บทที่ 1

บทนำ

ที่มาและความสำคัญของหัวข้อวิทยานิพนธ์

แร่แมงกานีสเป็นแร่อุตสาหกรรม(Industrial Mineral)ที่สำคัญชนิดหนึ่ง สามารถใช้ประโยชน์ได้ ทั้งในรูปโลหะและอโลหะ เกิดได้ในรูปของออกไซด์ (Oxide), ไฮดรอกไซด์ (Hydroxide), คาร์บอเนต (Carbonate), ซิลิเกต (Silicate), ซัลไฟด์ (Sulphide) และอื่นๆ อีกหลายแบบ แต่ที่เป็นสินแร่ในทางการค้าจะอยู่ใน 3 รูปแรก มีบทบาทมากในอุตสาหกรรมหลายประเภท เช่น ทางด้านโลหกรรม โดยใช้ในการทำโลหะผสมของเหล็ก ช่วยให้มีคุณสมบัติดีขึ้น นอกจากนี้การผลิตวัสดุภัณฑ์ทางเคมีบางอย่าง ก็จำเป็นต้องใช้แร่แมงกานีสเป็นส่วนประกอบที่สำคัญ เช่น ด่างทับทิม ฯลฯ และที่สำคัญคือใช้ในอุตสาหกรรมถ่านไฟฉาย

สินแร่แมงกานีส ในทางการค้า จะแบ่งออกได้เป็น 3 เกรด คือ เกรดโลหกรรม (Metallurgical Grade) ซึ่งเป็นเกรดต่ำที่สุด เกรดเคมี (Chemical Grade) ซึ่งใช้ในอุตสาหกรรมเคมีหลายอย่าง และเกรดแบตเตอรี่ (Battery Grade)ซึ่งเป็นเกรดที่มีราคาสูงที่สุด ใช้ในการผลิตถ่านไฟฉาย และในประเทศไทยก็มีการใช้แร่ในเกรดนี้เป็นมูลค่าสูงกว่าในเกรดอื่นๆ แต่ผลผลิตเพื่อตอบสนองความต้องการของตลาดยังมีน้อย ไม่พอกับการใช้ภายในประเทศ (51) โดยคาดว่าในปัจจุบันมีการใช้ประมาณ 400 ตัน/เดือน ราคาแร่จึงสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อปี พ.ศ.2509 ราคาแร่เกรดแบตเตอรี่ที่ MnO_2 75% ราคาตันละ 1,350 บาท ขณะนี้ราคา ที่ MnO_2 68-70% ประมาณตันละ 4,000 บาท ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับแร่อุตสาหกรรมอื่น ก็นับว่ามีราคาสูงกว่ามาก และในตลาดต่างประเทศโดยเฉพาะแถบเอเชีย ก็มีการใช้แร่นี้ไม่น้อยกว่า 40,000 ตัน/ปี ซึ่งผลผลิตจากประเทศไทยไม่มีส่วนแบ่งของตลาดเลย เนื่องจากปริมาณการผลิตที่น้อยและคุณภาพก็ต่ำกว่ามาตรฐาน ทั้งทางด้าน มลทินที่เจือปน และ แอคติวิตี (Activity) ดังนั้น การผลิตแร่แมงกานีสเกรดแบตเตอรี่จึงยังมีอนาคตทางด้านการตลาดที่ดี

ปัญหาสำคัญของแร่แมงกานีส ในด้านปริมาณการผลิตก็คือ แหล่งแร่ไม่เนืองนอ เนื่องจากการสำรวจแหล่งแร่ในปัจจุบันยังขาดข้อมูลอีกมาก เท่าที่พบก็ไม่มีแหล่งใหญ่นอจะเปิดการทำเหมืองเป็นเวลานานได้ แหล่งที่ดีบางแหล่งก็อยู่ในเขตหวงห้ามที่ไม่สามารถเข้าไปทำเหมืองได้ ส่วนแหล่งที่ผลิตอยู่เดิมก็มีปริมาณสำรองและคุณภาพลดลง และที่พบใหม่ก็มักจะมีคุณภาพต่ำ ดังนั้นปัญหาที่อาจแก้ไขได้คือ ด้านคุณภาพ จึงจำเป็นต้องทำการศึกษาวิจัยหาวิธีที่เหมาะสมในการปรับ

ปรุงคุณภาพของแร่ให้ตรงตามความต้องการของตลาด

แร่แมงกานีสเกรดแบตเตอรี่นั้นจะต้องอยู่ในรูปของ"แมงกานีสไดออกไซด์" (MnO_2) และจำเป็นต้องมีคุณสมบัตินิเศษ ในการเป็นตัวดีโพลาไรเซอร์(Depolarizer) ที่ดีในก้อนถ่านไฟฉายเรียกว่ามี "แอคติวิตี" (Activity) และคุณสมบัติดังกล่าว จะไม่มีในแร่แมงกานีสทุกแหล่งไป เพราะนอกจากจะต้องมีปริมาณของ MnO_2 อยู่มากพอแล้ว ยังจะต้องมีโครงสร้างทางผลึกหรือเฟส(Phase)ที่เหมาะสม ซึ่งขึ้นกับปัจจัยต่างๆอีกหลายอย่าง ดังนั้นแร่ในแหล่งหนึ่งอาจพบว่ามีปริมาณ MnO_2 อยู่สูงมาก แต่อาจไม่มีคุณสมบัติดังกล่าวก็ได้ และถูกใช้ไปในรูปของเกรดเคมี การศึกษาหาวิธีการและเครื่องมือที่เหมาะสม เพื่อจะใช้ในการวิจัยหาคุณสมบัตินิเศษของแร่แมงกานีส จึงมีความจำเป็นอย่างมาก เพื่อที่จะได้ทราบว่า ตัวอย่างแร่จากแหล่งนั้นๆ จะมีความเหมาะสมที่จะใช้งานในการผลิตถ่านไฟฉายหรือไม่เพียงใด และจะสัมพันธ์กับคุณสมบัติอื่นๆ อย่างไร รวมทั้งใช้เป็นข้อเปรียบเทียบในการทดลองปรับปรุงคุณภาพของแร่ด้วย

ปัจจุบันหลายประเทศได้มีการผลิตแมงกานีสไดออกไซด์สังเคราะห์ขึ้นมา ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพสูงและราคาแพง จึงใช้ในการผลิตถ่านไฟฉายกำลังสูง (High Power) และในบางประเทศที่มีแร่ธรรมชาติน้อยและคุณภาพต่ำก็จะใช้แร่สังเคราะห์ดังกล่าวเข้ามาผสมด้วย ซึ่งประเทศไทยก็มีการนำเข้าแร่สังเคราะห์ จากประเทศจีนและญี่ปุ่น ประมาณปีละ 200 ตันในราคาตันละประมาณ 35,000 บาท นอกจากนี้ ยังนำเข้าแร่ธรรมชาติจากจีน (ราคาประมาณ 6,000-7,500 บาท/ตัน ที่ 70-75%MnO_2) และจากสิงคโปร์ (ราคาประมาณ 14,000 บาท /ตัน ที่ 82%MnO_2) อีกประมาณปีละ 1,000 ตัน (51)

ขบวนการผลิตแมงกานีสไดออกไซด์สังเคราะห์นั้น มีการผลิตอยู่ 3 แบบ คือ แบบ EMD (Electrolytic Manganese Dioxide) ซึ่งเป็นการเตรียมโดยขบวนการตกตะกอนด้วยไฟฟ้าจากสารละลายแมงกานีสซัลเฟต แบบที่ 2 เรียกว่า CMD (Chemical Manganese Dioxide) ซึ่งได้จากผลิตผลพลอยได้ของการผลิตสารเคมีบางชนิดโดยใช้สารประกอบของแมงกานีสร่วมในปฏิกริยา เช่น ใช้ด่างทับทิมในการผลิต แซคคาลิน(Saccharin)จาก โอ-โทลูอีนซัลโฟนาไมด์ (O-Toluenesulfonamide) หรือโดยการตกตะกอนทางเคมีเป็นเกลือของแมงกานีส แล้วทำให้สลายตัวด้วยความร้อนต่อไป ส่วนแบบสุดท้าย เรียกว่า AMD (Activated Manganese Dioxide)เป็นการปรับปรุงสภาพของผิวแร่แมงกานีสไดออกไซด์ในธรรมชาติโดยการกระตุ้นให้อยู่ในรูปผลึกที่มีแอกติวิตีดีขึ้น ในประเทศไทยก็เคยมีการศึกษาค้นคว้าวิธีการทำแร่สังเคราะห์จากแร่เกรดต่ำ โดยสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทยในแบบ EMD (1) และในปี พ.ศ.2526 ทางกองโลหกรรม กรมทรัพยากรธรณี ก็ได้มีการทดลองในแบบ EMD และ CMD และกำลังพัฒนาให้เป็นระดับโรงประลองแร่(2)(3)

ส่วนการปรับปรุงคุณภาพในแบบ AMD ยังไม่เคยมีการค้นคว้าทดลองกันมาก่อน และเป็นวิธีการที่ไม่ยุ่งยากนัก โดยเริ่มจากการแต่งแร่ในทางกายภาพ ให้ได้หัวแร่แมงกานีสไดออกไซด์ที่มีเปอร์เซนต์สูงนอตามมาตรฐานก่อน แล้วจึงใช้วิธีทางเคมี ทำการเปลี่ยนสภาพของผิวแร่ต่อไป ซึ่งจำเป็นต้องมีข้อมูลพื้นฐานที่สำคัญ ตั้งแต่ ลักษณะทางแร่วิทยาเพื่อทราบถึงการกำเนิดชนิดของแร่และธาตุมลทินที่เกิดร่วม รวมถึงลักษณะทางผลิกเดิมที่สัมพันธ์ กับ คุณสมบัติในการทำถ่านไฟฉาย จนถึงคุณสมบัติต่างๆที่ใช้ในการแต่งแร่ เช่น ความถ่วงจำเพาะ และ คุณสมบัติทางแม่เหล็ก รวมถึงการเปลี่ยนเฟสและการเพิ่มพื้นที่ผิวของแร่แมงกานีสโดยวิธีทางเคมี ซึ่งข้อมูลต่างๆดังกล่าวของแร่แมงกานีสในประเทศไทยยังมีการศึกษารวบรวมไว้น้อยมาก และการศึกษารายละเอียดของแร่นี้ถือว่า มีความจำเป็น และมีประโยชน์ต่อ การสำรวจและพัฒนาแหล่งแร่ให้เหมาะสมต่อไปในอนาคตด้วย

<u>วัตถุประสงค์ของโครงการวิทยานิพนธ์</u>

1. เพื่อรวบรวมข้อมูลพื้นฐานอันเป็นประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมเหมืองแร่แมงกานีส
2. เพื่อศึกษาหาข้อมูลของธาตุมลทิน ที่เกิดร่วมกับแร่แมงกานีส เพื่อการกำจัดและปรับปรุงคุณภาพของแร่แมงกานีสเกรดแบตเตอรี่ให้ตรงกับความต้องการของตลาด
3. เพื่อศึกษาคุณสมบัติพื้นฐานทางกายภาพของแร่แมงกานีสในประเทศไทย เพื่อหาวิธีการที่เหมาะสมในการแต่งแร่ให้มีคุณภาพดีขึ้น
4. เพื่อศึกษาข้อมูลเบื้องต้นของการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของแร่แมงกานีสโดยการกระตุ้นผิวแร่ทางเคมีในแบบ AMD

<u>ทฤษฎีและแนวคิดที่นำมาใช้ในการวิจัย</u>

แร่แมงกานีสไดออกไซด์ทำหน้าที่เป็นตัวให้ออกซิเจน (Oxidizer) หรือ ตัวดีโพลาไรเซอร์ (Depolarizer) ในถ่านไฟฉายแบบเลอคลังเช (Leclanche) จะต้องมีแอคติวิตี เพราะเมื่อนำถ่านไฟฉายไปใช้งาน กระแสไฟที่ออกจากถ่าน เนื่องจากปฏิกริยาของสังกะสีกับแอมโมเนียมคลอไรด์ ทำให้เกิดไฮโดรเจนขึ้นภายใน และจะมารวมกันอยู่ ตรงบริเวณช่องว่างส่วนบนและรอบๆแท่งคาร์บอนของถ่านไฟฉายดังสมการข้างล่าง

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$$

$$2\,NH_4 + 2e^{-} \longrightarrow 2\,NH_3 + H_2$$

เมื่อไฮโดรเจนเกิดขึ้นมากๆ จะทำให้เกิดความต้านทานภายในสูง กระแสไฟก็จะหยุดไหล แร่แมงกานีสจะทำหน้าที่ปล่อยออกซิเจน ไปทำปฏิกริยากับไฮโดรเจนกลายเป็นน้ำ ซึ่งจะไปลด

ความต้านทานทำให้สามารถใช้งานได้ต่อไป ดังสมการ

$$MnO_2 + H_2 \text{ -----> } MnO + H_2O$$

แอคติวิตี จึงหมายถึงว่า แมงกานีสไดออกไซด์ตัวใดที่ให้ออกซิเจนไปทำปฏิกริยากับไฮโดรเจนได้ดี รวดเร็วและมีจำนวนมาก ก็แสดงว่าแร่นั้นมีแอคติวิตีดี แร่ที่ไม่มีแอคติวิตี ถึงแม้จะมี MnO_2 ปริมาณสูง (>80%) แต่คุณสมบัติเฉพาะตัวมันไม่ยอมให้ออกซิเจนออกมาทำปฏิกริยาได้ดี ส่วนแร่ที่แม้จะมีเปอร์เซนต์ต่ำ (45%) แต่มีแอคติวิตีดี ย่อมหมายถึง ออกซิเจนในแร่นั้นถูกใช้งานได้จนเกือบหมด

การทดสอบคุณสมบัติในการทำถ่านไฟฉายของแร่แมงกานีสนี้ อาจทำได้หลายวิธีซึ่งจะให้ความสะดวกและความเชื่อถือได้แตกต่างกันไป ตามพื้นฐานที่คิดค้นขึ้นมาของแต่ละวิธี โดยอาจใช้วิธีทดสอบง่ายๆจากการตรวจดูปริมาณของออกซิเจนและความเร็วของปฏิกริยา จากการหา "อัตราการเกิดของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์"(CO_2 Evolution Test) โดยการบดแร่ให้ละเอียดใส่ในบีคเกอร์ แล้วเทกรดกำมะถันความเข้มข้น 25% กับกรดออกซาลิคความเข้มข้น 25% ลงไปให้ท่วมแร่พอสมควร สังเกตปฏิกริยาจาก ฟองของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้น ถ้ามีฟองมากและรวดเร็ว แสดงว่าแร่ให้ออกซิเจนได้ดี หรืออาจทำการตรวจสอบออกมาเป็นค่าโดยใช้อุปกรณ์ในห้องเคมี ซึ่งจะยุ่งยากมากขึ้น แต่วิธีที่สะดวกและให้ค่าที่เชื่อถือได้คือ การหา "เคมิคัลแอคติวิตี"(Chemical Activity) จาก การละลายตัวอย่างแร่ตามกรรมวิธี ซึ่งจะกล่าวในรายละเอียดในบทที่ 3 โดยนำมาไตเตรตกับสารละลายด่างทับทิมมาตรฐาน ซึ่งจะได้ค่าเป็นปริมาณของสารละลายด่างทับทิมที่ใช้ ถ้ามีค่ามากกว่า 8.5 ขึ้นไป ก็มีแนวโน้มว่าจะมีแอคติวิตีดี

แต่การทดสอบในวงการถ่านไฟฉายจะทำการทดสอบโดยการหา "แบตเตอรีแอคติวิตี" (Battery Activity) ซึ่งแบ่งออกได้เป็น 2 ขั้นตอนคือ

1. การทดสอบขั้นต้น เป็นการทดสอบทั่วไป ซึ่งในการศึกษาครั้งนี้จะใช้วิธีการทดสอบแบบนี้มีหลักการคือ บดตัวอย่างแร่แมงกานีสที่ต้องการทดสอบให้ละเอียด แล้วนำมาผสมกับสารเคมีแล้วอัดขึ้นรูปทรงกระบอก โดยมีแท่งคาร์บอนอยู่ตรงกลางทำหน้าที่เป็นขั้วลบเช่นเดียวกับในถ่านไฟฉาย ประกอบขึ้นเป็นเซลทดสอบ แช่อยู่ในน้ำยาอิเลคโทรไลต์ (Electrolyte Solution) โดยมีแผ่นสังกะสีม้วนเป็นวงอยู่รอบทำหน้าที่เป็นขั้วบวก ซึ่งจะให้ค่าความต่างศักย์ของวงจรประมาณ 1.5 โวลต์ ปล่อยให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านความต้านทานภายนอก 5 โอห์ม เป็นเวลา 3 ชั่วโมงครึ่ง ความต่างศักย์จะต้องเหลือไม่ต่ำกว่า 1 โวลต์ หากมีค่าต่ำกว่านี้ก็ไม่เหมาะกับการใช้งาน

2. การทดสอบขั้นรายละเอียด เป็นการทดสอบต่อเนื่องจากการทดสอบขั้นต้น เพื่อต้องการทราบคุณสมบัติในการทำถ่านไฟฉายของแร่แมงกานีสให้แน่ชัด เป็นการทดสอบของโรงงานทำถ่านไฟฉาย ซึ่งใช้เวลานานหลายเดือนกว่าจะทราบผล โดยพิจารณาคุณสมบัติที่สำคัญดังนี้

2.1 การทดสอบการเสื่อมสภาพของถ่านไฟฉายจากการเก็บไว้เป็นเวลานาน โดยมิได้มีการใช้งาน (Shelf Life Test)

2.2 การทดสอบหาอัตราการลดลง ของความต่างศักย์ไฟฟ้า ของวงจรปิด ที่ความต้านทานภายนอก 5โอห์มต่อเนื่องกัน โดยวัดที่ความต่างศักย์ไฟฟ้า 1.10, 1.00, 0.90 0.75 และ 0.65 โวลต์ ตามลำดับ

2.3 การทดสอบหาอัตราการลดลงของความต่างศักย์ไฟฟ้าของ วงจรปิดและวงจรเปิดสลับกันไป เพื่อทดสอบคุณสมบัติของตัวดีโพลาไรเซอร์ โดยวัดที่ความต่างศักย์ 1.10, 1.00, 0.90, 0.75 และ 0.65 โวลต์ ตามลำดับ

สำหรับแร่แมงกานีสที่จะใช้งานในการทำถ่านไฟฉายได้ดีนั้น นอกจากจะต้องมีองค์ประกอบทางเคมีที่เหมาะสม คือ มีปริมาณ MnO_2 มากพอ และมีมลทินเจือปนไม่เกินมาตรฐานแล้ว ยังจะต้องมี โครงสร้างทางผลึกหรือเฟส, ปริมาณน้ำในโมเลกุล (Hydrated), ขนาดของเม็ดแร่ (Particle Size) และพื้นที่ผิว (Surface Area) ที่เหมาะให้ออกซิเจนได้

ในธรรมชาติ ธาตุแมงกานีสที่พบในแร่แมงกานีสออกไซด์มักจะอยู่ในรูปของ Mn^{4+} (Tetravalent Manganese) เกิดเป็นออกไซด์สูง (Higher Oxide) ซึ่งจะมีส่วนประกอบใกล้เคียงกับ MnO_2 มาก แต่จริงๆแล้วมักจะพบแมงกานีสที่มีวาเลนซี่ต่ำกว่าหรืออิออนของโลหะอื่นเข้ามาร่วมอยู่ด้วย จึงอาจมีสูตรทางเคมีได้เป็น $MnO_{1.7-2.0}$ และหน่วยพื้นฐานของโครงสร้างใน MnO_2 นี้คือ Mn^{4+} พันธะกับออกซิเจนอิออน 6 ตัว เกิดในรูปของปิรามิดฐานร่วมกัน (Octahedral) ซึ่งแต่ละหน่วยนี้จะเชื่อมติดกันที่ขอบ (Edge Sharing) เกิดเป็นโครงสร้างได้ในรูปของ โซ่เดี่ยวหรือหลายโซ่ (Single or Multiple Chain) แบบชั้น (Layer) แบบวงแหวน (Ring) หรือ แบบโครงงาน (Framework) ปัจจุบันเป็นที่ยอมรับกันว่า เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์มีได้อย่างน้อย 6 แบบ ทั้งที่เกิดในธรรมชาติและที่สังเคราะห์ขึ้นมา ได้แก่

1. <u>เบตาเฟส</u> (β-MnO_2) ซึ่งมีลักษณะเด่นที่มีความเป็นผลึกอยู่สูงและส่วนประกอบทางเคมีค่อนข้างแน่นอน(Perfect Stoichiometric Composition) เป็นรูปที่มีความว่องไวต่อปฏิกริยาน้อยที่สุด และเสถียรที่สุด จึงพบอยู่มากในธรรมชาติ ในรูปของแร่ไพโรลูไซด์

(Pyrolusite) โครงสร้างจะเป็นรูปเตตระโกนอล (Tetragonal) จากการต่อกันแบบโซ่เดี่ยวของหน่วยพื้นฐาน

2. แรมสเดลไลต์เฟส (Ramsdellite-MnO_2) มีส่วนประกอบทางเคมีคล้ายคลึงกับเบตาเฟส แต่มีโครงสร้างไม่ค่อยเสถียร จึงค่อนข้างพบยากในธรรมชาติ อยู่ในรูปของแร่แรมสเดลไลต์ มีโครงสร้างเป็นรูปออโธรอมบิค(Orthorhombic) จากการต่อกันแบบโซ่คู่ของหน่วยพื้นฐาน เมื่อถูกเผาที่อุณหภูมิ 250°ซ

3. แกมมาเฟส (ɣ-MnO_2) เป็นการเกิดร่วมกัน (Intergrowth) ของ 2 เฟสแรก ทำให้มีรูปโครงสร้าง และส่วนประกอบทางเคมีไม่แน่นอน (Nonstoichiometric Composition) แทนได้ด้วย $MnO_{1.74-1.98}$ เป็นเฟสที่มีความเป็นผลึกน้อยมาก จึงว่องไวต่อปฏิกริยา(Active) ทำให้มีคุณสมบัติในการทำถ่านไฟฉายที่ดี และจะพบน้ำเกิดร่วมในผลึกด้วย พบในธรรมชาติในรูปของแร่เอนซูไทต์ (Nsutite) บางครั้งแมงกานีสไดออกไซด์สังเคราะห์ก็อาจถูกจัดอยู่ในเฟสนี้

4. อัลฟาเฟส (α-MnO_2) เป็นโครงสร้างที่มีอิออนบวกของโลหะอื่นเข้าไปอยู่ร่วมด้วยแทนได้ด้วย $A_{1-2}Mn_8O_{16}.xH_2O$ โดยที่ A เป็นอิออนบวกของโลหะอื่นได้แก่ Ba, K ,Na และ Pb เกิดเป็นแร่ฮอลแลนไดต์ (Holandite)ซึ่งมีธาตุแบเรียมเป็นหลัก (Ba-Analogue) คริปโตมีเลน(Cryptomelane) ซึ่งมีธาตุโปแตสเซียมเป็นหลัก (K-Analogue), แมนจิรอยต์ (Manjiroite)ซึ่งมีธาตุโซเดียมเป็นหลัก (Na-Analogue), โคโรนาไดต์ (Coronadite) ซึ่งมีธาตุตะกั่วเป็นหลัก(Pb-Analogue) และไซโลมีเลน(Psilomelane)หรือโรแมนเนคไดต์ Romanechite) ซึ่งมีธาตุแบเรียมและโปตัสเซียมเป็นหลัก และพบในแบบ CMD ชนิดที่ 1 (ดูบทที่ 2 หน้า 81)

5. เดลตาเฟส (d-MnO_2) เป็นโครงสร้างที่มี อิออนบวกของธาตุอื่น อยู่ร่วมด้วยเช่นกัน โดยทั่วไปจะประกอบด้วย Mn^{2+} ร่วมกับอิออนบวกตัวอื่น เช่น Na, Ca หรือ Ba และที่สำคัญคือ น้ำ มีสูตรทางเคมีระหว่าง $Na_4Mn_{14}O_{27}.9H_2O$ และ $Mn_7O_{13}.5H_2O$ โดยที่โลหะอัลคาไลน์ (Alkaline Metal) ในโครงสร้างจะแลกเปลี่ยนกับไฮโดรเจน หรืออิออนบวกตัวอื่นๆได้อีก เป็นอีกแบบที่มีความเป็นผลึกน้อย พบอยู่ในรูปของแร่เบอร์เนสไซต์ (Bernessite) และแร่คริปโตมีเลนที่มีผลึกละเอียด (Microcrystalline Cryptomelane)

6. เอปซิลอนเฟส (E-MnO_2) เป็นโครงสร้างที่ไม่พบอยู่ในธรรมชาติ มีความเป็นผลึกน้อยมากเช่นเดียวกับแกมมาเฟส เกิดจากการสังเคราะห์แบบ CMD (ดูบทที่ 2 หน้า 80) โดยการสลายด้วยความร้อน(Thermal Decomposotion)ของ $Mn(NO_3)_2$ ที่อุณหภูมิ 150°ซ

ในปัจจุบันการวิเคราะห์แร่ตัวอย่างด้วยรังสีเอ็กซ์เลี้ยวเบน (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเลคตรอน(SEM) และการวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์เรืองภายใต้กล้องจุลทรรศน์อิเลคตรอน (EPMA) ร่วมกับสารประกอบสังเคราะห์ เพื่อเปรียบเทียบกับเฟสของแร่ในธรรมชาติ ช่วยให้สามารถจำแนกชนิดของเฟสในแร่ได้แน่นอนขึ้น แต่การศึกษาเกี่ยวกับเฟสต่างๆของแร่แมงกานีสในประเทศไทยนั้นมีการศึกษาไว้น้อยมาก ซึ่งข้อมูลที่ได้จากการวิจัยนี้ จะเป็นพื้นฐานที่สำคัญอันหนึ่งของการปรับปรุงคุณภาพแร่แมงกานีสต่อไป

ในสินแร่แมงกานีสธรรมชาติ จะพบมลทินที่เจือปนอยู่ทั่วไป ซึ่งอาจจำแนกได้เป็น "โลหะ" (Metal) ได้แก่ เหล็ก (Fe), สังกะสี (Zn), ทองแดง (Cu), โคบอลต์ (Co), นิเกิล (Ni), ตะกั่ว (Pb) และโมลิบดีนัม (Mo) ซึ่งบางตัวเป็นโลหะต้องห้ามในการผลิตถ่านไฟฉาย เช่น ทองแดง จะเป็นตัวอิเลคโตรเนคกาติวิตี (Electronegativity) ทำให้ถ่านไฟฉายเสื่อมคุณภาพเร็วมาก ; "สารมลทิน" (Gangue) ได้แก่ ซิลิกา (SiO_2), อลูมินา (Al_2O_3), แคลเซียมออกไซด์ (CaO), แมกนีเซีย (MgO), แบเรีย (BaO), โปแตช (K_2O) และโซดา (Na_2O); "สารระเหย" (Volatile Matter) ได้แก่ น้ำ, คาร์บอนไดออกไซด์ และสารอินทรีย์ ; "อโลหะ"(Non Metal) ได้แก่ กำมะถัน (S), ฟอสฟอรัส (P) และสารหนู (As)

ในการซื้อขายแร่แมงกานีสจะมีการกำหนดคุณลักษณะและปริมาณของสิ่งเจือปนที่ยอมให้ได้ ดังนั้นการกำจัดสิ่งเจือปนดังกล่าว จึงต้องศึกษาถึงรูปแบบที่เกิด และคุณสมบัติต่างๆที่สำคัญของแร่ ในแต่ละแหล่ง ได้แก่ ลักษณะทางแร่วิทยา ว่าประกอบด้วยแร่ชนิดใดบ้าง มีเฟสหรือลักษณะขนาดของผลึกเป็นเช่นใด การเกิดร่วมของมลทินอยู่ในสภาพใดบ้าง และมีปริมาณเท่าใด โดยใช้การวิเคราะห์ส่วนประกอบทางเคมี ส่วนในการแต่งแร่ทางกายภาพ เพื่อให้มีเปอร์เซนต์ของ MnO_2 สูงขึ้นนั้น ก็จะศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพที่เหมาะสม ในการแยกแร่แมงกานีสจากมลทิน ซึ่งใช้กันอยู่ในปัจจุบัน คือ ความถ่วงจำเพาะ และคุณสมบัติทางแม่เหล็ก แต่ยังขาดข้อมูลที่แท้จริงของคุณสมบัติดังกล่าวของแร่แมงกานีสในแหล่งนั้นๆ

สำหรับขบวนการทางเคมีเพื่อกระตุ้นโดยการเปลี่ยนเฟสและปรับปรุงสภาพของผิวแร่ให้เหมาะสมกับการทำถ่านไฟฉายในแบบ AMD ซึ่งจะทดลองหาข้อมูลเบื้องต้นนั้น ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนคือ

1. การเปลี่ยนสภาพผิวแร่ให้อยู่ในออกซิเดชั่นต่ำลง คือ Mn_2O_3 ซึ่งทำได้ 2 วิธี

1.1 การสลายแร่ด้วยความร้อน (Thermal Deoxidation) โดยการเผาแร่แมงกานีสไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 600-800°ซ

1.2 การย่างแร่แบบลดออกซิเจน (Reduction Roasting) โดยการเผาแร่ผสมกับตัวรีดิวซ์(Reducing Agent) ซึ่งอาจใช้ถ่านบดหรือก๊าซธรรมชาติ ที่ 300°ซ

อย่างไรก็ตามในการทดลองศึกษานี้จะใช้วิธีตามข้อ 1.1

2. การสร้างเฟสใหม่ในรูปของ แกมมาแมงกานีสไดออกไซด์ และละลายสิ่งเจือปนออกไปพร้อมกับแมงกานีสบางส่วน เพื่อให้มีความพรุน เป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวให้กับแร่ โดยขบวนการละลายด้วยกรดร้อน (Hot Acid Leaching)

$$Mn_2O_3 + H_2SO_4 \text{ -----> } \gamma\text{-}MnO_2 + MnSO_4 + H_2O$$

โดยในการศึกษานั้น จะทำการวิเคราะห์เฟสของแร่ประกอบกับการทดสอบคุณสมบัติในการทำถ่านไฟฉาย ของตัวอย่างแร่ก่อนและหลังขบวนการแต่ละขั้น

<u>ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่เคยทำในประเทศไทย</u>

จากการค้นคว้าด้านเอกสารเกี่ยวกับแร่แมงกานีส ที่เคยศึกษาและเผยแพร่กันมาในประเทศไทยนั้น มีการศึกษาเกี่ยวกับการทำเหมืองและการแต่งแร่แมงกานีส ที่ จ.ลำพูน และได้เผยแพร่เป็นครั้งแรกในการประชุมเหมืองแร่ครั้งที่ 4 ใน พ.ศ.2506 โดยคุณทวน คำรงมณี (4) ซึ่งต่อมาทางกรมทรัพยากรธรณีก็ให้ความสนใจและจัดประชุมเพื่อส่งเสริมการผลิตและการใช้แร่แมงกานีสสำหรับอุตสาหกรรมถ่านไฟฉายขึ้น ในปี พ.ศ.2508 (5) นับเป็นการรวบรวมข้อมูลเบื้องต้นของแร่แมงกานีสออกมาเผยแพร่ให้แก่ผู้สนใจ จากนั้นก็ได้มีการศึกษาเกี่ยวกับแร่แมงกานีสเรื่อยมา และส่วนใหญ่จะเน้นที่การศึกษาวิธีแต่งแร่แมงกานีสให้มีเปอร์เซนต์ของMnO_2สูงขึ้น โดยมิได้สนใจกับเฟสของแร่มากนัก แต่บางท่านก็ได้พยายามหาความสัมพันธ์ของแอคติวิตีและเฟสของแร่กับการแต่งแร่บ้าง(6)(7)(8)(9)(10)(11)(12)(13)(14)(15)(16)(17)(18)(19) ซึ่งนับว่าเป็นก้าวแรกของ การศึกษาเพื่อการพัฒนาคุณภาพของแร่แมงกานีสที่สำคัญ โดยยังไม่มีการศึกษาหาเฟสที่แท้จริงของแร่แมงกานีสมาก่อน เพียงแต่ศึกษาหา วิธีการทดสอบแอคติวิตีของตัวอย่างแร่ที่น่าสนใจ ซึ่งได้ทำการเผยแพร่วิธีดังกล่าวขึ้นครั้งแรก โดย ดร.สันต์ รัชฎาวงศ์ และ นิชิต สกุลพานิช ในปี พ.ศ.2509 (20) และได้มีการเผยแพร่อีกหลายครั้ง (21)(22)(23)(24)(25) อาจเป็นเพราะการหาเฟสของแร่แมงกานีสนั้น ต้องอาศัยเทคนิควิเคราะห์หลายอย่างประกอบกัน จึงทำให้การศึกษาเฟสของแร่ อันสัมพันธ์กับ แร่วิทยาของแร่แมงกานีสในประเทศไทยมีการศึกษาไว้น้อยมาก โดยเริ่มมีผู้ทำการศึกษาเกี่ยวกับแร่วิทยาของแมงกานีสในปี พ.ศ.2529 เป็นโครงการวิจัยในระดับปริญญาตรี(26) และต่อมามีการศึกษาในขั้นวิทยานิพนธ์ระดับมหาบัณฑิต ในปี พ.ศ.2531 (27)

นอกจากนี้ยังได้มีการศึกษาเกี่ยวกับ การปรับปรุงคุณภาพของแร่แมงกานีสโดยวิธีการทางเคมี โดยการเตรียมเป็นสารประกอบแมงกานีสประเภทอื่น(28)(29) และศึกษาการกำจัดธาตุมลทินที่เจือปนอยู่ในแร่แมงกานีส(30)(31)(32)(33)(34)เพื่อให้มีคุณสมบัติตามข้อกำหนด และต่อมาก็ได้มีการศึกษาวิธีการผลิตแมงกานีสไดออกไซด์สังเคราะห์ขึ้นมา โดยมีการทดลองกันในแบบ CMD และEMD (1)(2)(3) ส่วนในแบบ AMD นี้ยังไม่มีการทดลองกันมาก่อน ในเชิงเกี่ยวกับการเปลี่ยนเฟสของแร่ในขบวนการ ซึ่งผลงานการศึกษาเกี่ยวกับแร่แมงกานีสต่างๆที่กล่าวมา จะได้ทำการค้นคว้าเพิ่มเติมและรวบรวมสรุปขึ้นมาเป็นข้อมูลเบื้องต้นที่สำคัญ อันจะนำไปสู่การพัฒนาแร่แมงกานีสสำหรับอุตสาหกรรมถ่านไฟฉายในประเทศไทยต่อไป

ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษารวบรวมข้อมูลเบื้องต้นต่างๆที่เกี่ยวข้องกับแร่แมงกานีส
2. ศึกษาวิธีการวิเคราะห์คุณภาพของแร่แมงกานีสด้วยเครื่องมือต่างๆที่เหมาะสม
3. ศึกษาคุณสมบัติพื้นฐานที่เหมาะสมในการแต่งแร่แมงกานีสทางกายภาพ
4. ศึกษาวิธีการปรับปรุงคุณภาพของแร่แมงกานีสในแบบ AMD เพื่อการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมแต่งแร่ของไทย

ระเบียบวิธีวิจัย

การศึกษาตามโครงการวิทยานิพนธ์นี้ เป็นโครงการพื้นฐานของการปรับปรุงคุณภาพของแร่แมงกานีสในประเทศไทย ซึ่งต้องทำการศึกษาหาข้อมูลและลักษณะต่างๆอันเป็นประโยชน์ต่อการทดลองในรายละเอียดเพื่อออกแบบกรรมวิธีต่อไป นอกจากนี้ยังได้รวบรวมข้อมูลที่ควรทราบในแง่ต่างๆเช่น คุณลักษณะและมาตรฐานในการซื้อขายแร่, สภาวะการตลาดของแร่ รวมถึง เทคโนโลยีอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง เช่น การผลิตแมงกานีสไดออกไซด์สังเคราะห์ (Synthetic Manganese Dioxide)เพื่อเป็นแนวทางในการใช้ประโยชน์จากแหล่งแร่ให้สูงสุด ซึ่งมีขั้นตอนและวิธีการวิจัยดังต่อไปนี้

1. ศึกษาและรวบรวมข้อมูลเกี่ยวกับ แร่แมงกานีส ในด้านต่างๆ ที่เคยทำกันมาในประเทศไทย และบางส่วนจากต่างประเทศ

2. เก็บตัวอย่างแร่แมงกานีสเกรดต่างๆ จากแหล่ง อ.ลี้ จ.ลำพูน และจากแหล่ง อ.เชียงคาน จ.เลย ซึ่งเป็นแหล่งแร่ใหญ่ที่สำคัญและมีคุณภาพดีของไทย เพื่อศึกษาลักษณะทางแร่วิทยาของแร่แมงกานีสประเภทต่างๆ

3. ศึกษาลักษณะเบื้องต้นและคุณสมบัติของตัวอย่างแร่แมงกานีส ดังแผนผัง ภาพที่ 1.1 ได้แก่

3.1 วิเคราะห์ส่วนประกอบทางเคมีของแร่แมงกานีส ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยการวิเคราะห์ในห้องปฏิบัติการเคมี (Wet Analysis) และการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ(Instrumental Analysis) ได้แก่ การวิเคราะห์ด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์ปชั่น (AAS) และการวิเคราะห์ด้วยการเรืองรังสีเอ็กซ์ (XRF)

3.2 ทดสอบหาคุณสมบัติ ในการทำถ่านไฟฉายของแร่แมงกานีส (Activity Test) ในแบบที่มีการเผยแพร่ใช้กันทั่วไป ได้แก่ B.A. (Battery Activity) และ C.A. (Chemical Activity)

3.3 ศึกษาลักษณะทางแร่วิทยาของแร่แมงกานีส จากการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอ็กซ์เลี้ยวเบน (XRD) เพื่อหาชนิดเฟสของแร่แมงกานีส และจากการศึกษาตัวอย่างขัดมัน (Polished Section)โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบโพลาไรซ์ (Polarizing Microscope) เพื่อศึกษารูปแบบลักษณะ, โครงสร้างต่างๆและขนาดของผลึกแร่ ร่วมกับการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเลคตรอน (SEM) และ อุปกรณ์ประกอบ การวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์เรืองภายใต้กล้องจุลทรรศน์อิเลคตรอน(EPMA) เพื่อช่วยในการกำหนดชนิดของแร่ในตัวอย่างและมลทินที่เกิดร่วม

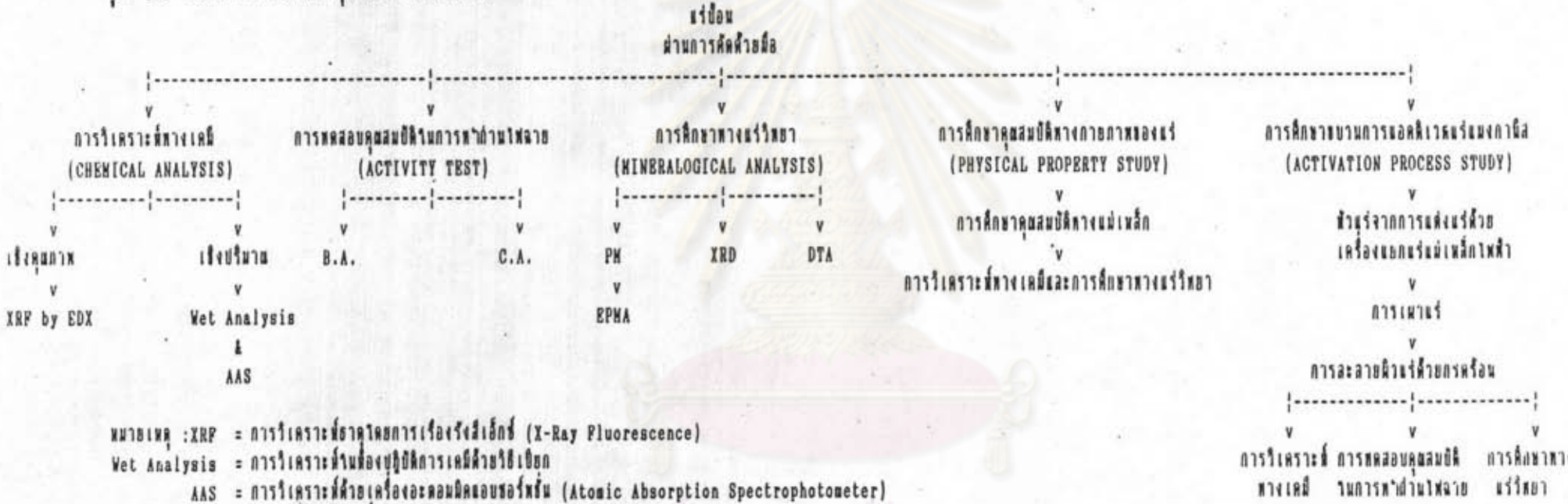
3.4 ศึกษาการเปลี่ยนเฟสของแร่ด้วย การวิเคราะห์โดยใช้หลักของอุณหภูมิแตกต่าง (DTA : Differential Thermal Analysis)

3.5 ศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพ ที่เหมาะสมกับการแต่งแร่แมงกานีส ได้แก่ คุณสมบัติทางแม่เหล็ก

3.6 ศึกษาการเปลี่ยนเฟสของผิวแร่แมงกานีสทางเคมีในแบบ AMD ได้แก่ การสลายแร่ด้วยความร้อน และการละลายผิวแร่ด้วยกรดร้อน โดยการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอ็กซ์เลี้ยวเบน (XRD) และการทดสอบคุณสมบัติในการทำถ่านไฟฉายของแร่ก่อนและหลังการเปลี่ยนเฟส

4. วิเคราะห์และสรุปผลการดำเนินงานโครงการวิทยานิพนธ์

รูปที่ 1.1 แผนผังการทดลองศึกษาคุณสมบัติของแร่แมงกานีส



หมายเหตุ :XRF = การวิเคราะห์ธาตุโดยการเรืองรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Fluorescence)
Wet Analysis = การวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือปฏิบัติการเคมีด้วยวิธีเปียก
AAS = การวิเคราะห์ด้วยเครื่องอะตอมมิคแอบซอร์พชั่น (Atomic Absorption Spectrophotometer)
B.A. = การหาค่าแบตเตอรี่แอคติวิตี้ (Battery Activity)
C.A. = การหาค่าเคมิคัลแอคติวิตี้ (Chemical Activity)
PM = การศึกษาสายาโดยกล้องจุลทรรศน์แบบโพลาไรซ์ (Polarized Microscopic Study)
EPMA = การวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์เรืองสายาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Electron Probe Micro Analysis)
XRD = การวิเคราะห์เฟสด้วยรังสีเอ็กซ์เลี้ยวเบน (X-Ray Diffraction)
DTA = การวิเคราะห์ด้วยอุณหภูมิแตกต่าง (Differential Thermal Analysis)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากโครงการวิทยานิพนธ์

1. ได้ข้อมูลพื้นฐานที่สำคัญเกี่ยวกับแร่แมงกานีสในประเทศไทย

2. ได้ทราบคุณสมบัติต่างๆของแร่แมงกานีส เพื่อหากรรมวิธีที่เหมาะสมในการปรับปรุงคุณภาพของแร่แมงกานีสเกรดแบตเตอรี่ของไทย

3. ได้พื้นฐานการวิเคราะห์แร่แมงกานีสเพื่อการศึกษาแร่จากแหล่งต่างๆให้แน่นอนและรวดเร็วยิ่งขึ้น

4. เป็นแนวทางในการพัฒนาการใช้ประโยชน์จากแหล่งแร่ และเพิ่มมูลค่าให้กับแร่แมงกานีสให้สูงขึ้น

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย