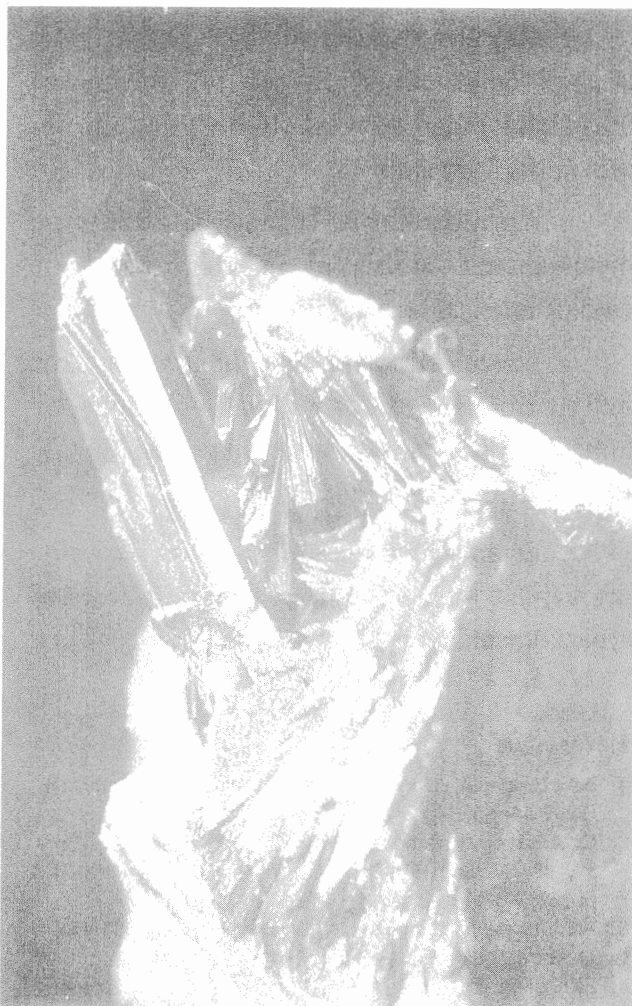


กระบวนการ ไฮโดรเมทัลเลอจี กับแร่พลวง

ดร. ดาวัลย์ วีวรรณเดชะ
ภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และธรณีวิทยาเหมืองแร่
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



แร่พลวง (Antimony Ores) ตามธรรมชาติมักพบในรูปของสารประกอบไตรซัลไฟด์ (Sb_2S_3 , Stibnite) หรืออาจเกิดรวมตัวกับธาตุอื่น ๆ เป็นแร่พลวงซับซ้อน เช่น เจมไซไนท์ ($Pb_4FeSb_6S_{14}$), Zinkenite ($Pb_6Sb_{14}O_{27}$) เป็นต้น

โดยทั่วไปในอุตสาหกรรม จะใช้ประโยชน์ของแร่พลวงในรูปของโลหะพลวง (Sb) หรือในรูปของสารประกอบต่าง ๆ เช่น แอนติโมนีไตรคลอไรด์ ($SbCl_3$), โซเดียม-เมตะแอนติโมเนต ($NaSbO_3$), พลวงออกไซด์ (Sb_2O_3 หรือ Sb_2O_5) และอื่น ๆ แต่ที่พบว่ามีบทบาทสำคัญที่สุดในอุตสาหกรรม คือ พลวงไตรออกไซด์ (Sb_2O_3)

พลวง (Sb) เป็นโลหะสีเงิน, เปราะ, การนำความร้อนและไฟฟ้าค่อนข้างต่ำ มีน้ำหนักอะตอม 121.8, จุดหลอมเหลว $630^\circ C$, จุดเดือด $1380^\circ C$, ความหนาแน่น $6.697 g/cm^3$ ที่ $26^\circ C$ และมีความแข็ง 3.0-3.5 Mohs

โลหะพลวงอาจผลิตโดยตรงจากแร่พลวง หรือจาก byproduct ของ smelting of base metal ores ประเทศที่มีการผลิตโลหะพลวงในโลกมีประมาณ 25 ประเทศ ประเทศหลักๆ ได้แก่ โบลิเวีย, จีน, แอฟริกาใต้ และโซเวียต-รัสเซีย ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 : ปริมาณการผลิตโลหะพลวงในโลก (Sb content, tons)

Country	1982	1983	1984	1985	1986
Bolivia	13612	9951	9281	8925	10243
China	12000	13000	13500	13500	14000
S.Africa	9134	6302	7509	7389	7024
U.S.S.R.	6500	6500	6500	6500	6000
Mexico	1565	2519	3064	4266	3337
Yugoslavia	1517	950	945	1088	859
Turkey	1237	1170	1165	1478	1990
Australia	1146	538	1149	1458	1064
Thailand	972	1740	2874	1808	1486
Morocco	845	454	994	787	928
Peru	724	375	672	452	194
Czechoslovakia	700	800	900	900	1000
Austria	670	659	523	477	514
Guatamala	498	—	80	1100	1649
Spain	461	489	554	250	45
U.S.A.	456	760	505	400	200
Canada	455	385	554	1075	3900
Rumania	400	400	350	600	600
Italy	339	—	244	495	278
France	332	111	—	—	—
Zimbabwe	233	143	130	120	122
Malaysia	114	133	17	27	—
Burma	—	—	—	—	—
Honduras	—	—	320	—	—
Others	100	107	108	100	100
Total	54010	47486	51938	53195	55533

ที่มา : World Metal Statistics (1987)

มาตรฐานการซื้อขายโลหะพลวง

1. ASTM (The American Society for Testing and Materials) ได้กำหนดมาตรฐานสำหรับโลหะพลวงไว้
2. เกรต ดังนี้

ชนิดของเกรต	Sb	As	Pb	S	others
เกรต A	≥99.8%	≤0.005%	≤0.15%	≤0.10%	≤0.05% each
เกรต B	≥95.5%	≤0.1%	≤0.2%	≤0.1%	≤0.1% each

2. JIS (The Japanese International Standard) ได้กำหนดมาตรฐานสำหรับโลหะพลวงไว้ 3 เกรด ตาม JIS H 2112 ดังนี้

ชนิดของเกรด	Sb	As	Pb	S	others
เกรดพิเศษ	≥99.5%	≤0.1%	≤0.2%	≤0.1%	≤0.05% each
เกรดเบอร์ 1	≥99.0%	≤0.2%	≤0.6%	≤0.2%	≤0.1% each
เกรดเบอร์ 2	≥98.5%	—	—	—	—

พลวงไตรออกไซด์ (Sb₂O₃) เป็นผลึกสีขาว มีโครงสร้าง 2 แบบ คือ Cubic (Senamonite) และ Rhombic (Valentinite) มีน้ำหนักโมเลกุล 291.5, จุดหลอมเหลว 656°C, จุดเดือด 1425°C, ความถ่วงจำเพาะ 5.2, มีความแข็ง 2.0–2.5 Mohs, ละลายน้ำได้น้อยมาก (0.01 g/l ที่ 100°C), ละลายได้บ้างในสารละลายต่าง โดยการละลายจะเพิ่มขึ้นเมื่อความเป็นเบสและอุณหภูมิของตัวทำละลายเพิ่มขึ้น ละลายได้ดีในกรดไฮโดรคลอริก, กรดซัลฟูริก แต่ไม่ละลายในกรดไนตริก, ละลายได้ดีในซัลไฟด์ได้เป็นสารละลาย thioantimonate และละลายได้ดีมากใน tartaric acid ได้เป็นสารละลาย antimony tartate

การใช้ประโยชน์ของพลวงไตรออกไซด์

1. ใช้เป็น opacifier และ emulsifier ในการทำน้ำยาเคลือบ (Enamel)

Sb₂O₃ นอกจากจะเป็น opacifier ที่ดีแล้ว ยังเป็น emulsifier ที่ดีอีกด้วย จึงทำให้สารเคลือบผิวที่ได้ มีสมบัติในการเคลือบที่ดี และมีความเป็นเงา

2. ใช้ในเม็ดสี, สี และแลคเกอร์

Sb₂O₃ ใช้เป็นเม็ดสี (pigment) สีขาวได้ดี มีอัตราการดูดซึมน้ำมันต่ำ (ประมาณ 11–13 g/100g pigment) ทนต่อสารเคมี แสง และความร้อน

เนื่องจาก Sb₂O₃ มีโครงสร้างเป็นผลึก จึงช่วยให้แผ่นฟิล์มของสีมีความแข็งแรง แต่สีที่มี Sb₂O₃ เป็น pigment จะแห้งช้าและอ่อนตัว จึงนิยมใช้ร่วมกับ ZnO เพื่อให้ได้สีที่แห้งเร็วขึ้น มีความแข็งแรงและความยืดเกาะสูง

นอกจากนี้ Sb₂O₃ ยังเป็นสารกันไฟ (fireproof), กันการเปียกน้ำ (waterproof) กันสนิม และกันความร้อน จึงนิยมใช้ในสีทาเรือ, อาคาร และสายเคเบิล

3. ใช้ในอุตสาหกรรมแก้ว และเซรามิกส์

Sb₂O₃ ใช้เป็น decolorizer และ clarifier ในการผลิตแก้ว โดยปกติสีเขียวของ FeO ในแก้วจะมีผลต่อสี ความวาว และความใสของแก้ว แต่ถ้าใส่ Sb₂O₃ ลงไป ขณะที่แก้วหลอมเหลว มันจะจมอยู่ส่วนกลาง และเมื่อให้ความร้อนจะทำหน้าที่เป็น decolorizer โดยทำปฏิกิริยากับ FeO นอกจากนี้ที่อุณหภูมิสูงๆ Sb₂O₃ จะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน คายก๊าซ O₂ ออกมา ขณะเดียวกัน Sb₂O₃ เองก็อาจ volatile ที่อุณหภูมิสูงนี้ การเกิดก๊าซ O₂ และ volatile gas ของ Sb₂O₃ จะช่วยขจัดฟองอากาศที่เกิดขึ้นขณะแก้วหลอมเหลว ทำให้ได้แก้วที่ใสขึ้น นั่นคือ Sb₂O₃ ทำหน้าที่เป็น clarifier นั่นเอง

4. ใช้เป็นวัสดุชะลอการติดไฟ (flame retardants) ในเส้นใยและพลาสติก โดยทั่วไปสารชะลอการติดไฟ จะมีหน้าที่พื้นฐานดังนี้

- 4.1 ลดการเผาไหม้ของเส้นใย
- 4.2 ป้องกันการแผ่กระจายของเปลวไฟ
- 4.3 ทำให้อิทธิพลของความร้อนที่มีต่อการเผาไหม้ลดลง
- 4.4 ชัดขวางการเกิดควัน

สารชะลอการติดไฟอุดมคติ: หลังการให้ความร้อนควรเกิดสารซึ่งสามารถขจัดกลไกการเผาไหม้ได้ เราเรียกกลไกนี้ว่า Synergistic system ตัวอย่างได้แก่

– Sb₂O₃ ใน halogen polymer หลังจากเผาเส้นใยซึ่ง treat ด้วย Sb₂O₃ จะเกิดควันคลอไรด์ ซึ่งจะได้ลดอากาศสำหรับเปลวไฟทำให้ไฟดับในที่สุด

– Sb₂O₃ ในพลาสติกบางชนิด ไม่เพียงแต่ช่วยลดความสามารถในการติดไฟ แต่ยังช่วยเพิ่มความทนทานต่อความร้อน แสง และอากาศได้ดีอีกด้วย

นอกจากนี้ยังพบว่าในสหรัฐอเมริกามีการใช้ Sb₂O₃ เป็นสารชะลอการติดไฟในผ้าผ้าม่าน wallpaper และเครื่อง

ใช้ในครัวเรือนกันมาก แต่กรณีสารชะลอการติดไฟในพรมนั้น hydrated aluminium oxide มีข้อได้เปรียบมากกว่า เนื่องจาก Sb_2O_3 เมื่อใช้ร่วมกับ filler บางตัวในพรมจะคายก๊าซพิษออกมา

5. การใช้ประโยชน์อื่น ๆ

- 5.1 ใช้ร่วมกับแอนติโมนีซัลไฟด์เป็น filler ในอุตสาหกรรมยาง
- 5.2 ใช้เป็นตัวตกตะกอน (precipitant) ในการผลิต titanium white
- 5.3 ใช้เติมในน้ำมันเพื่อลดมลภาวะ

5.4 ใช้เป็นคะตะลิสต์ในงานสังเคราะห์

5.5 อื่น ๆ

จากสถิติการใช้สารประกอบของพลวงในอุตสาหกรรมพบว่าพลวงไตรออกไซด์เป็นสารประกอบที่ใช้ประโยชน์มากที่สุด โดยส่วนใหญ่ใช้เป็นสารชะลอการติดไฟ (flame retardant) ซึ่งพบว่าในช่วง 5-10 ปีที่ผ่านมาปริมาณการใช้ Sb_2O_3 เป็นสารชะลอการติดไฟในวัสดุต่าง ๆ ในญี่ปุ่นและสหรัฐอเมริกาเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ดังจะเห็นได้จากตารางแสดงการใช้ประโยชน์ และปริมาณการนำเข้า Sb_2O_3 ในประเทศญี่ปุ่น และตารางทำนายปริมาณการใช้สารประกอบ Sb_2O_3 ในปี 2000 ของสหรัฐอเมริกา

ตารางที่ 2 : การใช้ประโยชน์ของพลวงไตรออกไซด์ในประเทศญี่ปุ่น (หน่วย : ตัน)

Usage	1984	1985	1986	1987	1988
Flame Retardants	8181	7409	7961	8122	8796
Glass	311	298	183	199	294
Paint/Pigment	275	137	107	97	73
Others	410	279	212	126	130
Exprot (estimate)	21	24	24	32	75
Total	9198	8147	8687	8576	9368

ที่มา : สถิติของบริษัท Nissho Iwai ประเทศญี่ปุ่น

ตารางที่ 3 : ปริมาณนำเข้าพลวงไตรออกไซด์ในประเทศญี่ปุ่น (หน่วย : ตัน)

Country	1984	1985	1986	1987	1988
S.Korea	—	—	10	69	44
China	1076	1103	1950	2194	4066
Taiwan	—	36	36	51	139
Hong Kong	17	34	35	—	24
France	99	112	252	300	258
Belgium	2	—	18	24	54
Italy	—	—	—	—	—
U.K.	1000	1212	1117	1578	1359
U.S.S.R.	241	160	80	87	24
U.S.A.	2	15	91	35	108
Mexico	30	—	20	28	72
Bolivia	—	—	—	—	—
S.Africa	—	—	—	2	—
Total	2467	2672	3609	4368	6188

ที่มา : สถิติของบริษัท Nissho Iwai, ประเทศญี่ปุ่น

ตารางที่ 4 : การทำนายปริมาณการใช้พลวงไตรออกไซด์ ในปี 2000 ของสหรัฐอเมริกา (หน่วย : ตัน)

End use	1983	Statistical Projections	2000		
			Contingency forecasts for USA Forecast range		
			Low	High	Probable
Transportation	11500	23000	5000	26000	13000
Flame retardants	10000	23700	10000	25000	20000
Rubber Products	1000	3900	500	1500	1000
Chemicals	2000	7600	2500	5000	3000
Ceramics and glass	1800	2800	1500	3000	2500
Machinery	1800	1000	1000	2500	1500
Other	1612	0	1500	3000	2000
Total	29712	-	22000	66000	43000

ที่มา : Statistical projections, provided by the branch of Economic Analysis, are derived from regression analyses based on 24-year historical time series data and from forecasts of economic indicators such as GNP and FRB index. A statistical projection of zero indicated that demand will vanish at or before 2000, based on the historical relationship.

มาตรฐานการซื้อขายพลวงไตรออกไซด์

1. ASTM กำหนดมาตรฐานสำหรับ commercial grades of Sb_2O_3 ไว้ดังนี้

Sb_2O_3 content : 99.2 – 99.5%
Impurities (As, Fe, Pb, ect.) : $\leq 0.5\%$

2. JIS กำหนดมาตรฐาน (JIS K 8407) สำหรับ commercial grades of Sb_2O_3 ไว้ดังนี้

Sb_2O_3	Pb	Fe	Cl	SO_4
$\geq 98.0\%$	≤ 0.02	≤ 0.01	$\leq 0.1\%$	≤ 0.01

3. Others สำหรับ Sb_2O_3 เกรดอื่น ๆ นั้น การกำหนดมาตรฐานขึ้นกับการนำไปใช้งาน เช่น ตัวอย่างการกำหนดมาตรฐานของบริษัท Nihon Seiko

3.1 ชนิด PATOX-U : Ultra fine particle anti-timony trioxide เนื่องจากใช้งานเฉพาะทางด้านคะตะลิสต์ ซึ่งต้องการ surface activity สูง จึงกำหนดมาตรฐานด้วย

ขนาดของ particle ไว้เป็น 0.01-0.02 ไมครอน ซึ่งจะให้พื้นที่ผิวสูงถึง 50-100 m^2/g

3.2 ชนิด PATOX-L : Coarse particle anti-timony trioxide เนื่องจากใช้งานทางด้านปฏิกิริยา จึงกำหนดมาตรฐานด้วยความบริสุทธิ์ไว้ดังนี้

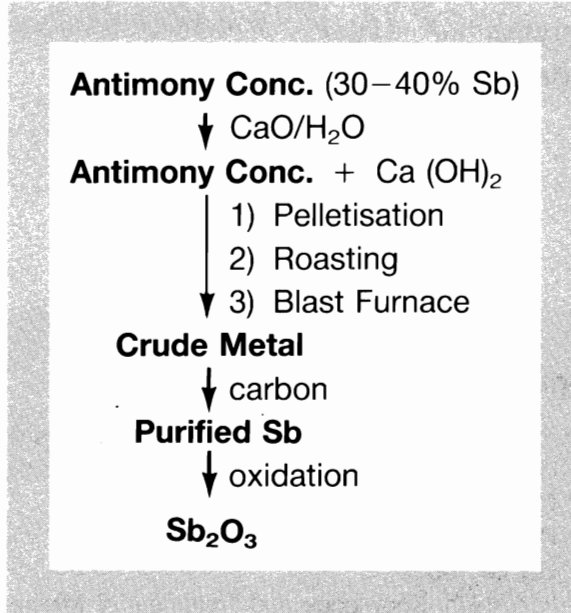
Sb_2O_3	Pb	Fe	SO_4	H_2O
$\geq 99.3\%$	$\leq 0.03\%$	$\leq 0.003\%$	$\leq 0.005\%$	$\leq 0.1\%$

เทคโนโลยีการผลิตพลวงไตรออกไซด์

พลวงไตรออกไซด์ สามารถเตรียมจากแร่พลวงทั้งโดยอาศัยความร้อน หรือโดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีการละลาย ซึ่งพอจะกล่าวพอสังเขปได้ดังต่อไปนี้

1. โดยกระบวนการทางความร้อน (Pyrometallurgical Process) กระบวนการนี้เราจะต้องถลุงให้ได้โลหะ

พลวงที่ค่อนข้างบริสุทธิ์ก่อน แล้วจึงนำไปผ่านขบวนการออกซิเดชัน เพื่อให้ได้ตะกอนขาวของพลวงไตรออกไซด์ ดังแสดงในแผนผังรูปที่ 1 กระบวนการนี้ค่อนข้างยุ่งยาก และค่าใช้จ่ายค่อนข้างสูง



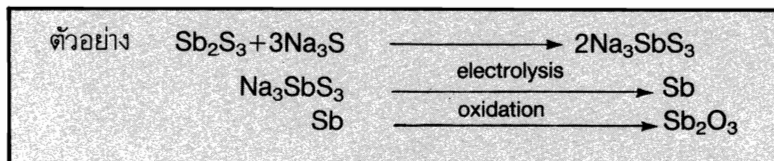
รูปที่ 1 : แผนผังแสดงการผลิตพลวงไตรออกไซด์โดยกระบวนการทางความร้อน

2. โดยกระบวนการทางเคมีและการละลาย (Hydrometallurgical Process) กระบวนการนี้เราสามารถผลิตพลวงไตรออกไซด์ได้โดยตรงจากแร่ โดยอาศัยหลักการละลายและการตกตะกอน เราสามารถขจัดมลทินได้โดยง่าย อันจะเป็นการลดความยุ่งยากและประหยัดพลังงานได้เป็น

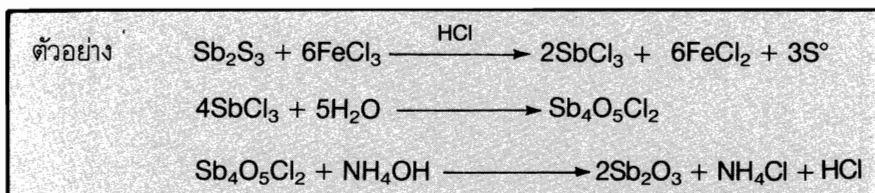
2.1 การแปรสภาพทางเคมีด้วยการละลายแร่ในด่าง (Alkali leaching)

อย่างดี นอกจากนี้เราอาจนำตัวทำละลาย (leaching agent) กลับมาใช้ประโยชน์ใหม่ได้อีกด้วย

กระบวนการไฮโดรเมทัลเลอร์จีนี้ สามารถแบ่งเป็น 2 พวกใหญ่ ๆ คือ



2.2 การแปรสภาพทางเคมีด้วยการละลายแร่ในกรด (Acid leaching)



สำหรับการแปรสภาพทางเคมีด้วยการละลายแร่ในกรดนี้ นอกจากจะสะดวกกว่าการละลายในด่างแล้ว เรายัง

สามารถนำ leaching agent ($FeCl_3$) กลับมาใช้ใหม่ได้ใหม่ โดยนำสารละลาย $FeCl_2$ มาผ่านอากาศหรือก๊าซออกซิเจน

ก็จะได้ FeCl_3 กลับมาใช้ได้โดยง่าย ดังนั้นกระบวนการนี้น่าจะเป็นกระบวนการที่น่าศึกษาโดยละเอียดต่อไป

การแปรสภาพแร่ทางเคมีนี้ นอกจากจะไม่ยุ่งยากซับซ้อนสิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายและพลังงานน้อยกว่าการแปรสภาพแร่ทางความร้อนแล้ว ยังลดปัญหาเกี่ยวกับผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากการถลุงโดยใช้ความร้อนได้อีกด้วย นอกจากนี้การแปรสภาพแร่ทางเคมีนี้ยังเหมาะกับแร่พลวงซับซ้อนที่มีมลทินอื่นปะปนมากและแปรสภาพด้วยวิธีปกติยาก เช่น เจมโซไนต์ (Jamesonite) ซึ่งพบมากทางภาคเหนือของประเทศไทย

เนื่องจากปัจจุบันพบว่าปริมาณความต้องการใช้พลวงไตรออกไซด์ในอุตสาหกรรมเพิ่มขึ้นอย่างมาก ความจำเป็นในการนำแร่พลวงซับซ้อน และพลวงเปอร์เซ็นต์ต่ำมาใช้ประโยชน์มีมากขึ้น ประกอบกับการป้องกันผลกระทบที่มีต่อสภาพแวดล้อม อันเนื่องมาจากการทำงานเป็นสิ่งจำเป็นที่ต้องคำนึงถึง ดังนั้นการแปรสภาพแร่พลวงทางเคมี โดยเฉพาะกระบวนการ acid leaching จึงเป็นเทคโนโลยีที่มีความสำคัญยิ่งทั้งในปัจจุบันและในอนาคต

เอกสารอ้างอิง

1. T.C.Zhao; The Metallurgy of Antimony, Publishing House of Central South University of Technology, Changsha, PRC 1986.
2. P.A.Plunkert, Mineral Facts and Problems, USBM 1985.
3. K.Yoshida, Knowledge and Treatment of Minerals, Japan 1978.
4. Industrial Rare Metal, Shinsosai, Japan 1988.
5. New Metal Data Handbook, Kinzoku Jihyosha, Japan 1989.
6. ปฏิภาณ บุญยะประกัสสร : รายงานการสรุปการสัมมนาวิชาการ เรื่อง "แนวทางการส่งเสริมการใช้แร่ และโลหะในอุตสาหกรรม" จัดโดย กพท. วันที่ 14-15 กรกฎาคม 2531 ณ โรงแรม พัทยา ชลบุรี