

การสกัดไนโอเบียม แทนทาลัม และคิบุกจากแร่

แร่ที่ประกอบควยไนโอเบียม และแทนทาลัม (niobium and tantalum bearing minerals) ดูจากตารางที่ 2.1 จะเห็นได้ว่าในบรรดาแร่ทั้งหลายเมื่อพบไนโอเบียม จะต้องพบว่ามีแทนทาลัมอยู่ควยเสมอ และธาตุทั้งสองนี้มีคุณสมบัติที่คล้ายคลึงกันมาก การสกัดและแยกธาตุทั้งสองออกจากแร่ซึ่งประกอบควยธาตุอื่น ๆ อีกมากมายนั้นสามารถทำได้หลายวิธีดังต่อไปนี้(2)

2.1 การสกัดควยไฟโรซิลเฟต

2.1.1 การหลอมแร่

แร่ไนโอเบียม และแทนทาลัมทั้งหมดที่บดโคขนาดคี่แล้ว สามารถจะสกัดได้ควยการหลอมกับไฟโรซิลเฟตทั้งสิ้น ไฟโรซิลเฟตที่อาจจะเป็น โปแตสเซียมไฟโรซิลเฟต หรือโซเดียมไฟโรซิลเฟต โปแตสเซียมไฟโรซิลเฟต จะใช้โคสะดวกกว่าโซเดียมไฟโรซิลเฟต เพราะสามารถจะทำได้จากการเผาโปแตสเซียมไบซิลเฟต ส่วนโซเดียมไฟโรซิลเฟตนั้น มักจะมีโซเดียมไบซิลเฟต (NaHSO_4) ปนอยู่ควยเสมอ ก่อนนำมาใช้จึงต้องนำไปเผาให้เปลี่ยนเป็นไฟโรซิลเฟตเสียก่อน โปแตสเซียมไฟโรซิลเฟตใช้ได้คี่กับแร่พวก โคลัมไบต์ (columbite) แทนทาไลต์ (tantalite) ส่วนโซเดียมไฟโรซิลเฟตมักจะนิยมใช้กับพวกแร่ที่มีนรร์เอิร์ธ (rare earth) เซอร์โคเนียม (zirconium) เซอร์คอน (zircon) แคสซิเตอร์ไรต์ (cassiterite) และควอทซ์ (quartz) จากการทดลองของ Ledoux & Company's Laboratory พบว่าไม่มีการสูญเสียไนโอเบียมและแทนทาลัมไปกับส่วนที่ไม่ถูกสกัดเลย

การหลอมกับไฟโรซิลเฟต ทำได้โดยการหลอม 0.5-1 กรัม ของแร่กับ 10-15 กรัม ของไฟโรซิลเฟต (ถ้าเป็นโซเดียมไฟโรซิลเฟตต้องนำไปเผาในเบ้ากระเบื้อง

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, dipyr. pyramidal	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) ₃ O _{12-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(Ta,Nb)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 ₈ (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) ₂ O ₈	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 ₂ Ta ₂ O ₆	0-7	75-86	7.9-8.1	Tetragonal	6-6.5	Black

1.1

ตารางที่ 2.1 แสดงส่วนประกอบและคุณสมบัติของแร่ตระกูลแทนทาลัมและไนโอเบียม



(crucible) จนเคี้ยวเสียก่อนแล้วเทใส่เบ้าควอทซ์ (quartz crucible) เเผที่
อุณหภูมิจุดเดือดของไฟโรซัลเฟต นาน ๕ ชม. แล้วจึงเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นจนร้อนแดง
(ไม่เกิน 700°C) อีก ๕ ชม. หลังจากทิ้งไว้ให้เย็นจึงนำไปละลายต่อไป

2.1.2 การละลายด้วย 10-20 % (w/v) ของกรดทาร์ทริก จะมีส่วนเป็น
ตะกอนของแคสซิเตอร์ไรท์ ซิลิกา และตะกั่วเหลืออยู่ ส่วนไนโอเบียม แทนทาลัม ทั้งสแตน
เหล็ก และธาตุอื่น ๆ จะละลายในกรดทาร์ทริก

2.1.3 การละลายด้วย 4 % กรดออกซาลิก ในไนโอเบียม แทนทาลัม ทั้ง-
สแตน เหล็ก จะละลาย ส่วนแรร์เอิร์ชจะตกตะกอน

2.1.4 การละลายในส่วนผสมของกรดไฮโดรคลอริก กับกรดไฮโดรฟลูออริก
พวกแรร์เอิร์ชจะตกตะกอน ส่วนไนโอเบียม และแทนทาลัมจะละลายได้

2.2 การสกัดโดยการหลอมกับโปแตสเซียม หรือโซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือโซเดียม-
เปอร์ออกไซด์

วิธีนี้สามารถสกัดได้หมดทั้งแคสซิเตอร์ไรท์ เซอร์คอน และซิลิเกต การที่จะใช้
โปแตสเซียม หรือโซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือเปอร์ออกไซด์นั้น ขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ที่
ต่อไป ถ้าใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือโซเดียมเปอร์ออกไซด์ แล้วละลายด้วยน้ำ ในไนโอ-
เบียม แทนทาลัม จะตกตะกอน แต่ถ้าใช้โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์แล้ว ในไนโอเบียม แทน-
ทาลัม จะละลายน้ำได้

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

แรโคลัมไบท์ (columbite) แทนทาลิต์ (tantalite) ซามาสโคท (sama-
skite) ยูซีนิต์ (eusenite) ไพโรคลอโร (pyrochlore) และไมโครไลต์ (micro-
lite) สามารถถูกสกัดได้ด้วยการหลอมกับโซเดียมบอเรตในเบ้าแพลตินัม (platinum
crucible) พวก bimuto-tantalite สามารถถูกสกัดได้อย่างสมบูรณ์ โดยหลักการแล้ว
การหลอมด้วยโซเดียมบอเรตไม่ควรใช้เบ้าแพลตินัม เพราะทำให้เกิดการกัดกร่อนได้ ถ้า
ละลายส่วนที่หลอมกับโซเดียมบอเรตด้วยกรดไฮโดรฟลูออริกแล้ว แรร์เอิร์ชและซอเรียม

จะตกตะกอนเป็นฟลูออไรด์ออกมา ถ้ามีพวกไมโครไลท์ และไฟโรคลอว์รอน ก็จะมีแคลเซียมออกมาด้วย แต่ไม่พบตะกอนฟลูออไรด์ของไทเทเนียม ไนโอเบียม แทนทาลัม และโบรอน เมื่อนำสารละลายมาต้มใส่ฟลูออไรด์ และโบรอนกับกรดซัลฟูริก โบรอนจะออกไปในรูปของโบรอนไตรฟลูออไรด์

ในการหลอมแร่อาจจะกระทำได้อีกอย่างหนึ่งคือใช้ borax flux (สองส่วนของโซเดียมคาร์บอเนต กับหนึ่งส่วนของโซเดียมโบเรต) 20 ส่วนต่อแร่ 1 ส่วน การหลอมกระทำได้ในเบ้าแพลตตินัม หรือเบ้าแกรไฟต์ที่บริสุทธิ์มาก ๆ (nuclear grade graphite crucible) แล้วละลายส่วนที่หลอมด้วยกรดไฮโดรคลอริก

2.4 การสกัดด้วยกรดไฮโดรฟลูออริก

การสกัดด้วยกรดไฮโดรฟลูออริกนั้นไม่ค่อยเป็นที่นิยมนัก ทั้งนี้เพราะถ้าใช้กับแร่ที่มีแร่เอิร์ธเป็นส่วนประกอบแล้วจะละลายได้ง่าย แต่ถ้าเป็นแร่อื่น ๆ เช่น โกลด์ไมท์ แทนทาลไลท์ จะละลายได้ยาก จากการทดลองของ Ledoux & Company's Laboratory พบว่าแร่ของไนโอเบียม และแทนทาลัมทั้งหมด ยกเว้นซิมป์โซเนต (simpsonite) สามารถจะสกัดได้โดยวิธีนี้

การสกัดจะทำไ้รวดเร็วขึ้น ถ้าใช้ส่วนผสมของกรดไฮโดรคลอริก และกรดไฮโดรฟลูออริก ซึ่งวิธีนี้เป็นที่นิยมแพร่หลายมาก สำหรับการสกัดแร่ไนโอเบียม แทนทาลัม ที่จะต้องแยกโดยขบวนการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) หรือเทคนิคทาง paper chromatography อัตราส่วนของ $\text{HCl} : \text{HF} : \text{H}_2\text{O}$ ที่นิยมใช้คือ 5 : 4 : 11 การทดลองทำได้โดยใช้แร่ 0.5 กรัม ใส่ในบีกเกอร์โพลีเอทิลีน (polyethylene beaker) ขนาด 200-400 ลูกบาศก์เซนติเมตร เติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร และกรดไฮโดรฟลูออริก 20 ลูกบาศก์เซนติเมตร ปิดปากบีกเกอร์ด้วยแผ่นโพลีเอทิลีน แล้วเอาอย่างรัดขอบปากบีกเกอร์ไว้ นำไปตั้งบนเครื่องอังไอน้ำ (steam bath) นาน 2 ชม. โดยมีการคนเป็นครั้งคราว พวกแคสซิเทอไรต์ และเซอร์คอน จะไม่ละลาย กรองเอาส่วนที่ไม่ละลายออกแล้วนำสารละลายที่กรองได้ทำให้มีปริมาตรเป็น 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร ด้วยน้ำกลั่น

2.5 การสกัดโดยการทำคลอรีเนชัน

ขบวนการคลอรีเนชันเป็นประโยชน์อย่างยิ่งสำหรับการแยกไนโอเบียม และแทนทาลัมจากไทเทเนียมและดีบุก แต่วิธีนี้ไม่สามารถแยกไนโอเบียมจากแทนทาลัมได้

NbCl_5 มีจุดเดือด (Boiling point) ที่ 241°C

Ta_2O_5 มีจุดเดือด (Boiling point) ที่ 242°C

TiCl_4 มีจุดเดือด (Boiling point) ที่ 136°C

SnCl_4 มีจุดเดือด (Boiling point) ที่ 113°C

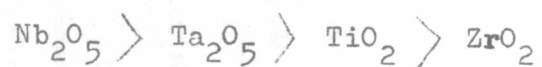
ถ้าเติมคลอรีน (chlorinating agent) ที่ใช้คือคาร์บอนเตตราคลอไรด์ (CCl_4) หรือใช้คาร์บอน (C) กับคลอรีน (Cl_2) ทำปฏิกิริยากับ Nb_2O_5 และปฏิกิริยาที่อาจเกิดขึ้นได้ดังต่อไปนี้โดยอาจเป็นอย่างหนึ่งหรือทั้งสองอย่าง



การใช้ตัวเติมคลอรีนมากเกินไปจะทำให้เกิดไนโอเบียมออกซีคลอไรด์ (niobium oxychloride) อุณหภูมิสำหรับการเกิดคลอรีเนชันของ Ta_2O_5 บริสุทธิ์คือ 320°C และของ Nb_2O_5 คือ 225°C ในกรณีที่มีไนโอเบียมปนกับแทนทาลัม จะทำให้เกิดคลอรีเนชันได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าของแทนทาลัมบริสุทธิ์ ไนโอเบียมยังมีผลเป็นตัวกระตุ้นในการเกิดคลอรีเนชันให้เร็วขึ้นในกรณีของไทเทเนียมและดีบุกออกไซด์อีกด้วย หลังจากปฏิกิริยาคลอรีเนชันสมบูรณ์แล้ว คาร์บอนเตตราคลอไรด์และคาร์บอนออกซีคลอไรด์ (COCl_2) ที่มากเกินไปจะถูกแยกออกที่อุณหภูมิห้อง ส่วนดีบุกและไทเทเนียมจะถูกแยกจากไนโอเบียมและแทนทาลัมโดยการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 110°C TiCl_4 และ SnCl_4 จะถูกกลั่นออกมา ส่วนไนโอเบียมและแทนทาลัมจะถูกกลั่นออกโดยเพิ่มอุณหภูมิเป็น 200°C และลดความกดดันเหลือ 1 มม. ของปรอท

การทำคลอรีเนชันที่ความกดดันบรรยากาศนั้นยาก ถ้าให้ CCl_4 ผ่านเข้าไปใน Nb_2O_5 ที่ร้อน ไนโอเบียมที่เกิดเป็นออกซีคลอไรด์จะระเหยไปทำให้เกิดการสูญเสียไนโอเบียม

ในกรณีเช่นนี้ต้องใช้ ออกทาคลอร์โพรเพน (octachloropropane) เป็นตัวเติมคลอรีน การเกิดคลอรีเนชันของออกไซด์ต่าง ๆ จะเป็นไปได้ดีตามลำดับดังนี้



การทำคลอรีเนชันนี้จะต้องมีธาตุในกลุ่มที่ III ของตารางธาตุปนอยู่ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง Fe เพราะจะทำให้เกิดการสลายตัวของสารที่ใช้ได้ (catalytic decomposition of reagent)