

## บทนำ

## 1.1 ความเป็นมาของปัญหา

แทนทาลัม (Ta) และไนโอเบียม (Nb) ล้วนเป็นธาตุเศรษฐกิจที่มีคุณค่าอย่างสูงในทางอุตสาหกรรม ในธรรมชาตินอกจากจะพบแทนทาลัมและไนโอเบียมในแร่แทนทาลไลท์ (tantalite) และแรโคลัมไบต์ (columbite) ยังพบในแร่อื่น ๆ (2) เช่น แรยูซีนไนต์ (euxenite)  $(Y, Ca, Ce, U, Th)(Nb, Ta, Ti)_2O_6$ , แร eschynite  $(Ce, Ca, Fe, Th)(Ti, Nb)_2O_6$  แร betafite  $(U, Ca)(Nb, Ta, Ti)_3O_9-nH_2O$  รวมทั้งซามาสไกต์ (samarските)  $(Y, Er, Ce, U, Ca, Fe, Pb, Th)(Nb, Ta, Ti, Sm)_2O_6$  ด้วย ซึ่งแร่เหล่านี้เมื่ออยู่ปนกับแร่ดีบุกแล้วจะถูกคัดขายรวมกับทางแร่ดีบุกซึ่งใคร่ราคาถูก ประเทศไทยยังไม่มีอุตสาหกรรมการผลิตแทนทาลัมและไนโอเบียมสำเร็จรูปออกจำหน่าย แรธาตุทั้งสองถูกขายออกสู่ตลาดภายนอกประเทศในรูปของวัตถุดิบ หากมีการศึกษาและการแยกเอาธาตุทั้งสองออกจากแร่ดีบุกจะเป็นประโยชน์ต่อประเทศอย่างยิ่ง เพราะทำให้ราคาขายได้สูงขึ้น

ประวัติของแทนทาลัมและไนโอเบียมเริ่มขึ้นเมื่อปี ค.ศ. 1801<sup>(2, 3)</sup> โดยนักเคมีชาวอังกฤษชื่อ Hatchett ได้แยกเอาออกไซด์สีขาวซึ่งมีความเป็นกรด ไม่ละลายน้ำ และไม่หลอมเหลวง่าย ออกจากแร่ดีบุกชนิดหนึ่ง ซึ่งต่อมาพบว่าเป็นออกไซด์ของธาตุใหม่ จึงให้ชื่อธาตุนี้ว่า "โคลัมเบียม (columbium)" เพื่อเป็นเกียรติแก่เมืองที่มาของธาตุนี้ ในปี ค.ศ. 1802 Ekeberg ชาวสวีเดนได้ค้นพบธาตุ ๆ หนึ่งในแร่ชนิดหนึ่งซึ่งเขาเรียกว่าแทนทาลไลท์ (tantalite) จึงให้ชื่อธาตุนี้ว่า "แทนทาลัม (tantalum)" ซึ่งมาจากชื่อของ Tantalus<sup>(2)</sup> ต่อมา Wallastion ได้ทำคุณภาพวิเคราะห์และกล่าววาทาธาตุโคลัมเบียมที่ Hatchett ค้นพบ และธาตุแทนทาลัมที่ Ekeberg ค้นพบนั้นเป็นธาตุเดียวกัน จน

กระทั่งปี ค.ศ. 1844 Rose ได้วิเคราะห์แร่โคโลมไบต์พบออกไซด์ที่มีความเป็นกรดของธาตุสองธาตุ ธาตุหนึ่งคือแทนทาลัม เหมือนของ Ekeberg และอีกธาตุเป็นธาตุใหม่ ให้ชื่อว่า "ไนโอเบียม (Niobium)" มาจากชื่อของ Niobe<sup>(2)</sup> ซึ่งเป็นลูกสาวของ Tantalus ในปี ค.ศ. 1866 Charles และ Marignace ได้พบวิธีแยกธาตุแทนทาลัมและไนโอเบียมได้สำเร็จ และได้พิสูจน์ว่าธาตุไนโอเบียมของ Rose ก็คือโคโลมเบียมของ Hatchett นั่นเอง

ในปี ค.ศ. 1951 Iupac (The International Union of Pure and Applied Chemistry) ได้เลือกให้ชื่อธาตุนี้ว่าไนโอเบียม

ไนโอเบียมและแทนทาลัมมีคุณสมบัติที่คล้ายคลึงกันมาก ดังตารางที่ 1.1<sup>(2, 4, 5)</sup>  
 ตารางที่ 1.1 แสดงคุณสมบัติทางฟิสิกส์ของไนโอเบียมและแทนทาลัม<sup>(2, 4, 5)</sup>

	ไนโอเบียม	แทนทาลัม
อะตอมมิกนัมเบอร์ (atomic number)	41	73
น้ำหนักอะตอม (atomic weight)	92.91	180.95
ไอออนิกเรดิไอ (ionic radii)	0.69 Å	0.68 Å
จุดเดือด (boiling point)	4927 °C	5425 ± 100 °C
จุดหลอมเหลว (melting point)	2468 ± 10 °C	2996 ± 50 °C
ความหนาแน่น (density) (กรัม/ซม <sup>3</sup> )	8.57	16.60
วาเลนซ์ (valence)	2, 3, 4?, 5	2?, 3, 4?, 5

ไนโอเบียมเป็นธาตุที่มีประโยชน์อย่างยิ่งในทางนิวเคลียร์ ทั้งนี้เพราะไนโอเบียมจับนิวตรอนได้น้อย (low neutron-absorption cross-section) และมีจุดหลอมเหลวสูง จึงใช้สำหรับหุ้มเม็ดเชื้อเพลิง (CLADDING MATERIAL) และยังมีใช้ในไนโอเบียมผสมเหล็ก (ferro-niobium) หรือแทนทาลัม ไนโอเบียมผสมเหล็ก (ferro-tantalum-niobium) ทำ STAINLESS STEEL เพื่อป้องกันไม่ให้พวกคาร์ไบด์ตกตะกอนที่อุณหภูมิ 200-1600 องศาฟาเรนไฮต์ ป้องกันการผุกร่อน (intergranular corrosion) และเพิ่มความแข็งแรงให้กับ STAINLESS STEEL อีกด้วย นอกจากนี้ไนโอเบียมยังใช้ทำโลหะผสมที่ทนต่อความร้อนสูง ๆ ได้ เพื่อใช้สำหรับทำชิ้นส่วนของจรวด (aircraft jet engine) ไบจัท (gas turbines) โครงเครื่องบิน (airframes) และยังใช้ทำอาวุธจรวด (missiles) อีกด้วย

ส่วนแทนทาลัมก็เป็นธาตุที่มีจุดหลอมเหลวสูง มีความแข็งและเหนียวมาก มีความต้านไอคาและไมวองไวต่อปฏิกิริยาเคมีที่อุณหภูมิต่ำกว่า 150 องศาเซลเซียส มีคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีหลายอย่าง จึงนำมาใช้ทำตัวเก็บประจุไฟฟ้า (electrolytic capacitors) ใช้ทำเครื่องมือทางเคมีที่ต้องการความทนทานต่อการกัดกร่อน สารประกอบของแทนทาลัมบางชนิดยังใช้ทำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่นในการทำยางสังเคราะห์ บิวตาไดอีน (butadiene) จากเอซิลแอลกอฮอล์ (ethyl alcohol) ในวงการแพทย์ก็ได้ใช้โลหะนี้อย่างกว้างขวาง ในการสร้างอุปกรณ์ทางศัลยกรรม เช่นนำไปใช้ทำชิ้นส่วนเกี่ยวกับ Bone Repair, Nerve Repair, Muscle Repair และอุปกรณ์ที่ใช้ทางศัลยกรรมตกแต่งด้วย ทั้งนี้เพราะโลหะแทนทาลัมทนต่อสภาพการสึกกร่อนในร่างกายได้ดี และไม่มีการรบกวนเนื้อเยื่อของสิ่งที่มีชีวิต โลหะแทนทาลัมสามารถใช้ในลักษณะที่เป็นแท่ง แผ่นหรือเส้นลวดก็ได้ เพราะไม่มีปฏิกิริยากับกรดใด ๆ ยกเว้นกรดไฮโครฟลูออริก แต่สามารถทำปฏิกิริยากับด่างได้

ประเทศไทยเป็นแหล่งแร่สำคัญมากแห่งหนึ่งของโลก<sup>(1, 5)</sup> นอกจากมาเลเซีย, โบลิเวีย, อินโดนีเซีย, คองโก และไนจีเรียแล้ว โดยเฉพาะทางแถบภาคใต้ของประเทศไทย เช่น ภูเก็ต, สงขลา, พังงา, ระนอง และตะกั่วป่า เป็นแหล่งที่อุดมด้วยดีบุก ดังนั้นดีบุกจึงเป็นธาตุที่น่าสนใจอย่างยิ่งธาตุหนึ่ง แร่ดีบุกที่พบมากเป็นแร่แคสซิเทอไรท์



(cassiterite) ( $\text{SnO}_2$ ) คีบุกมีน้ำหนักอะตอม 118.69 อะตอมมิกนัมเบอร์ 50 ความถ่วงจำเพาะ (คีบุกสีเทา) 5.57 ของคีบุกสีขาว 7.5 จุดหลอมเหลว 231.89 องศาเซลเซียส จุดเดือด 2270 องศาเซลเซียส วาเลนซ์ 2, 4 ลักษณะทั่ว ๆ ไป คีบุกจะเป็นโลหะสีเงิน (silvery white) อ่อน (malleable) และมีโครงสร้างเป็นผลึกที่แข็งแรงมาก (highly crystalline structure) จนมักจะได้ยินคำว่า "tin cry" เมื่อมีการทำแท่งคีบุกให้โค้งงอ คีบุกจะมีอันตรูป 2 หรือ 3 อย่าง (allotropic form) ถ้านำคีบุกสีเทา ( $\alpha$  tin) ซึ่งมีลักษณะเป็นผลึกรูปเหลี่ยม (cubic form) ไตรอนถึง 13.2 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนเป็นคีบุกสีขาว ( $\beta$  tin) ซึ่งมีลักษณะผลึกเป็น Tetragonal และถ้าใช้อุณหภูมิสูงถึง 161 องศาเซลเซียส คีบุกจะอยู่ในรูป  $\gamma$  tin

ในปัจจุบัน คีบุกมีบทบาทที่สำคัญในทางอุตสาหกรรมอย่างยิ่ง ทั้งนี้เพราะประโยชน์ของคีบุกสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้มากมาย เช่น ใช้ชุบแผ่นเหล็กกันสนิม ทำกระป๋องบรรจุอาหาร ทำโลหะผสมสำหรับบัดกรี ทำทิวส์ไฟฟ้า ทำหลอดบรรจุยา และยาสีฟัน ทำแผ่นคีบุกบาง ๆ สำหรับห่อของกันความชื้นได้ และทำของใช้อื่น ๆ อีกมากมาย

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

จุดมุ่งหมายของงานวิจัยนี้เพื่อศึกษากรรมวิธีการสกัด การแยก และการหาปริมาณของแทนทาลัม ไนโอเบียม และคีบุกในแร่ซามาสโคทจากทางแร่คีบุก เพื่อเป็นพื้นฐานในทางอุตสาหกรรมเคมีของแร่ที่มีส่วนประกอบของแทนทาลัม ไนโอเบียม และคีบุก

## 1.3 ขอบเขตของการทดลอง

สามารถแบ่งออกเป็นขั้นตอนดังต่อไปนี้

1.3.1 ศึกษาเทคนิคการหลอมแร่ควยโปแตสเซียมไบซัลเฟต ( $\text{KHSO}_4$ )

1.3.2 ศึกษาระยะเวลาที่ใช้ในการหลอมแร่

1.3.3 ศึกษาการแยกแทนทาลัม และไนโอเบียมออกจากธาตุอื่น ๆ โดยวิธีแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange)

1.3.4 ศึกษาการตรวจหาปริมาณแทนทาลัม ไนโอเบียม และดีบุก โดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตรี (spectrophotometry) วิธีทางเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (x-ray fluorescence) และวิธีทางนิวตรอนแอกติเวชัน (neutron activation analysis)