

ธรรมชาติและประโยชน์ของแมงกานีส

ในการศึกษาคุณสมบัติต่างๆของแร่แมงกานีส ควรจะได้ทราบถึงพื้นฐานของธาตุและสารประกอบต่างๆของแมงกานีสรวมถึงประโยชน์ที่นำไปใช้ได้โดยสังเขป เพื่อเป็นข้อมูลในการพัฒนาแนวทางการเพิ่มมูลค่าของแร่ให้เหมาะสมทางด้านอื่นๆต่อไปด้วย

เดิมนั้นเข้าใจกันว่า แร่แมงกานีสคือแร่เหล็ก และมักพบปะปนกันอยู่เสมอ โดยที่ชื่อ "แมงกานีส (Manganese)" นี้มาจากภาษาลาตินว่า "Magnes" ที่แปลว่า "แม่เหล็ก" ซึ่งตรงกับภาษาเยอรมันว่า "Mangan" และภาษาฝรั่งเศสว่า "Manganese" แมงกานีสถูกค้นพบโดยนักเคมีชาวสวิสชื่อ ชูล (C.W.Schule) ในปี ค.ศ.1774 ขณะทำการศึกษาและวิเคราะห์แร่ไพโรลูไซต์ (Pyrolusite) ซึ่งเป็นออกไซด์ของแมงกานีส และ กาทัน (J.G.Gahn) ผู้ร่วมงานของเขาก็สามารถสกัดออกมาได้ในปีเดียวกัน (30)(35)(36)(43)

การใช้ประโยชน์ของแร่แมงกานีส แต่เดิมคงเพื่อการให้สี (Colorizer) และทำลายสี (Decolorizer) ในการผลิตเครื่องแก้วและเซรามิก ซึ่งนับจากการค้นพบแมงกานีสมาก็ไม่ได้มีพัฒนาที่สำคัญเกี่ยวกับการใช้ประโยชน์จากแมงกานีสเลย นอกจากการใช้แมงกานีสไดออกไซด์เป็นตัวเร่งให้น้ำมันและสีแห้งเร็วขึ้น จนกระทั่งในปี ค.ศ.1839 Heath ได้ใช้คาร์บิวเรต (Carbulet) ของแมงกานีสในโรงงานผลิตถ้วยเหล็กกล้า (Crucible Steel) และต่อมาในปี ค.ศ.1856 โรเบิร์ต มิวเซต (Robert Mushet) ได้คิด ขบวนการเบสซีเมอร์ (Bessemer Process) ขึ้นเป็นผลสำเร็จ โดยการเติมแมงกานีสในรูปของสปี้เงิลไอเซน (Spiegeleisen : 20% Mn) ลงไปในโลหะผสมของเหล็ก ทำให้ได้เหล็กที่มีคุณภาพสูง ต่อมา วิลเลียม ซีเมนส์ (William Siemens) ก็ได้ขอสิทธิบัตรในการใช้เฟอร์โรแมงกานีส (Ferromanganese: 80% Mn) เป็นตัวผสมเติมลงไปในขณะหลอมเหล็กกล้า ทำให้เหล็กมีความคงทนขึ้น และในปี ค.ศ. 1888 โรเบิร์ต แฮดฟีลด์ (Robert Hadfield) ก็ได้ประกาศการค้นพบกรรมวิธีผลิต "เหล็กกล้าที่มีแมงกานีสสูง" (High Manganese Steel) ซึ่งต่อมารู้จักในนามของ "โลหะผสมแมงกานีสแบบแฮดฟีลด์" (Hadfield Manganese Steel) ทำให้แมงกานีสเป็นที่ต้องการกันอย่างกว้างขวางในทางโลหกรรม และปัจจุบันนี้แมงกานีสเป็นส่วนสำคัญ ในการควบคุมปริมาณกำมะถันและทำให้เหล็กบริสุทธิ์ สำหรับการผลิตเหล็กกล้าก็จะช่วยกำจัดออกซิเจนและซิลิเฟอไรด์ไดออกไซด์ในเนื้อเหล็ก รวมทั้งจะทำให้โลหะเจือทั้งที่มีเหล็กและไม่มีเหล็กเป็นองค์ประกอบมีคุณสมบัติแข็งแรง ป้องกันการเกิดสนิมได้เป็นอย่างดี สามารถนำไปใช้ในงานต่างๆ เช่น ทำ

รางรถไฟ หัวเจาะ หัวขุด เหล็กทุบ เป็นต้น ซึ่งโดยทั่วไปแล้ว แร่แมงกานีส สามารถใช้ในอุตสาหกรรมเหล็กได้ทุกชนิด แต่ปริมาณเฟอร์ไรต์และแกมมาที่เจือปนจะสูงเกินมาตรฐานไม่ได้ เพราะจะทำให้เหล็กที่ได้มีคุณภาพต่ำลง

แม้ว่าแมงกานีสส่วนใหญ่จะถูกใช้ในงานโลหกรรม แต่แมงกานีสก็นำมาใช้ประโยชน์ในทางอโลหะ (Non Metallurgical Use) ในรูปของสารประกอบแมงกานีส ได้อีกหลายประเภทได้แก่ ในอุตสาหกรรมเคมีต่างๆ เช่นการทำคลอรีน, ไฮโดรจีน, ค่างทับทิม และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตสารเคมีอื่นๆ ทั้งชนิดอินทรีย์และอนินทรีย์ แต่การค้นพบที่ก่อให้เกิดการใช้ของแมงกานีสในด้านนี้ขึ้นอย่างมาก ได้แก่ การค้นพบของ จอร์จ เลอคลังเช (George Leclanche) ชาวฝรั่งเศส ในปี ค.ศ. 1866 (41)(42) ว่า ส่วนผสมของแร่แมงกานีสกับสารเคมีบางอย่างจะให้กระแสไฟฟ้าออกมาได้ ซึ่งทำให้เกิดการนำอุตสาหกรรมถ่านไฟฉายตั้งแต่นั้นมา และยังไม่อาจหาสารประกอบอื่นที่มีคุณสมบัติทดแทนแมงกานีสได้ นอกจากนี้ ยังใช้เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเป็นองค์ประกอบในเอนไซม์ (Enzyme) ของพืช, ใช้ทำยาฆ่าเชื้อราที่เกิดกับพืช, ใช้ในอุตสาหกรรมสี โดยเป็นสารช่วยติดสีออกซิเจนของสีหรือน้ำมันวานิช ทำให้แห้งเร็วขึ้น, ใช้เคลือบหลอดเชื่อม ทำให้ตะกรันที่ได้เปราะและเคาะออกง่าย, ใช้ทำเฟอร์ไรต์ (Ferrite) ซึ่งเป็นเซรามิกแม่เหล็ก (Magnetic Ceramic) ที่มีความต้านทานไฟฟ้าสูง สูญเสียไฟฟ้าต่ำ และมีอำนาจการเป็นแม่เหล็กสูงกว่าโลหะอื่น, ใช้เป็นตัวให้สีและทำลายสี ในอุตสาหกรรมแก้วและเซรามิก ในปัจจุบันการค้นคว้าเนื้อแก้วปรับปรุงและเพิ่มผลิตภัณฑ์ต่างๆ ทำให้มีช่องทางการใช้ประโยชน์จากแมงกานีสมากยิ่งขึ้น เช่น ในอุตสาหกรรมซูเรเนียม และอิเล็กทรอนิกส์

คุณสมบัติของธาตุแมงกานีส (35)(36)

แมงกานีสเป็นธาตุแรกของหมู่ VIIB ในตารางธาตุ จัดเป็นโลหะทรานซิชัน อยู่ระหว่างธาตุโครเมียม (Chromium:Cr) กับธาตุเหล็ก (Iron:Fe) มีเลขอะตอม (Atomic Number) 25 น้ำหนักอะตอม (Atomic Weight) 54.938 amu มีไอโซโทปเสถียรเพียงตัวเดียวคือ 55

1. การเตรียมธาตุแมงกานีส โลหะแมงกานีสสามารถเตรียมได้หลายวิธีดังนี้

1.1 วิธีถักขึ้นของออกไซด์ของแมงกานีสด้วยธาตุคาร์บอน โดยทั่วไปมักใช้เตาไฟฟ้า ขบวนการนี้ได้แมงกานีสที่ไม่บริสุทธิ์ เพราะโลหะที่ได้จะมีคาร์บอนและคาร์ไบด์ของแมงกานีส ตลอดจนธาตุมลทินที่มีอยู่เดิมเจือปนอยู่

1.2 รีดักชันของออกไซด์ของแมงกานีสด้วยโลหะอื่นเช่น อลูมิเนียม และเฟอโรซิลิคอนที่อุณหภูมิสูง จะได้แมงกานีสที่มีความบริสุทธิ์ไม่เกิน 95-98% และใช้เป็นวิธีหลักของการเตรียมโลหะแมงกานีสก่อนการค้นพบวิธีการแยกด้วยไฟฟ้า (Electrolysis)

1.3 รีดักชันของเกลือเฮไลเจนไว้น้ำ (Anhydrous Halogen Salt) ของแมงกานีสด้วยโลหะอื่น เช่น โซเดียม แมกนีเซียม แต่วิธีนี้ไม่ใช้ในอุตสาหกรรม

1.4 รีดักชันของสารละลายของเกลือแมงกานีสด้วยโลหะเช่น โซเดียมอะมัลกัม (Sodium Amalgam) และ แมกนีเซียม แต่วิธีนี้ไม่เหมาะเพราะจะได้ไฮโดรไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ละลายได้

1.5 การแยกสารละลายด้วยขั้วเฟดของแมงกานีสด้วยไฟฟ้า วิธีนี้เหมาะสมและใช้ในการเตรียมโลหะแมงกานีสบริสุทธิ์ (99.9%) ทั้งในสหรัฐอเมริกาและประเทศอื่นๆ

2. สมบัติทางกายภาพของธาตุแมงกานีส แมงกานีสบริสุทธิ์เป็นโลหะที่แข็งแต่เปราะ มีสี่เทอราวด์คล้ายกับเหล็ก มีจุดหลอมตัวที่ 1245°C และมีอยู่ 4 รูป (Allotropic Modification) ได้แก่ อัลฟา (Alpha), เบตา (Beta), แกมมา (Gamma) และเดลตา (Delta) ซึ่งมีเฉพาะ รูปอัลฟาเท่านั้น ที่เสถียรที่อุณหภูมิห้อง ทั้งในรูปอัลฟาและเบตา จะแข็งแต่เปราะสามารถขูดข่วนแก้วได้ ส่วนในรูปแกมมามีสมบัติอ่อนยืดหยุ่นได้ ทำให้โค้งงอและตัดได้ง่าย

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของแมงกานีสและรูปแบบต่างๆ (35)

จุดหลอมเหลว ($^{\circ}\text{C}$)	1244 \pm 3			
จุดเดือด ($^{\circ}\text{C}$)	2060			
โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์	[Ar]4s ² 3d ⁵			
เลขออกซิเดชันสามัญ	+2, +3, +4, +6 และ +7			
ความแข็ง (Hardness) (โมห์สเกล)	5.0			
ความซึมแม่เหล็ก (Magnetic Susceptibility) (ลบ.ม./กม.)	1.21x10 ⁻⁷			
	α	β	γ	δ
ช่วงเสถียร ($^{\circ}\text{C}$)	<700	700-1079	1079-1143	1143-1245
ความหนาแน่น ที่ 20 $^{\circ}\text{C}$ (กรัม/ลบ.ซม.)	7.44	7.29	7.21	-
ความร้อนจำเพาะ ที่ 25 $^{\circ}\text{C}$ (แคลอรี/กรัม- $^{\circ}\text{C}$)	0.114	0.154	0.191	-
ความต้านทานไฟฟ้า ที่ 20 $^{\circ}\text{C}$ (ไมโครโอม-ซม.)	185	44	60	-

3. สมบัติทางเคมีของธาตุแมงกานีส แมงกานีสมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาคล้ายคลึงกับเหล็ก ถ้าหากอยู่ในรูปโลหะที่เป็นก้อนจะทำปฏิกิริยาได้ช้า แต่ถ้าเป็นผงจะทำปฏิกิริยาได้ง่ายและบางครั้งรุนแรง โดยจะทำปฏิกิริยาได้ดีกับเมทัลลอยด์เกือบทั้งหมด และทำปฏิกิริยาได้ง่ายมากกับสารที่เป็นตัวออกซิไดซ์ (Oxidizer) เมื่อให้ความร้อนในอากาศ ผงแมงกานีสจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจน เกิดเป็นออกไซด์สีน้ำตาลแดงของ Mn_2O_3 โดยปรกติแมงกานีสออกไซด์จะเสถียรที่สุดในรูปของ MnO_2 ซึ่ง Mn มีเลขออกซิเดชัน +4 (Tetravalent) ถ้าทำปฏิกิริยากับน้ำที่อุณหภูมิปรกติจะได้ แมงกานีสไฮดรอกไซด์ ($Mn(OH)_2$) และ เมื่อทำปฏิกิริยากับกรดแร่ (Mineral Acid) จะได้เกลือของแมงกานีสซึ่ง Mn ที่มีเลขออกซิเดชัน +2 (Divalent) จะเสถียรที่สุด นอกจากนี้ยังทำปฏิกิริยากับธาตุในหมู่ฮาโลเจน, กำมะถัน, ไนโตรเจน, คาร์บอน, ซิลิกอน, ฟอสฟอรัส และโบรอน ได้ที่อุณหภูมิสูงขึ้นไป

4. ความเป็นพิษของธาตุแมงกานีส สำหรับพืชแมงกานีสเป็นหนึ่งในจำนวน 5 ธาตุ ได้แก่ โบรอน สังกะสี ทองแดง และโมลิบดีนัม ที่พืชส่วนใหญ่ต้องการในปริมาณเล็กน้อยเพราะเป็นองค์ประกอบที่จำเป็นสำหรับเอนไซม์บางชนิดของพืช พืชที่ขาดแมงกานีส จะเกิดอาการผิดปกติหลายอย่าง ที่สำคัญเรียกว่า "Intervenal Chlorosis" จากการขาดคลอโรฟิลล์ ซึ่งทำให้เกิดรอยเหลืองหรือเทาระหว่างเส้นของใบ ดังนั้น ดินที่ขาดแมงกานีส จึงต้องมีการเติมแมงกานีสผสมลงไปปุ๋ย ซึ่งมักอยู่ในรูปของ $MnSO_4$ หรือ MnO

สำหรับคน (5) (37) แมงกานีสก็เป็นธาตุที่มีความจำเป็นในการดำรงชีวิตเช่นเดียวกับเหล็ก โดยเป็นส่วนประกอบสำคัญในการสร้างเม็ดเลือดแดง และเป็นส่วนประกอบของเอนไซม์อีกหลายตัวเช่น Pyruvate Decarboxylase เป็นต้น นอกจากนี้ยังเป็นตัวกระตุ้นสำหรับเอนไซม์อีกหลายตัว เช่น Prolidase, Saccinic Dehydrogenase เป็นต้น ในคนปกติที่มีน้ำหนักประมาณ 70 กิโลกรัม จะมีแมงกานีสประมาณ 10-20 มล. ดังนั้นสารประกอบของแมงกานีสที่เข้าสู่ร่างกายหรือมีอยู่ในร่างกายในปริมาณน้อย ถือว่าไม่เป็นพิษเมื่อเทียบกับความเป็นพิษของไอออนของโลหะอื่น เช่น ปรอท แคดเมียม แทลเลียม ตะกั่ว ฯลฯ แต่อย่างไรก็ตามจากคุณสมบัติการเป็นตัวออกซิไดซ์อย่างแรงของแมงกานีสและเปอร์แมงกานีส ซึ่งเมื่อสัมผัสกับผิวหนังจะทำให้เกิดอาการคันแสบและผื่นแดงได้ อันตรายอันสำคัญที่เกิดจากแมงกานีส ได้แก่ การรับเอาแมงกานีสเข้าไปในร่างกายในปริมาณมากและเป็นเวลานาน ทำให้แมงกานีสสะสมตัวอยู่ในร่างกายจนมีปริมาณมากพอที่จะปรากฏอาการของพิษขึ้น ซึ่งอัตราที่ปลอดภัยของแมงกานีสตามมาตรฐานของกรมอนามัยคือ ในเลือดไม่ควรเกิน 8 ไมโครกรัมต่อ 100 ลบ.ซม. และในปัสสาวะไม่ควรเกิน 25 ไมโครกรัมต่อลิตร

แมงกานีสเข้าสู่ร่างกายได้ 3 ทางคือ

-ทางจมูก โดยการสูดหายใจเอาผงหรือไอระเหยของแมงกานีสเข้าสู่ปอด จากนั้น

แมงกานีสที่มีคุณสมบัติละลายน้ำได้ ก็จะละลายเข้าสู่กระแสโลหิต กระจายไปยังส่วนต่างๆของร่างกาย

- ทางปาก โดยการรับประทานแมงกานีสที่ปนมากับอาหารและน้ำดื่มเข้าไป
- ทางผิวหนัง แมงกานีสสามารถดูดซึมเข้าทางผิวหนังได้

แมงกานีสที่เข้าสู่ร่างกายไม่ว่าโดยทางใด จะเข้าสู่กระแสโลหิตและไปสะสมยังอวัยวะต่างๆ ได้แก่ สมอง, คอมีไตสมอง, ตับ, ตับอ่อน, ไต, ลำไส้เล็ก, ปอด, กระดูก เป็นต้น แต่การบริโภคหรือสัมผัสกับสารแมงกานีสจะเกิดพิษน้อยกว่า เพราะแมงกานีสจะถูกดูดซึมผ่านกระเพาะอาหารและลำไส้เล็กส่วนต้นได้ช้าและมีปริมาณเล็กน้อย แต่อาการพิษมักเกิดจากหายใจเอาฝุ่นแมงกานีสเข้าสู่ร่างกายเป็นเวลานาน(มากกว่า 2 เดือน) โดยอาการพิษของแมงกานีสจะแบ่งได้เป็น 2 ประเภทคือ

4.1 ประเภทที่เกี่ยวกับระบบประสาท โดยจะไปทำลายระบบประสาทส่วนกลาง (Central Nervous System) ทำให้เกิดอาการดังนี้

ระยะเริ่มแรก จะเกิดอาการในระหว่าง 6 เดือนถึง 2 ปี อาจเริ่มด้วยอาการเป็นไข้ ปวดศีรษะ กล้ามเนื้อไม่มีแรง เบื่ออาหาร ไม่สนใจสภาพแวดล้อม นอนไม่ค่อยหลับเป็นครั้งคราว นุดจ้าน้อย

ระยะกลาง อาการจะเป็นมากขึ้น เป็นตะคิวบ่อยขึ้น ปวดกล้ามเนื้อบ่อยๆ ไม่ค่อยนุดจา เวลานุดจะนุดเป็นเสียงเดียวไม่มีเสียงสูงต่ำ นุดช้าไม่ชัด หน้าตาไม่แสดงความรู้สึก เวลาเดินเริ่มมีอาการกระตุก

ระยะรุนแรง จะเกิดอาการรุนแรงขึ้น เวลาเดินมีอาการกระตุกมากขึ้น หกล้มบ่อยๆ มีการสั่นกระตุกของปลายแขนขา บางรายจะมีอารมณ์ไม่แน่นอน กลืนน้ำลายลำบาก ทำให้น้ำลายขีตตลอดเวลา นุดไม่มีเสียงหรือเสียงแหบ บางครั้งมีอาการเป็นอัมพาตของร่างกายบางส่วน

4.2 ประเภทที่เกี่ยวกับปอด เกิดจากการสูดหายใจเอาฝุ่นหรือไอระเหยของแมงกานีสเข้าไป อาจทำให้เกิดปอดบวมได้ โดยเริ่มจากมีอาการเจ็บคอ เป็นไข้ มีเสมหะ ค่อมามีไข้สูงขึ้น แน่นอึดอัดหายใจไม่สะดวก

โรคพิษแมงกานีสนี้เป็นโรคที่รักษาได้ยาก และหากใช้รักษาโดยตรงก็ไม่มี ขณะนี้การรักษาในประเทศไทย จะใช้ยา "Scopolamine" และ "Amphetamine" โดยแพทย์จะแนะนำให้รับประทานแคลเซียมมากๆ เพราะคนไข้มักมีแคลเซียมในเลือดต่ำ ซึ่งการตรวจวิเคราะห์ผลของการรักษานั้น ทำโดยการหาปริมาณแมงกานีสในเซรัม ส่งไปที่กอง Toxicology ของกรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ (5) แต่อย่างไรก็ตาม การรับตรวจอาการและส่งสัยจากพิษของ

แมงกานีสข้อมเป็นการดีกว่า

สารประกอบที่สำคัญของแมงกานีส (35)(38)(39)

สารประกอบของแมงกานีสมีอยู่หลายชนิด โดยที่แมงกานีสจะอยู่ในเลขออกซิเดชันได้หลายค่า ได้แก่ +2 +3 +4 และ +7 เนื่องจากสามารถใช้อิเล็กตรอนได้ถึง 7 ตัวจาก 2 ชั้นนอก ได้แก่ $3d^5$ และ $4s^2$ แต่ส่วนมากมักอยู่ในรูป +2 +4 และ +7 โดยสารประกอบของแมงกานีสที่เป็น Mn(II) จะเป็นตัวรีดิวซ์ ส่วนที่เป็น Mn(IV) จะเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี และที่เป็น Mn(VII) จะเป็นตัวออกซิไดซ์อย่างแรงมาก จากการศึกษาสามารถเกิดสารประกอบที่มีเลขออกซิเดชันต่างๆและถูกออกซิไดซ์หรือรีดิวซ์ได้ง่าย ทำให้สารประกอบของแมงกานีสมีความสำคัญและมีประโยชน์อย่างมากในอุตสาหกรรมเคมีและขบวนการเคมีวิเคราะห์ ที่ใช้กันอยู่ทั่วไป ได้แก่

1. แมงกานีสคลอไรด์ (MnCl₂) เป็นเกลือสีชมพูละลายน้ำได้ดี โดยทั่วไปเตรียมได้ในรูปของไฮเดรต คือ $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ จากปฏิกิริยาระหว่างโลหะแมงกานีสหรือสารประกอบแมงกานีสเช่น ออกไซด์ ไฮดรอกไซด์หรือคาร์บอเนต กับกรดเกลือ(HCl) ซึ่งในกรณีที่ใช้ MnO_2 จะได้ก๊าซคลอรีนเป็นผลพลอยได้ด้วย สำหรับเกรดสูงจะเตรียมจากโลหะแมงกานีสหรือแมงกานีสออกไซด์ (MnO) เกรดบริสุทธิ์ ใช้ในการเตรียมโลหะเจือของแมงกานีสเชื่อม และอื่นๆ เช่นเดียวกับแมงกานีสซัลเฟต

2. แมงกานีสซัลเฟต (MnSO₄) เป็นเกลือสีชมพูอ่อน ละลายน้ำได้ดี สามารถเกิดไฮเดรต (Hydrate) ได้หลายตัว ที่สำคัญคือ $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ เตรียมจากปฏิกิริยาระหว่างแร่โรโดโครไซต์(Rhodochrosite: $MnCO_3$) หรือ MnO กับกรดกำมะถัน(H_2SO_4) หรือระหว่าง MnO_2 กับ SO_2 แต่ส่วนใหญ่ได้จากผลผลิตพลอยได้ (By-product) ของปฏิกิริยาที่ใช้ MnO_2 หรือ $KMnO_4$ เป็นตัวออกซิไดซ์ เช่น การผลิตไฮโดรควิโนน (Hydroquinone) จากอนิลินซัลเฟต (Aniline Sulphate) กับแร่แมงกานีสไดออกไซด์ แมงกานีสซัลเฟต ใช้เป็น สารอินเตอมีเดียต(Intermediate Substance) ในการผลิตสารประกอบแมงกานีสชนิดอื่นๆ เช่น โลหะแมงกานีสหรือแมงกานีสไดออกไซด์ โดยขบวนการแยกสลายด้วยไฟฟ้า(Electrolysis) ใช้เป็นตัวช่วยทำให้แห้งเร็วในสีและน้ำมันชักเงา, ใช้ผสมในปุ๋ย, ใช้ในขบวนการย้อมสีผ้าและในอุตสาหกรรมเซรามิค

3. แมงกานีสคาร์บอเนต (MnCO₃) เป็นเกลือสีชมพู เตรียมจากสารละลายเกลือของ Mn(II) ซึ่งมักเป็นแมงกานีสซัลเฟต โดยตกตะกอนด้วยอัลคาไลน์คาร์บอเนต ซึ่งคุณภาพของแมงกานีสคาร์บอเนตที่ได้ จะขึ้นกับความบริสุทธิ์ของสารละลายและรูปแบบของคาร์บอเนต

ที่ใช้สำหรับเกรดเทคนิค (Technical Grade) สารละลายแมงกานีสจะได้จาก ผลลัพท์ได้ของการผลิตไฮโดรควินอน และคาร์บอเนตอาจใช้ในรูปของ Na_2CO_3 ส่วนเกรดอิเล็กทรอนิกส์ (Electronical Grade) ที่ใช้ในการผลิตเฟอโรที่อุณหภูมิสูงซึ่งจะมี CaO และ Na_2O ได้ไม่เกินชนิดละ 0.1% โดยสารละลายแมงกานีสจะเตรียมจากโลหะแมงกานีส ทำปฏิกิริยากับคาร์บอเนตจากแอมโมเนียมไบคาร์บอเนต (NH_4HCO_3) หลังตกตะกอนแล้ว แมงกานีสคาร์บอเนตที่ได้ จะนำมากรองและล้าง จนไม่มีคาร์บอเนตส่วนเกินหลงเหลืออยู่ เพื่อป้องกันการออกซิไดซ์ด้วยออกซิเจน แล้วทำให้แห้งที่อุณหภูมิไม่เกิน 120°C

4. แมงกานีสไนเตรต ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) เตรียมจากปฏิกิริยาระหว่าง MnO หรือ MnCO_3 กับกรดไนตริกเจือจาง (H_2NO_3) หรือจาก MnO_2 กับ ส่วนผสมของไนตริก (Nitrous) และกรดไนตริก เนื่องจากละลายน้ำได้ง่ายมาก ผลผลิตในทางการค้าจึงเตรียมในรูปของ สารละลายที่ความเข้มข้น 61 และ 70%

5. ด่างทับทิม (KMnO_4) เป็นสารสีม่วงเข้ม ที่เป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงมาก การเตรียมด่างทับทิมประกอบด้วยหลายขั้นตอน เริ่มจาก การหลอมแร่แมงกานีสไดออกไซด์กับโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ในอากาศ หรือมีตัวออกซิไดซ์ช่วย เกิดเป็นโปตัสเซียมแมงกานีส (KMnO_3) ก่อน แล้วเปลี่ยนเป็นโปตัสเซียมเปอร์แมงกานีส (KMnO_4) โดยการเติมคลอรีนหรือคาร์บอนไดออกไซด์ หรือโดยการออกซิเดชันที่แอโนด (Anode) หรือขั้วลบในเซลล์ไฟฟ้า แล้วนำสารละลายด่างทับทิมที่ได้มาทำให้เข้มข้นขึ้น โดยการระเหยเอาน้ำออกไป แล้วทำให้เย็นลง จะเกิดผลึกของสีม่วงทับทิมของด่างทับทิม ซึ่งปรกติในขบวนการอุตสาหกรรม นิยมเตรียมเป็น KMnO_4 มากกว่า NaMnO_4 เพราะ NaMnO_4 ละลายน้ำได้น้อยกว่ากันมาก ด่างทับทิมนำมาใช้เป็นตัวออกซิไดซ์ในขบวนการเคมี, ใช้ฆ่าเชื้อโรค, เป็นสารดับกลิ่นในขบวนการทำน้ำให้บริสุทธิ์ ใช้ฟอกสี, ใช้ในการทำให้อากาศบริสุทธิ์ และใช้เตรียมสารอินทรีย์หลายชนิด เช่น แซคคาริน (Saccharine) เป็นต้น

6. แมงกานีสออกไซด์ สารประกอบออกไซด์ของแมงกานีส มีด้วยกัน 6 ตัว คือ MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnO_3 และ Mn_2O_7 ซึ่งตัวที่พบมาก และรู้จักกันดี คือ MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 และ MnO_2 ออกไซด์ทุกชนิดถูกจัดไว้ให้เป็นโลหะด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ยาก แต่จะถูกรีดิวซ์ภายใต้ความดันสูงด้วยก๊าซไฮโดรเจน ได้ออกไซด์ของ แมงกานีสที่มีออกซิเดชันสเตต (Oxidation State) ต่ำๆ (Lower Oxide) อาจเกิดขึ้นได้ โดยควบคุมอุณหภูมิในการสลายตัวของออกไซด์ที่มีออกซิเจนอยู่มากๆ (Higher Oxide) ประโยชน์ที่สำคัญ ของแมงกานีสออกไซด์ประเภทต่างๆ ได้แสดงไว้ใน ตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 การใช้งานหลักของเมงกานีสออกไซด์ต่างๆทางด้านโลหะ (38)

สารประกอบ	การใช้งาน	ปริมาณการใช้ (ตัน/ปี)
เมงกานีส (II) ออกไซด์ เกรดเทคนิค	; یش	45
	; ตัวเติมในอาหารสัตว์	27
เกรดบริสุทธิ์มาก	; สารตัวกลางในการผลิตโลหะเมงกานีส	
	; ตัวย้อมสี, เกลือของ Mn(II) และ BMD	
	; เฟอร์โรไซด์คุณภาพสูง	
	; เซรามิค	
โลหะเมงกานีสไดออกไซด์	; สารตัวกลางในการผลิตเกลือของ Mn(II)	
	; یشบริสุทธิ์มาก เช่น $Mn(H_2PO_4)_2$	
และโลหะเมงกานีสเตตระออกไซด์	; Mn Acetate	
	; เกรดบริสุทธิ์มากใช้ในการผลิตเฟอร์โรไซด์	
เมงกานีสไดออกไซด์ เกรดธรรมดา	; เฟอร์โรไซด์ (Thermister)	
	; และในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์	
; AND ; CMD	; สารที่สีในอิฐและกระเบื้อง	136-145
	; สารที่สีในการผลิตแก้ว, น้ำเคลือบ	10
	; วัสดุสำหรับสารเมงกานีสอื่นๆ	
	; การสกัดทางเคมีของฮอเรนเนียม	
	; การสกัดทางเคมีของสังกะสี	39
	; ลวดเชื่อมและฟลักซ์	21
	; ถ่านไฟฉาย	185
	; ตัวออกซิไดซ์ในขบวนการเคมี	
	; สารตกตะกอนสำหรับ H_2S และ SO_2	
	; เฟอร์โรไซด์ (เกรดต่ำ)	4
; BMD	; ถ่านไฟฉาย (Philodyne, Ergogene)	4
	; ถ่านไฟฉาย (M, Permanox, Manganit);	18
	; ตัวออกซิไดซ์ในการสังเคราะห์ที่สารอินทรีย์;	
	; เฟอร์โรไซด์และเฟอร์โรไซด์	
	; ขางประเภทโพลีซิลิไซด์	
	; ตัวเร่งปฏิกิริยาในขบวนการออกซิไดซ์	
	; ถ่านไฟฉาย	100
	; เฟอร์โรไซด์	

6.1 แมงกานีสออกไซด์ (MnO) ใช้เป็นสารอินเทอร์มีเดียต (Intermediate) ในการเตรียมสารประกอบของแมงกานีสตัวอื่นๆ เพราะสามารถละลายในสารละลายกรด ได้ง่ายกว่าออกไซด์ตัวอื่นๆ ที่มีเลขออกซิเดชันสูงกว่า ใช้เติมในปุ๋ยเมื่อต้องการเพิ่มธาตุแมงกานีสแก่ดิน โดยทั่วไปเตรียมจากการรีดิวซ์ออกไซด์อื่นๆ ในแร่แมงกานีส แต่แมงกานีสออกไซด์บริสุทธิ์เตรียมจากการสลายตัวโดยการเผา (Thermal Deoxidation) ของ $MnCO_3$ หรือโดยการรีดิวซ์ MnO_2 ด้วย H_2 หรือ คาร์บอนที่อุณหภูมิสูง

6.2 ไตรแมงกานีสไดออกไซด์ (Mn_2O_3) และ ไตรแมงกานีสเตตระออกไซด์ (Mn_3O_4) ได้จากการสลายตัวด้วยความร้อน (Thermal Deoxidation) ของ MnO_2 โดยเพื่อให้ได้ Mn_2O_3 จะเผาที่ $600-850^\circ C$

6.3 แมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2) เป็นออกไซด์ที่เสถียรที่สุด ทำให้พบเป็นแร่ในธรรมชาติอยู่มาก และนับว่าเป็นแหล่งวัตถุดิบของแมงกานีสที่สำคัญที่สุด นำมาใช้ได้หลายอย่างโดยส่วนใหญ่ที่เกิดเป็นแร่เกรดต่ำมักใช้ในงานโลหกรรม ส่วนที่เหลือเป็นแร่เกรดสูงจะใช้ในทางอโลหะ เช่น ทำสี, เป็นตัวฟอกสีในอุตสาหกรรมทำแก้ว, ทำน้ำยาเคมี, เป็นตัวให้สีในอิฐ เครื่องปั้นดินเผาและแก้ว นอกจากนี้ยังใช้เตรียมเคมีภัณฑ์และเวชภัณฑ์อื่นๆ แต่ที่สำคัญคือใช้ในการผลิตถ่านไฟฉาย ซึ่งจะได้กล่าวถึงโดยละเอียดต่อไป

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การกำเนิดของแร่แมงกานีส

วัตถุประสงค์ที่สำคัญที่ทำให้ธาตุแมงกานีสสำหรับใช้ในรูปโลหะผสม และในการผลิตสารประกอบของแมงกานีสประเภทต่างๆ ก็คือ แร่แมงกานีสจากธรรมชาติ แมงกานีสเกิดเป็นแร่ต่างๆ มากมายกระจายอยู่ทั่วไปตามเปลือกโลก พบอยู่ประมาณ 0.1% ของส่วนประกอบเปลือกโลกซึ่งมากเป็นอันดับที่ 12 ของธาตุทั้งหมดในโลก แมงกานีสมีอยู่ในหินอัคนีแทบทุกชนิด (48) โดยมี MnO อยู่ 0.1-0.3% พบมากในหินเบสิก (Basic Rock) เช่น หินบะซอลต์ (Basalt) แต่ในหินที่มีซิลิกาอยู่มากจะมี MnO น้อยกว่า 0.1% เช่น หินไรโอบไลต์ (Rhyolite) ในหินชั้นจะมีแมงกานีสอยู่แตกต่างกันไป จากที่มีปริมาณมากในชนิดที่เป็นแหล่งแร่ ลดลงไปจนถึงชนิดที่มีน้อยมากในหินทรายบางชนิด ที่พบมากอยู่ในหินดินดาน ซิลต์สโตน (Siltstone) และในหินเชิร์ต (Chert) และแจสเปอร์ (Jasper) ที่เกิดในภูเขาไฟใต้ทะเล ในดินตะกอนใต้ท้องทะเลลึก ซึ่งเกิดอยู่ในบริเวณกว้าง ที่ความลึกตั้งแต่ 1,000-2,000 เมตร จะมีแมงกานีสอยู่มากกว่า 1% เหล็กจะพบมากกว่าแมงกานีสได้ถึง 50 เท่าในธรรมชาติ และมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับแมงกานีสมาก โดยธาตุทั้งสองมักเกิดร่วมกันเมื่อขึ้นมาสู่ผิวโลก แต่จะมีการแยกออกมาตามความสามารถในการละลาย (Solubility) ของสารประกอบของแมงกานีส ซึ่งทำให้เกิดปริมาณของแมงกานีสสูงออกมาตั้งแต่ 10% จนถึงมากกว่า 50% เป็นบริเวณแหล่งแร่ได้

แร่ที่ประกอบด้วยแมงกานีสมีอยู่มากถึงประมาณ 160 ชนิด แต่มีอยู่เพียง 40 ชนิดที่พบอยู่ในแหล่งแร่แมงกานีสและสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้ การที่แมงกานีสสามารถเข้าไปแทนที่เป็นส่วนประกอบในแร่ต่างๆ ได้ดี ก็เพราะมีรัศมีไอออน (Ionic Radius) ใกล้เคียงกับธาตุต่างๆ ในสภาพออกซิเดชันสแตกต่างๆ กัน (48) ดังตารางที่ 2.3

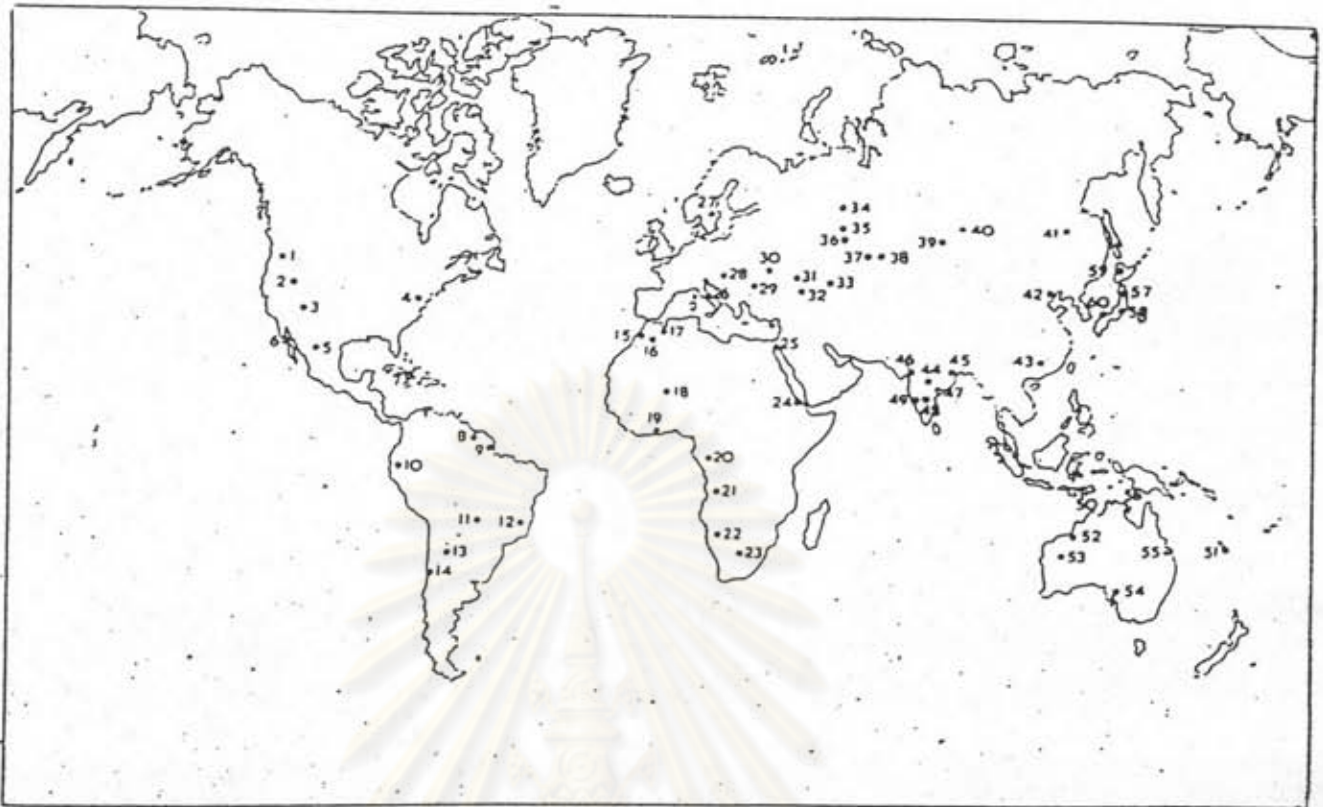
ตารางที่ 2.3 รัศมีไอออนของธาตุแมงกานีสและธาตุอื่นๆ (หน่วย : อังสตรอม)

Mn ²⁺	0.91	Mn ³⁺	0.70	Mn ⁴⁺	0.52
Fe ²⁺	0.83	Fe ³⁺	0.67	V ⁴⁺	0.60
Mg ²⁺	0.74	Ti ³⁺	0.69	W ⁴⁺	0.67
Ca ²⁺	1.06	Cr ³⁺	0.64	Mo ⁴⁺	0.67
Zn ²⁺	0.78	V ³⁺	0.65		
		Al ³⁺	0.58		

แมงกานีสจะถูกเคลื่อนที่ไปสะสมเกิดเป็นแหล่งแร่ได้ใน 3 ลักษณะคือ ในรูปของสารละลาย (Solution), ในรูปของสารแขวนลอย (Suspension) และในรูปของน้ำแร่ภูเขาไฟโลก (Volcanic Solution) ซึ่งอาจเกิดในรูปของออกไซด์, ไฮดรอกไซด์, คาร์บอเนต, ซิลิเกต หรือซัลไฟด์ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับลักษณะทางกายภาพและเคมีของสิ่งแวดล้อม โดยมักพบอยู่ในรูปของออกไซด์รวมทั้งไฮดรอกไซด์มากที่สุด แต่ไม่พบลักษณะเด่นในแบบการแยกตัวเป็นชั้นใหญ่ (Large Scale Segregation) ในสภาพออกซิเดชัน เหมือนที่พบในแร่เหล็ก ที่มีฮีมาไทต์ (Hematite) และแมกนีไทต์ (Magnetite) เกิดเป็นชั้นแยกกัน แมงกานีสซัลไฟด์จะไม่พบมากนัก แม้ในที่ที่มีการเกิดเหล็กซัลไฟด์ แมงกานีสคาร์บอเนตสามารถเกิดได้และอาจพบเป็นโซนในแมงกานีสชนิดหินชั้น และมักปะปนกับโซนของแร่ออกไซด์ ส่วนแมงกานีสซิลิเกตก็อาจเกิดได้ทั้งในโซนของออกไซด์และคาร์บอเนต

แหล่งแร่แมงกานีสขนาดใหญ่ที่พบบนพื้นทวีปอยู่ในสหภาพโซเวียต, อินเดีย, แอฟริกาใต้, บราซิล, โมร็อกโก, จีน และกานา ส่วนแหล่งแร่ขนาดรองลงมาพบอยู่ในสหรัฐอเมริกา ออสเตรเลีย, กรีซ และที่อื่นๆ ดังแสดงในแผนที่ รูปที่ 2.1 โดยปริมาณสำรองของแหล่งแร่แมงกานีสในประเทศต่างๆที่สำคัญแสดงไว้ในตารางที่ 2.4 นอกจากนี้ยังพบก้อนเม็ดแมงกานีส (Manganese Nodules) กระจายอยู่ทั่วไปตามท้องทะเลและมหาสมุทรทั่วโลก รวมถึงแหล่งน้ำในทวีปควีน โดยพบปริมาณ Mn อยู่ระหว่าง 8.2-24.2% ซึ่งเป็นแหล่งแร่แมงกานีสที่สำคัญอีกแหล่งหนึ่ง และยังสามารถเอาธาตุที่มีค่าอื่นๆที่เจือปนอยู่ได้ด้วย

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาพที่ 2.1 แผนที่แสดงแหล่งแร่เหล็กที่มีปริมาณสำรองที่สำคัญของโลก (44)

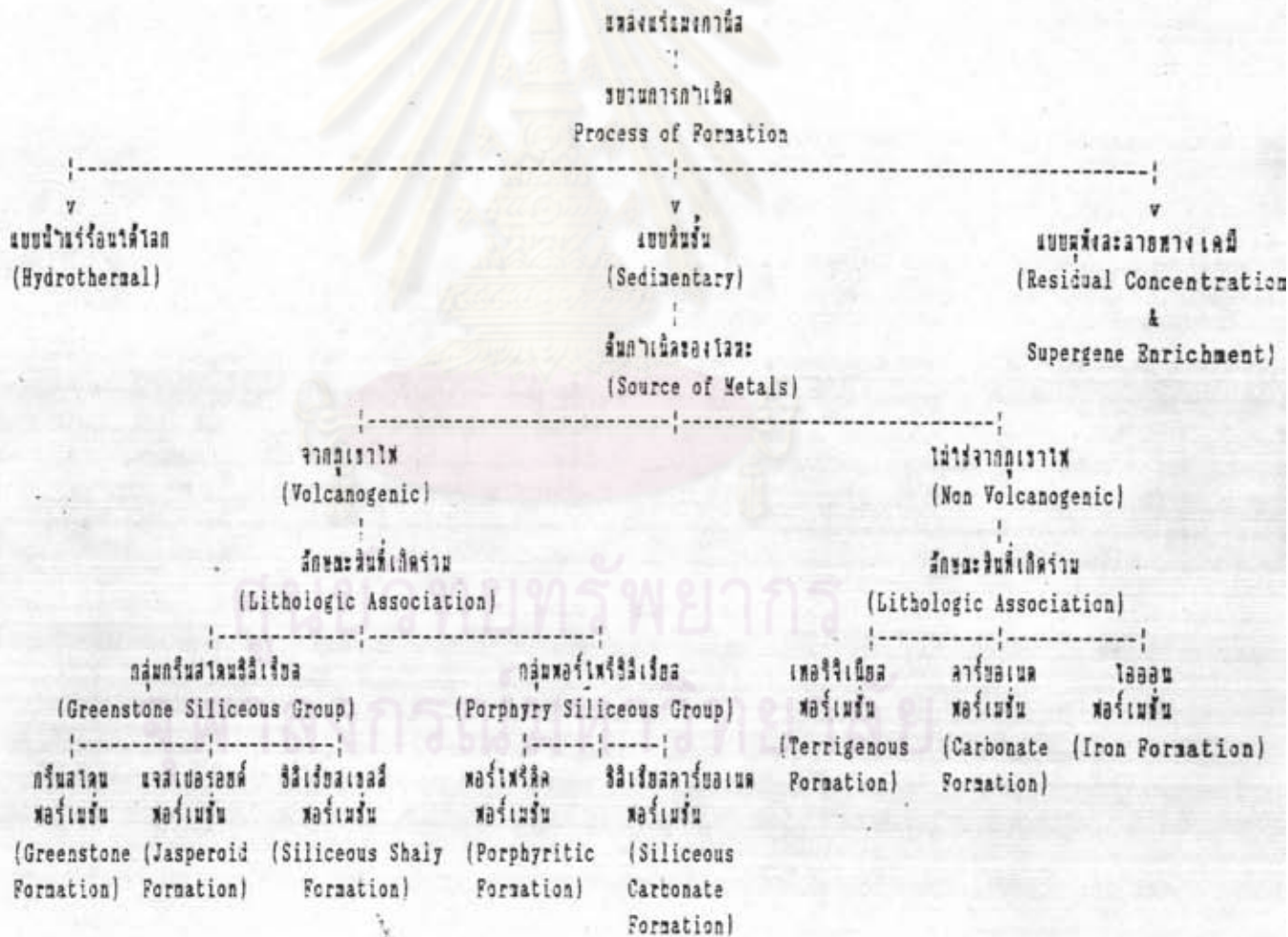
1. Olympic Peninsula, 2. Three Kids, 3. Artillery Peak,
4. Elkton and Crimora, 5. Talamantes, 6. Lucifer, 7. Charco Redondo, 8. Guiana deposits, 9. Serra do Navio, 10. Pasaje
11. Morro do Urucum, 12. Morro da Mina, 13. Faralio Negro,
14. Ovalle and La Serena, 15. Imini, 16. Guettara, 17. Bou Arfa, 18. Ansongo, 19. Nsuta, 20. Moanda, 21. E Coquendo Angola, 22. Otjosondou, 23. Lahari and Postmasburg, 24. En Kafala, 25. Um Bogma, 26. Gambatesa-Molinello, 27. Langban and associated deposits, 28. Urkut, 29. Varna, 30. Nikopol and Bolshoi Tokmak, 31. Laba, 32. Chiatura, 33. Mangyshlak, 34. Polunoch, 35. Ulu-Telyak, 36. Kusa, 37. Dzhezda, 38. Karadzhai, 39. Usinsk, 40. East Syan, 41. Khirgansk, 42. Wafatsu, 43. Wu Hsuan, 44. Madhya Pradesh-Maharashtra, 45. Bihar-Orissa, 46. Panch Mahals, 47. Srikakulam, 48. Sandur-Chitradurga-Shimoga, 49. North Kanara, 50. Timor, 51. Raymond (New Caledonia), 52. Woody-Woody, 53. Peak Hill, 54. Iron Baron, 55. Gladstone, 56. Groote Eylandt, 57. Noda Tamagawa, 58. Kaso, 59. Kokko-Pirika-Kinjo, 60. Kiuragi

ตารางที่ 2.4 ปริมาณสำรองของแหล่งน้ำมันของโลก (36)
(หน่วย: ล้านเมตริกตันของส่วนประกอบน้ำมัน)

ทวีป-ประเทศ	เกิดการค้นคว้า	เกิดการค้นคว้า	รวม	%
อเมริกาเหนือ				
สหรัฐอเมริกา		66.8	66.8	
แคนาดา		15.9	15.9	
เม็กซิโก	4.1	11.4	15.5	
อเมริกาใต้				
โบลิเวีย		4.5	4.5	
บราซิล	39.6	23.6	63.2	2
ชิลี	0.4		0.4	
ยุโรป				
บัลแกเรีย	4.1		4.1	
กรีซ	0.21		0.21	
ฮังการี	0.24		0.24	
สหภาพโซเวียต	634.9	544.2	1,179.1	38
แอฟริกา				
กาบอง	77.1		77.1	2.5
กานา	5.99	9.1	15.09	
ไอวอรีโคสต์		1.4	1.4	
โมร็อกโก	0.43		0.43	
สาธารณรัฐแอฟริกาใต้	716.5	708.0	1,424.5	46
อันโปลีวอลต้า		9.1	9.1	
แชนส์	3.08	1.0	4.08	
เอเชีย				
สาธารณรัฐประชาชนจีน	15.4	15.4	30.8	
อินเดีย	25.4	10.9	36.3	
ญี่ปุ่น	0.7		0.7	
ไทย	1.2	2.5	3.7	
หมู่เกาะ				
ออสเตรเลีย	145.1	13.6	158.7	5
นิจี	0.07	0.27	0.34	
นิวซีแลนด์	0.07		0.07	
รวมประมาณ	1,700	1,400	3,100	

จากการรวบรวมข้อมูลจาก ลักษณะของแหล่งแร่แมงกานีสในแหล่งต่างๆ และการศึกษาในห้องปฏิบัติการถึงกลไกการกำเนิดของแมงกานีสและโลหะอื่นๆ ทำให้ในปัจจุบันสามารถจำแนกประเภทของแหล่งแร่แมงกานีสได้เด่นชัดขึ้น โดยอาจแบ่งออกได้เป็น 3 แบบใหญ่ๆ คือ แบบน้ำร้อนใต้โลก (Hydrothermal), แบบหินชั้นหรือหินตะกอน (Sedimentary) และแบบหนึ่งละลายทางเคมี (Residual Concentration and Supergene Enrichment) ซึ่งมีการจำแนกย่อยออกไปดังแสดงในแผนผังภาพที่ 2.2 ส่วนในแหล่งแร่แบบหินชั้นอาจถูกขบวนการแปร (Metamorphism) เปลี่ยนสภาพทั่วไปบ้าง แต่ยังคงจัดอยู่ในประเภทหินชั้น

ภาพที่ 2.2 แผนผังการจำแนกประเภทการกำเนิดของแร่แมงกานีส (44)



1. แหล่งแร่แมงกานีสแบบน้ำร้อนใต้โลก (44) เป็นต้นกำเนิดเดิมของแหล่งแร่แมงกานีส เกิดจากสารละลายน้ำร้อนที่ขึ้นมาจากภายในโลก (Hypogene Fluid) ซึ่งมีต้นกำเนิดมาจากแมกมา ภายหลังช่วงเปกมาติก-นิวมาโทลิติก (Pegmatitic-Pneumatolitic Phase) หรือน้ำจากบรรยากาศที่ซึมลงสู่ใต้โลก ทำให้มีอุณหภูมิสูงขึ้นและสามารถละลายแร่ธาตุต่างๆได้ โดยที่น้ำแร่จะเข้าไป บรรจุตามช่องว่างหรือรอยแตก (Filling) หรือ แทนที่ในบริเวณรอยแตก (Replacement) ซึ่งทำให้มีการเปลี่ยนแปลงในหินเดิม เป็นแหล่งแร่ที่แสดงลักษณะการเกิดขึ้นภายหลังหินที่ล้อมรอบ (Epigenetic) แหล่งแร่แมงกานีสชนิดนี้มักมีขนาดเล็ก และแร่แมงกานีสที่พบเกิดอยู่มักเป็นแบบซิลิเกตหรือคาร์บอเนต ลักษณะที่บ่งบอกถึงการกำเนิด (Mode of Origin) ในแหล่งแร่แบบนี้พอสรุปได้คือ

1. มักเกิดเป็นสายแร่ (Vein) ขึ้นมาตัดขวางกับโครงสร้างหินเดิมและอาจเกิดการฝังประ (Disseminated) อันแสดงถึงการเกิดจากน้ำร้อนใต้โลก
2. การเกิดร่วมของแร่เช่น แบไรต์ (Barite) และฟลูออไรต์ (Fluorite) ร่วมกับการเปลี่ยนแปลงของซิลิกา (Silica) และแคลไซต์ (Calcite) อยู่ในสายแร่ที่ประกอบด้วย แมงกานีสออกไซด์, ซิลิเกต, คาร์บอเนต และซิลไฟด์
3. การเกิดร่วมของแร่ไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) Pb-Zn-Ag-Au ในสายแร่ร่วมกับแมงกานีสคาร์บอเนต, ซิลิเกต และซิลไฟด์
4. มีการเปลี่ยนแปลงของ หินเดิม ในบริเวณสายแร่ โดยการเกิดเป็นแร่อะดาลูเรีย (Adaluria), แคลไซต์ (Calcite), อีนิโดต (Epidote), เซอริไซต์ (Sericite), คิน และควอตซ์ (Quartz)

สำหรับตัวอย่างแหล่งแร่ที่ต่างๆ ที่มีการกำเนิดในแบบนี้ ได้แก่ ที่สหรัฐอเมริกา เช่น Hambright and Heiskell Mines, Tennessee; Viola, Oklahoma; Big Muddy mine, Iron County, Missouri; Mason County, Texas; Pitkin County, San Juan mountains, Colorado; Graham, Maricopa and Yavapai Counties, Yuma County, Tombstone, Arizona; San Bernardino County, California; Rincon-Morgan Mine, Don Ana County, Luis Lopez District, Socorro County, New Mexico; Butte, Philipsburg, Montana; Tonopah District, Nye County, Storey, Comstock County, Nevada ; ที่สหภาพโซเวียต เช่น Sevkar-Sarigjuch Deposit, Armenia; East Asiatic Deposits, Dzhezda, Central Kazakhstan ที่เม็กซิโก เช่น Talamantes District, Chihuahua; Black Range, S.W.; ที่โมร็อกโก เช่น Mellila, Siroua; Tiouine; ที่เยอรมันนี เช่น Eisenbach Dt., Ilfeld Dt.; และที่ญี่ปุ่น เช่น Ryujima Mine, Jokoku, Imai-Ishizaki, Yakumo Mine, Inakurashi, Ohe Mine เป็นต้น

2. แหล่งแร่แบบหินชั้น (44) เป็นแหล่งที่เกิดจากการพ่นสารละลายเหลวตัวออกมาจากหิน ก่อเกิดเดิมถูกพัดพาไปตามน้ำหรือไปกับน้ำใต้ดิน แล้วเกิดการสะสมตัวขึ้น ตามปกติแร่แมงกานีส ในแหล่งนี้จะไม่เกิดอยู่ในรูปของซิลิเกต (ยกเว้นบราวไนต์) แต่จะเกิดเป็นออกไซด์หรือคาร์บอเนตเท่านั้น โดยส่วนประกอบของคาร์บอเนตจะค่อนข้างซับซ้อน ประกอบด้วยธาตุ Ca Mg และ Fe ปนอยู่ด้วย แหล่งแร่แบบนี้จะพบเป็นแร่แมงกานีสออกไซด์ค่อนข้างบริสุทธิ์เป็นจำนวนมาก ส่วนที่ไม่บริสุทธิ์ก็จะมี Co, Ni, W, Cu และ Ba ปนอยู่บ้างเล็กน้อย และพบอยู่กับหินปูน เชิร์ตและถ่านหิน เชื่อกันว่าแหล่งแร่แมงกานีสขนาดใหญ่จะมีการกำเนิดในหินชั้น โดยจะพบหินแร่แมงกานีสตกตะกอนในแอ่งใกล้ทะเล โดยเฉพาะที่รอบๆทวีป และแหล่งแร่แบบนี้ อาจถูกทำให้เปลี่ยนแปลงไปด้วยกระบวนการอื่นต่อไป ได้แก่ ขบวนการแปร หรือขบวนการผุพังละลายทางเคมี ทำให้เกิดมีแร่ที่มีคุณค่ามากยิ่งขึ้น

แหล่งแร่แบบหินชั้นนี้ อาจแบ่งออกตามต้นกำเนิดของโลหะในแร่ ออกได้เป็น แบบที่สัมพันธ์กับขบวนการภูเขาไฟ (Volcanogenic) และ แบบที่ไม่สัมพันธ์กับขบวนการภูเขาไฟ (Non Volcanogenic) โดยแต่ละแบบจะแบ่งย่อยออกไปได้อีกตามลักษณะของหินที่เกิดร่วม

2.1 แหล่งที่สัมพันธ์กับขบวนการภูเขาไฟ เมื่อภูเขาไฟระเบิด โดยเฉพาะใน ใต้ทะเล สิ่งที่ถูกพ่นขึ้นมามีเม็ดละเอียดและมักแตกออกเป็นชิ้นเล็กๆ ซึ่งเป็นลักษณะที่เหมาะสมกับการถูกละลาย ไม่ว่าจะโดยน้ำร้อนจากขบวนการภูเขาไฟ น้ำทะเล หรือน้ำแร่ร้อน โดยภายใต้สภาวะการนี้ ทำให้แร่เฟอโรแมกนีเซียมซึ่งมีแมงกานีสเป็นองค์ประกอบ พร้อมทั้งเกิดการเปลี่ยนแปลง และละลายปนอยู่กับสิ่งที่ภูเขาไฟพ่นขึ้นมา สะสมอยู่ตามพื้นที่ก้นน้ำ โดยตกตะกอน อยู่ใกล้ตอนบนของชั้นหินถ่านหิน การสะสมตัวในบริเวณที่มีออกซิเจนจำกัด จะเกิดเม็ดแร่แมงกานีสออกไซด์ (Manganese Nodules) จนกว่าออกซิเจนจะหมดไป แมงกานีสที่เหลือจึงจะตกตะกอนเป็นคาร์บอเนต หรืออาจยังคงอยู่ในสารละลายจนกระทั่งเคลื่อนไปสู่บริเวณที่มีออกซิเจนอยู่ ปริมาณออกซิเจนนั้นจะขึ้นกับความลึกของน้ำ ซิลิกาเป็นแร่ผลึกที่เกิดร่วมกับหินถ่านหินและหินภูเขาไฟชนิดอื่นๆ แหล่งแร่ในคิวบาและไซติ จะพบแมงกานีสเกิดร่วมกับซิลิกาสีน้ำตาลแดงที่มีผลึกละเอียดที่เรียกว่า "Bayate" ซึ่งมีลักษณะคล้ายกับ แจสเปอร์ไรต์ (Jasperoid) ที่พบมากใน แหล่งแร่แบบน้ำแร่ร้อนทางตะวันตกของสหรัฐอเมริกา อาจแบ่งตามลักษณะหินที่เกิดร่วมได้เป็น

2.1.1 กลุ่มกรีนสโตนซิลิเซียส (Greenstone Siliceous Group)
แบ่งย่อยออกได้เป็น

2.1.1.1 กรีนสโตนฟอร์เมชัน (Greenstone Formation)
พบเกิดร่วมกับหินสปิลไลต์ (Spilite), ไดอะเบส (Diabase), ถ่านหิน (Tuff), เกรย์วาค (Graywacke), หินปูนแดง (Red Limestone), อาร์จิลไลต์ (Argillite) และแจสเปอร์

(Jasper) ครอบคลุมแหล่งที่เป็นตัวอย่างได้แก่ แหล่งที่ Olympic Peninsula (สหรัฐอเมริกา) Magnitogorsk และ Mazul'skii (สหภาพโซเวียต) Oriente Province (คิวบา) Shiromaru และ Muramatsu (ญี่ปุ่น) และ Troodos Messif (ไซปรัส)

2.1.1.2 แจสเปอร์อยด์ฟอร์เมชัน (Jasperoid Formation) พบเกิดร่วมกับหินแจสเปอร์, เชิร์ต และทัฟฟ์ ครอบคลุมแหล่งที่เป็นตัวอย่าง ได้แก่ แหล่งที่ Noda Tamagawa mine, Kaso mine, Kanoiri and Yokoneyama mine, Manako mine, Tomisato and Kusama mine และ Kiuragi mine (ญี่ปุ่น) Parsetten and Faletta deposits (สวีตเซอร์แลนด์) Franciscan formation, Calaverous formation, Amador Group (สหรัฐอเมริกา)

2.1.1.3 ซิลิเซียสเชลล์ฟอร์เมชัน (Siliceous Shaly Formation) พบเกิดร่วมกับหินดินดานแบบซิลิเซียส (Siliceous Shale) ซึ่งสัมพันธ์กับหินภูเขาไฟแบบเบสิค ครอบคลุมแหล่งที่เป็นตัวอย่างได้แก่ แหล่งที่ Birrimian System ในทวีปแอฟริกาตะวันตก ซึ่งเกิดเป็นแหล่งขบวนการทาง ไอวอรีโคสต์ อันเปอร์วอลตา มาลี และลิเบียตะวันออก แหล่ง Kellerwald และ Harz Mountains (เยอรมัน) และ Molucca Peninsula (มาเลเซีย)

2.1.2 กลุ่มพอร์ไฟรีซิลิเซียส (Porphyry Siliceous Group)
แบ่งออกได้เป็น

2.1.2.1 พอร์ไฟรีฟอร์เมชัน (Porphyry Formation) เกิดร่วมกับหินควอทซ์พอร์ไฟรี (Quartz-Propyry), ควอทซ์คิราโตไฟรี (Quartz-Keratophyre), เดไซต์ (Dacite), แอนดีไซต์ (Andesite) และไรโอยไลต์ (Rhyolite) แหล่งที่เป็นตัวอย่างได้แก่ La Slojdartorp (สวีเดน); Tiourine, Idikel, Migouden, Oufont (โมร็อกโก); Coquimbo Province (ชิลี); Pozharevo (บัลแกเรีย); Durnovso, Kafan, Alaverdi (สหภาพโซเวียต) และ Huelva Province (สเปน)

2.1.2.2 ซิลิเซียสคาร์บอเนตฟอร์เมชัน (Siliceous Carbonate Formation) เกิดร่วมกับหินปูนประเภทซิลิเซียสคาร์บอเนต, แจสเปอร์, หินดินดานแบบซิลิเซียส และทัฟฟ์ แหล่งที่เป็นตัวอย่าง ได้แก่ Karadzhai Group ใน Central Kazakhstan (สหภาพโซเวียต)

2.2 แหล่งที่ไม่สัมพันธ์กับขบวนการภูเขาไฟ การกำเนิดของชั้นแร่แมงกานีส จะเริ่มจากการถูกละลายมาจากหินที่ล้อมรอบ ในระหว่างการผุพังตัว แล้วถูกพัดพามาทับน้ำใน ลำธารลงสู่แอ่งปิด จึงเกิดการตกตะกอน การสะสมตัวของแมงกานีสในหนองน้ำ หรือทะเลเป็น วิธีการทางเคมีคล้ายกับในแบบที่สัมพันธ์กับขบวนการภูเขาไฟ ในท้องมหาสมุทรลึกๆจะพบเม็ดแร่ แมงกานีส ที่มีแมงกานีสออกไซด์ (<20%) หุ้มแกนซึ่งเป็นซิลิกาหรือแร่ชนิดอื่นและมักพบธาตุ Cu Ni และCo เจือปนอยู่ แหล่งแร่ขนาดใหญ่ทั่วไปมักมีการกำเนิดในแบบนี้ ซึ่งแบ่งออกตามลักษณะ หินที่เกิดร่วมได้เป็น

2.2.1 เทอร์ริจีนัสฟอร์เมชัน (Terrigenous Formation) เกิด ร่วมกับ Orthoquartzite-Clay ในแบบของ Platform และ Miogeosynclinal แหล่ง ที่เป็นตัวอย่างได้แก่ Nikopol, Bol'shoi Tokmak, Chiatura Mangysheak, Laba (สหภาพโซเวียต); Mansar Formation, Sausar Group, Ghorajor Formation, Gangpur Group และ Aravalli Supergroup ซึ่งเกิดอยู่ในแหล่ง Gondite ในกลุ่ม แหล่งแร่เหล็ก และ Dharwar Supergroup ในอินเดีย; แหล่ง Groote Eylandt (ออสเตรเลีย), Timna Dome (อิสราเอล), Rio das Valhas and Amapa Series (บราซิล), Guiana Shield (อเมริกาใต้); Kisege-Kamata belts ของ Lukoshi Complex (ไนจีเรีย) และ Lohua-Lopin, Chiangshi Province (จีน)

2.2.2 คาร์บอเนตฟอร์เมชัน (Carbonate Formation) เกิดร่วม กับหินปูนประเภทต่างๆ ทั้งในแบบ Platform และ Eugeosynclinal แหล่งที่เป็นตัวอย่าง ได้แก่ Imini, Tasdremt, Bou Arfa, Tiaratine, M'Koussa, Naguechoum (โมร็อกโก); Usinsk, Sagan Zaba, Takhta-Karacha, Ulu-Telyak (สหภาพโซเวียต) Molango (เม็กซิโก); Rocca Argentaria, Rocca Busambra (ซิซิลีตะวันตก); Montagne Noir (ฝรั่งเศส) และ Lohangi Formation, Sausar Group (อินเดีย)

2.2.3 ไออนฟอร์เมชัน (Iron Formation) เกิดร่วมกับพวกแร่ เหล็ก ในแบบ Platform, Eugeosynclinal และ Miogeosynclinal แหล่งที่เป็นตัว อย่าง ได้แก่ Kalahari (แอฟริกาใต้); Otjosundu (นามิเบีย); Morro do Urucum (บราซิล) และ Maliy Khingan (สหภาพโซเวียต)

3. แหล่งแร่แบบพองละลายทางเคมี (44) เป็นแหล่งแร่แมงกานีสที่เป็นเกรดดีใน การการค้า เกิดในเปลือกโลกที่มีการผุพังในประเทศต่างๆ โดยเฉพาะในแถบประเทศร้อนชื้น อาจเกิดได้ทั้งในแบบที่แมงกานีสเหลืออยู่ในหินเดิมในแบบเรสซิวด ซึ่งเกิดจากการที่แร่ที่ไม่คง ตัวมีการเปลี่ยนแปลงทางเคมี กลายเป็นสารละลายไหลไป โดยบริเวณนั้น ต้องค่อนข้างราบ

เพื่อมิให้เมล็ดแร่ที่เหลือจากการฝัง หลุดไปจากแหล่งเดิม เป็นขบวนการทางเคมีที่กินเวลานาน นับล้านปี กว่าจะได้แหล่งแร่ที่มีคุณค่ามากพอ หินที่ให้กำเนิดแหล่งแร่แมงกานีสแบบนี้ที่พบ ได้แก่ หินสีดักที่ประกอบด้วย สเปสซาร์ไทน์ (Spessartine) และโรโดไนต์ หินปูนและหินชั้นประเภท แมงกานีสเฟอรัส (Manganiferous) โดยซิลิกาและอลูมินาในหินเดิมจะถูกละลายไป เหลือแต่ แร่แมงกานีสออกไซด์และเหล็กออกไซด์บางชนิด หรืออาจเกิดในแบบซูเปอร์จิน (Supergene) ซึ่งมีการกระทำของน้ำใต้ดิน มาเกี่ยวข้องกับ การละลาย โดยนำเอาสารละลายของแมงกานีส ลงสู่เบื้องล่าง ลึกตั้งแต่ 2-3 ฟุตจนถึงหลายร้อยฟุต และตกตะกอนเป็นออกไซด์หรือคาร์บอเนต แหล่งแร่แบบนี้ จะเกิดเป็นแร่ที่มีคุณภาพสูงชันกว่าเก่า พบเป็นโซนอยู่ใต้แหล่งแร่เดิม ขบวนการ ทางฝังทางเคมีเหล่านี้ เป็นขบวนการที่สำคัญในการเกิดแหล่งแร่แมงกานีสเกรดแบดเดอวีในที่ ต่างๆของโลก การเปลี่ยนแปลงทางเคมีของแร่แมงกานีสในแหล่งแร่ตัวอย่างที่สำคัญต่างๆแสดง ไว้ใน ตารางที่ 2.5



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.5 ตารางของการเปลี่ยนแปลงของแร่ในภาคการที่สามของแร่ซูเปอร์เจเนอ (Supergene)(44)

แหล่งแร่	
1. Minas Gerais, บราซิล	Rhodochrosite --> Hausmannite --> Manganite --> Bernessite --> Nsutite --> Cryptomelane and Pyrolusite (MnCO ₃) (Mn ₃ O ₄) (γ-MnOOH) (δ-MnO ₂) (χ-MnO ₂) (α-MnO ₂) (β-MnO ₂) Pyroxmangite --> Manganite, Groutite Spessartine --> Lithiophorite Tephroite --> Nsutite Mn-Amphibole --> Bernessite
2. Moanda, กาบอง	Rhodochrosite --> Manganite --> Nsutite --> Pyrolusite --> Cryptomelane --> Lithiopholite (MnCO ₃) (γ-MnOOH) (χ-MnO ₂) (β-MnO ₂) (α-MnO ₂)
3. Nouta, กาบอง	Rhodochrosite --> Bernessite --> Nsutite --> Cryptomelane and Pyrolusite (MnCO ₃) (δ-MnO ₂) (χ-MnO ₂) (α-MnO ₂) (β-MnO ₂)
4. Piedras Negras, เม็กซิโก	Rhodochrosite --> Bernessite --> Nsutite --> Cryptomelane and Pyrolusite (MnCO ₃) (δ-MnO ₂) (χ-MnO ₂) (α-MnO ₂) (β-MnO ₂)
5. Philipsberg, Montana, สหรัฐอเมริกา	Rhodochrosite --> Manganite --> Bernessite --> Nsutite --> Cryptomelane and Pyrolusite (MnCO ₃) (γ-MnOOH) (δ-MnO ₂) (χ-MnO ₂) (α-MnO ₂) (β-MnO ₂) Todorokite is also present in oxidized ore. Chalcopyrite and hetaerolite formed as supergene oxidation product of sphalerite bearing manganese carbonate (rhodochrosite and manganoan dolomite)
6. Butte, Montana, สหรัฐอเมริกา	Rhodochrosite --> Nsutite --> Cryptomelane and Pyrolusite (MnCO ₃) (χ-MnO ₂) (α-MnO ₂) (β-MnO ₂)
7. Toyoguchi Mine, ญี่ปุ่น	Rhodochrosite --> MnO gel --> δ-MnO ₂ --> χ-MnO ₂ --> β-MnO ₂ --> X-Absorption --> α-MnO ₂
8. Noda Tamagawa Mine, ญี่ปุ่น	Pyrochroite --> Hausmannite and Hydrohausmannite --> Pyrolusite --> Cryptomelane and Rammedelite or Nsutite (Mn(OH) ₂) (Mn ₃ O ₄) (Mn ₃ O ₄ +β-MnOOH) (β-MnO ₂) (α-MnO ₂) (MnO ₂) (γ-MnO ₂)
9. Janggun Mine, เกาหลี	Rhodochrosite --> Manganite --> Bernessite --> Nsutite --> Pyrolusite --> Cryptomelane and Todorokite (MnCO ₃) (γ-MnOOH) (δ-MnO ₂) (χ-MnO ₂) (β-MnO ₂) (α-MnO ₂) Rhodochrosite --> Nsutite --> Pyrolusite --> Cryptomelane and Todorokite (MnCO ₃) (χ-MnO ₂) (β-MnO ₂) (α-MnO ₂)
10. Urkut Deposit, รัสเซีย	Rhodochrosite --> Manganite --> Nsutite --> Todorokite --> Pyrolusite and Cryptomelane (MnCO ₃) (γ-MnOOH) (χ-MnO ₂) (β-MnO ₂) (α-MnO ₂)

แร่วิเศษของแมงกานีส

แร่วิเศษของเฟสที่มีแมงกานีสเป็นองค์ประกอบหลักนั้นยังไม่มีการศึกษาอย่างละเอียดมากนักและยังมีปัญหาอยู่อีกมาก ในการศึกษาแร่วิเศษช่วงแรก จากแหล่งแร่แมงกานีสต่างๆทั่วโลก ทำให้มีการค้นพบเฟสต่างๆของแร่แมงกานีสอยู่มาก และมีหลายชนิดที่ต้องใช้เทคนิคหลายอย่างประกอบกัน ในการบ่งบอกและจำแนกประเภทออกมา การศึกษาในช่วงหลังจึงพบว่าแร่หลายเฟสที่ถูกยกเลิกไป เนื่องจากอยู่ในรูปแบบเดียวกับเฟสที่มีอยู่ก่อนแล้ว เฟสของแร่แมงกานีสที่ได้จากการสังเคราะห์ช่วยให้สามารถบ่งบอกลักษณะของแร่ในการจำแนกประเภทได้ดียิ่งขึ้น

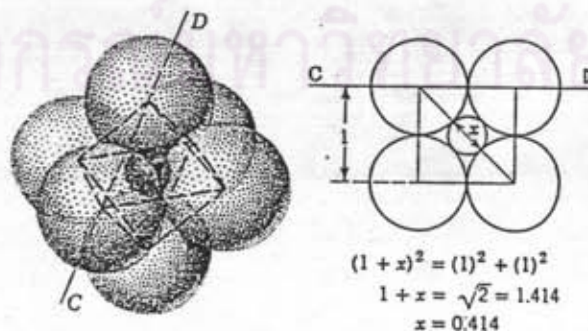
แร่แมงกานีสอาจแบ่งออกได้เป็นกลุ่มใหญ่ๆ ตามส่วนประกอบทางเคมีได้เป็นออกไซด์ ซึ่งรวมถึง ไฮดรอกไซด์ หรือ ออกไซด์ไฮเดรต, คาร์บอเนต, ซิลิเกต, ซัลไฟด์, อาร์ซีเนต, ฟอสเฟต ฯลฯ โดยแร่ที่จัดว่าเป็นสินแร่ที่สำคัญในทางการค้า ได้แก่ ออกไซด์ประเภทต่างๆ, โรโดโครไซต์ ซึ่งเป็นแร่คาร์บอเนตที่สำคัญที่สุด มักพบเกิดร่วมกับ โรโดไนต์ซึ่งเป็นแร่ซิลิเกต และพบอยู่ในแหล่งแร่ออกไซด์ด้วย ส่วนแร่ซัลไฟด์และอื่น ๆ นั้น ไม่ค่อยมีความสำคัญในทางการค้า

1. กลุ่มแร่แมงกานีสออกไซด์และไฮดรอกไซด์ แร่กลุ่มนี้จัดเป็นสินแร่แมงกานีสที่สำคัญที่สุด พบมากในแหล่งแร่แมงกานีสเกรดต่างๆ โดยเฉพาะแร่เกรดแบบเคอร์จากธรรมชาติ การจำแนกประเภทของแร่ในกลุ่มนี้ยังสับสนอยู่เป็นเวลานาน ปัจจุบันอาจจำแนกตามส่วนประกอบของแมงกานีสในสภาวะออกซิเดชันสแตกต่างๆ และธาตุอื่นๆที่เจือปนออกได้เป็นหลายกลุ่ม และการประยุกต์ใช้การวิเคราะห์ด้วยรังสีเอ็กซ์เดี่ยวเบน (XRD) ร่วมกับการวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์เรืองภาสใต้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (EPMA) โดยใช้สารประกอบที่สังเคราะห์ขึ้นมาเพื่อเปรียบเทียบกับเฟสของแร่ในธรรมชาติ ช่วยให้สามารถแบ่งแร่ในแต่ละกลุ่มดังกล่าวออกเป็นกลุ่มย่อยๆ ตามโครงสร้างทางผลึกและส่วนประกอบทางเคมี ซึ่งเป็นลักษณะสำคัญ ที่เกี่ยวข้องกับคุณลักษณะในการทำถ่านไฟฉายของแร่แมงกานีสด้วย

1.1 กลุ่มแร่ออกไซด์สูง (Higher Oxide) กลุ่มนี้อาจเรียกทั่วไปว่า แร่แมงกานีสไดออกไซด์ โดยหมายถึงแร่แมงกานีสออกไซด์ ที่มี $Mn(IV)$ เป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งเป็นออกซิเดชันสแตกที่เสถียรที่สุดในรูปออกไซด์ของแมงกานีส แต่จะไม่มีส่วนประกอบเป็น MnO_2 อย่างแท้จริง โดยมีส่วนประกอบที่ใกล้เคียงที่สุด แทนได้ด้วย $MnO_{1.7-2.0}$ เนื่องจากมักจะพบแมงกานีสในสภาวะออกซิเดชันสแตกที่ต่ำกว่า ในรูปของออกไซด์ต่ำ (Lower Oxide) และธาตุอื่นๆรวมทั้งน้ำ ปนอยู่ในโครงสร้างเสมอ แร่ในกลุ่มนี้เป็นสินแร่ที่สำคัญสำหรับแร่แมงกานีสเกรดแบบเคอร์ ทำให้มีการศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างทางผลึกซึ่งสัมพันธ์กับแอคติวิตีของแร่ (42)

ผู้ที่ทำการศึกษาเกี่ยวกับเรื่องนี้ครั้งแรกคือ เซนต์จอห์น (St. John, A) (42) ในปี ค.ศ. 1923 โดยสันนิษฐานว่า ตัวอย่างแร่ที่มีความเป็นผลึกน้อยที่สุดควรมีแอมอร์ฟิซิตีที่สุด และต่อมาไฟลเชอร์ และริชมอนด์ (Fleisher and Richmond) ก็ได้รวบรวมข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะทางธรณีวิทยาและคุณสมบัติทางแร่วิทยาของแร่แมงกานีสไดออกไซด์ขึ้นมาในปี ค.ศ. 1943 แต่ผู้ที่ทำการประยุกต์ใช้การวิเคราะห์ด้วย XRD และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนสำหรับแมงกานีสไดออกไซด์ประเภทต่างๆ ก็คือ แมคเมอร์ดี (McMurdie) ในปี ค.ศ. 1944 ซึ่งทำให้การศึกษาความสัมพันธ์ระหว่าง โครงสร้างทางผลึก กับคุณสมบัติในการทำถ่านไฟฉาย มีการค้นหาค่ามา ปัจจุบันเป็นที่ยอมรับกันว่า เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ ทั้งที่มีในธรรมชาติและที่สังเคราะห์ขึ้นมา มีได้อย่างน้อย 6 รูป (Allotropic Modification) (38) โดยแทนได้ด้วยตัวอักษรกรีก คือ เบตา (β), แรมสเดลไลต์ (Ramsdellite), แกมมา (γ), อัลฟา (α), เดลตา (δ) และเอปซิลอน (ε) ซึ่งได้กล่าวถึงไปแล้วในบทที่ 1 นอกจากนี้ ยังอาจมีการจำแนกย่อยแต่ละเฟสออกไปอีก เป็น ซ, ซ', ซ" ฯลฯ และมีการใช้สัญลักษณ์อื่นแทนบ้าง เช่น โร (ρ) โดยหมายถึง แมงกานีสไดออกไซด์ที่มีแอมอร์ฟิซิตี (42)

โครงสร้างทางผลึกของแมงกานีสไดออกไซด์ (39) เกิดจากการเรียงตัวใน 3 มิติของกลุ่มอะตอมที่เรียกว่า "แลตทิซ (Lattice)" โดยโครงสร้างนี้ของแมงกานีสไดออกไซด์ จะอยู่ในรูปของ $[MnO_2]$ ออกตะฮีดรา ซึ่งเกิดจากอ็อกซิดอนของ Mn(IV) พันธะกับอ็อกซิดอนของออกซิเจน 6 ตัว ในรูปของปิรามิดฐานสี่เหลี่ยม 2 รูปที่มีฐานร่วมกัน (Octahedron) ดังแสดงในภาพที่ 2.3



ภาพที่ 2.3 ลักษณะโครงสร้างแบบออกตะฮีดรา (46)

โดยโครงสร้างที่เป็นสัดส่วนที่เล็กที่สุด ที่แสดงคุณสมบัติของผลึกนั้น เรียกว่า "ยูนิต เซล (Unit Cell)" ซึ่งมีระยะห่างบอกเป็นอังสตรอม (1×10^{-8} ซม.) และวิเคราะห์ได้ด้วย XRD เมฆกานีสไดออกไซด์เฟสต่าง ๆ นั้นจะเกิดจากการต่อเชื่อมกันของแลตทิซ โดยการต่อแบบ ร่วมขอบ (Edge-Sharing), แบบร่วมมุม (Corner Sharing) และแบบร่วมหน้า (Face-Sharing) ดังแสดงในภาพที่ 2.4 เกิดเป็น โครงสร้างแบบโซ่เดี่ยว (Single Chain) หรือ หลายโซ่ (Multiple Chain) หรือแบบชั้น (Layers), แบบวงแหวน (Ring) หรือ แบบ โครงงาน (Framework) ซึ่งในทางแร่วิทยาอาจแบ่งกลุ่มของแร่เมฆกานีสไดออกไซด์นี้ ตาม โครงสร้างดัง ตารางที่ 2.6



ภาพที่ 2.4 ลักษณะการต่อเชื่อมกันแบบต่างๆของออกตะฮีดรา (44)

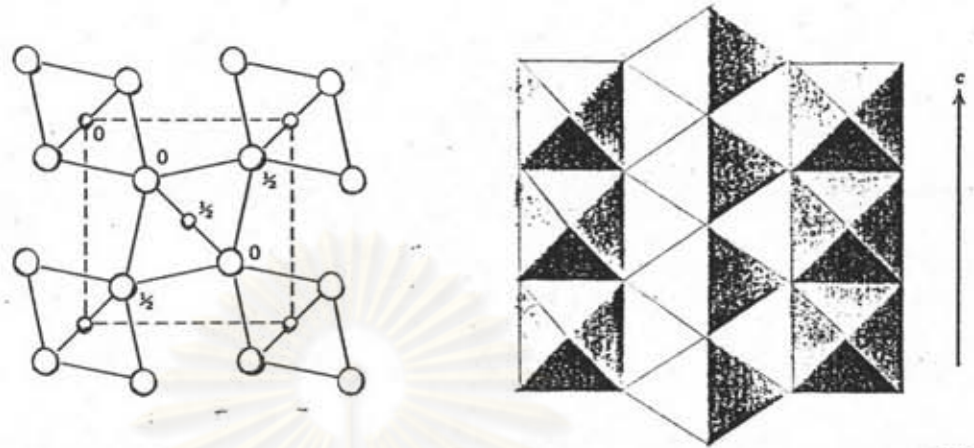
1.1.1 กลุ่มแปลงรูปของเมฆกานีสไดออกไซด์บริสุทธิ์ (Pure MnO₂ Modification) แร่ในกลุ่มนี้จะมีสูตรทางเคมีใกล้เคียงกับ MnO₂ มากที่สุด โดยมีธาตุอื่นเจือปนอยู่น้อยมาก ได้แก่

แร่โพโรซิลต์ (44) แร่นี้ตั้งชื่อโดยเฮดดิ้งเกอร์ (Haidinger) ในปี ค.ศ. 1831 แต่ก็ได้มีการเรียกบางเฟสของแร่ที่มีรูปผลึกสมบูรณ์ โดยรามดอร์ (Ramdohr) ว่า โพลีไนต์ (Polianite) แร่โพโรซิลต์นี้ จัดอยู่ในรูปของ α -MnO₂ ซึ่งมีโครงสร้างแบบเตตระกอนอล เหมือนกับรูไทล์ (Tetragonal Rutile Structure) เกิดจากการบิด (Distorted) ของ กลุ่มโครงสร้าง [MnO₆] ออกตะฮีดรา ที่จับกัน แบบร่วมขอบ ของโซ่เดี่ยวในแนวนอน C ของ ระบบผลึก และแต่ละโซ่จะเชื่อมกันแบบร่วมมุมที่ออกซิเจนอะตอม ดังภาพที่ 2.5

โครงสร้างนี้เป็นโครงสร้างพื้นฐานของออกไซด์ของ Mn(IV) จึงเป็นเฟสที่เสถียรที่สุดและมีความเป็นผลึกสูงสุดจึงมีรูปแบบทางรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Pattern) ที่ค่อนข้างคม พบเป็นรูปผลึกในแบบแท่ง (Prismatic) และแบบเข็ม (Acicular) ลักษณะที่เด่นทางกายภาพคือมีสีผงเป็นสีดำหรือน้ำเงินดำ ในขณะที่แร่เมฆกานีสออกไซด์อื่นๆ จะมีสีผงเป็นสีน้ำตาลหรือค่าน้ำตาล มีความแข็ง 6-7 ถ.น. 5.06 และอาจต่ำถึง 4.5 สำหรับที่เป็นมวลก้อน เมื่อได้รับความร้อน จะเปลี่ยนรูปเป็น Mn₂O₃ ที่ 650-680 °ซ และเป็น Mn₃O₄ ที่ 1,000 °ซ เมื่อถูก

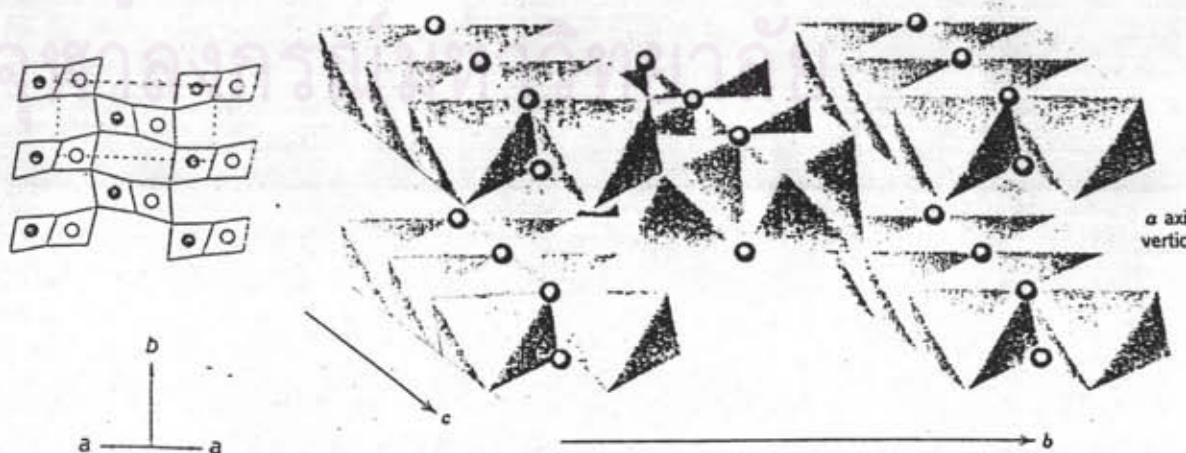
ชื่อย่อ	ชื่อแร่	สูตรทางเคมี	รูปผลึก	Space Group	Cell Parameters (อังสตรอม)				
					a	b	c	β	Z
(Bernessite)	เบร์เนสไซต์ (Bernessite)	$(Ca, Na)(Mn, Mn)7O14 \cdot 3H_2O$	เฮกซะกอนอล	-					
	โรเดียมแมงกานีส (II, III) แมงกานีส (IV) ดีโครมาต์	$Mn_4Mn14O27 \cdot 9H_2O$	ออร์โธโรมบิก	-	8.54	15.39	14.26	-	60
	แมงกานีส (II, III) แมงกานีส (IV) ดีโครมาต์	$Mn_7O13 \cdot 5H_2O$	เฮกซะกอนอล	-	2.84	2.84	7.27	-	2
	แมงกานีสแมงกานีส หรือ TA แมงกานีส	$MnO_2 \cdot Mn(OH)_2 \cdot 2H_2O$	เฮกซะกอนอล	-	5.82	5.82	14.62	-	-
(Rancieite)	แรนซีไลต์ (Rancieite)	$(Ca, Mn)Mn_4O_9 \cdot 3H_2O$	เฮกซะกอนอล	-	2.83	2.83	7.55	-	-
	ทาคานีไลต์ (Takanelite)	$(Mn, Ca)Mn_4O_9 \cdot nH_2O$	เฮกซะกอนอล	-	8.68	8.68	9.00	-	3
(Todorokite)	โทโดโรคิต (Todorokite)	$(Na, Ca, K, Mn)(Mn, Mg)_6O12 \cdot 3H_2O$ หรือ $(Ba, Ca)Mn_3O_7 \cdot H_2O$	ออร์โธโรมบิก หรือ โมโนคลีนิก	-	9.75	2.85	9.56	90	-
	บิวซีไลต์ (Buserite) หรือ โรเดียมแมงกานีส (II, III) แมงกานีส (IV) โครมาต์ ดีโครมาต์	$(Na, Mn)Mn_3O_7 \cdot nH_2O$ หรือ $3MnO_2 \cdot Mn(OH)_2 \cdot 2H_2O$	เฮกซะกอนอล	-	8.41	8.41	10.01	-	2
(Lithiophorite)	ลิธิโอฟอไรต์ (Lithiophorite)	$(Al, Li)(OH)_2 \cdot MnO_2$ หรือ $[MnMn_5O12][Al_4Li(OH)_6]$	โมโนคลีนิก	C2/m	5.06	2.91	9.55	100 31	4
	ควอนเซลไลต์ (Quenselite)	$Pb(OH)MnO_2$	โมโนคลีนิก	P21/a	5.61	5.68	9.31	93 29	8
(Jungkunite)	จังก์นูนิต (Jungkunite)	$Mn_{5-x}(Mn, Fe)_{1-x}O_8(OH)_6$	ออร์โธโรมบิก	-	9.32	14.05	7.96	-	4

รีดิวิซ์ในรูปหลายเหลี่ยมร่วมกันจะได้เป็น α - $MnOOH$ ซึ่งเป็นโครงสร้างของแมงกานิต (Manganite)



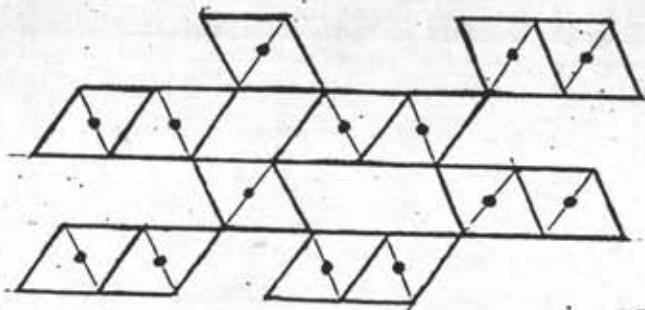
ภาพที่ 2.5 ลักษณะโครงสร้างของเบตาเฟส (38)(45)

แวนรมสเดลไลต์ (44) เป็นการเปลี่ยนรูปในแบบอโรทอมบิคเหมือนกับของไดสเปอร์-เกอไทต์ (Orthorhombic Diaspore-Goethite Structure) เกิดจากการจับกับแบบโซ่คู่ของ $[MnO_6]$ ออกตะฮีดรา เหมือนกับในโครงสร้างของแวนอเมนิโบล ลักษณะคล้ายกับโซ่คู่หนึ่งของไนโรลูไซต์ ที่ต่อกันในแนวแกน C โดยการยึดติดที่ขอบ แต่โซ่ที่ยึดติดกันจะเคลื่อนที่เลื่อนจากกัน ในทางที่ทำให้ขอบของโครงสร้างออกตะฮีดราในโซ่หนึ่งไปรวมกับสองออกตะฮีดราของอีกโซ่หนึ่ง และเกิดสมดุขของอโรทอมบิค โดยการเชื่อมข้ามกันของโซ่คู่ดังกล่าว ในตำแหน่งของออกซิเจนอะตอมในแบบร่วมมุม ดังภาพที่ 2.6 แวนนี้ไม่ค่อยเสถียรนักและค่อนข้างพบยากในธรรมชาติ โดยมักเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของไนโรลูไซต์ ซึ่งพบว่ามี การเปลี่ยนในแบบคายความร้อน (Exothermic) ที่อุณหภูมิ $500^{\circ}C$



ภาพที่ 2.6 ลักษณะโครงสร้างของแวนรมสเดลไลต์เฟส (38)(45)

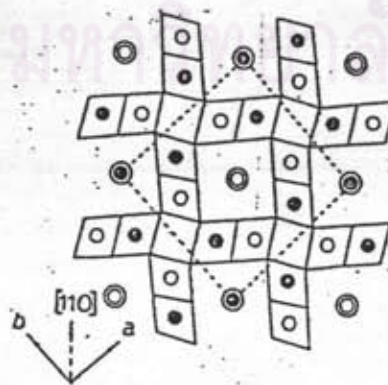
แร่เอนซูไทต์ (44) ในปี ค.ศ. 1939 เกรมเซอร์ (Glemser) ได้ศึกษาแร่สังเคราะห์ที่เกิดจากการปรับปรุงของแมงกานีสไดออกไซด์และให้ชื่อว่า " $\alpha\text{-MnO}_2$ " ต่อมาชอสเบอร์เกอร์ (Schossberger) ได้รายงานการพบ $\alpha\text{-MnO}_2$ ครั้งแรกในธรรมชาติจากแหล่งแร่ในอาฟริกาตะวันตก ตั้งแต่นั้นมารูปแบบทางรังสีเอกซ์ทั้งของแร่สังเคราะห์ และแร่ธรรมชาติ ในลักษณะของผลึกที่ไม่ค่อยสมบูรณ์ (Poorly Crystalline) ก็ได้มีการเผยแพร่ออกมา โดยตั้งสมมติฐานอันเป็นการเปลี่ยนรูปของ MnO_2 และในปี ค.ศ. 1960 โซเรนและซีรอน (Soren and Ceron) ได้ใช้ชื่อ "Nsuta-MnO₂" เพื่อที่จะจำแนกเฟสธรรมชาติที่ให้รูปแบบทางรังสีเอกซ์คล้ายคลึงกับ $\alpha\text{-MnO}_2$ ซึ่งต่อมา ซวิเกอร์ (Zwicker) และคณะก็ได้ตั้งชื่อแร่ว่า "เอนซูไทต์ (Nsutite)" ในปี ค.ศ. 1962 เนื่องจากพบเกิดอยู่ในแหล่งแร่เอนซูทา (Nsuta) ในกานา ส่วนในปี ค.ศ. 1938 กานิและทานากะ (Kani and Tanaka) ก็ได้อธิบายถึงแร่แมงกานีสไดออกไซด์ชนิดใหม่จากแหล่งแร่โซโกซูกุ ในญี่ปุ่น และได้ตั้งชื่อว่า โซโกซูกะไลต์ (Yokosukalite) แต่ต่อมาก็พบว่า เป็นเฟสเดียวกับเอนซูไทต์ จึงได้ยกเลิกชื่อแร่ไป ได้มีผู้หาความสัมพันธ์ของแร่เอนซูไทต์กับเฟสอื่นที่พบก่อนหน้านี้ โดยแมคเมอร์ดี (McMurdie) ได้ให้ความสัมพันธ์ของแร่กับไพโรลูไซต์ แต่โคล (Cole) และคณะ เสนอให้เป็นรูปผลึกที่ไม่สมบูรณ์ของแรมสเคลไลต์ ส่วนดีวอล์ฟ (Dewolff) ได้เสนอแนะแบบจำลองทางโครงสร้างของแร่ที่ว่า เป็นการเปลี่ยนแปลงแบบไม่แน่นอนของชั้นในโครงสร้างแบบโซลิด (แบบแรมสเคลไลต์) และแบบโซลิด (แบบไพโรลูไซต์) ของ $[\text{MnO}_6]$ ออกตะฮีดรา ซึ่งเกิดจากการเกิดร่วมกัน (Intergrowth) ของเฟสทั้งสอง ดังภาพที่ 2.7 นำไปสู่ความไม่เป็นระเบียบของแลตทิซ (Lattice Disorder) ทำให้ลักษณะของผลึกไม่สมบูรณ์ และมีรูปแบบทางรังสีเอกซ์ที่ค่อนข้างอ่อน (Broadening of Lines) ไม่มีส่วนประกอบทางเคมีที่แน่นอน แต่อาจแทนอย่างง่ายที่สุดด้วย $\text{MnO}_{1.9-1.96} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ และโดยทั่วไป x จะแทน 4x ของน้ำในผลึก แต่อาจเปลี่ยนแปลงไปได้โดยต้องมีอย่างน้อย 2x เพื่อรักษาเสถียรภาพของผลึก และน้ำจะเป็นส่วนช่วยเสริมคุณสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออนของแร่ ซึ่งคุณสมบัติต่างๆดังกล่าว ทำให้แร่เอนซูไทต์ มีความว่องไวในการทำ่านไพลายมากที่สุด เมื่อถูกวิเคราะห์จะเปลี่ยนไปเป็น $\alpha\text{-MnOOH}$ ซึ่งเป็นโครงสร้างของแร่กรอูไทต์ (Groutite) แร่นี้มักเกิดจากการออกซิไดซ์ของแร่แมงกานีสคาร์บอเนต



ภาพที่ 2.7 ลักษณะโครงสร้างของแกมมาเฟส (38)

1.1.2 กลุ่มอัลฟา เป็นแร่แมงกานีสไดออกไซด์ ที่มีอออนบวกของธาตุอื่นปนอยู่ในโครงสร้าง แทนได้ด้วยสูตรเคมีทั่วไปเป็น $A_{1-2}Mn_8O_{16} \cdot xH_2O$ โดย A แทนได้ด้วย Mn^{2+} , Ba^{2+} , K^+ , Na^{2+} , Pb หรือ Li และ Mn อาจอยู่ในรูปของ Mn^{4+} หรือ Mn^{2+} ส่วน x แทนจำนวนน้ำในผลึก ซึ่งในทั่วไปมีมากกว่า 6x แต่ไม่จำเป็นมากนัก โครงสร้างของ $\alpha-MnO_2$ สังเคราะห์ และแร่ต่างๆในกลุ่มนี้คล้ายกับลักษณะของแร่มอสเดไรต์ โดยมีการยึดติดกันที่ขอบของ $[MnO_6]$ ออกตะฮีดรา เกิดเป็นแบบโซ่คู่ในแนวแกน C และมีการเชื่อมติดกันที่มุมกับโซ่คู่ชุดอื่นๆ ทำให้เกิด โครงสร้างเตตระกอนอลเทียมในสามมิติ (Three Dimensional Pseudo-Tetragonal Framework) ซึ่งในกระบวนการนี้จะเกิดช่องว่างขนาดใหญ่ พอที่อออนบวกของธาตุอื่นรวมทั้งน้ำ เข้ามาอยู่ในโครงสร้างซึ่งเป็นสิ่งจำเป็น ทั้งนี้เพื่อป้องกันการยุบตัวของโครงสร้างดังกล่าว ออกซิเจน 8 อะตอมรอบๆอออนบวกและการจับกันที่มุม ทำให้เกิดลูกบาศก์ที่บิดในแนวแกน C และที่ระดับเดียวกันก็มีออกซิเจน 4 อะตอมที่มุมของสี่เหลี่ยม ทำให้แมงกานีสจำเป็นต้องอยู่ในรูปของ Mn^{2+} หรือ Mn^{3+} แทนที่จะเป็น Mn^{4+} ในออกตะฮีดรา เพื่อคงสภาพสมดุลย์ของประจุ พบเกิดอยู่ในธรรมชาติในรูปของแร่ต่างๆตามอออนของธาตุที่เกิดร่วมได้แก่

แร่ฮอลแลนไดต์ (44) เป็นแร่ที่มีธาตุร่วมเป็นแบเรียม (Ba-Analogue) ได้มีการกล่าวถึงครั้งแรกในปี ค.ศ. 1906 โดยเฟอร์เมอร์ (Fermor) จากแหล่งแร่กาจลิดองกรี (Kaj lidongri) ในอินเดีย แร่นี้จะแสดงสัดส่วนของ Mn^{4+}/Mn^{2+} สูงกว่าในแร่ไซโลมีเลน ซึ่งเป็นแร่แมงกานีสไดออกไซด์ที่มีแบเรียมอยู่สูงเช่นกัน เกิดอยู่ในแหล่งแร่หลายแบบ เข้าใจว่าเกิดในสภาวะอุณหภูมิต่ำ ในแหล่งแร่คอลโลฟอร์ม (Colloform) และในฟอสซิลกระดูก และอาจได้จากการเผาแร่ไซโลมีเลนที่ $550^{\circ}C$ และใน แหล่งที่ถูกขบวนการแปร (Metamorphosed) แร่นี้จะถูกเปลี่ยนเป็นเฮาส์แมนไนต์ ที่ $1000^{\circ}C$ ความคงตัวของแร่นี้ที่อุณหภูมิสูงขึ้นกับแบเรียมอออน ในโครงสร้าง ซึ่งมีลักษณะดังภาพที่ 2.8



ภาพที่ 2.8 โครงสร้างของแร่ฮอลแลนไดต์ จุดและวงกลม หมายถึง Mn จุดและวงกลมที่มีวงกลมล้อมรอบ หมายถึง Ba และ H_2O (45)

แร่ควิปีโตมีเลน (44) เป็นแร่ที่มีธาตุร่วมเป็นโพแทสเซียม (K-Analogue) แร่นี้ตั้งชื่อโดย ริชมอนด์และไฟลเชอร์ (Richmond and Fleisher) ในปี ค.ศ.1942 ถึงแม้รูปแบบทางรังสีเอ็กซ์จะถูกพบมาก่อนหน้านั้นโดยรามส์เดล (Ramsdell) ในปี ค.ศ.1932 เฟสของ $\alpha\text{-MnO}_2$ ซึ่งเคราะห์ที่เตรียมโดย ดูบอยส์ (Dubois) โดยไม่มีโพแทสเซียมอยู่ในผลึก แสดงรูปแบบทางรังสีเอ็กซ์คล้ายคลึงกับแร่ควิปีโตมีเลน และจากผลวิเคราะห์ทางเคมีของควิปีโตมีเลน 16 ตัวอย่าง แสดงถึงผลบวกของอะตอมของ K, Na, Ba, Sr และ Ca มีค่าจาก 0.08-1.28 ซึ่งส่วนใหญ่จะใกล้เคียงกับ 1 สำหรับอัตราส่วน $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ ในแร่นี้ ก็จะสูงกว่าใน ไชโลมีเลน ทำให้เห็นแร่ควิปีโตมีเลนอยู่เหนือว่าไชโลมีเลนในแหล่งแร่แบบซูเปอร์จีน (Supergene) ชาติแมงกานีสในควิปีโตมีเลนอยู่ในรูปของ Mn^{2+} ก็เพื่อรักษาสมดุลของประจุ จากการมี K อยู่ในโครงสร้าง เมื่อถูกเผาแร่ควิปีโตมีเลน จะเปลี่ยนไปจนกลายเป็น เฮาส์แมนไนต์โดยผ่านจาก Mn_2O_3 แร่นี้มักเกิดเป็นรูปผลึกขนาดใหญ่ (Cryptocrystallines Botryoidal) จึงมักถูกเข้าใจว่าเป็นไชโลมีเลน พบทั่วไปอยู่มากมาย มักเป็นแร่จากขบวนการผุพังละลายทางเคมี ในกรณีที่เป็น ผลึกขนาดเล็ก (Microcrystallines) ในรูปผลึกที่ไม่สมบูรณ์ อาจจัดเป็นเคลตาเฟส นอกจากนี้ยังพบเกิดจากแหล่งน้ำร้อนอีกด้วย

แร่มนจิวรอสต์ (44) เป็นแร่ที่มีธาตุร่วมเป็นโซเดียม (Na-Analogue) ถูกพบและตั้งชื่อจากเหมืองโคฮาร์ (Kohare) ในญี่ปุ่น ในปี ค.ศ.1967 เกิดในชั้นออกซิเดชัน ของแหล่งแร่แมงกานีสคาร์บอนเนต-ซิลิเกต จากผลวิเคราะห์ด้วย DTA พบว่าจะมีการเปลี่ยนแปลงที่ 550°C , 860°C และ 920°C

แร่โคโรนาไลต์ (44) เป็นแร่ที่มีธาตุร่วมเป็นตะกั่ว (Pb-Analogue) มีการกล่าวถึงครั้งแรกในปี ค.ศ.1904 ของแร่จากเหมืองโคโรนาโด ในอริโซนา สหรัฐอเมริกา ซึ่งยากที่จะบ่งบอก ความแตกต่างกับแร่ฮอลแลนด์ จากผลวิเคราะห์ โดยรูปแบบทางรังสีเอ็กซ์เพียงอย่างเดียว แต่อาจดูได้จากส่วนประกอบของตะกั่วและแบเรียมในแร่

แร่ไชโลมีเลน (44) แร่นี้ตั้งชื่อโดย เฮดดิ้งเจอร์ (Haidinger) ในปี ค.ศ.1831 และมักถูกกล่าวถึงในลักษณะของแร่แมงกานีสไดออกไซด์ที่แข็งและมีลักษณะเป็นรูปผลึกที่ยังบ่งบอกชนิดแร่ที่แน่นอนไม่ได้ และต่อมาในปี ค.ศ.1910 แลควอยซ์ (Lacvoix) ก็ได้ตั้งชื่อแร่แมงกานีสไดออกไซด์ จากแหล่งแร่โรมานเนคเค (Romaneche) ในฝรั่งเศส ว่า "โรมานเนคเคไคต์ (Romanechite)" ซึ่งเข้าใจว่าอยู่ในกลุ่มของแร่ไชโลมีเลน สูตรทางเคมีทั่วไปของแร่นี้ อยู่ในรูป $(\text{Ba}, \text{K}, \text{Mn}, \text{Co})\text{Mn}_5\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ มักมี BaO อยู่ประมาณ 16.6% ซึ่งมีโครงสร้างสัมพันธ์กับแร่ฮอลแลนด์ โดยจะเปลี่ยนไปที่อุณหภูมิประมาณ 550°C เกิดอยู่ในรูปโซ่สาม (Triple Chain) ของออกไซด์ควา ซึ่งยึดติดกันด้วยโซ่แบบรามส์เดลไคต์ จับตัวกันในแนวแกน b ทำให้เกิดเป็นช่องของปล่อง โดยมีไอออนของ Ba^{2+} หรือ K^+ หรือโมเลกุลของน้ำแทรกอยู่ดังภาพที่

2.9 และเพื่อรักษาสมดุลของประจุ แอมงกานีสจึงอยู่ในรูปของ Mn^{2+} หรือ Mn^{3+} ทำให้มีอัตราส่วนของ Mn^{4+}/Mn^{2+} ต่ำกว่าในแร่ฮอลแลนด์หรือควิปโตมีเลน มักพบอยู่ในแหล่งแร่แบบหินชั้นที่ยังไม่ถูกแปร และพบมากใน Exhalative Vein ของหินภูเขาไฟในซีกเอเชียที่บริเวณตะวันตกเฉียงใต้ของสหรัฐอเมริกา



ภาพที่ 2.9 โครงสร้างของแร่ไพโรคลอเรน จุดและวงกลม หมายถึง Mn จุดและวงกลมที่มีวงกลมล้อมรอบ หมายถึง Ba และ H_2O (45)

1.1.3 กลุ่มเบอร์เนสไซต์ (44) แร่กลุ่มนี้จัดอยู่ใน เคลคาเฟส ซึ่งมีโครงสร้างคล้ายกับกลุ่มอัลฟาแต่มีผลึกเล็กกว่าและมีน้ำเป็นส่วนประกอบที่จำเป็นของโครงสร้าง ทำให้มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนกับ H^+ หรือไอออนบวกอื่นๆได้ดี จัดเป็นแบบที่มีความว่องไว ในการทำด่างไฟฉายอีกแบบหนึ่ง ในปี ค.ศ. 1944 แมคเมอร์ดี (McMurdie) ได้วิเคราะห์เฟสของแอมงกานีสออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้นมา และพบว่ามันวเส้นเอ็กซ์เรย์ที่ตำแหน่ง 7.0, 3.64, 2.39 และ 1.40 อังสตรอม ตั้งชื่อว่า " $d-MnO_2$ " ต่อมา เฟ็ชเนคและมาร์ติ (Feitnecht and Marti) ได้สังเคราะห์สารที่เรียกว่า แอมงกานีสแอมกานินด์ มีสูตรเคมีเป็น $4MnO_2 \cdot Mn(OH)_2 \cdot 2H_2O$ พบว่า มีรูปแบบทางรังสีเอ็กซ์คล้ายกับ $d-MnO_2$ และถือได้ว่าเป็นเฟสเดียวกัน สำหรับโครงสร้าง ในส่วนประกอบที่อยู่ในรูปออกไซด์ค่า (ต่ำกว่า $MnO_{1.90}$) จะประกอบด้วยแผ่นของ $Mn(OH)_2 \cdot 2H_2O$ อยู่ระหว่างชั้นของ $4MnO_2$ ซึ่งจะให้นวเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในช่วง 7 และ 3.5 อังสตรอม แต่ในขณะที่อยู่ในรูปของ ออกไซด์สูงกว่า (สูงกว่า $MnO_{1.90}$) จะมีการจัดเรียงไม่แน่นอน ซึ่งให้นวการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ในช่วง 2.40 และ 1.40 อังสตรอม อย่างไรก็ตาม ได้มีการเสนอว่ารูปแบบทางรังสีเอ็กซ์ดังกล่าว อาจมีอิทธิพลมาจากขนาดของอนุภาคมากกว่าค่าของออกซิเดชันของสารประกอบเหล่านี้ ซึ่งอาจทำให้เส้นรังสีเอ็กซ์ในช่วง 7 และ 3.5 อังสตรอม หายไปได้ ในกรณีที่เกิดผลึกขนาดเล็กมาก ชื่อ 7Å แอมกานินด์ และ $d-MnO_2$ มีการใช้กันมากในการบ่งบอกชนิดของ แร่แอมงกานีสออกไซด์ในเม็ดแร่แอมงกานีสินทะเลซึ่งยังไม่เป็นที่แน่นอน และอาจสับสนกับเฟสของแร่แอมกานินด์ ($d-MnOOH$) ในปี ค.ศ. 1956 โจนส์และไมล์น (Jones and Milne) ได้กล่าวถึง เฟสในธรรมชาติของส่วนประกอบ $(Na, Ca)Mn_7O_{14} \cdot 2.8H_2O$ จากเบอร์เนส (Birness) สกอตแลนด์ และตั้ง

เชื่อว่าแร่เบอร์เนสไซต์ ซึ่งมีรูปแบบทางรังสีเอ็กซ์ ใกล้เคียงกับ ในเฟสสังเคราะห์ แมงกาไนต์ แมงกาไนต์และชื่อ $d\text{-MnO}_2$ อาจใช้แทนแร่เบอร์เนสไซต์ที่มีโครงสร้างไม่เป็นระเบียบ ต่อมา เฟสของเม็ดแร่มงกาไนต์ในทะเลจึงได้ถูกบ่งบอก เป็น 7\AA แมงกาไนต์, เบอร์เนสไซต์ และ $d\text{-MnO}_2$ ถึงแม้ว่าโครงสร้างทางผลึกของแร่เบอร์เนสไซต์ยังไม่ได้ค้นพบ แต่เฟสสังเคราะห์ โทเคียมมงกาไนต์(II, III)แมงกาไนต์(IV) และแมงกาไนต์(III)แมงกาไนต์(IV) ได้แสดง ลักษณะคล้ายกับ โครงสร้างของแร่ชาลโคฟานไนต์(Chalcophanite)ซึ่งมีแผ่นของกลุ่มไฮดรอกซิลและโมเลกุลของน้ำอยู่ระหว่างชั้นของออกไซด์ Mn²⁺ และ Mn³⁺ จะปรากฏอยู่ในโครงสร้างจับกับออกซิเจนอะตอม ทั้งใน $[\text{MnO}_6]$ ออกไซด์และชั้นของกลุ่มไฮดรอกซิลกับน้ำ(H₂O, OH) ลักษณะของแผ่นชั้นของแร่เบอร์เนสไซต์ธรรมชาติและที่สังเคราะห์ จะเห็นได้จากภาสไตกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แร่เบอร์เนสไซต์ และ $d\text{-MnO}_2$ จะคายน้ำ (Dehydrated)และเปลี่ยนรูปเป็นออกไซด์ต่ำ คือบิกซ์ไบต์ (Bixbyite) หรือเฮาส์แมนไนต์ (Hausmannite) เมื่อถูกความร้อน แต่รูปแบบของ DTA จะมีการเปลี่ยนแปลง เนื่องจากการ บกวนบางอย่าง

แร่แรงคิโอต์ (44) เป็นแร่มงกาไนต์ออกไซด์ไฮเดรต ที่มี Ca ปนอยู่มาก ตั้งชื่อตาม แรงคิโอ (Rancie') ในฝรั่งเศส พบอยู่ในแหล่งแร่หลายแห่ง และจากเม็ดแร่มงกาไนต์ทะเล ด้วย มีสูตรเคมีแทนได้ด้วย $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{Mn}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ในปี ค.ศ. 1978 บาร์ดอสซีและบรินเดลี (Bardossy and Brindley) ได้ใช้ชื่อนี้เป็นชื่อกลุ่มของแร่แรงคิโอต์, เบอร์เนสไซต์ และ ทาคานาไลต์ ส่วน จิโอวาโมลี (Giovamoli) ได้สันนิษฐานว่า แรงคิโอต์น่าจะเป็นสารผสม ของ 10\AA และ 7\AA แมงกาไนต์มากกว่า เมื่อได้รับความร้อน แรงคิโอต์จะเปลี่ยนรูปเป็น เฮาส์แมนไนต์

1.1.4 กลุ่มโทโดโรไกต์ (44) ในปี ค.ศ. 1950 วาดส์เลย์ (Wadsley) ได้สังเคราะห์สารประกอบที่มีลักษณะแบบชั้นของ $(\text{Na}, \text{Mn})\text{Mn}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ โดยมีแนวเส้น ของรูปแบบทางรังสีเอ็กซ์ที่ตำแหน่ง 10.0 และ 5.0 อังสตรอม ซึ่งต่อมาบิวเซอร์ (Buser) และคณะ ก็ได้สังเคราะห์สารชั้นมาอีกในรูปของ $3\text{MnO}_2 \cdot (\text{Na}, \text{Mn})(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งพบอยู่ใน ธรรมชาติในเม็ดแร่มงกาไนต์ในทะเล และเรียกกันว่า "10 Å แมงกาไนต์" โยชิมูรา (Yoshimura) ได้อธิบายการเกิดของเฟส $(\text{Mn}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{Mn}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ในธรรมชาติ จาก เหมืองโทโดโรกิ (Todoroki) ในญี่ปุ่น และตั้งชื่อเฟสนี้ว่า "โทโดโรไกต์" ซึ่งมีการพบแร่นี้ จากอีกหลายแหล่งโดยแสดงเส้นรังสีเอ็กซ์ ที่ประมาณ 9.6\AA ต่อมา มีการเสนอสูตรทางเคมี ใหม่เป็น $(\text{Mn}^{2+}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{K}, \text{Na})_2\text{Mn}_5\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งพบว่ามี ความคล้ายคลึงกันของรูปแบบ ทางรังสีเอ็กซ์ ชื่อนี้มีการใช้กับเฟสของ 10\AA แมงกาไนต์ สำหรับเม็ดแร่มงกาไนต์ทะเลบ้าง แต่ในปี ค.ศ. 1970 จิโอวาโมลี (Giovamoli) ก็ได้ใช้ชื่อ "บิวซีโรต์" สำหรับแร่สังเคราะห์ ของวาดส์เลย์ ดังกล่าว โดยพบว่าเฟสนี้จะถูกออกซิไดส์ได้ง่ายและจะคายน้ำกลายเป็นแร่เบอร์

เนสไซด์ โดยที่เส้น 7Å แทนหน้าผลึก 101 ของ 10 Å แมงกาไนต์ และมีการสลายตัวของแร่ เบอร์เนสไซด์สังเคราะห์ (จากเฟสของบิวซีไรต์) ไปเป็น γ -MnOOH ซึ่งทำให้เกิดร่วมกันของแร่โทโคโรไกต์ กับ γ -MnOOH ในแหล่งแร่คิวบาน (Cuban) และได้สรุปว่า ชื่อโทโคโรไกต์นี้เป็นสารผสมเชิงซ้อนของสารประกอบหลายชนิด ไม่น่าจะเป็นเฟสของแร่ ส่วนชื่อ 10 Å แมงกาไนต์ ที่พบในเม็ดแร่แมงกาไนต์ ในปัจจุบันนี้ ควรใช้ชื่อว่า บิวซีไรต์ และชื่อนี้ก็เป็นที่ยอมรับกันในปี ค.ศ.1970 แต่จากการศึกษาของ Burns ในปี ค.ศ.1977 ได้ใช้ชื่อโทโคโรไกต์สำหรับเฟสของแมงกาไนต์ออกไซด์ไฮดรอกไซด์ ที่มีเส้นรังสีเอ็กซ์ประมาณ 9.6 อังสตรอม โครงสร้างทางผลึกของแร่โทโคโรไกต์ ยังไม่มีการศึกษาอย่างสมบูรณ์ แต่สันนิษฐานว่ามีลักษณะคล้ายกับโครงสร้างของไฮโดรไมต์ที่เป็น แบบซัคของปล่อง (Tunnel Structure) ซึ่งประกอบด้วย การจับแบบร่วมของออกตะฮีดรา และเกิดสมมูลย์ โดยอออนบวกที่มีประจุสอง มีการแลกเปลี่ยนอออนได้ดี ธาตุ Ca^{2+} เป็นส่วนประกอบที่สำคัญในแร่นี้แต่อาจพบ Zn^{2+} , Cu^{2+} หรือ Ni^{2+} ด้วย ซึ่งพบจากโทโคโรไกต์ที่อยู่ในเม็ดแร่แมงกาไนต์สั้ดทะเล

แร่ลิทิโอไฟไลต์ (44) ตั้งชื่อโดย เฟรนเซล (Frenzel) ในปี ค.ศ.1890 มีสูตรเคมีเป็น $(Al, Li)(OH)_2MnO_2$ มีโครงสร้างเป็นชั้นสลับกันระหว่าง ชั้นของ $[MnO_6]$ ออกตะฮีดรา กับ $(Al, Li)(OH)_2$ โดยวางเรียงตัวกันในแนวนอน C และเพื่อให้ประจุสมมูลย์ จึงมีการแทนที่ของ Mn^{4+} โดย Mn^{2+} ในชั้นของออกตะฮีดรา และในปี ค.ศ.1973 จีอวาโนลี และคณะ ได้เสนอสูตรโครงสร้างของ ลิทิโอไฟไลต์สังเคราะห์ เป็น $[Mn^{4+}Mn^{2+}O]^- [Al, Li(OH)_{12}]^+$ เป็นการซ้ำ ถึงการจัดเรียงตัวในลักษณะเป็นชั้นดังกล่าว แร่นี้จัดเป็นออกไซด์ของ Al-Mn ซึ่งมี Li เจือปนอยู่บ้าง มักพบอยู่ในลูกวัง (Lateritized Zones)

1.2 กลุ่มแร่ออกไซด์ต่ำและไฮดรอกไซด์ (Lower Oxide and Hydroxide)
กลุ่มนี้จะมีแมงกาไนต์ในรูปของออกไซด์ชั้นต่ำกว่า 4 ได้แก่ Mn^{2+} และ Mn^{3+} เป็นส่วนใหญ่ มักพบปะปนอยู่ในแหล่งแร่ออกไซด์สูงทั่วไป แบ่งออกเป็นกลุ่มได้ดังตารางที่ 2.7

1.2.1 กลุ่มไฮดรอกไซด์ (44) แร่แมงกาไนต์ไฮดรอกไซด์เกิดในธรรมชาติได้ 3 รูปแบบคือ α -MnOOH หรือ เกราไทต์ (Groutite), β -MnOOH หรือ เฟียคเนคไทต์ (Fietknechtite) และ γ -MnOOH หรือ แมงกาไนต์ (Manganite) ในปี ค.ศ.1947 กรูเนอร์ (Gruner) ได้อธิบายถึง เกราไทต์ซึ่งเป็นแร่ที่พบใหม่ในโครงสร้างแบบโคอะสเปอร์-เกอร์ไทต์ ถูกออกไซด์ได้เข้ามาที่ 130°C ในอากาศ ได้เป็นแรมสเคลไลต์ และที่ 300°C จะกลายเป็นไนโรไซด์ ในปี ค.ศ.1962 เฟียคเนคและคณะ ได้แสดงถึงเฟสของไฮโดรเฮาส์แมนไนต์ว่าเป็นส่วนผสมของเฟส β -MnOOH กับ Mn_2O_3 ซึ่งต่อมา ได้พบลักษณะดังกล่าวอีกครั้งโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน จึงได้ตั้งชื่อ เฟส β -MnOOH ว่า "เฟียคเนคไทต์" ส่วน γ -MnOOH หรือ แมงกาไนต์ ได้ถูกกล่าวถึงโดยเฮคคิงเกอร์ในปี ค.ศ.1831 มีโครงสร้างแบบโมโนคลินิก และ

ตารางที่ 2.7 โครงสร้างทางผลึกของกะมันแร่บางชนิดไดออกไซด์และไฮดรอกไซด์ (44) (45)
 หน่วย : a = อังสตรอม ; Z = จำนวนโมเลกุลในหน่วยเซลล์

กลุ่ม	ชื่อแร่	สูตรทางเคมี	รูปผลึก	Space Group	Cell Parameters (อังสตรอม)				
					a	b	c	β	Z
ไฮดรอกไซด์ (Hydroxide)	แมนกาไนต์ (Manganosite)	MnO	โรโรเนอเทอิก แบบ NaCl	Fm $\bar{3}m$	4.44	-	-	-	-
	แมนกาไนต์ (Manganite)	δ -MnOOH	โมโนคลีนิก	B21/d	8.88	5.25	5.71	90	-
	กรูไตต์ (Groutite)	α -MnOOH	ออร์โธโรมบิก แบบ โมโนคลีนิก	Pbnm	4.58	10.76	2.89	-	4
	เพ็ทเคเนชไตต์ (Pietknechtite)	β -MnOOH	เรกเทรอกอนอล	P3m1	3.32	3.32	4.71	-	1
	ไพโรโครไอต์ (Pyrochroite)	Mn(OH) ₂	เรกเทรอกอนอล	P3m1 C3m	3.32	3.32	4.73	-	1
	แวร์นาดาइट (Vernadite)	Mn(OH) ₄	เรกเทรอกอนอล	I4/m	-	-	-	-	-
บิกซ์ไบต์ (Bixbyite)	บิกซ์ไบต์ (Bixbyite)	(Mn,Fe) ₂ O ₃	คิวบิก ออร์โธโรมบิก	Ia $\bar{3}$ Pcab	9.4	-	-	-	-
	บราวไนต์ (Braunite)	3Mn ₂ O ₃ ·MnSiO ₃	คิวบิก ออร์โธโรมบิก	I41/acd I4c2	9.5	9.5	18.9	-	-
	บราวไนต์ II (Braunite II)	(Ca,Mn)Mn ₁₄ SiO ₂₄	ออร์โธโรมบิก	I41/acd	9.44	9.44	37.76	-	-
	ระบบ Fe ₃ O ₄ -Mn ₃ O ₄	เฮาส์แมนไนต์ (Hausmanite)	MnMn ₂ O ₄	เรกเทรอกอนอล	I41/amd	5.75	5.75	9.42	-
วีเรเดนบูเอไกต์ (Vredenburgite)		3Mn ₃ O ₄ ·2Fe ₃ O ₄	เรกเทรอกอนอล	-	8.25	8.25	8.81	-	-
จาคอบไซต์ (Jacobsite)		MnFe ₂ O ₄	เรกเทรอกอนอล	Pd3m	8.5	-	-	-	-

กลุ่ม	ชื่อแร่	สูตรทางเคมี	รูปผลึก	Space Group	Cell Parameters (อังกะเรอ)				
					a	b	c	β	Z
ระบบ Fe304-Mn304- ZnMn204- ZnFe204	เฮทาเอโรไลต์ (Hetaerolite)	ZnMn204	เตตระกอน	I41/amd	5.74	-	9.15	-	-
	ไฮโดรเฮทาเอโรไลต์ (Hydrohetaerolite)	ZnMn204.H2O	เตตระกอน	I41/amd	5.71	-	9.04	-	-
	แฟรงคลินต์ (Franklinite)	Zn(Fe,Mn)204	เตตระกอน	I41/amd	8.43	-	-	-	-
ชาลคอฟานต์ (Chalcophanite)	ชาลคอฟานต์ (Chalcophanite)	ZnMn307.3H2O	ไตรคลินิก	P1	9.1 7.54	13.7 7.54	2.86 8.22	119 12	2
	ออโรไรต์ (Aurorite)	(Ag,Ba,Ca,Pb,K,Cu,Mn) Mn307.3H2O	ไตรคลินิก	-	-	-	-	-	-
	เซซาร์ไลต์ (Cesarolite)	PbMn307	-	-	-	-	-	-	-
	วูดรูฟไฟต์ (Woodruffite)	(Zn,Mn)2Mn5012.4H2O	เตตระกอน	-	8.42	8.42	9.28	-	2
	ครีดเนอร์ไรต์ (Crednerite)	CuMn205	โมโนคลินิก	C2/m	-	-	-	104	4
	มาร์คิต (Marokite)	CaMn204	-	Pnab	-	-	-	-	-

ดาคลส์(Dachs)พบว่าแร่ส่วนใหญ่จะเป็น Mn^{3+} อยู่ในโครงสร้าง มี MnO อยู่ประมาณ 66-80% เมื่ออุณหภูมิจะเปลี่ยนรูปเป็น ไทโรไลต์ ที่ $375^{\circ}C$, Mn_2O_3 ที่ $565^{\circ}C$ และ Mn_3O_4 ที่ $950^{\circ}C$ ตามลำดับ เป็นแร่ในสายแร่อุกมิต้า พบในแหล่งแร่แบบหินชั้นและแหล่งผุพังทางเคมีแบบซูเปอร์จิน(Supergene) ซึ่งเป็นแร่ดัชนี (Indicator) สำหรับ แหล่งแร่ที่เกิดในสิ่งแวดล้อมปานกลางในความตักกันของแหล่งแร่แมงกานีสคาร์บอนเนต ซึ่งเกิดในสภาวะรีดิวซ์กับแหล่งแร่ออกไซด์สูงที่เกิดในสภาวะออกซิไดซ์อย่างแรง ส่วนไทโรครอสต์ จะพบน้อยมากในธรรมชาติ และเกิดในสภาวะที่ไม่ปกติ เช่น การทำปฏิกิริยาของน้ำร้อนจากการแปร (Metamorphic Water) กับแร่แมงกานีส ซึ่งไม่พบในธรรมชาติมากนัก ส่วนผสมของแร่แมงกานีสไดออกไซด์ไฮเดรต ที่ชื่อเวอร์นาโคต์ มีการอธิบายในเอกสารของรัสเซีย ในปี ค.ศ.1976 โครนัน (Cronan)(44) ได้แสดงว่ามีรูปแบบทางรังสีอิเล็กซ์เหมือนกับ $\delta-MnO_2$ และ จีโอวาโนลี ได้อ้างถึง ในรูปของ แร่เบอร์เนสไซต์ ที่มีการจัดชั้นอย่างกระจัดกระจาย (Random Stacked Birnessite)

1.2.2 กลุ่มบิกซ์ไบโอต์ (44) แร่บิกซ์ไบโอต์เกิดจากปฏิกิริยาฟูมาโรลิก (Fumarolic Action) ถูกตั้งชื่อและกล่าวถึงครั้งแรกโดยเพนฟิลด์และฟุต (Penfield and Foote) ในปี ค.ศ.1897 จากแหล่งโทมัสเรนจ์ (Thomas Range) ใน สุกาห์ สหรัฐอเมริกา มีอัตราส่วนของ $Mn:Fe$ เกือบเป็น 1 และในปี ค.ศ.1909 ฟาร์มอร์ (Farmor) ได้อธิบายถึง แหล่งแร่ชนิดหินชั้นที่อุกขบวนการแปรในอินเดีย และพบเฟสใหม่ ชื่อว่า "ซิดานาไรต์" (Sitaprite) ซึ่งมีส่วนประกอบของ Fe_2O_3 ค่อนข้างต่ำ และมี CaO ปนอยู่สูง ซึ่งต่อมา เมสัน (Mason) พบว่าเป็นแร่เฟสเดียวกับ บิกซ์ไบโอต์ และเดวิลเลอร์ (De Villiers) ก็สรุปว่า แร่ $Mn-Fe$ ในแบบ Sesquioxides มี 3 แบบ คือ พาทริดจ์ไต์ (Partridgeite) มี $Fe_2O_3 < 10\%$, ซิดานาไรต์ มี $Fe_2O_3 10-30\%$ และบิกซ์ไบโอต์ มี $Fe_2O_3 > 30\%$ แต่ส่วนใหญ่มักจะใช้ชื่อ บิกซ์ไบโอต์ แทนแร่ประเภทนี้ทั้งหมด เนื่องจากการจำแนกย่อยนั้น ไม่อาจแบ่งได้ชัดเจนด้วยวิธีอื่น นอกจากการใช้ EPMA หาส่วนประกอบของธาตุในเฟสนั้นๆ บิกซ์ไบโอต์มีความสัมพันธ์กับ $\alpha-MnO_2$ ซึ่งเคราะห์ในการสืของบราวไนต์ ซึ่งเกลเลอร์ (Geller) ได้อธิบายว่าโครงสร้างของ $\alpha-Mn_2O_3$ บิวสิทท์ จะอยู่ในรูปของออโรลอมบิค แต่เมื่อมี Fe^{3+} เข้ามาในโครงสร้าง ก็จะเปลี่ยนไปเป็นคิวบิค

แร่บราวไนต์ (44) ถูกตั้งชื่อโดย เฮคคิงเกอร์ ใน ค.ศ.1931 โดยมีสูตรเคมีเป็น $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$ มี SiO_2 อยู่ในโครงสร้างประมาณ 10% โดยน้ำหนัก ส่วนในเฟสที่มีซิลิกาอยู่น้อยจะเรียกว่า "บราวไนต์ II" และมีสูตรเคมีเป็น $(Ca, Mn)Mn_{1.4}SiO_{2.4}$ มี SiO_2 อยู่ประมาณ 4.4% และอาจมี CaO และ Fe_2O_3 เข้ามาแทนที่ได้ แร่บราวไนต์จะสัมพันธ์กับ $\alpha-Mn_2O_3$ โดยการแทนที่บางส่วนในโครงสร้างด้วยซิลิกา ความสัมพันธ์ในการละลายแบบ Solid Solution ของแมงกานีสออกไซด์และซิลิกาได้มีการทดลอง พบว่า อาจถูกแทนที่ได้ถึง 40% โดย

น้ำหนัก ขึ้นกับอุณหภูมิและปริมาณออกซิเจน และในปี ค.ศ.1975 เดอวีเลียร์ส ได้อธิบายถึง โครงสร้างของ $\text{CaMn}_2\text{SiO}_6$ ว่าอยู่ในกลุ่มเดียวกับบราวไนต์ และการละลายในแบบ Solid Solution ระหว่าง $\text{CaMn}_2\text{SiO}_6$ กับ Mn_2SiO_6 มีความเป็นไปได้ และยังแสดงถึงความ คล้ายคลึงในโครงสร้างของบราวไนต์กับ $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ซึ่งมีมิติของเซลล์และตำแหน่งของอ็อกซิเจน ใกล้เคียงกัน อันอาจเกิดจากการแทนที่ของซิลิกา ในโครงสร้างของ $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ โดยการแทนที่ อ็อกซิเจนของ Mn^{3+} ด้วยอ็อกซิเจนของ Si^{4+} และ Mn^{3+} ที่เหลือก็จะเปลี่ยนเป็น Mn^{2+} เพื่อรักษา สมดุลย์ของประจุ และในบราวไนต์ II นั้นจะมีค่าเซลล์พารามิเตอร์ในแกน C เป็น 2 เท่าของ บราวไนต์ปกติ อันเกิดจากเซลล์ของบราวไนต์ปกติคือกับ Mn_2O_3 จำนวน 2 เซลล์ มีลักษณะ ของผลึก ดังภาพที่ 2.10 บราวไนต์เป็นแร่สามัญ ในแหล่งแร่แมงกานีสออกไซด์แบบหินชั้นที่ถูก การแปรและอาจพบในหินแปรแบบแมงกานีสออกไซด์-ซิลิเกต พบเป็นผลึกได้ด้วย บางครั้งอาจ เกิดระหว่างการกำเนิดของแหล่งแร่แมงกานีสออกไซด์ พบในแหล่งแร่แบบน้ำร้อน หรือจาก ปฏิกิริยาของน้ำร้อนใต้ดินที่กำกับแมงกานีสคาร์บอเนตชนิดหินชั้น



ภาพที่ 2.10 ลักษณะผลึกของแร่บราวไนต์ (45)

1.2.3 กลุ่มระบบ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$ (44) ในปี ค.ศ.1943 เมสัน (Mason) ได้อธิบาย ถึงความสัมพันธ์ในระบบของ Fe_3O_4 กับ Mn_3O_4 โดยการเตรียมสารประกอบสังเคราะห์ ในระบบที่อัตราส่วนต่างๆกัน และพบว่าเกิดเฟสเดี่ยว การเพิ่มปริมาณ แมงกานีสใน Solid Solution จะทำให้มีมิติของแลตทิซ ในคิวบิกเฟส เพิ่มขึ้นจาก $a=8.38$ อังสตรอมในกรณีที่ไม่มีแมงกานีส ไปเป็น $a=8.51$ อังสตรอม สำหรับกรณีที่มี Mn_3O_4 60% ใน โครงสร้าง นอกจากนี้ยังได้ใช้ส่วนประกอบ ซึ่งได้จากการเกิดร่วมกันของ 2 เฟส ใน ฟรี เดนเบอร์โกด์ธรรมชาติ ในการศึกษา Solid Solution ของระบบ และพบว่าในกลุ่มระบบ นี้ ประกอบด้วย เฟสของแมกนีไทต์, จาคอบไซต์, ฟรีเดนเบอร์โกด์ (เฟสที่เกิดร่วมกันของจา คอบไซต์กับเฮาส์แมนไนต์) และเฮาส์แมนไนต์ โดยมีเส้นขอบระหว่างแต่ละเฟส อยู่ที่ 16.7% Mn_3O_4 สำหรับ แมกนีไทต์กับจาคอบไซต์, 54% Mn_3O_4 สำหรับ จาคอบไซต์กับฟรีเดนเบอร์โกด์ และ 91% Mn_3O_4 สำหรับฟรีเดนเบอร์โกด์กับเฮาส์แมนไนต์

แร่เฮาส์แมนไนต์ (44) เป็นแร่ที่มีส่วนประกอบใกล้เคียงกับ Mn_3O_4 มีจำนวน Fe_3O_4 สูงสุด 6.91% ในแร่เฮาส์แมนไนต์ที่มีแร่เหล็กสูง ซึ่งใกล้เคียงกับเส้นระหว่างเฟสในไดอะแกรม ที่อุณหภูมิห้อง มีลักษณะของผลึกดังภาพที่ 2.11 พบในแหล่งแร่แมงกานีสที่อุยกูร์และในแหล่งแร่ ไฮโดรเทอมอล ในปี ค.ศ. 1945 เป็ชเนคและมาร์ติ ได้สังเคราะห์ สารประกอบแมงกานีส ออกไซด์ มีอัตราส่วน $Mn:O$ ระหว่าง Mn_3O_4 กับ $\beta-MnOOH$ และตั้งชื่อว่า "ไฮโดรเฮาส์แมนไนต์" (Hydrohausmanite) ซึ่งพบในธรรมชาติ แดบ์ริคเกอร์ (Bricker) พบว่าเป็นการแทนที่กันในสองเฟสของเฮาส์แมนไนต์กับ $\beta-MnOOH$ ซึ่อนี้จึงถูกยกเลิก



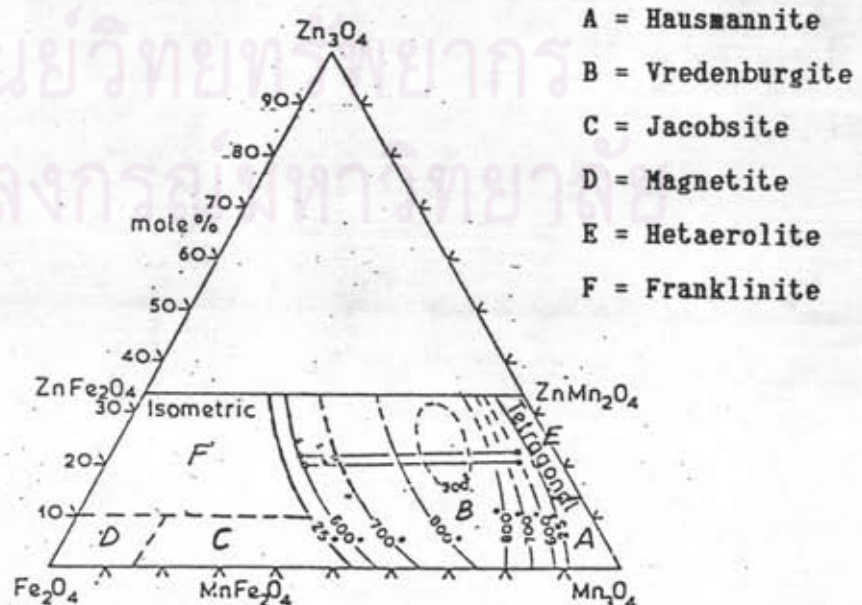
ภาพที่ 2.11 ลักษณะผลึกของแร่เฮาส์แมนไนต์ (45)

แร่ฟรีเดนเบอร์ไกต์ (44) ในปี ค.ศ. 1909 เฟร์เมอร์ (Fermor) ได้ตั้งชื่อเฟสใหม่ ซึ่งมีส่วนประกอบเป็น $3Mn_3O_4 \cdot 2Fe_3O_4$ ว่า "ฟรีเดนเบอร์ไกต์" จากแหล่งแร่แมงกานีสที่เกิดจากขบวนการแปรในอินเดีย และต่อมาก็พบว่า แร่นี้เกิดจากการเกิดร่วมกันของ 2 เฟส ได้แก่แร่เฮาส์แมนไนต์ ซึ่งแยกตัวออกมาเป็นแนวเส้น (Lamellae) จากหน้าผลึกออกตะขี้ดริลของแร่จาคอบไซต์ เกิดเป็นเนื้อลักษณะ Widmanstätten Texture หรือ Exsolution Intergrowth ชื่อฟรีเดนเบอร์ไกต์นี้ มีการใช้เพื่อบอกถึงชนิดของการเกิดร่วมแบบ Exsolution ของแร่ที่มีแมงกานีสเป็นองค์ประกอบอื่นๆอีก เช่น แพรงคลินไนด์ (ฐาน) กับ เฮททิงโรว์ไลต์ (แนวเส้น) และเรียกว่า "ซิงค์เซียนฟรีเดนเบอร์ไกต์ (Zincian Vredenburgite)" หรือการเกิดร่วมแบบ Widmanstätten ของ กานแลคไซต์ (ฐาน) กับ เฮาส์แมนไนต์ (แนวเส้น) ซึ่งถูกเรียกว่า "ฟรีเดนเบอร์ไกต์" โดยวาตานาเบะและคาโต (Watanabe and Kato) แต่เพื่อป้องกันความสับสน ชื่อนี้ควรใช้กับการเกิดร่วมแบบ Widmanstätten Exsolution ของ จาคอบไซต์ กับเฮาส์แมนไนต์เท่านั้น จากการศึกษาเฟสไดอะแกรมของระบบ $Fe_3O_4-Mn_3O_4-ZnMn_2O_4-ZnFe_2O_4$ พบว่าส่วนประกอบของฟรีเดนเบอร์ไกต์ อาจช่วยบอกถึงอุณหภูมิสูงสุดของการเกิดทางธรณีวิทยาของเฟสนั้นได้

แร่จาคอบไซต์ (44) เป็นแร่ในกลุ่มสปิเนล มีสูตรทางเคมีเป็น Fe_3O_4 อยู่ในระบบของ $Fe_3O_4-Mn_3O_4$ ซึ่งมีแนวเส้นแบ่งช่วงส่วนประกอบ โดยเมสัน (Mason) พบว่าอยู่ระหว่าง 16.7%-54% ของ Mn_3O_4 ในช่วงที่อุณหภูมิสูงขึ้น Mn_3O_4 จะเข้าร่วมกับโครงสร้างของ Fe_3O_4 ได้ดีและทำให้มีมิติของยูนิตเซลล์ใหญ่ขึ้น เนื่องจากขนาดของไอออน Mn^{2+} ที่ใหญ่กว่า Fe^{2+} แมง

กานีสเฟอไรต์สังเคราะห์ ($MnFe_2O_4$) มีขนาดของหน่วยเซลล์ที่ $a=8.515$ อังสตรอม ขณะที่แร่จากออบไซด์ธรรมชาติ ที่มีส่วนประกอบเป็น แมงกานีสเฟอไรต์จะมี $a=8.505$ อังสตรอม และจากออบไซด์ที่ประกอบด้วยแนวเส้นที่แยกตัว (Exsolution) ของเฮาส์แมนไนต์ จะมีมิติของเซลล์เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งจะน้อยกว่า ของเฟสสังเคราะห์และเฟสธรรมชาติของแมงกานีสเฟอไรต์ ($33\%Mn_2O_4$) เนื่องจาก ในช่วงระหว่าง 54-91% Mn_2O_4 เป็นเฟสที่ไม่เสถียรโดยอุณหภูมิต่ำ (Metastable Phase) จะทำให้เกิดการแยกตัวที่อุณหภูมิต่ำ ออกเป็น 2 เฟส คือ จากออบไซด์ที่มีเฮาส์แมนไนต์อยู่บนหน้าผาก ซึ่งเรียกว่า "ฟรีเดนเบิร์กไกต์" ในปี ค.ศ. 1943 เมสัน ได้แสดงว่า เฟสที่มีส่วนประกอบระหว่าง 46-100% Fe_3O_4 ในระบบ $Fe_3O_4-Mn_2O_4$ จะมีสมบัติคิดแม่เหล็กอย่างแรง (Ferromagnetic) ทำให้จากออบไซด์มีคุณสมบัติคิดแม่เหล็กอย่างแรงด้วย ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่เป็นประโยชน์ต่อการสำรวจแหล่งแร่แมงกานีสโดยวิธีสนามแม่เหล็ก แร่จากออบไซด์มักเกิดจากแหล่งแร่แมงกานีสที่ถูกแปร พบน้อยในแหล่งแร่แบบไฮโดรเทอร์มอล และพบอยู่ในแหล่งแร่อุณหภูมิต่ำด้วย มีลักษณะเป็นแบบคอลลอยด์ (Colloform)

1.2.4 กลุ่ระบบ $Fe_3O_4-Mn_2O_4-ZnMn_2O_4-ZnFe_2O_4$ ในปี ค.ศ. 1947 เมสัน (44) ได้ศึกษาถึงระบบ 3 ส่วนประกอบของ $Fe_3O_4-Mn_2O_4-Zn_2O_4$ โดยได้ข้อมูลต่างๆจากการทดลองของเฟสสังเคราะห์และแร่ธรรมชาติ และอาจแบ่งออกเป็นบริเวณใหญ่ๆได้ เป็น บริเวณของแมกนีไทต์-จากออบไซด์-แฟรงคลินต์ ทางมุมซ้ายล่างของสามเหลี่ยม บริเวณของเฮาส์แมนไนต์-เฮทาอีโรไลต์ ทางมุมขวาล่าง และบริเวณของฟรีเดนเบิร์กไกต์ซึ่งอยู่ระหว่าง 2 บริเวณแรก และมีข้อมูลของเส้น Isothermal จากการทดลองจนถึง $600^\circ C$ ดังแสดงในภาพที่ 2.12



ภาพที่ 2.12 โดอะแกรมของระบบ $Fe_3O_4-Mn_2O_4-ZnMn_2O_4-ZnFe_2O_4$

แร่เฮททาลีโรไลต์ (44) ตั้งชื่อโดย มัวร์ (Moore) ในปี ค.ศ. 1877 สำหรับแร่ที่มีส่วนประกอบเป็น $ZnMn_2O_4$ จากแหล่งเขาสเตอร์ลิง (Sterling Hill) ในนิวเจอร์ซีย์ สหรัฐอเมริกา มีโครงสร้างคล้ายกับเฮาส์แมนไนต์ในแบบเตตระกอนอลของสปิเนล (Spinel)

แร่ไฮโดรเฮททาลีโรไลต์ (44) พบใน แหล่งเดียวกับเฮททาลีโรไลต์ และมีผลึกระบบเดียวกัน แต่มีขนาดเล็กกว่า มีสูตรทั่วไปเป็น $ZnMn_2O_4 \cdot H_2O$

แร่แฟรงคลินิต (44) เป็นแร่ในระบบนี้ อีกตัวหนึ่ง ซึ่งมีส่วนประกอบ ใกล้เคียงกับ $ZnFe_2O_4$ โดยมีแมงกานีสอยู่ในส่วนประกอบบ้าง พบในแหล่งแฟรงคลิน (Franklin) นิวเจอร์ซีย์ สหรัฐอเมริกา มีแมงกานีสอยู่ประมาณ 10-20% แฟรงคลินิตอาจเกิดแนวเส้น (Exsolution Lamellae) ของแมกนีไทต์ หรือ เฮททาลีโรไลต์ได้ ตามส่วนประกอบที่เกิดในครั้งแรก

1.2.5 แร่ซาลโคไฟไนต์ (44) เป็นแร่แมงกานีสออกไซด์ไฮเดรตที่มีสังกะสีเป็นส่วนประกอบ พบครั้งแรกในแหล่งแร่สเตอร์ลิง นิวเจอร์ซีย์ สหรัฐอเมริกา ในปี ค.ศ. 1955 วาดสลีย์ (Wadslay) ได้อธิบายว่า แร่นี้มีโครงสร้างแบบชั้น (Layer) โดยมีชั้นโมเลกุลของน้ำแทรกอยู่ระหว่างกลาง ของชั้นออกตะสิดรา $[MnO_4]$ 2 ชั้น โดยจับกันแบบวุ่มขอบและระหว่างชั้นน้ำกับออกซิเจนของออกตะสิดรา จะมีอะตอมของ Zn แทรกอยู่ในแนวแกน C จึงมีลำดับการเรียงตัวเป็น $-O-Mn-O-Zn-H_2O-Zn-O-Mn-O-$ ส่วนประกอบของน้ำในแร่เปลี่ยนแปลงได้ มักพบ Mn^{2+} และไอออนบวกของธาตุอื่นอยู่ในโครงสร้างด้วย ถ้ามีเงินปนอยู่ เรียกว่า ออโรไลต์ (Auroilite) ซึ่งพบใน White Pyne แหล่งแร่ Hamilton เนวาดา สหรัฐอเมริกา

แร่รูโดโครไซต์ (44) เป็นแร่แมงกานีสออกไซด์ไฮเดรต ที่มีสังกะสีเป็นส่วนประกอบ พบในแหล่งแร่สเตอร์ลิง เช่นเดียวกัน มีโครงสร้างคล้ายกับแร่โรโดโครไซต์

2. กลุ่มแร่แมงกานีสคาร์บอเนต สารประกอบคาร์บอเนตตามธรรมชาติ ของแมงกานีส เกิดในรูปของแร่แคลไซต์ที่มีแมงกานีสเป็นส่วนประกอบ (Manganian Calcite), แร่โรโดโครไซต์ (Rhodochrosite) ที่มีส่วนประกอบใกล้เคียง $MnCO_3$ และ คัทนาโฮไรต์ (Kutnahorite) ซึ่งอยู่ใน กลุ่มของโคโลไนต์ที่ลุ่มหภูมิคำ มีส่วนประกอบเป็น $CaMn(CO_3)_2$ โครงสร้างของแร่โรโดโครไซต์ คล้ายกับแร่แคลไซต์ แต่ที่เกิดเป็น $MnCO_3$ ในธรรมชาตินั้น จะพบน้อยมาก มักจะถูกแทนด้วย Ca และ Fe^{2+} และบางครั้งอาจพบ Zn หรือ Mg อยู่ด้วย มีผลึกจะอยู่ในระบบไตรกอนอล space group $R\bar{3}c$ และมีเซลล์นามิเตอร์ของเฟสสังเคราะห์ เป็น $a=4.777$, $c=15.66$ อังสตรอม จากการวิเคราะห์ด้วย DTA จะแสดงการดูดความร้อน (Endothermic Peak) ระหว่าง $610-635^\circ C$ และคายความร้อน (Exothermic Peak) ระหว่าง $670-735^\circ C$ ซึ่งเกิดจากการออกซิไดซ์ของ MnO ไปเป็น Mn_2O_3 โรโดโครไซต์พบ

อยู่ในสายแร่ไฮโดรเทอมอล และแหล่งแร่แมงกานีสแบบหินชั้นทั้งที่ถูกการแปรและไม่ถูกการแปร มักจะถูกออกซิไดซ์ในกระบวนการผุพังและให้แร่แมงกานีสออกไซด์ในแหล่งซูเปอร์จิน (Supergene) และยังเกิดเป็น Diagenetic Product จากเม็ดแร่แมงกานีสออกไซด์ (Manganese Oxide Nodules) และพื้นผิวของแอ่งน้ำในปัจจุบัน

3. กลุ่มแร่แมงกานีสซิลิเกต แมงกานีสเกิดเป็นส่วนประกอบหลักและรองในแหล่งแร่ซิลิเกตหลายชนิด ส่วนใหญ่เกิดในชั้นแร่ของแหล่งแร่แมงกานีส หรือในหินข้างเคียง หรือในรูปของแร่ประกอบหิน แร่แมงกานีสซิลิเกตอาจแบ่งได้เป็นหลายกลุ่ม กลุ่มที่พบมากที่สุด ได้แก่ กลุ่มแมงกานีสไพโรซีนอยด์ (Manganese Pyroxenoids) ซึ่งมีแร่ที่สำคัญ และมีกลุ่มอื่นๆ ดังแสดงใน ตารางที่ 2.8 ได้แก่ บัสตาไมด์ ประกอบด้วยโซ่ของ $[\text{SiO}_4]$ เตตระฮีดร่าที่ซ้ำกันจำนวน 3 เตตระฮีดร่า ส่วนโรโดไนต์จะเป็น 5 เตตระฮีดร่า และมักถูกแทนที่ในโครงสร้างด้วย Ca , Fe^{2+} หรือ Mg ส่วนไพโรซีนแมงไกต์ จะเป็น 7 เตตระฮีดร่า และจะมี Ca^{2+} เข้าไปแทนที่ในโครงสร้าง นอกจากนี้ก็มีแร่อื่นๆ ซึ่งมีโครงสร้างเป็น 5 เตตระฮีดร่า เช่นกัน ได้แก่ แนนบิวไลต์, มาร์สคิวไลต์, อินีไซต์ และเพนวิไลต์ แร่แมงกานีสเหล่านี้ พบจากแหล่งแร่แบบไฮโดรเทอมอล ส่วนในกลุ่มแร่โอลิวิน ได้แก่ แร่เพรอสต์ และเนบิวไลต์ ก็เกิดในแหล่งแร่แบบสายแร่ไฮโดรเทอมอล และในหินแมงกานีสคาร์บอนเนตที่ถูกการแปร กลุ่มอินีโคต ได้แก่ แร่พีมอนไทต์ เป็นแร่สามัญในแหล่งไฮโดรเทอมอลและแหล่งแร่แบบหินที่ถูกกระบวนการแปรเช่นกัน ในกลุ่มคาร์เนต ได้แก่ แร่สเปสซาไทน์ ก็พบมาก ในหินแมงกานีสซิลิเกตที่ถูกกระบวนการแปร และพบในแหล่งไฮโดรเทอมอลด้วย รวมถึง กลุ่มนิลโลซิลิเกต ได้แก่ แร่ไนโอโคไซต์ และบีเมนไทต์ ก็เป็นแร่ที่พบทั่วไป ในแหล่งแร่ไฮโดรเทอมอล และแหล่งแร่แบบหินชั้นที่เกี่ยวข้องกับภูเขาไฟ

นอกจากนี้ยังมีแร่แมงกานีสที่ไม่พบในแหล่งแร่แมงกานีสทั่วไป ในรูปของสารประกอบอื่นๆ อีก เช่น กลุ่มแร่ซิลไฟด์ ได้แก่ แร่อลาแบนไดต์ (Alabandite: MnS) และ เฮาเอไรต์ (Hauerite: MnS_2) และยังมีในรูปของฟอสเฟต, โบเรต, วานาเดต, อาร์ซิเนต และอาร์ซิไนต์ แร่แมงกานีสที่เกิดในรูปสารประกอบต่างๆ ที่สำคัญ และพบอยู่ในแหล่งแร่ที่มีการกำเนิดแบบต่างๆ แสดงในตารางที่ 2.9

ตารางที่ 2.8 โครงสร้างทางผลึกของกลุ่มแร่บางชนิดที่เกิดที่พบในแหล่งแร่บางชนิด (44)
หน่วย : α , β , γ = องศา ; Z = จำนวนโมเลกุลในหนึ่งเซลล์

กลุ่ม	ชื่อแร่	สูตรทางเคมี	รูปผลึก	Space Group	Cell Parameters (อังสตรอม)						
					a	b	c	α	β	γ	Z
ไพโรซีนอยด์ (Pyroxenoid)	บัสตามิท์ (Bustamite)	(Mn,Ca,Fe)SiO ₃	ไพโรซีน	P1	15.46	7.18	13.84	89 34'	94 43'	102 47'	24
	โรดอนิท์ (Rhodonite)	(Mn,Fe,Ca)SiO ₃	ไพโรซีน	P1	7.66	12.27	6.68	86	93 1'	111 1'	-
	ไพโรซังแกิท์ (Pyroxmangite)	(Mn,Fe)SiO ₃	ไพโรซีน	P1	6.72	7.6	17.45	113 50'	82 21'	94 43'	-
	นามบูลิท์ (Nambulite)	LiNaMn ₈ Si ₁₀ O ₂₈ (OH) ₂	ไพโรซีน	P1	7.62	11.76	6.73	92 46'	95 5'	106 52'	-
	มาร์สตูริท์ (Marsturite)	Mn ₃ CaNaHSi ₅ O ₁₅	ไพโรซีน	P1	7.7	12.03	6.78	85 26'	94 10'	111 04'	-
	อินไซต์ (Inesite)	Ca ₂ Mn ₇ H ₂ Si ₁₀ O ₃₀ .5H ₂ O	ไพโรซีน	P1	9.33	9.5	9.35	94 09'	94 39'	97 38'	-
	เพนวิทท์ (Penwithite)	MnSiO ₃ .nH ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-
โอลิวีน (Olivine)	เทพรอยท์ (Tephroite)	Mn ₂ SiO ₄	ออร์โธโรมบิก	Pbmm	4.87	10.64	6.23	-	-	-	4
	เนเบลิท์ (Knebelite)	(Fe,Mn) ₂ SiO ₄	ออร์โธโรมบิก	Pbmm	4.86	10.58	6.16	-	-	-	4
อีพิโดท (Epidote)	ปิเอมอนทิท์ (Piemontite)	Ca ₂ (Al,Fe,Mn)3OHSi ₃ O ₁₂	ไพโรซีน	P21/m	8.9	5.68	10.16	-	115 24'	-	2
การ์เนต (Garnet)	สเปสซาร์ติท์ (Spessartine)	Mn ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	-	-	11.58	-	-	-	-	-	-
ซิลิเกต (Phillo- silicate)	นีโอโตไซต์ (Neotocite)	(Mn,Fe)SiO ₃ .H ₂ O	ออร์โธโรมบิก	-	-	-	-	-	-	-	-
	เบเมนต์ิท์ (Bementite)	Mn ₇ Si ₆ 15OH ₈	ออร์โธโรมบิก	P2221	17.5	14.5	29	-	-	-	16

กลุ่ม	ชื่อแร่	ลักษณะการกำเนิด				ลักษณะทางกายภาพ
		แบบน้ำร้อน	แบบหินชั้น	แบบที่อุกขนาการแปร	แบบหลังและลาวทางเคมี	
ออกไซด์และไฮดรอกไซด์	ไพโรไลต์	พบในหินบะ	เป็นแร่สามัญ	-	เป็นแร่สามัญ	มีสีเทาอ่อนจนถึงดำปนน้ำเงิน สีผงดำ ที่เมื่ออ่อนจะ เป็นมือเป็นสีดา วาวแบบกึ่งโลหะ เกิดร่วมกับออกไซด์อื่น
	เอมซัลไฟต์	-	พบน้อยมาก	-	เป็นแร่สามัญที่กำเนิด จากแร่คาร์บอนเนต	เกิดร่วมกับออกไซด์อื่น มีสีดาหรือน้ำตาล ดำ มักพบเป็นก้อนแบบรูปโตของบอร์ฟิล ไม่เห็นรูปผลึก วาวแบบด้านๆ คล้ายกับคริสโตนิลเลน
	คริสโตนิลเลน	พบในหินบะ	เป็นแร่สามัญ	-	เป็นแร่สามัญ	เกิดร่วมกับออกไซด์อื่น มีสีดาหรือน้ำตาล ดำ มักพบเป็นก้อนแบบรูปโตของบอร์ฟิล ไม่เห็นรูปผลึก วาวแบบด้านๆ คล้ายกับคริสโตนิลเลน
	โรโดโครอิต	เป็นแร่สามัญในหินบะ	เป็นแร่สามัญ	-	พบค่อนข้างน้อย	-
	ฮอลแลนไดต์	พบในบางครั้ง	พบในบางครั้ง	เป็นแร่สามัญ	ไม่แน่นอน	-
	โครโนไคต์	พบน้อยมาก	พบบ้าง	-	พบน้อยมาก	-
	เบอร์เนสไคต์	พบในแหล่งน้ำร้อน	พบบ้าง	-	เป็นแร่รอง	-
	โทดาโรไคต์	พบน้อยมาก	พบบ้าง	-	พบน้อยมาก	-
	แมงกานิต	พบน้อยมาก	พบบ้าง	พบบ้าง	เป็นแร่สามัญ	มีสีเทา อาจพบเป็นผลึกรูปเข็มยาว สีผง เป็นสีน้ำตาลหรือน้ำตาลขุ่น วาวแบบกึ่งโลหะ
	ไพโรโครอิต	-	-	พบน้อยมาก	-	-
	บิกซ์ไบไคต์	พบในบางครั้ง	-	เป็นแร่สามัญ	-	-
	บราวไนต์	พบในบางครั้ง	พบน้อยมาก	เป็นแร่สามัญ	-	มีสีดา สีผงน้ำตาลดำ วาวแบบกึ่งโลหะ
	เฮาส์แมนไนต์	พบน้อยมาก	-	เป็นแร่สามัญ	พบน้อยมาก	มีสีดา สีผงน้ำตาลดำ วาวแบบกึ่งโลหะ
	พรีเตนเซอร์ไคต์	-	-	เป็นแร่สามัญ	-	-
จาคอบไคต์	-	พบน้อย อยู่ในรูปของ Colloform	เป็นแร่สามัญ	-	-	
คาร์บอนเนต	โรโดโครไรต์	เป็นแร่สามัญใน หินล้าง	เป็นแร่สามัญ	เป็นแร่สามัญใน แหล่งคาร์บอนเนต	-	มีสีชมพู แต่เมื่อออกอากาศนานๆจะเปลี่ยน เป็นสีน้ำตาล สีผงขาว วาวแบบแก้ว
	คัลนาโซไลต์	พบบ้าง	พบบ้าง	ไม่แน่นอน	-	-
ซิลิเกต	โรโดไนต์	พบบ้างในหินล้าง	-	เป็นแร่สามัญ	-	มีสีชมพู วาวแบบแก้ว เรียกว่าโรโดโครไรต์
	เพพทรอยต์	พบในบางครั้ง	-	เป็นแร่สามัญในแหล่ง คาร์บอนเนต-ซิลิเกต	-	-
	พินอนไนต์	พบน้อยมาก	-	พบบ้าง	-	-
	สเปสซาไนต์	พบในบางครั้ง	-	เป็นแร่สามัญ	-	-
	นีโอโรโดไคต์	พบในบางครั้ง	พบบ้างในแหล่งที่ เกี่ยวข้องกับเขาไฟ	-	-	-
	บิเเมนไนต์	พบในบางครั้ง	พบบ้างในแหล่งที่ เกี่ยวข้องกับเขาไฟ	-	-	มีสีดาคล้ายแร่เหล็ก
	พินโทโรคซิน	-	-	เป็นแร่สามัญ	-	-
	พินนอมพิโซล	-	-	เป็นแร่สามัญ	-	-
	พินโนคา	พบในบางครั้ง	-	เป็นแร่สามัญ	-	-
	โรโดไนต์	พบบ้างในหินล้าง	พบแหล่งเดียว	-	-	-

มาตรฐานการซื้อขายและการใช้งานของแร่แมงกานีส

ในทางการค้าอาจจำแนกประเภทของสินแร่แมงกานีสออกตามปริมาณของ Mn ที่มีอยู่ในส่วนประกอบ โดยตามมาตรฐานของ U.S. Bureau of Mines ได้แบ่งออกเป็น

1. สินแร่เหล็กแมงกานีเฟอรัส (Manganiferous Iron Ore) เป็นแร่แมงกานีสที่มี Mn อยู่ 5-10% และเนื่องจากแมงกานีสกับเหล็กมักเกิดร่วมกันเสมอ แร่ที่มีแมงกานีสเป็นส่วนประกอบไม่ถึง 5% จึงมักจะเป็นสินแร่เหล็ก (Iron Ore)
2. สินแร่แมงกานีสเฟอรัส (Ferruginous Manganese Ore) เป็นแร่แมงกานีสที่มี Mn อยู่ประมาณ 10-35% จัดเป็นแร่เกรดต่ำ มักนำไปใช้ประโยชน์ได้เฉพาะในทางโลหกรรม
3. สินแร่แมงกานีส (Manganese Ore) เป็นแร่แมงกานีสที่มี Mn อยู่มากกว่า 35% จัดเป็นแหล่งวัตถุดิบของแมงกานีสที่สำคัญ สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลายอย่าง โดยมีแร่แมงกานีสที่สำคัญดังแสดงในตารางที่ 2.10 และในการซื้อขายจะแบ่งออกเป็นเกรดต่างๆ ตามลักษณะการใช้งาน ซึ่งมีข้อกำหนดด้านคุณลักษณะและราคาแตกต่างกันไป โดยแบ่งออกได้เป็น 3 เกรดใหญ่ๆ คือ เกรดโลหกรรม เกรดเคมี และเกรดแบตเตอรี่ ซึ่งแต่ละเกรดอาจแบ่งย่อยออกไปได้อีกตามการใช้งานแต่ละอย่าง

ตารางที่ 2.10 สินแร่แมงกานีสสามัญ(36)(43)(56)

ชื่อแร่	ส่วนประกอบทางเคมีอย่างง่าย	%Mn	ความแข็ง	ด.พ.
เฮมาไทต์	Mn ₃ O ₄	72	4.8	4.7-5
ไพโรไลต์	MnO ₂	63	6-7(2-2.5)	5
เลนไซด์	Mn _{1-x} Mn _x O ₂ ·2(OH)·2x	ไม่แน่นอน	-	-
คาร์โบไซด์แมน	KMn ₈ O ₁₆	59	5-6	4.3
โรไซด์แมน	BaMn ₈ O ₁₆ (OH) ₄	52	5-6	4.4-4.7
แมงกานีน	Mn ₂ O ₃ ·2H ₂ O	62	4	4.3
ชราไนต์	3Mn ₂ O ₃ ·MnSiO ₃	50-60	6-6.5	4.7-4.9
โรโดโครไซต์	MnCO ₃	47	3.5-4.5	3.3-3.6
บิสมินท์	Mn ₈ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₁₀	43	6	3.6
โรโดไนต์	MnSiO ₃	41	5.5-6.5	3.4-3.6
วอด (Wad)	แร่ผสมของออกไซด์ไฮดรอกไซด์ต่างๆ	ไม่แน่นอน	3-4.3	1-6
บิกซ์ไซด์	(Mn, Fe) ₂ O ₃	30-40	6	5
จาโคบไซต์	MnFe ₂ O ₄	24	6	4.8
เฟรคซิลไนต์	(Fe, Zn, Mn)O(Fe, Mn) ₂ O ₃	10-20	5.5-6.5	5-5.3

1. เกรดโลหกรรม (Metallurgical Grade) เป็นเกรดที่ใช้ประโยชน์จากโลหะแมงกานีสในแร่ ในรูปโลหะผสมกับเหล็กหรือซิลิกอน ใช้ในการผลิตโลหะผสมได้เกือบทุกเกรด เนื่องจากมีคุณสมบัติที่สำคัญคือ เป็นตัวออกซิไดเซอร์ และรวบรวมมลทินในโลหะที่หลอมตัว ชั่วคราวตัวกับกำมะถันเพื่อเพิ่มคุณภาพของโลหะผสม และใช้เป็นส่วนประกอบในโลหะผสมเพื่อเพิ่มความแข็งแรงและการตอบสนองต่อการชุบแข็ง มีปริมาณการใช้ถึง 95% ของผลผลิตของแร่แมงกานีสทั้งหมด แต่แร่ที่ใช้มักเป็นแร่เกรดต่ำ จึงมีราคาถูกที่สุด และอาจใช้ในรูปแบบที่ผสมกับแร่อื่น แบ่งตามปริมาณ Mn ที่ใช้ออกได้เป็น

1.1 เฟอร์โรแมงกานีส (Ferromanganese) ใช้แร่ที่มีปริมาณ Mn ไม่ต่ำกว่า 48%

1.2 ซิลิโคแมงกานีส (Silicomanganese) ใช้แร่ที่มีปริมาณ Mn 35-48% และยอมให้มีซิลิกาสูงกว่าปกติได้

1.3 สปีเงลไอเซน (Spiegeleisen) ใช้แร่ที่มีปริมาณ Mn 16-28%

สำหรับคุณสมบัติและส่วนประกอบทั่วไปของโลหะผสมแมงกานีส แสดงไว้ในตารางที่ 2.11 ส่วนคุณสมบัติต่างๆที่ใช้ในการซื้อขายตามมาตรฐานแสดงไว้ในตารางที่ 2.12 ถึง 2.14 จากการที่แร่เกรดนี้ใช้ในอุตสาหกรรมเหล็กเป็นส่วนใหญ่ ดังนั้นตลาดของแร่จึงขึ้นอยู่กับสถานการณ์ของอุตสาหกรรมเหล็ก (55) ประเทศในยุโรปเป็นตลาดที่สำคัญของแร่เกรดนี้ ส่วนญี่ปุ่นและสหรัฐอเมริกาก็นำเข้าแร่เกรดนี้มากเช่นกัน แต่ปัจจุบันความต้องการของตลาดมีปริมาณลดลง ในปี พ.ศ. 2525 ราคาแร่ที่มี Mn 48-50% และฟอสฟอรัสไม่เกิน 0.1% อยู่ระหว่าง 96-96.4 เหรียญสหรัฐฯ/เมตริกตัน เนื่องจากผู้ผลิตที่สำคัญลดราคาลง เช่น บริษัท คามิลอก (Camilog) ในกาบอง ได้ลดราคาลงเหลือเพียง 82.36 เหรียญ/เมตริกตัน (C&F) ส่วนบริษัท อมาปา (Amapa) ในบราซิล ก็ลดราคาลงเหลือเพียง 81.30 เหรียญ/เมตริกตัน (C&F) เช่นกัน ส่วนราคาเฟอร์โรแมงกานีส (Mn 78%) ในปี พ.ศ. 2526 ในสหรัฐอเมริกาประมาณ 490 เหรียญ/ลอนตัน และเนื่องจากสถานการณ์ตลาดไม่ดีจึงได้หยุดการผลิตไปหลายแห่ง และได้ลดราคาลงเหลือ 350 เหรียญ/ลอนตัน (54) (55) (56)

ในประเทศไทยมีการใช้แร่เกรดนี้พอสมควร (51) เนื่องจากโรงถลุงเฟอร์โรแมงกานีสที่ราชบุรีปิดลง ปริมาณการใช้ในปี พ.ศ. 2528 มีประมาณ 700 ตันเท่านั้น แต่ขณะนี้ได้มีโรงถลุงเฟอร์โรแมงกานีสอีกแห่งเกิดขึ้นที่ปทุมธานี ของบริษัท ส.สยามโลหะเอนเตอร์ไพรส์ จำกัด อาจทำให้มีการใช้แร่เกรดนี้มากขึ้น ซึ่งคุณสมบัติของแร่ที่ต้องการคือ Mn มากกว่า 40% และเหล็กไม่เกิน 6% ส่วนผู้ซื้อรายอื่นๆได้แก่ บริษัท นวโลหะไทย จำกัด, บริษัทเหล็กสยาม จำกัด และ บริษัท ปูนซิเมนต์ไทย จำกัด

โลหะผสม	% ส่วนประกอบ							
	Mn	Fe	C (Max)	Si (Max)	P (Max)	S (Max)	As(Max)	Pb(Max)
เฟอร์โรนิกเกิล								
คาร์บอนสูง								
เกรดเอ	78-82	7.8-11.8	7.5	1.2	0.35	0.05	0.30	0.05
เกรดบี	76-78	11.8-13.8	7.5	1.2	0.35	0.05	0.30	0.05
เกรดซี	74-76	13.8-15.8	7.5	1.2	0.35	0.05	0.30	0.05
เกรดทั่วไป	78-80	12-14	6.7	0.7	0.30	0.04	0.25	0.05
คาร์บอนปานกลาง								
เกรดทั่วไป	80-85	11-16	1.5	1.5	0.30	0.02	0.15	0.05
เกรดเพิ่มขึ้นซิลิคอน	80-85	11-16	1.5	0.35	0.30	0.02	0.15	0.05
คาร์บอนต่ำ	85-90	7-12	0.5	2.0	0.20	0.02	0.10	0.02
ซิลิคอนนิกเกิล	65-68	10.5-16	2.0	16.0-18.5	0.20	0.04	0.10	0.03
เฟอร์โรนิกเกิล-ซิลิคอน	63-66	1-8	0.08	28-32	0.05	0.04	0.15	0.05

ตารางที่ 2.12 คุณสมบัติของเฟอร์โรนิกเกิลที่ใช้ในงานโลหกรรมตามมาตรฐานคลังสำรองแห่งชาติสหรัฐอเมริกา (U.S.National Stockpile Specification P-30-R2, August 31, 1971) (52)

% ส่วนประกอบ	เกรดเอ	เกรดบี	เกรดซี	เกรดดี
นิกเกิล(Mn)ต่ำสุด	48.00	48.00	46.00	44.00

ตารางที่ 2.13 คุณสมบัติของเฟอร์โรนิกเกิลสำหรับผลิตโลหะผสมนิกเกิลตามมาตรฐานอินเดีย (52)

% ส่วนประกอบ	เกรด 1	เกรด 2	เกรด 3	เกรด 4
นิกเกิล(Mn)	>48	46-48	44-46	40-44
เหล็ก(Fe)สูงสุด	7.0	7.5	9.0	12.0
ซิลิกา(SiO ₂)สูงสุด	8.0	9.0	10.0	12.0
ฟอสฟอรัส(P)สูงสุด	0.12	0.15	0.15	0.15

หมายเหตุ : ขนาดของรูต้องต่ำกว่าขนาดของ 850 ไมครอน ไม่น่ากว่า 95%

ตารางที่ 2.14 คุณสมบัติของเฟอร์โรนิกเกิลเกรดโลหกรรมที่ซื้อขายในประเทศไทย (52)

% ส่วนประกอบ	เกรดสูง	เกรดเพื่อโรง	เกรดซิลิคอน
นิกเกิล(Mn)	>40	30-36	30-36
เหล็ก(Fe)	<6.0	>28	<5.0
ซิลิกา(SiO ₂)	<12.0	<5.0	>28
ฟอสฟอรัส(P)สูงสุด	0.10	0.10	0.10

2. เกรดเคมี (Chemical Grade) เป็นเกรดที่ใช้แพร่ ในรูปสารประกอบ เพื่อผลิตสารประกอบของแมงกานีสประเภทต่างๆ สำหรับงานอุตสาหกรรมหลายประเภท นอกเหนือจาก การใช้งานในอุตสาหกรรมถ่านไฟฉาย ซึ่งมีการใช้งานที่สำคัญพอสรุปได้คือ (40) (43) (51) (56) (58)

2.1 ใช้เป็นสารให้สีและลดสีหรือเป็นตัวเติมออกซิเจน สำหรับการผลิตอิฐและกระเบื้อง ผสมในน้ำเคลือบ (Enamel and Frits) และในอุตสาหกรรมแก้ว ในการทำอิฐและกระเบื้อง จะใช้แมงกานีสเป็นตัวให้สีน้ำตาลเข้มหรือดำ โดยใช้เกรด 70-88% MnO_2 บดจนมีขนาด 200-300 เมช ซึ่งจะต้องมีรูปร่างและน้ำหนักที่เหมาะสมที่จะให้สีที่ต้องการ ทำให้ผู้ใช้ต้องการน้ำหนักผสมสม่ำเสมอ โดยสีที่ได้จะขึ้นกับองค์ประกอบคือ ปริมาณที่เติม, ส่วนประกอบของดิน, ความละเอียด, ชาติของเนื้อที่เจือปน และอุณหภูมิที่เผา สำหรับแมงกานีสคลอไรด์ ($MnCl_2$) จะให้สีน้ำตาลหรือดำบนผิวของอิฐ โดยขบวนการ "แฟรชชิ่ง (Flashing)" คลอไรด์ จะกลายเป็นไอ อยู่ในเตาเผา ก่อนที่อิฐจะเย็นตัวลง และแตกตัวเป็นออกไซด์ เคลือบและหลอมอยู่บนผิวร้อนของอิฐ ผู้ผลิตแมงกานีสคลอไรด์รายใหญ่คือ Chemetals แห่งสหรัฐอเมริกา และจากการที่แมงกานีสไดออกไซด์มีคุณสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี จึงใช้ผสมในน้ำเคลือบช่วยให้สารผสมหลอมตัวได้ง่าย ทำให้สารประกอบตัวอื่นมีความเป็นออกไซด์สูงขึ้นและเป็นตัวให้สีม่วง แร่ที่มีคุณภาพสม่ำเสมอ (88% MnO_2) เป็นส่วนสำคัญที่ให้สีสม่ำเสมอ ผู้ผลิตแมงกานีสรายใหญ่สำหรับอุตสาหกรรมเซรามิกในยุโรป คือ Jan de Poorter B.V. ของเนเธอร์แลนด์ ซึ่งมีผลวิเคราะห์ทั่วไปแสดงในตารางที่ 2.15 ส่วนในอเมริกา ได้แก่ American Minerals Inc. และ Price Manufacturing Co.

ในอุตสาหกรรมแก้วใช้เป็นตัวทำลางสี (Decolorize) หรือให้สี (Colorize) โดย ใช้แมงกานีสไดออกไซด์เกรดสูง (85% MnO_2) ที่มีเหล็กเจือปนไม่เกิน 1% ผสมเป็นส่วนประกอบในแก้ว ซึ่งถ้าใช้ในปริมาณน้อยประมาณ 2-15 กก./ตันของทรายแก้ว จะเป็นตัวทำลางสี โดยการทำให้เกิดการสลายตัวของสารคาร์บอนและเปลี่ยนเหล็กที่เจือปนให้อยู่ในรูปของเฟอริค ซึ่ง การใช้แมงกานีสเป็นตัวทำลางสีนั้น ในปัจจุบัน ถูกแทนด้วย ซิลินิئم (Silinium) และ ซิงก้าไซยาเนต (Zinc Cyanate) แต่ถ้าเติมในปริมาณมากขึ้นจะทำให้เกิดสีในแก้ว จากสีม่วงอ่อนจนถึงเกือบดำ โดยเฉพาะสำหรับแก้วชนิดที่ต้องการคุณสมบัติทางกายภาพเฉพาะตัว ยังจำเป็นต้องใช้แมงกานีส โดยมีคุณลักษณะทั่วไปดังแสดงในตารางที่ 2.16

2.2 ใช้ในอุตสาหกรรมสีและน้ำมันวานิชโดยใช้แมงกานีสไดออกไซด์เป็นตัวให้ออกซิเจน ทำให้สีและน้ำมันแห้งเร็วขึ้น

ตารางที่ 2.15 ผลวิเคราะห์ค่าโปรของผงทาน้ำเเกดเคมี สำหรับอุตสาหกรรมเซรามิคส์
จาก Jan de Poorter's เมเทอโรแลม (56)

% ส่วนประกอบ	Mangalox						Bricolor		
	H	J	K	A	B	C	X45	C45	H45
MnO ₂	80.0	89.0	-	79.0	69.0	76.0	68.0	76.0	80.0
MnO	2.0	1.5	-	1.0	3.0	2.0	5.0	2.0	2.0
Mn ₃ O ₄	-	-	69.0	-	-	-	-	-	-
SiO ₂	8.0	0.5	7.0	3.5	5.0	8.0	3.5	8.0	8.0
Al ₂ O ₃	2.0	0.8	0.5	4.5	9.0	3.0	7.5	3.0	2.0
Fe ₂ O ₃	1.0	1.5	-	3.0	5.5	2.0	10.0	2.0	1.0
FeO	-	-	1.5	-	-	-	-	-	-
TiO ₂	-	0.05	-	0.3	0.3	-	-	-	-
CaO	0.9	0.9	4.0	0.05	0.2	-	-	-	-
MgO	0.4	0.02	0.5	0.35	0.2	-	-	-	-
BaO	2.0	2.9	0.5	2.8	0.4	-	-	-	-
Na ₂ O	0.2	0.0	0.2	0.1	0.1	-	-	-	-
K ₂ O	0.3	0.2	0.2	0.6	0.7	-	-	-	-
PbO	0.6	0.07	-	0.02	0.02	-	-	-	-
SO ₃	-	0.8	-	-	0.05	-	-	-	-
S	0.03	-	0.05	0.01	-	-	-	-	-
P ₂ O ₅	-	0.2	-	-	0.25	-	-	-	-
P	0.04	-	0.04	0.09	-	-	-	-	-
NiO	-	0.02	-	0.05	0.1	-	-	-	-
CoO	-	0.01	-	0.04	0.15	-	-	-	-
CuO	-	0.25	-	0.06	0.07	-	-	-	-
ZnO	-	0.1	-	-	0.06	-	-	-	-
CO ₂	-	-	0.8	0.3	-	-	-	-	-
H ₂ O	1.5	1.0	-	3.0	5.0	1.5	2.5	1.5	1.5

หมายเหตุ : เกรด Mangalox : H สำหรับ เฟอร์ไรต์, ลวดเชื่อม, อุตสาหกรรมเคมี และเม็ดสีทนอุณหภูมิและกรด
 J สำหรับ อุตสาหกรรมเคมี, เฟอร์ไรต์ และตัวเติมออกซิเจน
 K สำหรับ ลวดเชื่อม, เม็ดสีในเนื้อเซรามิคส์ และคอนกรีต
 A สำหรับ เม็ดสีในเนื้อเซรามิคส์, แก้ว, น้ำเคลือบ และตัวเติมเซรามิคส์
 B สำหรับ เม็ดสีในเนื้อเซรามิคส์ และน้ำเคลือบ
 C สำหรับ เม็ดสีในเนื้อเซรามิคส์ และน้ำเคลือบ
 เกรด Bricolor สำหรับ เม็ดสีในเนื้อเซรามิคส์

ตารางที่ 2.16 คุณสมบัติทำปฏิกิริยาของแมงกานีสที่ใช้ในอุตสาหกรรมแก้ว (56)

ส่วนประกอบ	สีที่ต้องการ	
	น้ำ	เทา
MnO ₂	93.12	82.50
MnO	0.56	0.15
Fe ₂ O ₃	1.14	0.49-0.61
SiO ₂	2.35	5.66
Al ₂ O ₃	0.35	1.23
CaO	0.25	0.25
HgO	0.26	1.60
CO ₂	0.40	3.45

หมายเหตุ : ขนาดค่าของแมงกานีส 53 ไมครอน 5%

2.3 ใช้ในอุตสาหกรรมเคมี โดยใช้แร่แมงกานีสเกรดเคมีเป็นวัตถุดิบในการผลิตสารประกอบของแมงกานีส ที่สำคัญได้แก่ ไฮโดรควิโนน (Hydroquinone) ซึ่งใช้ในการผลิตน้ำยาล้างรูป สารให้สี และยา โดยทำการออกซิไดซ์แอนิลีน (Aniline) เป็นควิโนน (Quinone) ด้วย MnO₂ และกรดกำมะถัน ควิโนนจะกลั่นจากสารละลายที่ทำปฏิกิริยาแล้วนำไปสัมผัสกับสารแขวนลอยของฝุ่นเหล็ก ซึ่งจะรีดิวซ์ควิโนนให้เป็นไฮโดรควิโนน และในการผลิตไฮโดรควิโนนทุกๆตัน จะได้แมงกานีสซิลิเฟต 4 ตันเป็นผลพลอยได้ แต่ที่ใช้จะเป็นเกรดสูง (80-88% MnO₂) บดจนมีขนาด 300-325 เมช ส่วนสารเคมีที่สำคัญอีกตัวคือ ค่างทับทิม ซึ่งใช้ประโยชน์ได้มากมาย โดยผลิตจากแร่แมงกานีส 70-95% MnO₂ และมี CO₂ ไม่เกิน 2%, NaO 0.15% และ Cl 0.2% บดจนมีขนาด 88 ไมครอน

2.4 ใช้ในการเกษตร โดยใช้เป็นปุ๋ยซึ่งอาจใช้ในรูปของ แมงกานีสออกไซด์ (MnO) แมงกานีสซิลิเฟต (MnSO₄) หรือ ไตรเบซิลแมงกานีสซิลิเฟต (3MnO.MnSO₄) เกรดที่ทำปุ๋ยใช้ 74-79% MnSO₄ ในอาหารสัตว์ต้องการแมงกานีสสูงแต่ไม่ใช้ในรูปของ MnO₂ และต้องไม่มีตะกั่วและอาร์เซนิกเจือปน ขนาดที่ใช้อยู่ในช่วง 80-150 เมช นอกจากนี้ยังใช้ในการผลิตมาเนบ (Maneb) หรือ แมงกานีสเอทิลีนบิสไดไทโอคาร์บาเมต (Manganese Ethylene Bis Dithiocarbamate) ซึ่งเป็นสารกำจัดเชื้อรา (Fungicide)

2.5 ใช้ทำเฟอร์ไรต์ (Ferrite) ซึ่งเป็น วัสดุประเภท เฟอร์รามิก เนติกเซรามิก (Ferromagnetic Ceramic) ผลิตจากออกไซด์ของโลหะโดยใช้กรรมวิธีการ ผลิตขั้นสูง แบ่งออกได้เป็น 2 แบบคือ เฟอร์ไรต์แข็ง (Hard Ferrites) ซึ่งใช้เป็นวัสดุทำแม่เหล็กถาวร และเฟอร์ไรต์อ่อน (Soft Ferrites) ซึ่งใช้ประกอบเป็น แกนกลางของขดลวด ใช้ในการผลิตหม้อแปลงไฟฟ้า ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับโลหะผสมทั่วไปแล้วจะมีความต้านทานมากกว่า ทำให้ใช้ได้ถึงความถี่ถึง 100 เมกะเฮิรตซ์ และเฟอร์ไรต์อ่อนนี้มีอยู่ 2 กลุ่มคือ นิกเกิล-สังกะสี และแมงกานีส-สังกะสี ซึ่งแบบหลังใช้ในทางการค้ามากกว่า โดยทำจากแมงกานีสออกไซด์ (MnO), แมงกานีสแมงกานีสออกไซด์ (Mn_2O_4) หรือแมงกานีสคาร์บอนเนต ร่วมกับเหล็ก และสังกะสีออกไซด์

2.6 ใช้ในการเคลือบลวดเชื่อม ช่วยในการเกิดตะกั่ว (Slag) ใช้ ในรูปของ MnO_2 หรือ $MnCO_3$ ซึ่งทำให้เกิดก๊าซคลุมรอยเชื่อม (Gas Shield) ด้วย

2.7 ใช้ในการผลิตสังกะสีด้วยไฟฟ้า (Electrolytic Zinc) โดยใช้ แมงกานีสไดออกไซด์ในการเปลี่ยนเฟอรัสซัลเฟตในสารละลายสังกะสีซัลเฟต ให้เป็นเฟอริซัลเฟต เพื่อจะเปลี่ยนรูปให้เป็นเฟอริโครมออกไซด์และตกตะกอนออกมา และยังใช้ช่วยจำกัดการ ผุกร่อนที่วตะกั่ว เพิ่มประสิทธิภาพของกระแส และเคลือบขั้วอลูมิเนียม ทำให้สะดวกในการเอา สังกะสีออกจากขั้ว

2.8 ใช้ในการผลิตสารประกอบที่มียูเรเนียมผสมอยู่ (Uranium Bearing Compound) โดยใช้แมงกานีสไดออกไซด์ และโซเดียมคลอไรด์เป็นสารออกซิไดซ์

นอกจากนี้ ยังอาจใช้แมงกานีสไดออกไซด์แทนแพลตินัม, ทองแดง, โคบอลต์ และ ธาตุอื่นๆ ได้ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ ในขบวนการกำจัดของเสีย เช่น กำจัด กำกับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จากท่อไอเสียจากรถยนต์ หรือใช้แมงกานีสผสมกับ TiO_2 ที่มีเฟอรัสซัลเฟต ช่วยกำจัดเฟอรัสซัลเฟตออกไปในรูปของเฟอริโครมออกไซด์

ผู้ผลิตแร่แมงกานีสเกรดเคมี มีอยู่หลายประเทศ ซึ่งส่วนใหญ่จะมีการผลิตเป็นแร่ เกรดแคบแต่ด้วย นอกจากนี้บางรายยังทำการปรับปรุงคุณภาพแร่เกรดต่ำของตน โดยการทำให้ เป็นแร่สังเคราะห์ เพื่อใช้ในงานอุตสาหกรรมต่างๆ ได้ดียิ่งขึ้นด้วย ซึ่งรายละเอียดเกี่ยวกับแร่ สังกะสีจะได้กล่าวถึงต่อไป รายชื่อผู้ผลิตที่สำคัญได้รวบรวมไว้ใน ตารางที่ 2.17 และ ผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบของแร่แมงกานีสที่สำคัญในอุตสาหกรรมต่างๆ แสดงไว้ใน ตารางที่ 2.18 ส่วนคุณลักษณะต่างๆ ของแร่แมงกานีสเกรดเคมี และผลวิเคราะห์ทั่วไปของตัวอย่างแร่ แมงกานีสเกรดเคมี จากบริษัทต่างๆ แสดงไว้ใน ตารางที่ 2.19 ถึง 2.23

ตารางที่ 2.17 รายชื่อผู้ผลิตแร่แมงกานีสและผลิตภัณฑ์จากแร่เพื่อใช้ในการงานด้านโลหะที่อาศัย (56)

ประเทศ	ชื่อบริษัท/แหล่งแร่	ผลิตภัณฑ์	เกรด	ผลผลิต (ตัน/ปี)
ออสเตรเลีย	Groote Eylandt Mining Co.Pty.Ltd.	แร่รัตนชาติ	เคมีและอุตสาหกรรม	150,000-200,000
	(GEMCO)	BMD	เคมี	-
	Electrolytic Zinc Co.of Australia Ltd.	MnO2 Sludge	-	-
	Blumac Mining Ltd.	แร่รัตนชาติ	เคมี	-
	Universal Mining Co.Pty.Ltd.	แร่รัตนชาติ	เคมี	-
บราซิล	Amapa deposits (Icomi)	แร่รัตนชาติ	โลหะกรรมและอุตสาหกรรม	-
	Carajas deposits (CVRD)	แร่รัตนชาติ	โลหะกรรมและอุตสาหกรรม	40,000-50,000
เม็กซิโก	Cia Minera Autlan SA de SV	แร่รัตนชาติ	อุตสาหกรรม	35,000
	Cia Minera Buena Vista SA	แร่รัตนชาติ	อุตสาหกรรม	-
กาบอง	Moanda mine	แร่รัตนชาติ	อุตสาหกรรม	200,000
			เคมี	100,000
กาบอง	Nsuta mine	แร่รัตนชาติ	อุตสาหกรรม	30,000
			เคมี	10,000
แอฟริกาใต้	Rand London Manganese Mines Pty.Ltd.SA	แร่รัตนชาติ	เคมี	120,000
	SA Manganese Amcor Ltd.(Sanancor)	แร่รัตนชาติ	เคมี	-
	Delta Manganese Pty.Ltd.	แร่รัตนชาติ	เคมี	-
โมร็อกโก	Imini mine (SACEM)	แร่รัตนชาติ	เคมี	75,000
อินเดีย	Scalma (ELBAUMIN)	CMD	อุตสาหกรรม	6,000
	Tekkosha	BMD	อุตสาหกรรม	12,000
อินเดีย	Manganese Ore India Ltd.(MOIL)	BMD	อุตสาหกรรม	2,500
สหภาพโซเวียต	Nikopol basin	แร่รัตนชาติ	โลหะกรรม	-
	Chiatura basin	แร่รัตนชาติ	เคมี	-
	Kazakhstan	แร่รัตนชาติ	อุตสาหกรรม	-
	Urals	แร่รัตนชาติ	-	-
ญี่ปุ่น	Toyo Soda	BMD	อุตสาหกรรม	24,000
	Mitsui Metal Mining	BMD	เคมี	12,000
เบลเยียม	Sedema	CMD	เคมีและอุตสาหกรรม	40,000
สหรัฐอเมริกา	ESB Materials Co.	BMD	เคมีและอุตสาหกรรม	-
	Kerr-McGee Chemetal Corp.	BMD	เคมีและอุตสาหกรรม	-
	Union Carbide Corp.	BMD	เคมีและอุตสาหกรรม	-

ตารางที่ 2.18 สารประกอบที่สำคัญของเมงกานีสสำหรับงานอุตสาหกรรมที่ผลิตในสหรัฐอเมริกา (56)

ชื่อผลิตภัณฑ์	ชื่อบริษัทผู้ผลิต	เกรด	ผลผลิต (ตัน/ปี)
แร่จาก Groote Eylandt	GBMCO	premium fines	70,000
แร่จาก Noanda		โลหะกรรม	100,000
		อนุเคมี	65,000
แร่จาก Moroccan		34	120,000
BMD	Kerr McGee(Union Carbide, ESB Covington)	อนุเคมี	113,000
CMD	Sedema Chemetals	Paradizer M (อนุเคมี)	27,000
MnO ₂ บริสุทธิ์สูง	Chemetals	HP	-
MnO บริสุทธิ์สูง	Chemetals	HP	-
MnO 60%	Chemetals, Eagle Picher, Union Carbide	อาหารสัตว์	50,000
	Prince Mfg., American Minerals		
เมงกานีสซิลิเกต	Tennessee Eastman, Eagle Picher	อาหารสัตว์	128,000
เมงกานีสคลอไรด์	Chemetals	Anhydrous flakes	-
เมงกานีสคาร์บอเนต	Chemetals	48%Mn	9,000
มานเนบ (Maneb)	DuPont, Rohm and Haas, Crystal Chemical	80% technical	136,000
เมงกานีสอะซิเตตเตตระไฮเดรต	Hershaw, Hall Chemical	เคมีภัณฑ์	4,500
(Manganese Acetate Tetrahydrate)			
MHT/CI-2	Ethyl Corporation		
น้ำทับทิม	Carus Chemical Co.	เคมีภัณฑ์ USP	40,000
โพแทสเซียมเปอร์เมงกาเนต	Carus Chemical Co.	เคมีภัณฑ์	
(Sodium Permanganate)	Carus Chemical Co.	เคมีภัณฑ์	

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.19 คุณสมบัติของแร่เมงกานีสเกรดเคมี (52)

ส่วนประกอบ	ชนิด เอ	เกรดบี	
		เกรด P-81	เกรด P-81-R
เมงกานีสไดออกไซด์ (MnO ₂) ค่าสด	80.0	85.0	82.0
เมงกานีส (Mn) ค่าสด	-	-	53.0
เหล็ก (Fe) สูงสุด	3.0	3.0	3.0
ซิลิกา (SiO ₂) สูงสุด	-	3.0	5.0
อะลูมินา (Al ₂ O ₃) สูงสุด	-	3.0	3.0
ฟอสฟอรัส (P) สูงสุด	-	0.1	0.2
สารหนู (As) สูงสุด	-	0.05	0.1

หมายเหตุ : ชนิด เอ ใช้เป็นตัวเติมออกซิเจนในกระบวนการทางเคมี เช่น การผลิตไฮโดรคลอริก
ชนิด บี ใช้ในการผลิตค่าดัชนีหินละลายเพื่อเมงกานีสชนิดอื่นๆ

ตารางที่ 2.20 คุณสมบัติของแร่เมงกานีสเกรดเคมีสำหรับงานต่างๆ (51)

ส่วนประกอบ	ค่าที่ 1	งานชุบผาย	ผลิตสารเคมี	ลาวเพิ่ม	เซรามิค
เมงกานีสไดออกไซด์ (MnO ₂)	60	>75	>80	>80	88-90
เหล็ก (Fe)	trace	trace	-	5-6	0.7
ซิลิกา (SiO ₂)	-	<3	<2	-	2.1
อะลูมินา (Al ₂ O ₃)	-	-	<3.5	-	-
ฟอสฟอรัส (P) และกำมะถัน (S)	-	trace	0.2	trace	-

ตารางที่ 2.21 ผลวิเคราะห์ค่าโซลของเมงกานีสไดออกไซด์จากอากาศที่ ทำในอุตสาหกรรมซูเปอร์เนชั่น (56)

ส่วนประกอบ	Samancor "เกรดสูง"
เมงกานีสไดออกไซด์ (MnO ₂)	46.7
เมงกานีส (Mn)	58.8
เหล็ก (Fe ₂ O ₃)	15.0
ซิลิกา (SiO ₂)	11.5
อะลูมินา (Al ₂ O ₃)	0.5
แคลเซียม (CaO)	3.4
แมกนีเซียม (MgO)	1.1

ตารางที่ 2.22 ผลวิเคราะห์ค่าปรอทของโรลัมน์ (Iaini) เครื่องต่างๆ จากปรอทแดง (56)

% ส่วนประกอบ	UP 92	UP 88	UP 84	UP 80	80 %	74 %	Tiharatine
MnO ₂	92.74	89.13	84.22	80.41	79.18	73.59	41.10
MnO	0.65	0.76	1.16	1.39	3.25	3.51	48.98
SiO ₂	2.05	3.70	4.25	5.58	6.14	7.31	1.25
Al ₂ O ₃	0.80	1.10	1.31	1.80	1.47	1.46	0.72
Fe ₂ O ₃	0.21	0.24	0.86	0.53	0.69	0.96	0.43
CaO	0.71	1.05	1.99	2.35	0.41	1.68	2.43
TiO ₂	0.04	0.05	0.05	0.07	0.05	0.06	0.02
MgO	0.42	0.65	1.17	1.41	0.34	1.05	0.94
BaO	0.36	0.49	0.41	0.70	3.35	3.65	0.30
Na ₂ O	0.02	0.02	0.03	0.03	0.07	0.07	0.05
K ₂ O	0.17	0.29	0.33	0.47	0.79	0.83	0.03
PbO	0.13	0.29	0.26	0.47	1.63	1.53	0.10
As	0.040	0.038	0.039	0.039	0.036	0.026	0.013
SO ₃	0.040	0.040	0.055	0.045	0.015	0.025	0.12
P ₂ O ₅	0.055	0.066	0.147	0.082	0.085	0.103	0.044
NiO	0.013	0.010	0.009	0.010	0.018	0.014	0.006
CoO	0.014	0.016	0.018	0.019	0.037	0.036	0.019
CuO	0.29	0.31	0.29	0.28	0.21	0.19	0.025
ZnO	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.07
CO ₂	0.71	1.05	2.38	3.22	0.45	2.25	2.04
H ₂ O	0.50	0.62	0.92	1.01	1.47	1.58	1.30

หมายเหตุ : เครื่อง Ultrafine : UP92 สำหรับ อุตสาหกรรมเคมี, เครื่องสำอางค์ และเฟอร์โร
 UP88 สำหรับ อุตสาหกรรมเคมี และเครื่องสำอางค์
 UP84 สำหรับ อุตสาหกรรมเคมี
 UP80 สำหรับ อุตสาหกรรมเซรามิกส์ และเคมี
 เครื่อง GRENU : 80% สำหรับ พลังไฮดรอลิค, อุตสาหกรรมเคมี และ BMD
 : 74% สำหรับ อุตสาหกรรมเซรามิกส์ และการเกษตร
 Tiharatine สำหรับ อุตสาหกรรมพลาสติกและเซรามิกส์

ตารางที่ 2.23 ผลวิเคราะห์ทั่วไปของตัวอย่างถ่านหินเกรดเคมี สำหรับอุตสาหกรรมอิฐ
 ของโรงโม่หินของบริษัท เอนทอเรส (Entores) อังคศ (51)

% ส่วนประกอบ	UF 80	UF 84	UF 88	UF 92
MnO ₂	80.96	84.70	88.35	92.56
MnO	1.08	1.48	0.83	0.63
Mn	52.00	54.67	56.47	58.98
SiO ₂	7.73	5.62	3.25	2.37
Al ₂ O ₃	2.19	2.15	1.13	0.87
Fe ₂ O ₃	0.80	0.59	0.26	0.34
Fe	0.56	0.41	0.18	0.24
CaO	1.02	0.62	1.31	0.40
TiO ₂	0.04	0.03	0.02	0.02
MgO	0.73	0.46	0.97	0.37
BaO	1.35	0.76	0.39	0.33
Na ₂ O	0.04	0.09	0.02	0.05
K ₂ O	0.65	0.44	0.22	0.22
PbO	0.36	0.19	0.13	0.10
Pb	0.33	0.18	0.12	0.09
As	0.020	0.023	0.024	0.017
SO ₃	0.055	0.050	0.050	0.055
S	0.022	0.020	0.020	0.022
P ₂ O ₅	0.085	0.073	0.060	0.053
P	0.037	0.032	0.026	0.023
NiO	0.010	0.012	0.009	0.008
CoO	0.017	0.014	0.012	0.008
CuO	0.20	0.23	0.29	0.25
Cu	0.16	0.18	0.23	0.20
ZnO	0.03	0.03	0.02	0.02
CO ₂	1.45	1.20	2.10	0.69
H ₂ O	0.99	1.10	0.48	0.50

การใช้แร่เกรดเคมีในประเทศมีน้อยมาก โดยใช้ในอุตสาหกรรมเซรามิกส์ โรงงานทำเครื่องเคลือบ Enamel ใช้ทำแผงกานีสซัลเฟตโดยมีผู้ผลิตคือ บริษัท ทำเงินกรุป จำกัด และ โรงกลึงสังกะสี ซึ่งไม่ปรากฏสถิติของแร่เกรดเคมีจากกรมทรัพยากรธรณี คงเนื่องจากการขออนุญาตขนแร่เป็นเกรดโลห กรรม แร่เกรดเคมี MnO_2 75% เคยผลิตจาก จ. ลำพูน ซึ่งมีผลิตอยู่น้อยไม่พอับความต้องการของตลาด ในอุตสาหกรรมส่วนใหญ่จึงใช้แร่เกรด MnO_2 60% ซึ่งหาได้ง่ายกว่าและมีราคาถูก (51)

3. เกรดแบตเตอรี่ (Battery Grade) เป็นแร่แผงกานีส ที่ใช้งานในรูปอโลหะที่สำคัญ สำหรับอุตสาหกรรมถ่านไฟฉายซึ่งมีปริมาณการใช้มากที่สุด รองจากการใช้งานทางด้านโลหกรรม โดยมีความต้องการในตลาดโลกประมาณ 250,000 ตัน/ปี และเป็นเกรดที่มีราคาสูงที่สุด เนื่องจากแร่แผงกานีสที่จะนำมาใช้ได้นั้น ต้องเป็นเฉพาะแผงกานีสไดออกไซด์ที่มีคุณสมบัติพิเศษ ในการเป็นตัวรีดิวเลอร์ (Depolarizer) ในก้อนถ่านไฟฉาย โดยทำหน้าที่ปลดปล่อยออกซิเจนออกมาทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นมา และจะต้องให้ออกซิเจนได้รวดเร็วและมีจำนวนมากพอที่จะให้ถ่านไฟฉายสามารถใช้งานได้อย่างต่อเนื่อง จนกว่าจะหมดอายุของถ่านไฟฉาย ซึ่งเรียกว่า "ความว่องไว หรือแอคติวิตี "

แร่แผงกานีสไดออกไซด์ ในที่นี้จะหมายถึง แร่แผงกานีสที่อยู่ในรูปของออกไซด์ที่มีแผงกานีสในเลขออกซิเดชัน +4 ($Mn(IV)$) เป็นองค์ประกอบหลักที่เรียกว่าออกไซด์สูง และไม่จำเป็นต้องมีสูตรเคมีเป็น MnO_2 อย่างแท้จริง ซึ่งในธรรมชาติมักพบว่ามีแผงกานีสในสภาวะออกซิเดชันต่ำกว่า ที่เรียกว่าออกไซด์ต่ำ และธาตุอื่นเจือปนอยู่ในผลึกด้วย ได้แก่ เหล็ก โขดเหล็ก โปแตสเซียม แบเรียม เป็นต้น และที่สำคัญแร่ชนิดนี้มักอยู่ในรูปของไฮเดรต ที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบอยู่ในผลึกซึ่งทำให้มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนได้ดี นอกจากนี้จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่า ความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างของผลึกแร่ อันเนื่องมาจากการมีส่วนประกอบทางเคมีไม่แน่นอนของแร่ชนิดนี้ เป็นสิ่งจำเป็นสำหรับคุณสมบัติทางฟิสิกส์ เพื่อให้มีการปลดปล่อยออกซิเจนออกมาทำปฏิกิริยารีดักชันในสภาวะของแอ็งค์ได้ดี เพราะโครงสร้างทางผลึกที่สมบูรณ์เกินไปนั้น ถึงแม้จะมีปริมาณ MnO_2 อยู่สูงก็อาจไม่มีประโยชน์ เนื่องจากปลดปล่อยออกซิเจนออกมาได้ช้ากว่า นอกจากนี้แร่ชนิดนี้ ควรจะมีความพรุนสูง เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวจำเพาะในการทำปฏิกิริยาต่างๆ และมักจะมีความแข็งปานกลาง

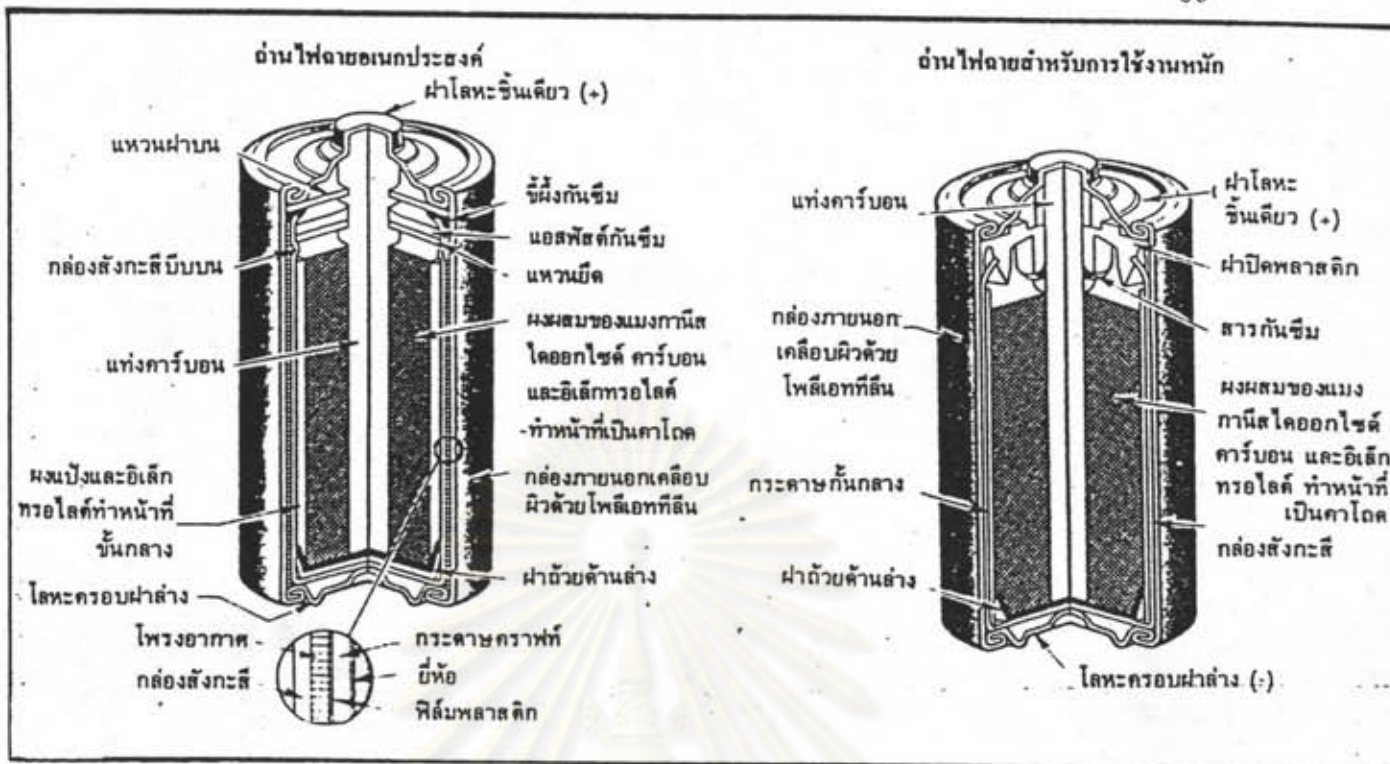
ปัจจุบันถ่านไฟฉายมีการผลิตขึ้นมาหลายชนิด และมีรูปแบบแตกต่างกันไปตามลักษณะส่วนประกอบและการใช้งาน ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ ชนิดที่ใช้งานได้ทันทีแต่ใช้ไฟช้าไม่ได้ (Primary Types) และชนิดที่อัดไฟซ้ำได้ (Secondary Types) โดยมีส่วนประกอบในการผลิตแตกต่างกันไปตามตารางที่ 2.24

ตารางที่ 2.24 ถ่านไฟฉายชนิดต่างๆและส่วนประกอบที่สำคัญ (67)

ชนิดของถ่านไฟฉาย	ขั้วลบ (Anode)	ขั้วบวก (Cathode)	อิเล็กโทรไลต์	ลักษณะที่ผลิต	การใช้งาน
ชนิดปฐมภูมิ					
เลอคลังเซ	สังกะสี	MnO ₂	NH ₄ Cl & ZnCl ₂	แห้งหรือกระบอกและ สังกะสีเคลือบ	ใช้งานแทนถ่านสังกะสี
อัลคาไลน์-MnO ₂	สังกะสี	MnO ₂	ZnCl ₂	แห้งสังกะสีเคลือบ	ต้องการกระแสไฟสูง นานๆ
อัลคาไลน์-HgO	สังกะสี	HgO	KOH/NaOH	เม็ดกระดุมและทรงกระบอก	ความต้านทานสูงคงที่
เงิน-สังกะสี	สังกะสี	Ag ₂ O	KOH/NaOH	เม็ดกระดุม	ใช้งานได้นาน
ลิเทียม	แคลเซียม	LiMnO ₂		แบบของแข็ง	ใช้เป็นแบตเตอรี่สำรอง
		LiSoCl ₂		แบบของเหลว	สำหรับหน่วยความจำ CMOS
ชนิดทุติยภูมิ					
ตะกั่ว-กรด	ตะกั่ว	ตะกั่วออกไซด์	H ₂ SO ₄	คล่องดีเยี่ยม	แบตเตอรี่สำรอง
นิกเกิล-แคลเซียม	แคลเซียม	นิกเกิลออกไซด์ไฮดรอกไซด์	KOH	คล่องดีเยี่ยมเล็กน้อย	แบตเตอรี่สำรองขนาดเล็ก

สำหรับถ่านไฟฉายชนิดแรกที่ผลิตขึ้นมานั้นได้แก่ ชนิดคาร์บอน-สังกะสี หรือที่เรียกกันว่าแบบ "เลอคลังเซ (Leclanche)" ซึ่งเป็นแบบที่นิยมใช้กันมาก และมีราคาถูกที่สุด เริ่มมีการจดสิทธิบัตรครั้งแรกในรูปของเซลล์เปียกที่มีอิเล็กโทรไลต์ในรูปของสารละลาย NH₄Cl ในปี ค.ศ. 1866 และพัฒนาระบบสารละลายซึมซับกับแผ่นกัน จนถึงการใช้ ZnCl₂ ผสมกับ NH₄Cl เล็กน้อยในอิเล็กโทรไลต์ ในปี ค.ศ. 1899 จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1912 การศึกษาเกี่ยวกับการป้องกันการผุกร่อนของสังกะสี, ความคงตัวของขั้วอิเล็กโทรไลต์ รวมถึงความว่องไวของเมงกานีสไดออกไซด์ ได้พัฒนาอย่างมาก จนสามารถผลิตถ่านไฟฉายแบบอัลคาไลน์ในทางการค้าได้ ในปี ค.ศ. 1949 เมื่อเริ่มมีการผลิต EMD ออกมาได้

ปัจจุบันถ่านไฟฉายแบบเลอคลังเซ มีการผลิตในรูปทรงกระบอกและทรงสี่เหลี่ยม โดยมีขบทำด้วยแผ่นสังกะสีทำหน้าที่เป็นตัวบรรจุสารและเป็นขั้วลบด้วย ส่วนขั้วบวกเป็นแท่งคาร์บอนอยู่ตรงกลางชาวคลอดกัอนถ่านไฟฉาย แต่ไม่สัมผัสกับขบสังกะสี สารอิเล็กโทรไลต์เป็นส่วนประกอบของแอมโมเนียมคลอไรด์กับน้ำคลอเคล้ากับผงเมงกานีสไดออกไซด์และผงคาร์บอน ทำให้อยู่ในรูปของนลาสคิคชัน ซึ่งเป็นผลให้ถ่านไฟฉายสามารถอยู่ในรูปใดๆก็ได้ ผิวชั้นในบุด้วยกระดาษดูดซับ ซึ่งทำให้อิเล็กโทรไลต์ขึ้นและเปียกชุ่มสัมผัสกับแผ่นสังกะสีได้ และเพื่อป้องกันการลัดวงจร ภายนอกถ่านจึงมีแผ่นเหล็กหรือพลาสติกหุ้มไว้เพื่อเป็นฉนวน สำหรับรูปร่างและรายละเอียดของส่วนประกอบ แสดงในภาพที่ 2.13

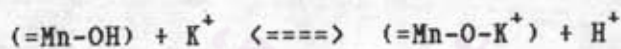


ภาพที่ 2.13 ส่วนประกอบทั่วไปของอำนาจไฟฉายชนิดคาร์บอน-สังกะสี (64)

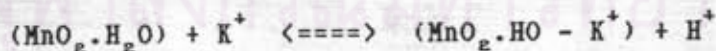
ความต่างศักย์ของอำนาจไฟฉายทั่วไป คือ 1.5 โวลต์ แต่มีปริมาณกระแสไฟแตกต่างกันไปตามขนาดของก้อนอำนาจ และปริมาณส่วนประกอบ โดยทั่วไปกระแสไฟที่ให้ออกมาอย่างค่อนเนื่องมีช่วงขนาดตั้งแต่ 1 มิลลิแอมแปร์สำหรับอำนาจขนาดเล็ก ไปจนถึง 0.125 แอมแปร์สำหรับอำนาจเบอร์ 6 และอำนาจขนาดเคียวกันจะมีคุณภาพแตกต่างกันไป ตามส่วนผสมของอิเล็กโทรไลต์ และขนาดของแท่งคาร์บอน ถ้าใช้สำหรับวิทยุจะมีปริมาณสารละลายเคมีมาก ทำให้ใช้ได้ยาวนาน แต่จะให้กระแสไฟน้อย ส่วนที่ใช้กับแฟลชถ่ายรูปจะมีขนาดของแท่งคาร์บอนใหญ่เพื่อให้กระแสไฟมากๆ ในเวลาสั้น อำนาจชนิดนี้ถ้าต้องการใช้กระแสมากเป็นเวลาดิฉันค่อกันนานๆ จะทำให้อายุการใช้งานสั้นลง เนื่องจากตัวดีโนลาไรเซอร์ต้องทำงานหนัก เพื่อให้อำนาจไฟฉายมีความต่างศักย์คงที่ จึงอาจทำงานไม่เต็มที่ ทำให้เกิดก๊าซไฮโดรเจนมากเกินไป เมื่อไปเกาะที่แท่งคาร์บอนมากๆ จึงทำให้เกิดความต้านทานสูง ต้องตัดวงจรไฟนี้ออกเพื่อให้ตัวดีโนลาไรเซอร์มีโอกาสได้ทำงานเป็นปรกติ โดยจากการทดสอบอำนาจไฟฉายหลอดเล็กขนาดต่างๆ ไปสูงประมาณ 2 นิ้ว หากให้กระแสไฟจำนวนน้อยเพียง 10 มิลลิแอมแปร์ จะมีอายุการใช้งานเป็น 1,000 ชั่วโมง แต่ถ้าให้กระแสไฟถึง 50 มิลลิแอมแปร์จะมีอายุการใช้งานเพียง 60 ชั่วโมง จึงได้มีการนำอำนาจไฟฉายแบบอัลคาไลน์ขึ้นมาแทนอำนาจไฟฉายชนิดคาร์บอน-สังกะสีธรรมดา เพื่อใช้กับงานที่ต้องการกระแสไฟสูงเป็นระยะเวลานาน โดยมีผลลดของศักย์ไฟฟ้าในอัตราที่ช้ากว่าอำนาจไฟฉายธรรมดาและมีอายุการใช้งานเป็นสิบเท่า เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการดีโนลาไรเซอร์สูงกว่า แต่ในกรณีที่ต้องการกระแสไฟน้อย ก็จะมีระดับพลังงานเท่ากับอำนาจไฟฉายหลอดเล็ก ซึ่งอำนาจไฟฉายทั้ง 2 ประเภทนี้มีแมงกานีสไดออกไซด์ทำหน้าที่เป็นตัวดีโนลาไรเซอร์ แต่ที่ใช้แมงกานีสไดออกไซด์ธรรมดาชนิดนั้น จะเป็นแบบหลอดเล็กที่ใช้งานเอนกประสงค์เท่านั้น

ระยะเวลาการเสื่อมคุณภาพของถ่านไฟฉายโดยไม่มีการใช้งาน ที่เรียกว่า "เชลฟ์ไลฟ์" (Shelf Life) นั้น คัดจากการเก็บถ่านไฟฉายไว้ในกล่องกระดาษหรือในชั้นเก็บ ถ่านไฟฉายก็จะเสื่อมคุณภาพได้เองลงเรื่อยๆ อย่างช้าๆ ซึ่งโดยทั่วไปถ่านไฟฉายขนาดปรกติจะเก็บไว้ได้ประมาณ 1 ปี เนื่องจากปฏิกิริยาโคบอลแอคชั่น (Local Action) และการแห้งตัวของอิเล็กโทรไลต์ โคบอลแอคชั่นนี้เกิดจากการที่ขั้วสังกะสีหรืออิเล็กโทรไลต์มีสารอื่นเจือปน เช่น เหล็ก ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น จะมีการเคลื่อนของประจุไฟฟ้า แต่ไม่เพิ่มกระแสไฟฟ้าของวงจรสังกะสีบางส่วนจะถูกทำปฏิกิริยาไปด้วย แต่เพื่อเป็นการลดปฏิกิริยานี้ ขั้วสังกะสีจะถูกเคลือบด้วยปรอท โดยการทำอมัลกัมเมชัน (Amalgamation) ถ่านไฟฉายนั้นจะถือว่า หมดสภาพการใช้งานก็ต่อเมื่อสังกะสี, แอมโมเนียมคลอไรด์ หรือตัวคัตโวลตาโรเซอ์ถูกใช้หมดไป เมื่อสังกะสีถูกใช้หมด จะทำให้เกิดแก๊สของสังกะสีคลอไรด์ซึมออกมาจากแท่งถ่านไฟฉาย นอกจากจะมีปลอกเหล็กหุ้มกันไว้อีกชั้นหนึ่ง แต่ในการใช้งานทั่วไป ถ่านไฟฉายจะหมดสภาพเมื่อมีความต่างศักย์ต่ำกว่า 1 โวลต์

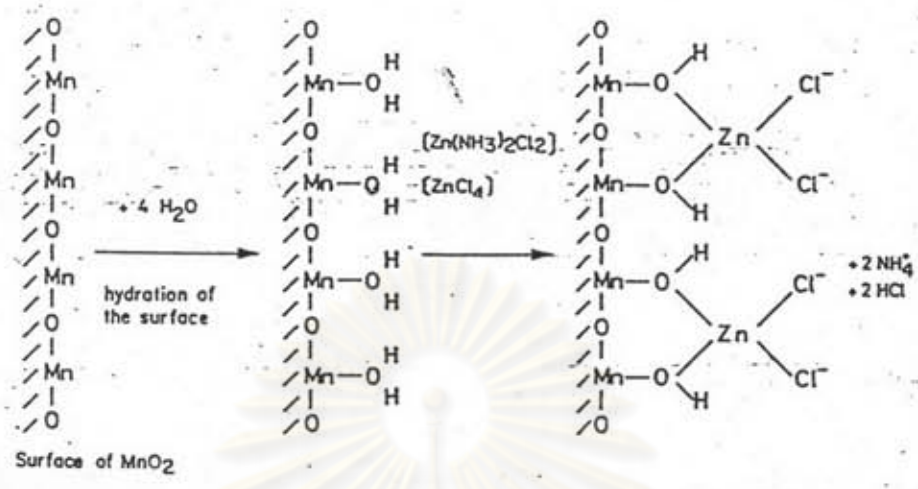
คุณสมบัติการเป็นตัวคัตโวลตาโรเซอ์ ของแร่แมงกานีสไดออกไซด์ ในถ่านไฟฉายนั้น ในปัจจุบันเรายังไม่อาจหาออกไซด์ของธาตุอื่นมาใช้ได้ดีเท่าในขั้นตอนการผลิตที่ใกล้เคียงกันและอะไรที่ทำให้แร่แมงกานีสมีความว่องไวหรือไม่นั้น ยังคงเป็นเรื่องที่ต้องศึกษากันต่อไป แต่น่าจะกล่าวได้ว่าความว่องไวดังกล่าว สัมพันธ์กับคุณสมบัติต่างๆ ที่สำคัญ ได้แก่ คุณสมบัติทางเคมี ในรูปของปริมาณ MnO_2 ปริมาณน้ำในผลึกและธาตุมลทินต่างๆ คุณสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-Exchange Property) ของแมงกานีสไดออกไซด์ด้วย ซึ่งสรุปได้ว่า คุณสมบัตินี้สัมพันธ์กับ อนุมูลไฮดรอกไซด์ (OH group) (70) ซึ่งมีกลไกดังสมการ



หรือน้ำที่อยู่ในผลึก ซึ่งมีกลไกดังสมการ



ซึ่งกลไกของการแลกเปลี่ยนไอออนที่ผิวของแมงกานีสไดออกไซด์ในถ่านไฟฉาย แสดงดังภาพที่ 2.14 ซึ่งจะเห็นว่า ปริมาณน้ำในผลึกของแร่ เป็นองค์ประกอบ ที่มีความสำคัญต่อคุณสมบัติดังกล่าว โดยอัตราส่วนของจำนวนสังกะสีไอออนที่ถูกดูดซับกับจำนวนโปรตรอนอิสระมีประมาณ 1:2 ซึ่งจำนวนของสังกะสีไอออนดังกล่าวที่ระดับอ้อมตัว เป็นสัดส่วนตรงกับ ความเข้มข้นของสังกะสีในสารละลายและความเป็นกรด-ด่าง รวมทั้งพื้นที่ผิวจำเพาะของแมงกานีสไดออกไซด์ด้วย

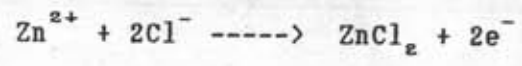


ภาพที่ 2.14 กลไกการแลกเปลี่ยนไอออนที่ผิวของ MnO₂ ในก้อนถ่านไฟฉาย

ส่วนคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมี ซึ่งปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของแมงกานีสไดออกไซด์ในก้อนถ่านไฟฉายนั้นค่อนข้างซับซ้อนและขึ้นกับคุณสมบัติทางกายภาพหลายประการ ไม่เฉพาะเพียงแต่โครงสร้างและขนาดของผลึกในรูปของเฟสต่างๆเท่านั้น พื้นที่ผิวจำเพาะ น้ำในผลึก ก็เป็นองค์ประกอบที่สำคัญ

ได้มีการค้นพบว่าโครงสร้างที่มีองค์ประกอบของ อนุมูลไฮดรอกไซด์ (OH Group) ในรูปแกมมาและเดลตาเฟสจะให้ความว่องไวกว่ารูปที่ไม่มีอนุมูลดังกล่าวเช่น เบตา ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอย่างซับซ้อนนี้อาจมีได้หลายแบบ ตามสภาวะการใช้งานและชนิดของอิเล็กโตรไลต์ที่ใช้ เช่น

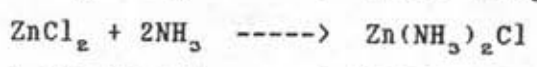
อิเล็กโตรไลต์แบบ NH₄Cl ในการใช้งานเบา (Light Discharge) ปฏิกิริยาจะเริ่มจาก โลหะสังกะสีที่ขั้วลบละลายและปล่อยอิเล็กตรอนออกไปสู่วงจรภายนอก ดังสมการ



จากนั้นแมงกานีสไดออกไซด์ในองค์ประกอบของคาโทด จะทำปฏิกิริยากับ โปรตอนจาก แอมโมเนียมไอออน ดังสมการ



แล้วจึงเกิดปฏิกิริยา



ปฏิกิริยารวมแสดงได้เป็น : $2\text{MnO}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Zn} \rightarrow 2\text{MnOOH} + \text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$

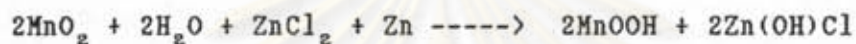
ในการใช้งานหนัก (Heavy Discharge) จะมีน้ำเข้าร่วมทำปฏิกิริยาดังสมการ



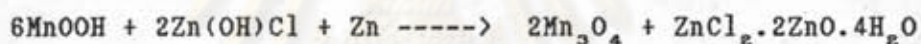
และเมื่อใช้งานเป็นเวลานาน (Prolonged Discharge) จะเกิดปฏิกิริยา



ส่วนในอิเล็กโทรไลต์แบบ ZnCl_2 การใช้งานทั่วไป (Standard Discharge) จะเป็น



และการใช้งานเวลานาน จะได้เป็น



คุณสมบัติที่สำคัญของแร่แมงกานีสเกรดแบตเตอรี่ ที่ใช้ในการซื้อขายนั้น จะพิจารณาจากแอคติวิตีของแร่เป็นหลัก โดยการนำมาทดสอบด้วยวิธีการต่างๆ จากนั้นจึงพิจารณาปริมาณมลทินที่เจือปนอยู่ ซึ่งโลหะที่เป็นตัวอิเล็กโตรเนกาตีฟ (Electronegative) กับสังกะสีนั้นเป็นสิ่งต้องห้าม ขอมให้ม่ได้ในปริมาณน้อยมากได้แก่ ทองแดง นิกเกิล สฟรหุ ตะกั่ว โมลิบดีนัม และนลวง ส่วนซิลิกาและเฟอริกออกไซด์ จะขอมให้ม่ได้ในปริมาณที่จำกัด แล้วจึงพิจารณาถึงปริมาณของออกซิเจนที่อาจปลดปล่อยได้ (Available Oxygen) ในรูปของ xMnO_2 ซึ่งการชื้อขายกันในประเทศไทยนั้น (25)(51) จะกำหนดปริมาณของเหล็กไม่เกิน 3.0% แต่อาจขอมได้ถึง 5.0-7.0% ถ้าอยู่ในรูปของเฟอริกออกไซด์ (Fe_2O_3) ซึ่งไม่ละลายในอิเล็กโตรไลต์ของถ่านไฟฉาย ส่วนมลทินที่สำคัญได้แก่ ทองแดง ไม่ควรเกิน 0.02% โดยกำหนดปริมาณ MnO_2 มาตรฐานที่ 70% แต่แร่ที่มีแอคติวิตีนั้น แม้จะมีส่วนประกอบที่ต่ำกว่ามาตรฐานไปบ้าง ก็อาจขอมชื้อขายกันได้ โดยมีการพิจารณาดังตัวอย่างต่อไปนี้

ตารางที่ 2.25 ตัวอย่างคุณสมบัติของแร่แมงกานีสเกรดแบตเตอรี่ชื้อขายกันในประเทศไทย (25)(51)

แร่จากโรงไฟ	%MnO ₂	%Fe	%Cu
ลำพูน	68*	4-6*	0.03
เลอ	70	4-7*	0.03-0.09
นราธิวาส	65*	1	trace

จากตารางที่ 2.25 จะเห็นว่าทั้งสามตัวอย่าง มีส่วนประกอบต่ำกว่ามาตรฐาน (*) แต่มีแอมโมเนียมทั้งหมด มีการซื้อขายกันในราคาประมาณ 4,000 บาท/ตัน แต่แร่ลักษณะนี้ ในการใช้งานต้องไปผสมกับแร่อื่นที่มีคุณภาพดีกว่า ทำให้ขายไม่ได้เต็มที่นัก ส่วนแร่ที่มีแอมโมเนียม และมีปริมาณ MnO_2 สูงต่ำจากมาตรฐาน จะคิดราคาบวกเปอร์เซ็นต์ละ 100 บาท แต่จะไม่รับซื้อเมื่อต่ำกว่า 65% ส่วนที่สูงกว่า 75% ราคาจะเพิ่มขึ้นเปอร์เซ็นต์ละ 200 บาท (51)

สำหรับคุณลักษณะของแร่แมงกานีสเกรดแบดเตอร์ ที่กำหนดกันในต่างประเทศโดยทั่วไป แสดงในตารางที่ 2.26 ถึง 2.27

ตารางที่ 2.26 คุณลักษณะของแร่แมงกานีสที่มีจำหน่ายผ่านโหลยตามมาตรฐานคลังสำรองแห่งชาติ สหรัฐอเมริกา (U.S. National Stockpile Specification P-29-R June 16, 1961) (52)

ส่วนประกอบ	สี่เกรด	เกรด เอ	เกรด บี
แมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2) ต่ำสุด	85.0	75.0	68.0
แมงกานีส (Mn) ต่ำสุด	58.0	48.0	-
เหล็ก (Fe) สูงสุด	0.3	3.0	2.5
ซิลิกา (SiO_2) สูงสุด	0.5	10.0	-
อัลคาไลน์และอัลคาไลน์เอิร์ธ สูงสุด	1.0	-	-
ทองแดง (Cu) สูงสุด	-	-	0.03
ตะกั่ว (Pb) สูงสุด	0.2	-	0.5
อาร์เซนิก (As) สูงสุด	-	-	0.1
โลหะหนัก สูงสุด	0.3	0.5	-
ความเป็นกรด-ด่าง (pH)	4.8	4.8	-

ตารางที่ 2.27 คุณลักษณะของแร่แมงกานีสที่มีจำหน่ายผ่านโหลยในอังกฤษ (52)

ส่วนประกอบ	ค่า
แมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2)	84.0
เหล็ก (Fe) สูงสุด	2.0
คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2)	0.5

หมายเหตุ : เส้นผ่าศูนย์กลางแร่ไม่เกิน 10 นิ้ว

แหล่งแร่แมงกานีสเกรดเบดเดอวีนี้ มักเกิดจากขบวนการหนึ่งละลายทางเคมี จาก การกระทำของน้ำ และขบวนการออกซิเดชันอันยาวนาน ในแบบเรสซิดวล (Residual) หรือ แบบซูเปอร์เจเนน (Supergene Enrichment) ของแหล่งแร่เดิม ซึ่งอาจเกิดจากการตกตะกอน ทับถม (Sedimentary Deposit) อยู่ในรูปของแร่ไพโรลูไซต์ แมงกาไนต์ หรือโรโดโครไซต์ หรืออาจถูกขบวนการแปรด้วยความร้อนและความกดดัน (Metamorphic Deposit) ซึ่งทำให้ เกิดแหล่งแร่ที่มีความลึก พบในรูปของแร่บิกซ์ไบโอต์, จาคอบไซต์, บราวไนต์, เฮาส์แมนไนต์ และฮอลแลนโดต์(41) เมื่อถูกการละลายทางเคมี ก็มักเกิดเป็น แร่แมงกานีสไดออกไซด์ที่มี แอคติวิตีตัวขึ้นมาปะปนอยู่กับแร่ออกไซด์ไฮดรอกไซด์อื่นๆ ซึ่งในช่วง 30 ปีที่ผ่านมา แร่เออร์นีไทต์เป็น แมงกานีสไดออกไซด์ธรรมชาติ ที่ยอมรับกันว่า มีแอคติวิตีที่สุด โดยจะแสดง รูปแบบทางรังสี เอ็กซ์ที่กว้างและต่ำ แสดงถึงความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างผลึก นอกจากนี้ยังมีแร่บริปโตมีเลน ที่มีผลึกละเอียด และมีโครงสร้างที่ไม่สมบูรณ์เช่นกัน ก็พบอยู่ในแหล่งแร่แบบนี้ โดยคุณสมบัติของ แร่ MnO₂ ดังกล่าว ในแต่ละแหล่งจะมีความแตกต่างกันไป

การใช้งานของแร่แมงกานีสธรรมชาติ สำหรับถ่านไฟฉายในช่วงแรก ได้จากแหล่ง คอเคเชียส(Caucasian) ในสหภาพโซเวียต ภายหลังสงครามโลกครั้งที่ 1 แหล่งผลิตที่สำคัญ ก็อยู่ที่ ฟิลลิปส์เบิร์ก (Phillipsburg) มอนคานา ในสหรัฐอเมริกา ซึ่งมีแร่ที่อ่อนกว่าและมี ปริมาณ MnO₂ น้อยกว่าแหล่งแรก ต่อมาก็มีการค้นพบแร่เกรดเบดเดอวีที่คิม่า ที่เออร์นีทา ใน กานา ปัจจุบันมีการค้นพบและผลิตแร่แมงกานีสเกรดเบดเดอวี จากแหล่งต่างๆทั่วโลก ซึ่งมี ประเทศที่ผลิตสำคัญ ในขณะนี้ คือ กาบอง เนื่องจากผลผลิตที่ลดลงของกานา ตามด้วยเม็กซิโก ออสเตรเลีย และบราซิล แร่เกรดที่คิม่าในปัจจุบัน อยู่ที่แหล่งแร่คาราจาส (Carajas) ใน บราซิล ซึ่งส่วนประกอบทั่วไปของแร่แมงกานีสจากแหล่งต่างๆที่สำคัญของโลกแสดงไว้ในตาราง ที่ 2.28

ตารางที่ 2.28 ส่วนประกอบทางเคมีของแร่แมงกานีส จากแหล่งต่างๆที่สำคัญ (% หนึ่ง) (36) หมายเลข : 1. Amapa, Brazil

x ส่วนประกอบ	1	2	3	4	5	6	7
Mn	48.2	51.4	49.5	38.4	47.0	38.8	48.8
Fe	6.2	2.6	3.6	5.0	13.2	8.1	1.8
SiO ₂	3.4	2.6	6.1	4.2	4.9	14.2	12.8
Al ₂ O ₃	5.0	6.1	4.8	0.4	3.2	3.2	1.9
CaO	0.11	0.08	0.06	13.4	4.1	8.5	1.7
MgO	0.05	0.06	0.08	3.3	0.74	10.6	1.6
BaO	0.18	0.21	0.45	0.02	0.36	0.01	0.46
K ₂ O	1.6	0.72	1.5	0.03	0.12	0.03	1.2
P	0.09	0.11	0.07	0.02	0.36	0.01	0.46
As	0.17	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	-
CO ₂	0.04	0.07	0.02	13.8	1.7	0.15	1.5
ความชื้น	4.8	5.2	3.9	1.6	1.3	0.2	6.9
Available Oxygen	12.9	14.1	13.6	5.6	6.3	0.1	10.2

- 2. Moanda, Gabon
- 3. Groote Eylandt, Australia
- 4. South Africa
- 5. Manatwan Vessels
- 6. Molango, Mexico
- 7. Nikopol, USSR

ในระยะสิบปีที่ผ่านมา การผลิตแร่แมงกานีสเกรดแคดเตอร์ของไทยอยู่ในอัตราที่ต่ำมากไม่พอกับการใช้ภายในประเทศ ทั้งๆที่แร่ที่ผลิตออกมามีทั้งที่ได้ตามมาตรฐานและต่ำกว่ามาตรฐานแต่ก็สามารถขายได้หมด โดยเฉพาะถ้าแร่นั้นมีแอกติวิตี แม้จะมี MnO_2 เพียง 55% ก็ยังสามารถขายได้ ผู้ใช้แร่ในเกรดคน ในปัจจุบันแสดงไว้ในตารางที่ 2.29

ตารางที่ 2.29 รายชื่อผู้ขายแร่แมงกานีสเกรดแคดเตอร์ในประเทศไทย (51)

ชื่อ	ที่อยู่	ชื่อผ่านไหล
1. บริษัท เนชั่นเนลไทย จำกัด	116 อ.สุขุมวิท หมู่ที่ 9 ต.สาโร่งเหนือ อ.เมือง จ.สมุทรปราการ โทร 3941981-4	เนชั่นเนล
2. บริษัท สล่งฟ้าแคดเตอร์(กรุงเทพฯ) จำกัด	185 อ.เพชรเกษม แขวงบางแค เขตภาษีเจริญ กรุงเทพฯ โทร 4130349	ตราฟ้าหระ
3. บริษัท เรย์สลมแคดเตอร์ จำกัด	1703 อ.พหลโยธิน แขวงลาดยาว เขตบางเขน กรุงเทพฯ โทร 5133042	เรย์โอหระ
4. บริษัท โพสาลสล่ง จำกัด	61/1 อ.เจริญนคร กรุงเทพฯ โทร 4375201, 4373704	ตรากระรอก
5. บริษัท ไทยลมนต์พาณิชย์ จำกัด	170 อ.เพชรเกษม แขวงบางแค เขตภาษีเจริญ กรุงเทพฯ โทร 4130893	ตรารัชชาติ
6. บริษัท ผ่านโพสล่งไทย จำกัด	38 หมู่ที่ 17 อ.ปู่เจ้าสมิงพราย จ.สมุทรปราการ โทร 3940420, 3941250	
7. บริษัท เกียรติสล่งอุตสาหกรรม จำกัด	530 อ.สุขุมวิท ต.ปากน้ำ อ.เมือง จ.สมุทรปราการ โทร 2369161-3	
8. โรงงานผ่านไหลยภทลอุตสาหกรรม	1284-6 ซ.เฉลิมพร อ.จันทร์ เขตยานนาวา กรุงเทพฯ โทร 2111467	
9. โรงงานผ่านไหลยจุฬาลงคร	240 หมู่ที่ 8 อ.สุขสวัสดิ์ 26 ซ.กาญจนกฤษ แขวงบางพระกอก เขตราชบุรีระ กรุงเทพฯ โทร 4273345	
10. บริษัท สล่งสทโรจน์ จำกัด	994/1 ซ.สุขุมวิท 103 แขวงนา กรุงเทพฯ โทร 3930427	
11. บริษัท ที.พี.โศดอร์(ประเทศไทย) จำกัด	8 ซ.เฉลิมเขต 4 ส่วนนะฉิ อ.อศล เขตป้อมปราบ กรุงเทพฯ โทร 2238520	
12. พจก.ธรากรภษณ์	5/2 ซ.วัดบางชัน หมู่ที่ 4 อ.รามอินทรา แขวงบางชัน เขตมีนบุรี กรุงเทพฯ โทร 5171721, 5170551	
13. นางเชียมจุ พิยะโรษานนท์	119/83 หมู่ที่ 4 ต.บางคิง อ.พระประดล จ.สมุทรปราการ โทร 4627033	
14. กรมการทหารสื่อสาร กองทัพบก	สะพานลล่ง บางซื่อ กรุงเทพฯ	

การผลิตถ่านไฟฉายของโรงงานอุตสาหกรรมภายในประเทศ เริ่มมีปัญหาเมื่อปี พ.ศ. 2526 เนื่องจากเศรษฐกิจของประเทศที่ซบเซา การผลิตถ่านไฟฉายน้อยลง การใช้น้ํากันน้อยลง ตามไปด้วย และในกลางปี พ.ศ. 2527 โรงงานได้ผลิตเป็นระยะๆ บางโรงงานทำงานเพียงอาทิตย์ละ 3 วัน ปัจจุบันมีโรงงานผู้ผลิตถ่านไฟฉายของไทยเปิดดำเนินการอยู่ไม่ถึง 10 โรง จากที่ก่อนหน้านี้เคยมีจำนวนเกือบ 40 โรง เนื่องจากไม่สามารถปรับตัวได้ทันต่อการเปลี่ยนแปลงของตลาด โดยเฉพาะความต้องการใช้ในต่างจังหวัดซึ่งเป็นตลาดหลักมีลดลง จากการขยายบริการไฟฟ้าของรัฐ ทำให้ความจำเป็นในการใช้ถ่านไฟฉายแบบธรรมดาที่ใช้กับไฟฉายและวิทยุทรานซิสเตอร์ นับวันยิ่งลดลง ส่วนถ่านขนาดเล็กยังคงมีความต้องการอยู่ เพราะใช้ได้กับเครื่องเล่นหลายชนิด เช่น วิทยุ เครื่องคิดเลข กล้องถ่ายรูป และของเล่นเด็กเล่น เป็นต้น ปัจจุบันประมาณว่าตลาดถ่านไฟฉายในประเทศไทย มีมูลค่าประมาณปีละ 1,000 ล้านบาท หรือคิดเป็นจำนวนราว 350 ล้านก้อน โดยคิดเป็นการใช้ถ่านแผงกานีสประมาณ 400 ตัน/เดือน และมีการนำเข้าถ่านจากต่างประเทศปีละ 1,000 ตัน จากสาธารณรัฐประชาชนจีน สิงคโปร์ ซึ่งบดจากแร่มอนดา (Moanda) ของแอฟริกา (51) โดยมีคุณลักษณะของแร่ดังตารางที่ 2.30 นอกจากนี้ ยังนำเข้า ถ่านกานีสไดออกไซด์สังเคราะห์แบบ EMD จากญี่ปุ่นและจีน โดยมีราคาตันละประมาณ 35,000 บาท แต่คาดว่ามีการใช้ไม่ถึง 20 ตัน/เดือน ซึ่งสถิติการนำเข้าของแร่แผงกานีสเกรดต่างๆ แสดงใน ตารางที่ 2.31

ตารางที่ 2.30 คุณสมบัติของแร่แผงกานีสเกรดบดเพื่อใช้ทำถ่านไฟฉาย (51)

ส่วนประกอบ	จีน	สิงคโปร์
MnO ₂	70	75
Mn	-	-
Fe	3	3
SiO ₂	-	-
Al ₂ O ₃	-	-
TiO ₂	-	-
Cu	-	-
As	-	-
S	-	-
P	-	-
Sn	-	-
-200 เมช	-	-
ราคา (บาท)	6,000	7,500

ตารางที่ 2.31 สถิติปริมาณและมูลค่านำเข้านมผงกานีส จากปี พ.ศ.2514-2528
(ปริมาณ : ตัน, มูลค่า : ล้านบาท) (5)(51)(59)(62)

ปี พ.ศ.	นมระบุเกรด		เกรดโกลด์กรรรม		เกรดเดมิ (ยังไม่ได้พบ)		เกรดเดมิ (ขาดส่ว)		เกรดนมผงเคอ์ (ยังไม่ได้พบ)		เกรดนมผงเคอ์ (ขาดส่ว)		นมผงกานีสปลอดไขมัน สังเคราะห์		นมผงกานีสปลอดไขมัน อื่นๆ	
	ปริมาณ	มูลค่า	ปริมาณ	มูลค่า	ปริมาณ	มูลค่า	ปริมาณ	มูลค่า	ปริมาณ	มูลค่า	ปริมาณ	มูลค่า	ปริมาณ	มูลค่า	ปริมาณ	มูลค่า
2514	314	0.69	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2515	424	1.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2516	334	0.74	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2517	8,292	10.22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2518	185	0.84	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2519	4,838	8.80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2520	-	-	3,568	5.56	-	-	-	-	70	0.38	50	0.27	260	4.84	23	0.44
2521	-	-	300	1.51	-	-	128	0.69	30	0.17	470	2.73	308	6.34	65	0.95
2522	-	-	100	0.60	-	-	100	0.49	152	0.96	495	3.00	367	7.90	34	0.84
2523	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	142	4.15	9	0.26
2524	-	-	-	-	-	-	3	0.03	-	-	-	-	513	11.88	29	0.78
2525	-	-	-	-	-	-	2,932	8.76	-	-	-	-	142	5.07	21	0.62
2526	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	224	7.80	85	2.85
2527	-	-	24	0.10	35	0.23	13	0.70	-	-	-	-	2,377	12.96	80	2.55
2528	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	370	8.99	471	6.70

แหล่งแร่และการผลิตแร่แมงกานีสในประเทศไทย

แร่แมงกานีสพบกันอยู่ทุกภาคในประเทศไทย ที่เป็นแร่เกรดดีนั้น ส่วนใหญ่พบว่าเกิดจากขบวนการผุพังและน้ำใต้ดิน (5) (59) ในแบบเรสซิดิวล (Residual Concentration) โดยการผุสลายของหินเดิม ทำให้ซิลิกาและอลูมินาละลายออกไป เหลือแต่แร่แมงกานีสที่สมบูรณ์ขึ้น หรือในแบบซูเปอร์เจเนนริชเมนต์ (Supergene Enrichment) โดยแร่แมงกานีสละลายมาจาก ดินกำเหน็ดเดิมลงไปสู่เบื้องล่างแล้วตกตะกอนเกิดเป็นแร่ที่สมบูรณ์ขึ้นอยู่ที่ดินแหล่งแร่เดิม ซึ่งแหล่งแร่เดิมนั้นบางแห่งก็พบร่องรอยของการกำเหน็ด เช่น การเกิดของแหล่งแร่แมงกานีสในภาคตะวันออกเฉียงเหนือ (60) เกิดจากน้ำแร่ร้อนหมักสูงนำน้ำแร่พวกซิลิกาและแมงกานีส แทรกตัวเข้าไปตามช่องว่างหรือรอยแตกของหินตะกอนที่มีอายุในช่วงยุคคาร์บอนิเฟอรัส ซึ่งประกอบด้วยหินดินดาน, หินเชิร์ต, หินทรายและหินปูน โดยหินตะกอนเหล่านี้วางตัวอยู่ในแนวเกือบเหนือ-ใต้ มีลักษณะการคดโค้งสูงมาก อาจมีรอยแตกหรือรอยเลื่อนเล็กๆอยู่ในเนื้อหิน ทำให้พบแร่เป็นสายเล็กๆ หรือเป็นกระจุกอยู่ทั่วไป เกิดเป็นแร่พวกคาร์บอนเนตและซิลิเกต

สันนิษฐานว่ามีการค้นพบแร่แมงกานีสครั้งแรกที่เกาะคราม จังหวัดจันทบุรี ซึ่งเป็นแร่เกรดต่ำ (57) ต่อมาได้มีการพบแร่แมงกานีสที่ อ. เชียงคาน จ. เลย เป็นแร่เกรดแบดเตอร์ จึงได้เริ่มการทำเหมืองแมงกานีส เพื่อนำไปใช้ในอุตสาหกรรมถ่านไฟฉายขึ้นเป็นครั้งแรก ในปี พ.ศ. 2499 (58) และส่งออกไปจำหน่ายต่างประเทศด้วย ส่วนในเขตโลหกรรมและเกรดเคมี ได้มีการผลิตในปี พ.ศ. 2504 ที่อำเภอสี จังหวัดลพบุรี (4) ซึ่งสถิติผลผลิตของแร่แมงกานีสในประเทศไทย ตั้งแต่ พ.ศ. 2500 ถึง พ.ศ. 2530 ได้แสดงในตารางที่ 2.32 และมีสถิติการส่งออกแสดงในตารางที่ 2.33 ซึ่งแหล่งแร่แมงกานีสที่สำคัญของประเทศไทยนั้น แสดงอยู่ในแผนที่ภาพที่ 2.15 และมีรายละเอียดการผลิตแร่เท่าที่มีการเผยแพร่และรวบรวมได้ (5) (50) (51) (57) (58) (59) มีดังนี้

1. ภาคเหนือ

1.1 จังหวัดเชียงราย มีประทานบัตรอยู่ 4 แปลง แต่มีเพียงแห่งเดียวที่เปิดทำการผลิตอยู่ที่ ต.แม่เปา อ. เทิง เป็นของบริษัทยาสูบเชียงรายจำกัด มีแร่เกรดโลหกรรมเป็นส่วนใหญ่ ส่วนแร่เกรดแบดเตอร์อยู่เล็กน้อยไม่คุ้มในการผลิตขึ้นจำหน่าย ได้รับประทานบัตรเมื่อ พ.ศ. 2520 ผลิตแร่ขึ้นมาเพื่อจะทำการถลุงเป็นเฟอร์โรแมงกานีส และได้พยายามทดลองสร้างเตาถลุงเองที่เหมืองแต่ไม่ประสบความสำเร็จ ในปี พ.ศ. 2528 ผลิตแร่เกรดโลหกรรมออกจำหน่ายตามคำสั่งซื้อ ปริมาณไม่มากนัก จัดว่าเป็นเหมืองใหญ่แห่งหนึ่ง และสามารถผลิตแร่เกรดโลหกรรมได้ตามคุณลักษณะมาตรฐาน Hk ไม่ต่ำกว่า 40%

ตารางที่ 2.32 สัดส่วนผลของทรัพย์สินภายใต้การดำเนินงานประเภทอื่น พ.ศ. 2499-2530
(ปริมาณ : คม) (5)(50)(51)(59)(61)

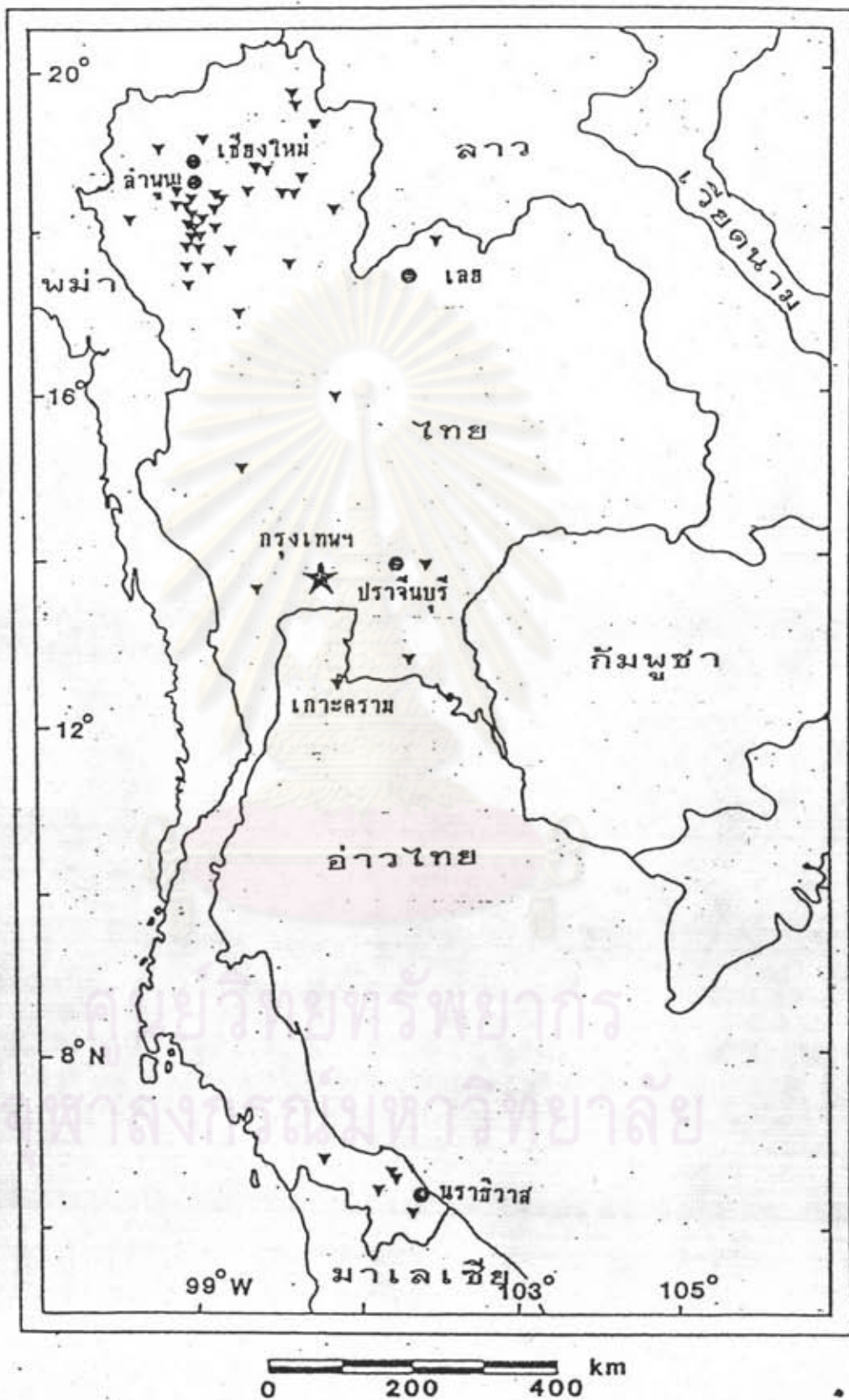
ปี พ.ศ.	ยอดเงิน	โครงการ	เคม	ปี พ.ศ.	ยอดเงิน	โครงการ	เคม
2499	408	-	-	2515	5,413	14,415	24
2500	346	-	-	2516	11,353	24,950	15
2501	1,000	-	-	2517	8,846	20,120	-
2502	410	-	-	2518	3,577	20,493	844
2503	528	-	-	2519	3,230	46,865	130
2504	533	-	-	2520	4,762	72,137	63
2505	2,898	-	-	2521	6,635	65,498	78
2506	3,278	3,332	-	2522	5,823	29,469	42
2507	3,113	7,742	200	2523	2,716	51,583	11
2508	4,069	29,259	100	2524	5,205	5,707	5
2509	7,459	63,093	50	2525	3,398	4,348	12
2510	9,145	69,420	-	2526	4,804	1,906	-
2511	5,855	35,213	-	2527	6,110	2,577	8
2512	4,226	25,595	115	2528	3,930	455	27
2513	4,300	20,355	-	2529	4,001	887	-
2514	4,597	10,735	-	2530	4,597	-	-

ที่มา : กองเศรษฐกิจและแผนแม่บท กรมพัฒนาการชน

ตารางที่ 2.33 สัดส่วนปริมาณและมูลค่าส่งออกของทรัพย์สินของไทย พ.ศ. 2514-2528
(ปริมาณ : คม, มูลค่า : ล้านบาท) (59)(61)

ปี พ.ศ.	โครงการเคม		โครงการโครงการ		โครงการเคม	
	ปริมาณ	มูลค่า	ปริมาณ	มูลค่า	ปริมาณ	มูลค่า
2514	140	0.2	8,139	3.3	-	-
2515	1,030	1.5	2,268	0.9	-	-
2516	3,530	5.2	1,050	0.4	-	-
2517	1,360	3.7	17,350	9.8	-	-
2518	921	1.8	22,505	15.9	200	0.2
2519	1,090	3.2	41,620	21.4	-	-
2520	745	1.1	69,250	32.3	-	-
2521	553	0.8	46,532	21.7	-	-
2522	900	1.3	42,738	19.9	-	-
2523	120	0.2	50,700	23.6	-	-
2524	-	-	17,400	8.1	-	-
2525	-	-	2,000	2.2	-	-
2526	-	-	-	-	-	-
2527	-	-	5,536	4.6	-	-
2528	-	-	-	-	-	-

ที่มา : กองเศรษฐกิจและแผนแม่บท กรมพัฒนาการชน



ภาพที่ 2.15 แผนที่แสดงแหล่งแร่แมงกานีสที่สำคัญของประเทศไทย (27)

1.2 จังหวัดเชียงใหม่ มีเหมืองแมงกานีสเกิดขึ้นหลายเหมืองที่ อ.จอมทอง อ.แม่แตง และ อ.แม่แจ่ม เหมืองแร่ที่ อ.จอมทอง มีแร่เกรดเคมีคุณภาพดีมากแต่ไม่ได้ทำการผลิต ที่ อ.แม่แตง มี 2 เหมือง แต่ผลิตแร่จำหน่ายเพียงเหมืองเดียวในปี พ.ศ.2518 คือเหมืองของ บริษัท สยามแมงกานีส(ไทยแลนด์) จำกัด ที่ ต.บ้านเป้า ผลิตแร่เกรดโลหกรรมเกรดต่ำ Mn ประมาณ 20% ปริมาณการผลิตค่อนข้างสูง และที่ อ.แม่แจ่ม มีการผลิตอยู่ 2 เหมืองเช่นกันคือเหมืองของ หจก.อรธรณี และนางจินดา ชูพันธ์ ทั้งสองเหมือง ผลิตแร่เกรดโลหกรรมและเกรดแบคเตอร์ ขณะนี้มีการผลิตอยู่เพียงเหมืองเดียว คือ ของ นางจินดา ชูพันธ์ สามารถผลิตแร่เกรดโลหกรรมได้ตามมาตรฐานและปริมาณมาก แต่เกรดแบคเตอร์ผลิตได้น้อยมากและมีเหล็กค่อนข้างสูง

1.3 จังหวัดลำพูน มีเหมืองแร่แมงกานีสมากที่สุด มีที่ อ.แม่ทา อยู่ 1 แปลง นอกนั้นอยู่ที่ อ.ลี้ มีเหมืองที่ทำการผลิตออกจำหน่ายอยู่มาก เพียง 2 เหมือง คือ เหมืองของ บริษัท เทนนิส จำกัด อยู่ที่ บ้านแม่จอง ต.แม่ตืน ซึ่งนับได้ว่าเป็นเหมืองที่ผลิตแร่ได้มากที่สุด โดยเริ่มผลิต ตั้งแต่ปี พ.ศ.2503 จนถึงปัจจุบันนี้ เหมืองนี้ผลิตแร่ได้ถึง 3 เกรด คือเกรดเคมี MnO_2 ตั้งแต่ 75% เกรดโลหกรรมผลิต Mn 40% ออกจำหน่ายได้เป็นจำนวนมาก ส่วนแร่เกรดแบคเตอร์ผลิต MnO_2 68% ปริมาณเหล็กค่อนข้างสูง ประมาณ 3-7% และมีแอสบีสต์ โรงงานถ่านไฟฉายใช้แร่จากเหมืองนี้มาตลอด ปริมาณการผลิตประมาณ ปีละ 1,000 ถึง 3,000 ตัน ส่วนอีกแห่งคือเหมืองของ บริษัท สีลาและแร่ไทย จำกัด อยู่ที่ บ้านป่าไผ่ ต.ลี้ ผลิตแร่ตั้งแต่ ปี พ.ศ.2508 ถึง พ.ศ.2512 เหมืองนี้ผลิตแร่เกรดแบคเตอร์อย่างได้คุณภาพได้มาตรฐาน คือ MnO_2 75% เหล็กไม่เกิน 3% ผลิตจำหน่ายทั้งภายในประเทศและส่งขายต่างประเทศ ปริมาณการผลิตคาดว่าไม่น้อยกว่า 30,000 ตัน ในช่วงดังกล่าว

1.4 จังหวัดลำปาง มีประทานบัตรอยู่หลายแปลง แต่ผลิตออกขายได้มีเพียง 2 แปลง อยู่ที่ ต.นาบก อ.งาว เป็นเหมืองของ หจก. เอ.เอ็น.พี. ไม่นิ่ง ผลิตแร่ได้ปริมาณไม่มาก มีทั้งเกรดแบคเตอร์และเกรดโลหกรรม ขณะนี้หยุดการไป และของ บริษัท ไทยแมงกานีสภาคเหนือ จำกัด ได้ผลิตจนถึงปี พ.ศ. 2518 ก็หยุดผลิตเพราะแร่หมด ผลผลิตเป็นแร่เกรดแบคเตอร์ที่คั้นหนึ่ง มี MnO_2 ตั้งแต่ 75% ถึง 90% Fe ไม่เกิน 3% ลักษณะของแร่แหล่งนี้ขรุขระหนักและแข็งมาก เมื่อเอาหมอนทุบบางที่ก็เกิดประกายไฟ เข้าลักษณะของแร่เกรดโลหกรรม แต่เมื่อทดสอบแอสบีสต์แล้วดีมาก (51) จำนวนแร่ที่ผลิตได้มีประมาณ 10,000 ตัน

1.5 จังหวัดน่าน มีอยู่แห่งเดียวที่ ต.ลี้ อ.น้อ เป็นของ นายวิศิษฐ์ อินทกุม เปิดเหมืองตั้งแต่ปี พ.ศ.2518 ผลผลิตน้อยมากขณะนี้หยุดทำการแล้ว ผลิตเป็นแร่เกรดแบคเตอร์เกรด B มี MnO_2 68% SiO_2 สูง Fe ต่ำ

1.6 จังหวัดแพร่ ปี พ.ศ.2515 มีเหมืองเกิดขึ้นหลายเหมือง ที่ ต.ไม้โกน อ.ร้องกวาง เป็นแร่แบดเดอไรต์เกรด B ผลผลิตน้อยมาก บริเวณแห่งนี้จะมีแร่โรโดโครไซต์และโรโดไนต์ ด้วย ที่ ต.หามอก อ.ลอง มีเหมืองเกรดโลหกรรมอยู่ 2 เหมือง ผลผลิตไม่มากนักอยู่หนึ่งเหมืองที่ยังเปิดการอยู่ผลผลิตมีน้อยมาก ปี พ.ศ.2519 บริษัท คามพ์แอนด์บราเดอร์ จำกัด ได้ผลิตแร่ที่ ต.นาขุน อ.วังชิ้น เป็นเกรดแบดเดอไรต์ ผลิตแร่ได้ประมาณ 2,500 ตันและผลิตแร่โรโดไนต์ Mn 35% ส่งขายประเทศญี่ปุ่นได้ประมาณ 12,000 ตัน ปี พ.ศ.2529 มีการผลิตแร่เกรดแบดเดอไรต์เกิดขึ้นหนึ่งเหมืองที่ ต.ห้วยหวาย อ.สูงเม่น ของนายบรรเจิด อรุณสุวรรณ ได้เริ่มผลิตจำหน่ายบ้างแล้ว แร่แห่งนี้สามารถแต่ง MnO_2 ได้ถึง 75%

1.7 จังหวัดสุโขทัย มีการผลิตไม่มากนัก มีประทานบัตรอยู่ 3 แปลง อยู่ที่ ต.แม่สิน, ต.บ้านแก่ง อ.ศรีสำริด และที่ ต.บ้านใหม่ อ.ทุ่งเสลี่ยม ทั้งสามแปลง เป็นแร่เกรดแบดเดอไรต์ที่คั่นไอซ์ แร่ที่ ต.บ้านแก่ง แร่มีคุณภาพดีมากแต่มี MnO_2 เพียง 55% ผลผลิตเหมืองนี้มีประมาณ 3,000 ตัน

1.8 จังหวัดเพชรบูรณ์ เคยมีประทานบัตรอยู่ 2 แปลงที่ ต.นุเดช อ.วิเชียรบุรี กับ ต.ท่าข้าม อ.ชลดน ผลผลิตน้อยมาก นบแร่เกรดแบดเดอไรต์แค่ MnO_2 ไม่สูงและแหล่งที่ อ.วิเชียรบุรี มีทองแดงสูงมาก

1.9 จังหวัดอุทัยธานี มีแหล่งแร่ที่ ต.บ้านไร่ ของนายฉิม รุจิระวุฒิ เป็นแร่เกรดโลหกรรม ได้ประทานบัตรเมื่อ ปี พ.ศ.2515 การผลิตไม่ปรากฏแน่ชัด

2. ภาคตะวันออก

2.1 จังหวัดปราจีนบุรี เป็นแหล่งใหม่ที่เริ่มดำเนินการ เมื่อปลายปี พ.ศ.2528 อยู่ที่คลองยาง อ.วัฒนานคร เป็นแร่เกรดโลหกรรม

2.2 จังหวัดชลบุรี เคยมีประทานบัตรที่ ต.นาเกลือ อ.บางละมุง แปลงเดียวเมื่อปี พ.ศ.2516 ไม่ปรากฏว่ามีการผลิต

2.3 จังหวัดระยอง มีประทานบัตรแปลงเดียว ของ นายประสาน ชูธง อยู่ที่ ต.ทุ่งควายกิน อ.แกลง เริ่มผลิตตั้งแต่ปี พ.ศ.2516 เป็นแร่เกรดโลหกรรม เคยผลิตส่งออกต่างประเทศและส่งโรงงานถลุงแร่ราชบุรี เกรดไม่สูงนัก ส่วนใหญ่มี Mn ประมาณ 30% แต่สามารถแต่งแร่ให้ถึง 40% ได้ ปริมาณการผลิตไม่มาก ขณะนี้หยุดการผลิต เนื่องจากประทานบัตรหมดอายุ

3. ภาคตะวันออกเฉียงเหนือ

3.1 จังหวัดเลย เมืองแร่ ที่ ห้วยม่วง อ.เซียงคาน เป็นเมืองแรกที่ผลิตแร่เกรดแบตเตอรี่จำหน่ายทั้งในและต่างประเทศ ตั้งแต่ ปี พ.ศ.2494 เป็นแร่เกรดแบตเตอรี่ที่มากที่สุด สามารถผลิต MnO_2 ได้ถึง 75% และเหล็กค่า ผลิตได้ระยะหนึ่งก็หยุดไป ต่อมาเมืองเกิดขึ้นอีกหลายเมือง ที่ ห้วยซวก, ห้วยเทียน, ภูม, ภูม อ.เซียงคาน และที่ ต.น่าน้อย อ.ปากชม ทุกเมืองสามารถผลิตแร่เกรดแบตเตอรี่ดี แต่การผลิตไม่สม่ำเสมอ ต้องหยุดเป็นครั้งคราว เนื่องจากปัญหาแหล่งแร่และปัญหาผู้ออกการร้าย เมืองที่ ต.ผาขาว อ.ภูกระดึง ได้ประทานบัตรเมื่อปี พ.ศ.2526 แต่ยังไม่มีการผลิต เป็นแร่เกรดโลหะกรรม เมืองที่ ต.ภูม อ.เซียงคาน ของ บริษัท วิริยะอุตสาหกรรม จำกัด เป็นแร่เกรดแบตเตอรี่ มีแอลิวิตสูง ผลิต MnO_2 70% ออกจำหน่าย แต่เนื่องจากแร่เมืองนี้ มี Cu และ Fe ค่อนข้างสูง ความต้องการของตลาดจึงไม่มากนัก ทั้งๆที่เมืองนี้มีความสามารถในการผลิตได้ถึงเดือนละ 300 ตัน หากสามารถหาทางลดมลทิน เช่น Cu และ Fe ให้อยู่ในเกณฑ์มาตรฐานได้แล้ว จะจำหน่ายได้เพิ่ม

4. ภาคใต้

4.1 จังหวัดสงขลา มีการผลิตแร่ อยู่ที่ ต.เขารูปช้าง อ.นาทวี เป็นของ บริษัท ปักซ์ไคววิสาหกิจ จำกัด เริ่มเมื่อปี พ.ศ.2516 เป็นแร่เกรดโลหะกรรมชนิดซิลิเซียสแมงกานีส (Siliceous Manganese) ผลิตส่งขายต่างประเทศทั้งหมด

4.2 จังหวัดนราธิวาส มีประทานบัตรอยู่ 2 แปลงเป็นของ หสน.พัฒนาธรรม์ อยู่ที่ ต.จะนะ อ.จะนะ ผลิตแร่เกรดแบตเตอรี่มี MnO_2 75% ส่งขายภายในประเทศให้กับผู้ใช้เหมืองรายเค็สว ต่อมาผลผลิตมากขึ้น บางเดือนผลิตได้ถึง 300 ตัน จึงขายให้กับผู้ใช้ทั่วไป ในระยะหลัง ผลิตแร่เกรดต่ำลงมากมี MnO_2 65% ผลผลิตของเหมืองนี้ มีประมาณปีละ 1,000 กว่าตัน

แร่แมงกานีสที่ผลิตในประเทศไทยนั้น รัฐได้เรียกเก็บค่าภาคหลวง โดยอาศัยอำนาจตามกฎกระทรวงฉบับที่ 23 (พ.ศ.2523) ออกตามความในพระราชบัญญัติอัตราค่าภาคหลวงแร่ พ.ศ.2509 โดยชกการเรียกเก็บค่าภาคหลวง ความประเภทของการใช้งานออกเป็น 3 ประเภท ดังแสดงในตารางที่ 2.34

ตารางที่ 2.34 อัตราค่ากลางและราคาประเภทของแผงกานีส (51)

ชนิดแร่	ค่ากลาง	ราคาประเภท	ค่ากลาง	ประเภท
	ร้อยละ	บาท/คิง	บาท/คิง	ก.ค.
เกรดโลกกรรม				
ชนิดซีโรส	2.5	-	-	-
ชนิดเพอร์ซิธ	2.5	470	11.75	22 ก.ค.20
ชนิดอื่นๆ	2.5	1,012	25.30	20 ก.ค.24
เกรดเคมี	4.0	1,161	46.44	8 ก.ค.23
เกรดขุดแร่	7.0	4,200	294.00	5 ก.ค.28

แผงกานีสไดออกไซด์สังเคราะห์

เนื่องมาจากแร่แผงกานีสเกรดแคบเคอร์ธรรมดา จะไม่พบอยู่ในแหล่งแร่แผงกานีสทุกแห่งไป และเมื่อทำการผลิตไปอาจได้แร่ที่มีคุณสมบัติลดลง ทำให้การผลิตแร่จากธรรมชาติไม่สอดคล้องกับความต้องการของตลาด ดังนั้นการใช้งานของแผงกานีสในด้านไฟฟ้าในปัจจุบัน จึงได้มีการผลิตแผงกานีสไดออกไซด์สังเคราะห์ขึ้นมาใช้งานอยู่หลายแบบ ซึ่งมีความว่องไวทางแคบเคอร์สูงมาก แต่มีราคาแพง เพื่อใช้งานแทน หรือร่วมกับแร่แผงกานีสไดออกไซด์จากธรรมชาติที่มีความว่องไวน้อย แต่มีราคาถูก และหาที่มีคุณสมบัติได้น้อยลง โดยทั่วไปคุณภาพและปริมาณพลังงานที่ได้จากด้านไฟฟ้านั้น จะเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของแผงกานีสไดออกไซด์สังเคราะห์ที่ผสมอยู่ แต่มักใช้ไม่เกิน 50% ซึ่งเป็นเหตุผลทางด้านเศรษฐศาสตร์ และอายุการเก็บของด้านไฟฟ้า (Shelf Life) ที่ประกอบด้วยแผงกานีสไดออกไซด์สังเคราะห์นั้น มักจะมีน้อยกว่าด้านไฟฟ้าที่มาจากแร่ธรรมชาติ (65) ในด้านไฟฟ้าราคาต่ำใช้งานทั่วไป (Low-Cost General Purpose Cells) ซึ่งเหมาะสำหรับใช้กับวิทยุหรือหลอดไฟแอลซีดี อาจใช้เชิงแผงกานีสไดออกไซด์ธรรมชาติในส่วนผสม ส่วนด้านไฟฟ้าสำหรับใช้งานหนัก (Heavy-Duty Cells) เพื่อใช้ขับมอเตอร์ตัวเล็กนั้น จะใช้แร่ธรรมชาติผสมกับแผงกานีสไดออกไซด์สังเคราะห์ ในขณะที่ด้านไฟฟ้าสำหรับงานหนักมาก (Super Heavy Duty) จะใช้เฉพาะ แผงกานีสไดออกไซด์สังเคราะห์ทั่วไปในส่วนผสม และด้านไฟฟ้าแบบ อัลคาไลน์ จะใช้เฉพาะแผงกานีสสังเคราะห์เกรดดีเยี่ยมซึ่งมักเป็นแบบที่สังเคราะห์โดยการตกตะกอนด้วยไฟฟ้า (EMD) ความต้องการของแผงกานีสไดออกไซด์สังเคราะห์ของโลกในปัจจุบันมีประมาณ 150,000 ตัน/ปี

แผงกานีสไดออกไซด์สังเคราะห์นั้นอาจได้มาจากวิธีการต่างๆ ที่แบ่งออกได้เป็น แร่ที่ถูกกระตุ้นด้วยวิธีทางเคมี (AMD), แผงกานีสไดออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธีทางเคมี (CMD) และแผงกานีสไดออกไซด์สังเคราะห์โดยกรรมวิธีแยกด้วยไฟฟ้า (EMD) ซึ่งมีผลวิเคราะห์ทั่วไปดังแสดงในตารางที่ 2.35

x ส่วนประกอบ	AMD	CMD	BMD
เมงกานีสไดออกไซด์ (MnO ₂)	82	90	89-92
เมงกานีส (Mn)	55	60	59-60
ความชื้น	3.5	3	1-2
เหล็ก (Fe)	1.5	0.1	0.02-0.07
ทองแดง (Cu)	-	-	0.0004
ตะกั่ว (Pb)	-	-	nil-0.05
สารที่ละลายในกรดเกลือ	3	0.3	1.3
ซิลิกา (SiO ₂)	-	-	0.01-0.09
ความเป็นกรดต่าง (pH)	4.5-6	4.5-6	5-6

1. เมงกานีสไดออกไซด์ที่ตกกระเด็นผิวโดยวิธีทางเคมี (AMD) (38) (41) (99)
 เมงกานีสไดออกไซด์ชนิดนี้ได้จากการปรับปรุงทางเคมีของแร่ธรรมชาติที่มีปริมาณ MnO₂ อยู่สูง ซึ่งมีการรวมวิธีในรายละเอียดแตกต่างกันบ้าง แต่มีหลักการอยู่ที่การทำให้ออกไซด์เค็มบางส่วน และธาตุมลทินละลายออกไปจากผิวของเม็ดแร่ ทำให้ผิวที่เหลือมีความพรุนตัว, มีน้ำในผลึก และมีเฟสที่มีความว่างไว้ทางเคมีขึ้น

ในขบวนการผลิต จะเริ่มด้วย การเผาแร่เมงกานีสไดออกไซด์ธรรมชาติที่มีคุณภาพดี ที่อุณหภูมิ 600-800 °ซ ในสภาวะที่มีตัวลดออกซิเจน (Reducing Agent) หรือไม่มีก็ได้ ซึ่งหากมีตัวลดออกซิเจน เช่น การใช้ก๊าซธรรมชาติเป็นเชื้อเพลิง การเผาแร่อาจใช้อุณหภูมิเพียง 300 °ซ ออกไซด์ค่าของเมงกานีสอาจเกิดได้ทั้งในรูปของ Mn₂O₃ หรือ Mn₃O₄ ขึ้นกับสภาวะของปฏิกิริยา จากนั้นจึงนำมาทำปฏิกิริยากับกรดกำมะถันร้อน จะทำให้ได้เมงกานีสไดออกไซด์ที่ตกกระเด็นในสภาวะของแข็งอยู่ในสารละลายกรดของเมงกานีสซัลเฟต ซึ่งจะนำมาดำเนินการต่อไปได้หลายวิธี เช่น การกรองแยกจากกัน แล้วทำการล้างตะกอนของที่ได้ให้ปราศจากกรด แล้วทำให้แห้งที่อุณหภูมิที่ควบคุมอย่างระมัดระวัง ส่วนสารละลายที่เหลืออาจนำไปทำขบวนการ EMD ต่อไป วิธีที่ 2 นั้น ของผสมจะถูกบดบ่อนเข้าไปกับอิเล็กโทรไลต์ของขบวนการ EMD ซึ่งไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นที่ ขั้วอิเล็กโทรด (Electrode) จะไม่ถูกแยกออกมาจากขั้ว แต่จะปล่อยให้ตกตัวและผสมกับ AMD ที่ได้ในสภาวะของแข็ง แล้วจึงทำการกรองแยก ล้างกรด และทำให้แห้งต่อไป ส่วนอีกวิธีหนึ่งจะทำการตกตะกอนของผสมด้วยค่าต่างในสภาวะที่มีตัวให้ออกซิเจน เช่น อากาศ ค่าต่างกับทีม เป็นต้น จะเกิดเมงกานีสไดออกไซด์ตกตะกอนลงมาร่วมกับ AMD

AMD ที่ได้จะมีผิวที่เคลือบอยู่ในเฟสกันมา และธาตุมลทินบางส่วนจะถูกละลายออกไปกับสารละลายกรด ขบวนการผลิตทางการค้ามีอยู่บริษัทเดียวคือบริษัท Les Piles Wonder ตั้งอยู่ที่ Saint Queen ในฝรั่งเศส ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีชื่อว่า "นิลโลดีน" (Philodyne) และ "เออร์โกจีน" (Ergogene) ใช้ได้กับถ่านไฟฉาย มีผลผลิตประมาณ 4,000 ตัน/ปี

2. แมงกานีสไดออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธีทางเคมี (CMD) แมงกานีสไดออกไซด์สังเคราะห์ชนิดนี้ บางทีเรียกว่า "สารสังเคราะห์ไฮเดรต" (Synthetic Hydrate) เนื่องจากจะมีน้ำเป็นองค์ประกอบอยู่ในโครงสร้างอยู่มาก เริ่มผลิตจากการตกตะกอน MnO_2 และสารละลายเกลือของสังกะสี โคช บริษัทบุคส์เนียวดริค (Boots Pure Drug Co.) เรียกว่า "Battery Compound B.P.D.116" (40) ปัจจุบัน อาจแบ่งการผลิต CMD ออกได้เป็น 2 ประเภท คือ ชนิดแรกได้จากขบวนการ ซึ่งแมงกานีสจะอยู่ในสารละลายในสถานที่ที่ออกซิเดชันสูง เช่น ค่างทับทิม ($KMnO_4$) และจะถูกรีดิวซ์ให้อยู่ในรูปของวาเลนซ์ 4 ทำให้ได้สารประกอบเชิงซ้อนออกไซด์-ไฮดรอกไซด์ของแมงกานีสตกตะกอนออกมา ซึ่งจะมีขนาดเล็กและมีน้ำอยู่ในผลึกมาก ทำให้มีความว่องไวที่สุด โดยจะไม่มีโครงสร้างเหมือนกับการผลิตด้วยวิธีอื่น ๆ ส่วนชนิดที่สอง จะมีคุณสมบัติอยู่ระหว่าง ชนิดแรกกับแบบ EMD ซึ่งจะได้จากขบวนการสลายด้วยความร้อนของสารประกอบของแมงกานีสชนิดอื่น นอกเหนือจากออกไซด์ เช่น $MnCO_3$ หรือ $Mn(NO_3)_2$ ภายใต้อากาศออกซิเดชัน จะทำให้ได้แมงกานีสไดออกไซด์ออกมาในรูปผงตะกอน ที่มีค่าวาเลนซ์ของแมงกานีส โดยเฉลี่ยน้อยกว่า 4 โดยจะแขวนลอยอยู่ใน สารตัวกลางออกไซด์แบบอัลคาไลด์ ซึ่งเมื่อนำมาล้างและทำให้แห้งภายใต้การควบคุมสภาวะ ผลผลิตที่ได้จะเป็นแมงกานีสไดออกไซด์ที่มีขนาดเล็กและมีความว่องไวมาก แต่จะมีน้ำในผลึกน้อยกว่าชนิดแรก

CMD มีการผลิตทางการค้าในทั้ง 2 แบบดังกล่าว โดยมีผู้ผลิตต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.36

ตารางที่ 2.36 ผู้ผลิตแมงกานีสไดออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธีทางเคมีแบบ CMD (38)

บริษัท	ที่ตั้ง	ชื่อทางการค้า	ผลิต วัน/ปี	ใช้เป็นวัตถุดิบเพื่อผลิต	หมายเหตุ
Sedema	Tertre, เบลเยียม	Paradiser M	23,000	ด้านโพลาย	
Chemetals Corp.	Baltimore, สหรัฐอเมริกา	Paradiser M	-	ด้านโพลาย	
		HP (High Purity)	-	เฟอร์ไรต์ และออกไซด์ค่าบริสุทธิ์มาก	
		OG (Oxidation Grade)	8,600	เติมออกซิเจนในสารอินทรีย์	91%MnO ₂ , 2XH ₂ O
		PG (Polymer Grade)	-	ข้างแบบโพลีซิลิเฟด	76%MnO ₂ , 10XH ₂ O
		VS	-	ด้านโพลาย	92.6%MnO ₂
General Metallic Oxides	New Jersey, สหรัฐอเมริกา	-	500	ด้านโพลาย	
Shepherd Chemical Co.	Ohio, สหรัฐอเมริกา	808	300	ข้างแบบโพลีซิลิเฟด	
Winthrop Laboratories	New York, สหรัฐอเมริกา	Activated MnO ₂	-	เติมออกซิเจนในสารอินทรีย์	
The Boots Co., Ltd.	Northingham, อังกฤษ	Hydrated MnO ₂	1,000	ด้านโพลาย	ผลิตจากเรดคาลีน
VEB Chemiekombinat	Butterfel, เยอรมัน	Manganit	-	ด้านโพลาย	ผลิตจากเรดคาลีน
Perstorp Austria GmbH	Vienna, ออสเตรีย	Permanox	-	ด้านโพลาย	ผลิตจากเรดคาลีน

2.1 CMD ไฮโดรซินิกที่ 1 (38) มักได้จากผลพลอยได้ของขบวนการผลิตที่ใช้ต่างกับทิม ในขบวนการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ เช่น การเปลี่ยนจากโอ-โทลูอินซัลโฟนาไมด์ (O-Toluene Sulfonamide) ให้เป็นแซคคาริน (Saccharin) ซึ่งเป็นสารให้ความหวาน MnO_2 ที่ได้จะใช้เป็นวัตถุดิบ ในการผลิตแมงกานีสไดออกไซด์สังเคราะห์คุณภาพดีพิเศษ โดยปริมาณส่วนเกินของอัลคาไลน์จะถูกกำจัดออก จากการล้างด้วยกรดเกลือหรือกรดกำมะถัน แล้วนำการล้างต่อด้วย H_2SO_4 จึงนำมาปรับปรุงคุณภาพด้วยสารละลายต่างกับทิม ซึ่งจะทำการแลกเปลี่ยนไอออนของ $Mn(II)$ ไปเป็น MnO_2 ผลิตภัณฑ์ที่ได้นำมาล้างและทำให้แห้งที่อุณหภูมิต่ำ และต้องระวังการสูญเสียของน้ำในผลึก CMD ชนิดนี้จะมีควมว่องไวมากที่สุด โดยมีคุณลักษณะอยู่ที่การมีน้ำเป็นองค์ประกอบถึง 10% และมี K_2O และ Na_2O อยู่ถึง 10% ปกติจึงมักใช้ผสมกับแร่ธรรมชาติ (10% ไฮโดร และ 90% แร่ธรรมชาติ) แต่มีข้อจำกัดในการใช้ เนื่องจากไม่มีรูปแบบที่แน่นอนและมีความหนาแน่นน้อยมาก จึงมีแนวโน้มที่จะถูกแทนที่ด้วย CMD ไฮโดรซินิกที่ 2 และ EMD สำหรับในยุโรป CMD ชนิดนี้รู้จักในชื่อของ "แมงกานิต" (Manganit) และมีชื่อในทางการค้าว่า "เพอร์มานอกซ์" (Permanox) ซึ่งมีรายละเอียดของคุณสมบัติดังตารางที่ 2.37 (72) และมีโครงสร้างทางผลึกเป็นแบบเดลตา (d)

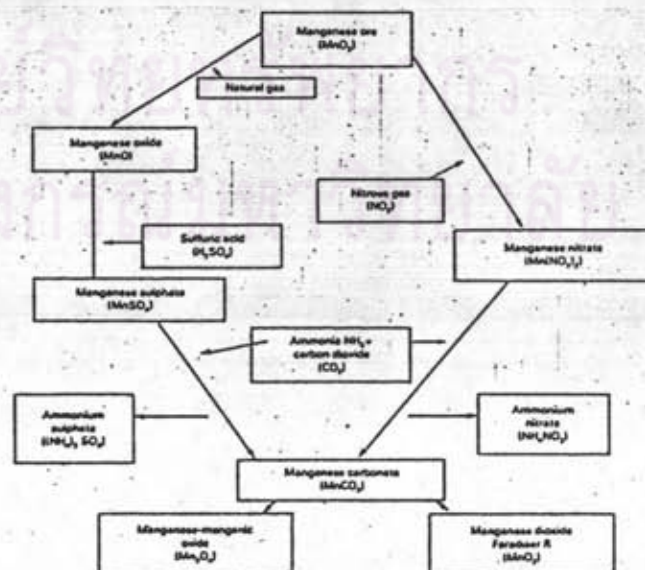
ตารางที่ 2.37 คุณสมบัติของ CMD แบบเพอร์มานอกซ์ (Permanox)(72)
ผลิตโดย Perstorp Austria GmbH, ออสเตรีย

MnO_2	79%
Mn_2O_3	2%
ความชื้น (อบ 1 ชม. ที่ 105°C)	11%
KOH	7.5%
Fe	0.4%
Cu, Pb, Ni, Co	traces
ขนาด อัดตะกรง 100 เมช	100%
ความหนาแน่น (กรัม/ลบ.ซม.)	2.4
พ.ค. จำนวน BBT(Nitrogen)(ตร.ม./กรัม)	1.6-6.8%
ความเป็นกรดค่า (pH)	3.3

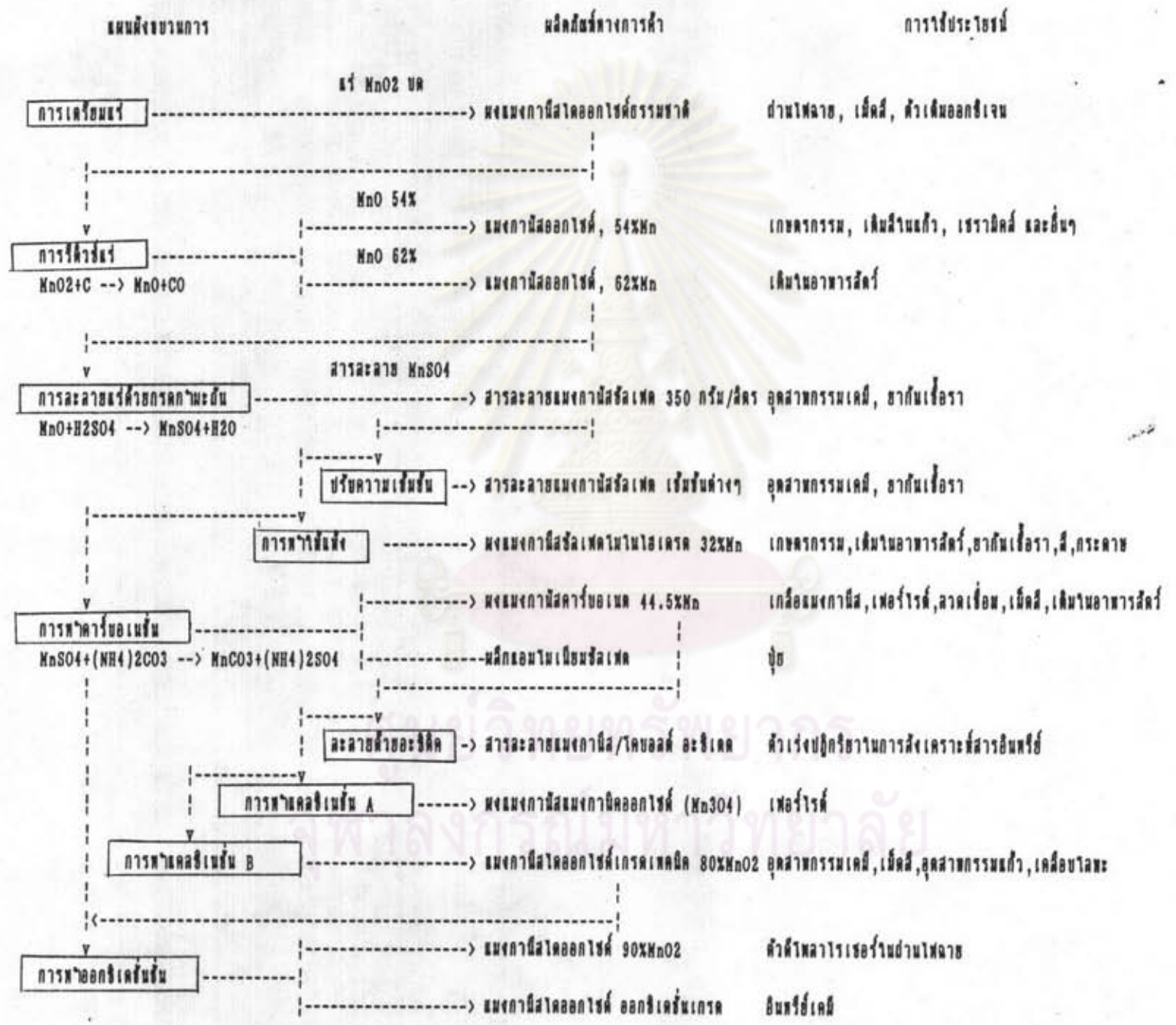
2.2 CXD ไซเตรชันต์ที่ 2 (30)(34)(38)(41)(42)(65)การผลิต CXD
 ชนิดนี้มีกระบวนการผลิตอยู่หลายแบบ ขึ้นอยู่กับตัวทำละลายเพื่อสกัดแมงกานีสและรายละเอียดอื่นๆ โดยการผลิตจะเริ่มจากการสกัดแมงกานีสจากสินแร่เกรดต่ำ ซึ่งถ้ามีแมงกานีสอยู่ในรูปของ Mn^{4+} ในสภาพของ MnO_2 อยู่มาก อาจจะต้องสกัดออกได้ยาก ก็จะต้องทำการเปลี่ยนสภาพโดยการรีดิวซ์ให้อยู่ในรูปของ Mn^{2+} เพื่อให้สกัดออกได้ง่าย ซึ่งโดยทั่วไป สารประกอบของ Mn^{4+} จะถูกรีดิวซ์ที่อุณหภูมิสูง โดยใช้สารรีดิวซ์ประเภทต่างๆ เช่น ถ่านหิน, คาร์บอน, ก๊าซธรรมชาติ หรือไฮโดรเจน เป็นต้น และตัวทำละลายที่ใช้ในการสกัดแร่แมงกานีสมีหลายอย่าง แต่ที่ให้ผลดีและนิยมนำมาใช้กัน ได้แก่ กรดกำมะถัน หลังจากนั้นสารละลายจะถูกกำจัดธาตุมลทินที่เจือปนออกโดยการตกตะกอนแล้วกรองแยก สารละลายแมงกานีสจะถูกทำให้เข้มข้นขึ้น แล้วจะตกตะกอนออกมาเป็นเกลือของแมงกานีส แล้วจึงทำการละลายเกลือนี้ด้วยความร้อน จะทำให้ได้แมงกานีสไดออกไซด์ที่มีความว่องไวส่งออกมา ขบวนการที่ใช้ผลิต CXD ชนิดนี้ บางขบวนการก็มีการใช้ในการผลิตในทางการค้าได้ บางขบวนการอาจเป็นการทดลองออกมา ซึ่งอาจแบ่งออกตามประเภทของตัวทำละลายที่ใช้ได้เป็น

2.2.1 การสกัดด้วยกรดกำมะถัน ซึ่งมีขั้นตอนในการผลิตโดยทั่วไปตามแผนผังในภาพที่ 2.17 แต่อาจแบ่งย่อยได้เป็นหลายขบวนการได้แก่

2.2.1.1 ขบวนการซีเดมา (Sedema Process) (34)(38)
 เป็นขบวนการผลิตในทางการค้า มีขั้นตอนการผลิตดังแสดงในภาพที่ 2.16

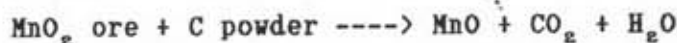


ภาพที่ 2.16. แผนผังขบวนการ CXD ของบริษัทซีเดมา (34)(42)



ภาพที่ 2.17 แผนผังทั่วไปของกระบวนการผลิต CHD โดยการใช้ตัวออกซิเดชัน (2)

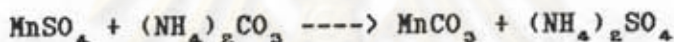
เริ่มจากแร่แมงกานีสจะถูกบดละเอียด และนำมาวิคซ์ด้วยผงถ่านที่อุณหภูมิประมาณ 1000 °ซ จะได้เป็น MnO ซึ่งมีสีเขียว (MnO ที่ได้อาจขายในรูปของอาหารสัตว์) ดังสมการ



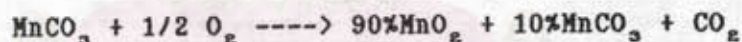
แล้วนำมาละลายด้วยกรดกำมะถันได้เป็น MnSO₄ ดังสมการ



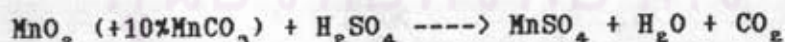
สารละลายแมงกานีสซัลเฟตที่ได้จะถูกทำให้เป็นกลางที่ pH 4-6 โดยใช้ CaO เพื่อตกตะกอนของธาตุมลทิน เช่น เหล็ก, อลูมิเนียม, นิกเกิล หรือโคบอลต์ ออกไป หลังจากกรองแยกแล้วก็จะทำการตกตะกอน MnCO₃ โดยการเติม (NH₄)₂CO₃ ลงไปในสารละลาย ดังสมการ



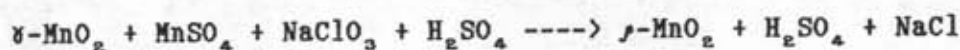
แล้วกรองแยกเอา MnCO₃ ออกมา ส่วนแอมโมเนียมซัลเฟตจะถูกนำไปใช้เป็นปุ๋ยได้ จากนั้นนำ MnCO₃ มาอบที่แห้งที่อุณหภูมิประมาณ 320 °ซ จะมีการเปลี่ยนสภาพ 90% ไปเป็น MnO₂



โดย MnO₂ ที่ได้ในขั้นนี้ จัดเป็นเกรด B ซึ่งมีโครงสร้างเป็น 80% γ-MnO₂ + 20% μ-MnO₂ และ MnO₂ อาจนำไปปรับปรุงคุณภาพต่ออีกด้วยกรดกำมะถันร้อน เพื่อให้ได้ MnSO₄ อีกครั้งหนึ่ง



แล้วจึงทำการเปลี่ยนรูปกลับเป็น MnO₂ อีกครั้งด้วยกระบวนการคลอเรตออกซิเดชัน (Chlorate Oxidation)



โดย MnO₂ ที่ได้ในขั้นนี้ จัดเป็นเกรด A และมีโครงสร้างเป็น 70% μ-MnO₂ + 30% γ-MnO₂

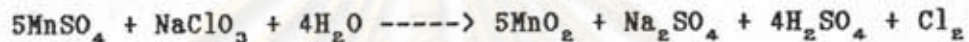
ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากขบวนการนี้ ผลิตภัณฑ์บริษัท ซีดีมา (Sedema) ในเบลเยียม ภายใต้อาณัติชื่อว่า "ฟาราไดเซอร์-เอ็ม" (Faradizer-M) ซึ่งใช้ในถ่านไฟฉายแบบแมกนีเซียม สำหรับใช้ในทางการทหาร และสำหรับถ่านแบบหลอดฉายในหลอดฉายทั่วไป โดยที่ฟาราไดเซอร์-เอ็มนี้ จะมีความบริสุทธิ์สูงมาก และมีคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมี ซึ่งเมื่อนำมาผสมกับแร่ธรรมชาติ จะทำให้มีคุณสมบัติในการทำถ่านไฟฉายดีมาก แต่จะมีน้ำในผลิตภัณฑ์น้อยกว่า CMD ไฮเดรต ชนิดที่ 1 จึงทำให้มีความว่องไวมากกว่า แต่มีความเหมาะสมในองค์ประกอบ และประสิทธิภาพมากกว่า ซึ่งผลวิเคราะห์ของผลิตภัณฑ์ต่างๆ จากซีดีมา แสดงใน ตารางที่ 2.38.

ตารางที่ 2.38 คุณสมบัติของผลิตภัณฑ์จาก บริษัท ซีดีมา (Sedema) เบลเยียม (56)

ส่วนประกอบ	ฟาราไดเซอร์-เอ็ม	MnO ₂ (เกรดเทคนิค)	MnO	Mn ₂ O ₃ (เกรดเทคนิค)	Mn ₂ O ₃ (เกรดบริสุทธิ์)	MnCO ₃	MnSO ₄
MnO ₂	90.0	>79.0	<1.0	36-40	36-40	<0.2	-
MnO	-	>59.5	>62.0	>70.0	>70.0	>44.0	>32.0
Mn	60.0	-	>80.0	-	-	-	-
MnCO ₃	-	-	-	-	-	>92.0	-
MnSO ₄ .H ₂ O	-	-	-	-	-	-	>98.0
สารไม่ละลายในกรดเกลือ	0.075	<0.18	-	-	-	<0.1	-
SiO ₂	-	<0.01	-	<0.01	<0.01	<0.01	-
Fe	0.01	<0.1	-	-	-	-	-
CaO	0.105	<0.4	-	<0.2	<0.1	<0.2	-
MgO	-	-	-	<0.3	<0.15	-	-
Na ₂ O	0.135	<0.3	-	<0.1	<0.05	<0.2	-
K ₂ O	0.065	<0.1	-	<0.1	<0.01	<0.05	-
SO ₄	0.36	-	-	<0.6	-	-	-
S	-	<0.5	-	-	<0.08	<0.2	-
Ni	0.0005	<0.001	-	-	-	-	-
Co	0.0004	<0.001	-	-	-	-	-
Cu	0.0005	<0.001	-	-	-	-	-
CO ₂	-	-	-	<0.3	<0.15	-	-
H ₂ O	2.25	-	-	<0.5	<0.5	<0.25	<0.5
Particle Size	-	70X;44 Mm	80X;74 Mm	80X;44 Mm	80X;44 Mm	90X;74 Mm	99X;74 Mm

2.2.1.2 ขบวนการเวลช์ (Welsh Process) (42)(65)

แบ่งออกได้เป็น 2 ขบวนการ โดยขบวนการแรกเหมือนกับขบวนการซีดีมาแต่เพียงในขั้นตอนของขบวนการทำคลอเตรออกซิเดชัน โดยขั้นแรกต้องทำการเตรียม $MnCO_3$ จาก ขบวนการคาร์บาเมต (Carbamate) โดยใช้แอมโมเนียมคาร์บาเมต (Ammonium Carbamate) ซึ่งสามารถควบคุมการตกตะกอนของสารละลายแมงกานีสในสารละลายคาร์บอเนต $MnCO_3$ ที่ได้ตั้งอยู่ในรูปที่สามารถออกซิไดซ์ได้ ซึ่งควบคุมโดยสภาวะการตกตะกอน ทำให้ $MnCO_3$ มีความหนาแน่นและขนาดของอนุภาคที่แน่นอน จากนั้นจึงเผา $MnCO_3$ ที่ได้ให้อยู่ในรูปของ MnO_2 ที่อุณหภูมิประมาณ $200-300^\circ C$ ในบรรยากาศของออกซิเจน แล้วละลายส่วนผสมหลังเผาด้วยกรดกำมะถันเพื่อสกัดแมงกานีสที่ละลายได้ ให้อยู่ในรูปของ $MnSO_4$ แล้วทำปฏิกิริยากับสารละลายที่ได้ ซึ่งมี MnO_2 ในสภาพของแข็งปนอยู่ ด้วย $NaClO_3$ ที่ $80-90^\circ C$



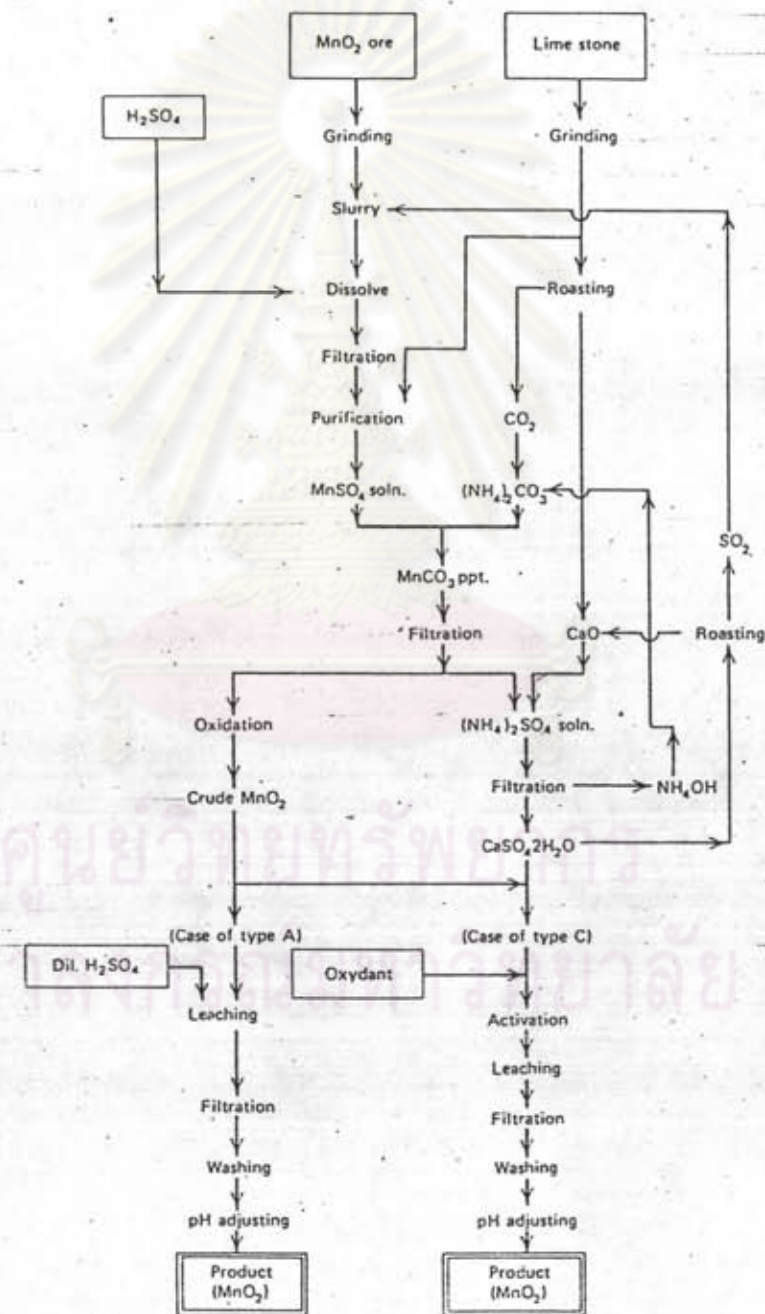
ซึ่งปฏิกิริยานี้จะเกิดได้ดีเมื่อมี MnO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่นเดียวกับในขบวนการคลอเตรออกซิเดชันในขบวนการซีดีมา แล้วกรองแยก MnO_2 ที่ได้ ไปทำการล้างโดยใช้น้ำปริมาณมาก เนื่องจาก MnO_2 ที่ได้จะมีพื้นที่ผิวมาก เพื่อกำจัดกรดส่วนเกินที่ปนอยู่แล้วทำให้แห้ง ผลผลิตนี้จะเรียกว่า "M" ซึ่งมีปริมาณ MnO_2 ถึง 90%

นอกจากนี้ยังมีการผลิต MnO_2 ในชนิด "W" และ "WB" ซึ่งแตกต่างจากการผลิตชนิด "M" โดยใช้ Mn_2O_4 เป็นวัตถุดิบที่สำคัญในการผลิตแทน $MnCO_3$ โดย Mn_2O_4 นี้เตรียมได้จากการเผาแร่ MnO_2 ในชนิด "W" นั้น ผง Mn_2O_4 จะถูกเติมอย่างช้าๆ ลงไปในสารละลายที่ประกอบด้วย $NaClO_3$ และ H_2SO_4 ที่อุณหภูมิ $85^\circ C$ และรักษาอุณหภูมินี้ไว้ประมาณ 3-5 ชม. ผลผลิตที่ได้จะเป็นออกไซด์สีดำ ซึ่งมี MnO_2 91% และมี Mn 59% ส่วนในชนิด "WB" นั้น ผง Mn_2O_4 จะเติมลงไปในสารละลายดังกล่าวที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นจึงค่อยๆ อุ่นสารผสมจนถึง $85-87^\circ C$ และรักษาอุณหภูมินี้ไว้ประมาณ 4 ชม. ผลผลิตที่ได้จะเป็นสีน้ำตาล โดยมี MnO_2 90.2% และมี Mn 60.0% ซึ่งทั้งชนิด "W" และ "WB" จะให้โครงสร้างใกล้เคียงกับแบบโร(ρ) มาก

2.2.1.3 ขบวนการของบริษัทแจแปนเมทัลแอนด์เคมีคัล

(Japan Metals and Chemical Company Process) (34)(42) มีขั้นตอนของขบวนการดังแผนผังที่แสดงในภาพที่ 2.18 จะเห็นว่า มีลักษณะของการผลิตคล้ายกับขบวนการซีดีมา แต่มีความแตกต่างในการรีดิวซ์ MnO_2 ให้กลายเป็น MnO โดยขบวนการนี้จะใช้ SO_2 แทนการใช้ผงถ่านและในการตกตะกอนของ $MnCO_3$ จะได้ $(NH_4)_2SO_4$ ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับ CaO เพื่อให้ได้แอมโมเนียมออกมาและผลิตแคลเซียมซัลเฟตเป็นผลพลอยได้แทน SO_2 ที่ใช้ในขบวนการจะได้ออกมาจากการเผาแคลเซียมซัลเฟตดังกล่าว แต่ในขบวนการซีดีมา จะใช้แอมโมเนียมซัลเฟต

เป็นผลพลอยได้ ใช้ในการทำเป็นปุ๋ย นอกจากนี้ในกระบวนการรีไซเคิลจะมีการปรับปรุงคุณภาพของ MnO_2 ด้วยกระบวนการคลอเรตออกซิเดชันด้วย



ภาพที่ 2.18: แผนผังกระบวนการผลิต CMD ของบริษัท แจแปนเมทัลแอนด์เคมีคัล (42)

2.2.1.4 ขบวนการการผลิตของกองโลหกรรม กรมทรัพย์สิน
การชน (2)(3) วิธีการนี้ได้ทดลองผลิตจาก วัตถุดิบที่เป็นแร่เกรดโลหกรรมจาก จ. เชียงราย
 และ จ. เชียงใหม่ ที่มี MnO_2 57-60%, Mn 39-44%, Fe 4-12% และ Cu 0.02-0.03%
 โดยใช้ขบวนการเดียวกับขบวนการซีดีมา ซึ่งมีขั้นตอนการทดลองในภาพที่ 2.19 เริ่มจากการ
 รีดิซ์แร่ด้วยถ่านประมาณ 15% โดยน้ำหนักที่ $750^{\circ}C$ ประมาณ 2 ชม. แล้วนำมาทำการสกัด
 แร่ที่ออกมาด้วยการ Quench ลงในน้ำแล้วเติมกรดกำมะถันให้มี pH ประมาณ 3.0 แล้ว
 กรองเอาส่วนที่ไม่ละลายออกด้วยเครื่องดูดแบบสุญญากาศ (Vacuum Pump) ทำสารละลายให้
 บริสุทธิ์โดยใช้ปูนขาวปรับ pH ให้อยู่ระหว่าง 5.5-6.0 ที่ $50^{\circ}C$ เพื่อให้ธาตุมลทินอื่นตกตะ
 กอนออกมา กรองแยกเอาสารละลาย $MnSO_4$ ไปตกตะกอนคาร์บอเนตออกมาโดยใช้ Na_2CO_3
 จนได้ pH 7.5-8.0 แล้วกรองเอาตะกอนของ $MnCO_3$ โดยใช้เครื่องกรองแบบอัด (Filter
 Press) นำตะกอนที่ได้ไปเผาในเตาที่มีการหมุนเวียนของอากาศ ที่ $300^{\circ}C$ ประมาณ 12-18
 ชม. จะได้ MnO_2 80% ขึ้นไป แล้วนำ MnO_2 ที่ได้ มาละลายในกรดกำมะถัน 2% ที่ $50^{\circ}C$
 กรองด้วยเครื่องกรองแบบอัด แล้วล้างตะกอน จนมี pH 6 นำตะกอนไปอบที่ $100^{\circ}C$ จะได้
 MnO_2 90% ขึ้นไป โดยค่าการเก็บแร่ที่ (Recovery) ได้ 90.8% ซึ่งมีคุณสมบัติดังแสดง
 ในตารางที่ 2.39

ตารางที่ 2.39 คุณสมบัติของ CHD ที่ผลิตโดยกองโลหกรรม (3)

ส่วนประกอบ	ข้อกำหนด	ร.บ.1	ร.บ.2	ร.บ.3	ร.บ.4
น้ำหนัก (กก.)	10	5.997	5.462	5.002	6.256
MnO_2	57-60	89.85	90.7	90.18	90.07
Mn	39-44	58.56	58.58	58.39	58.41
สารไม่ละลายใน H_2O_2 และ HNO_3	-	0.02	0.02	0.06	0.06
SiO_2	4-12	0.06	0.06	nil	nil
SO_4	-	0.43	0.36	0.43	0.40
Fe (ppm)	4-12%	23.3	37.4	28.0	37.4
Cu (ppm)	0.02%	8.0	8.0	4.0	4.0
Pb (ppm)	0.02%	11.3	11.3	22.7	nil
Al (ppm)	1.6-6.8%	49.9	50.0	50.0	50.0
ความชื้น	-	3.85	1.70	3.00	1.62
C.A.	-	12.9	12.6	13.5	13.2
ความหนาแน่น (กรัม/ลบ.ซม.)	-	1.38	1.5	1.4	1.5

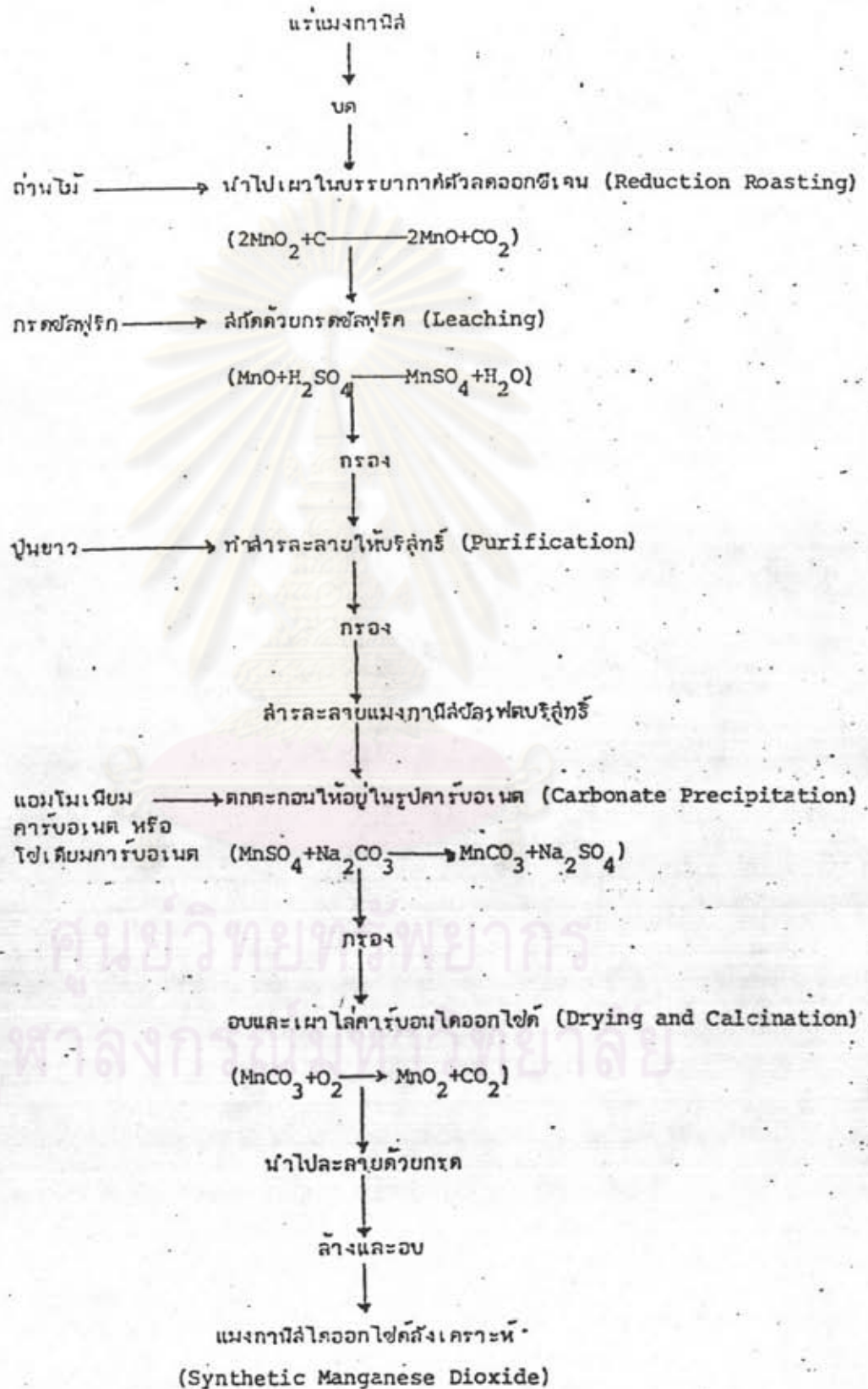
หมายเหตุ : ร.บ.1 = เตาที่ $750^{\circ}C$ 1 ชม, ใช้ถ่านไม้ 15%

ร.บ.2 = เตาที่ $750^{\circ}C$ 1 ชม, ใช้ถ่านไม้ 20%

ร.บ.3 = เตาที่ $800^{\circ}C$ 1 ชม, ใช้ถ่านไม้ 15%

ร.บ.4 = เตาที่ $800^{\circ}C$ 1 ชม, ใช้ถ่านไม้ 20%

ภาพที่ 2.19 แผนผังขั้นตอนการทดลองผลิต MnO_2 ของกองโลหกรรม (2) (3)



2.2.1.5 ขบวนการอื่นๆ ฮามามูรา (Yamamura K.) และคณะ (34) ได้อธิบายถึง ขบวนการที่ใช้ $MnSO_4$ เติมลงไปเป็น NH_4OH ในอัตรา 0.5 ลิตร/ชม. ในภาชนะที่ทดลองซึ่งมีฟองของออกซิเจนกระจายในสารละลาย ผลผลิตที่ได้มี MnO_2 84% เมื่ออัตราส่วนโมลาร์ของ NH_4OH : Mn มากกว่า 3:1 และ สารละลาย $MnSO_4$ มีน้อยกว่า 2 โมลาร์ และ $(NH_4)OH$ มากกว่า 2 โมลาร์ ปฏิกริยาเกิดขึ้นระหว่าง 5-20 °C

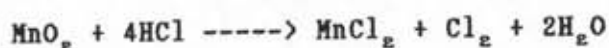
ส่วนอีกขบวนการหนึ่ง (34) ได้ทดลองกับ ก้อนเม็ดเมงกานีสได้ทะเล โดย Cu , Ni , Ca และ Mn จะถูกสกัดออกมา ภายใต้อุณหภูมิการละลายที่เหมาะสมด้วย 0.2 โมล/ลิตร ของ H_2SO_4 ในขณะที่ 30% ของเหล็กจะไม่ละลาย หลังจากทำการออกซิไดซ์ด้วย ขบวนการแอโรชัน (Aeration) เฟอร์รัสจะตกตะกอนออกมา ในรูป $Fe(OH)_2$ โดยการปรับ pH ของสารละลายให้อยู่ประมาณ 4.3-4.4 แล้วจึงตกตะกอนเมงกานีสในรูปของ $MnCO_3$ โดยการเติม $(NH_4)_2CO_3$ ส่วนโลหะอื่นได้แก่ Cu , Ni และ Co จะยังคงอยู่ในรูปสารละลายในสภาพของสารประกอบเชิงซ้อนของแอมมีน (Ammine) กับ NH_4^+ ได้มีการทดลองหาสภาวะการแยกเพื่อเก็บเอาโลหะต่างๆ ในเทอมของ ความเป็นกรดค่า (pH), ชนิดของสารตกตะกอนและปริมาณที่ใช้, ชนิดของเกลือแอมโมเนียม และปริมาณที่ใช้ในอุณหภูมิห้อง ซึ่งจากการทดลองสามารถเก็บ Cu และ Co ได้มากกว่า 90%

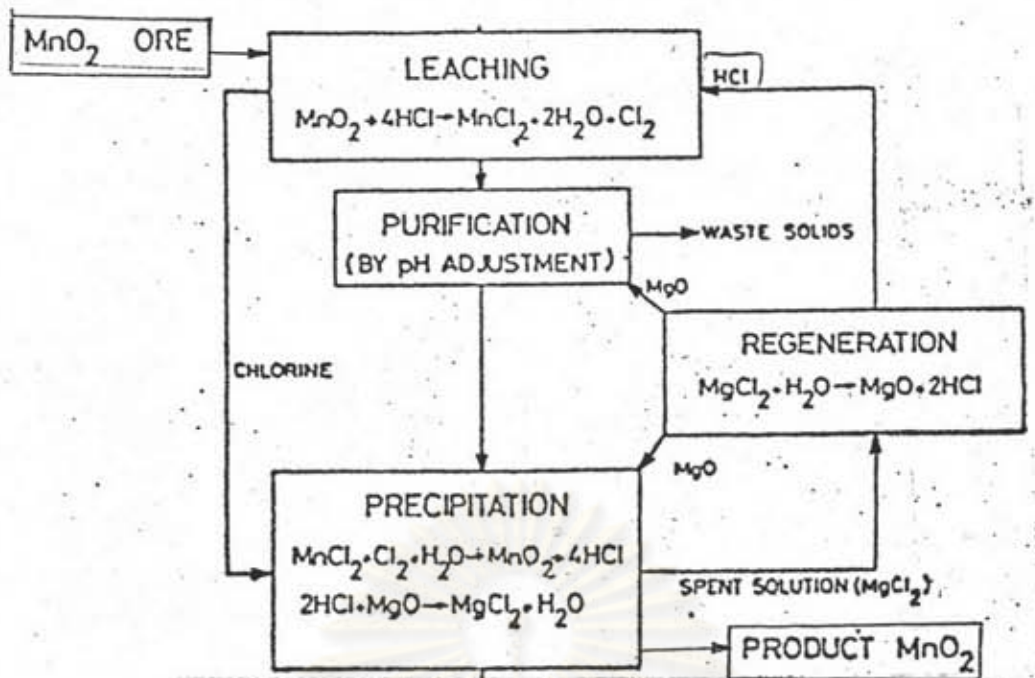
2.2.2 การสกัดด้วยซัลเฟอร์ไดออกไซด์ คาร์ลและคาร์ดเวล (Karl W.S. and Cardwell) (34) ได้อธิบายถึงขบวนการสกัดเม็ดเมงกานีสได้ทะเลโดยใช้ SO_2 เป็นตัวรีดิวซ์ เมงกานีสสามารถถูกเลือก (selective) มาเปลี่ยนสภาพเป็น $MnSO_4$ โดยเกิดปฏิกริยาของเม็ดเมงกานีสที่ถูกลบด จนมีขนาดเล็กกว่า 49 ไมครอน กับ SO_2 ในสภาพที่ไม่คลอสม็อกซิเจนในเตาแบบฟลูอิดไคซ์ (Fluidized Bed) ซึ่งจะเกิดเป็นปฏิกริยาคายความร้อน จากนั้นเม็ดเมงกานีสจะนำมาทำปฏิกริยากับน้ำแบบกระแสไหลสวน (Counter Current) เพื่อให้ได้เป็นสารละลาย $MnSO_4$ เพื่อใช้ในขบวนการผลิตต่อไป ส่วน Ni , Co , Cu ก็สามารถสกัดออกมาจากกากที่เหลือโดยผ่านอากาศที่มี SO_2 10% ลงไปในสารผสม ซึ่งจะได้ออกมาในรูปโลหะซัลเฟต ในขณะที่เหล็กจะยังคงไม่ละลาย

2.2.3 การสกัดด้วยกรดเกลือ มีอยู่หลายขบวนการได้แก่

2.2.3.1 ขบวนการบีเฮซีพี (BHP Process) (34)

ขั้นตอนของขบวนการแสดงไว้ในภาพที่ 2.20 เริ่มจากการใช้กรดเกลือเข้มข้นเป็นตัวทำละลาย ซึ่งมีปฏิกริยาดังนี้



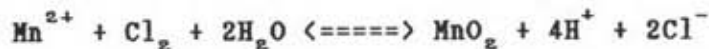


ภาพที่ 2.20 แผนผังการผลิต CMD โดยขบวนการ บีเฮซีพี (34)

คลอรีนซึ่งเกิดจากปฏิกิริยานี้ จะใช้ในการออกซิไดซ์แมงกานีสคลอไรด์ ในช่วงท้ายของขบวนการ ธาตุมลทินที่เจือปนจะถูกกำจัดออกโดยการเติมแมกนีเซียม ลงไปที่ pH ประมาณ 4-6 ทำการกรองแยก แล้ว pH ของสารละลายที่บริสุทธิ์ จะถูกปรับให้เป็นกรดมากขึ้น ที่ pH ประมาณ 1-2 เม็ดคาร์บอนจะถูกเติมเข้าไป และจะเกิดปฏิกิริยามันกลับ โดยการผ่านคลอรีนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาแรก ลงไปในสารละลาย ค่า pH จะคงอยู่ที่ 1-2 โดยการรักษาสภาพกรดที่เกิดขึ้นจากขบวนการด้วยการเติมแมกนีเซียม หลังจากนั้นจึงปรับสภาพ pH ในการตกตะกอนให้เป็น 4-5 MnO₂ ที่ได้จะนำมากรองแยก, ล้าง และทำให้แห้งต่อไป

2.2.3.2 ขบวนการเอ็มเฮชโอ (MHO Process) (34)

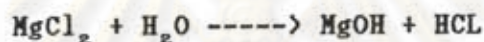
ขบวนการนี้ใช้ก้อนเม็ดแมงกานีสจากใต้ทะเลเป็นวัตถุดิบ เริ่มจากการบดเม็ดแร่ดังกล่าว ให้มีขนาดเล็กกว่า 2 มม. แล้วนำไปละลายด้วยกรดเกลือประมาณ 6 ชั้นตอนที่ 70 °ซ โดยอุณหภูมินี้จะคงอยู่เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาที่คายความร้อน(Exothermic) เวลาที่ใช้ในแต่ละชั้นประมาณ 30 นาที ความเป็นกรดเริ่มต้นที่ถังละลายแรก อยู่ในช่วง 250-350 กรัม/ลิตรของ HCl และในถังละลายอื่นๆ จะอยู่ในช่วง 200 กรัม/ลิตร จากนั้นทำให้สารละลายบริสุทธิ์ โดยใช้ TBP (Tributyl Phosphate) ที่เจือจาง สกัดเอา Fe, Mo และ Zn ออกมา โดยมีอัตราส่วนของสารอินทรีย์:น้ำ เป็น 1:2 จากนั้นจึงสกัดเอา Cu ออกมา ในรูปของตะกอนของทองแดงซัลไฟด์ โดยใช้ก๊าซ H₂S ที่ 25 °ซ ใน pH ต่ำกว่า 2.5 แล้วทำให้สารละลายเป็นกลางด้วยแมกนีเซียมที่มี pH อยู่ระหว่าง 2.5-5 อนุเมียมจะตกตะกอนออกมาในรูปของอนุเมียมไฮดรอกไซด์ ในขั้นสุดท้ายจึงสกัด Ni และ Ca ออกมาจากสารละลายในรูปสารประกอบซัลไฟด์ โดยใช้ H₂S ในช่วง pH 4 รักษาความเป็นกรดค้างไว้ด้วยแมกนีเซียม สารละลายในตอนนี้จะเหลือเฉพาะ Mn และ Mg จะถูกนำมาออกซิไดซ์ด้วยคลอรีน เพื่อตกตะกอนของแมงกานีสออกมาดังปฏิกิริยา



ซึ่งปฏิกิริยานี้จะเป็นปฏิกิริยาผันกลับ ในช่วงที่มีความเป็นกรดสูงจะใช้ในการละลาย MnO_2 ด้วย ใช้ในการออกซิไดซ์ คลอไรด์ให้เป็นคลอรีนและจะได้เป็นสารละลายแมงกานีส แต่ในช่วงที่มีความเป็นกรดน้อย ที่ pH 0.5-3 ปฏิกิริยาจะผันกลับ โดยคลอรีนจะใช้ในการออกซิไดซ์และไฮโดไลซ์ (Hydrolyse) แมงกานีสให้ออกเป็น MnO_2 แต่ถ้า pH อยู่ในช่วง 3.5-5.5 จะทำให้เกิดเป็น Mn_2O_3 ซึ่งจะคงตัวอยู่ในสภาวะนี้ ดังปฏิกิริยา

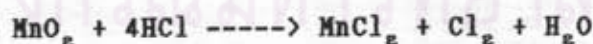


สารละลายที่เหลือจะเป็นสารละลาย MgCl_2 ซึ่งจะนำไปทำเป็นกรดเกลือและแมกนีเซียม โดยการทำให้ Pyrohydrolyzed ในเตาช่างแบบฉีด (Spray-Roaster)



2.2.3.3 ขบวนการอื่นๆ กัลโควา และทิตซิน (Galkova L.I and Ptitsyn A.N.) (34) ได้อธิบายขบวนการในการผลิต MnO_2 ที่มี Mn > 55% จากแร่แมงกานีสคาร์บอนเนต โดยใช้กรดเกลือ ซึ่งพบสภาวะที่เหมาะสมคือ มีอัตราส่วนของเหลวของแข็ง ระหว่าง 6-7 ที่อุณหภูมิ 80°C ใช้กรดเกลือเข้มข้น 10-15% โดยใช้แร่ขนาดเล็กกว่า 1 มม. และใช้เวลาในการละลาย 30 นาที

คาร์คเวล (Cardwell P.H.) และคณะ ก็ได้ใช้กรดเกลือ ในการละลายเม็ดแร่แมงกานีสไดอะไซด์ โดยกรดเกลือจะทำกราวด์เม็ดแร่ให้อยู่ในสภาวะไดอะเลนซ์ และได้ก๊าซคลอรีนออกมาเป็นผลพลอยได้ ดังปฏิกิริยา เช่นเดียวกับขบวนการเอ็มเฮย์โอ



โดยใช้เม็ดแร่แมงกานีสที่ขนาด -500 ไมครอน ทำการละลายในแบบกระแสไหลวน (Counter Current) กับกรดเกลือ 11 โมลาร์ ที่ 100°C ใน 5 ชั้นคอนด้วยกัน หรืออาจใช้กรดเกลือในการทำคลอไรด์เช่นกันที่อุณหภูมิประมาณ 500°C ในสภาวะของก๊าซ HCl ซึ่งจะมีผลดี จากการผ่านไอน้ำลงไปบนเม็ดแร่ที่ร้อนภายหลังการทำคลอไรด์เช่นแล้ว เหล็กจะเปลี่ยนสภาพเป็น Fe_2O_3 ซึ่งไม่ละลายอันเป็นประโยชน์ต่อการทำสารละลายต่อไป

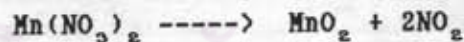
2.2.4 การสกัดด้วยกรดไนตริก วาลาเรลลี (Valarelli S.V.)

และคณะ (34) ได้อธิบายขั้นตอนการ ในการปรับปรุงคุณภาพจากแร่คอปเปอร์โคบอลต์และซีมาไทต์ โดยขั้นแรกแร่แมงกานีสจะถูกลบค้ำให้มีขนาดเล็กกว่า 1 ซม. แล้วนำมาทำรีดักชัน โดยการเติมถ่าน 12-18% ที่อุณหภูมิ 600-850 °ซ ประมาณ 20-60 นาที แร่ดังกล่าวจะนำมาแยกด้วยแม่เหล็ก หรือเอาจากคอปเปอร์และซีมาไทต์ออกไป ต่อมา จึงทำการสกัด Mn_2O_3 ด้วยกรดไนตริก 1.5-2.5 โมลาร์ที่อุณหภูมิ 60-95 °ซ ประมาณ 10-95 ซม. ในถังกวน เพื่อให้ได้เป็น $Mn(NO_3)_2$

นอกจากนี้ยังมีวิธีที่ใช้กันที่ Artillery Pealz ในอิตาลี และ Cuyura Range ใน มินิโซตา (34) โดยใช้ไนโตรเจนไดออกไซด์ ดังสมการ



จากนั้นก็เป็น ขั้นตอนการขึ้นต่อไป (34) โดยการสลายด้วยความร้อนของ $Mn(NO_3)_2$ ซึ่งจะให้ความบริสุทธิ์ของ MnO_2 อย่างน้อย 99% และมีโครงสร้างแบบแกมมา ในขั้นตอนการผลิตทั่วไป ความเป็นกรดค้างของสารละลายแมงกานีสไนเตรดที่ไม่บริสุทธิ์จะถูกปรับให้อยู่ประมาณ 4-5.5 ซึ่งทำให้มลทินที่เจือปน เช่น อลูมิเนียม ตกตะกอนออกมาในรูปไฮดรอกไซด์ ส่วนผสมที่ได้จะถูกทำให้ร้อน จนถึง 90-100 °ซ แล้วนำมากรอง หลังจากเพิ่มความเข้มข้นของสารที่กรองแล้ว จนถึง 55% โดยน้ำหนัก ก็จะนำมาผสมกับ MnO_2 ที่ผลิตไว้ก่อนหน้านี้ สารผสมที่ได้จะนำมาถลุงอย่างแรง และอุ่นให้ร้อนถึง 139-146 °ซ การสลายตัวของ $Mn(NO_3)_2$ จะถูกควบคุมในอัตรา 0.24-0.60 กก. ของ MnO_2 / ลิตรของสารผสมต่อวัน



NO_2 ที่ได้จะนำไปทำปฏิกิริยากับน้ำ เพื่อให้ได้เป็นกรดไนตริกและกรดไนตริก



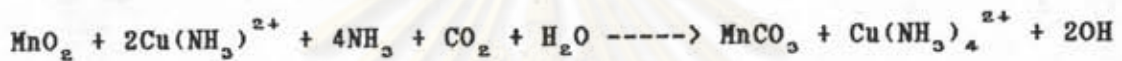
ซึ่งกรดที่ได้จะนำไปใช้ในการเปลี่ยนวัตถุดิบ MnO_2 ใหม่ให้กลายเป็น $Mn(NO_3)_2$



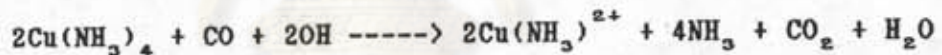
ส่วนแมงกานีสไดออกไซด์ที่ได้จากปฏิกิริยาการสลายตัวดังกล่าว จะนำไปกรองและทำให้แห้ง

2.2.5 การสกัดด้วยสารละลายแอมโมเนียมซัลเฟต (30) แบริดเลย์
(Bradley) จะใช้สารละลาย $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ทำปฏิกิริยากับ MnO_2 ได้เป็น MnSO_4 และ NH_3
ซึ่งสามารถนำกลับมาใช้ได้ใหม่ ส่วน MnSO_4 ก็จะนำไปใช้ในขบวนการผลิตต่อไป

2.2.6 การสกัดด้วยสารละลายแอมโมเนียมแอมโมเนียมคาร์บอเนต
(34) ซาร์โบ (Szabo, L.J.) ได้อธิบาย ขบวนการสกัดจากเมล็ดแร่แมงกานีสได้ทะเล โดย
การละลายเมล็ดแร่ที่บดแล้ว ด้วยสารละลายของ $\text{NH}_3(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ซึ่งมีคิวปรัสไอออนอยู่ด้วย โดย
ที่คิวปรัสไอออนจะคงอยู่ในสารละลายในรูปสารเชิงซ้อนกับแอมมีน จะทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ MnO_2
ในก้อนเมล็ดแร่ละลายเอา Ni , Cu , Ca ออกมา โดยสารละลาย แล้วแมงกานีสไอออนก็จะตก
ตะกอนออกมาในรูปของแมงกานีสคาร์บอเนต ดังปฏิกิริยา



คิวปรัสไอออนจะถูกสั้วร้างขึ้นอย่างค่อเนื่องในสารละลาย โดยการปล่อย CO ลงไปในสารละลาย
ดังปฏิกิริยา



ซึ่งปฏิกิริยาโดยรวมทั้งหมด จะได้เป็น



แต่ในกรณีที่ไม่มีคิวปรัสไอออน อยู่ในสารละลาย ปฏิกิริยารวมจะไม่เกิดขึ้น ดังนั้นจึงอาจถือได้ว่า
 Cu ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับการรีดิวซ์ของ MnO_2 โดย CO

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3. แมงกานีสไดออกไซด์สังเคราะห์โดยการตกตะกอนด้วยไฟฟ้า (EMD) (38) (41) (42) (65) แมงกานีสไดออกไซด์สังเคราะห์ชนิดนี้ มีคุณสมบัติในการเป็นตัวดีโพลาริเซอ์ ในถ่านไฟฉายได้ดีมาก การค้นพบครั้งแรกจากการสกัดสังกะสีด้วยไฟฟ้า โดยอยู่ในรูปของโคลนที่ชื่อว่าโนด ซึ่งไม่สามารถใช้งานได้ เนื่องจากมีตะกั่วและแคลเซียมซัลเฟตเจือปนอยู่มาก ขบวนการเตรียม MnO_2 จากกรรมวิธีทางไฟฟ้า มีการศึกษาครั้งแรกโดยอาร์สเดล (Van Arsdale) และ ไมเออร์ (Maier) ในปี ค.ศ. 1918 (42) และสิทธิบัตรแรกในการใช้ EMD สำหรับอุตสาหกรรมถ่านไฟฉาย เริ่มในปี ค.ศ. 1929 ในญี่ปุ่น การผลิตในเชิงอุตสาหกรรมในญี่ปุ่นและสหรัฐอเมริกาเริ่มในปลายทศวรรษที่ 1930 เนื่องจากสงครามโลกครั้งที่ 2 ได้ทำให้เกิดความต้องการในถ่านไฟฉายคุณภาพสูงในทางการทหารอย่างมาก ในทศวรรษที่ 1950 ญี่ปุ่นประสบความสำเร็จในการปรับปรุงเทคโนโลยี และ ขยายกำลังการผลิต จนเป็นผู้นำในการผลิต EMD ของโลกปัจจุบัน ซึ่งมีผู้ผลิตรายต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.40

ตารางที่ 2.40 ผู้ผลิตแมงกานีสไดออกไซด์สังเคราะห์โดยไฟฟ้าเคมีแบบ EMD (38)

บริษัท	ที่ตั้ง	ผลผลิต ตัน/ปี	ใช้เป็นวัตถุดิบเพื่อผลิต	ปีที่เริ่มผลิต
Toyo Soda Mfg.Co.Ltd.	Hyuga, ญี่ปุ่น	18,000	ถ่านไฟฉาย, เฟอร์โรด์	1965
	Yanagata, ญี่ปุ่น	6,000	ถ่านไฟฉาย, เฟอร์โรด์	
Tekkosha Hellas S.A.I. (ร่วมผลิต Toyo Soda & Mitsubishi)	Thessaloniki, กรีซ	12,000	ถ่านไฟฉาย	1975
Mitsui Mining and Smelting Co.Ltd.	Takehara, ญี่ปุ่น	18,000	ถ่านไฟฉาย, เฟอร์โรด์	
Mitsui Denman	Little Island, ไอร์แลนด์	12,000	ถ่านไฟฉาย	1976
Daiichi Carbon Comp.Ltd.	Yokohama, ญี่ปุ่น	4,200	ถ่านไฟฉาย, เฟอร์โรด์	1960s
Kerr McGee	Nevada, สหรัฐอเมริกา	12,000	ถ่านไฟฉาย	
Union Carbide	Ohio, สหรัฐอเมริกา	6,000	ถ่านไฟฉาย	1968
	Bombay, อินเดีย	4,000	ถ่านไฟฉาย	
Cia Nacional de Grafita S.A.	บราซิล	4,000	ถ่านไฟฉาย	
Electric Storage Battery Inc.	Tennessee, สหรัฐอเมริกา	4,000	ถ่านไฟฉาย	
Hoechst A.G.	Cologne, ฝรั่งเศส	12,000	ถ่านไฟฉาย	1968
Cegasa S.A.	Barcelona, สเปน	4,000	ถ่านไฟฉาย	
ผู้ผลิตรายย่อยอื่นๆ ในจีน, อินเดีย และประเทศกลุ่ม COMECON	-	5,000	ถ่านไฟฉาย	
ผลรวม		121,000		

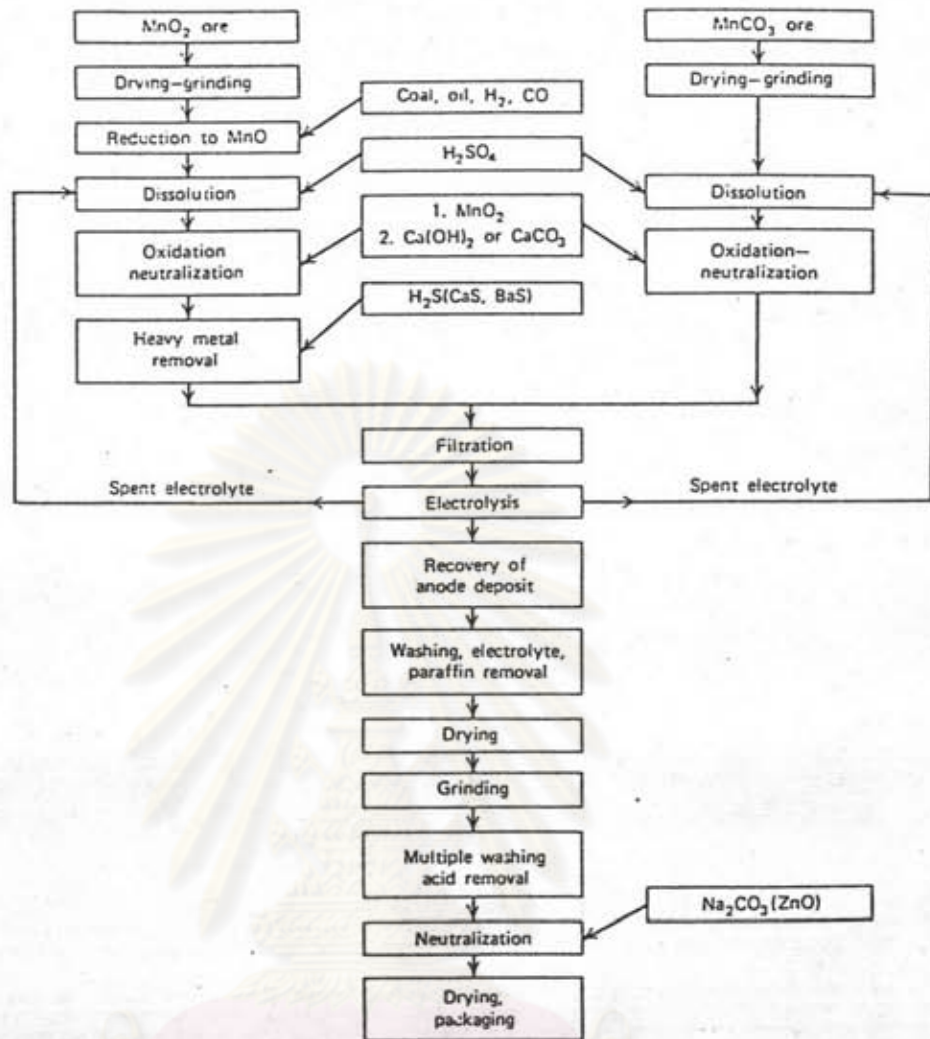
EMD ในทางการค้าจะอยู่ในรูปของผงสีดำ โดยมีขนาด -200 เมช ความหนาแน่น 4.2-4.5 กรัม/ลบ.ซม. ความหนาแน่นของมวลรวม(Bulk density) 1.7-2.5 กรัม/ลบ.ซม. มีพื้นที่ผิว 30-60 ตร.ม./กรัม และมีโครงสร้างผลึกในแบบเฮปซิลอน(E) แต่ก็อาจถือว่ามีส่วนประกอบสำคัญเป็นรูปแกมมา(γ) โดยมีส่วนประกอบทางเคมี ที่ไม่แน่นอน ประกอบด้วย 2-5% ของออกไซด์ของแมงกานีส และ 3-5% ของน้ำในผลึก ซึ่งคุณลักษณะทั่วไปของ EMD ที่ผลิตได้ในญี่ปุ่น แสดงในตารางที่ 2.41

ตารางที่ 2.41 คุณสมบัติทั่วไปของ EMD จากญี่ปุ่น (56)

ส่วนผสม	Toyo Soda	Mitsui
MnO ₂	>91.0	>91.0
ความชื้น	<2.0	<3.0
Fe	<0.02	<0.02
Cu	<0.0005	-
Pb	<0.0009	0.001
SO ₄	-	1.3
ขนาด	80 μ -200 μ	85 μ -200 μ

ขบวนการผลิต EMD ได้จากการออกซิไดซ์ที่ช้าของ MnSO₄ ในสารละลายกรดกำมะถัน วัตถุประสงค์ในการเตรียมสารละลาย MnSO₄ โดยทั่วไปจะเป็น โรโดโครไซด์ (MnCO₃) ซึ่งพบอยู่ที่ทั่วไปในญี่ปุ่นและในสหรัฐอเมริกา และมีคุณสมบัติที่ดี เนื่องจากสามารถละลายได้โดยตรงในกรดกำมะถัน แต่แร่แมงกานีสไดออกไซด์ธรรมชาติก็อาจใช้ได้ แต่ควรจะต้องมี MnO₂ ไม่น้อยกว่า 75% เพื่อลดค่าใช้จ่ายในขบวนการผลิตซึ่งจะมีมากกว่าราคาที่แตกต่างกันของแร่ที่ใช้แร่ค้ำ ขึ้นตอนการผลิตของขบวนการโดยทั่วไป แสดงไว้ในภาพที่ 2.21

เริ่มจาก การเตรียมสารละลายแมงกานีสซัลเฟต โดยการละลาย แร่โรโดโครไซด์ หรือ แมงกานีสไดออกไซด์ ซึ่งเตรียมมาจากการเผาแร่ MnO₂ ที่ประมาณ 1000 °ซ ในสภาวะรีดักชัน แล้วละลายแร่ที่เผาโดยใช้กรดกำมะถัน สารละลายจะถูกแยกจากส่วนที่ไม่ละลาย โดยการรินน้ำทิ้ง จากนั้นโลหะหนักต่างๆจะถูกคอกตะกอนออกมาในรูปของซัลไฟด์ แล้วจึงนำมาตกตะกอนของเหล็กและมลทินโลหะอื่นๆ เช่น Pb, Ni, Co ในรูปของไฮดรอกไซด์ โดยการปรับสภาพความเป็นกรดด้วย Ca(OH)₂ หรือ CaCO₃ แล้วออกซิไดซ์ด้วยอากาศ และจะถูกกรองแยกออกไป ส่วน CaSO₄ จะแยกตัวออกมาเมื่อลคอดหมกมิด สารละลายที่บริสุทธิ์ จะนำมาตกตะกอนด้วยไฟฟ้า โดยส่วนประกอบของสารละลายนี้จะต้องควบคุมอย่างระมัดระวัง แล้วจะถูกอุ่นที่ 90 °ซ ส่งผ่านไปถังเซลล์ไฟฟ้า (Electrolysis Cells) ในอัตรา 3% ของปริมาตร



ภาพที่ 2.21 แผนผังกระบวนการผลิต EMD ที่ทั่วไป (38) (41)

เซลล์ก่อนที่ โดสไปนจะเข้าไปทางด้านใต้ของเซลล์ ขบวนการแยกด้วยไฟฟ้าจะทำให้เกิดการลดลงของแมงกานีส และเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นของกรด เนื่องจากปฏิกิริยาซึ่งจะต้องถูกปรับสภาวะ โดสไปนในช่วงเวลา 1-2 ชม. 10-20% ของปริมาณอิเล็กโทรไลต์จะถูกเอาออกมาจากขบวนการ และส่วนประกอบจะถูกรักษาไว้โดยการเติม MnO หรือ $MnCO_3$ ให้มี $MnSO_4$ ประมาณ 80-150 กรัม/ลิตร และ H_2SO_4 50-100 กรัม/ลิตร บางครั้งอาจใช้น้ำมันหรือนารานิลละลายอยู่ที่ส่วนบนของสารละลาย เพื่อป้องกันการรั่วไหลของก๊าซไฮโดรเจน และช่วยให้ใช้ความร้อนน้อยลง ขั้วอิเล็กโทรดที่ใช้ โดสที่ทั่วไปจะทำจาก โลหะผสมของตะกั่วซึ่งมีผลวงอยู่ 3% ขั้วแอโนดจะมีขนาดประมาณ 3 มม. และขั้วคาโทดประมาณ 5 มม. ระยะห่างระหว่างขั้วประมาณ 25 มม. ความหนาแน่นของกระแสที่ใช้ประมาณ 9-10 แอมแปร์/ฟุต ความต่างศักย์ของเซลล์ (Current Density) อยู่ระหว่าง 1.8-2.5 โวลต์ ความหนาแน่นของกระแสที่มากเกินไป จะทำให้ EMD ที่ได้ มีตะกั่วเจือปนอยู่มาก ซึ่งถ้ามีมากกว่า 0.5% จะทำให้อายุการเก็บ (Shelf Life) ของก้านไฟฉายลดลงเนื่องจากการสึกกร่อนของสังกะสี โดสที่ทั่วไปไม่ควรเกิน 0.2% บางครั้งอาจใช้แกรไฟต์ หรือ ไทเทเนียม เป็นขั้วอิเล็กโทรดแทน โลหะผสมของตะกั่ว ผลวง



หลังจาก EMD เกิดขึ้นที่ขั้วแอโนด หน้า 10-20 มม. ขั้วแอโนดจะถูกดึงออกมาจากเซลล์ และ EMD จะถูกเอาออกมาจากขั้ว แล้วนำมาทำให้แห้งและบด แต่จะยังไม่นำไปใช้งานไม่ได้ ต้องนำไปล้างกรดกำมะถันที่ตกค้างอยู่ออกไป โดยการล้างถึง 10 ครั้ง แต่ละครั้งใช้น้ำ 500 ลบ.ม. ค่อดันของ EMD โดยจะผสมแบเรียมคลอไรด์ลงไปด้วยในการล้างครั้งที่ 9 และจะเติมสารปรับสภาพเป็นกลางในการล้างครั้งสุดท้าย โดยแบเรียมคลอไรด์จะไปตกตะกอนของซัลเฟตที่หลงเหลืออยู่ และสารปรับสภาพจะช่วยกำจัดกรดออกจาก EMD โดยสารนี้อาจใช้ NH_4OH , Na_2CO_3 , KOH หรือ NaOH สำหรับที่ใช้กับถ่านไฟฉายแบบแอลคัลไลน์ อาจใช้ NH_4OH แต่ส่วนที่จะใช้สำหรับถ่านไฟฉายที่ทำจากอิเล็กโทรไลต์ประเภทแมกนีเซียมคลอไรด์ ควรใช้สังกะสีออกไซด์ในปริมาณ 0.5% ของ EMD แทนแอมโมเนีย และสำหรับที่ใช้กับถ่านไฟฉายประเภทประเภทอัลคาไลน์ ควรใช้ KOH หรือ NaOH โครงสร้างทั่วไปของ EMD อาจจัดเป็นแบบแกนมา และจากการตรวจสอบพบว่าความเป็นผลึกของแกนมาจะเปลี่ยนไปตามอิเล็กโทรไลต์ และชนิดของแอโนดที่ใช้ แต่ถ้าอุณหภูมิของการทำอิเล็กโทรไลต์ต่ำไป ก็อาจเกิดโครงสร้างแบบเบตาได้ EMD ที่ได้ในขั้นนี้จะนำมาอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 85 °C แล้วจึงบดให้ได้ตามขนาดที่ต้องการ

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย