บทที่ 1

กรรมวิธีการแยกทองแดงจากแร่ทองแดง โดยวิธีทางไฮโดรเมตัลเลอยี

1.1 บทนำ

จากการสำรวจแหล่งแร่ทองแดงในประเทศไทย โดยกรมทรัพยากรธรณี กระทรวงอุตสาหกรรม แสดงให้เห็นว่าแร่ทองแดงส่วนใหญ่เป็นแร่ทองแดงเกรดต่ำ ที่มีปริมาณทองแดงในแร่ประมาณร้อยละ 1 - 2 โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นแร่ที่ไม่เหมาะที่จะนำไปผลิตทองแดงให้บริสุทธิ์ด้วยกรรมวิธีถลุงด้วยความร้อน แต่ด้วยเทคนิคทางไฮโดรเมตัลเลอยี ซึ่งมีการศึกษาค้นคว้าอย่างกว้างขวางแล้วจนสามารถนำไปใช้ในโรงงานเพื่อผลิตทองแดง จากแร่ทองแดงเกรดต่ำ โดยได้มีการก่อสร้างโรงงานเป็นแห่งแรกในปี ค.ศ. 1971 ซึ่งเป็นโรงงานของบริษัท Rancher Exploration and Development Co., Ltd. ในมลรัฐอริโซนา ประเทศสหรัฐอเมริกา

ดังนั้นการนำแร่ทองแดงเกรดต่ำในประเทศไทยมาใช้ ก็อาจทำได้เช่นกัน โดยวิธีสกัดทองแดงออกจากแร่ทองแดงด้วยกรรมวิธีทางไฮโดรเมตัลเลอยี

1.2 ขั้นตอนการผลิตทองแดงด้วยวิธีทางไฮโดรเมตัลเลอยี

ไฮโดรเมตัลเลอยี เป็นเทคนิคที่ใช้ในการสกัดทองแดงออกจากแรโดยใช้สารละลายกรดกำมะถันเจือจางไปละลายทองแดงในแร่ (leaching) แล้วแยกเอาโลหะทองแดงออกจากสารละลายกรดโดยวิธีต่าง ๆ ได้แก่

1) การตกตะกอนทองแดงด้วยเศษเหล็ก (cementation) แล้วนำไปทำให้บริสุทธิ์ยิ่งขึ้นอีกด้วยไฟฟ้า (electrorefinning) หรือถลุงด้วยความร้อน

2) การสกัดด้วยตัวสกัด (Solvent extraction) แล้วแยกโลหะทองแดงด้วยไฟฟ้า (electrowinning)

3) การแยกโลหะจากสารละลายด้วยไฟฟ้า (electrowinning) แล้วทำให้บริสุทธิ์ยิ่งขึ้นด้วยไฟฟ้า (electrorefinning) หรือถลุงด้วยความร้อน

4) การตกตะกอนโลหะเจือปนแล้วแยกโลหะทองแดงด้วยไฟฟ้า (electrowinning)

การเลือกใช้วิธีหนึ่งวิธีใดนั้นขึ้นอยู่กับคุณสมบัติทางธรณีวิทยาของแร่และคุณสมบัติทางเคมีของแร่ ซึ่งในทางไฮโดรเมตัลเลอยี สามารถแบ่งประเภทของแร่ทองแดงออกเป็น 3 ประเภทดังนี้

1) ประเภทที่ทองแดงในแร่ทองแดงสามารถละลายในสารละลายกรดได้ทั้งหมด ซึ่งได้แก่แร่ทองแดงชนิดออกไซด์

2) ประเภทที่ทองแดงในแร่ทองแดงละลายได้ในสารละลายกรดน้อยมากได้แก่ แร่ทองแดงชนิดซัลไฟด์ แร่ทองแดงชนิด refractory และแร่ทองแดงธรรมชาติ (native copper)

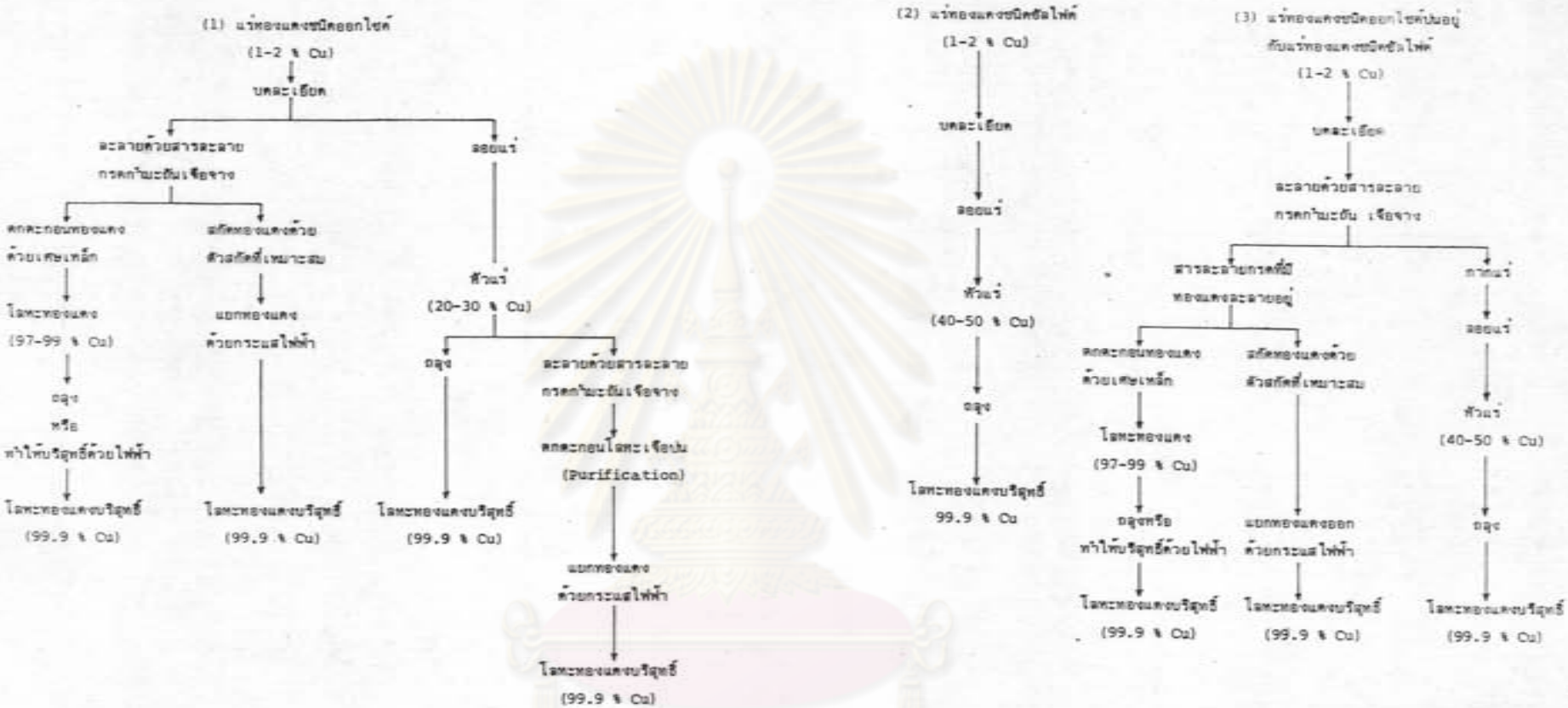
3) ประเภทที่ทองแดงในแร่ทองแดงมีบางส่วนสามารถละลายได้ในสารละลายกรดได้ แก่ แร่ทองแดงที่มีส่วนประกอบผสมระหว่างแร่ทองแดงประเภทที่ 1 และประเภทที่ 2

การเลือกใช้วิธีผลิตทองแดงตามชนิดของแร่ทองแดงซึ่งแสดงไว้ในรูปที่ 1.1 แสดงถึงขั้นตอนการดำเนินการผลิตทองแดงตามชนิดของแร่ทองแดง เห็นได้ว่าการผลิตทองแดงจากแร่ทองแดงชนิดออกไซด์สามารถใช้วิธีละลายแร่ด้วยกรด แล้วจึงแยกเอาโลหะทองแดงจากสารละลายกรด หรือใช้วิธีทำแร่ทองแดงให้มีความเข้มข้นของเนื้อแร่สูงขึ้นด้วยวิธีการลอยแร่แล้วจึงนำไปถลุงให้ได้ทองแดงที่บริสุทธิ์ สำหรับแร่ทองแดงชนิดซัลไฟด์ไม่เหมาะที่จะนำมาละลายแร่ด้วยกรดแต่สามารถใช้วิธีนำแร่ทองแดงไปทำให้มีความเข้มข้นของเนื้อแร่สูงขึ้นด้วยวิธีการลอยแร่ แล้วจึงนำไปถลุงให้ได้ทองแดงที่บริสุทธิ์ ส่วนแร่ทองแดงชนิดที่มีแร่ทองแดงชนิดออกไซด์ปนกับแร่ทองแดงชนิดซัลไฟด์ ถ้ามีปริมาณแร่ทองแดงชนิดออกไซด์มากพอสมควร การผลิตทองแดงก็สามารถใช้วิธีละลายแร่ด้วยกรดแล้วจึงแยกเอาโลหะทองแดงออกจากสารละลายกรด ส่วนกากแร่นั้นอาจนำไปทำให้มีความเข้มข้นของเนื้อแร่ทองแดงสูงขึ้นด้วยวิธีการลอยแร่แล้วจึงนำไปถลุงให้ได้ทองแดงบริสุทธิ์

1.3 <u>การละลายแร่ด้วยกรด</u>

การละลายทองแดงออกจากแร่ได้มากหรือน้อย เร็วหรือช้าขึ้นอยู่กับวิธีการที่จะทำให้แร่สัมผัสกับกรด เช่น การแช่แร่ไว้ในสารละลายกรด การสูบสารละลายกรดให้ไหลผ่านแร่ หรือการบดแร่ให้ละเอียดแล้วนำไปกวนกับสารละลายกรดดังนั้นกล่าวได้ว่าวิธี ในการละลายแร่ด้วยกรดมี 4 วิธีใหญ่ ๆ คือ

1) การละลายแร่ด้วยกรดในที่ที่เคยอยู่ (situ leaching) โดยทำแร่ให้แตกหักในที่ที่เคยอยู่ด้วยแรงระเบิด แล้วจึงปล่อยให้สารละลายกรดไหลผ่านในที่ที่เคยอยู่และปล่อยแช่ทิ้งไว้เพื่อให้



รูปที่ 1.1 ขั้นตอนการดำเนินการผลิตทองแดงจากแร่ทองแดงเกรดต่ำ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ทองแดงค่อย ๆ ละลายออกจากแร่

2) การละลายแร่ด้วยกรดโดยการให้สารละลายกรดไหลผ่านกองแร่ที่ขุดขึ้นมากองไว้ (Heap or Dump leaching) โดยปล่อยให้สารละลายกรดไหลจากท่อที่ฝังไว้ในกองแร่หรือสูบสารละลายกรดขึ้นมาพ่นให้เป็นฝอย

3) การละลายแร่ด้วยกรดโดยการให้สารละลายกรดไหลผ่านแร่ที่บรรจุในถัง (Vat leaching or percolation leaching) สารละลายกรดจะถูกสูบให้ไหลผ่านถังซึ่งบรรจุแร่ที่ถูกบดจนมีขนาดโตสม่ำเสมอมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1 นิ้ว การละลายแร่ด้วยกรดวิธีนี้เป็นวิธีที่นิยมมากที่สุดในการสกัดแร่ทองแดงเกรดต่ำ เนื่องจากสามารถละลายทองแดงออกจากแร่ได้มากโดยใช้เวลาประมาณ 5 - 10 วัน ซึ่งใช้เวลาไม่มากนักเมื่อเทียบกับการละลายแร่ด้วยกรดในสองวิธีแรก ซึ่งต้องใช้เวลาหลาย ๆ เดือน แต่การละลายแร่ด้วยกรดวิธีนี้ไม่เหมาะสมที่จะใช้กับแร่ที่แตกร่วนได้ง่าย เนื่องจากจะมีเศษเม็ดแร่ไปอุดตันตามทางเดินทางของสารละลายกรด

4) การละลายแร่ด้วยกรดโดยการกวนด้วยใบพัดหรือใช้ลมพ่น (Agitation leaching) การละลายแร่วิธีนี้เหมาะที่จะใช้กับหัวแร่ทองแดงชนิดออกไซด์ซึ่งเป็นแร่ที่ละลายได้ง่ายด้วยสารละลายกรด โดยการบดแร่ให้มีขนาดเล็กกว่า 95 ไมครอน แล้วกวนให้เม็ดแร่สัมผัสกับสารละลายกรด ซึ่งทำให้มีการละลายทองแดงออกจากแร่ได้อย่างรวดเร็ว โดยใช้เวลาในการละลายแร่ประมาณ 2-5 ชั่วโมงเท่านั้น แต่ต้องเสียค่าใช้จ่ายในการบดแร่ และกวนแร่ ดังนั้นการใช้วิธีนี้จึงไม่เหมาะสมถ้านำไปใช้ละลายแร่ก็มีเนื้อทองแดงน้อยเกินไป หรือแร่ทองแดงชนิดที่ละลายได้ไม่ดีในสารละลายกรด

การใช้วิธีละลายแร่ด้วยกรดแบบต่าง ๆ นี้ ก็ยังมีข้อจำกัดในการนำไปใช้งานบางประการ ได้แก่ 1) ชนิดของแร่ทองแดงบางชนิด เช่นแร่ทองแดงซัลไฟด์ละลายได้ยากในสารละลายกรดเจือจาง หรือแร่ทองแดงที่มีหินปูนปนอยู่มากจะมีการใช้สารละลายกรดสิ้นเปลืองมาก ดังนั้นจึงไม่สามารถใช้วิธีละลายแร่ด้วยกรดกับแร่ทองแดงชนิดดังกล่าว 2) การทำให้ทองแดงละลายออกจากแร่เพิ่มขึ้น ไม่สามารถทำได้ด้วยการเพิ่มอุณหภูมิขณะละลายแร่ด้วยกรด หรือเพิ่มปริมาณกรดที่ใช้เพราะจะทำให้สิ่งสกปรกในแร่ละลายลงมาด้วย และยังก่อให้เกิดการกัดกร่อนที่รุนแรงต่อภาชนะเครื่องมือที่ใช้ และ 3) เวลาที่ใช้ในการละลายแร่ด้วยกรดบางแบบ ยังเป็นข้อจำกัดว่าจะใช้ได้ผลคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์หรือไม่

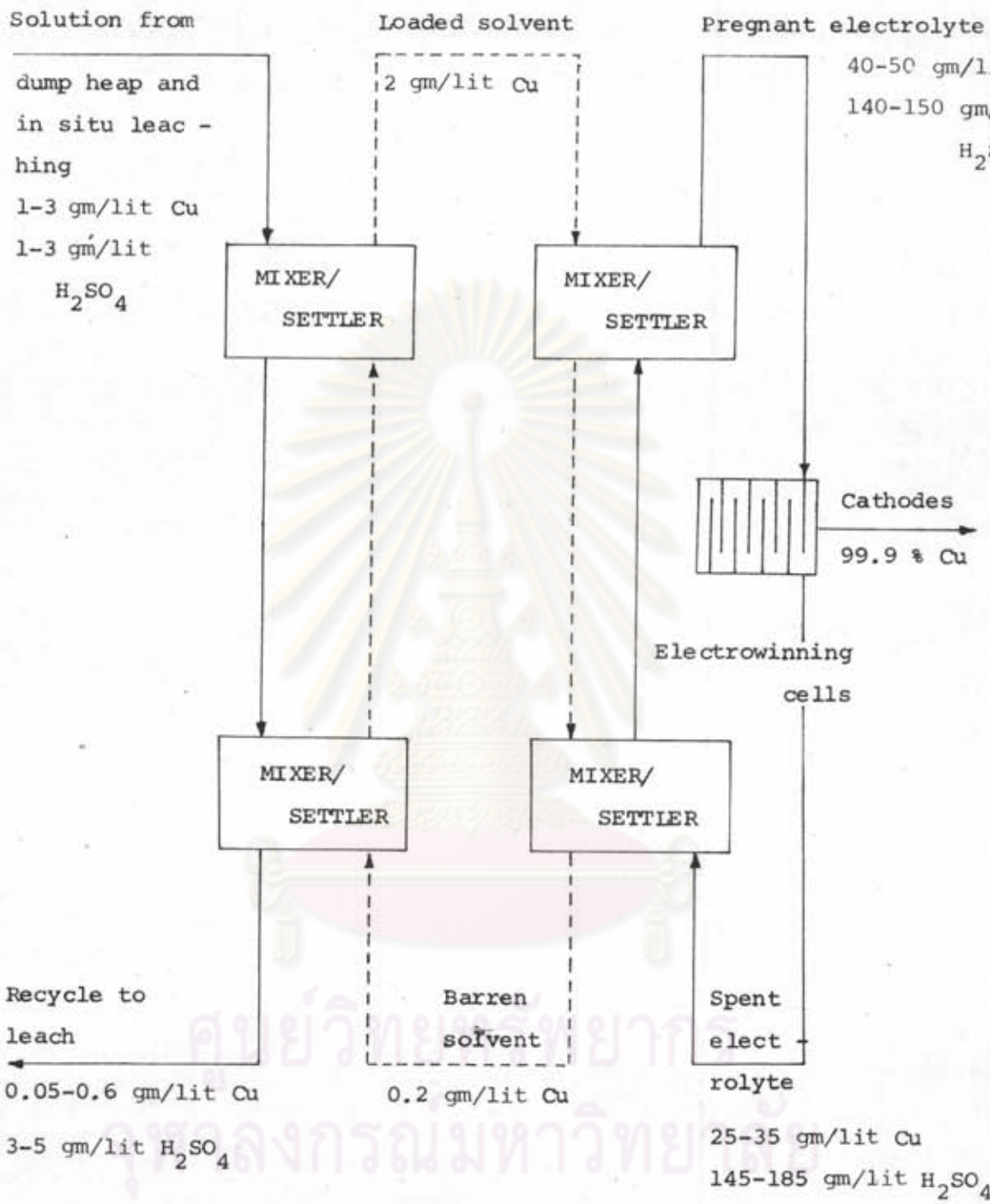
1.4 การทำสารละลายทองแดงให้บริสุทธิ์โดยวิธีสกัดทองแดงด้วยตัวสกัด

วิธีสกัดทองแดงด้วยตัวสกัดเป็นวิธีหนึ่งที่ใช้แยกทองแดงจากสารละลายทองแดงที่ได้จากการละลายแร่ด้วยกรด ซึ่งมีความเข้มข้นทองแดงประมาณ 1 -5 กรัมต่อลิตร เนื่องจากสารละลายมีความเข้มข้นทองแดงที่ต่ำมากจึงไม่สามารถแยกทองแดงด้วยไฟฟ้าโดยตรง หรือแยกทองแดงโดยการตกตะกอนทองแดงด้วยเศษเหล็ก ดังนั้นวิธีแยกทองแดงให้บริสุทธิ์โดยวิธีสกัดทองแดงด้วยตัวสกัดจึงเหมาะสมที่จะนำมาใช้กับสารละลายดังกล่าว สำหรับขั้นตอนในการดำเนินการสกัดทองแดงด้วยตัวสกัดสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ขั้นตอนใหญ่ ๆ ดังนี้

1) การใช้สารละลายตัวสกัดซึ่งละลายใน diluent ที่เหมาะสมไปเลือกสกัดเฉพาะทองแดงออกจากสารละลายที่ได้จากการละลายแร่ด้วยกรดและตัวสกัดที่จับทองแดงไว้แล้วจะแยกขั้นออกจากสารละลายกรดดังกล่าว เพื่อนำไปใช้ในขั้นตอนต่อไป สำหรับสารละลายทองแดงที่ถูกสกัดทองแดงออกไปแต่ยังคงมีสภาพเป็นกรดอยู่ก็จะสามารถนำกลับไปใช้ละลายทองแดงออกจากแร่ทองแดงได้อีก

2) การล้างทองแดงจากสารละลายตัวสกัดโดยใช้กรดกำมะถันที่มีความเข้มข้นประมาณ 140-150 กรัมต่อลิตร ทองแดงที่ละลายอยู่ในสารละลายตัวสกัดจะถูกละลายลงมาอยู่ในสารละลายกรด แล้วจึงแยกเอาสารละลายทองแดงที่มีความเข้มข้นประมาณ 40-50 กรัมต่อลิตร ไปแยกทองแดงออกด้วยไฟฟ้าต่อไป สำหรับสารละลายตัวสกัดที่ถูกละลายเอาทองแดงออกไปแล้วจะเวียนกลับไปจับทองแดงในขั้นตอนแรกอีก

Biswas และ Davenport (1976) แสดงการใช้วิธีสกัดทองแดงด้วยตัวสกัดซึ่งแสดงในรูปที่ 1.2โดยนำสารละลายตัวสกัดไปสกัดทองแดงจากสารละลายที่ได้จากการละลายแร่ด้วยกรดซึ่งมีทองแดงละลายอยู่ 1-3 กรัมต่อลิตร และมีกรดกำมะถันละลายอยู่ 1-3 กรัมต่อลิตร การสกัดทองแดงใช้แบบให้สารละลายไหลสวนทางกัน 2 stage ผลจากการสกัดทองแดงจะได้สารละลายตัวสกัดที่มีทองแดงละลายอยู่ประมาณ 2 กรัมต่อลิตร ซึ่งสามารถนำไปใช้เตรียมละลายทองแดงที่บริสุทธิ์ที่มีทองแดงละลายอยู่ 40-50 กรัมต่อลิตร โดยการใช้สารละลายกรดไปล้างเอาทองแดงออกมาจากตัวสกัดที่จับทองแดงเอาไว้ ซึ่งการใช้สารละลายกรดไปล้างตัวสกัดนี้เป็นการใช้สารละลายกรดที่ถูกแยกเอาทองแดงออกด้วยไฟฟ้าแล้ว แต่ยังคงมีทองแดงเหลืออยู่ 25-35 กรัมต่อลิตร จึงนำกลับมาใช้ล้างตัวสกัดอีกครั้งเพื่อให้ทองแดงในสารละลายเพิ่มขึ้นเป็น 40-50 กรัมต่อลิตร แล้วจึงนำไปแยกเอาทองแดงออกด้วยไฟฟ้าต่อไป



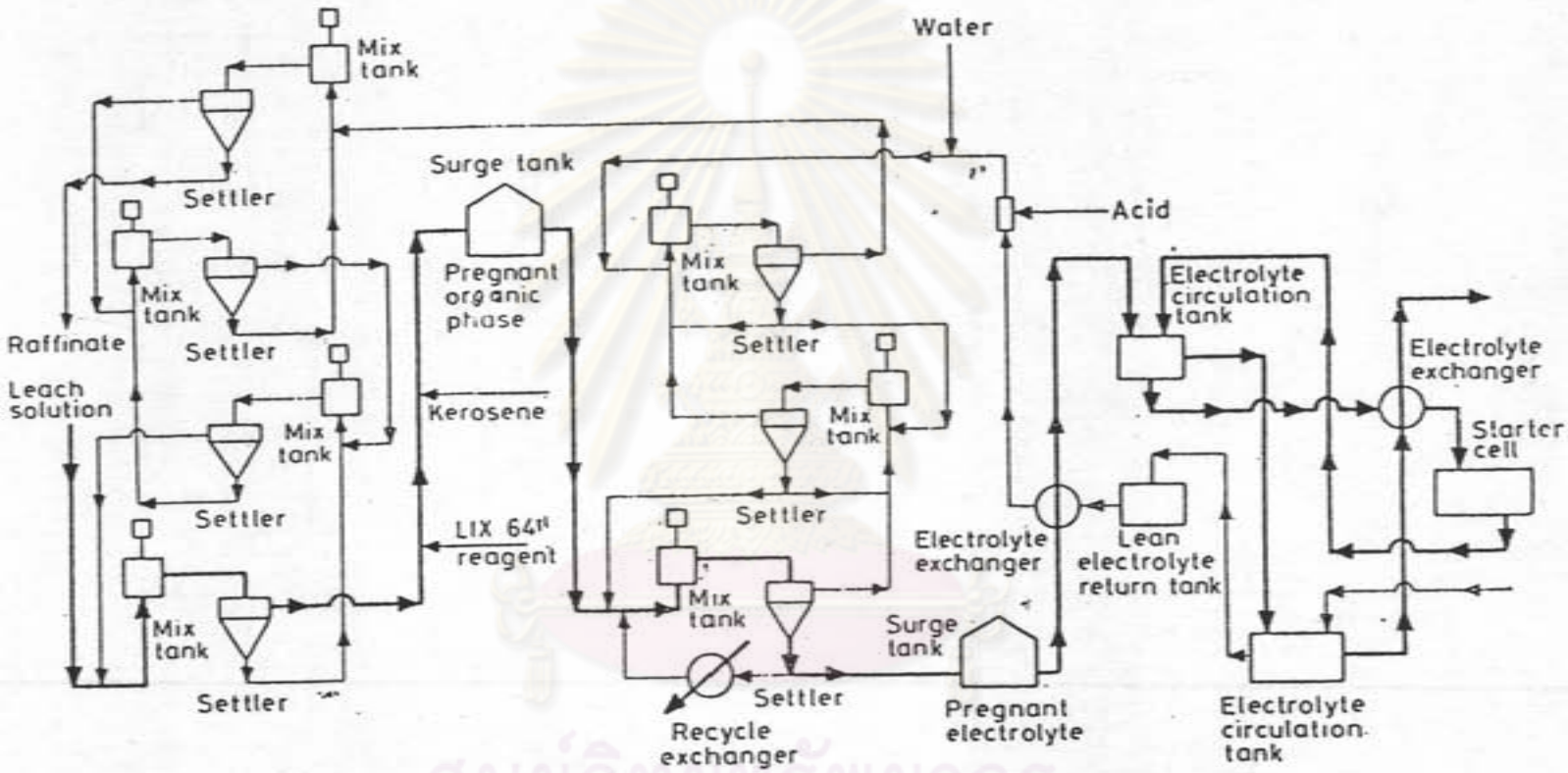
รูปที่ 1.2 คุณลักษณะของสารละลายทองแดงและสารละลายตัวสกัดที่ใช้ในขบวนการสกัดทองแดงด้วยตัวสกัด, สารละลายทองแดง, ... สารละลายตัวสกัด _____ (Biswas และ Davenport, 1976)

1.5 เทคนิคการผลิตทองแดงในโรงงานที่ใช้วิธีสกัดทองแดงด้วยตัวสกัด

การผลิตทองแดงในโรงงานที่ใช้วิธีสกัดทองแดงด้วยตัวสกัดมีลำดับการผลิตและการจัดเครื่องมือการผลิตดังแสดงไว้ในรูปที่ 1.3 ซึ่งจะเริ่มต้นจากตัวสกัดจะเลือกสกัดเฉพาะทองแดงจากสารละลายที่ได้จากการละลายแร่ด้วยกรด ต่อจากนั้นจะเป็นล้างตัวสกัดที่จับทองแดงไว้ เพื่อเตรียมสารละลายทองแดงที่บริสุทธิ์โดยใช้สารละลายกรดกำมะถันซึ่งหมุนเวียนนำกลับมาใช้อีกหลังจากผ่านขั้นตอนแยกเอาทองแดงออกด้วยไฟฟ้าแล้ว ส่วนตัวสกัดที่ถูกล้างด้วยกรดกำมะถันแล้ว จะถูกนำกลับไปใช้เพื่อจับทองแดงอีก สำหรับรายละเอียดเกี่ยวกับกรรมวิธีดังกล่าวข้างต้นที่ใช้ในโรงงานบางแห่งได้แสดงไว้ในตารางที่ 1.1

ต่อจากขั้นตอนการเตรียมสารละลายทองแดงซัลเฟตให้บริสุทธิ์ จะเป็นการแยกทองแดงด้วยไฟฟ้า ซึ่งจะมีการสูบสารละลายให้ไหลหมุนเวียนในถังตลอดเวลาประมาณ 5 วัน รายละเอียดเกี่ยวกับการทำงานของระบบการไหลของสารละลายชนิดและขนาดของเครื่องมือของโรงงานบางแห่งได้แสดงไว้ในตารางที่ 1.2

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 1.3 การจัดลำดับการผลิตและการจัดเครื่องมือของโรงงานผลิตทองแดงด้วยวิธีสกัดด้วยตัวสกัด

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายละเอียด	Ranchers (Power, 1970)	Bagdad (1971)	Nchanga (Zambia)
Active solvent	LIX 64N	LIX 64N	LIX 64N
Carrier	Kerosene	Napolum 470 (high flash point kerosene)	Escaid 100
Organic flow rate ($m^3 min^{-1}$)	11	12	60 (15/stream)
Leach liquor: flow rate ($m^3 min^{-1}$)	3.5	12	60 (15/stream)
Cu concentration ($kg m^{-3}$)	3.6	1.3	4
H_2SO_4 concentration ($kg m^{-3}$)	3	1.5	1
Raffinate Cu concentration ($kg m^{-3}$)	0.6	0.05	0.1–0.2
Type of aqueous/organic contacting	Mixer/settler	Mixer/settler	Mixer/settler
Number of extraction and stripping circuits	1	2	4
Number of extraction stages	3	4	3
Number of stripping stages	2	3	2
Mixer dimensions	4 m dia.; 4 m high		$4\frac{1}{2} \times 4\frac{1}{2} \times 3\frac{1}{2}$ m high[a]
Settler dimensions (l × w × d)	44 × 5 × 1 m	20 × 4 × 1 m	36 × $12\frac{1}{2}$ × 1 m
Residence time in each mixer			
Extraction (min)	3		3
Stripping (min)	3		2
Residence time in each settler			
Extraction (min)	6	3	4
Stripping (min)	5	2	5
Electrolyte:			
Flow rate through stripper ($m^3 min^{-1}$)	3.0	0.5	10 (2.5/stream)
Copper concentration (barren, in; $kg m^{-3}$)	36	25	30
Copper concentration (pregnant, out; $kg m^{-3}$)	40	50	55
H_2SO_4 concentration (barren, in; $kg m^{-3}$)	145	185	185
H_2SO_4 concentration (pregnant, out; $kg m^{-3}$)	140	150	150
Organic loss (m^3 (tonne of Cu)$^{-1}$)	0.05	0.08	0.05
Cathode production rate (tonnes day^{-1})	15	20	280

ตารางที่ 1.1 รายละเอียดกรรมวิธีผลิตทองแดงของโรงงานที่ใช้วิธีสกัดทองแดงด้วยตัวทำละลาย (Biswas และ Davenport, 1976)

รายละเอียด	Chambishi (Zambia) (Verney et al., 1969)	Nchanga (Zambia) agitation leach tankhouse (1975)	Shituru (Zaire) (Theys, 1970)	Chuquicamata (Chile) (McArthur and Ledebocr, 1961)	Bluebird, Miami, Arizona - (Power, 1970) solvent extraction	Bagdad, Arizona (Bagdad, 1971) solvent extraction	Nchanga (Zambia) New (1974) solvent extraction tankhouse (1975)
Production rate (tonnes year^{-1})	20,000	110,000	125,000*	130,000	5000	6500	100,000
Electrolyte to cells							
Cu (kg m^{-3})	45	45	55	22	36	50	55
Free H_2SO_4 (kg m^{-3})	30	29	7	54	146	150	150
Fe^{2+} (kg m^{-3})	4	2.1	1.8	3.4	0.2		0.1
Fe^{3+} (kg m^{-3})	6	0.5	1.0	1.4	1.3		0.6
Impurities (kg m^{-3})	Co 2, Mn 2, Ni 0.6, Bi 0.04	Co 0.4, Mn 1.5, Mg 4.5, P 1.5, Al 1.4		As 0.35, Sb 0.04, Mo 0.45, Cl 0.11, HNO_3 0.7			
Solids (kg m^{-3})	0.1	0.2	0.13				
Temperature, °C		55	62	30	25	27	43
Electrolyte from cells							
Cu (kg m^{-3})	25	28	30	8	33	25	30
Free H_2SO_4 (kg m^{-3})	70	59	62	60	151	185	185
Anodes							
Material	Antimonial lead	Sb 6%, Pb 94%	Sb 6%, Pb 94%	Sb 14.5%, Ag 0.6%	Sb 6%, Pb 94%		Sb 6%, Pb 94%
L × W × T (cm)		110 × 85 × 1.2	115 × 75 × 1.1	130 × 85 × 1.0			106 × 88 × 1.5
Spacing (cm)	10	10	9	8	11		10
Life (years)		2–3	2–3	6–7			2
Cathodes							
Substrate	Refinery starting sheets	Refinery starting sheets	Refinery starting sheets	Refinery starting sheets	Refinery starting sheets	Electrowon starting sheets	Refinery starting sheets
L × W (cm)		95 × 95	105 × 85	120 × 90	90 × 90		95 × 95
Wt. of substrate (kg)	4.5	5	5	5	5		5
Deposition time (days)	5	4–5	6	5–8	8		5
Final weight (kg)	40	40–50	45	70	60		80
Analysis % Cu		99.54	99.75	99.9	99.9+	99.9	99.5
Impurities (ppm)	Pb 15, Se 5, Bi 3, Fe 2, Ni 1, As 0.5	Se 1.4, Ni 1.1, Bi 0.4, As 0.2		Cl 65, Fe 33, Pb 29, Sb 4, Ag 1			
Electrowinning cells							
Number	200	800	160	682	48	48 (6 starting sheet, 42 production)	320
L × W × D (m)		4.5 × 1.2 × 1	20 × 1.2 × 1.3	5.8 × 1.1 × 1.5			6.6 × 1.1 × 1.3
Anodes, cathodes	41, 40		195	73, 72	41, 40	49, 48	
Concrete construction	Precast, reinforced	Monolithic, Reinforced			Precast		Precast, reinforced
Lining	Antimonial lead	Sb 6%; Pb 94%	Brick & Asphalt	Mastic	PVC		PVC
Circulation (m^3 min^{-1})	0.01	0.015	0.02		0.05	0.3	0.1–0.2
Electrical conditions							
Rectification	Silicon diode	Silicon diode	Motor gen.	Motor gen.	Silicon diode		Silicon diode
Cell current (A)	13,200	16,000 (max.)	28,000	20,000	12,500	16,000	36,000
Current density (A m^{-2})	180	200 (max.)	235	130	180	195	320
Cathode efficiency	77	85	88	76	80–85		88
Applied voltage	2.5	2.25	2.15	2.05	2.0	2	2.0
Energy per tonne of cathode (kWh)	2700 (DC) (calculated)	2300 (AC)	2600 (DC)	2200 (DC)	2600 (AC)	2200 (DC)	2200 (AC)

ตารางที่ 1.2 รายละเอียดการผลิตทองแดงด้วยไฟฟ้าจากสารละลายทองแดงซัลเฟตที่ได้จากการสกัดทองแดงด้วยตัวทำ (Biswas and Davenport, 1976)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย