

## รายงานการวิจัยเรื่อง

# ศึกษาการแยกแแม่กนึ้เชื่อมคสอไรต์ออกจากแร่คาร์นัลไลต์

# 1

## บทนำ

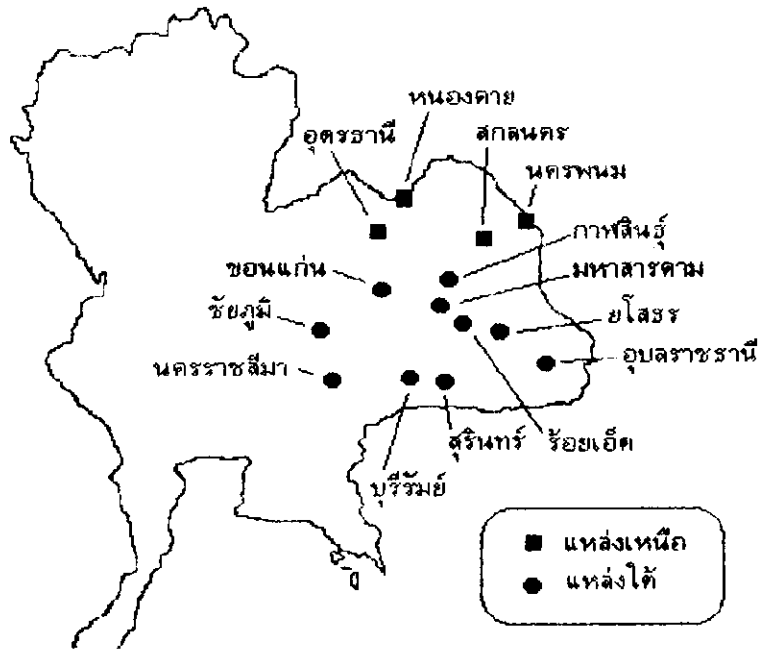
แร่คาร์นัลไลต์ มีสูตรทางเคมี  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$  ( หรือบางครั้งอาจเขียนเป็น  $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$  ) นับเป็น แร่โพแทช (potash) ชนิดหนึ่ง ( โพแทชปกติหมายถึงโพแทสเซียมคาร์บอเนต แต่ในทางการค้าและอุตสาหกรรมใช้ในความหมายที่กว้างกว่าโดยรวมเกลือต่างๆ หลายชนิดของโพแทสเซียม <sup>1,2</sup> ) ผลึกแร่คาร์นัลไลต์เป็นระบบอโรทอมบิก (orthorhombic) มีความแข็ง 2.5 Mohs ความหนาแน่น 1.602 g/cc มีสีต่างๆ ตั้งแต่สีขาว แสดอมแดง ชมพู อมม่วง จนถึงใสไม่มีสี ผลึกมีลักษณะโปร่งใสถึงโปร่งแสง แร่นี้เกิดจากการระเหยของน้ำทะเลในสมัยดึกดำบรรพ์ มักเกิดปนกับแร่คิเซอไรท์ (kieserite ,  $MgSO_4 \cdot H_2O$ ) เฮไลต์ (halite, NaCl หรือ บางทีก็ เรียกว่า เกลือหิน ( Rock salt ) ) ซิลไวต์ (sylvite , KCl) และโพลีเฮไลต์ (polyhalite ,  $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ ) แหล่งแร่ที่พบในต่างประเทศ เช่น ที่ Permian Basin

ทางตะวันออกเฉียงใต้ของรัฐนิวเม็กซิโก โดยเฉพาะที่บริเวณใกล้เมือง Carlsbad ซึ่งทับถมเป็นบริเวณกว้างและบางส่วนของรัฐเท็กซัส นอกจากนี้ยังพบที่เมือง Grand และ San Juan ในรัฐยูทาห์ ประเทศสหรัฐอเมริกา ที่ Saskatchewan ประเทศแคนาดา ในภาคเหนือของประเทศเยอรมนี สเปน และ Ozinki Saratov ประเทศสหภาพโซเวียต<sup>3</sup>

สำหรับในประเทศไทยนั้นพบแหล่งแร่คาร์เนลไลต์เป็นแหล่งใหญ่ 2 แหล่ง (รูปที่ 1.1) ได้แก่ แหล่งสกลนคร (แหล่งเหนือ) ครอบคลุมพื้นที่ 19,544 ตารางกิโลเมตรของจังหวัดสกลนคร หนองคาย อุดรธานี และนครพนม มีปริมาณโพแทสเซียม (K) ร้อยละ 0.02-18.70 แมกนีเซียม (Mg) ร้อยละ 0.00 -10.55 แคลเซียม (Ca) ร้อยละ 0.00-8.14 และโซเดียม (Na) ร้อยละ 0.008 - 45.09 และแหล่งโคราช (แหล่งใต้) พบเป็นบริเวณกว้างกินเนื้อที่ถึง 37,257 ตารางกิโลเมตรของจังหวัดนครราชสีมา มหาสารคาม กาฬสินธุ์ ร้อยเอ็ด ยโสธร อุบลราชธานี ชัยภูมิ สุรินทร์ และบุรีรัมย์ พบว่ามีปริมาณโพแทสเซียม (K) ร้อยละ 0.00 - 9.74 แมกนีเซียม (Mg) ร้อยละ 0.02 - 13.09 แคลเซียม (Ca) ร้อยละ 0.04 - 20.45 และโซเดียม (Na) ร้อยละ 0.21 - 64.94<sup>4-7</sup>

สำหรับบริเวณที่ได้ทำการเจาะสำรวจอย่างละเอียดเพื่อสำรวจปริมาณและคุณค่าแร่คาร์เนลไลต์ คือ บริเวณอำเภอบำเหน็จณรงค์ จังหวัดชัยภูมิ ซึ่งจากผลการสำรวจพบว่า มีชั้นแร่คาร์เนลไลต์ปนอยู่กับเกลือหินมีความหนาประมาณ 7 เมตรลึกจากผิวดินเฉลี่ยประมาณ 165 เมตร มีความอุดมสมบูรณ์คิดในรูปโพแทสเซียมออกไซด์ ( $K_2O$ ) ประมาณร้อยละ 13 ครอบคลุมพื้นที่ประมาณ 20 ตารางกิโลเมตร คิดเป็นปริมาณแร่สำรองประมาณ 240 ล้านตัน<sup>4</sup>

การเจาะสำรวจแร่โพแทชในบริเวณภาคตะวันออกเฉียงเหนือของประเทศไทย



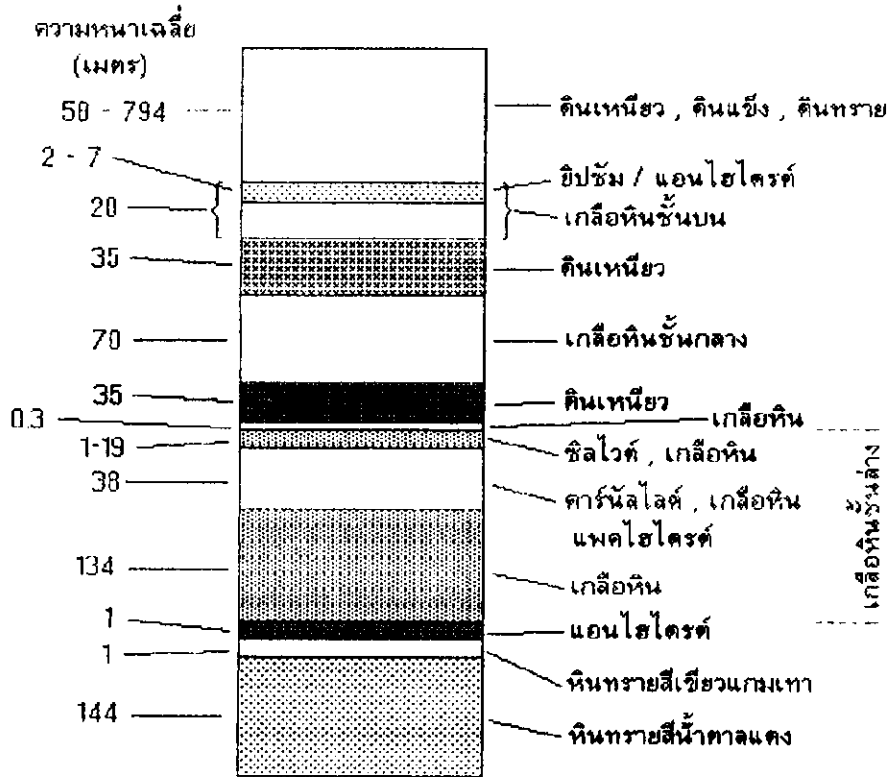
รูปที่ 1.1 จังหวัดที่สำรวจพบแร่คาร์บอเนต

เริ่มตั้งแต่เดือนกันยายน 2516 ถึงเดือนเมษายน 2520 ได้ทำการเจาะไปทั้งสิ้น 56 หลุม โดยมีความลึกตั้งแต่ 395 - 2,714 ฟุต มีความหนาของชั้นแร่โพแทชตั้งแต่ 9 - 311 ฟุต แร่โพแทชที่สำรวจพบจำนวน 30 หลุมนี้ ส่วนใหญ่เป็นแร่คาร์บอเนตปนกับเกลือหินและมีแร่ทาคิไฮโดรไรต์ (tachyhydrite ,  $\text{CaMg}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) ปนอยู่บ้าง <sup>8</sup>

รูปหน้าตัดแสดงลักษณะชั้นหินต่างๆ ของแหล่งแร่คาร์บอเนตในประเทศแสดงในรูปที่ 1.2 ในรูปจะเห็นว่าชั้นเกลือหินอยู่ข้างล่างสุดและเป็นชั้นที่หนาที่สุดและเป็นชั้นเดียวที่พบแร่คาร์บอเนตอยู่เป็นชั้นหนาในช่วงบนของชั้นเกลือหิน หลุมเจาะที่พบชั้นเกลือหินหนาที่

สุดอยู่ที่อำเภอวานรนิวาส จังหวัดสกลนคร ซึ่งอยู่ในบริเวณแหล่งเหนื่อ พบว่าเกลือหินชั้นล่างนี้มีความหนา 436 เมตร ซึ่งความหนานี้ได้นับความหนาของชั้นโพแทชในช่วงบน 82 เมตรเข้าไว้ด้วย ดังนั้นจะเหลือเป็นความหนาของชั้นเกลือหินล้วน ๆ ได้ชั้นโพแทช 348 เมตร และเหนือชั้นในโพแทชอีก 6 เมตร ชั้นเกลือหินนี้มีแรยิปซัม (gypsum,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) และแร่แอนไฮไดรต์ (anhydrite,  $\text{CaSO}_4$ ) ปนอยู่บ้างเล็กน้อยประมาณร้อยละ 2 - 3 และมีอินทรียสารปนในเกลือหินทำให้เกลือหินมีสีเทาดำปนอยู่บ้างเป็นช่วงๆ นอกจากนี้ยังพบชั้นแร่แอนไฮไดรต์ซึ่งมีความหนาค่อนข้างสม่ำเสมอตลอดประมาณ 1 - 2 เมตรวางตัวได้ชั้นเกลือหินและทับอยู่บนหินทรายเนื้อละเอียด ตรงรอยต่อระหว่างชั้นแร่แอนไฮไดรต์กับชั้นหินทรายนี้มักพบอินทรียสารสีดำหนาประมาณ 0.5 เซนติเมตร หินทรายนี้ละเอียดนี้มีสีเทาแกมเขียวหนาประมาณ 40 เซนติเมตรวางตัวทับอยู่บนหินทรายสีน้ำตาลแดงซึ่งหนามากอีกทีหนึ่ง จากการเจาะพบว่าทุกหลุมที่เจาะผ่านชั้นเกลือหินจะพบแร่แอนไฮไดรต์ หินทรายสีเทาแกมเขียวและหินทรายสีน้ำตาลแดงตามลำดับจากบนลงล่าง ชั้นหินทรายสีน้ำตาลแดงมีความหนามากกว่า 144 เมตร<sup>5.9</sup> แหล่งแร่คาร์บอเนตของไทยพบแรชิลไวต์ปนอยู่บ้างแต่เป็นส่วนน้อยโดยพบว่ารวมอยู่กับเกลือหินซึ่งชั้นเกลือหินนี้มีบางบริเวณที่เจาะพบนับว่าหนามาก นอกจากนี้แล้วยังพบแร่ทาคิไฮโดรต์ซึ่งนับว่าไม่ค่อยพบบ่อยนักในส่วนอื่นของโลก แต่พบมากในภาคตะวันออกเฉียงเหนือของประเทศไทย<sup>4.5</sup>

สำหรับแร่คาร์บอเนตที่เจาะพบเป็นชั้นหนามากพิเศษเมื่อเปรียบเทียบกับแหล่งแร่คาร์บอเนตอื่นๆ ทั่วโลก จากการเจาะสำรวจพอจะคาดคะเนได้ว่าพื้นที่ที่มีชั้นแร่เนื้ออยู่ใต้ผิวดินคลุมพื้นที่ไม่น้อยกว่า 4,500 ตารางกิโลเมตร โดยคลุมพื้นที่ส่วนใหญ่ทางส่วนกลางและทางตะวันตกของแหล่งทั้งสองคิดเป็นปริมาณแร่สำรองได้ประมาณ 270,000 ล้านตัน ซึ่งคิดเฉลี่ยความหนา 38 เมตร ปริมาณของโพแทสเซียมออกไซด์มากกว่าร้อยละ 5 สำหรับเกลือหินนั้น



รูปที่ 1.2 รูปตัดแอ่งเกลือหินและโพแทชจากการเจาะสำรวจที่อำเภอวานรนิวาส จังหวัดสกลนคร <sup>5</sup>

คาดว่าอยู่ใต้ผิวดิน ในพื้นที่ทั้งหมดของแหล่งทั้งสองซึ่งมีพื้นที่มากถึงประมาณ 50,000 ตาราง กิโลเมตรและมีปริมาณเกลือหินไม่ต่ำกว่า 10 ล้านล้านตัน <sup>4</sup>

เกี่ยวกับแมกนีเซียมคลอไรด์นั้นมีกระบวนการหนึ่งซึ่งใช้ในวงการอุตสาหกรรม คือ Dow process ซึ่งเป็นวิธีการแยกแมกนีเซียมจากน้ำทะเล ในน้ำทะเลมีโซเดียมคลอไรด์ โพแทสเซียมคลอไรด์ แมกนีเซียมคลอไรด์ และสารประกอบอื่นๆ อีกหลายชนิด ตามวิธีนี้

แมกนีเซียมจะถูกแยกออกมาในรูปของแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ซึ่งไม่ละลายน้ำโดยการให้น้ำทะเลทำปฏิกิริยากับปูนขาว ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) แมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ที่แยกออกมานี้เป็นสารตั้งต้นที่สามารถนำไปผลิตสารประกอบต่างๆของแมกนีเซียมได้อีกมากมายหลายชนิด<sup>10</sup> ส่วนวิธีการแยกโพแทสเซียมคลอไรด์และโซเดียมคลอไรด์นั้นก็มีวิธีที่ใช้ในวงการอุตสาหกรรมแล้วเช่นกัน เช่น ในการแยกโพแทสเซียมคลอไรด์ออกจากแควชิลวินิต (แควชิลวินิต *sylvinite* มีโพแทสเซียมคลอไรด์และโซเดียมคลอไรด์ปนอยู่ด้วยกัน) อาศัยความแตกต่างของการละลายระหว่างโพแทสเซียมคลอไรด์และโซเดียมคลอไรด์ในน้ำที่อุณหภูมิสูง แล้วปล่อยให้ตกผลึกที่อุณหภูมิต่ำ โพแทสเซียมคลอไรด์จะตกผลึกออกมาก่อน<sup>11, 12</sup> หรือใช้วิธีการลอยแร่โดยใช้สารเคมีประเภทสารอินทรีย์บางชนิด เช่น สารประกอบโอเลอเตต (oleate) กรดแนพธีนิก (naphthenic acid) กรดไลโนเลนิก (linolenic acid) ฯลฯ เดิมลงไปเล็กน้อย แล้วทำให้เป็นฟองด้วยการเป่าลมลงไป โพแทสเซียมคลอไรด์ (หรือโซเดียมคลอไรด์ขึ้นอยู่กับสารเคมีที่ใช้) จะลอยขึ้นเป็นแผ่นฟิล์มบางๆแยกออกมาได้<sup>11, 13</sup> หรือใช้วิธีทางไฟฟ้าสถิตย์ทำให้เกิดประจุในผงแร่ (มีแควชิลไวต์ เกลือหิน และแควคิเซอไรต์) พร้อมกับเติมสารเคมีบางชนิดลงไปปรับสภาวะให้เหมาะสม แร่ต่างชนิดกันจะเกิดประจุต่างกัน ทำให้แยกออกจากกันได้แต่ต้องใช้ความต่างศักย์สูงถึง 100,000 โวลต์ วิธีนี้เป็นวิธีค่อนข้างใหม่ (ค.ศ. 1984) และอ้างว่ามีข้อได้เปรียบกว่าวิธีลอยแร่ เช่น ประหยัดกว่าถึง 10 เท่า และไม่ก่อให้เกิดปัญหาสภาวะแวดล้อมเป็นพิษอันเนื่องมาจากน้ำทิ้ง<sup>14</sup> ที่เป็นคาร์บอนิลไลต์โดยตรงนี้มีรายงานในปี ค.ศ. 1983 แต่เป็นคาร์บอนิลไลต์ที่ตกผลึกได้จากน้ำทะเล (มีองค์ประกอบคล้ายกับแร่คาร์บอนิลไลต์ที่ใช้ศึกษาในการทดลองนี้) ซึ่งก็อาศัยสมบัติในการละลายได้ดีในน้ำร้อนของโพแทสเซียมคลอไรด์เช่นกันทำให้แยกโพแทสเซียมคลอไรด์ออกมาได้ แต่ไม่ได้กล่าวถึงโซเดียมคลอไรด์และแมกนีเซียมคลอไรด์<sup>15</sup>

วัตถุประสงค์ของโครงการนี้คือต้องการแยกแมกนีเซียมคลอไรด์ออกจากแควคาร์

น้ำไลต์โดยจะใช้ วิธีทางเคมี เดิมในตัวโครงการที่ยื่นขออนุมัตินั้น (ดูสำเนาในภาคผนวก 3) ระบุว่าจะใช้วิธีตกตะกอนด้วยสารเคมี (บทที่ 2) แต่ในภายหลังพบว่าวิธีนี้ไม่ค่อยได้ผลดีนักจึงได้ดัดแปลงเพิ่มเติมวิธีอื่นเข้ามาด้วย วิธีที่เพิ่มเข้ามานี้ ได้แก่ การทดลองสกัดแมกนีเซียมออกจากสารละลายโดยใช้ TBP (บทที่ 3) การสกัดด้วยเอทิลแอลกอฮอล์ (บทที่ 4) และการแยกโดยวิธีอิเล็กโทรไลต์ (บทที่ 5) ทั้งหมดนี้การสกัดด้วยเอทิลแอลกอฮอล์จะมีข้อได้เปรียบมากกว่าวิธีอื่น จากการตรวจสอบเอกสารอ้างอิงและบทความปริทัศน์ยังไม่เคยพบว่ามีการกล่าวถึงวิธีนี้มาก่อน กล่าวคือ อาศัยคุณสมบัติในการละลายของแมกนีเซียมคลอไรด์ซึ่งละลายในเอทิลแอลกอฮอล์ได้ดีกว่าโพแทสเซียมคลอไรด์และโซเดียมคลอไรด์ ทำให้สามารถใช้เอทิลแอลกอฮอล์สกัดแมกนีเซียมคลอไรด์ออกมาได้และนอกจากนี้การที่โพแทสเซียมคลอไรด์และโซเดียมคลอไรด์มีค่าความถ่วงจำเพาะต่างกันและมีความละเอียด-หยาบไม่เท่ากันทำให้โพแทสเซียมคลอไรด์และโซเดียมคลอไรด์แยกกันอยู่คนละชั้นในเอทิลแอลกอฮอล์ ทำให้สามารถแยกโพแทสเซียมคลอไรด์ออกจากโซเดียมคลอไรด์ ได้อีกด้วย และท้ายสุดแอลกอฮอล์ที่ใช้แล้วยังสามารถกลั่นกลับคืนมาใช้ได้อีก