บทที่ 2

หอสมุดกลาง จุฬาลงกรณมหาวิทยาลัย

ประโยชน์และขบวนการผลิต

ประโยชน์

สารส้มใช้ประโยชน์มากมายในอุตสาหกรรม ที่สำคัญและใช้ในปริมาณมากได้แก่

1. อุตสาหกรรมทำกระดาษ ใช้สารส้มผสมลงในเยื่อกระดาษ จะทำให้กระดาษมีความแข็งและไม่ซึมน้ำ (ซึ่งเรียกว่าเป็นสาร Sizing agent) สารส้มที่ใช้นี้จะต้องไม่มีเหล็กเจือปนอยู่ ถ้ามีจะทำให้กระดาษที่ผลิตขึ้นมาไม่ขาว ปริมาณที่ใช้ในอุตสาหกรรมนี้ประมาณ 2/3 ของสารส้มที่ผลิตได้ทั้งหมด

2. การทำน้ำประปา ใช้สารส้มในการตกตะกอนอนุภาคที่แขวนลอยอยู่ในน้ำ โดยที่สารส้มจะไปทำให้อนุภาคเหล่านี้รวมตัวเป็นอนุภาคใหญ่ขึ้น (Floc) ทำให้น้ำหนักมากขึ้น และจมลงสู่ก้นภาชนะได้น้ำส่วนบนที่ใส สารส้มที่ใช้จะต้องไม่มีสารที่เป็นอันตรายต่อร่างกายเจือปนอยู่

3. ใช้ในระบบกำจัดน้ำทิ้ง โดยใช้เป็นตัวตกตะกอน (Coagulant) เช่น อุตสาหกรรมฟอกหนัง, การทำสี, ทำกระดาษ เป็นต้น ปริมาณที่ใช้ในขบวนการกำจัดน้ำเสียประมาณ 1/4 ของทั้งหมด

4. นอกจากที่กล่าวมาแล้ว สารส้มยังใช้ในอุสาหกรรมเล็ก ๆ น้อย ๆ เช่น ใช้ในการผลิตสารเคมีตัวอื่น, การเตรียมยา, การทำสี, การทำสบู่, การทำน้ำยาดับเพลิง เป็นต้น[1,2]

---

[1] R. Norris Shreve, Chemical Process Industries (3 d ed.; New York : Mcgraw - Hill Book Co., 1967), p.354.

[2] Kirk - Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology (2 d ed.; Vol.2), p.61.

ขบวนการผลิต

สารส้มที่ขายโดยทั่วไปจะแบ่งออกเป็น 2 ระดับด้วยกัน ได้แก่ ระดับคอมเมอเชียลเกรด (เหล็กไม่เกิน 0.5%) และ ระดับไอออน-ฟรีเกรด (เหล็กไม่เกิน 0.005%)

ในสหรัฐอเมริกา สารส้มที่เป็นคอมเมอเชียลเกรดโดยมากจะทำมาจากบอกไซท์หรือดินขาว โดยการต้มบอกไซท์ที่บดละเอียดแล้วกับกรดซัลฟุริคที่อุณหภูมิใกล้จุดเดือดของสารละลาย ความเข้มข้นของกรดซัลฟุริคที่ใช้อยู่ระหว่าง 20 ถึง 50% ขึ้นอยู่กับชนิดของสารส้มที่ต้องการ และข้อจำกัดในการทำสารส้มให้บริสุทธิ์ ถ้าจำนวนเหล็กในบอกไซท์หรือดินขาวมีมากจะต้องมีการเติมสารเคมีบางตัวเพื่อให้เหล็กตกตะกอน แยกตะกอนของแข็งออกโดยการตกตะกอนหรือกรองสารละลายใสที่ได้จะขายในรูปของสารส้มน้ำ หรือเอาไประเหยจนได้สารละลายที่มีความเข้มข้นประมาณ 61.5 องศาโบรเม่ (°บ) ปล่อยให้เย็นตัวเป็นของแข็ง บดให้ได้ขนาดตามต้องการ โดยทั่วไปสารส้มที่ได้จะประกอบด้วยสารต่าง ๆ ดังต่อไปนี้ สารที่ไม่ละลายน้ำ 0.08%, อลูมินา 17.15%, เหล็กออกไซด์ 0.45%, ซัลเฟอร์ในรูปของซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ 39.66%, น้ำ 42.66% ส่วนสารส้มน้ำจะมีอลูมินาไม่เกิน 8% เพื่อป้องกันการตกผลึกสารส้มที่ได้ใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมชนิดที่เหล็กที่เจือปนอยู่ไม่มีผลต่อขบวนการผลิต เช่นใช้ในการทำน้ำประปา ใช้ในขบวนการตกตะกอนน้ำเสียจากโรงงาน เป็นต้น

ส่วนสารส้มชนิดไอออน-ฟรีเกรดนั้น ในสหรัฐอเมริกายังคงใช้วิธีการทำจากอลูมินา โดยการแยกอลูมินาจากบอกไซท์ด้วยวิธี Bayer process[3] ไม่นิยมผลิตจากบอกไซท์หรือดินขาวโดยตรง เนื่องจากความยากลำบากในการลดปริมาณเหล็กออกไซด์ในสารส้ม สารส้มชนิดนี้ใช้มากในขบวนการทำกระดาษ ซึ่งเหล็กที่ปรากฏจะทำให้กระดาษไม่ขาว

---

[3] J.F.Thrope and M.A.Whiteley, Thrope's Dictionary of Applied Chemistry, p.267.

สารเคมีที่ใช้ในการแยกเหล็กออกจากสารละลายของอลูมิเนียมซัลเฟตมีหลายชนิด เช่น เฮอรโรไซยาไนด์, ไซยาไนด์ หรือ ซัลไฟด์ของโปตัสเซียม หรือแคลเซียม; ไฮดรอกไซด์ของอลูมิเนียม, แคลเซียม, แอมโมเนีย หรือแมงกานีส; ออกไซด์ของแมงกานีส ตะกั่ว ดีบุก หรืออาซีนิค ; หรือผงสังกะสี, เหล็ก หรืออลูมิเนียม ตะกอนของไซยาไนด์จะอยู่ในรูปของ Prussian blue ในขณะที่ออกไซด์หรือไฮดรอกไซด์จะให้ตะกอนของเหล็กไฮดรอกไซด์ ตะกอนเหล่านี้แยกออกได้ยากในสารละลายที่เจือจางในขณะเดียวกัน สารประกอบอลูมิเนียมก็จะตกตะกอนมาพร้อมกับเหล็กด้วย ดังนั้น การทำสารส้มที่บริสุทธิ์มาก ๆ จะทำให้ประสิทธิภาพของการผลิตลดลงอย่างมากด้วย ด้วยเหตุนี้จึงไม่นิยมทำสารส้มชนิดไอออน-ฟรีเกรดจากบอกไซท์หรือดินขาวโดยตรง

สำหรับขบวนการผลิตโดยละเอียดบางวิธีได้แสดงไว้ดังต่อไปนี้ คือ

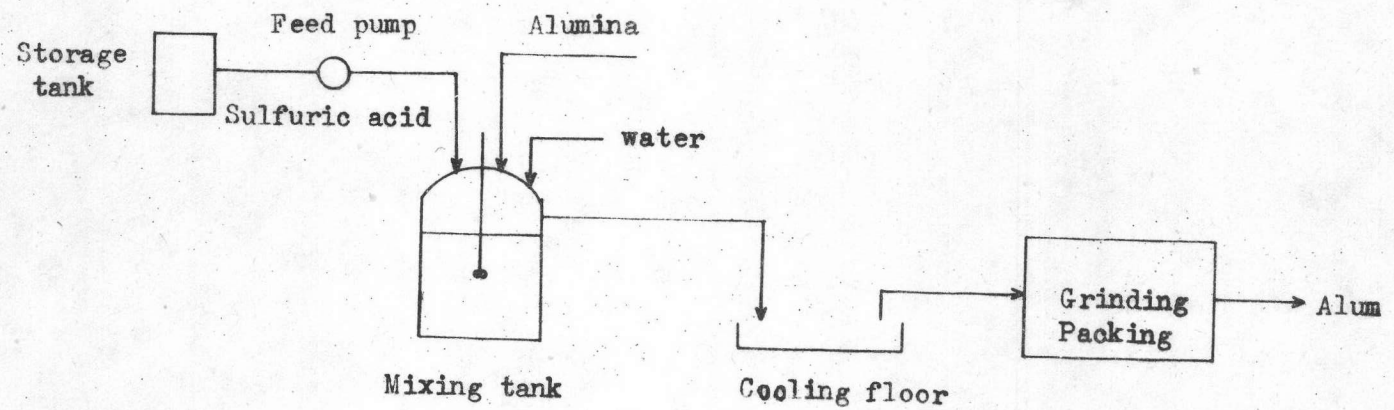
1. <u>การผลิตจากอลูมินา</u> รูปที่ 1 แสดงขบวนการผลิตสารส้มจากอลูมินามีลำดับขั้นตอนดังนี้ อลูมินาและกรดซัลฟุริคจะถูกเทรวมกันด้วยปริมาณที่สมมูลย์กันในถังปฏิกิริยาที่ปิดหมดและมีเครื่องควบแน่น เพื่อป้องกันไม่ให้กรดระเหยหนีไป ภายในถังจะมีเครื่องกวนเพื่อกวนให้อลูมินาผสมกับกรดได้ดียิ่งขึ้น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบคายความร้อน ความร้อนนี้มีมากพอที่จะทำให้อุณหภูมิในถังปฏิกิริยาถึงจุดเดือด (ประมาณ 120° ซ) และสามารถรักษาอุณหภูมินี้ได้ไม่ต่ำกว่า 2 ชั่วโมง เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์ ซึ่งจะใช้เวลาประมาณ $1\frac{1}{2} - 2$ ชั่วโมง ก็เทสารส้มที่ได้ลงบนลานตาก ปล่อยให้เย็นตัวจนเข็ง จากนั้นนำไปบดตามขนาดที่ต้องการ บรรจุแล้วนำไปจำหน่ายได้[4]

2. <u>การผลิตจากบอกไซท์</u> มีอยู่หลายวิธีด้วยกัน คือ

2.1 <u>The alkaline process</u> เริ่มต้นด้วยการผสมแร่บอกไซท์ที่บดแล้วด้วยโซเดียมคาร์บอเนตในปริมาณที่มากเกินพอเล็กน้อย เผาจนกระทั่งละลาย

---

[4]โรงงานผลิตสารส้ม กรมวิทยาศาสตร์, กระทรวงอุตสาหกรรม.



รูปที่ 1 แผนผังแสดงขบวนการผลิตสารส้มจากอลูมินา

โซเดียมคาร์บอเนตจะทำปฏิกิริยากับอลูมินาได้โซเดียมอลูมิเนต ดังสมการ

$$Al_2O_3 + 3Na_2CO_3 \longrightarrow 2\,Al\,(O\,Na)_3 + 3CO_2$$

สารละลายของโซเดียมอลูมิเนตที่ร้อนจะถูกสูบผ่านเครื่องกรองชนิดฟิวเตอร์-เพรส เพื่อแยกเอาตะกอนที่ไม่ละลายน้ำออก จากนั้นเติมน้ำเพื่อละลายโซเดียมอลูมิเนต แล้วตกตะกอนอลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ ดังสมการ

$$3H_2O + 2Al\,(ONa)_3 + 3CO_2 \longrightarrow 2Al\,(OH)_3 + 3Na_2CO_3$$

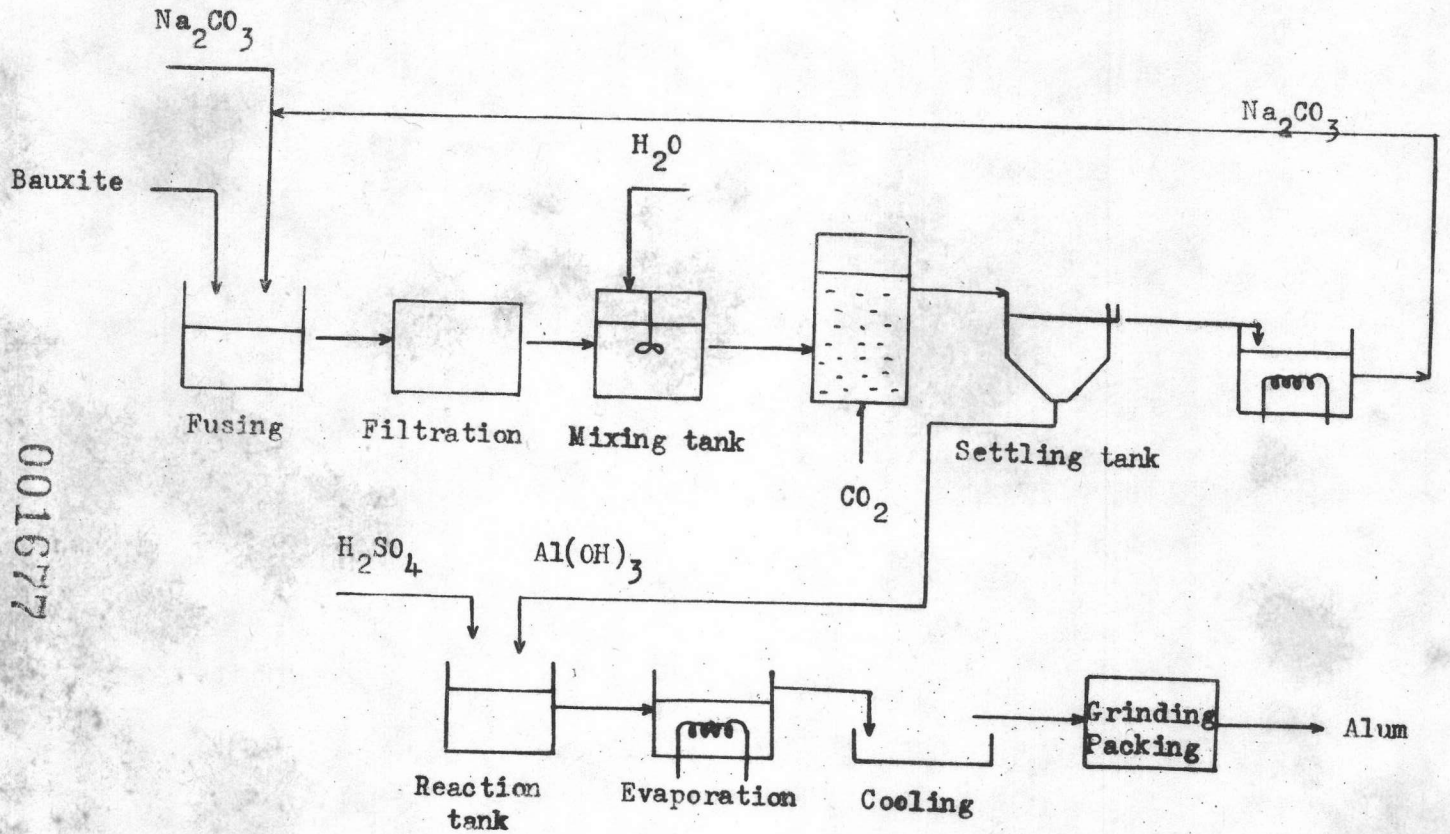
แยกเอาตะกอนออก แล้วต้มกับกรดซัลฟุริก จะได้สารส้มดังสมการ

$$2Al\,(OH)_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow Al_2\,(SO_4)_3 + 6H_2O$$

ส่วนโซเดียมคาร์บอเนตจะถูกแยกและนำกลับมาใช้ในขบวนการอีก

จะพบว่า วิธีการดังกล่าวมีข้อเสียหลายประการ เป็นต้นว่า ต้องเสียค่าใช้จ่ายเนื่องจากการสูญเสียโซเดียมคาร์บอเนต ระบบการผลิตมีความยุ่งยากมาก การแยกตะกอนของอลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ทำได้ยาก เนื่องจากตะกอนเบา แต่มีข้อดีที่ว่า สารส้มที่ได้จะมีความบริสุทธิ์สูง ขบวนการผลิตได้แสดงไว้ในรูปที่ 2

2.2 <u>The acid process</u> บอกไซท์ที่บดแล้วจะถูกสูบเข้าไปในถังปฏิกิริยาที่ปิดมิดชิดและทนความกดดันได้สูง (ประมาณ 4 บรรยากาศ) เติมกรดซัลฟุริคที่มีความเข้มข้น 45–52 องศาโบเม่ (°บ) ต้มจนอุณหภูมิประมาณ 90–100° ซ จะเกิดปฏิกิริยาขึ้นอย่างรุนแรงในถัง ความกดดันจะเพิ่มขึ้นมาเป็น 4 บรรยากาศ ปฏิกิริยาสมบูรณ์จะใช้เวลาประมาณ 10–15 นาที เทของเหลวที่ได้ออกแล้วเจือจางด้วยน้ำจนความเข้มข้นประมาณ 29–31° บ เพื่อไม่ให้สารส้มแข็งตัว เทใส่ถังทิ้งไว้ให้ตกตะกอนประมาณ 4 วัน



001677

รูปที่ 2 แผนผังแสดงขบวนการผลิตสารส้มจากบอกไซท์ ด้วยวิธี Alkaline Process.

จะได้ของเหลวที่ใส รินเอาน้ำใสออก แล้วระเหยจนความเข้มข้นเป็น 42° บ ทิ้งไว้ให้เย็นจะได้สารส้มตามต้องการ[5]

จะพบว่า ขบวนการผลิตนี้ง่ายขึ้น แต่มีข้อเสีย คือ สารส้มที่ได้จะมีเหล็กเจือปนอยู่มาก แผนผังขั้นตอนของขบวนการผลิตได้แสดงไว้ในรูปที่ 3

2.3 The Dorr Process ขบวนการนี้เป็นการทำอลูมิเนียมซัลเฟตจากบอกไซท์ โดยการต้มกับกรดโดยตรง เช่นเดียวกับ Acid Process แต่เพิ่มและปรับปรุงขบวนการบางขั้นตอนเพื่อให้เหมาะสมและมีประสิทธิภาพยิ่งขึ้น

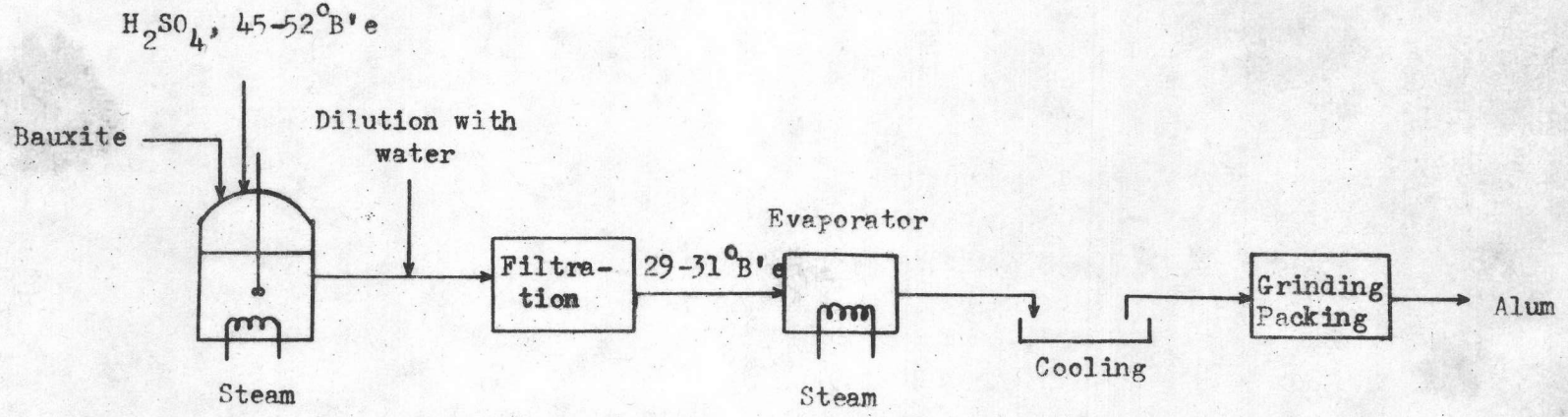
รูปที่ 4 แสดงถึงขบวนการผลิตอลูมิเนียมซัลเฟต รายละเอียดมีดังนี้

แร่บอกไซท์จะถูกบดให้ละเอียด จนสามารถผ่านแร่ ขนาด 200 เมชได้ไม่ต่ำกว่า 80% จากนั้นป้อนแร่บอกไซท์เข้าถังปฏิกิริยาพร้อมกับกรดซัลฟูริคที่มีความเข้มข้น 60° บ ถังปฏิกิริยาจะมีอยู่ 3 ถังต่ออนุกรมกัน มีไอน้ำเป็นตัวให้ความร้อน ในถังใบสุดท้ายจะเติมแบบเรียมซัลไฟด์ เพื่อที่จะรีดิวซ์เฟอริคซัลเฟตให้เป็นเฟอรัสซัลเฟต และจะตกตะกอนในรูปของเฟอรัสซัลไฟด์ ของเหลวที่ได้จะถูกนำไปเข้าเครื่องแยกตะกอนออก ซึ่งอาจจะเป็นเครื่องกรองชนิดฟิวเทอร์เพรส, ทิกเคนเนอร์ หรือถังตกตะกอนก็ได้ ล้างตะกอนด้วยน้ำเพื่อให้สารส้มสูญเสียน้อยที่สุด แล้วนำน้ำกลับมาใช้ในขบวนการผลิตอีก น้ำใสที่ได้จะมีความเข้มข้นประมาณ 35° บ นำไประเหยน้ำออกจนได้ความเข้มข้น 59–62° บ เทลงไปในลาน ปล่อยให้เย็นตัวสารส้มจะตกผลึกเป็นของแข็ง จากนั้นบด แล้วบรรจุเพื่อขายต่อไป[6]

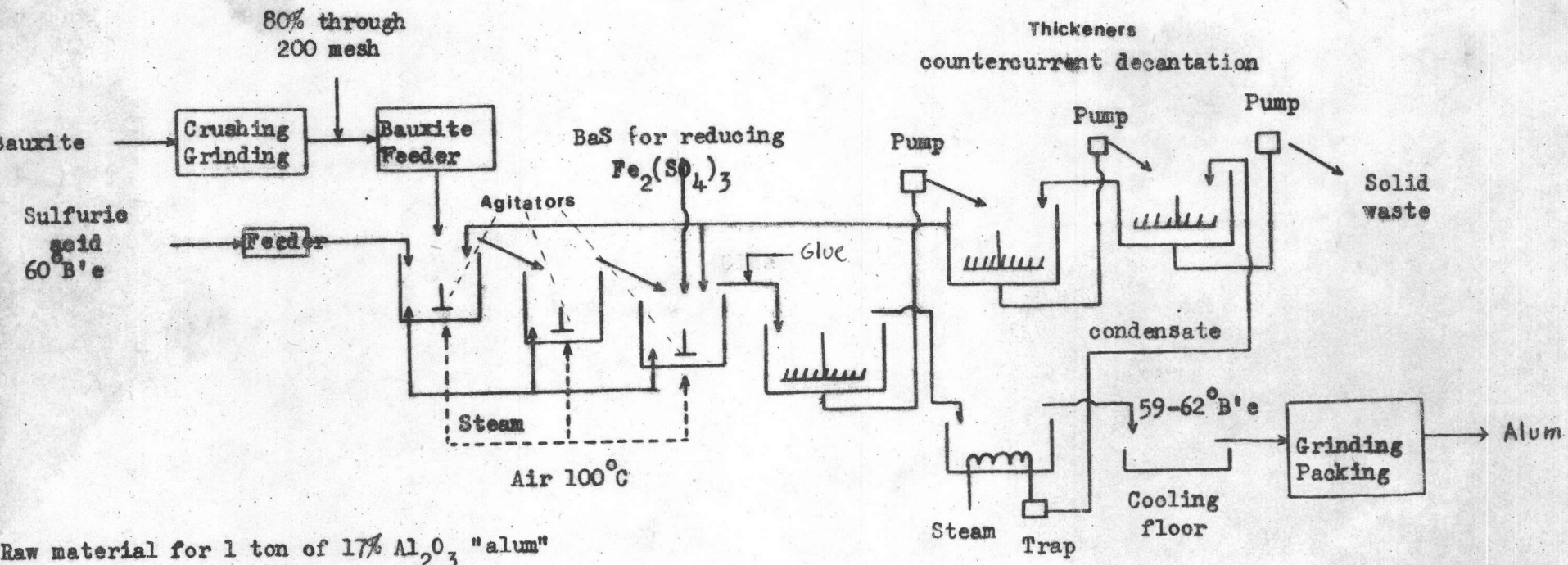
---

[5] Geoffrey Martin, Industrial and Manufacturing Chemistry, Part 2, Vol 2, Inorganic. (6th ed., revised by Wilfrid Francis., Philosophical library, Inc., 1955), p.52.

[6] R.Norris Shreve, Chemical Process Industries (3 d ed.; New York : Mcgraw-Hill Book Co., 1967), p.355-356.



รูปที่ 3 แผนผังแสดงขบวนการผลิตสารส้มจากบอกไซท์ ด้วยวิธี Acid Process.



Raw material for 1 ton of 17% Al_2O_3 "alum"

Bauxite (55% Al_2O_3)	670	lb
H_3SO_4 (60°B'e)	1140	lb
Black ash (70% BaS)	13	lb
Flake glue	0.4	lb
Ceal (steam)	640	lb
Electricity	29	KWH
Direct labour	1.5	man-hr

รูปที่ 4 ขบวนการผลิตอลูมิเนียมซัลเฟตด้วยวิธี Dorr Process.

3. การผลิตจากแร่ซึ่งมีอลูมินา 20–40% ในต่างประเทศได้มีการผลิตอลูมิเนียมซัลเฟตจากแร่ชนิดอื่นเช่น อลูไนท์, ดินขาว, ไพโรฟิลไรท์ เป็นต้น แต่ไม่เป็นที่แพร่หลาย เนื่องจากยังมีแร่บอกไซด์อยู่มากเท่าที่ค้นพบ ในประเทศเยอรมัน C.Schwartz พบว่า สามารถทำสารส้มจากแร่อลูไนท์ โดยการเผาอลูไนท์ที่อุณหภูมิ 500° ซ แล้วต้มกับกรดที่มีความถ่วงจำเพาะ 1.297–1.530 อุณหภูมิ 70–110° ซ เป็นเวลา 48 ชม.[7]

L.Geschwind ชาวฝรั่งเศสพบว่า ถ้าเผาที่อุณหภูมิ 1000° ซ จะให้ผลผลิตที่ดีขึ้น โดยอธิบายว่า การเผาจะทำให้รูปร่างของผลึกเปลี่ยนเป็นแบบ Granular Structure ซึ่งง่ายต่อการที่กรดจะซึมเข้าไปในเนื้อของเม็ดแร่

อย่างไรก็ตาม Thorpe and Whiteley ได้แสดงไว้ว่า อลูไนท์สามารถต้มกับกรดซัลฟูริคโดยตรงให้อลูมิเนียมซัลเฟตได้ โดยการต้มที่อุณหภูมิ 100–300° ซ เวลาที่ต้มจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ[8] Martin ได้แสดงไว้ว่า ความดันสูงสุดในถังปฏิกิริยาจะเท่ากับ 4 บรรยากาศ[9]

การพัฒนาและปรับปรุงขบวนการผลิต

ในปัจจุบันนี้ แร่บอกไซท์จะเป็นวัตถุดิบที่สำคัญในการผลิตสารประกอบของอลูมิเนียม ไม่ว่าจะเป็นอลูมินาหรือสารส้มก็ตาม แต่แหล่งแร่บอกไซท์มีน้อยและหายากขึ้นทุกวัน ดังนั้น

---

[7] C.Schwartz, Berichte der Deutscheu Chemischen Gesellschaft 1884, 17, 2887.

[8] J.F.Thorpe and M.A.Whiteley, Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry (4th ed.,Vol., A-Bi, 1956), p.294-295.

[9] G.Martin, Industrial and Manufacturing Chemistry, p.224-295.

ดินขาวหรือดินชนิดอื่นซึ่งมีอลูมินาเป็นองค์ประกอบประมาณ 20–40% จึงได้รับความสนใจเป็นอันมาก ในการที่จะใช้เป็นวัตถุในการผลิตสารประกอบอลูมิเนียมดินเหล่านี้มีปริมาณมากมายกระจายอยู่ทั่ว ๆ ไป ข้อดีอีกประการหนึ่งของดินก็คือ ไม่ต้องเสียค่าใช้จ่ายในการบดให้เป็นผง

หากว่าสามารถผลิตอลูมิเนียมซัลเฟตที่บริสุทธิ์ได้ในราคาที่ถูก ในขบวนการกลับกัน ก็สามารถเผาอลูมิเนียมซัลเฟตได้อลูมินา และซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ อลูมินาที่บริสุทธิ์ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตโลหะอลูมิเนียม ส่วนซัลเฟอร์ไตรออกไซด์นำไปผลิตกรดซัลฟุริคย้อนกลับมาใช้ในการต้มดินขาวกับกรด จะพบว่า ความยุ่งยากของขบวนการดังกล่าวอยู่ที่วิธีการกำจัดสิ่งเจือปนในดิน และค่าใช้จ่ายที่สูง[10]

ในสหรัฐอเมริกาพบว่า การผลิตอลูมิเนียมซัลเฟตระดับคอมเมอเชียลเกรดในขั้นโรงงานอุตสาหกรรม โดยใช้ดินและหินบางชนิดซึ่งมีอลูมินา 20–40% นั้นเป็นไปได้และคุ้มทุน แต่ถ้าหากต้องการอลูมิเนียมซัลเฟตที่บริสุทธิ์ถึงขั้นนำมาทำโลหะ ค่าใช้จ่ายในขบวนการแยกสิ่งเจือปนยังสูงเกินไป จึงได้มีการค้นคว้าและวิจัยเพื่อที่จะแยกอลูมิเนียมซัลเฟตที่บริสุทธิ์ออกจากสารละลาย โดยคำนึงถึงค่าใช้จ่ายเป็นสำคัญ วิธีหนึ่งที่สนใจกันมากได้แก่การตกผลึก แต่เนื่องจากผลึกมีขนาดเล็กมาก ทำให้การล้างและการแยกผลึกออกทำได้ยากในระบบใหญ่ ๆ การศึกษาวิจัยในด้านนี้จึงเน้นหนักในการหาวิธีการทำให้ผลึกมีขนาดใหญ่ The Bureau of Mines ได้พัฒนาขบวนการตกผลึกอลูมิเนียมซัลเฟตโดยใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวกลางสำหรับแยก (Counteracting) ในสารละลายเกือบอิ่มตัว[11] ส่วนในประเทศเยอรมัน Kretzschmar ได้พัฒนาวิธีการเพื่อให้ผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้น

---

[10]Kirk - Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, (2 d ed.; Vol.2), p. 62 - 63.

[11]E.A. Gee, W.K.Cunningham, and R.A. Heindl, Industrial Engineering Chemistry, 39, 1178 (Sept., 1974).

แต่อย่างไรก็ตาม ผลึกที่ได้จากวิธีทั้งสองยังคงมีขนาดเล็ก[12]

ด้วยการควบคุมสภาวะบางอย่าง และการควบคุมเชื้อผลึกให้เหมาะสม อาจทำให้ผลึกของอลูมิเนียมซัลเฟตมีขนาดใหญ่ขึ้น Olin Mathieson Chemical Corp. ได้จัดตั้งโรงงานทดลองเพื่อผลิตอลูมิเนียมซัลเฟตจากดินซึ่งมีอลูมินา 20% โดยวิธีการตกผลึกระบบการทำงานเป็นแบบต่อเนื่อง ปรากฏว่า ผลึกที่ได้มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1/16 ถึง 1/8 นิ้ว (ผลึกที่ได้จากการตกผลึกโดยปกติ มีเส้นผ่าศูนย์กลางของผลึกประมาณ 0.01-นิ้ว) ความเข้มข้นของสิ่งเจือปนในผลึกน้อยกว่า 10% ของความเข้มข้นในสารละลาย ปริมาณผลึกที่ได้ประมาณ 0.5 – 1.0 ปอนด์ต่อสารละลาย 1 แกลลอน ผลึกนี้มีความบริสุทธิ์อยู่ในระดับ ไอออน-ฟรีเกด ซึ่งบริสุทธิ์เพียงพอที่จะใช้ในการทำโลหะอลูมินา[13]

---

[12] H. Kretzschmar, U.S.Pat. 2951743 (Sept., 6, 1960).

[13] Chemical Engineering, Vol. 68, p.36 (May, 1, 1961).