หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

ธรรมชาติของโคลัมไบต์-แทนทาไลต์ และวุลแฟรมไมต์

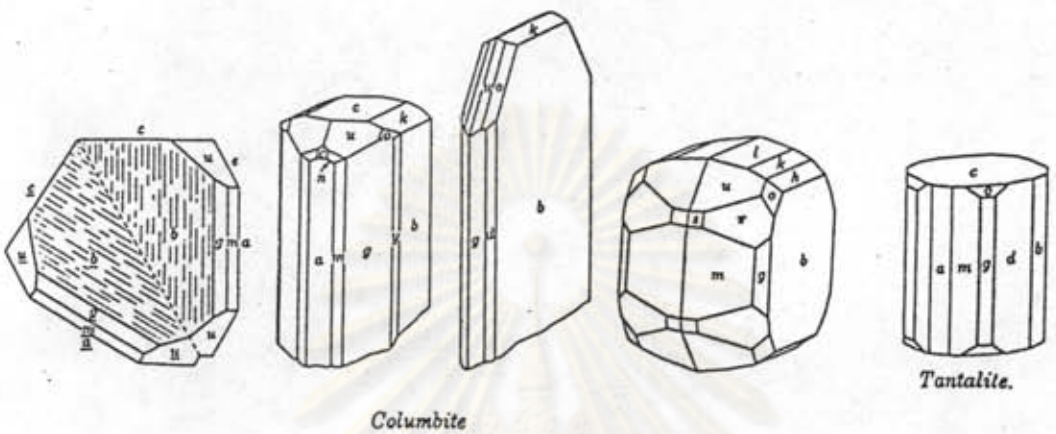
2.1 โคลัมไบต์-แทนทาไลต์

โคลัมไบต์เป็นชื่อแร่ ถ้าเป็นธาตุเรียกโคลัมเบียม (Columbium) พบครั้งแรกในประเทศสหรัฐอเมริกา เรียกตามชื่อเดิมของชื่อประเทศ คือ "โคลัมเบีย" ในประเทศอังกฤษและประเทศอื่นๆ ในยุโรปมักนิยมเรียกธาตุนี้ว่าไนโอเบียม (Niobium) ส่วนแทนทาไลต์เป็นชื่อแร่ หากเป็นชื่อธาตุเรียกแทนทาลัม (Tantalum) พบครั้งแรกในประเทศสวีเดน มาจากชื่อเทพเจ้า Tantalus ในนิทานกรีก ในความหมายที่ว่าแร่นี้ละลายในกรดได้ยาก (1,5-7)

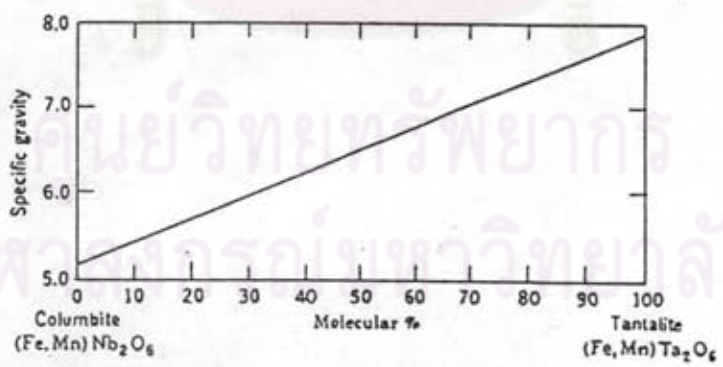
2.1.1 คุณสมบัติทางฟิสิกส์

โคลัมไบต์-แทนทาไลต์ มีรูปผลึกในระบบออร์โทรอมบิก (orthorhombic) มักเกิดเป็นแท่งปริซึมสั้น ๆ หรือแผ่นหนา และผลึกแฝดรูปหัวใจ (รูปที่ 2.1) มีรอยแตกกึ่งโค้งเว้าก้นหอย (Semi-conchoidal fracture) ไปจนกระทั่งแตกไม่เรียบ (Uneven) เปราะ (Brittle) โดยปกติมีสีดำ น้ำตาลดำ มีส่วนของสีน้ำตาลแดงตามขอบเศษชิ้นแร่บาง ๆ สีผง (Streak color) สีแดงเข้ม ไปจนกระทั่งดำ มีความวาวกึ่งโลหะ (Sub-metallic luster) (1,5-13) โคลัมไบต์แข็ง 6 แทนทาไลต์แข็ง 6 - 6.5 ความถ่วงจำเพาะของโคลัมไบต์ 5.20 $\pm$ 0.05 ส่วนของแทนทาไลต์ 7.95 $\pm$ 0.05 (7) น้ำหนักของแร่จะเพิ่มมากขึ้นเมื่อมีส่วนของแทนทาลัมมากขึ้น (5-7) (รูปที่ 2.2)

ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.1 รูปผลึกของโคลัมไบต์-แทนทาไลต์ (6)



รูปที่ 2.2 การเปลี่ยนแปลงค่าความถ่วงจำเพาะ และส่วนประกอบ Nb_2O_5 และ Ta_2O_5 ในโคลัมไบต์-แทนทาไลต์ (7)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.1.2 คุณสมบัติทางเคมี

เป็นแร่ในตระกูลออกไซด์เชิงซ้อนที่มีเหล็ก แมงกานีส ไนโอเบียม และแทนทาลัม หรือจัดเป็นพวกโคลัมเบต แทนทาเลต มีสูตรทั่วไปเป็น AB_2O_6 โดยที่ A คือ Fe^{2+} หรือ Mn^{2+} และ B คือ Nb และ Ta เกิดปะปนกันในรูปผลึกผสมเนื้อเดียว (Solid solution) โดยมีสูตรเคมี $(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$ (1,5) ถ้าเป็นโคลัมไบต์บริสุทธิ์ มีสูตรเคมี $(Fe,Mn)Nb_2O_6$ มี MnO 10.49 % FeO 10.63 % และ Nb_2O_5 78.88 % ถ้าเป็นแทนทาไลต์บริสุทธิ์ มีสูตรเคมี $(Fe,Mn)Ta_2O_6$ โดยมี MnO 6.90 % FeO 6.98 % และ Ta_2O_5 86.12 % (5) มักพบธาตุดีบุกเข้าแทนที่เหล็ก และแมงกานีส ทังสเตนเข้าแทนที่ธาตุไนโอเบียม และแทนทาลัม ส่วนธาตุอื่นๆ เช่น ไทเทเนียม อิตเทรียม ซีเรียม และยูเรเนียม มีปนอยู่บ้างเป็นมลทิน เนื่องจากส่วนประกอบของธาตุไนโอเบียม และแทนทาลัมที่เปลี่ยนแปลงมีผลในการเรียกชื่อ ซึ่งจะเรียกโคลัมไบต์เมื่อแร่นั้นมีธาตุไนโอเบียม มากกว่าแทนทาลัม และเรียกแทนทาไลต์ เมื่อแร่นั้นมีธาตุแทนทาลัมมากกว่าไนโอเบียม โดยทั่วไปโคลัมไบต์จะส่วนประกอบของ Nb_2O_5 เท่ากับ 26-77 % Ta_2O_5 เท่ากับ 1-47 % และแทนทาไลต์จะมีส่วนประกอบของ Nb_2O_5 เท่ากับ 3-40 % Ta_2O_5 เท่ากับ 42-84 % (8) และเนื่องจากเหล็ก และแมงกานีสเข้าแทนที่กันได้ ดังนั้น ถ้ามีปริมาณเหล็กมากกว่าแมงกานีส เท่ากับ Fe : Mn > 3 : 1 จะเรียกว่า Ferrocolumbite และ Ferrotantalite และถ้ามีปริมาณแมงกานีสมากกว่าเหล็ก เท่ากับ Mn : Fe > 3 :1 จะเรียกว่า Manganocolumbite และ Manganotantalite (6,14) ส่วนประกอบทางเคมีของโคลัมไบต์ และ แทนทาไลต์ จากแหล่งต่างๆ แสดงในตารางที่ 2.1 และตารางที่ 2.2

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.1 ส่วนประกอบทางเคมีของโคลัมไบต์ จากแหล่งต่างๆ

หน่วย : เปอร์เซ็นต์

	นอร์เวย์ (6)	สวีเดน (6)	มาดากัสการ์ (8)	ไนจีเรีย (15)	ยูกันดา (15)	สหรัฐอเมริกา (15)	ไทย* (15)	ไทย** (16)	ไทย** (16)	ไทย** (16)
ไนโอเบียมเพนตอกไซด์ (Nb_2O_5)	72.32	68.00	63.77	64.33	55.14	54.09	45.27	51.70	33.11	32.40
แทนทาลัมเพนตอกไซด์ (Ta_2O_5)	5.26	9.88	11.33	5.24	12.90	18.20	21.14	15.31	26.50	19.84
เฟอร์รัสออกไซด์ (FeO)	15.04	5.45	11.38	19.14	10.59	11.21	10.00	15.00	13.30	10.00
แมงกานีสออกไซด์ (MnO)	5.97	14.79	8.79	2.18	8.31	7.07	-	4.60	5.90	8.70
ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2)	-	0.53	1.50	3.85	11.67	-	-	3.60	11.80	10.20
ดีบุก (SnO_2)	0.67	0.88	0.45	3.85	0.20	0.10	-	4.90	3.50	4.00
ทังสติกออกไซด์ (WO_3)	-		-	-	-	-	1.87	1.90	1.7	11.00
แคลเซียมออกไซด์ (CaO)	0.58	-	-	-	-	-	-	-	<0.1	<0.10
ไดรยูเรเนียมออกไซด์ (U_3O_8)	-	-	-	-	-	-	-	<0.10	-	0.85
ซิลิกา (SiO_2)	-	-	-	-	-	-	0.37	<0.10	-	<0.10
เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2)	-	-	-	0.16	-	-	-	0.25	0.25	-

ไทย* = หจก. เอส.เอ. มิเนอร์แร็ลส์

ไทย** = ไม่มีข้อมูลแหล่งที่มา

ตารางที่ 2.2 ส่วนประกอบทางเคมีของแทนทาไลต์ จากแหล่งต่างๆ

หน่วย : เปอร์เซ็นต์

	สวีเดน (6)	ออสเตรเลียเฉลี่ยทั้งหมด (6)	รัสเซีย (6)	บราซิล (15)	สหรัฐ (15)	อัฟริกาใต้ (15)	หจก.เอส เอ.มิเนอแร็ลส์(15)	บ.สหภูเก็ตดินแร่ไทย จำกัด(15)	บ.ไทยแลนด์เมทัลส์แอนด์ออร์จำกัด(15)
ไนโอเบียมเพนตอกไซด์(Nb_2O_5)	27.22	15.11	12.38	9.90	29.78	31.10	27.53	27.43	20.28
แทนทาลัมเพนตอกไซด์ (Ta_2O_5)	53.47	68.65	69.63	65.10	53.28	35.60	34.45	45.09	46.77
เฟอร์รัสออกไซด์ (FeO)	11.91	1.63	2.09	-	6.11	21.55	-	-	-
แมงกานีสออกไซด์ (MnO)	5.66	14.15	12.71	-	10.40	2.95	-	-	-
ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2)	1.30	0.40	0.25	2.20	-	8.40	-	-	-
ดีบุก (SnO_2)	0.44	0.48	0.90	1.10	0.13	trace	2.21	3.20	2.70
ทังสติกออกไซด์ (WO_3)			-	-	-	-	2.10	-	2.12
ไดรยูเรเนียมออกไซด์ (U_3O_8)	-	-	-	-	-	-	0.23	0.51	0.47

จากตารางที่ 2.1 โคลัมไบต์ ของแหล่งจากต่างประเทศ มี Nb_2O_5 ประมาณ 54 - 72 % และ Ta_2O_5 ประมาณ 5 - 18 % ส่วนโคลัมไบต์ ของประเทศไทย มี Nb_2O_5 ประมาณ 32 - 51 % และ Ta_2O_5 ประมาณ 15 - 26 % แสดงให้เห็นว่าโคลัมไบต์จากแหล่งในประเทศไทย มีปริมาณ Nb_2O_5 น้อยกว่า โคลัมไบต์ จากแหล่งต่างประเทศ แต่มีปริมาณ Ta_2O_5 มากกว่า และจากตารางที่ 2.2 แทนทาไลต์ ของแหล่งจากต่างประเทศ มี Ta_2O_5 ประมาณ 35 - 69 % และ Nb_2O_5 ประมาณ 9 - 31 % ส่วนแทนทาไลต์ ของประเทศไทย มี Ta_2O_5 ประมาณ 34 - 46 % และ Nb_2O_5 ประมาณ 20 - 27 % ซึ่งจะเห็นได้ว่าแทนทาไลต์จากแหล่งในประเทศไทย มี Ta_2O_5 น้อยกว่า แทนทาไลต์จากต่างประเทศ แต่ส่วนใหญ่มีปริมาณ Nb_2O_5 มากกว่า

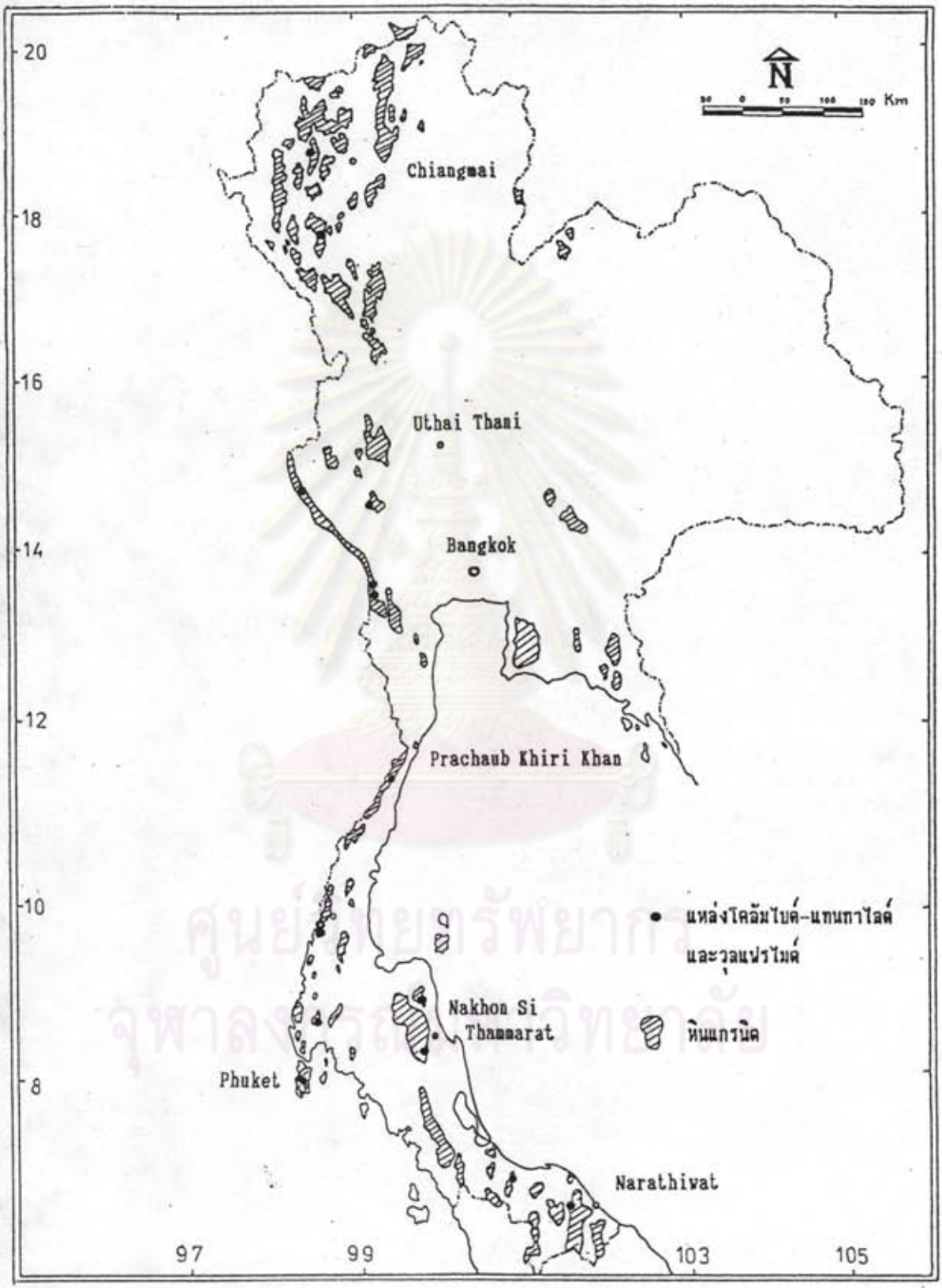
2.1.3 การเกิด

พบในหินแกรนิต (Granite) และเพ็กมาไทต์ (Pegmatite) มักเกิดร่วมกับดีบุก (Cassiterite) แอลไบต์ (Albite) มัสโคไวต์ (Muscovite) ไบโอไทต์ (Biotite) ทัวร์มาลีน (Tourline) เบริล (Beryl) ซาร์มาสไกต์ (Sarmaskite) อะพาไทต์ (Apatite) โทแพซ (Topaz) วุลแฟรไมต์ โมนาไซต์ และเลพิโดไลต์ (Lepidolite) ควอรตซ์ (Quartz) เฟลสปาร์ (Feldspar) และ สปอดูมีน (Spodumene) โคลัมไบต์-แทนทาไลต์ เป็นแร่ที่คงทนต่อการผุกร่อน ดังนั้นจึงมักพบในแหล่งแร่แบบลานแร่ โดยเฉพาะในแหล่งลานแร่ดีบุก (1,5,7)

2.1.4 แหล่ง

ในประเทศไทยพบอยู่ในแหล่งแร่ดีบุกในจังหวัดตรัง พังงา ภูเก็ต ระนอง สงขลา ยะลา ชุมพร กาญจนบุรี ราชบุรี อุทัยธานี และเชียงใหม่ (1) สำหรับแหล่งโคลัมไบต์-แทนทาไลต์ ที่เกิดร่วมกับแร่ดีบุกและวุลแฟรไมต์ ได้แก่ สะเมิง อมก๋อย จังหวัดเชียงใหม่ ปิล็อก จังหวัดกาญจนบุรี สวนผึ้ง จังหวัดราชบุรี ทับสะแก จังหวัดประจวบคีรีขันธ์ จังหวัดระนอง พังงา ภูเก็ต นครศรีธรรมราช สงขลา และ นราธิวาส (17-21) (รูปที่ 2.3)

ในต่างประเทศแหล่งที่สำคัญ ได้แก่ บราซิล รัสเซีย แคนาดา ออสเตรเลียตะวันตก ไนจีเรีย ซาอีร์ โมซัมบิก และสาธารณรัฐประชาชนจีน (1,7)



รูปที่ 2.3 แหล่งแร่ไคลัมไบด์-แทนทาไลด์ วุลแฟรไมด์ และการกระจายตัวของหินแกรนิต (17-21)

ปริมาณสำรองของไนโอเบียม-แทนทาลัม ของโลก U.S. Geological survey ได้ประเมินไว้ว่ามี ไนโอเบียม 9,000 ล้านปอนด์ และ แทนทาลัม 60 ล้าน (22,23) (ตารางที่ 2.3)

ตารางที่ 2.3 ปริมาณสำรองของโคลัมเบียม-แทนทาลัมของโลก (22,23)

หน่วย: ล้านปอนด์

		ไนโอเบียม	แทนทาลัม
อเมริกาเหนือ :	แคนาดา	270	4
อเมริกาใต้ :	บราซิล	7,100	2
ยุโรป :			
	รัสเซีย	1,500	10
	ประเทศอื่น ๆ	-	1
	รวม	1,500	11
แอฟริกา :			
	ไนจีเรีย	140	4
	ซาอีร์	70	7
	ประเทศอื่น ๆ	-	2
	รวม	210	13
เอเชีย :			
	มาเลเซีย	2	2
	ไทย	12	16
	รวม	14	18
	รวมทั้งหมด	9,000	60

- : ไม่มีข้อมูล

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.1.5 การใช้ประโยชน์

โคลัมไบด์-แทนทาไลด์ เป็นสินแร่ที่สำคัญของโลหะแทนทาลัม และไนโอเบียม แทนทาลัมส่วนใหญ่นำไปใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ และอุตสาหกรรมการผลิตโลหะผสมพิเศษที่ทนความร้อนสูง และคงทนต่อการขัดสีซึ่งนำไปใช้ในยานอวกาศ เครื่องยนต์ไอพ่น นอกจากนี้ยังใช้ในการผลิตอวัยวะเทียมในทางศัลยกรรม และทำเครื่องมือทางเคมี สำหรับไนโอเบียมส่วนใหญ่ นำไปใช้ในอุตสาหกรรมเหล็กกล้า ในรูปของเฟอร์โรไนโอเบียม และบางส่วนนำไปใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ และสารเคลือบสี ซึ่งใช้ในรูปของไนโอเบียมออกไซด์ (1,22,23)

ในปี พ.ศ.2526 สหรัฐอเมริกาใช้โลหะแทนทาลัมทั้งหมด 1.2 ล้านปอนด์ ประมาณ 60 % ของปริมาณแทนทาลัมทั้งหมด นำไปใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งส่วนใหญ่ใช้ในการผลิตแทนทาลัม-คาปาซิเตอร์ (Tantalum capaciter) ที่ใช้อยู่ในคอมพิวเตอร์ ระบบโทรคมนาคม เครื่องมือควบคุมการเดินเรือ เครื่องบิน จรวด และระบบอาวุธต่างๆ เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการทำงานสูง ขนาดเล็กกะทัดรัด และมีอายุการใช้งานยาวนาน ประมาณ 14 % ใช้ในการทำโลหะผสมชนิดพิเศษ ที่ทนความร้อนสูง ทนต่อการขัดสี ซึ่งนำไปใช้ในยานอวกาศ เครื่องยนต์ไอพ่น ท่อนำแก๊ส ประมาณ 16 % ใช้ทำโลหะผสมแทนทาลัม-คาร์ไบด์ (Tantalum Carbide) นำไปใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องเจาะ และเครื่องตัด ประมาณ 4 % ใช้ทำเครื่องมือทางเคมี และอุปกรณ์ที่บรรจุโลหะเหลว ทำคอนเดนเซอร์ หรือตัวบุภาชนะที่ใช้ในการผลิตกรดเกลือและสารเคมีอื่นๆ ที่มีความบริสุทธิ์สูง ประมาณ 4 % ใช้ทำอุปกรณ์ในเคาปฏิกรณ์ปรมาณู และ optical glass ที่เหลืออีก ประมาณ 2 % นำไปใช้ในอุตสาหกรรมอื่น ๆ (24)

ในสหพันธ์สาธารณรัฐเยอรมันนี หน่วยงานความรู้ทางธรณีวิทยาและวัตถุดิบ (BGR) ได้ประเมินการใช้งานแทนทาลัมไว้ดังนี้ ประมาณ 55 % ของแทนทาลัมทั้งหมด ใช้ในการทำอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งส่วนใหญ่ใช้ทำคาปาซิเตอร์ ประมาณ 25 % ใช้ทำแทนทาลัม-คาร์ไบด์ และใช้ร่วมกับคาร์ไบด์ของโลหะอื่นๆ อาทิเช่น ทังสเตน ไทเทเนียม และไนโอเบียม เพื่อประยุกต์ใช้ในงานต่าง ๆ เช่น เครื่องตัด ส่วนที่ทนต่อการสึกหรอของเครื่องเจาะ และศูนย์กลางของเครื่องกลึง ประมาณ 10-15 % ใช้ทำอุปกรณ์เคมี ปั๊ม วาล์ว ตัวปฏิกรณ์ปรมาณู และถังเก็บปฏิกรณ์ปรมาณู ประมาณ 6-8 % ใช้ทำอุปกรณ์ทางอุตสาหกรรมการบิน และอุปกรณ์การขนส่ง และอีกประมาณ 1 % ใช้ทำอุปกรณ์ทางด้านกระจกเคาปฏิกรณ์ปรมาณู (16)

017420

ในปี พ.ศ.2526 สหรัฐอเมริกาใช้ในโอเบียมจำนวน 5.7 ล้านปอนด์ ซึ่งเกือบทั้งหมดใช้ในอุตสาหกรรมผลิตเหล็กกล้า ได้แก่โลหะเจือปนคาร์บอนที่มีความแกร่งสูง (High strength low alloy carbon) โลหะเหล็กกล้าเจือ (Alloy steel) เหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel) และโลหะผสมชนิดพิเศษ (Super alloy) ซึ่งใช้ในการทำยานอวกาศ ท่อส่งน้ำมัน และท่อส่งแก๊ส ซึ่งนำไปใช้ในภูมิภาคที่มีอากาศหนาวเย็น ส่วนน้อยนำไปใช้อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ และสารเคลือบสี ซึ่งใช้ในรูปของไนโอเบียม-ออกไซด์ (25)

2.1.6 <u>คุณลักษณะเฉพาะของโคลัมไบด์-แทนทาไลด์ในการซื้อขาย</u>

โคลัมไบด์-แทนทาไลด์ ที่ซื้อขายกันจะมีส่วนประกอบของ Ta_2O_5 ประมาณ 25 - 40 % และ $Ta_2O_5 + Nb_2O_5$ ประมาณ 50 - 70 % (12,15) และคุณลักษณะของแทนทาไลด์-โคลัมไบด์ที่ซื้อขาย แสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 คุณลักษณะของแทนทาไลด์-โคลัมไบด์ ที่ซื้อขายในสหรัฐอเมริกา และประเทศไทย

หน่วย : เปอร์เซ็นต์

	สหรัฐอเมริกา (15)	ไทย (12)	ไทย (15)
Ta_2O_5 ต่ำสุด	40.0	25.0	30.0
$Ta_2O_5 + Nb_2O_5$ ต่ำสุด	70.0	50.0	60.0
SnO_2 สูงสุด	4.0	–	4.0
TiO_2 สูงสุด	4.0	10.0	8.0
$SnO_2 + TiO_2$ สูงสุด	6.0	–	–
$U_3O_8 + ThO_2$ สูงสุด	–	0.5	0.3

– = ไม่มีข้อมูล

2.1.7 <u>ปริมาณการผลิต การส่งออก โคลัมไบต์-แทนทาไลต์ของประเทศไทย</u>

ปริมาณการผลิต และการใช้ไนโอเบียมของโลก ระหว่างปี พ.ศ. 2526-2531 แสดงในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 ปริมาณการผลิต และการใช้ไนโอเบียมของโลก (26,27)

หน่วย : x 1,000 ปอนด์

ปี พ.ศ.	ปริมาณการผลิต	ปริมาณการใช้
2526	-	20,504
2527	30,674	28,666
2528	32,780	29,480
2529	32,149	26,070
2530	20,535	25,564
2531	35,818	28,600

จากตารางที่ 2.5 ปริมาณการผลิต และการใช้ไนโอเบียมของโลก ระหว่างปี พ.ศ. 2527 - 2531 มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ยกเว้นในปี พ.ศ. 2530 ซึ่งมีค่าลดลง แต่ปริมาณการผลิตไนโอเบียม มีค่ามากกว่าปริมาณการใช้ไนโอเบียม (26,27) แสดงว่ามีการผลิตมากเกินพอ

ส่วนปริมาณการผลิต และการใช้แทนทาลัมของโลก ระหว่างปีพ.ศ. 2526-2531 แสดงในตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 ปริมาณการผลิต และการใช้แทนทาลัมของโลก (26,27)

หน่วย : x 1,000 ปอนด์

ปี พ.ศ.	ปริมาณการผลิต	ปริมาณการใช้
2526	-	1,910
2527	694	2,550
2528	695	2,110
2529	473	2,080
2530	544	2,060
2531	637	2,460

จากตารางที่ 2.6 ปริมาณการผลิต และการใช้แทนทาลัมของโลก ระหว่างปีพ.ศ. 2527 - 2530 มีแนวโน้มลดลง แต่ในปี พ.ศ. 2531 มีค่าเพิ่มขึ้น และปริมาณการใช้แทนทาลัม มีค่ามากกว่าปริมาณการผลิตประมาณ 4 เท่า แสดงว่าการผลิตแทนทาลัม ยังไม่เพียงพอต่อปริมาณความต้องการใช้แทนทาลัม

การผลิต การส่งออกและมูลค่าโคลัมไบต์-แทนทาไลต์ ของประเทศไทย ระหว่างปี พ.ศ. 2526-2531 (28) แสดงไว้ในตารางที่ 2.7 จะเห็นว่าปริมาณการผลิตและการส่งออก มีแนวโน้มลดลง อาจเนื่องมาจากโคลัมไบต์-แทนทาไลต์เป็นแร่พลอยได้จากการผลิตแร่ดีบุก เมื่อมีการผลิตดีบุกลดลง จึงทำให้ผลผลิตโคลัมไบต์-แทนทาไลต์ลดลง แต่ปริมาณการส่งออก ในปี พ.ศ. 2530 และ พ.ศ. 2531 มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น ก็อาจเนื่องมาจากปริมาณความต้องการของตลาดโลก มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 2.7 ผลผลิต การส่งออก และมูลค่า โคลัมไบต์-แทนทาไลต์ของประเทศไทย ระหว่างปี พ.ศ. 2526-2531 (28)

ปริมาณ : ตัน

	พ.ศ.					
	2526	2527	2528	2529	2530	2531
การผลิต (จังหวัด)						
อุทัยธานี	477	465	265	80	180	-
ประจวบคีรีขันธ์	-	-	2	4	-	-
กาญจนบุรี	68	-	112	9	-	-
ราชบุรี	-	9	-	-	-	-
นครศรีธรรมราช	-	-	7	7	3	12
ภูเก็ต	-	-	16	21	-	112
สุราษฎร์ธานี	-	3	-	-	-	-
ตรัง	4	-	-	-	-	-
รวม	549	477	432	121	183	124
มูลค่า (ล้านบาท)	227.2	230.0	230.5	47.6	61.1	69.1
การส่งออก (ประเทศ)						
แคนาดา	-	-	-	-	9	-
เยอรมันตะวันตก	10	-	40	-	22	-
ฮ่องกง	-	-	-	-	-	62
ญี่ปุ่น	-	-	-	-	10	-
เนเธอร์แลนด์	-	-	9	13	2	24
สหรัฐอเมริกา	28	106	-	-	-	10
รวม	38	106	49	13	43	96
มูลค่า (ล้านบาท)	7.5	41.6	17.8	2.4	7.0	17.5

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

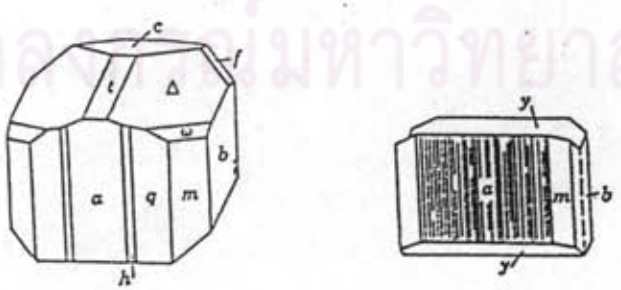
2.2 วุลแฟรไมด์

วุลแฟรไมด์ เดิมทีเรียกชื่อแร่นี้ว่า วุลแฟรม (Wolfram)(9) ซึ่งเป็นคำแปลจากภาษาเยอรมัน มาจากคำว่า Lupi spuma ในภาษาลาตินเรียกชื่อแร่นี้ว่า Wolffoam หรือ Wolfcream เนื่องจากในดีบุกที่มีวุลแฟรไมด์ปนอยู่ เมื่อทำการถลุงจะเกิดฟองขึ้นที่ผิวหน้าขณะที่ดีบุกหลอมเหลว แร่กลุ่มนี้ประกอบด้วย วุลแฟรไมด์ เฮิบเนอไรด์ (Huebnerite) และเฟอร์เบอไรด์ (Ferberite)

2.2.1 คุณสมบัติทางฟิสิกส์

รูปผลึกระบบโมโนคลินิก (Monoclinic) มักเกิดเป็นแผ่นหนา หรือรูปแท่งปริซึมสั้นๆ (รูปที่ 2.4) ผลึกมักแตกเป็นแผ่นได้ง่าย พบทั้งเป็นแผ่นซ้อนกันบางๆ คล้ายใบมีดโกนซ้อนเรียงกัน (Blade) และพบเป็นแผ่นซ้อนเรียงกันค่อนข้างหนา (Lamellar) บางครั้งพบเป็นแท่งเรียงกัน (Columnar) และแบบมวลเม็ดเนื้อสมานแน่น (Massive granular) มักแสดงแนวแตกเรียบที่สมบูรณ์แนวหนึ่งอยู่เสมอ ความแข็ง 4 - 4.5 ความถ่วงจำเพาะ 7.25 - 7.60 น้ำหนักของแร่จะเพิ่มมากขึ้น ตามปริมาณของเหล็กที่เพิ่มขึ้น ความวาวกึ่งโลหะถึงวาวคล้ายยางสน (Resinous) วุลแฟรไมด์ที่มีสีน้ำตาลแดงจะมีสีผงสีน้ำตาลแดงออกดำ เฟอร์เบอไรด์ที่มีสีดำ จะมีสีผงสีน้ำตาลเข้มถึงดำ ส่วนเฮิบเนอไรด์สีน้ำตาล จะมีสีผงสีน้ำตาลออกเหลือง (1,5,6,29)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.4 รูปผลึกของวุลแฟรไมด์ (29)

2.2.2 คุณสมบัติทางเคมี

วุลแฟรไมด์มีสูตรเคมี $(Fe,Mn)WO_4$ เฮิบเนอไรด์มีสูตรเคมี $MnWO_4$ เฟอร์เบอไรด์มีสูตรเคมี $FeWO_4$ เหล็กและแมงกานีสสามารถแทนที่กันได้ เฮิบเนอไรด์มีอัตราส่วนของแมงกานีสต่อเหล็กเท่ากับ 4:1 เฟอร์เบอไรด์มีอัตราส่วนของเหล็กต่อแมงกานีสเท่ากับ 4:1 ส่วนวุลแฟรไมด์จะมีอัตราส่วนของเหล็กต่อแมงกานีส อยู่ระหว่างเฮิบเนอไรด์และเฟอร์เบอไรด์ (9) ในเฟอร์เบอไรด์มีทังสติกออกไซด์ (WO_3) เท่ากับ 76.3 % ส่วนเฮิบเบอไรด์มีทังสติกออกไซด์ (WO_3) เท่ากับ 76.6 % (1) ส่วนประกอบทางเคมีของวุลแฟรไมด์ จากแหล่งต่างๆ แสดงในตารางที่ 2.8

ตารางที่ 2.8 ส่วนประกอบทางเคมีของวุลแฟรไมด์ จากแหล่งต่างๆ

หน่วย : เปอร์เซ็นต์

	อังกฤษ (29)	โปรตุเกต (29)	แคนาดา (29)	ไทย* (21)	ไทย* (21)
ทังสติกออกไซด์ (WO_3)	74.84	74.78	75.45	68.72	67.88
เฟอร์ริกออกไซด์ (Fe_2O_3)	0.70	-	-	18.32	18.10
เฟอร์รัสออกไซด์ (FeO)	10.81	5.33	15.75	-	-
แมงกานีสออกไซด์ (MnO)	12.55	20.29	8.31	7.94	7.81
ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2)	-	-	-	0.09	0.08
ดีบุก (SnO_2)	-	-	-	1.20	2.33
ไนโอเบียมเพนตอกไซด์ (Nb_2O_5)	0.26	-	trace	3.85	3.81
แทนทาลัมเพนตอกไซด์ (Ta_2O_5)		-	trace	-	-
แคลเซียมออกไซด์ (Cao)	0.80	-	-	-	-
แมกนีเซียมออกไซด์ (Mgo)	0.12	-	-	-	-
ซิลิกา (SiO_2)	0.30	-	-	-	-

ไทย* : จังหวัดแม่ฮ่องสอน

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จากตารางที่ 2.8 จะเห็นว่าวุลแฟรไมด์ ของประเทศไทย มีปริมาณ WO_3 น้อยกว่าวุลแฟรไมด์ จากแหล่งต่างประเทศ คือ วุลแฟรไมด์ ของประเทศไทย มี WO_3 ประมาณ 67 - 68 % ส่วนวุลแฟรไมด์ จากแหล่งต่างประเทศ มี WO_3 ประมาณ 74 -75 %

2.2.3 การเกิด

พบในสายเพกมาไทด์ หรือในสายควอรตซ์ชนิดอุณหภูมิสูง ที่มีความสัมพันธ์กับหินแกรนิต บางครั้งเกิดร่วมกับสายแร่ซัลไฟด์ และมักพบเกิดร่วมกับดีบุก ชีไลต์ (Scheelite) โคลัมไบต์-แทนทาไลต์ บิสมัท (Bismuth) ไพไรต์ (Pyrite) กาลีนา (Galena) สฟาเลอไรต์ (Sphalerite) และอาร์เซโนไพไรต์ (Arsenopyrite) ในสายแร่บางแห่งอาจพบเฉพาะวุลแฟรไมด์ทั้งหมด โดยปกติไม่ค่อยพบวุลแฟรไมด์ในบริเวณที่เป็นแหล่งลานแร่ เนื่องจากผุพังได้ง่าย (1,7)

2.2.4 แหล่ง

ในประเทศไทยมักพบวุลแฟรไมด์เกิดร่วมกับดีบุก ได้แก่บริเวณหมู่เหมืองแม่ลามา อำเภอแม่สะเรียง จังหวัดแม่ฮ่องสอน เขาศูน อำเภอฉวางจังหวัดนครศรีธรรมราช คลองศก จังหวัดสุราษฎร์ธานี ดอยหมอก อำเภอเวียงป่าเป้า จังหวัดเชียงราย และดอยโง้ม จังหวัดแพร่ นอกจากนี้ยังพบที่จังหวัดเชียงใหม่ จังหวัดประจวบคีรีขันธ์ และจังหวัดพังงา (1) แหล่งวุลแฟรไมด์ที่เกิดร่วมกับโคลัมไบต์-แทนทาไลต์ แสดงในรูปที่ 2.3

ปริมาณวุลแฟรไมด์ ในตลาดโลกประมาณ 60 % มาจากประเทศจีน ประเทศอื่นๆ ที่มีการผลิตวุลแฟรไมด์ ได้แก่ รัสเซีย โบลิเวีย ออสเตรเลีย สหรัฐอเมริกา (7) ปริมาณสำรองทั้งสเตนของโลก มีทั้งหมดประมาณ 2.8 ล้านตัน ประเทศจีนมีปริมาณสำรองมากที่สุด คือ 1.2 ล้านตัน และ ประเทศไทยมีประมาณ 30,000 ตัน (30) (ตารางที่ 2.9)

ตารางที่ 2.9 ปริมาณสำรองทังสเตนของโลก (30) (หน่วย : x 1000 เมตริกตัน)

	ปริมาณสำรอง
อเมริกาเหนือ :	
สหรัฐอเมริกา	150
แคนาดา.....	480
เม็กซิโก.....	8
รวม.....	648
อเมริกาใต้:	
โบลิเวีย.....	45
บราซิล.....	20
ประเทศอื่น ๆ	15
รวม.....	80
ยุโรป:	
ออสเตรีย.....	15
ฝรั่งเศส.....	20
โปรตุเกต.....	40
รัสเซีย.....	280
อังกฤษ.....	70
ประเทศอื่น ๆ	25
รวม.....	450
แอฟริกา:	
ระวันดา.....	5
ซิมบับเว.....	5
ประเทศอื่น ๆ	10
รวม.....	20
เอเชีย:	
พม่า.....	15
จีน.....	1,200
เกาหลีเหนือ.....	80
เกาหลีใต้.....	58
มาเลเซีย.....	17
ไทย.....	30
ตุรกี.....	65
ประเทศอื่น ๆ	5
รวม.....	1,470
ออสเตรเลีย.....	130
ประเทศอื่น ๆ	10
รวม.....	140
รวมทั้งหมด	2,808

2.2.5 การใช้ประโยชน์

วุลแฟรไมด์เป็นสินแร่ทังสเตนอันดับหนึ่ง โลหะทังสเตนใช้ทำไส้หลอดไฟฟ้า ผสมเหล็กให้มีความแข็งแกร่ง เพื่อใช้ทำอุปกรณ์เครื่องจักรกล ทำเกราะ มีดโกน หัวเจาะ ตะไบ และใบเลื่อย (1) ถ้าผสมกับคาร์บอน นิกเกิลและโคบอลต์ จะมีคุณสมบัติแข็งเป็นพิเศษ ใช้ทำเป็นวัตถุสำหรับตัดเหล็กกล้าที่ใช้ความเร็วสูง นอกจากนี้ยังใช้ทำสีย้อมไหม ผสมแก้ว เครื่องปั้นดินเผา ทำฟิล์มเอกซ์เรย์ และหลอดโทรทัศน์สี (30)

2.2.6 คุณลักษณะเฉพาะของวุลแฟรไมด์ ในการซื้อขาย

ในการซื้อขายวุลแฟรไมด์โดยทั่วไปหัวแร่จะมีปริมาณทังสติกออกไซด์ (WO_3) อย่างน้อย 65 % และสารหนู (As) ไม่เกิน 0.2 % (15) (ตารางที่ 2.10)

ตารางที่ 2.10 คุณลักษณะของวุลแฟรไมด์ในทางการค้าของสหรัฐอเมริกา และที่ซื้อขายในประเทศไทย (15) หน่วย : เปอร์เซ็นต์

	สหรัฐอเมริกา	ไทย
ทังสติกออกไซด์ (WO_3) ต่ำสุด	65.00	65.00
ทองแดงออกไซด์ (CuO) สูงสุด	0.03	-
บิสมัสออกไซด์ (Bi_2O_3) สูงสุด	0.50	-
โมลิบดิกออกไซด์ (MoO_3) สูงสุด	0.40	0.03*
ดีบุก (Sn) สูงสุด	1.50	1.00
พลวง (Sb) สูงสุด	0.50	-
ตะกั่ว (Pb) สูงสุด	0.10	-
กำมะถัน (S) สูงสุด	0.50	-
สารหนู (As) สูงสุด	0.25	0.20
ฟอสฟอรัส (P) สูงสุด	0.03	0.05

* : ปริมาณโมลิบดีนัม (Mo)

2.2.7 ปริมาณการผลิต การส่งออก วุลแฟรไมด์ของประเทศไทย

ปริมาณการผลิต และปริมาณการใช้ทังสเตนของโลก ระหว่างปี พ.ศ. 2528 - 2531 แสดงในตารางที่ 2.11

ตารางที่ 2.11 ปริมาณการผลิต และปริมาณการใช้ทังสเตนของโลก ระหว่างปี พ.ศ. 2528 - 2531 (27)

หน่วย : ตัน

ปี พ.ศ.	ปริมาณการผลิต	ปริมาณการใช้
2528	48,086	40,342
2529	44,189	36,890
2530	39,168	36,577
2531	39,250	37,792

จากตารางที่ 2.11 ปริมาณการผลิต และปริมาณการใช้ทังสเตนของโลก ระหว่างปี พ.ศ. 2528 - 2530 มีค่าลดลง แต่ในปี พ.ศ. 2531 มีค่าเพิ่มขึ้น และปริมาณการผลิตทังสเตน มีมากกว่าปริมาณความต้องการใช้ทังสเตน แสดงว่ามีปริมาณทังสเตนมากเกินพอ

การผลิต การส่งออก และมูลค่าของวุลแฟรไมด์ ของประเทศไทย ระหว่างปี พ.ศ. 2526 - 2531 แสดงไว้ในตารางที่ 2.12 และตารางที่ 2.13 จะเห็นได้ว่าทั้งปริมาณการผลิตและปริมาณการส่งออก มีการเปลี่ยนแปลงไม่แน่นอน แต่มีแนวโน้มลดลง

ตารางที่ 2.12 การผลิต และมูลค่าของวุลแฟรไมต์ ของประเทศไทย ระหว่าง ปี พ.ศ. 2526-2531 (28)

ปริมาณ: ตัน

	2526	2527	2528	2529	2530	2531
<u>การผลิต(จังหวัด)</u>						
เชียงใหม่	12	5	13	5	7	2
ลำปาง	12	3	-	1	3	3
แม่ฮ่องสอน	17	39	36	22	32	27
แพร่	237	405	267	339	380	269
ตาก	67	87	60	30	46	59
กาญจนบุรี	176	266	214	185	298	263
สุพรรณบุรี	-	-	-	15	2	7
นครศรีธรรมราช	133	162	108	15	22	42
ภูเก็ต	30	40	16	14	19	2
ระนอง	20	24	20	9	8	20
สงขลา	95	98	109	70	58	39
พังงา	16	15	13	7	5	3
ยะลา	0.3	-	-	-	-	-
รวม	815	1,144	856	712	880	736
มูลค่า(ล้านบาท)	111.9	162.7	112.4	58.2	74.8	75.3

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.13 การส่งออก และมูลค่า ของวุลแฟรไมต์ ของประเทศไทย ระหว่าง ปี พ.ศ. 2526-2531 (28)

ปริมาณ: ตัน

	2526	2527	2528	2529	2530	2531
การส่งออก(ประเทศ)						
เชคโกสโลวาเกีย	20	-	-	-	-	-
เยอรมันตะวันตก	117	104	138	241	150	116
ฮ่องกง	-	-	36	-	-	15
อินเดีย	2	-	-	-	-	-
ญี่ปุ่น	-	10	-	11	37	5
เนเธอร์แลนด์	308	90	68	-	29	20
สิงคโปร์	37	56	-	18	16	10
สวีเดน	44	18	-	-	18	108
อังกฤษ	-	-	20	18	-	-
สหรัฐอเมริกา	264	1,100	504	504	610	411
รวม	792	1,378	766	792	860	685
มูลค่า(ล้านบาท)	87.6	158.5	85.1	54.0	56.0	54.1

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.3 การสลาย (Decomposition) วุลแฟรไมต์

เนื่องจากทังสเตน เป็นโลหะที่มีจุดหลอมเหลวสูงมาก (3,410 ± 20 องศาเซลเซียส) ดังนั้นการถลุงเอาโลหะทังสเตน จึงนิยมใช้วิธีการสลายทางเคมี (Chemical decomposition) และ การทำให้บริสุทธิ์ (Purification) มากกว่าวิธีการทาง Pyrometallurgy การถลุงแร่ทังสเตนมักจะผลิตออกมาในรูปของผลผลิตชั้นกลาง (Intermediate product) ก่อน เช่น กรดทังสติกหรืออัลคาไลทังสเตต (Alkali tungstate) จากนั้นจึงนำไปสลายตัวและรีดิวซ์ (Reduce) เป็นโลหะทังสเตนอีกครั้งหนึ่ง (4,31)

2.3.1 การสลายด้วยโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3)และโพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) (4)

วิธีนี้จะหลอม (Fuse) วุลแฟรไมต์ กับโซเดียมคาร์บอเนต หรือ โพแทสเซียมคาร์บอเนต เกิดเป็นโซเดียมทังสเตต (Na_2WO_4) หรือโพแทสเซียมทังสเตต (K_2WO_3) เอาไปละลายน้ำแล้วสกัด (Extract)ด้วยกรดไฮโดรคลอริก (HCI) เป็น H_2WO_4 แล้วนำไปเผาเป็นทังสติกออกไซด์ ดังสมการ

$$Na_2WO_4(s) + 2HCL(l) \longrightarrow H_2WO_4(s) + 2NaCl(l)$$

$$Na_2CO_3(s) + HCl(l) \longrightarrow 2NaCl(l) + 2H_2O(l) + CO_2(g)$$

$$H_2WO_4(s) \xrightarrow{heat} WO_3(s) + H_2O(g)$$

2.3.2 การสลายด้วยโซเดียมไนเตรท ($NaNO_3$) (4)

เป็นวิธีการที่คิดค้นโดย W.B. Stoddard โดยการบดแร่ทังสเตนกับด่านผสมด้วยน้ำ และโซเดียมไนเตรทในหม้อบดในอัตราส่วนดังนี้

วุลแฟรไมต์ (72 % WO_3)	125	ส่วน
โซเดียมไนเตรท	100	ส่วน
ด่าน	20-30	ส่วน
น้ำในปริมาณที่พอทำให้ชื้น		

จากนั้นนำส่วนผสมไปเผา (Combustion) โซเดียมไนเตรท จะทำปฏิกิริยากับคาร์บอน เกิดเป็นโซเดียมคาร์บอเนต ซึ่งจะไปทำปฏิกิริยากับแร่ทังสเตน ทำให้ได้โซเดียมทังสเตต (Na_2WO_4) จากนั้นจึงนำเอาไปสกัดเอาทังสติกออกไซด์ โดยใช้กรดไฮโดรคลอริกทำนองเดียวกันกับข้อ 2.3.1

2.3.3 <u>การสลายด้วยแอมโมเนีย</u> (4)

วิธีนี้ใช้สารละลายแอมโมเนีย ผสมกับแอมโมเนียมคาร์บอเนต หรือเกลือแอมโมเนีย สลายสินแร่ทังสเตน หรือส่วนที่เหลือจากการละลายที่มีทังสเตนปะปนอยู่ ภายใต้ความดัน แล้วนำสารละลายไปตกผลึกแอมโมเนียมพาราทังสเตต (Ammonium Paratungstate)

2.3.4 <u>การสลายด้วยไบซัลเฟต (Bisulfate)</u> (4)

วิธีนี้เป็นการหลอมโพแทสเซียมไบซัลเฟต ($KHSO_4$) หรือโซเดียมไบซัลเฟต ($NaHSO_4$) กับวุลแฟรไมต์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส จะได้ Na_2WO_4 หรือ K_2WO_4 แล้วสกัดด้วยกรดไฮโดรคลอริกได้ตะกอน H_2WO_4 รวมกับตะกอนของแร่อื่น เช่น ควอรตซ์ และดีบุกเป็นต้น ดังนั้นจึงต้องเอาตะกอนนี้ไปสลายด้วยแอมโมเนียมคาร์บอเนต เพื่อละลาย H_2WO_4 ให้เป็นแอมโมเนียมทังสเตต ดังสมการ

$$2K_2O.5\,WO_4.4H_2O(s) + 5(NH_4)_2CO_3(s) \text{ ------>}$$
$$2K_2CO_3(s) + 5(NH_4)_2WO_4(l) + 3CO_2(g) + H_2O(l)$$

จากนั้นกรองเอาส่วนที่ไม่ละลายทิ้ง แล้วนำเอาสารละลายไปตกผลึกแอมโมเนียมพาราทังสเตต

2.3.5 <u>การสลายด้วยแคลเซียมคาร์บอเนต ($CaCO_3$) และ โซเดียมคลอไรด์ (NaCl)</u> (4)

F.Jean, L.Weiss และ A.Martin แนะนำให้ใช้หินปูนผสมโซเดียมคลอไรด์ ในการสลายวุลแฟรไมต์ โดยมีส่วนผสมดังนี้

วุลแฟรไมต์	200	ส่วน
หินปูน	200	ส่วน
โซเดียมคลอไรด์	50-100	ส่วน
อุณหภูมิ	700-775	องศาเซลเซียส
เวลา	30 นาที ถึง 2	ชั่วโมง

ปฏิกิริยาที่เกิดจากการเผา

$$Fe_3MnW_4O_{16}(s) + 8NaCl(s) \longrightarrow 4Na_2WO_4(s) + 3FeCl_2(s) + MnCl_2(s)$$

นำส่วนผสมที่ผ่านการเผาไปละลายน้ำ และเติม HCl เพื่อตกตะกอน H_2WO_4

2.3.6 <u>การสลายด้วยแมกนีเซียมคลอไรด์ ($MgCl_2$)</u> (4)

ผสมแมกนีเซียมคลอไรด์กับวุลแฟรไมต์ บดในหม้อบด แล้วนำไปหลอมในเตาที่อุณหภูมิ 1,200-1,300 องศาเซลเซียส จะเกิดแมกนีเซียมทังสเตต แมงกานีสคลอไรด์ และเหล็กคลอไรด์ นำส่วนผสมที่ผ่านการเผาแล้วไปละลายน้ำเดือด เพื่อละลายเอาแมกนีเซียมทังสเตตออกมา แล้วเติม แอมโมเนียมคาร์บอเนต เพื่อให้แมกนีเซียม ตกตะกอน และแยกเอาสารละลายไปตกผลึกแอมโมเนียมพาราทังสเตต

2.3.7 <u>การสลายด้วยอัลคาไลไฮดรอกไซด์ (Alkali Hydroxide)</u> (4)

เป็นวิธีการสลายวุลแฟรไมต์ ด้วยอัลคาไลไฮดรอกไซด์ โดยใช้ความร้อนและความดัน เกิดเป็นอัลคาไลทังสเตต D.J. Giles และ J.E. Giles ได้ใช้ NaOH สลายวุลแฟรไมต์ในภาชนะปิด โดยให้ความร้อนและความดัน 60 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ซึ่งจะได้โซเดียมทังสเตต เหล็กและแมงกานีสไฮดรอกไซด์ ดังปฏิกิริยา

$$(Fe,Mn)WO_4\ (s) + 2NaOH\ (l) \longrightarrow (Fe,Mn)(OH)_2\ (s) + Na_2WO_4\ (l)$$

ในกรณีนี้ถ้าแร่ปอนมีซิลิกา และฟอสฟอรัส จะถูกละลายออกมาด้วย ดังนั้นต้องกำจัดโดยการเติมแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($Ca(OH)_2$) ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาดังนี้

$$Ca(OH)_2(s) + Na_2SiO_3(l) \longrightarrow CaSiO_3(s) + 2NaOH(l)$$

$$Ca(OH)_2(s) + 2Na_3PO_4(l) \longrightarrow Ca(PO_4)_2(s) + 6NaOH(l)$$

จากนั้นจึงกรองเอาเหล็กไฮดรอกไซด์ แมงกานีสไฮดรอกไซด์ แคลเซียมซิลิเกต ($CaSiO_3$) แคลเซียมฟอสเฟต ($Ca(PO_4)_2$) ออกจากสารละลาย Na_2WO_4 แล้วเติมแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($Ca(OH)_2$) จะเกิดเป็นชีไลต์สังเคราะห์ดังสมการ

$$Ca(OH)_2(s) + Na_2WO_4(l) \longrightarrow CaWO_4(s) + 2NaOH(l)$$

กรองเอาชีไลต์ที่สังเคราะห์ได้ แล้วนำไปสกัดด้วยกรดไฮโดรคลอริกดังสมการ

$$CaWO_4(s) + 2HCl(l) \longrightarrow H_2WO_4(s) + CaCl_2(l)$$

2.3.8 <u>การสลายด้วยกรด</u> (4)

2.3.8.1 <u>กรดไฮโดรคลอริก (HCl)</u> C.M.Johnson ได้คิดวิธีการสลายวุลแฟรไมต์ หรือชีไลต์ ด้วยกรดไฮโดรคลอริก ผสมโซเดียมคลอเรต และโปแตสเซียมคลอเรต เล็กน้อย ในภาชนะเซรามิก ในอัตราส่วนของแร่ต่อกรดไฮโดรคลอริกเท่ากับ 125 ต่อ 111 ปอนด์ ใช้อุณหภูมิประมาณ 90 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการสลายตัว 10-18 ชั่วโมง กรองเอาสารละลายทิ้ง เก็บส่วนที่เหลือ (Residue) นำมาละลายด้วยแอมโมเนีย เพื่อละลายเอากรดทังสติกไปตกผลึกเป็นแอมโมเนียมพาราทังสเตต หรือจะนำส่วนที่เหลือไปใช้โดยตรงในโรงงานถลุงเหล็กกล้าทังสเตน

J.Ban ได้ทำการสลายวุลแฟรไมต์ด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น โดยใช้ไฟอ่อน ๆ แล้วแยกเอาสารละลายทิ้งเก็บส่วนที่เหลือ มาเติมสารละลายของ bleaching powder ซึ่งผสมวุลแฟรไมต์กับกรดไฮโดรคลอริก ในปริมาณที่เหมาะสม แล้วคนช้า ๆ แคลเซียมไฮเปอคลอไรต์จะทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริก ทำให้คลอรีนอยู่ในสภาวะ nasent state ซึ่งสามารถละลายเอาเหล็ก และแมงกานีสหรือสารอื่น ๆ ที่อยู่ในส่วนที่เหลือนี้ได้ จากนั้นเติมกรดซิทริก (Citric acid) เพื่อที่จะเปลี่ยนแปลงคลอไรต์

ที่ไม่ละลายของเหล็ก ให้เกิดเป็นเหล็กซิเทรทซึ่งสามารถละลายน้ำได้ แล้วล้างส่วนที่เหลือให้สะอาด เติมแอมโมเนีย เพื่อละลายกรดทังสติกให้เกิดเป็นแอมโมเนียมพาราทังสเตท

2.3.8.2 กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) J.C. Butterfield สลายเหล็กและแมงกานีส ออกจากวุลแฟรไมต์ โดยการต้มวุลแฟรไมต์กับกรดซัลฟิวริก จากนั้นนำส่วนที่เหลือมาเติมกรดซัลฟิวริก โซเดียมคลอไรด์ และโซเดียมไนเตรท อีกครั้งหนึ่งเพื่อสลายเอาเหล็กและแมงกานีสออกไซด์ออกให้หมด แล้วจึงนำส่วนที่เหลือที่มี Na_2WO_4 มาสกัดด้วยกรดไฮโดรคลอริก เป็นกรดทังสติก

K. Anjow พบว่าปฏิกิริยาที่เกิดจากวุลแฟรไมต์ กับกรดซัลฟิวริกหรือกรดไฮโดรคลอริกนั้น มักเกิดไม่สมบูรณ์เนื่องจากมี coating หรือ film ของสารที่เกิดจากปฏิกิริยาเคลือบอยู่ที่ผิวเม็ดแร่ ทำให้กรดไม่สามารถที่จะเข้าทำปฏิกิริยาเข้าไปข้างในเม็ดแร่ต่อไปได้ สารเหล่านี้ได้แก่ ซัลเฟต คลอเรต หรือไนเตรต ของเหล็ก แมงกานีส แคลเซียม หรือโลหะชนิดอื่น ๆ ที่เป็นมลทินอยู่ในแร่ป้อน เพื่อที่จะหลีกเลี่ยงปัญหาดังกล่าว ดังนั้นจึงต้องบดแร่ให้ละเอียด และทำการสลายภายใต้ความดัน ที่อุณหภูมิปานกลาง พร้อมกับมีการกวนตลอดเวลา Anjow ได้นำส่วนผสมของวุลแฟรไมต์ ขนาด 1/70 มม.กับกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 20 % ในอัตราส่วนเท่ากับ 1 ต่อ 3 ใส่หม้อความดัน (Autoclave) ที่มีเครื่องกวนติดตั้งอยู่ด้วย ใช้ความร้อนที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการสลายตัว 30 นาที เหล็กและแมงกานีสในสินแร่ จะเปลี่ยนไปเป็นเหล็กและแมงกานีสซัลเฟต ที่ละลายน้ำได้อย่างสมบูรณ์ จากนั้นเทเอาของผสมออกมา แยกเอากรดทังสติกและซิลิกาที่ไม่ละลายออกมา เติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เพื่อละลายกรดทังสติก แล้วกรองเอาซิลิกาทิ้ง แล้วจึงนำสารละลายที่ได้ไปตกผลึกเป็นแอมโมเนียมพาราทังสเตต

2.4 กระบวนการสลายวุลแฟรไมต์ที่ใช้ในการวิจัย

การวิจัยครั้งนี้ได้ประยุกต์ใช้วิธีการสลายวุลแฟรไมต์ โดยวิธีสลายด้วยด่างตามหัวข้อ 2.3.7 โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และวิธีการสลายด้วยกรด โดยใช้กรดไฮโดรคลอริก (HCl) ตามหัวข้อ 2.3.8 เพื่อที่จะแยกเอาวุลแฟรไมต์ ออกจากโคลัมไบต์-แทนทาไลต์ ซึ่งไม่ถูกละลาย ในที่นี้จะเรียกวิธีการสลายวุลแฟรไมต์ ว่าวิธีการชะละลายเคมี (Chemical leaching) วุลแฟรไมต์