

การสกัดไนโอเบียมและแทนทาลัม



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

2.1 การสกัดด้วยไพโรซิลเฟต

2.1.1 การหลอมแร่

แร่ที่ประกอบด้วยไนโอเบียมและแทนทาลัม เมื่อบดละเอียดแล้วสามารถนำมาหลอมกับไพโรซิลเฟตได้ ซึ่งโดยทั่ว ๆ ไปมักนิยมใช้โปแตสเซียมไพโรซิลเฟตมากกว่าโซเดียมไพโรซิลเฟต เนื่องจากนำมาหลอมกับโปแตสเซียมโบซิลเฟตได้ซึ่งมีน้ำปนอยู่น้อย ส่วนโซเดียมไพโรซิลเฟตนั้นปกติจะมีโซเดียมโบซิลเฟต (NaHSO_4) ปนอยู่ด้วย จึงต้องนำมาเผาก่อนเพื่อให้เปลี่ยนเป็นไพโรซิลเฟต โปแตสเซียมไพโรซิลเฟตใช้ได้กับแร่โคลัมไบต์ (columbite) แทนทาลิต์ (tantalite) ส่วนโซเดียมไพโรซิลเฟตใช้ได้กับแร่ที่มีแรร์เอิร์ธ (rare earth) เซอร์โคเนียม (zirconium) เซอร์คอน (zircon) แคสซิเทอไรต์ (cassiterite) และควอर्टซ์ (quartz) ซึ่งจากการทดลองของ Ledox & Company's Laboratory พบว่าผลผลิตที่ได้ละลายน้ำได้ดีกว่า⁽⁹⁾

วิธีหลอมกับไพโรซิลเฟตทำได้โดยนำแร่ตัวอย่างซึ่งบดละเอียดแล้ว 0.5-1.0 กรัมกับไพโรซิลเฟต 10-15 กรัมเผารวมกันในเบ้าควอर्टซ์ (quartz crucible) (แต่ถ้าเป็นโซเดียมไพโรซิลเฟตต้องนำไปเผาในเบ้ากระเบื้อง (crucible) จนเดือดก่อนแล้วจึงเทใส่

ตารางที่ 2.1 แสดงส่วนประกอบและคุณสมบัติของแร่ตระกูลแทนทาลัมและไนโอเบียม

Name	Composition	% Nb ₂ O ₅	% Ta ₂ O ₅	Specific gravity	Crystal structure	Hardness, Mohs	Color
Columbite (theory)	FeNb ₂ O ₆	78.72	—	5.2	Orthorhombic, dipyramidal	6	Brown-black
Tantalite (theory)	FeTa ₂ O ₆	—	86.01	7.95	Ortho., dipyr.	6.5	Brown-black
Columbite	(Fe,Mn)(Nb,Ta) ₂ O ₆	26-78	1-48	5.1-6.8	Ortho., dipyr.	6	Brown-black
Tantalite	(Fe,Mn)(Ta,Nb) ₂ O ₆	2-40	42-84	6-7.8	Ortho., dipyr.	6-6.5	Brown-black
Manganocolumbite	(Mn,Fe)(Nb,Ta) ₂ O ₆	30-75	5-40	5.2-6.4	Ortho., dipyr.	6	Brown-black
Manganotantalite	(Mn,Fe)(Ta,Nb) ₂ O ₆	4-35	35-82	6-7.8	Ortho., dipyr.	6-6.5	Brown-black
Betafite	(U,Ca)(Nb,Ta,Ti) ₂ O _{7-n} H ₂ O	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 ₂ Ta ₂ O ₈	—	81.25	5.99	Hexagonal		Colorless
Pyrochlore	NaCaNb ₂ O ₆ F	73.05	—	4.45	Octahedral	5-5.5	Brown-black
Microlite	(Na,Ca) ₂ Ta ₂ O 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
Ytrotantalite	(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) ₂ O ₆	27-47	2-27	5.6-5.8	Prismatic	5-6	Velvet black
Eschynite	(Ce,Ca,Fe,Th)(Ti,Nb) ₂ O ₆	23-37	0-7	4.9-5.1	Ortho., dipyr.	5.6	Brown-black
Euxenite	(Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti) ₂ O 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) ₂ O ₆	4-20	0-14	4.7-5.9	Ortho., dipyr.	5.5-6.5	Black, vitreous
Tapiolite	Fe, Ta ₂ O ₆	0-7	75-86	7.9-8.1	Tetragonal	6-6.5	Black

เข้าควอร์ตซ์ แล้วเผาที่อุณหภูมิเหนือจุดเดือดของโพโรซิลเฟต $\frac{1}{2}$ ชั่วโมง แล้วจึงเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นจนร้อนแดง (ไม่เกิน 700 °ซ) แล้วทิ้งให้เย็นจึงนำไปละลาย

2.1.2 การละลายโพโรซิลเฟตที่หลอมแล้ว

2.1.2.1 การละลายด้วย 10-20% กรดทาร์ทาริก ซึ่งจะมีตะกอนของแคลซิเทอไรต์ ซิลิกา และตะกั่วเหลืออยู่ ส่วนไนโอเบียม แทนทาลัม ทังสแตน เหล็ก และธาตุอื่น ๆ จะละลายในกรดทาร์ทาริก

2.1.2.2 การละลายด้วย 4% กรดออกซาลิก ซึ่งแรร์เอิร์ธจะตกตะกอน ส่วนไนโอเบียม แทนทาลัม ทังสแตน และเหล็ก จะละลาย

2.1.2.3 การละลายในส่วนผสมของกรดไฮโดรคลอริกกับกรดไฮโดรฟลูออริก พวกแรร์เอิร์ธจะตกตะกอน ส่วนไนโอเบียมและแทนทาลัมจะละลายได้

2.2 การสกัดด้วยการหลอมกับโปแตสเซียมหรือโซเดียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมเปอร์ออกไซด์

วิธีหลอมสารตัวอย่างกับโปแตสเซียมหรือโซเดียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมเปอร์ออกไซด์นั้น ทำให้สามารถสกัดแคลซิเทอไรต์ เซอร์คอน และซิลิเกตได้หมด ซึ่งถ้าหลอมด้วยการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์หรือโซเดียมเปอร์ออกไซด์แล้วนำมาละลายน้ำ พบว่าไนโอเบียม แทนทาลัมจะตกตะกอน แต่ถ้าใช้โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์แล้ว ไนโอเบียม แทนทาลัม จะละลายน้ำได้

2.3 การสกัดด้วยโบแรกซ์ ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)

แร่ที่ประกอบด้วยไนโอเบียม แทนทาลัม เช่น โคลัมไบต์-แทนทาลิต์ (columbite-tantalite) ซามาร์สไกต์ (samaraskite) ยูซีนิต์ (euxenite) ไพโรคลอร์ (pyrochlore) และไมโครไลต์ (microlite) เหล่านี้สามารถถูกสกัดได้โดยนำมาหลอมกับโซเดียมบอเรตในเบ้าแพลทินัม (platinum) (สำหรับ Bismuto-tantalite ถึงแม้จะถูกสกัดได้อย่างสมบูรณ์ แต่ถ้านำมาหลอมกับโซเดียมบอเรตไม่ควรทำในเบ้าแพลทินัม เพราะจะกัดกร่อนได้) แล้วนำมาละลายในกรดไฮโดรฟลูออริกที่เจือจาง แร่เอิร์ทและทอเรียมจะตกตะกอนแยกออกมาในรูปฟลูออไรด์ ซึ่งถ้าเป็นแร่พวกไมโครไลต์และไพโรคลอร์ก็จะมีแคลเซียมปนออกมาด้วย แต่ไม่พบตะกอนฟลูออไรด์ของโทเทเนียม ไนโอเบียม แทนทาลัม และโบรอน แล้วนำสารละลายมาต้มกับกรดซัลฟูริกเพื่อไล่ฟลูออไรด์

นอกจากนี้อาจทำได้โดยใช้ส่วนผสมของโซเดียมคาร์บอเนต 2 ส่วน กับโซเดียมเตตราบอเรต 1 ส่วน (fusion mixture) โดยใช้ส่วนผสมนี้ 20 ส่วนต่อแร่ 1 ส่วนหลอมในเบ้าแพลทินัม แล้วนำมาละลายด้วยกรดไฮโดรคลอริกเจือจาง นำสารละลายที่ได้มาระเหยกับกรดเปอร์คลอริกจนเกือบแห้ง เดิมน้ำลงไป แล้วตกตะกอนไนโอเบียมและแทนทาลัมด้วยแอมโมเนีย แล้วนำตะกอนมาต้มกับกรดไนตริกและกรดซัลฟูริก แล้วเดิมน้ำลงไป แล้วเดิมแอมโมเนียไทโอไซยาเนตกับกรดพารา-ไฮดรอกซีเฟนิลอะมิโน จะได้ตะกอนของไนโอเบียม แทนทาลัม เซอร์โคเนียม ทังสแตน และโทเทเนียม ซึ่งเมื่อนำมาเผาจะได้ออกไซด์

2.4 การสกัดด้วยกรดไฮโดรฟลูออริก

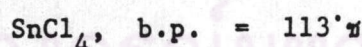
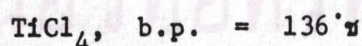
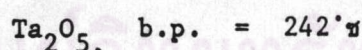
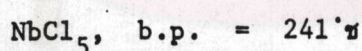
การสกัดด้วยกรดไฮโดรฟลูออริกนั้นไม่ค่อยนิยมนัก เนื่องจากใช้ละลายได้ดีกับแร่ที่มีแร่เอิร์ทเป็นส่วนประกอบ สำหรับแร่อื่น ๆ เช่น โคลัมไบต์-แทนทาลิต์นั้นละลายได้ยาก^(๑) จากการทดลองของ Ledoux & Company's Laboratory พบว่าแร่ของไนโอเบียมและแทนทาลัมทั้งหมด {ยกเว้นซิมป์โปไนต์ (Simposnite)} สามารถสกัดได้ง่าย สำหรับ

ตัวอย่างของแร่โคสโมไบต์หรือแทนทาลอไซด์ เมื่อนำมาเผาใน เบ้าเหล็กแล้วเติมกรดไฮโดรฟลูออริก 20 ลูกบาศก์เซนติเมตร แล้วระเหยบนเครื่องอังไอน้ำ จะทำให้การสกัดได้ดีกว่า

สำหรับการสกัดแร่โดยใช้ขบวนการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) หรือ ขบวนการทาง paper chromatography การละลายของไนโอเบียม แทนทาลัม ในส่วนผสมของกรดไฮโดรคลอริกและกรดไฮโดรฟลูออริกจะช่วยให้การสกัดได้ผลเร็วขึ้น โดยใช้ผสมกันในอัตราส่วนของ $\text{HCl}:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 5:4:11N เพื่อแยกไนโอเบียม แทนทาลัม ออกจากเหล็ก แมงกานีส โทเทเนียม เซอร์โคเนียม ทังสแตน ฟอสฟอรัส เป็นต้น โดยนำแร่ใส่ในบีกเกอร์โพลีเอทิลีน เติมกรดไฮโดรคลอริก 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร และกรดไฮโดรฟลูออริก 20 ลูกบาศก์เซนติเมตร ปิดฝาด้วยแผ่นโพลีเอทิลีน นำไปตั้งบน เครื่องอังไอน้ำ (steam bath) นาน 2 ชั่วโมง ซึ่งพวกแคสซิเทอไรต์ และเซอร์คอนจะไม่ละลาย นำมาเติมน้ำ 55 ลูกบาศก์เซนติเมตร แล้วกรองเอาส่วนที่ไม่ละลายออก

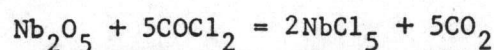
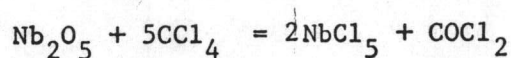
2.5 การสกัดด้วยการคลอรีเนชัน

ขบวนการ คลอรีเนชันในการสกัดไนโอเบียมและแทนทาลัมนี้มีประโยชน์มาก แต่มีข้อเสียคือ วิธีนี้ไม่สามารถแยกไนโอเบียมออกจากแทนทาลัม (19)



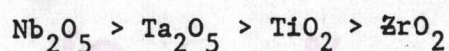
ขบวนการคลอรีเนชันนี้มักใช้คาร์บอนเตตราคลอไรด์ (CCl_4) หรือคาร์บอน (C) กับคลอรีน (Cl_2) เป็นตัวให้คลอรีน (chlorinating agents) ทำปฏิกิริยากันที่อุณหภูมิประมาณ 200-300°ซ ซึ่งปฏิกิริยาของ Nb_2O_5 อาจเกิดอย่างใดอย่างหนึ่งหรือทั้งสองอย่าง

ดังนี้



การใช้ตัวให้คลอรีนให้มากเกินไปจะทำให้เกิดไนโอเบียมออกซิคโลไรด์ ปฏิกิริยาคลอรีเนชันของ Ta_2O_5 ที่บริสุทธิ์จะเกิดที่ 320° ส่วนของ Nb_2O_5 ที่บริสุทธิ์เกิดที่ 225° แต่ถ้ามีไนโอเบียมปนกับแทนทาลัม ปฏิกิริยาจะเกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่า นอกจากนี้ไนโอเบียมยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาคลอรีเนชันของไทเทเนียมและดีบุกออกไซด์ด้วย หลังจากปฏิกิริยาคลอรีเนชันเกิดสมบูรณ์แล้ว คาร์บอนเตตระคลอไรด์และคาร์บอนออกซิคโลไรด์ (COCl_2) ที่มากเกินไปจะถูกแยกออกที่อุณหภูมิห้อง ส่วนดีบุกและไทเทเนียมจะถูกไล่ออกมาในรูปของ TiCl_4 และ SnCl_4 ที่อุณหภูมิ 100° หลังจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 200° และลดความดันเหลือ 1 มิลลิเมตรของปรอท ไนโอเบียมและแทนทาลัมจะถูกไล่ออกมา

การคลอรีเนชันที่ความดันบรรยากาศปกตินั้นเกิดยากเนื่องจากเมื่อผ่าน CCl_4 ลงไปใน Nb_2O_5 ที่ร้อน ไนโอเบียมในรูปของออกซิคโลไรด์จะระเหยหนีไป⁽¹⁴⁾ ซึ่งถ้าใช้ออกตาคลอโรโพรเพน (Octachloropropane) เป็นตัวเติมคลอรีนจะแก้ปัญหาดังกล่าวได้ การเกิดคลอรีเนชันของออกไซด์ต่าง ๆ มีอัตราการเกิดจากมากไปหาน้อยดังนี้



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