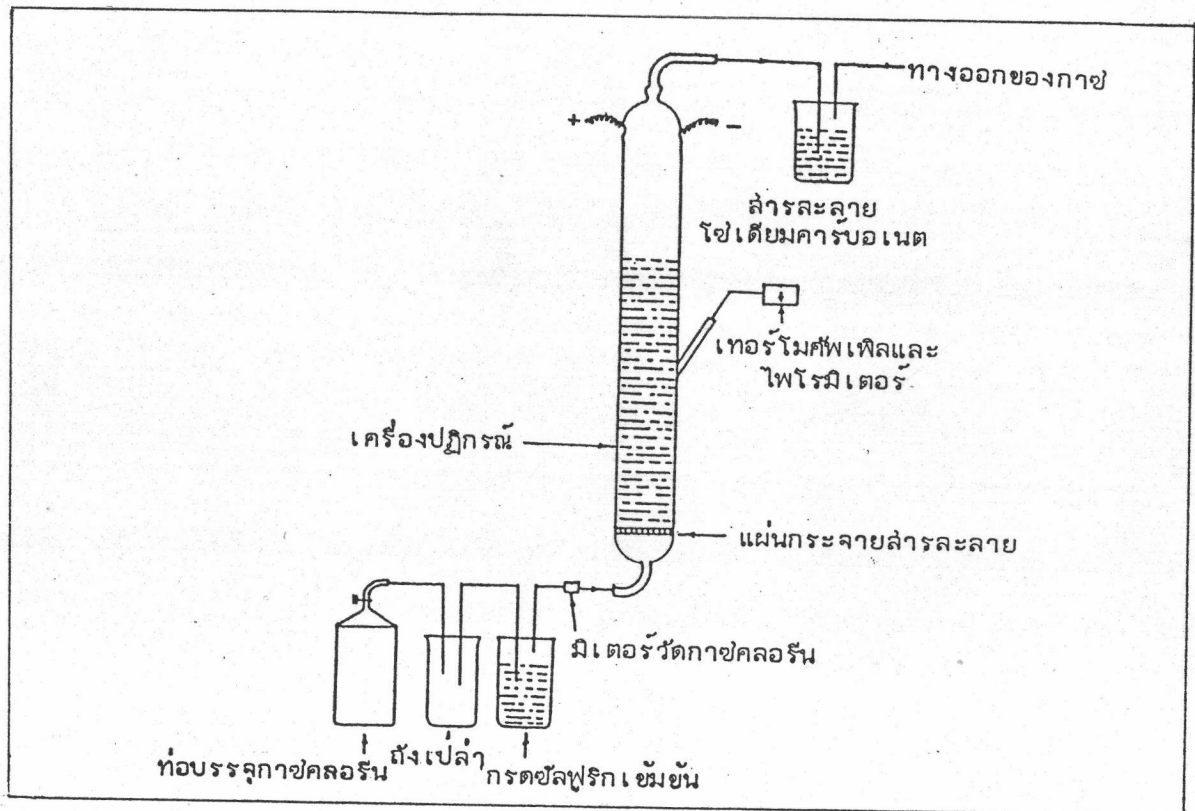
การอบและทำให้แห้งของตะกอนแบริยมคาร์บอเนตขึ้นกับคุณสมบัติทางฟิสิกส์ของผลผลิตที่ได้ ส่วนของตะกอนที่ได้สามารถทำให้แห้งในเตาเผาแบบหมุน หรือการทำให้แห้งโดยการพ่นฝอย หรือทำให้แห้งด้วยความร้อน ในการนำแบริยมคาร์บอเนตใช้ในอุตสาหกรรมแก้ว ต้องใช้อุณหภูมิ ในการทำให้แห้ง 600 ถึง 800 องศาเซลเซียส เพื่อให้ได้ตะกอนในรูปของแบริยมคาร์บอเนตที่แข็ง ในการใช้งานโดยทั่วไปแบริยมคาร์บอเนตจะมีขนาดเล็กมาก อุณหภูมิที่ใช้ทำให้แห้ง มีอุณหภูมิต่ำกว่า 400 องศาเซลเซียส ป้องกันการรวมตัวกันเป็นก้อนใหญ่ อาจใช้การเติมตัวอื่น ๆ (additive) ลงไปในช่วงการทำให้แห้ง ในการบดและการร่อน

2.5 ขบวนการเตรียมสารประกอบแบริยมคลอไรด์

การเตรียมแบริยมคลอไรด์มีตัวแปรหลายอย่างต่อการทำให้เกิดผลผลิต เช่น อุณหภูมิ ความหนาแน่นของสเลอรี (slurry density) อัตราการกวน ความเข้มข้นของสารละลาย เป็นต้น นอกจากนี้ต้องพิจารณาวัสดุที่ใช้สำหรับเตรียมด้วย เนื่องจากสารละลายแบริยมคลอไรด์มีการกัดกร่อนที่แรงมาก ต่อพวกเหล็กทั้งหมด และพวกนิกเกิลอัลลอยด์ (nickle alloys) ควรใช้พวกไฟเบอร์กลาสกราไฟต์ หรือวัสดุที่เคลือบพลาสติก วัสดุดิบที่ใช้เตรียมประกอบด้วยกรดไฮโดรคลอริกและแบริยมคาร์บอเนต แบริยมออกไซด์รวมทั้งพวกที่มีน้ำผลึกก็สามารถใช้ได้ แต่จะราคาแพงกว่าการใช้แบริยมคาร์บอเนต การใช้สารละลายแบริยมซัลไฟด์จากขบวนการเถ้าดำ (black ash process) อาจจะมีปัญหาของพวกสิ่งเสียน ถ้ามีอยู่สูงมากจะทำปฏิกิริยากับกรดได้ เช่น พวกแคลเซียม แมกนีเซียม อลูมิเนียม และซิลิกา

ที่มีอยู่เล็กน้อยจะละลายได้ในกรด จำเป็นต้องกำจัดออก การเติมกรดลงใน
 ล้ำารละลายแบเรียมในสถานะที่ทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม จะทำให้ค่าของ pH ต่ำ ต้องกวน
 อย่างรุนแรงไปด้วย เพื่อให้ล้ำารละลายเข้าทำปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ จากนั้นจึงปรับ pH ให้
 อยู่ในช่วงที่เป็นกลาง และนำล้ำารละลายบ่มผ่านแผ่นกรอง (pressure filter) กำจัดของ
 แฉียงที่ไม่ละลายออก ส่วนล้ำารละลายที่ได้ทำให้แห้ง โดยจะทำให้แห้งได้ทั้งในรูปของ 2 น้ำ
 ผลึกหรือไม่มีน้ำผลึก ขึ้นต้นการควบคุมอุณหภูมิของการทำให้แห้ง ผลผลิตที่แห้งจะทำการร่อน
 เลือกขนาดที่ต้องการ ส่วนขนาดใหญ่และเล็กเกินไปสามารถนำกลับ (recycle) เข้าไป
 ใช้ได้อีก(33)

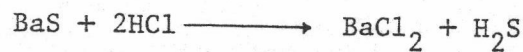
ในการเปลี่ยนแร่แบไรต์เป็นแบเรียมคลอไรด์ในฟลูอิดไธซ์เบด(41) โดยการใช้แร่
 แบไรต์ขนาด - 120 เมช ผสมกับผงถ่าน (- 150 เมช) ในอัตราส่วนของจำนวนโมล
 $BaSO_4 : C = 1 : 19$ ใส่ลงในเตาเผาซึ่งทำด้วยท่อไพเรกซ์และล้อมรอบด้วยขดลวดให้ความร้อน
 โดยที่ท่อเตาเผามีช่องสำหรับให้ก๊าซคลอรีนเข้า และทางออกสำหรับก๊าซออกดั่งแสดงในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.9 แสดงการเตรียมแบเรียมคลอไรด์ในฟลูอิดไธซ์เบด(41)

เมื่ออุณหภูมิของเตาเผา 600 องศาเซลเซียส อัตราของกาซปรุบให้เกิดฟลูอิดซ์ในเบต ปริมาณของคลอรีน และเวลาของการคลอรีเนชัน (chlorination) จะมีผลต่อประสิทธิภาพ ของการเปลี่ยนแปลง จะเห็นว่าที่ 600 องศาเซลเซียส แบเรียมซิลเฟต สามารถเปลี่ยน เป็นแบเรียมคลอไรด์ได้มากที่สุด 85 % โดยการใส่ปริมาณคลอรีน 50 % เวลาสำหรับการ คลอรีเนชัน 2 ชั่วโมง

ส่วน Nekrich (42) ได้ทำการผลิตแบเรียมคลอไรด์จากแบเรียมซิลเฟต และแคลเซียมคลอไรด์ โดยการใส่แร่แบไรต์ที่ประกอบด้วย BaSO_4 93.3% SiO_2 2.9% CaO 0.45% Fe_2O_3 1.3% และ H_2O 6.2 % หลอมกับแคลเซียมคลอไรด์จากนั้น ทำการสกัด (leaching) ด้วย เมทานอล ซึ่งการแยกแบเรียมคลอไรด์จะลดลงเมื่อมีการ เพิ่มอุณหภูมิและเวลาของการสกัด จะใช้ที่ 20 องศาเซลเซียส เวลาของการสกัด 5 วินาที ให้แบเรียมคลอไรด์ 89.3 % การใส่แคลเซียมคลอไรด์ในการเตรียม ส่วนมากจะมีผลข้าง เคียงเกิดขึ้น และในการผลิตจะใช้ค่าใช้จ่ายสูงมาก ส่วนใหญ่สิ่งเตรียมจากสารละลายแบเรียม ซิลไฟด์กับกรดไฮโดรคลอริก ปฏิกริยาที่เกิดขึ้น

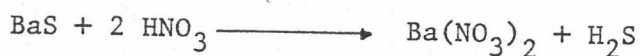


ในปฏิกริยานี้จะมีไฮโดรเจนซัลไฟด์เกิดขึ้นมาก ซึ่งเป็นกาซที่มีกลิ่นเหม็นมาก จึงต้อง ทำการเก็บกาซเพื่อเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของซัลไฟด์อื่น ๆ ในทางการค้า สารประกอบแบเรียม คลอไรด์จะต้องมีปริมาณของสารที่ไม่ละลาย และเหลืออยู่น้อยมาก โดยทั่วไปจะทำอยู่ในรูป ของ 2 โมเลกุลของน้ำผลึก ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

2.6 ขบวนการเตรียมสารประกอบแบเรียมไนเตรต

แบเรียมไนเตรตเตรียมได้จากปฏิกริยาของแบเรียมคาร์บอเนตกับกรดไนตริก หลัง จากกรองแล้วจึงตกผลึก หรือเตรียมโดยการละลายโซเดียมไนเตรตในสารละลายอิ่มตัวของ แบเรียมคลอไรด์ ซึ่งจะให้ตะกอนของแบเรียมไนเตรต โดยที่ตะกอนแยกออกด้วยการเซนตริฟิวล์ ล้างในขณะที่เซนตริฟิวล์ และทำให้แห้ง ในการใช้กรดไนตริกกับแบเรียมคาร์บอเนตสามารถ เตรียมได้ในขณะที่ทำด้วยเหล็ก แต่ถ้าการตกตะกอนโดยการใส่แบเรียมคลอไรด์กับโซเดียม ไนเตรต ควรตกตะกอนในถังไม้หรือวัสดุเคลือบพลาสติก เพราะช่วง pH 5.5 ของแบเรียม คลอไรด์ จะเป็นสาเหตุให้เหล็กเข้ามาเสปนด้วย

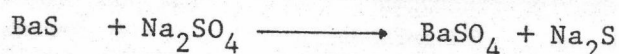
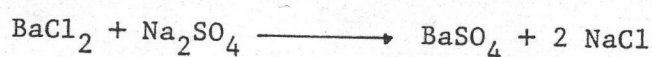
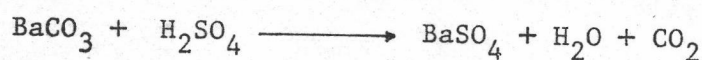
นอกจากนี้จะใช้ขบวนการเถ้าดำ (black ash process) จากสารละลาย
แบเรียมซัลไฟด์ ทำปฏิกิริยากับกรดไนตริกได้เช่นกัน ดังปฏิกิริยา



ในการตกผลึกแบเรียมไนเตรตนั้น ค่าการละลายของไนเตรตจะลดลงขึ้นกับอุณหภูมิ
สารละลายที่ได้จะต้องรักษาอุณหภูมิในช่วง 150 - 200 องศาฟาเรนไฮต์ ผลึกที่ได้จากการ
ตกผลึกจะผ่านไซโคลนเปียก หรือเซนตริฟิวจ์แยกออกมา จากนั้นทำให้แห้ง ซึ่งแบเรียม
ไนเตรตจะอยู่ในรูปที่ไม่มีน้ำผลึก (anhydrous $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) (33)

2.7 ขบวนการเตรียมสารประกอบแบเรียมซัลเฟต (33)

แบเรียมซัลเฟตปกติใช้เป็นโคลนผง (will drilling muds) ใช้ในธรรมชาติใน
รูปของแร่แบไรต์ หรืออาจมีการเตรียมขึ้นเพื่อให้ได้คุณภาพที่ดีมีความถ่วงจำเพาะสูง สำหรับ
ใช้แต่ละงาน การเตรียมที่จะทำได้คุณภาพสูงขึ้น ทำในรูปของ blanc fixe (purified
barium sulfate) ปกติผลิตจากแบเรียมคาร์บอเนต แบเรียมคลอไรด์ หรือสารละลาย
แบเรียมซัลไฟด์ อย่างใดอย่างหนึ่ง



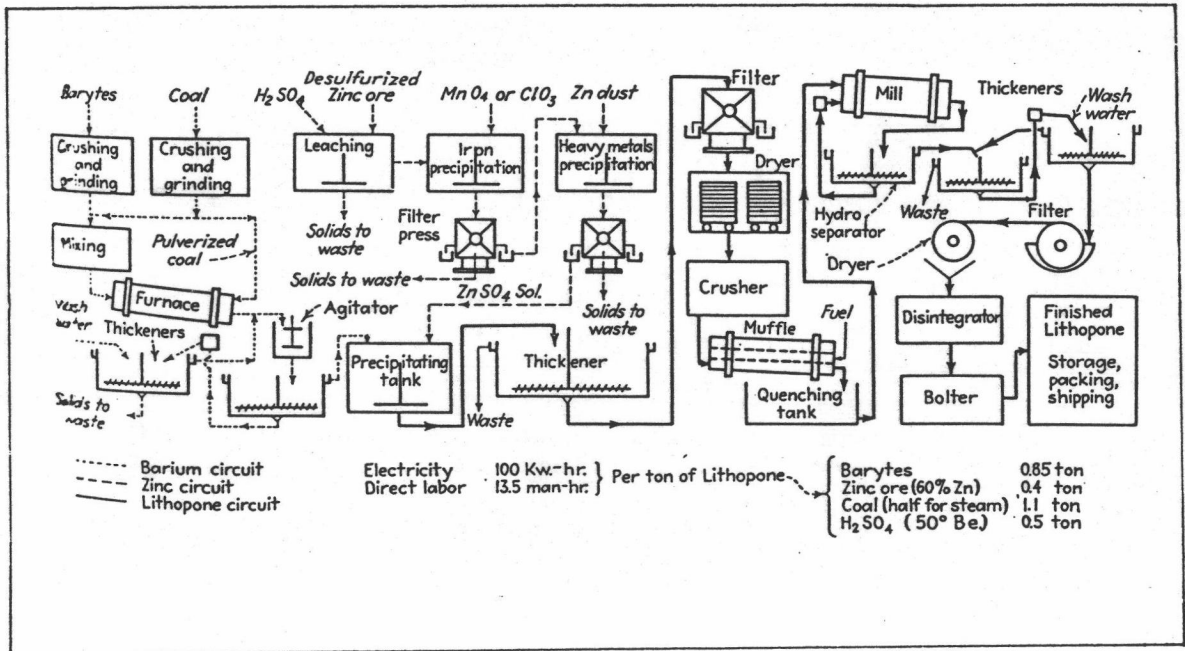
การเลือกวัตถุดิบชนิดใดในการผลิต คำนึงถึงผลผลิตร่วม (by product)
ที่เกิดขึ้น และพิจารณาถึงการใช้งาน เช่น blanc fixe ใช้ในอุตสาหกรรมการถ่ายภาพ หรือ
ถ้าใช้สำหรับ X-ray ในการตรวจ ต้องมีปริมาณของเหล็กต่ำมาก ประมาณ 10 ppm. และ
ต้องมีรูปของซัลเฟอร์อื่นต่ำมากด้วย

2.8 ขบวนการเตรียมลิโทโพเน (43)

สำหรับลิโทโพเนที่ประกอบด้วยแบเรียมซัลเฟตประมาณ 70 - 72 % โดยน้ำหนัก และสังกะสีซัลไฟด์ ประมาณ 28 - 30 % โดยน้ำหนัก อาจมีสังกะสีออกไซด์ได้แต่ไม่เกิน 3 % เตรียมโดยการตกตะกอนร่วม (coprecipitation) ของสารละลายแบเรียมซัลไฟด์กับสังกะสีซัลเฟต ดังปฏิกิริยา



โดยสังกะสีซัลไฟด์จะตกตะกอนได้ดีในสารละลายที่เป็นกรดเล็กน้อย (pH 2-3) ลิโทโพเนที่เตรียมได้ยังไม่เหมาะที่จะใช้เป็นเม็ดสีขาว ต้องนำไปแคลซิเนชัน (calcination) ที่ 725 องศาเซลเซียส จะเพิ่มดัชนีหักเห หรือกำลังซ่อนแสง (hiding power) ของเม็ดสีได้ ทั้งนี้เพราะที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส สังกะสีซัลไฟด์ จะอยู่ในรูปของ cubic (zinc blend) ถ้าอุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส จะอยู่ในรูปของ hexagonal (wurtzite)



รูปที่ 2.10 แสดงขั้นตอนการผลิตลิโทโพเน (44)

ขบวนการของการผลิตลิโทโพน ดังแสดงในรูปที่ 2.10 ซึ่งแบ่งออกได้เป็น

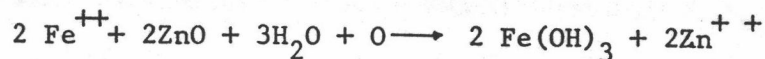
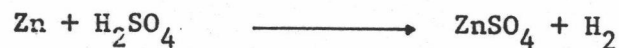
3 ขั้นตอนคือ

1. การเตรียมสารละลายแบเรียมซัลไฟด์

การเตรียมสารละลายแบเรียมซัลไฟด์จากแร่แบไรต์นี้ เตรียมจากขบวนการ ถ้ำดำ (black ash process) โดยการนำแร่แบไรต์เผาที่ถ้ำดำ ถ้ำไม้ ที่อุณหภูมิสูง ตามขบวนการในหัวข้อที่ 2.3 เมื่อได้ถ้ำดำแล้ว จึงดำเนินการสกัด (leaching) โดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลายได้สารละลายแบเรียมซัลไฟด์

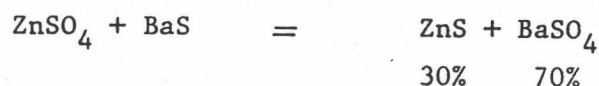
2. การเตรียมสังกะสีซัลเฟต

สำหรับสารละลายสังกะสีซัลเฟตที่ใช้กับลิโทโพนนั้น จะเตรียมจากโลหะสังกะสี หรือสารประกอบสังกะสีที่เป็นผลพลอยได้จากโรงงานอุตสาหกรรม นำมาละลายด้วยกรดซัลฟูริก และทำให้บริสุทธิ์โดยการตกตะกอน พวกสิ่งเจือปนทั้งหลายและโลหะอื่นที่เป็นมลทิน เช่น เหล็ก ตะกั่ว เป็นต้น เหล็กกำจัดโดยการเติม โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต หรือคลอเรต หรือสังกะสีออกไซด์ แล้วปรับ pH ส่วนโลหะอื่น กำจัดโดยการใส่ฝุ่นสังกะสี (Zn dust) หลังจากกรองจะได้สารละลายสังกะสีซัลเฟตบริสุทธิ์



3. การผสมสารละลายให้เกิดลิโทโพน

นำสารละลายแบเรียมซัลไฟด์ และสังกะสีซัลเฟตที่เตรียมไว้มาผสมกันในอัตราส่วนของจำนวนกรัมสมมูลย์เท่ากัน จะได้ตะกอนขาวที่มีสังกะสีซัลไฟด์เกือบ 30 % และที่เหลือเป็นแบเรียมซัลเฟต



กรองตะกอนที่ได้ ล้างหลาย ๆ ครั้ง ทำให้แห้ง บดและนำไปเผาที่อุณหภูมิ 800 - 1000 องศาเซลเซียส (calcination) เมื่อเผาแล้วเทลงน้ำเย็นทันที กรอง ทำให้แห้ง บดให้ได้ขนาด จะได้ลิโทโพน ตามต้องการ