บทที่ 1

บทนำ

แร่ดีบุกเป็นแร่เศรษฐกิจที่สำคัญชนิดหนึ่ง ซึ่งทำรายได้ให้แก่ประเทศไทยนับปีละหลายพันล้านบาท และยังมีส่วนที่เหลือภายหลังจากการถลุงแร่ดีบุก ซึ่งเรียกว่า กากแร่ดีบุก (tin slag or tin mine slag) กากแร่ดีบุกนี้พบว่ามีธาตุที่สำคัญ และหายาก (rare earth elements) ปะปนกันอยู่ด้วย ได้แก่ แทนทาลัม (Tantalum) ไนโอเบียม (Niobium) ไทเทเนียม (Titanium) ทังสเตน (Tungsten) โมลิบดีนัม (Molybdenum) เหล็ก (Iron) และกลุ่มธาตุที่หายากบางชนิด ตัวอย่างเช่น ซีเรียม (Cerium) แลนธานัม (Lanthanum) ธอเรียม (Thorium) เป็นต้น ซึ่งมีอยู่ในปริมาณน้อย โดยเหตุที่เราไม่ค่อยทราบกันว่าปริมาณของธาตุเหล่านี้มีอยู่เป็นปริมาณมากน้อยเท่าใด จึงน่าจะได้ศึกษาถึงกรรมวิธีการสกัด และแยกธาตุบางชนิดเหล่านี้ออกจากกากแร่ดีบุก พร้อมทั้งการหาปริมาณของธาตุที่สกัดและแยกออกมาด้วย ซึ่งโลหะดังกล่าวนี้ได้แก่ แทนทาลัม ไนโอเบียม ทังสเตน อันจะเป็นผลพลอยได้จากการถลุงแร่ดีบุกนี้ และสามารถทำรายได้ให้แก่โรงงานถลุงปีละหลายสิบล้านบาทด้วย

แร่ดีบุกที่พบในประเทศไทยส่วนมากเป็นแร่แคสซิเทอไรท์ (cassiterite) ซึ่งมีรูปเป็น SnO_2 คิดเป็นน้ำหนักแร่บริสุทธิ์เต็มที่ได้ 78.6 % [1] ; บางครั้งก็พบว่ามีแร่วุลแฟรมไมต์ (Wolframite) หรือแร่แทนทาไลต์ (Tantalite) หรือแร่ไนโอไบต์ (Niobite) ปะปนอยู่ ซึ่งเป็นเหตุที่ทำให้กากแร่ดีบุกมีโลหะพวกแทนทาลัม ไนโอเบียม ทังสเตน ไทเทเนียม ปะปนอยู่ด้วยปริมาณมากพอสมควร

กากแร่ดีบุก (tin slag) ประกอบด้วยของผสมเชิงซ้อน (complex mixture) และสารละลายของแข็ง (solid solution) ของพวกซิลิเกต ออกไซด์ อะลูมิเนต ฟลูออไรด์ และสารอื่น ๆ อีก ซึ่งส่วนประกอบเหล่านี้นับว่ามีความสำคัญต่อการควบคุมอุณหภูมิของเตาเผาและคุณสมบัติของโลหะที่ผลิตได้ด้วย

สำหรับการวิจัยนี้จะได้ศึกษาวิธีการสกัดธาตุที่สำคัญในกากแร่ดีบุกให้ออกมาอยู่ในสารละลาย โดยหลอมสารตัวอย่างกับโปตัสเซียมไพโรซัลเฟต แล้วสกัดด้วยแอมโมเนียมออกซาเลต ศึกษาเพื่อหาค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (distribution coefficient) ของโลหะที่ศึกษาเหล่านี้ต่อเรซินชนิดแลกเปลี่ยนอิออนลบ(Anion-exchanger resin) ในสารละลายผสมของกรดไฮโดรคลอริก และกรดออกซาลิก ทั้งในระบบที่มีและไม่มีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เพื่อนำมาใช้เป็นประโยชน์ในการเลือกหาสารละลายที่จะใช้ในการล้างโลหะที่ถูกดูดซับอยู่บนเรซิน ทั้งยังได้ศึกษาลักษณะของกราฟที่ได้จากการล้างดูดซับ (elution graph) ของโลหะเดี่ยว และโลหะที่ผสมกันอยู่ ซึ่งได้ทำให้มีสภาพคล้ายกับสารตัวอย่างที่จะหา และได้ทำการแยกโลหะเหล่านี้ออกจากกากแร่ดีบุก ได้แก่ แทนทาลัม ไนโอเบียม ไทเทเนียม ทังสเตน โมลิบดีนัม และเหล็ก

<u>คุณสมบัติและประโยชน์ของธาตุที่จะศึกษา</u>

<u>ไนโอเบียมและแทนทาลัม (Niobium and Tantalum)</u> (2,3,4)

ในธรรมชาติโลหะแทนทาลัมไม่ได้เกิดเป็นธาตุเดี่ยว มักจะรวมตัวอยู่กับธาตุออกซิเจนและธาตุอื่น ๆ แร่แทนทาไลต์ มักจะพบว่ามีธาตุไนโอเบียมอยู่ด้วย แร่นี้มีต้นกำเนิดมาจากหินแกรนิต(granite) และยังพบว่ารวมอยู่กับธาตุดีบุกอีกด้วย เช่น แร่แคสซิเทอไรท์ (cassiterite) โดยมีธาตุที่หายาก(rare earth elements) ปนอยู่ด้วย แหล่งแร่ที่พบมาก ได้แก่ประเทศแคนาดา ไนจีเรีย บราซิล นอกจากนี้ ผลิตผลพลอยได้จากการถลุงแร่ดีบุกจำนวนมากพบว่ามีโลหะแทนทาลัม และไนโอเบียมอยู่ด้วยเสมอ เพราะธาตุทั้งสองนี้มักจะเกิดรวมอยู่กับแร่ดีบุก ที่พบมากมีในประเทศเบลเยี่ยม คองโก ไนจีเรีย และมาเลเซีย ซึ่งโดยมากมักพบเป็นแทนทาลัมเพนตะออกไซด์ (Ta_2O_5) และไนโอเบียมเพนตะออกไซด์(Nb_2O_5) ในปริมาณ 4 – 12 % (4)

ในปี ค.ศ.1801 นักเคมีชาวอังกฤษ ชื่อ Hatchett (2) ได้แยกเอาออกไซด์สีขาว ซึ่งไม่ละลายน้ำ และไม่หลอมเหลวง่ายออกจากแร่ที่มีสีดำ ซึ่งได้จากพิพิธภัณฑ์ของอังกฤษ(British Museum) ซึ่งต่อมาพบว่าเป็นธาตุชนิดใหม่ จึงให้ชื่อธาตุใหม่นี้ว่า

โคลัมเบียม (Columbium) นับเป็นธาตุที่ 41 ในตารางธาตุ อีกหนึ่งปีต่อมา นักเคมีชาวสวีเดน ชื่อ Ekeberg ก็ได้แยกเอาออกไซด์ของธาตุที่คล้ายกับธาตุโคลัมเบียม ซึ่งไม่เคยพบมาก่อนออกจากแร่ ซึ่งได้จาก Kimito ประเทศฟินแลนด์ และ Yiterby ประเทศสวีเดน จึงให้ชื่อธาตุนี้ว่า แทนทาลัม(Tantalum) เป็นธาตุที่ 73 หลังจากนั้น ก็มีข้อโต้แย้งกันเกี่ยวกับโคลัมเบียม และแทนทาลัมว่าเป็นธาตุธนิดเดียวกัน Wallastion ได้วิเคราะห์ทางคุณภาพ และกล่าวว่าธาตุโคลัมเบียมที่ Hatchett ค้นพบและแทนทาลัมที่ Ekeberg ค้นพบเป็นธาตุเดียวกัน ตั้งแต่นั้นก็ไม่มีใครพิสูจน์ข้อเท็จจริง และเชื่อกันว่าโคลัมเบียม และแทนทาลัมเป็นธาตุเดียวกันเป็นเวลากว่า 40 ปีได้ จนกระทั่งปี ก.ศ.1844 Rose ได้ชี้ให้เห็นว่า ในแร่แทนทาไลต์มีโลหะอยู่ 2 ชนิดคือ แทนทาลัม และธาตุอีกชนิดหนึ่งให้ชื่อว่าไนโอเบียม (Niobium) ซึ่งต่อมาปี ก.ศ.1866 Charles และ Marignace ก็ได้พบวิธีแยกธาตุแทนทาลัม และไนโอเบียมได้สำเร็จ และพิสูจน์ได้ว่าธาตุไนโอเบียมที่ Rose ตั้งชื่อคือธาตุโคลัมเบียมที่ Hatchett ค้นพบ

ดังนั้นในปี ก.ศ.1950 The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) ได้เลือกให้ชื่อไนโอเบียม เป็นชื่อใหม่ของธาตุที่ 41

แร่ที่มีธาตุแทนทาลัม และไนโอเบียมอยู่นั้น นับว่าเป็นแร่ที่สำคัญทางเศรษฐกิจอย่างยิ่ง คือ แร่แทนทาไลต์ และไนโอไบต์ ซึ่งเป็น isomorphous tantalo - niobite series $\left[(Ta,Nb)_2O_5(Fe,Mn)O\right]$ นอกจากนี้ยังมีแร่ samarskite $\left[(Y, Er, Ce, U, Fe, Pb, Th)\ (Nb, Ta, Ti, Sm)_2O_8\right]$ และแร่ euxemite $\left[(Y, Ca, Ce, U, Th)\ (Nb, Ta, Ti)_2O_6\right]$

เนื่องจากโลหะแทนทาลัม มีจุดหลอมเหลวสูง มีความแข็งและเหนียวมาก มีความต้านไอต่ำ และไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีที่อุณหภูมิต่ำกว่า 150 องศาเซลเซียส มีคุณสมบัติทาง rectifying property และ dielectric property เมื่อมีออกไซด์เคลือบโลหะเป็นผิวบาง ๆ จึงได้นำมาใช้ทำตัวเก็บประจุ (capacitor) ในงานอุตสาหกรรม ทั้งที่เป็นของเหลวและของแข็งใช้ทำเครื่องมือทางเคมีที่ต้องการความทนทานต่อสภาพการสึกกร่อน และ

สารประกอบของแทนทาลัม ยังใช้ทำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ในการทำยางสังเคราะห์ บิวตาไดอีน (butadiene) จากเอธิลแอลกอฮอล์ (ethyl alcohol) ในวงการแพทย์ ได้ใช้โลหะนี้กันอย่างกว้างขวางในทางศัลยกรรม เช่น นำไปใช้ทำเป็นชิ้นส่วนในงานเกี่ยวกับ bone repair และ nerve repair muscle repair นอกจากนี้ยังใช้ในงานศัลยกรรมตกแต่งด้วย เพราะโลหะแทนทาลัมทนต่อสภาพการสึกกร่อนเนื่องจากกรดในร่างกายมนุษย์ได้ดี และไม่มีการรบกวนเนื้อเยื่อของสิ่งที่มีชีวิตด้วย

โลหะแทนทาลัมสามารถใช้ในลักษณะที่เป็นแท่ง หรือแผ่น หรือเป็นเส้นลวดก็ได้ เพราะไม่มีปฏิกิริยากับกรด นอกจากกรดไฮโดรฟลูออริก แต่สามารถทำปฏิกิริยากับด่างได้ ดังนั้นจึงสามารถใช้โลหะแทนทาลัมทำเข้าแทนโลหะพลาตินัมได้ แต่ราคาถูกกว่ามาก ส่วนไนโอเบียมนั้นมีจุดหลอมเหลวสูงกว่าโลหะแทนทาลัม ใช้ผสมเหล็กทำ stainless steel เพื่อstabilize carbide (ป้องกันไม่ให้คาร์ไบด์ตกตะกอน) ที่อุณหภูมิ 200 – 1600 องศาฟาเรนไฮท์ และยังสามารถหยุดการเกิด intergranular corrosion ใน stainless steels ที่อุณหภูมิสูงได้ ทำให้ stainless steels มีความแข็งขึ้นอีก โลหะไนโอเบียมยังใช้ทำโลหะผสมที่ทนความร้อนสูงได้ (high temperature alloys) เพื่อใช้ทำชิ้นส่วนของจรวด (aircraft jet engine) นอกจากนี้ยังใช้ในการสร้างเครื่องปฏิกรณ์ปรมาณู (nuclear reactors) ด้วย เพราะมันมีความแข็งมากที่อุณหภูมิสูง แต่มี nuclear cross section ต่ำ

ไทเทเนียม (Titanium) (2,5)

ธาตุนี้พบโดยนักเคมีชาวอังกฤษ ชื่อ William Gregor (2) เมื่อปี ค.ศ. 1790 จากการวิเคราะห์ทรายสีดำ พบว่ามีโลหะออกไซด์สีขาวถึง 45.25 % และให้ชื่อธาตุนี้ว่า ไทเทเนียม (titanium)

แร่ต่างๆ ที่พบไทเทเนียมปนอยู่มากได้แก่ แร่อิลเมไนท์ ilmenite ($FeTiO_3$) รูไทล์ rutile และไพโรสไกต์ pyroskite ($CaTiO_3$)

โลหะไทเทเนียม เป็นโลหะที่มีความทนทานต่อการกัดกร่อนทั้งในอากาศ และในน้ำทะเล ทนต่อกรดไนตริก และด่างแก่ได้ดี แต่ไม่ทนต่อกรดซัลฟุริก และกรดไฮโดรคลอริคเข้มข้น โดยมากโลหะไทเทเนียมใช้ทำโลหะผสมเพื่อให้มีคุณสมบัติพิเศษเพิ่มขึ้นอีก สารประกอบออกไซด์ของไทเทเนียมที่ใช้กันมากในอุตสาหกรรม ได้แก่ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ซึ่งใช้ในอุตสาหกรรมทำสีขาว และสารเคลือบวัตถุ(enamels) ใช้มากในอุตสาหกรรมทำกระดาษ, ยาง, ผ้า, หมึกพิมพ์, พลาสติค, และวัตถุทนไฟ

(2,6)

ทังสเตน (Tungsten)

ทังสเตนเป็นโลหะที่ค้นพบในปี ค.ศ.1574 โดย Ecker จากแร่วุลแฟรม ทังสเตนเป็นโลหะที่ใช้ทำประโยชน์ต่าง ๆ ได้มาก เช่น ใช้เป็นโลหะมูลฐาน (base metal) สำหรับการทำโลหะผสมต่าง ๆ เพราะทังสเตนเป็นโลหะที่แข็ง, หนัก มีสีเทาถึงขาว มีจุดหลอมเหลวสูงถึง 3370 องศาเซลเซียส มีความแข็งแรงและยืดหยุ่นได้ แร่ทังสเตนที่มีทังสเตนมาก มีเพียง 4 ชนิดเท่านั้น คือ แร่วุลแฟรมไมต์ (Wolframite) $(Fe,Mn)WO_4$ มี WO_3 76.4 % แร่เฟอร์เบอไรต์ (ferberite) ($FeWO_4$) มี WO_3 70 % แร่ huebnerite ($MnWO_4$) มี WO_3 76.6 % และแร่ชีไลต์ (scheelite) ($CaWO_4$) มี WO_3 80.6 %

โลหะทังสเตนมีคุณสมบัติพิเศษ คือ มีความทนทานต่อการกัดกร่อนของกรดชนิดต่าง ๆ ได้ดีที่อุณหภูมิปกติ รวมทั้งกรดกัดทองด้วย แต่จะละลายได้ในกรดผสมระหว่างกรดไนตริกและกรดกัดแก้วได้ โลหะทังสเตนมีคุณสมบัติยืดหยุ่น เหนียว และมีจุดหลอมเหลวสูงถึง 3370 องศาเซลเซียส ซึ่งนับว่าโลหะทังสเตนมีจุดหลอมเหลวสูงกว่าโลหะอื่น ๆ จึงนำไปใช้ทำไส้หลอดไฟฟ้า อุปกรณ์วิทยุ ขั้วหลอดเอกซ์เรย์ อุปกรณ์ไฟฟ้าอื่น ๆ และวัตถุทนไฟ ทังสเตนคาร์ไบด์เป็นสารประกอบที่ได้จากการเผาโลหะทังสเตนกับคาร์บอนที่อุณหภูมิประมาณ 1500 องศาเซลเซียส ในเตาไฟฟ้าประมาณ 2 ชั่วโมง จะได้ทังสเตนคาร์ไบด์ และถ้าผสมกับโคบอลต์เล็กน้อยจะทำให้มีความแข็งรองลงมาจากเพชร ส่วนสารประกอบของโลหะทังสเตนอื่น ๆ เช่น โซเดียมทังสเตน ทังสติกออกไซด์ (WO_3) ทังสเตนบรอนซ์ ใช้เป็นประโยชน์ในอุตสาหกรรมการทำสี

โมลิบดีนัม (Molybdenum) (2,6)

เป็นธาตุที่มีมวลอะตอม 95.94 และมีเลขอะตอม 42 พบโดยนักเคมีชาวสวีเดน ชื่อ Scherle เมื่อ ปี ค.ศ.1778 จากการนำแร่โมลิบดีนัมมาทำปฏิกิริยากับกรดไนตริก แล้วได้ตะกอนสีขาว ซึ่งมีสมบัติเป็นกรด จึงให้ชื่อว่า กรดโมลิบดิก (molybdic acid) ต่อมาในปี ค.ศ.1782 Hjelen ได้เตรียมโลหะโมลิบดีนัมได้จากปฏิกิริยารีดักชันของโลหะออกไซด์ด้วยผงคาร์บอน

ในปัจจุบันนี้โลหะโมลิบดีนัมมีที่ใช้กันมาก ในการทำโลหะผสม เช่น โลหะผสมกับเหล็ก ทำให้เหล็กมีความแข็งมาก ใช้สำหรับก่อสร้าง ใช้ทำอุปกรณ์ต่าง ๆ เช่น ขั้วไฟฟ้า เครื่องปั๊ม เป็นต้น ทั้งนี้เพราะโลหะโมลิบดีนัมมีความทนทานต่อการสึกกร่อนได้ดี ในทางเคมีโลหะโมลิบดีนัมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ เช่น ในปฏิกิริยาออกซิเดชันรีดักชันในการผลิตกาซโซลีนที่มีออกเทนสูง ทั้งนี้เพราะโมลิบดีนัม มีความทนทานต่อกำมะถัน และสารมีพิษอื่นๆ ได้ดีกว่าตัวเร่งอย่างอื่น นอกจากนี้ยังใช้ในอุตสาหกรรมทำแก้ว เพราะมีความทนทานต่อปฏิกิริยาของแก้วขณะที่หลอมเหลวได้ดี