ตอนที่ 2 การทำรูไทล์บริสุทธิ์

2.1 สารเคมีและอุปกรณ์

สารเคมี

- CCl_4 (Carlo Erba , RPE)
- $SOCl_2$ (purum , > 99 % , Fluka 88952)
- MnO_2 (Lr , Ajax Chemicals) ใช้สำหรับเตรียมก๊าซคลอรีน
- HCl (AR , Carlo Erba) ใช้สำหรับเตรียมก๊าซคลอรีน

อุปกรณ์

- เครื่องวัดความขาวสว่าง (Photovolt , Model 557)
- เตาเผาแบบท่อ(Tube furnace , Linberg Type 167 , Solabasic) สามารถทำความร้อนได้ถึง 1200 ° C
- หลอดแก้วควอร์ตซ์ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 18 มม. ยาว 56 ซม.

2.2 วิธีการทดลอง

นำรูไทล์หยาบที่สกัดได้จากตอนที่ 1 มาทำปฏิกิริยาคลอริเนชันที่อุณหภูมิประมาณ 400 °C โดยนำรูไทล์หยาบใส่ไว้ในหลอดแก้วควอร์ตซ์และนำไปวางไว้ในเตาเผาแบบท่อ (tube furnace) อุณหภูมิของเตาเผาประมาณ 400 °C แล้วผ่านไอสารเติมคลอรีน(chlorinating agent) เข้าไปในท่อ (รูปที่ 4 และ 6) TiO_2 ในรูไทล์หยาบจะทำปฏิกิริยากับคลอรีนอะตอมที่แตกตัวจากสารเติมคลอรีนเกิดเป็น $TiCl_4$ ในสภาพที่เป็นไอและจะถูกก๊าซไนโตรเจนพัดพาออกไปจากหลอด เมื่อพ้นจากบริเวณที่ร้อนออกมา $TiCl_4$ ก็จะควบแน่นเป็นของเหลวและจะถูกเก็บสะสมไว้ในภาชนะที่หล่อด้วยน้ำเย็นเพื่อช่วยในการควบแน่น (รูปที่ 6)

[$TiCl_4$ ไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับน้ำหรือแม้แต่ความชื้นในอากาศ การทดลองในขั้นนี้รอยต่อระหว่างอุปกรณ์ทุกแห่งจะต้องแน่นสนิท ถ้ามีรอยรั่วแม้แต่เล็กน้อยก็จะสังเกตเห็นได้ทันทีจากการเกิดควันสีขาวหนาทึบเนื่องจาก $TiCl_4$ ทำปฏิกิริยากับไอน้ำในอากาศเกิดเป็นก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ (HCl gas)]

ผลิตภัณฑ์ $TiCl_4$ ที่ได้นำมากลั่นอีกครั้ง(กลั่นแบบลดความดัน , รูปที่ 9)เพื่อแยกเอา $TiCl_4$ ที่บริสุทธิ์ออกจากสิ่งเจือปนอื่น หลังจากนั้นจึงนำ $TiCl_4$ มาแปรสภาพเป็น TiO_2 โดยให้ทำปฏิกิริยากับน้ำแล้วตกตะกอนด้วย NH_4OH ตะกอนที่ได้จะมีสีขาว กรองตะกอน อบให้แห้ง ก็จะได้ TiO_2 สีขาว ซึ่งเมื่อนำไปเผาที่ 800 °C ก็จะกลายเป็นรูไทล์

อย่างไรก็ตาม การผลิตรูไทล์ตามวิธีที่อธิบายมาข้างบนนี้ผลิตภัณฑ์รูไทล์ที่ได้ในขั้นสุดท้ายจะมีสีน้ำตาลอ่อนซึ่งยังไม่ตรงกับวัตถุประสงค์ สิ่งที่ต้องการ คือ รูไทล์ในขั้นสุดท้ายจะต้องเป็นสีขาวบริสุทธิ์ ด้วยเหตุนี้การแปรสภาพ $TiCl_4$ เป็น TiO_2 ที่กล่าวถึงในขั้นสุดท้ายข้างบนนั้นจึงต้องนำมาแก้ไขดัดแปลงใหม่โดยหลีกเลี่ยงการใช้น้ำและ NH_4OH จึงนำไปสู่การออกแบบอุปกรณ์การทดลองใหม่ใช้ก๊าซโอโซนทำปฏิกิริยากับ $TiCl_4$ โดยตรงที่อุณหภูมิประมาณ 100-200 °C แต่อุปกรณ์ดังกล่าวยังมีประสิทธิภาพต่ำและผลิตได้ปริมาณเพียงเล็กน้อยเท่านั้น (รูปที่ 10)

2.3 ผลการทดลองและอภิปราย

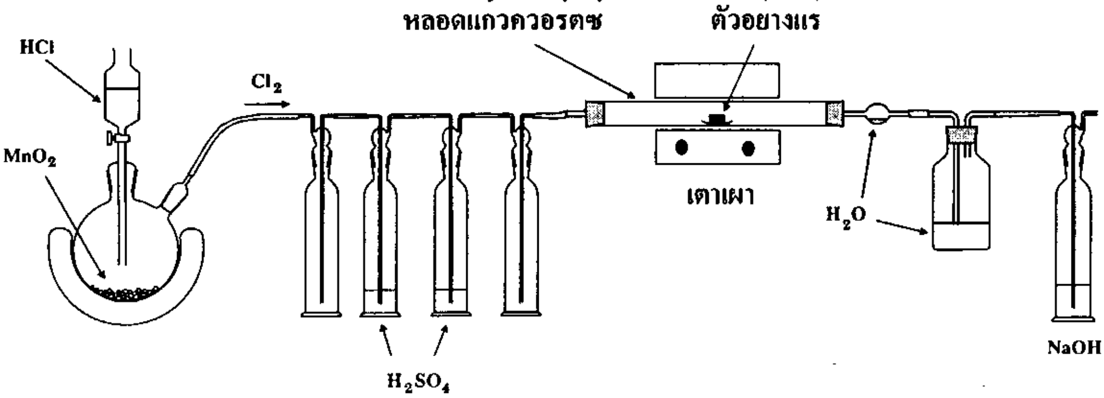
สิ่งสำคัญสำหรับการทำปฏิกิริยาคลอริเนชัน คือ สารเติมคลอรีน (chlorinating agents) ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้สารเติมคลอรีนด้วยกัน 3 ชนิด คือ

- Cl_2 (ก๊าซคลอรีน)
- $SOCl_2$ (thionyl chloride)
- CCl_4 (carbon tetrachloride)

โดยสาร 2 ชนิดแรกเป็นสารต้องห้าม ***ไม่สามารถหาซื้อได้ในท้องตลาด***

Cl_2

ในระยะแรกที่เริ่มต้นการทดลองปฏิกิริยาคลอริเนชันนั้นเริ่มด้วยการใช้ก๊าซ Cl_2 เนื่องจากก๊าซ Cl_2 ไม่สามารถหาซื้อได้ในท้องตลาด จึงใช้วิธีทางเคมีทำก๊าซ Cl_2 ขึ้นเองโดยใช้ MnO_2 (แมงกานีสไดออกไซด์) ทำปฏิกิริยากับกรดเกลือเข้มข้นจะได้ก๊าซ Cl_2 ผ่านก๊าซ Cl_2 นี้



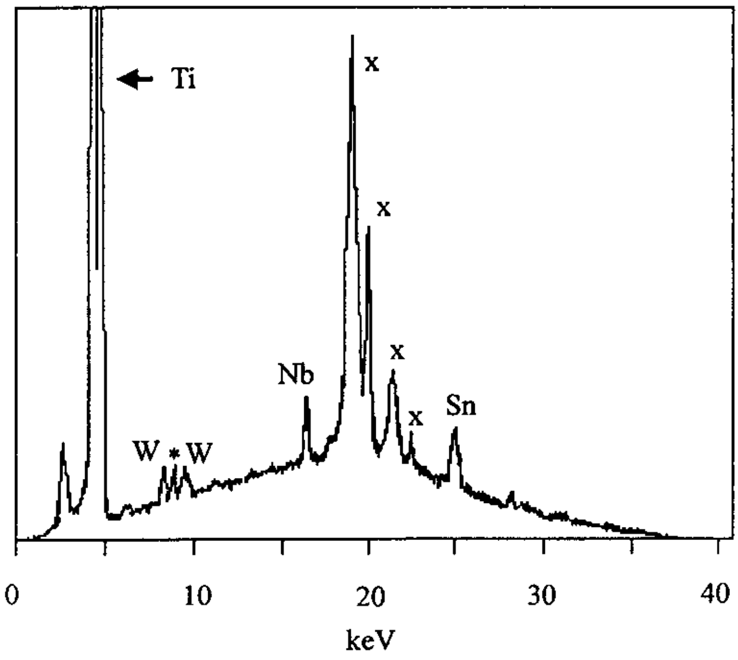
รูปที่ 4 การจัดอุปกรณ์ปฏิกิริยาคลอริเนชันโดยใช้ก๊าซคลอรีน

ไปในหลอดแก้วควอร์ตซ์ที่บรรจุผงรูไทล์หยาบซึ่งหลอดนี้วางอยู่ในเตาเผาแบบท่อ อุณหภูมิของเตาเผาประมาณ 400 °C การจัดอุปกรณ์ของการทดลองนี้แสดงในรูปที่ 4

ผลการทดลองกับก๊าซ Cl_2 นี้เป็นไปอย่างจำกัดมาก ผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นได้จริงแต่น้อยมาก ส่วนใหญ่แล้วไม่เพียงพอที่จะนำไปศึกษาในขั้นต่อไป ประสบการณ์ในขั้นนี้เพียงเป็นการยืนยันว่าเกิดปฏิกิริยาได้จริงและทำให้เกิดแนวคิดในเรื่องการจัดตั้งอุปกรณ์คลอริเนชันเท่านั้น สาเหตุที่สำคัญที่เกิดปฏิกิริยาได้น้อยก็คือ ปริมาณก๊าซ Cl_2 มีน้อย ก๊าซคลอรีนที่ผลิตขึ้นเอง (ในภาชนะอยู่ทางด้านซ้ายมือสุดของรูปที่ 4) ถูกจำกัดด้วยขนาดของภาชนะที่ใช้ผลิต นอกจากนี้การไหลของก๊าซก็ไม่สม่ำเสมอ ในช่วงแรกที่เติมกรดเกลือลงไปใหม่ๆจะมีก๊าซเกิดขึ้นมาก แต่เมื่อเวลาผ่านไปปริมาณก๊าซ Cl_2 ก็จะลดลง การไหลของก๊าซ Cl_2 ที่ผ่านเข้าไปทำปฏิกิริยากับรูไทล์หยาบก็จะน้อยลงเป็นอันมาก

<u>$SOCl_2$</u>

จากการที่ประสบปัญหากับการใช้ Cl_2 จึงได้หาสารเติมคลอรีนอื่นที่จะนำมาใช้แทน ซึ่งก็มีที่อยู่ในข่ายจะใช้ได้ คือ $SOCl_2$ และ CCl_4 ในระหว่างสาร 2 ตัวนี้ $SOCl_2$ น่าจะเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายกว่าจึงได้ทำการทดลองกับ $SOCl_2$ ก่อน การจัดอุปกรณ์ การทดลองจะเป็นไป



*รูปที่ 5 สเปกตรัม EDXRF ของผลิตภัณฑ์ TiO_2 ที่ได้จากปฏิกิริยาคลอริเนชันกับ $SOCl_2$ (x เป็นพีกที่เกิดจากการกระเจิงแสง , * เป็น พีกรวมของ Ti)*

ดังรูป 6 (เพียงแต่ภาชนะที่บรรจุ CCl_4 ในรูปนั้นเปลี่ยนเป็นบรรจุ $SOCl_2$ แทน) $SOCl_2$ ไวต่อการเกิดปฏิกิริยาจริงดังคาด สามารถทำปฏิกิริยากับ TiO_2 ในรูไทล์หยาบเกิดเป็น $TiCl_4$ ได้ แต่ในขณะเดียวกันก็ทำปฏิกิริยากับธาตุอื่นที่ปนเป็นมลทินในรูไทล์หยาบ (W , Nb , Sn) ด้วย ซึ่งเมื่อนำ $TiCl_4$ ไปแปรสภาพเป็น TiO_2 แล้ว(ในขั้นสุดท้าย)ก็จะพบว่ามีออกไซด์ของธาตุอื่นปนอยู่ใน TiO_2 ด้วย คือ WO_3 , Nb_2O_5 และ SnO_2 ดังแสดงในรูปที่ 5

ได้ทำการวิเคราะห์หาปริมาณของ W , Nb และ Sn ที่เป็นมลทินอยู่ในผลิตภัณฑ์ TiO_2 ด้วยโดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยเครื่อง EDXRF ผลการวิเคราะห์แสดงในตารางที่ 2

การศึกษาปฏิกิริยาคลอริเนชันด้วย $SOCl_2$ นี้ไม่สามารถศึกษาให้ได้ข้อมูลละเอียดกว่านี้ เนื่องจาก $SOCl_2$ ที่มีอยู่ถูกใช้ไปจนหมดและเมื่อสั่งซื้อเพิ่มเติมก็ได้รับแจ้งว่าไม่มีขายเป็นสารต้องห้าม การศึกษากับ $SOCl_2$ จึงต้องยุติลงและได้เริ่มเปลี่ยนไปใช้ CCl_4 แทน (<u>หมายเหตุ</u> $SOCl_2$ ที่นำมาศึกษานี้เป็นของเก่าที่มีเหลืออยู่ในห้องเก็บสารเคมีของภาควิชาเคมี ซึ่งเข้าใจว่าคงจะซื้อไว้นานแล้ว)

ตารางที่ 2 *ปริมาณ W , Nb , Sn ที่เป็นมลทินในผลิตภัณฑ์ TiO_2 จากปฏิกิริยาคลอริเนชันด้วย $SOCl_2$*

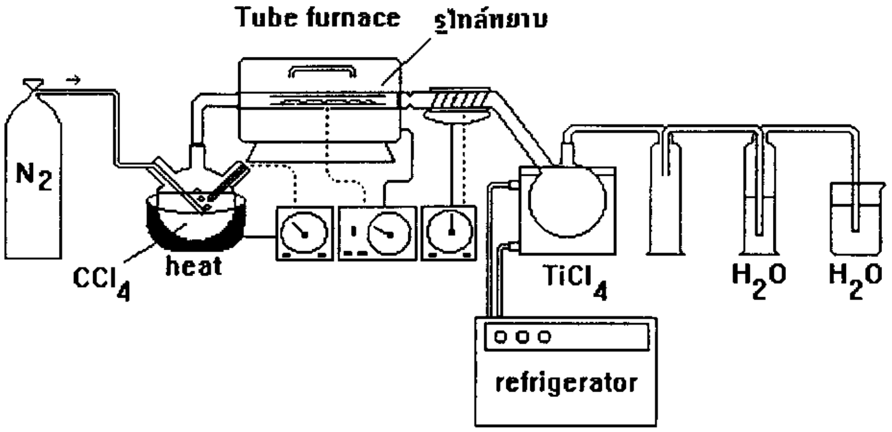
การทดลองที่	W , %	Nb , %	Sn , %
1	0.16	0.004	0.62
2	0.29	0.087	0.46
3	0.14	0.006	0.13

<u>CCl_4</u>

ในการใช้ CCl_4 เป็นสารเติมคลอรีนนั้น การจัดอุปกรณ์ได้จัดแสดงดังรูปที่ 6

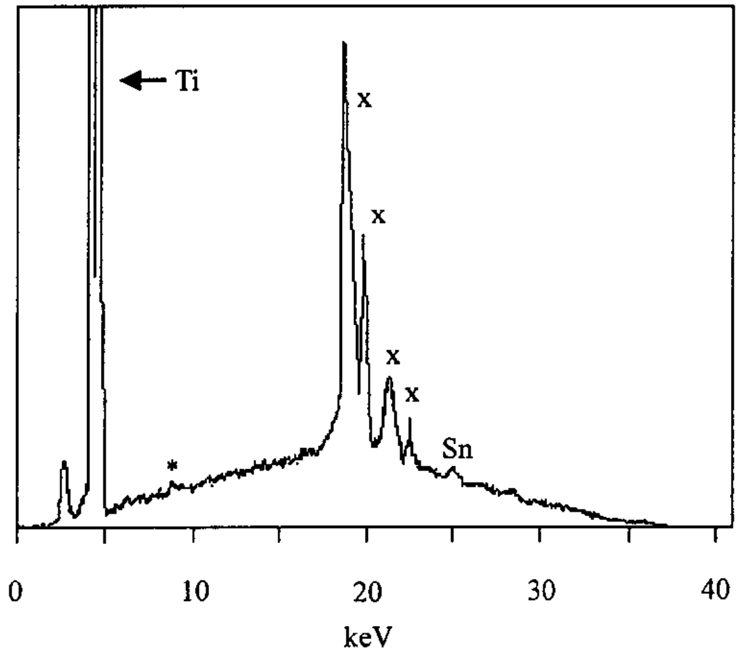
การศึกษาปฏิกิริยาคลอริเนชันนี้ในระยะหลัง(หลังการใช้ Cl_2 และ $SOCl_2$) ได้ใช้ CCl_4 ทั้งหมด เพราะเป็นสารที่หาได้ง่าย

CCl_4 สามารถทำปฏิกิริยากับรูไทล์หยาบได้เช่นกันแต่จะไม่ไวเท่า $SOCl_2$ แต่ก็เป็นข้อดี คือ ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีธาตุอื่นปนอยู่น้อยหรือไม่มีเลย เช่น W , Nb และ Sn ที่เคยพบเป็น

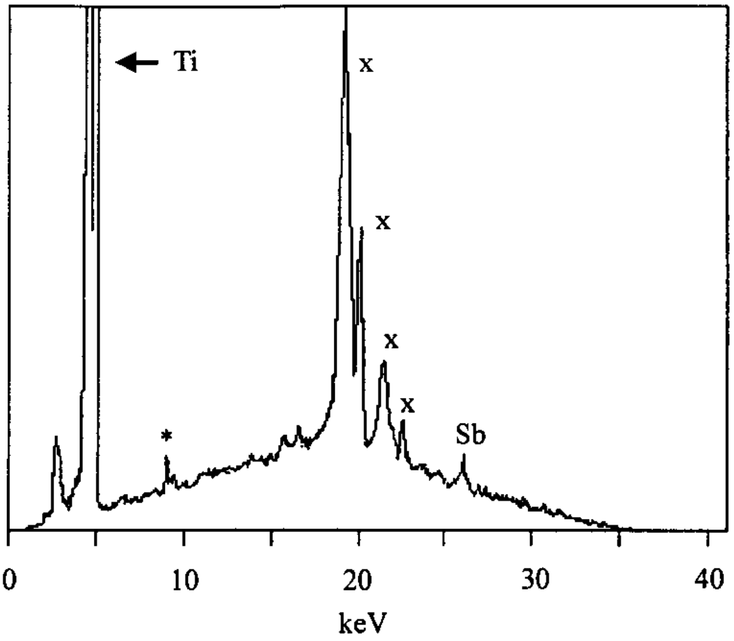


รูปที่ 6 การจัดอุปกรณ์ปฏิกิริยาคลอริเนชันโดยใช้ CCl_4

มลทินในกรณีที่ใช้ $SOCl_2$ ก็พบเพียง Sn อย่างเดียวและเป็นบางครั้งเท่านั้น รูปที่ 7 เป็นสเปกตรัมของ TiO_2 ที่ผลิตได้จากวิธีนี้ จะเห็นว่ามี SnO_2 ปนอยู่เล็กน้อยเปรียบเทียบกับรูปที่ 8 ซึ่งเป็น TiO_2 จากบริษัทไทยเมล่อนโพลิเอสเทอร์ที่นำเข้าจากต่างประเทศ จะเห็นว่ามี Sb (ธาตุพลวง , ในผลิตภัณฑ์จะอยู่ในรูปของ Sb_2O_3) ปนอยู่เล็กน้อยด้วยเช่นกัน



*รูปที่ 7 สเปกตรัม EDXRF ของผลิตภัณฑ์ TiO_2 ที่ได้จากปฏิกิริยาคลอริเนชันกับ CCl_4 (* เป็นพีกรวมของ Ti)*



รูปที่ 8 สเปกตรัม EDXRF ของ TiO_2 จากบริษัทไทยเมล่อนโพลิเอสเทอร์
*(* เป็นพีกรวมของ Ti)*

การวัดความขาวสว่างของผลิตภัณฑ์

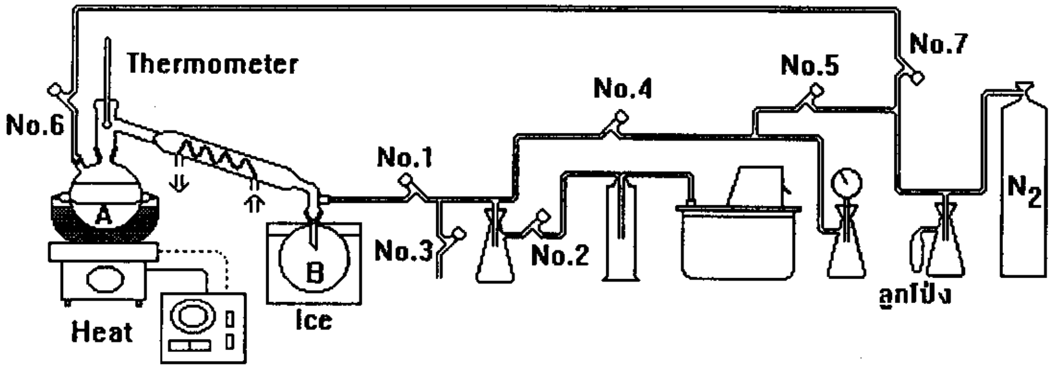
ความขาวสว่างของ TiO_2 เป็นสมบัติสำคัญที่ทำให้ TiO_2 มีประโยชน์ต่อวงการอุตสาหกรรมมาก เช่น ใช้เป็นรงควัตถุสีขาวในอุตสาหกรรมสี อุตสาหกรรมกระดาษ พลาสติก เป็นต้น ดังได้กล่าวมาแล้วว่าผลิตภัณฑ์ที่ทำได้ในงานวิจัยนี้ยังไม่อยู่ในขั้นดีโดยสังเกตว่าจะเป็นสีน้ำตาลจางๆ(หลังจากเผาที่อุณหภูมิ 800 °C แล้ว) ซึ่งก็ได้มีการนำมาวัดความขาวสว่างด้วยโดยการวัดเปรียบเทียบกับ TiO_2 ที่ผลิตจากต่างประเทศ 3 ตัวอย่าง คือ (1) ที่ซื้อมาในรูปของสารเคมี (ใช้แทนด้วยรหัส TiO2ERBA) (2) TiO_2 ที่ได้รับเป็นตัวอย่างมาจากบริษัทไทยเมล่อนโพลิเอสเทอร์ซึ่งนำเข้าจากต่างประเทศเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตเส้นใยสังเคราะห์ (ใช้แทนด้วยรหัส TiO2TMP) และ (3) TiO_2 ที่ได้รับเป็นตัวอย่างมาจากบริษัท ที.โอ.เอ. จำกัด (TOA) ซึ่งนำเข้าจากต่างประเทศเช่นกันเพื่อใช้เป็นรงควัตถุในการผลิตสี (ใช้แทนด้วยรหัส TiO2TOA) ข้อมูลเปรียบเทียบการวัดความขาวสว่างแสดงในตารางที่ 3

$TiCl_4$ ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาคลอริเนชันนี้จะนำมากลั่นแบบลดความดันก่อนเพื่อเป็นการทำให้ $TiCl_4$ บริสุทธิ์ขึ้น อุปกรณ์ในการกลั่นแบบลดความดันนี้จัดดังแสดงในรูปที่ 9 $TiCl_4$ ที่ได้นำไปแปรสภาพเป็น TiO_2 โดยการเติมน้ำและตกตะกอนด้วย NH_4OH จะเกิด

ตารางที่ 3 เปรียบเทียบค่าความขาวสว่างของ TiO_2 ที่ผลิตได้กับ TiO_2 ที่ผลิตจากต่างประเทศ

ตัวอย่าง	ความขาวสว่าง *
TiO_2 จากการใช้ $SOCl_2$	86.2 (เฉลี่ยจาก 3 การทดลอง)
TiO_2 จากการใช้ CCl_4	85.9 (เฉลี่ยจาก 2 การทดลอง)
TiO2ERBA	93.7
TiO2TMP	95.2
TiO2TOA	95.4

** ตัวเลขสูง หมายถึง มีความขาวสว่างมากกว่า (ดีกว่า)*



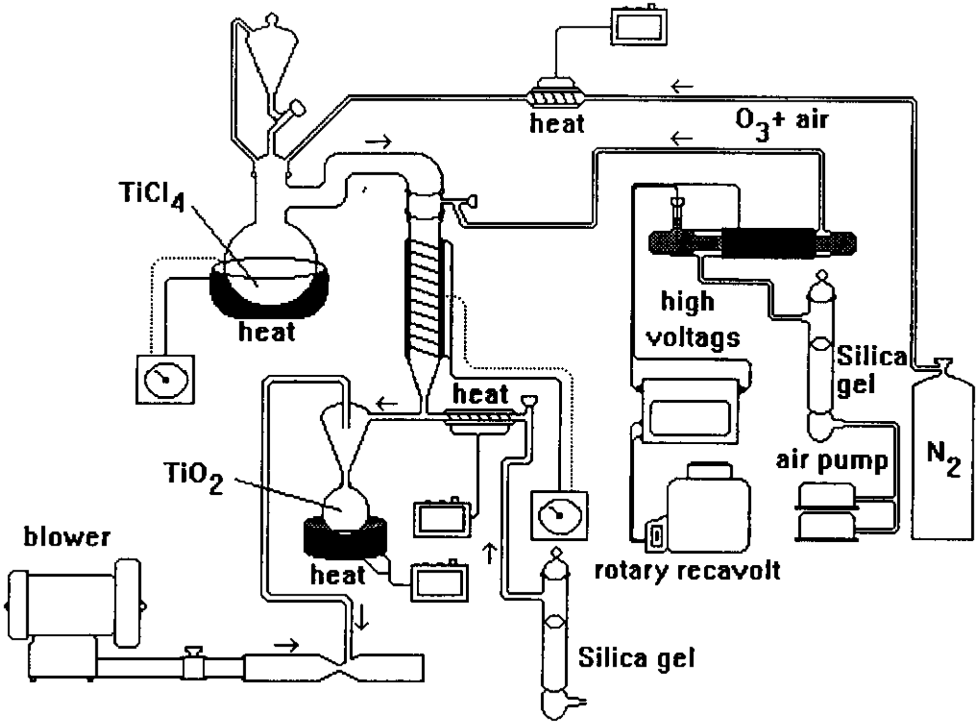
A บรรจุ $TiCl_4$ + มลทิน

B บรรจุ $TiCl_4$ บริสุทธิ์

รูปที่ 9 อุปกรณ์กลั่นแบบลดความดันเพื่อแยก $TiCl_4$

ตะกอนสีขาว TiO_2 กรองและนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิไม่เกิน 100 °C จะได้ผงสีขาว แต่เมื่อนำไปเผาต่อที่ 800-1000 °C จะเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลอ่อน จึงต้องเปลี่ยนวิธีการแปรสภาพ $TiCl_4$ เป็น TiO_2 ใหม่เพื่อให้ได้ผง TiO_2 ที่เป็นสีขาวหลังจากเผาที่ 800 - 1000 °C

วิธีการแปรสภาพ $TiCl_4$ เป็น TiO_2 ที่ดัดแปลงใหม่นี้ได้ทดลองใช้ก๊าซโอโซนพ่นเข้าไปให้ผสมกับไอ $TiCl_4$ ในคอลัมน์หรือภาชนะที่รักษาระดับอุณหภูมิที่ประมาณ 100 °C ดังแสดงในรูปที่ 10



รูปที่ 10 การจัดอุปกรณ์แปรสภาพ $TiCl_4$ เป็น TiO_2 โดยใช้ก๊าซโอโซน

TiO_2 ที่ทำได้จากการใช้ก๊าซโอโซนนี้ผลยังไม่สามารถสรุปได้แน่นอนเพราะมีบางครั้งที่เผาแล้วยังคงเป็นสีขาวไม่เปลี่ยนแปลง แต่ก็มีบางครั้งเช่นกันที่เปลี่ยนสีไปเล็กน้อยเป็นสีน้ำตาลจางๆ (ไม่เข้มเท่าวิธีที่ใช้น้ำกับ NH_4OH) นอกจากนี้ยังมีปัญหาอีกอย่างคือ ยังผลิตได้ในปริมาณน้อย เนื่องจากยังไม่สามารถหาวิธีที่ดีที่จะนำไอ $TiCl_4$ ให้ผ่านเข้าไปในคอลัมน์ได้คราวละมากๆได้