หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

การสกัดไนโอเบียมและแทนทาลัม

จากตารางที่ 2.1 จะเห็นว่าถ้าพิจารณาถึงส่วนประกอบทางเคมีของแร่ตระกูลไนโอเบียมและแทนทาลัม (niobium and tantalum bearing minerals) แล้ว เมื่อพบไนโอเบียมส่วนมากจะพบแทนทาลัมอยู่ด้วยเสมอ เนื่องจากธาตุทั้งสองชนิดนี้มีคุณสมบัติคล้ายคลึงกันมากแยกออกจากกันได้ยาก สำหรับวิธีการที่ใช้แยกธาตุทั้งสองออกจากธาตุอื่น ๆ นั้นทำได้หลายวิธีดังต่อไปนี้[11]

2.1 การสกัดด้วยไพโรซัลเฟต

2.1.1 การหลอมแร่

แร่ที่ประกอบด้วยไนโอเบียมและแทนทาลัม เมื่อบดละเอียดแล้วสามารถนำมาหลอมกับไพโรซัลเฟตได้ ซึ่งโดยทั่ว ๆ ไปมักนิยมใช้โปแตสเซียมไพโรซัลเฟตมากกว่าโซเดียมไพโรซัลเฟต เนื่องจากนำมาหลอมกับโปแตสเซียมไบซัลเฟตได้ซึ่งมีน้ำปนอยู่น้อย ส่วนโซเดียมไพโรซัลเฟตนั้นปกติจะมีโซเดียมไบซัลเฟต ($NaHSO_4$) ปนอยู่ด้วย จึงต้องนำมาเผาก่อนเพื่อให้เปลี่ยนเป็นไพโรซัลเฟต โปแตสเซียมไพโรซัลเฟตใช้ได้ดีกับแร่โคลัมไบต์ (columbite) แทนทาไลต์ (tantalite) ส่วนโซเดียมไพโรซัลเฟตใช้ได้ดีกับแร่ที่มีแรร์เอิร์ธ (rare earth) เซอร์โคเนียม (zirconium) เซอร์คอน (zircon) แคสซิเทอไรต์ (cassiterite) และควอร์ตซ์(quartz) ซึ่งจากการทดลองของ Ledox & Company's Laboratory พบว่าผลผลิตที่ได้ละลายน้ำได้ดีกว่า[9]

วิธีหลอมกับไพโรซัลเฟตทำโดยนำแร่ตัวอย่างซึ่งบดละเอียดแล้ว ~0.5-1.0 กรัม กับไพโรซัลเฟต ~10-15 กรัม เผารวมกันในเบ้าควอร์ตซ์(quartz crucible) (แต่ถ้าเป็นโซเดียมไพโรซัลเฟตต้องนำไปเผาในเบ้ากระเบื้อง (crucible) จนเดือดก่อนแล้วจึงเทใส่

ตารางที่ 2.1 แสดงส่วนประกอบและคุณสมบัติของแร่ตระกูลแทนทาลัมและไนโอเบียม

Name	Composition	% Nb_2O_5	% Ta_2O_5	Specific gravity	Crystal structure	Hardness, Mohs	Color
Columbite (theory)	$FeNb_2O_6$	78.72	—	5.2	Orthorhombic, dipyramidal	6	Brown-black
Tantalite (theory)	$FeTa_2O_6$	—	86.01	7.95	Ortho., dipyr.	6.5	Brown-black
Columbite	$(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$	26–78	1–48	5.1–6.8	Ortho., dipyr.	6	Brown-black
Tantalite	$(Fe,Mn)(Ta,Nb)_2O_6$	2–40	42–84	6–7.8	Ortho., dipyr.	6–6.5	Brown-black
Manganocolumbite	$(Mn,Fe)(Nb,Ta)_2O_6$	30–75	5–40	5.2–6.4	Ortho., dipyr.	6	Brown-black
Manganotantalite	$(Mn,Fe)(Ta,Nb)_2O_6$	4–35	35–82	6–7.8	Ortho., dipyr.	6–6.5	Brown-black
Betafite	$(U,Ca)(Nb,Ta,Ti)_3O_y$-nH_2O	9–45	0–29	3.7–5	Octahedral	4–5.5	Brown-black
Stibiocolumbite	$SbNbO_4$	47.69	—	5.68	Orthorhombic	5.5	Light to dark brown
Stibiotantalite	$SbTaO_4$	—	60.24	7.53	Pyramidal		
Bismutotantalite	$Bi(TaNb)O_4$	0–14	31–49	8.26	Orthorhombic	5	Black
Simpsonite	$Al_2Ta_2O_8$	—	81.25	5.99	Hexagonal		Colorless
Pyrochlore	$NaCaNb_2O_6F$	73.05	—	4.45	Octahedral	5–5.5	Brown-black
Microlite	$(Na,Ca)_2Ta_2O_6(O,OH,F)$	—	82.14	6.33	Octahedral	5–5.5	Pale yellow
Fergusonite	$(Y,Er,Ce,Fe)(Nb,Ta,Ti)O_4$	2–54	4–55	5.4–7.0	Tetragonal	5.5–6.5	Light brown to dark brown
Yttrotantalite	$(Fe,Y,U,Ca,Mn,Ce,Th)(Nb,Ta,Zr,Sm)O_4$	1–20	37–56	5.7	Prismatic	5–5.5	Black-brown
Samarskite	$(Y,Er,Ce,U,Ca,Fe,Pb,Th)(Nb,Ta,Ti,Sm)_2O_6$	27–47	2–27	5.6–5.8	Prismatic	5–6	Velvet black
Eschynite	$(Ce,Ca,Fe,Th)(Ti,Nb)_2O_6$	23–37	0–7	4.9–5.1	Ortho., dipyr.	5.6	Brown-black
Euxenite	$(Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$	15–41	1–6	4.7–5	Ortho., dipyr.	5.5–6.5	Black, vitreous
Polycrase	$(Y,Ca,Ce,U,Th)(Ti,Nb,Ta)_2O_6$	4–20	0–14	4.7–5.9	Ortho., dipyr.	5.5–6.5	Black, vitreous
Tapiolite	Fe,Ta_2O_6	0–7	75–86	7.9–8.1	Tetragonal	6–6.5	Black

เบ้าควอร์ตซ์ แล้วเผาที่อุณหภูมิเหนือจุดเดือดของไพโรซัลเฟต ½ ชั่วโมง แล้วจึงเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นจนร้อนแดง (ไม่เกิน 700 °ซ) แล้วทิ้งให้เย็นจึงนำไปละลาย

2.1.2 การละลายไพโรซัลเฟตที่หลอมแล้ว

2.1.2.1 การละลายด้วย 10-20% กรดทาร์ทาริค ซึ่งจะมีตะกอนของแคสซิเทอไรต์ ซิลิกา และตะกั่วเหลืออยู่ ส่วนไนโอเบียม แทนทาลัม ทังสเตน เหล็ก และธาตุอื่น ๆ จะละลายในกรดทาร์ทาริค

2.1.2.2 การละลายด้วย 4% กรดออกซาลิค ซึ่งแรร์เอิร์ธจะตกตะกอน ส่วนไนโอเบียม แทนทาลัม ทังสเตน และเหล็ก จะละลาย

2.1.2.3 การละลายในส่วนผสมของกรดไฮโดรคลอริคกับกรดไฮโดรฟลูออริค พวกแรร์เอิร์ธจะตกตะกอน ส่วนไนโอเบียมและแทนทาลัมจะละลายได้

2.2 การสกัดด้วยการหลอมกับโปแตสเซียมหรือโซเดียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมเปอร์ออกไซด์

วิธีหลอมสารตัวอย่างกับโปแตสเซียมหรือโซเดียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมเปอร์ออกไซด์นั้น ทำให้สามารถสกัดแคสซิเทอไรต์ เซอร์คอน และซิลิเกตได้หมด ซึ่งถ้าหลอมด้วยการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์หรือโซเดียมเปอร์ออกไซด์แล้วนำมาละลายน้ำ พบว่าไนโอเบียม แทนทาลัมจะตกตะกอน แต่ถ้าใช้โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์แล้ว ไนโอเบียม แทนทาลัม จะละลายน้ำได้

2.3 การสกัดด้วยโบแรกซ์ ($Na_2B_4O_7$)

แร่ที่ประกอบด้วยไนโอเบียม แทนทาลัม เช่น โคลัมไบต์-แทนทาไลต์ (columbite-tantalite) ซามาร์สไกต์(samarskite) ยูซีไนต์ (euxenite) ไพโรคลอร์ (pyrochlore) และไมโครไลต์ (microlite) เหล่านี้สามารถถูกสกัดได้ดีโดยนำมาหลอมกับโซเดียมบอเรตในเบ้าแพลทินัม (platinum) (สำหรับ Bismuto-tantalite ถึงแม้จะถูกสกัดได้อย่างสมบูรณ์ แต่ถ้านำมาหลอมกับโซเดียมบอเรตไม่ควรทำในเบ้าแพลทินัม เพราะจะกัดกร่อนได้) แล้วนำมาละลายในกรดไฮโดรฟลูออริกที่เจือจาง แรร์เอิร์ทและทอเรียมจะตกตะกอนแยกออกมาในรูปฟลูออไรด์ ซึ่งถ้าเป็นแร่พวกไมโครไลต์และไพโรคลอร์ก็จะมีแคลเซียมปนออกมาด้วย แต่ไม่พบตะกอนฟลูออไรด์ของไทเทเนียม ไนโอเบียม แทนทาลัม และโบรอน แล้วนำสารละลายมาต้มกับกรดซัลฟูริคเพื่อไล่ฟลูออไรด์

นอกจากนี้อาจทำได้โดยใช้ส่วนผสมของโซเดียมคาร์บอเนต 2 ส่วน กับโซเดียมเตตราบอเรต 1 ส่วน (fusion mixture) โดยใช้ส่วนผสมนี้ 20 ส่วนต่อแร่ 1 ส่วนหลอมในเบ้าแพลตินัม แล้วนำมาละลายด้วยกรดไฮโดรคลอริคเจือจาง นำสารละลายที่ได้มาระเหยกับกรดเปอร์คลอริคจนเกือบแห้ง เติมน้ำลงไป แล้วตกตะกอนไนโอเบียมและแทนทาลัมด้วยแอมโมเนีย แล้วนำตะกอนมาต้มกับกรดไนตริกและกรดซัลฟูริค แล้วเติมน้ำลงไป แล้วเติมแอมโมเนียไทโอไซยาเนตกับกรดพารา-ไฮดรอกซีเฟนนิลอาโซนิค จะได้ตะกอนของไนโอเบียม แทนทาลัม เซอร์โคเนียม ทังสเตน และไทเทเนียม ซึ่งเมื่อนำมาเผาจะได้ออกไซด์

2.4 การสกัดด้วยกรดไฮโดรฟลูออริค

การสกัดด้วยกรดไฮโดรฟลูออริคนั้นไม่ค่อยนิยมนัก เนื่องจากใช้ละลายได้ดีกับแร่ที่มีแรร์เอิร์ธเป็นส่วนประกอบ สำหรับแร่อื่น ๆ เช่น โคลัมไบต์-แทนทาไลต์นั้นละลายได้ยาก[9] จากการทดลองของ Ledoux & Company's Laboratory พบว่าแร่ของไนโอเบียมและแทนทาลัมทั้งหมด {ยกเว้นซิมป์โปไนต์ (Simposnite)} สามารถสกัดได้ง่าย สำหรับ

ตัวอย่างของแร่โคลัมไบต์หรือแทนทาไลต์ เมื่อนำมาเผาในเบ้าแพลทินัมแล้วเติมกรดไฮโดรฟลูออริค 20 ลูกบาศก์เซนติเมตร แล้วระเหยบนเครื่องอังไอน้ำ จะทำให้การสกัดได้ดีกว่า

สำหรับการสกัดแร่โดยใช้ขบวนการแลกเปลี่ยนอิออน (ion exchange) หรือขบวนการทาง paper chromatography การละลายของไนโอเบียม แทนทาลัม ในส่วนผสมของกรดไฮโดรคลอริคและกรดไฮโดรฟลูออริคจะช่วยให้การสกัดได้ผลเร็วขึ้น โดยใช้ผสมกันในอัตราส่วนของ $HCl:HF:H_2O$ เท่ากับ 5:4:11N เพื่อแยกไนโอเบียม แทนทาลัม ออกจากเหล็ก แมงกานีส ไทเทเนียม เซอร์โคเนียม ทังสเตน ฟอสฟอรัส เป็นต้น โดยนำแร่ใส่ในบีกเกอร์โพลีเอทธิลีน เติมกรดไฮโดรคลอริค 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร และกรดไฮโดรฟลูออริค 20 ลูกบาศก์เซนติเมตร ปิดฝาด้วยแผ่นโพลีเอทธิลีน นำไปตั้งบนเครื่องอังไอน้ำ (steam bath) นาน 2 ชั่วโมง ซึ่งพวกแคสซิเทอไรต์ และเซอร์คอนจะไม่ละลาย นำมาเติมน้ำ 55 ลูกบาศก์เซนติเมตร แล้วกรองเอาส่วนที่ไม่ละลายออก

2.5 การสกัดด้วยการคลอริเนชัน

ขบวนการคลอริเนชันในการสกัดไนโอเบียมและแทนทาลัมนี้มีประโยชน์มาก แต่มีข้อเสียคือ วิธีนี้ไม่สามารถแยกไนโอเบียมออกจากแทนทาลัม[19]

$NbCl_5$, b.p. = 241°ซ

Ta_2O_5, b.p. = 242°ซ

$TiCl_4$, b.p. = 136°ซ

$SnCl_4$, b.p. = 113°ซ

ขบวนการคลอริเนชันนี้มักใช้คาร์บอนเตตราคลอไรด์ (CCl_4) หรือคาร์บอน (C) กับคลอรีน (Cl_2) เป็นตัวให้คลอรีน (chlorinating agents) ทำปฏิกริยากันที่อุณหภูมิประมาณ 200-300°ซ ซึ่งปฏิกริยาของ Nb_2O_5 อาจเกิดอย่างใดอย่างหนึ่งหรือทั้งสองอย่าง

ดังนี้

$$Nb_2O_5 + 5CCl_4 = 2NbCl_5 + COCl_2$$
$$Nb_2O_5 + 5COCl_2 = 2NbCl_5 + 5CO_2$$

การใช้ตัวให้คลอรีนให้มากเกินพอจะไม่ทำให้เกิดไนโอเบียมออกซีคลอไรด์ ปฏิกริยาคลอริเนชันของ Ta_2O_5 ที่บริสุทธิ์จะเกิดที่ 320°ซ ส่วนของ Nb_2O_5 ที่บริสุทธิ์เกิดที่ 225°ซ แต่ถ้ามีไนโอเบียมปนกับแทนทาลัม ปฏิกริยาจะเกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่า นอกจากนี้ไนโอเบียมยังเป็นตัวเร่งปฏิกริยาคลอริเนชันของไทเทเนียมและดีบุกออกไซด์ด้วย หลังจากปฏิกริยาคลอริเนชันเกิดสมบูรณ์แล้ว คาร์บอนเตตราคลอไรด์และคาร์บอนออกซิคลอไรด์ ($COCl_2$) ที่มากเกินพอจะถูกแยกออกที่อุณหภูมิห้อง ส่วนดีบุกและไทเทเนียมจะถูกกลั่นออกมาในรูปของ $TiCl_4$ และ $SnCl_4$ ที่อุณหภูมิ 100°ซ หลังจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 200°ซ และลดความดันเหลือ 1 มิลลิเมตรของปรอท ไนโอเบียมและแทนทาลัมจะถูกกลั่นออกมา

การคลอริเนชั่นที่ความดันบรรยากาศปกตินั้นเกิดยาก เนื่องจากเมื่อผ่าน CCl_4 ลงไปใน Nb_2O_5 ที่ร้อน ไนโอเบียมในรูปของออกซีคลอไรด์จะระเหยหนีไป[14] ซึ่งถ้าใช้ออกตาคลอโรโพรเพน (Octachloropropane) เป็นตัวเติมคลอรีนจะแก้ปัญหาดังกล่าวได้ การเกิดคลอริเนชันของออกไซด์ต่าง ๆ มีอัตราการเกิดจากมากไปหาน้อยดังนี้

$$Nb_2O_5 > Ta_2O_5 > TiO_2 > ZrO_2$$

ข้อควรระวังในการคลอริเนชันจะต้องไม่มีธาตุในกลุ่มที่ II ของตารางธาตุปนอยู่ด้วย โดยเฉพาะอย่างยิ่งเหล็ก (Fe) เนื่องจากจะทำให้เกิดการสลายตัวของสารที่ใช้ (catalytic decomposition of reagent)