หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

การแยกไนโอเบียม แทนทาลัม โดยการสกัดด้วยตัวทำละลาย

3.1 หลักการทั่ว ๆ ไป[20]

ขบวนการสกัดสารละลายด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction)นี้เป็นที่นิยมใช้กันมากในการแยกเกลือของสารอินทรีย์ ทั้งในทางอุตสาหกรรมและในห้องทดลอง ศึกษาโดยทำสารละลายให้มีเงื่อนไขต่าง ๆ กัน เช่น สภาพความเป็นกรด-ด่าง (pH) ความเข้มข้นของกรด (acid concentration)ความเข้มข้นของเกลือ (salt concentration) สารประกอบเชิงซ้อน (complexing agent), salting-out agent แล้วนำมาสกัดกับสารอินทรีย์หลาย ๆ ชนิด เมื่อถึงสภาวะสมดุลย์จึงศึกษาสัมประสิทธิ์ของการกระจาย (distribution coefficients) การเคลื่อนย้ายของมวล (mass transfers) จากวัฏภาคน้ำไปวัฏภาคอินทรีย์ และเงื่อนไขต่าง ๆ ในการแยก (separation factors) จากเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการสกัดครั้งเดียว (single stage) นำไปใช้กับการสกัดหลาย ๆ ครั้ง (multistage extraction) ในระดับโรงงานอุตสาหกรรมได้

3.2 สภาพของสารละลายที่เป็นกรดไฮโดรคลอริค[11]

ถ้าสภาพสารละลายของไนโอเบียม แทนทาลัม ที่จะนำมาสกัดมีความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริคมาก พบว่าไนโอเบียมจะถูกสกัดมาอยู่ในวัฏภาคอินทรีย์ (organic phase) ส่วนแทนทาลัมจะยังคงอยู่ในวัฏภาคน้ำ (aqueous phase) แต่ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริคเจือจาง ไนโอเบียมจะอยู่ในรูปของ $HNbOCl_4$ หรือ $H_2(NbOCl_5)$ และจะย้ายจากวัฏภาคอินทรีย์มาอยู่ในวัฏภาคน้ำเหมือนกับแทนทาลัม

ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริคมากสามารถใช้เมทธิลไดออกทิลเอมีน (methyldioctylamine) ในไซลีน (xylene) สกัดไนโอเบียมออกมาอยู่ในวัฏ

ภาคอินทรีย์ แล้วสกัดกลับ (strip) ด้วยกรดไนตริก ซัลฟูริค หรือไฮโดรคลอริคเจือจาง สำหรับไนโอเบียมแทนทาลัมในรูปซัลเฟต สามารถสกัดได้ด้วยคลอโรฟอร์ม-ไตรเบนซิลเอมีน (chloroform-tribenzylamine) ในกรณีที่สารตัวอย่างมีไนโอเบียม-แทนทาลัมปริมาณน้อย ๆ สามารถแยกออกจากกันได้โดยทำให้สารละลายเป็น 6.5 M ของกรดไฮโดรคลอริค แล้วสกัดด้วยเฮกโซน (hexone)[2] หรือไดไอโซโพรพิลคีโตน (diisopropyl ketone)

3.3 สภาพของสารละลายเป็นฟลูออไรด์[11, 21]

ในสภาพของสารละลายที่มีความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริคมาก แทนทาลัมจะเกิดอยู่ในรูป H_3TaF_8 และไนโอเบียมจะอยู่ในรูป H_2NbF_7 ดังสมการ

$$HF + H_2TaF_7 \rightleftharpoons H_3TaF_8$$

$$2HF + H_2NbOF_5 \rightleftharpoons H_2NbF_7 + H_2O$$

ซึ่ง H_3TaF_8 และ H_2NbF_7 ส่วนใหญ่จะอยู่ในวัฏภาคน้ำ แต่ถ้าความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริคน้อยลง แทนทาลัมจะเกิดอยู่ในรูป H_2TaF_7 และจะอยู่ในวัฏภาคน้ำ ส่วนไนโอเบียมจะเกิดอยู่ในรูป H_2NbOF_5 และจะอยู่ในวัฏภาคของน้ำ ดังนั้นที่ความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริคต่ำจึงสกัดแทนทาลัมออกไปได้

3.3.1 การสกัดโดยใช้เฮกโซน (hexone)

ตัวสกัด (extractant) ที่นิยมใช้ตัวหนึ่งคือ เมทธิลไอโซบิวทิลคีโตน (methyl isobutyl ketone) หรือเฮกโซน (hexone) ซึ่ง U.S. Bureau of Mines[8] ได้ทำการศึกษาระบบของ hexone-HF-HCl โดยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริคตั้งแต่ 0-5.72 N โดยที่ปริมาตรของสารอินทรีย์และสารละลายเท่ากันตลอด พบว่าเงื่อนไขที่ใช้สกัดไนโอเบียม-แทนทาลัมออกไซด์ได้บริสุทธิ์มากที่สุด (optimum condition) คือ 1.1 N HF และ 2.86 N HCl คือสกัดได้แทนทาลัมบริสุทธิ์ 99.2 เปอร์เซนต์ในวัฏ

010124

i 18303070

ภาคอินทรีย์ และได้ไนโอเบียมบริสุทธิ์ 98.4 เปอร์เซนต์ในชั้นสารละลายน้ำ ดังรูปที่ 3.1

ในกรณีที่ต้องการแยกไนโอเบียม แทนทาลัม ออกจากธาตุอื่น ๆ ที่ปนอยู่หลายชนิดนั้น พบว่าสามารถแยกออกมาได้โดยทำสารละลายให้มีความเข้มข้น 10 M HF, 6 M H_2SO_4 และ 2.2 M NH_4F[1, 13] นำมาสกัดกับเฮกโซน

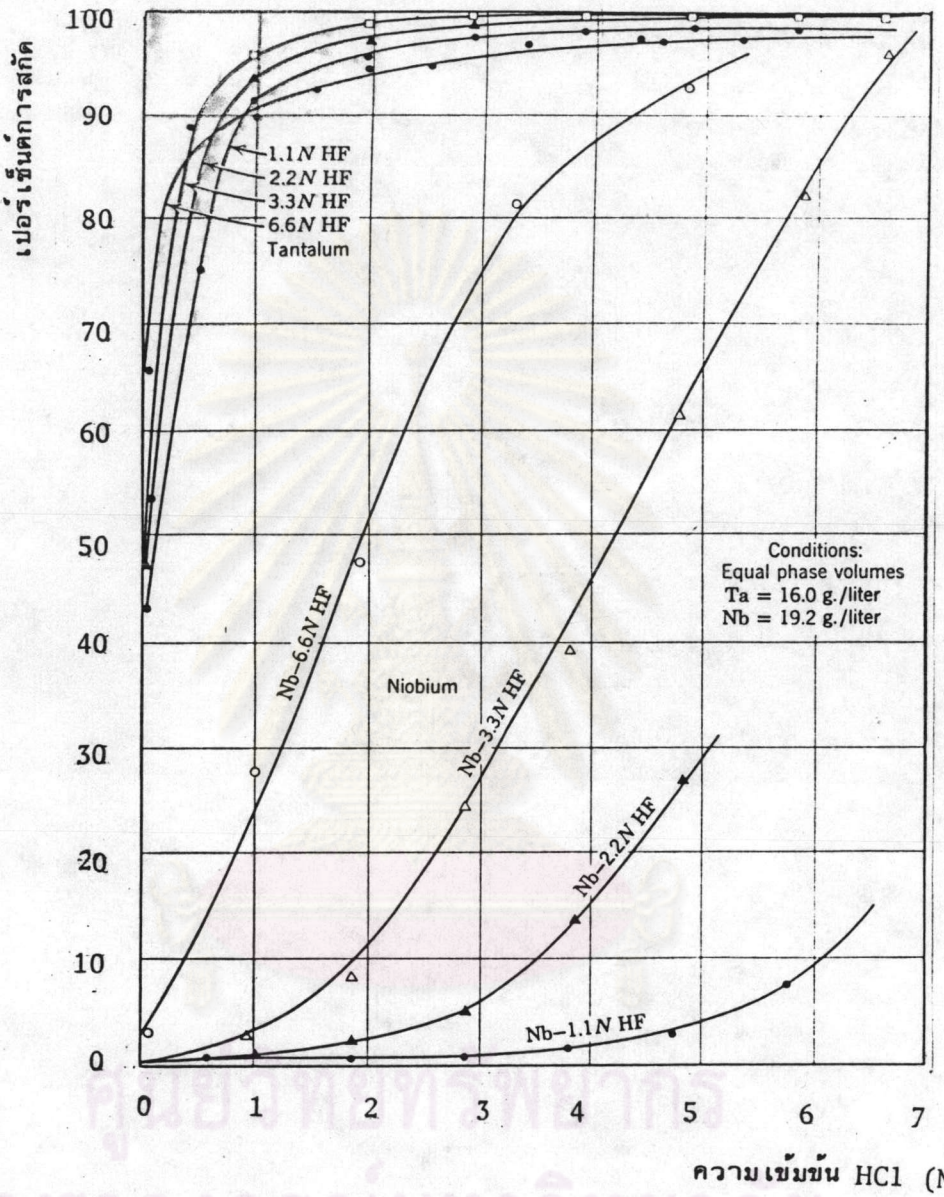
3.3.2 การสกัดโดยใช้ตัวทำละลายอื่น ๆ[11]

3.3.2.1 เมทธิลเอทธิลคีโตน (methyl ethyl ketone) สำหรับระบบ HF-H_2SO_4 นั้น[12] สารอินทรีย์ที่ใช้นิยมใช้เฮกโซนมากกว่าเมทธิลเอทธิลคีโตน เพราะว่าเมทธิลเอทธิลคีโตนจะแยกไนโอเบียม แทนทาลัมออกจากทังสเตน เซอร์โคเนียม โครเมียม เหล็ก และแมงกานีสได้ไม่ดีเท่าเฮกโซน

3.3.2.2 ไซโคลเฮกซาโนน (cyclohexanone) สำหรับระบบ 0.4 N HF-4 N H_2SO_4 นิยมใช้ไซโคลเฮกซาโนนสกัดแยกแทนทาลัมออกจากไทเทเนียม[3] หรือไนโอเบียม[4] โดยนำชั้นวัฏภาคอินทรีย์มาสกัดกลับเพื่อแยกเอาไนโอเบียมออก แล้วสกัดอีกครั้งหนึ่งด้วยแอมโมเนียมออกซาเลทกับกรดบอริค

3.3.2.3 ไดไอโซโพรพิลคีโตน (diisopropyl ketone) ใช้ได้ดีกับระบบ HF-H_2SO_4 หรือ HF-HCl เพื่อแยกไนโอเบียมและแทนทาลัมในส่วนผสมของสารเคมีรังสี[17] (radiochemical mixtures)

3.3.2.4 ไตรบิวทิลฟอสเฟต (tributyl phosphate = TBP) ใช้ได้ดีในการศึกษาไนโอเบียม-แทนทาลัมในผลผลิตจากการแตกตัวของสารกัมมันตภาพรังสี (fission products) หรือตัวอย่างที่มีไนโอเบียมปริมาณน้อย ๆ พบว่าถ้าสภาพสารละลายมีสภาพเป็นกรดไฮโดรฟลูออริคแล้วใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟตเป็นตัวสกัด จะสกัดแทนทาลัมออกมาได้ 90% ส่วนไนโอเบียมจะคงอยู่ในวัฏภาคน้ำเกือบทั้งหมด[16] และเมื่อเพิ่มความ



รูปที่ 3.1 แสดงการสกัดแทนทาลัมและไนโอเบียมในสารละลาย HF-HCl ด้วย เมทธิลไอโซบิวทิลคีโตน[11]

เข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริคขึ้นจะสกัดไนโอเบียมได้เพิ่มขึ้น แต่ถ้าใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟตผสมด้วยน้ำมันก๊าด 20 เปอร์เซ็นต์ (ปริมาตรต่อปริมาตร) จะทำให้การสกัดดีขึ้น สำหรับระบบ TBP-HF-HNO_3 และ TBP-HF-H_2SO_4 นั้น ใช้ได้ดีในการแยกไนโอเบียม-แทนทาลัมออกจากแร่ต่าง ๆ และทำให้บริสุทธิ์[7] ซึ่งระบบ TBP-HF-H_2SO_4 นั้นใช้ได้ดีในสายงานวิเคราะห์ (analytical field)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย