บทที่ 5

การศึกษาการปรับปรุงคุณภาพแร่แมงกานีสโดยวิธีทางเคมี

จากการศึกษาลักษณะเบื้องต้นของแร่แมงกานีส ที่ผ่านมา โดยเฉพาะในการหาส่วนประกอบทางเคมีของแร่แมงกานีส จะพบว่าในบางแหล่งจะมีธาตุมลทินเจือปนอยู่ในปริมาณที่มากเกินกว่ามาตรฐานในการซื้อขาย แม้จะมีการแต่งแร่ทางกายภาพ เพื่อแยกเอาแร่มลทินเจือปนบางส่วนออกไปได้ แต่ก็ยังไม่อาจลดปริมาณธาตุมลทินได้ตามความต้องการ ซึ่งที่พบส่วนใหญ่มักจะได้แก่เหล็กและทองแดง ส่วนแร่บางแหล่งที่มีส่วนประกอบทางเคมีที่เหมาะสม แต่ขาดความว่องไว ทำให้เกิดการทดลองปรับปรุงคุณภาพของแร่โดยวิธีทางเคมีขึ้น โดยมีจุดประสงค์ที่จะลดปริมาณธาตุมลทินที่เจือปนอยู่ (30)(31)(32)(33) ซึ่งจากการศึกษาที่ผ่านมานั้น ยังขาดข้อมูลเกี่ยวกับธรรมชาติและลักษณะของมลทินที่เกิดร่วม ซึ่งจะช่วยให้มีแนวทางในการทดลองได้สมบูรณ์ขึ้น นอกจากนี้ยังมีการทดลอง สร้างผลิตภัณฑ์จากแร่แมงกานีสในรูปสารประกอบต่างๆ (1)(2)(3)(29)(34) ทั้งที่เกี่ยวข้องกับอุตสาหกรรมถ่านไฟฉาย ได้แก่ EMD และ CMD ซึ่งได้กล่าวถึงไปบ้างแล้ว และในอุตสาหกรรมอื่นๆ ได้แก่ $MnSO_4$ เป็นต้น (28) ส่วนการศึกษาการปรับปรุงสภาพของผิวแร่ในแบบ AMD ในแง่ของเฟสและคุณสมบัติที่เปลี่ยนแปลงไป ยังไม่มีการศึกษากันมาก่อน ซึ่งได้ทำการทดลองเบื้องต้นกับแร่แมงกานีส จากแหล่งแร่ทางภาคตะวันออกเฉียงเหนือ 3 แหล่ง คือ HM, HT และPK เพื่อใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานที่สำคัญในการปรับปรุงคุณภาพแร่แมงกานีสจากแหล่งอื่นๆได้อีกวิธีหนึ่ง

ข้อมูลการกำจัดธาตุมลทินโดยวิธีทางเคมี

แร่แมงกานีสเกรดแบตเตอรี่ ที่มีคุณภาพซื้อขายกันทั่วไปนั้น จะต้องมีปริมาณเหล็กน้อยกว่า 5 % และ ทองแดงน้อยกว่า 0.02 % ซึ่งการกำจัดธาตุมลทินในแร่นั้นจำเป็นต้องมีการศึกษาลักษณะของธาตุที่เกิดร่วม หากธาตุนั้นเกิดอยู่ในรูปของแร่อิสระ ซึ่งถ้ามีขนาดใหญ่พอที่จะแยกตัวออกมาได้ในทางกายภาพ ก็อาจใช้การแต่งแร่แยกออกไปได้ หากมีขนาดเล็กเกินกว่าจะแยกตัวออกมาได้ ก็อาจใช้การกำจัดธาตุมลทิน โดยการละลายทางเคมีและคงสภาพของแร่อยู่ได้ แต่หากธาตุนั้นเกิดเป็นองค์ประกอบ (Solid Solution) อยู่ในเนื้อแร่แมงกานีส ซึ่งจะวิเคราะห์ได้โดยอีพีเอ็มเอ เช่น ในแหล่งห้วยเทียน ก็ไม่อาจกำจัดธาตุนั้นโดยการคงสภาพของเม็ดแร่อยู่ นอกจากจะทำการละลายแร่ให้อยู่ในรูปของสารละลาย แล้วจึงทำการกำจัดมลทินออกตามวิธีทางเคมี จึงตกตะกอนสารประกอบของแร่ที่ต้องการออกมา ซึ่งจะเสียค่าใช้จ่ายและมีความยุ่งยากมากกว่า

สำหรับในประเทศไทยได้มีการศึกษาวิธีการกำจัดธาตุมลทิน ที่สำคัญคือ เหล็ก และทองแดง โดยวิธีการทางเคมี จากแหล่งแร่ในประเทศไทย ซึ่งมีผลการทดลองพอสรุปได้ดังนี้คือ

- การกำจัดเหล็กออกจากแร่แมงกานีส (30)(32) เนื่องจากเหล็กมีปรากฏอยู่บนผิวโลกอยู่มาก (46.37%) จึงมักพบปรากฏอยู่ในแหล่งแร่ต่างๆ โดยเฉพาะแหล่งแร่แมงกานีสซึ่งมักพบอยู่ในรูปของออกไซด์ในรูปของ Fe_2O_3 และFeO การที่มีเหล็กปนในปริมาณมาก ทำให้ %MnO_2 ในสินแร่ลดน้อยลง และเป็นสิ่งที่ไม่ต้องการอีกด้วย ในการกำจัดเหล็กโดยทั่วไปมักใช้วิธีละลายด้วยกรด (Acid Leaching) ซึ่งมักจะใช้กรดกำมะถัน เนื่องจากออกไซด์ของเหล็กสามารถทำปฏิกิริยาได้ ดังสมการ

$$4FeO \longrightarrow Fe_3O_4 + Fe$$

$$Fe_3O_4 + Fe + 4H_2SO_4 \longrightarrow 4FeSO_4 + 4H_2O$$

และ $FeSO_4$ เมื่อ ถูกทำให้ร้อนกับ H_2SO_4 จะได้เป็น $Fe(SO_4)_3$ ดังสมการ

$$2FeSO_4 + 2H_2SO_4 \longrightarrow Fe(SO_4)_3 + SO_2 + 2H_2O$$

จากผลการทดลอง(30)(31)พบว่า กรดกำมะถันความเข้มข้น 1:1 นำมาละลายตัวอย่างแร่ ที่อุณหภูมิ 80-100°ซ ในระยะเวลาประมาณ 2.5 - 3.5 ชม. จะให้ผลดี โดยการละลายของเหล็กจะขึ้นกับปริมาณกรดตั้งต้นที่ใช้ ซึ่งอย่างน้อยที่สุดต้องใช้กรด 27.6 กรัม ต่อแร่ 50 กรัม เพื่อกำจัดเหล็กจากแหล่งแร่ที่มีเหล็กปนอยู่ 15% ลดลงจนเหลือ 5% หากใช้ในการละลายแร่ดิบโดยตรง แต่หากทำการแต่งแร่ด้วยเครื่องแยกแร่แม่เหล็กไฟฟ้าไปก่อนแล้ว ก็จะช่วยให้ปริมาณกรดที่จะใช้ลดลงไปได้เหลือเพียง 18.4 กรัม

- การกำจัดทองแดงออกจากแร่แมงกานีส(33) ได้มีการศึกษาทดลองวิธีกำจัดทองแดงโดยวิธีทางเคมีออกจากแร่แมงกานีส จากแหล่งห้วยเทียน ซึ่งครั้งนั้น สันนิษฐานว่า พบทองแดงเจือปนในรูปของแร่แคลโคไซด์(Cu_2S)เกิดเป็นเส้นเล็กๆ แทรกอยู่ในแร่คริปโตมีเลน โดยทดลอง 3 วิธี วิธีแรกทำการละลายแร่ด้วย กรดกำมะถันความเข้มข้นอย่างน้อย 40% ปริมาตร 50 มล.กับแร่ขนาด -100 เมช จำนวน 50 กรัม ที่อุณหภูมิ 90°ซ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง สามารถลดปริมาณทองแดงได้น้อยมาก วิธีที่ 2 นำแร่บดละเอียดขนาด -200 เมช จำนวน 50 กรัมไปเผาที่ 600°ซ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วนำมาละลายด้วย กรดกำมะถัน 40% ผลที่ได้สามารถลดปริมาณทองแดง ได้จาก 0.11 เหลือ 0.01 แต่ปริมาณเหล็กไม่ลดลง ซึ่งเป็นแนวทางคล้ายคลึงกับ การกระตุ้นผิวแร่แบบ AMD และวิธีที่ 3 เป็นการใช้ วิธีแรกร่วมกับวิธีที่ 2

โดยเริ่มจากการนำแร่ขนาด -200 เมช มาละลายด้วยกรดกำมะถัน 40% ที่อุณหภูมิ 90°ซ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำให้ได้ ปริมาณเหล็กลดลงจาก 10.20% เหลือเพียง 2.71% และทองแดงลดลงจาก 0.11% เหลือ 0.07% จากนั้น นำแร่มาเผาที่ 600°ซ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วนำไปละลายซ้ำอีกครั้ง ทำให้ได้ปริมาณของเหล็กลดลงเล็กน้อยเหลือ 2.23% และทองแดงลดลงเหลือ 0.01% ซึ่งวิธีการนี้ใช้ได้ผลหากทองแดงเกิดในรูปที่แยกตัวออกมาเป็นแร่อิสระ

<u>การศึกษาขบวนการกระตุ้นผิวแร่แมงกานีสทางเคมี (AMD)</u>

จากข้อมูลการศึกษาเฟสของแร่แมงกานีสในต่างประเทศ พบว่า แอคติวิตีของแร่จะสัมพันธ์กับเฟสของแร่ดังได้กล่าวมาแล้ว จึงได้มีการศึกษา วิธีการเปลี่ยนเฟสของ MnO_2 โดยกรรมวิธีต่างๆกันมาตลอด ทำให้สามารถเลือกขบวนการที่เหมาะสมในการเปลี่ยนเฟสของแร่ได้ คาฮูน (Cahoon, N.C.)(42) ได้ทำการรวบรวมขบวนการที่เผยแพร่ ดังแสดงในแผนผังภาพที่ 5.1 ขบวนการที่สนใจในการศึกษาครั้งนี้คือการเปลี่ยนเฟสของแร่ให้อยู่ในรูปของแกมมาเฟส ซึ่งจะกระทำต่อผิวของแร่ ที่เรียกว่า "การกระตุ้นผิวแร่ทางเคมีแบบ AMD"

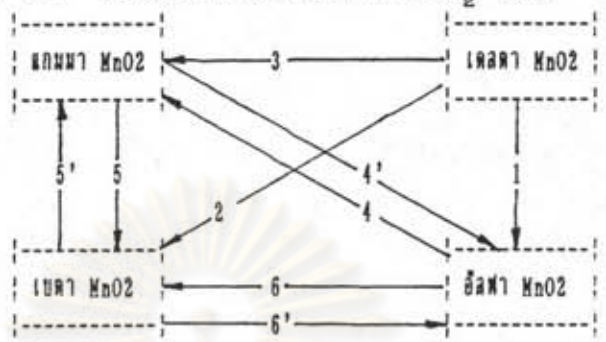
ขบวนการกระตุ้นผิวแร่แมงกานีสทางเคมี มีการศึกษาเผยแพร่ครั้งแรก โดย ชาร์ล เบอร์เกส (Charles F.Burgess) ในปี ค.ศ.1919 (100) ซึ่งได้พบว่า ความว่องไวของแร่แมงกานีสไม่ขึ้นแต่ เฉพาะ %MnO_2 เท่านั้น แต่ขึ้นกับลักษณะทางกายภาพด้วย แร่ที่มีเนื้อแน่นและแข็งจะให้ความว่องไวน้อยกว่าแร่ที่อ่อนและพรุน ซึ่งสภาพผิวแร่เช่นนี้อาจมาจากการเปลี่ยนรูปแมงกานีสให้อยู่ในรูปออกไซด์ต่ำ แล้วจึงนำไปทำปฏิกิริยากับกรดเพื่อละลายเอาส่วนที่ไม่ต้องการออกไป และทำให้แมงกานีสออกไซด์เปลี่ยนรูปกลับมา และมีผิวที่มีความพรุนตัวสูงขึ้น ในการศึกษาครั้งนี้ มีจุดประสงค์ที่จะศึกษา การเปลี่ยนแปลงในรูปของเฟสของแร่ซึ่งมีความสัมพันธ์กับแอคติวิตี ว่าแร่จากแหล่งต่างๆกันอาจใช้กรรมวิธี คล้ายคลึง ในการเปลี่ยนเฟสของแร่ได้มากน้อยเพียงใดหรือไม่ ขบวนการนี้ แบ่งออกได้เป็น 2 ขั้นตอน ที่สำคัญ คือ การเผาแร่เพื่อเปลี่ยนเฟสของแร่ให้อยู่ในรูปออกไซด์ต่ำลง (Mn_2O_3) และการละลายผิวแร่ด้วยกรดกำมะถันเพื่อเปลี่ยนเฟสของแร่ให้อยู่ในรูปที่มีความว่องไวขึ้น ขณะเดียวกันก็ช่วยละลายธาตุมลทินที่เจือปน และทำให้แร่มีความพรุนตัวขึ้นด้วย

1. <u>การเผาแร่เพื่อเปลี่ยนเฟสของแร่แมงกานีส</u>

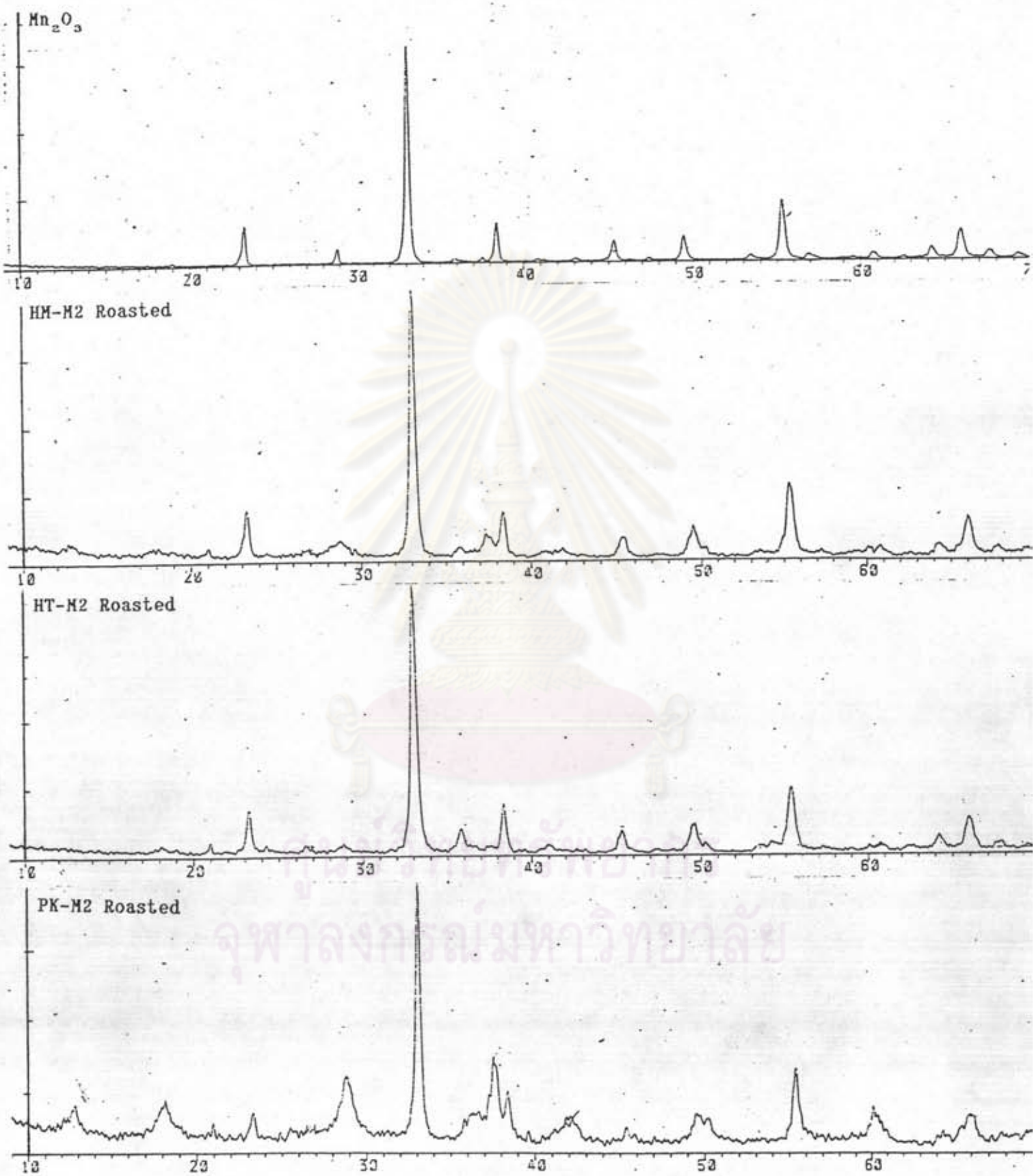
ทำการศึกษาจากตัวอย่างหัวแร่แมงกานีส จากตัวอย่าง HM, HT และ PK ซึ่งผ่านการแต่งด้วยเครื่องแยกแร่แม่เหล็กไฟฟ้า ดิดแม่เหล็กปานกลาง แล้วนำไปเผาแร่ที่ อุณหภูมิประมาณ 600-700°ซ ในระยะเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อเปลี่ยนแร่ให้อยู่ในเฟส Mn_2O_3 นำไปวิเคราะห์ด้วย XRD ซึ่งรูปแบบของรังสีเอ็กซ์ที่ได้ นำมาเปรียบเทียบกับ Mn_2O_3 สังเคราะห์ของ บริษัท

เวนทรอน แสดงในภาพที่ 5.2 พบว่าแร่จากทุกแหล่งสามารถเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของ Mn_2O_3 ได้

ภาพที่ 5.1 ขบวนการเปลี่ยนผลึกของ MnO_2 (42)



การเปลี่ยนแปลง	หมายเลข	ขบวนการที่ใช้
เดลตา เป็น อัลฟา	1	ก. อบในอากาศหรือออกซิเจน ที่ 350-500°ซ ข. อบความดันในน้ำหรือในสารละลายเกลือ ค. ต้มกับสารละลายกรดเจือจาง
เดลตา เป็น เบตา	2	อบในอากาศ ที่ 350-400°ซ
เดลตา เป็น แกมมา	3	ก. อบในอากาศ ที่ 120°ซ ข. ต้มกับน้ำหรือกรดไนตริกเจือจาง
อัลฟา เป็น แกมมา	4	ก. ต้มกับกรดไนตริกเจือจาง ข. สลายด้วยอุณหภูมิเป็น Mn_2O_3 แล้วทำปฏิกิริยากับกรด
แกมมา เป็น อัลฟา	4'	ก. อบในอากาศ ที่ 350-450°ซ ข. อบความดันในน้ำหรือในสารละลายเกลือ
แกมมา เป็น เบตา	5	ก. อบในอากาศ ที่ 350-450°ซ ข. อบความดันในสารละลายเกลือกับด่างที่ออกซิเจน
เบตา เป็น แกมมา	5'	สลายด้วยอุณหภูมิเป็น Mn_2O_3 แล้วทำปฏิกิริยากับกรด
อัลฟา เป็น เบตา	6	อบในอากาศ ที่ 420-500°ซ
เบตา เป็น อัลฟา	6'	ก. อบความดันในสารละลายเกลือ ข. สลายด้วยอุณหภูมิเป็น Mn_2O_3 แล้วทำปฏิกิริยากับกรด



ภาพที่ 5.2 ผลวิเคราะห์ XRD ของตัวอย่างแร่แมงกานีสที่ติดแม่เหล็กปานกลาง (WMag.) หลังการเผาที่ 600-700°ซ

2. การละลายผิวแร่ด้วยกรดกำมะถัน

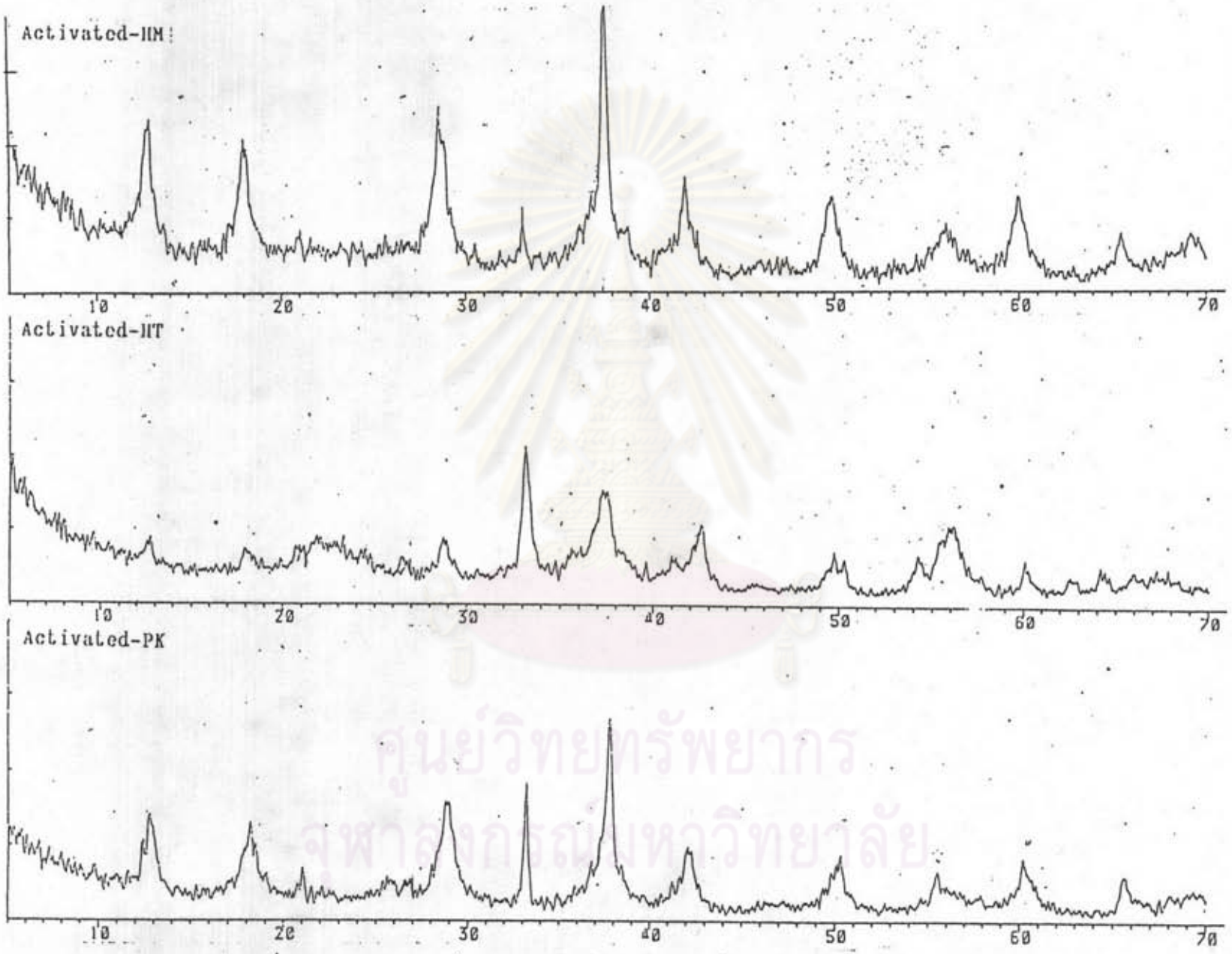
จากการศึกษา การละลายแร่ด้วยกรดกำมะถัน (30) ทำให้ทราบว่า กรดกำมะถันความเข้มข้น 1:1 ปริมาตร 20 มล.จะมีความเหมาะสมในการใช้มากที่สุด โดยทำการละลายแร่ 20 กรัม ที่อุณหภูมิ 100°ซ ในระยะเวลา 2-3 ชั่วโมง จึงนำตัวอย่างแร่ส่วนหนึ่งที่ได้จากการเผาในขั้นแรก ประมาณ 40 กรัม มาละลายในกรดกำมะถันเข้มข้น 1:1 จำนวน 40 มล. ที่อุณหภูมิ 100 °ซ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วนำไปล้างกรดออกให้สะอาด กรองแยกทำให้แห้ง ส่งไปวิเคราะห์ด้วย XRD รูปแบบทางรังสีเอ็กซ์ของผลวิเคราะห์ แสดงอยู่ในภาพที่ 5.3 โดยจะพบแร่ Mn_2O_3 จากการเผาแร่ได้ถูกออกซิไดซ์ กลับมาอยู่ในรูป MnO_2 อีกครั้ง โดยอยู่ในแกมมาและเดลตาเฟส ตามลักษณะธาตุมลทินที่เจือปน เมื่อทดสอบแอคติวิตี ให้ผลแสดงใน ตารางที่ 5.1 พบว่าแร่มีแอคติวิตีดีขึ้น

3. ผลสรุปและข้อคิดเห็นในการทดลอง

กรรมวิธี AMD นี้สามารถนำมาประยุกต์ใช้กับแร่แมงกานีสในประเทศได้ ซึ่งทำให้ได้แร่ที่มีแอคติวิตีสูงขึ้นตามความต้องการ แต่จะมีแร่สูญเสียไปในขบวนการค่อนข้างมาก ซึ่งต้องศึกษาหาจุดที่เหมาะสมของกรรมวิธีในแต่ละขั้นตอนต่อไป นอกจากนี้ยังมีข้อควรคำนึงในปัญหาเกี่ยวกับแอคติวิตี (102) ที่ต้องศึกษาต่อไป

ตารางที่ 5.1 ผลการทดสอบหาค่าแบตเตอรี่แอคติวิตีของตัวอย่างถ่านหลังขบวนการแอคติเวต (หน่วย : โวลต์)

สภาวะการทดลอง		ก่อนขบวนการแอคติเวต			หลังขบวนการแอคติเวต		
		HM1	HT	PK	AHM	AHT	APK
ความต่างศักย์ของวงจรปิด		1.61	1.60	1.43	1.71	1.72	1.60
ความต่างศักย์ของวงจรเปิด (ช่วงละ 30 นาที)							
ช่วงเวลาที่	0	1.44	1.48	1.29	1.50	1.51	1.43
	1	1.30	1.33	1.25	1.40	1.40	1.28
	2	1.26	1.29	1.23	1.35	1.35	1.25
	3	1.24	1.26	1.20	1.31	1.31	1.22
	4	1.21	1.24	1.17	1.29	1.29	1.20
	5	1.19	1.22	1.16	1.27	1.27	1.18
	6	1.17	1.20	1.12	1.25	1.25	1.15
	7	1.15	1.18	0.98	1.22	1.22	1.13



ภาพที่ 5.3 ผลวิเคราะห์ XRD ของตัวอย่างแร่แมงกานีสหลังจากผ่านขบวนการ AMD ของตัวอย่างห้วยม่วง, ห้วยเทียน และผาขาว ประกอบด้วย คริปโตมีเลน เฮนซไทต์, ฮาลเทนซไทต์, เวอร์นาไดต์, ไฮโรฮไซต์ และนิกซันไทต์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย