บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 เรื่องทั่วไปเกี่ยวกับยูเรเนียม

ยูเรเนียมได้ถูกค้นพบครั้งแรก โดยนักเคมีชาวเยอรมันชื่อ Marten H. - Klaproth[2] เมื่อปี ค.ศ. 1789 ต่อมาอีก 53 ปี คือในปี ค.ศ. 1842 นักเคมีชาวฝรั่งเศสชื่อ E.Peligot ได้ค้นพบวิธีแยกเอายูเรเนียมออกจากแร่ได้สำเร็จ ในปี ค.ศ. 1898 เหมือง Joachymov ในประเทศเชคโกสโลวาเกีย ซึ่งเป็นแหล่งแร่ยูเรเนียมแหล่งแรกที่เปิดทำเหมือง โดยนำเอาแร่พิตช์เบลนด์ (Pitchblend) มาสกัดแยกเอายูเรเนียมออกมาได้เป็นผลสำเร็จ ในปี ค.ศ.1913 ได้ค้นพบแหล่งแร่ยูเรเนียมที่ใหญ่และมีความสมบูรณ์มากที่ Shinkolobme ใน Belgium Congo และในปี ค.ศ. 1923 คองโกได้ครอบครองตลาดโลกของยูเรเนียมแทนสหรัฐ ต่อมาในปี ค.ศ. 1930 แคนาดาได้พบแหล่งแร่ยูเรเนียมที่มีความสมบูรณ์มากที่ Great Bear Lake แต่เทคโนโลยีในการผลิตยูเรเนียมจากแร่ได้เริ่มต้นกันอย่างจริงจังในปี ค.ศ. 1942 ในโครงการ แมนฮัตตัน (Manhatton Project) เนื่องจากอยู่ในระหว่างสงครามและเกี่ยวกับความมั่นคงของสหรัฐอเมริกา งานด้านนี้จึงได้ถูกปกปิดเรื่อยมา จนถึงปี ค.ศ.1954 จึงเริ่มมีการเผยแพร่กันบ้าง ส่วนมากเป็นรายงานของ USEAC[2,7,15]

ยูเรเนียมมีสัญญลักษณ์ทางเคมีคือ U มีน้ำหนักอะตอม 238.07 เลขอะตอม 92 ความถ่วงจำเพาะ 19.05 มีจุดหลอมเหลว 1133[8] องศาเซลเซียส และมีจุดเดือดประมาณ 3927 องศาเซลเซียส มีวาเลนซี 4 ค่า คือ มีค่าออกซิเดชั่น 3,4,5 และ 6 พบว่ายูเรเนียมที่มีออกซิเดชั่น 4 และ 6 เท่านั้นที่ละลายในสารละลายกรดเกลือ, กรดซัลฟูริกและกรดไนตริก ยูเรเนียมอยู่ในกรุ๊ป 3B โดยปกติจะเกิดร่วมอยู่กับธาตุอื่น ๆ ในรูปของสารประกอบซึ่งเกิดขึ้นในธรรมชาติพอ ๆ กับดีบุก แต่ยูเรเนียมละลายได้ดี จึงไม่ค่อยพบแหล่งแร่ยูเร -

เนียม ยูเรเนียมเป็นโลหะที่หนัก มีรูปคือ แอลฟา (α), เบตา (β), และแกมมา (γ) (8)

ตารางที่ 1 แสดงไอโซโทปของยูเรเนียมธรรมชาติ

Isotope, mass	Atomic percentage	Half-life year
238	99.276 ± 0.0005	4.51×10^9
235	0.718 ± 0.0005	7.09×10^8
234	0.0056 ± 0.0001	2.35×10^5

ตารางที่ 2 แสดงคุณสมบัติทางฟิสิกส์ของยูเรเนียม (8)

Atomic weight	238.03
Density (25° c)	
X-ray	19.214 g/cm^3
experiment	19.05 ± 0.02 g/cm^3
Phase transformations	
$\alpha \rightarrow \beta$	667.7° C
$\beta \rightarrow \gamma$	774.8° C
Melting point	1132.3° C
Heat of fusion	2500 Cal/gm. atom
	2900 Cal/gm. atom
Heat of sublination (0° k)	129.0 kcal/mole

ตารางที่ 2 (ต่อ)

Specific heat	6594 Cal/mole
Thermal conductivity (25° C)	0.060 Cal/cm. sec.deg.

The chemistry of uranium including its applications in Nuclear Technology by E.M.P. Cordfunke.

ยูเรเนียมเป็นธาตุที่ไวต่อปฏิกิริยา (Reactive) จึงต้องเก็บไว้ในบรรยากาศของก๊าซเฉื่อยที่ไม่ใช่ก๊าซไนโตรเจน เพราะสามารถจะทำปฏิกิริยากับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิมากกว่า 800 องศาเซลเซียส จะได้ U_2N_3 ทำปฏิกิริยากับออกซิเจน จะได้สารประกอบของออกไซด์ และทำปฏิกิริยากับน้ำ จะได้ปฏิกิริยาดังนี้

$$U + 2H_2O \longrightarrow UO_2 + 2H_2 \quad \text{(low temperature)}$$

$$7U + 6H_2O(g) \xrightarrow{150\text{-}250^\circ C} 4UH_3 + 3UO_2$$

$$UH_3 + 2H_2O \longrightarrow UO_2 + 3\tfrac{1}{2}H_2$$

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

(6,8)

<u>การเตรียมโลหะยูเรเนียม</u>

เตรียมได้หลายวิธี เช่นการรีดิวซ์ ออกไซด์ของยูเรเนียมด้วยคาร์บอน โดยใช้อุณหภูมิสูงมากกว่า2000 องศาเซลเซียส เพื่อให้ก๊าซ CO ที่เกิดขึ้นออกไปจากโลหะยูเรเนียมที่หลอมเหลวได้

$$UO_2 + 2\,C \longrightarrow U + 2\,CO$$

อีกวิธีหนึ่งที่สามารถผลิตโลหะยูเรเนียมได้ผลดี คือการรีดิวส์ยูเรเนียมเฮไลด์ เช่น UF_4, UCl_4.

$$UF_4 + 2\,Mg \longrightarrow U + 2\,MgF_2 + 82\ Kcal$$

$$UF_4 + 2\,Ca \longrightarrow U + 2\,CaF_2 + 134\ Kcal$$

โลหะยูเรเนียมที่ได้จากการรีดิวซ์ โดยใช้ Mg หรือCa นี้ ถ้าทำใน Crucible เล็ก ๆ จะได้เป็นเมล็ดขนาดไม่โต ต้องละลายเอาสิ่งเจือปนที่ผิวออกโดยใช้กรดไนตริก ความเข้มข้น 40 เปอร์เซนต์ ที่อุณหภูมิ 80องศาเซลเซียสล้างและทำให้แห้งแล้วจึงนำไปหลอมอีกครั้งใน crucible ที่ทำด้วยกราไฟต์ โดยใช้เตาเผาแบบสูญญากาศ (Vacuum furnace) ที่ 1450 องศาเซลเซียส แล้วทำให้เย็นลงโดยใช้แก๊สอาร์กอนหรือฮีเลียม ผ่านเข้าไป จนถึงอุณหภูมิต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียส จึงใช้แก๊สไนโตรเจนผ่านต่อไป

(6)

คุณสมบัติของโลหะยูเรเนียมเมื่ออาบรังสีนิวตรอน

โลหะยูเรเนียมเมื่ออาบรังสีนิวตรอนจะบิดเบี้ยวและบวม ถ้าอุณหภูมิสูงมากกว่า

009302

300 องศาเซลเซียส แกซอาร์กอนและแกซซีนอนจากการเกิดฟิสชัน (Fission product) จะรวมเป็นฟองแกซเล็ก ๆ ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.01-1.0 ไมครอน ฝังอยู่ในเนื้อโลหะยูเรเนียม ซึ่งเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ปริมาตรโตขึ้น อีกสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ปริมาตรของโลหะยูเรเนียมเปลี่ยนไป คือ อะตอมของยูเรเนียม หลังจากเกิดฟิสชันแล้วจะใช้เนื้อที่น้อยลงกว่าเดิม ดังนั้นถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นบางครั้งก็ไม่ทำให้บวมมากขึ้น

(7,8)

<u>ออกไซด์ของยูเรเนียม</u>

<u>ยูเรเนียมไดออกไซด์</u> (UO_2) บางทีก็เรียกว่า ออกไซด์สีน้ำตาล มีจุดหลอมเหลวที่ 2800 องศาเซลเซียส เมื่อละลายแล้วจะกลายเป็นไอทำปฏิกิริยากับกรดไนตริก ได้ยูเรนิลไนเตรท

$$UO_2 + 2HNO_3 \longrightarrow UO_2(NO_3)_2 + H_2$$

$$UO_2 + 4\,HF\ (gas) \xrightarrow[500\text{-}700^\circ C]{} UF_4 + 2\,H_2O$$

$$UF_4 + Mg \xrightarrow{\text{reduce}} U\text{-metallic}$$

$$UO_2 + H_2O + 2\,NaOH \longrightarrow Na_2UO_3 + 3\,H_2O$$

<u>ยูเรเนียมออกไซด์</u> (U_3O_8) เป็นออกไซด์สีดำ ออกไซด์ชนิดนี้ละลายในกรดซัลฟูริกเข้มข้น ได้ U^{6+} (Uranium salt) ละลายในกรดไนตริก ได้ U^{6+} (Uranium salt) ถ้าเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 1000 องศาเซลเซียส จะสลายตัวให้ O_2 และ UO_2 นอกจากนี้ทำปฏิกิริยา (reduce) ด้วย Ca, Mg ได้โลหะยูเรเนียม (Umetallic)

<u>ยูเรเนียมไตรออกไซด์</u> (UO_3) เป็นออกไซด์สีส้ม ออกไซด์นี้มีคุณสมบัติเป็นทั้งกรดและด่าง เมื่อทำปฏิกิริยากับกรดหรือด่าง จะได้เกลือของยูเรเนียม (Uranium salt) ละลายได้ในสารละลายคาร์บอเนต

$$UO_3 + 3\,(NH_4)_2CO_3 + H_2O \longrightarrow (NH_4)_4\left[UO_2(CO_3)_3\right] + 2NH_4OH$$

เมื่อเผา U_3O_8 450-750 องศาเซลเซียส 30-150atm จะได้ UO_3

$$U_3O_8 \xrightarrow[450\text{-}750^\circ\text{ซ}]{\text{in } O_2} UO_3$$

30-150 atm

เผาพวกเกลือ หรือ เปอร์ออกไซด์ ที่ 300-500 องศาเซลเซียส จะได้ UO_3

$$UO_2(NO_3)_2 \longrightarrow UO_3 + N_2O_5$$

$$(NH_4)_2U_2O_7 \longrightarrow 2\,UO_3 + 2\,NH_3 + H_2O$$

$$UO_4 \cdot 2\,H_2O \longrightarrow UO_3 + 2\,H_2O + \tfrac{1}{2}O_2$$

แต่เมื่อ เผา UO_3 ได้ UO_2 โดยใช้ H_2,O_2,alkali หรือ alkali earth metal รีดิวส์ (reduce)

$$UO_3 \xrightarrow{750^\circ\text{ซ}} UO_2$$

$UO_3 + 2HF\ (gas) \rightleftharpoons UO_2F_2 + H_2O$ โดยไม่ต้องใช้ตัวรีดิวส์

UO_3 รวมกับน้ำอยู่ในรูปต่าง ๆ แต่เมื่อเผาที่อุณหภูมิ ไม่เกิน 300 องศาเซลเซียสจะได้ UO_3

$$\left.\begin{array}{l} UO_3 \cdot H_2O \\ UO_3 \cdot 2\,H_2O \\ UO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O \end{array}\right\} \xrightarrow{>300^\circ\text{ซ}} UO_3$$

Peroxide dihydrate ($UO_4 \cdot 2\,H_2O$)

เตรียมได้จากปฏิกิริยาดังนี้

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

$$UO_2(NO_3)_2 + H_2O_2 + 2\,H_2O \longrightarrow UO_4 \cdot 2\,H_2O + 2\,HNO_3$$

เมื่อ เผาให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ กันจะได้ออกไซด์ของยูเรเนียมดังนี้

$$UO_4 \cdot 2\,H_2O \xrightarrow[195^\circ C]{\Delta} U_2O_7 \xrightarrow[400^\circ C]{\Delta} UO_3 \xrightarrow[500^\circ C]{\Delta} U_3O_8$$

(6,7,8)

<u>เกลือของยูเรเนียม</u>

<u>เกลือไนเตรท</u> (Nitrate salt) อยู่ในรูปน้ำผลึก คือ $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$ และ $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$ ถ้าให้ความร้อนถึง 200 – 350 องศาเซลเซียส จะเกิดการสลายตัว

$$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O \longrightarrow UO_3 + 2\,NO_2 + \frac{1}{2}O_2 + 6\,H_2O\ (g)$$

$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ (Uranyl nitrate hexahydrate)

เตรียมได้จากการละลายโลหะยูเรเนียมหรือออกไซด์ของยูเรเนียมในกรดไนตริก สารละลายที่ได้นำมาระเหยให้งวดลงจนเริ่มได้ผลึกทิ้งไว้ให้เย็นถึงอุณหภูมิห้องจะได้ผลึกที่มี 6 น้ำ แล้วเก็บไว้บน 40เปอร์เซนต์กรดซัลฟูริก

$UO_2(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$ (Uranyl nitrate trihydrate)

เตรียมโดยการตกผลึกในสารละลายอิ่มตัวยูเรนิลไนเตรทเข้มข้น 20 นอร์มอล แล้วเก็บไว้เหนือ 70 เปอร์เซนต์กรดซัลฟูริก ใน desiccator

$UO_2(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$ (Uranyl nitrate dihydrate)

เตรียมได้โดยทำให้เกลือไตรไฮเดรทยูเรนิล ซึ่งอยู่ในสูญญากาศ (Vacuum desicca -tor) บนกรดซัลฟูริกเข้มข้น ถ้าออกสู่บรรยากาศจะดูดความชื้นทันที

เกลือซัลเฟต (Sulphate salts)

$UO_2SO_4 \cdot 2\frac{1}{2} H_2O$ เตรียมได้จากการละลายโลหะยูเรเนียม หรือออกไซด์ของยูเรเนียม ใน 4 นอร์มอลของกรดซัลฟูริก แล้วระเหยให้งวดลงจนผลึกเริ่มตก จึงทิ้งไว้ให้เย็นถึงอุณหภูมิห้อง

$U(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ เตรียมได้จากปฏิกิริยา

$$UO_2 + 2 H_2SO_4 \xrightarrow{70-100^\circ C} U(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O + 2 H_2O$$

เกลือของฟลูออไรด์ (Fluoride salts) UO_2F_2

เตรียมได้จากปฏิกิริยาของ HF (g) กับ UO_3 ที่อุณหภูมิประมาณ 300 — 500 องศาเซลเซียส ถ้าอุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียสจะสลายให้ U_3O_8

เกลือของคลอไรด์ (Chloride salts) UO_2Cl_2

เตรียมได้โดยเผา UO_2 ใน Cl_2 (g) มีสีเหลืองสด ส่วนน้ำผลึกอยู่ในรูป $UO_2Cl_2 \cdot H_2O$ หรือ $UO_2Cl_2 \cdot 3 H_2O$

เกลือของฟอสเฟต (Phosphate salts) $(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$

เตรียมได้จากเติม H_3PO_4 ลงใน 0.042 โมลาร์ของสารละลายยูเรนิลไนเตรท ที่ 40องศาเซลเซียส เผาถึงอุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส จะได้ผลึกแห้ง ถ้าเผาต่อจนถึง6600 องศาเซลเซียส จะได้ยูเรนิล ไพโรฟอสเฟต $(UO_2)_2P_2O_7$

เกลือของคาร์บอเนต (Carbonate salts) UO_2CO_3

เตรียมได้จากการผ่าน CO_2 ลงบน UO_3 หรือแอมโมเนียมยูเรนทภายใต้ความดัน จะได้ UO_2CO_3 สารนี้เมื่อถูกกับอากาศจะได้ $UO_2CO_3 2\frac{1}{2} H_2O$ มีสีเหลือง

<u>ยูเรเนียมเฮไลด์</u> (Uranium halide)

ยูเรเนียมฟลูโอไรด์ พบอยู่ในรูปของ UF_3, UF_4, U_4F_7, U_2F_9, UF_5 และ UF_6 ที่สำคัญมีอยู่ 2 ตัวคือ UF_4 ใช้เป็นตัวตั้งต้นในการผลิตโลหะยูเรเนียมโดยการทำ รีดักชัน (reduction) และ UF_6 ใช้ในกระบวนการเพิ่มความเข้มข้นของ U-235 โดยวิธีการแพร่กระจายของแกซ (gas diffusion)

<u>ยูเรเนียมคลอไรด์</u> (Uranium chloride)

พบอยู่ในรูปของ UCl_3, UCl_4, UCl_5, UCl_6 เกลือคลอไรด์จะมีจุดหลอมเหลว จุดเดือด ความหนาแน่น และความไวในการทำปฏิกิริยาทางเคมีต่ำกว่าพวกเกลือฟลูโอไรด์

<u>ยูเรเนียมออกซิเฮไลด์</u> (Uranium oxyhalides)

ที่พบมียูเรเนียมออกซิไดคลอไรด์ ($UOCl_2$) มีสีเขียวปนเหลือง เตรียมได้จากการละลาย UO_2 ใน UCl_4 ที่มากเกินพอที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

<u>ยูเรเนียมออกซิไตรคลอไรด์</u> ($UOCl_3$)

เป็นสารสีน้ำตาลแดง เตรียมได้จากการใช้ Stoichiometric amounts ของ UO_2Cl_2 และ UCl_4 ทำปฏิกิริยาที่ 370 องศาเซลเซียส

(15)

2.2 <u>กระบวนการย่อยยูเรเนียมจากแร่</u> (Leaching)

ในการย่อยสลายยูเรเนียมจากแร่ โดยทั่ว ๆ ไป จะทำได้ 2 วิธี คือการย่อยสลายด้วยกรด (Acid leaching) และการย่อยสลายด้วยด่าง (Alkaline leaching) แต่แร่ยูเรเนียมส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปสารประกอบที่ละลายได้ดีในกรดมากกว่าด่าง เราจึงนิยมใช้กรดในการย่อยสลายแร่ ซึ่งพอจะสรุปข้อได้เปรียบ ดังนี้

1. สามารถบดตัวอย่างให้หยาบกว่าการย่อยด้วยด่าง ทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายน้อยลง

2. สามารถใช้สารละลายกรดที่มีความเข้มข้นน้อยกว่าสารละลายด่าง

3. ใช้เวลาในการย่อยสลายน้อยกว่าใช้ด่าง

4. อุณหภูมิที่ใช้ในการย่อยสลายต่ำกว่าการใช้ด่าง

2.2.1 การย่อยสลายแร่ยูเรเนียมด้วยกรด (Acid leaching of uranium ores (15))

เป็นกระบวนการที่นิยมใช้กันมาก กรดที่ใช้คือกรดซัลฟูริก (H_2SO_4) หรือกรดไนตริก (HNO_3) ขึ้นกับองค์ประกอบในแร่ และปริมาณของยูเรเนียมในแร่ กรดซัลฟูริก (20) เหมาะที่จะใช้กับแร่ที่มียูเรเนียมต่ำ ๆ และสามารถใช้กับแร่ที่มีตัวที่ถูกออกซิไดซ์ได้ง่ายปนอยู่ ส่วนกรดไนตริกเหมาะกับการย่อยสลายแร่ที่มียูเรเนียมเปอร์เซนต์สูง ๆ และไม่จำเป็นต้องใช้ตัวออกซิไดซ์

สภาวะในการย่อยสลายแร่ (Leaching condition)

การย่อยสลายยูเรเนียมออกมาอยู่ในสารละลายได้มากน้อย และรวดเร็วเพียงใด ขึ้นอยู่กับสิ่งต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

1. ความเข้มข้นของกรด

2. ออกซิเดชันของยูเรเนียม

3. อุณหภูมิที่ใช้ในการย่อยสลายแร่

4. ขนาดของแร่ที่บด

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

5. ลักษณะของเนื้อแร่ และองค์ประกอบของแร่

1) ความเข้มข้นของกรด (15)

ในการย่อยสลายแร่ด้วยกรด ส่วนใหญ่ใช้กรดซัลฟูริกที่มีปริมาณสูงพอที่จะป้องกันไม่ให้ยูเรเนียมตกตะกอนในช่วงของการย่อยสลาย ซึ่งจะได้ยูเรเนียมออกมาเป็นยูเรเนียมซัลเฟต

$$UO_2SO_4 \xrightleftharpoons{SO_4^{=}} \left[UO_2(SO_4)_2\right]^{2-} \xrightleftharpoons{SO_4^{=}} \left[UO_2(SO_4)_3\right]^{4-}$$

ปริมาณของกรดที่ใช้ยังขึ้นอยู่กับ องค์ประกอบอื่น ๆ ในแร่อีกด้วย เช่นถ้ามีเฟอริกอิออน (Fe^{3+}) เมื่อจะแยกเอา Fe^{3+} ออก จะต้องใช้วิธีตกตะกอนที่ P^H ต่ำกว่ายูเรเนียม ซึ่งอาจจะมีการสูญเสียยูเรเนียมไปบ้าง ถ้าแร่มีพวกฟอสเฟต อาร์ซีเนต การใส่ Fe^{3+} เข้าไปด้วยจะช่วยป้องกันไม่ให้ยูเรเนียมตกตะกอนง่าย ถ้าแร่มีสารพนไฟอยู่ด้วย เช่น อะลูมิโนซิลิเกต จะต้องใช้กรดที่มีความเข้มข้นสูง

2) ออกซิเดชันของยูเรเนียม (15)

ในแร่จะมียูเรเนียมที่มีออกซิเดชัน 4+ หรือ 6+ ถ้าเป็น U^{6+} จะละลายได้ดีในกรด แต่ถ้าอยู่ในออกซิเดชัน 4+ (U^{4+}) จะไม่ละลายในกรดซัลฟูริกเจือจาง แต่ถ้ามีตัวออกซิแดนท์อยู่ด้วย จะช่วยทำให้การละลายในกรดดีขึ้นเพราะมันจะไปออกซิไดซ์ U^{4+} ให้เป็น U^{6+}

$$UO_2 + 2\,Fe^{3+} \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 2\,Fe^{2+}$$

ดังนั้น เพื่อให้แร่ละลายดีขึ้น จึงนิยมเติมตัวออกซิแดนท์ลงไป เช่น แมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2) เฟอริก (Fe^{3+}) และโซเดียมคลอเรต ($NaClO_3$) เป็นต้น

3) อุณหภูมิที่ใช้ในการย่อยสลายแร่ (15)

อัตราการเกิดปฏิกิริยา หรืออัตราการละลายของสารจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ถ้าเป็นแร่ยูเรเนียมชนิดที่ละลายได้ยาก จะต้องใช้อุณหภูมิสูงขึ้น และต้องสูงกว่า 50 องศาเซลเซียส โดยมีออกซิแดนท์ และปริมาณของกรดสูงด้วย

4) ผลของการบดแร่ (15)

การที่แร่จะละลายได้ดีหรือไม่นั้น ขึ้นอยู่กับขนาดของแร่ที่บด เพราะถ้าบดละเอียดมากจะทำให้การละลายดีขึ้น เนื่องจากพื้นที่ที่จะถูกกับกรดมีมากขึ้น แต่ก็ต้องคำนึงถึงค่าใช้จ่ายในการบดแร่ด้วย และอีกประการหนึ่ง ถ้าแร่ที่ละเอียดมากจะดูดซึมกรดมาก และอาจดูดซับยูเรเนียมที่ละลายออกมาแล้วกลับเข้าไปใหม่อีก ทำให้ยากต่อการแยกสารละลายออกมา ในทางปฏิบัติโดยมากใช้ขนาดของแร่ -200 เมช. 50 เปอร์เซนท์

5) ลักษณะของเนื้อแร่ (15)

ในการย่อยสลายแร่ที่มีสารพวกคาร์บอเนต กรดจะถูกใช้ในการทำปฏิกิริยากับสารพวกคาร์บอเนตก่อน จนปฏิกิริยาสมบูรณ์แล้ว ยูเรเนียมจึงจะถูกย่อยละลายออกมา จึงทำให้ต้องใช้กรดมากขึ้น ดังนั้น ถ้าแร่ที่มีคาร์บอเนตสูงกว่า 4-5 เปอร์เซนท์ มักจะใช้การย่อยสลายด้วยด่างแทน แร่ที่มีฟอสฟอรัส หรืออาร์เซนิค เป็นองค์ประกอบอยู่ด้วย จะทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟูริก ได้กรดฟอสฟอริก, กรดอาร์เซนิค พร้อมกับเกิดตะกอนด้วย เช่น

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\,H_2SO_4 \longrightarrow 2H_3PO_4 + 3\,CaSO_4\downarrow$$

ถ้าแร่ที่มีวาเนเดียมเป็นส่วนประกอบ จะละลายได้ดีในกรด เช่นแร่คาร์โนไทต์

$$K_2O.2\,UO_3.V_2O_3.H_2O + H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + UO_2SO_4 + (VO_2)SO_4 + H_2O$$

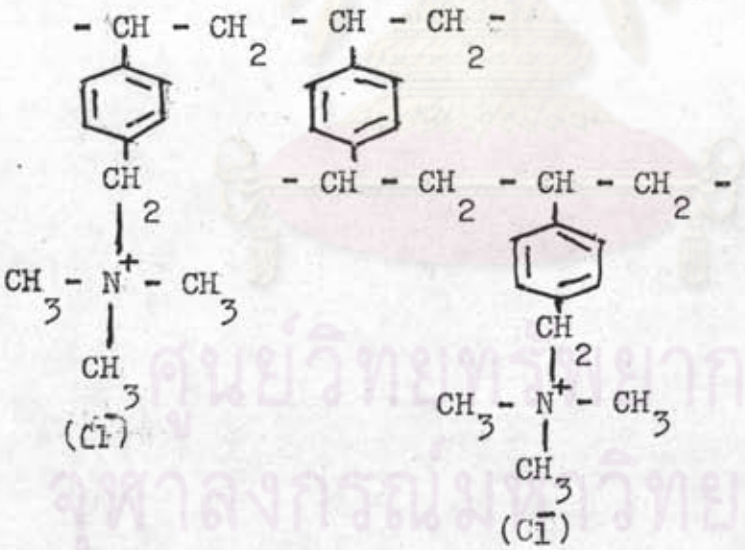
ถ้าแร่มีซิลิกอนปนอยู่จะละลายในกรดซัลฟูริก ที่อุณหภูมิสูง ๆ และได้สารที่มีลักษณะเหนียวข้นคล้ายวุ้น ทำให้แยกสารละลายยาก ถ้าเป็นแร่ที่มี แทนทาลัม, ไนโอเนียม, ตีบุก ปนอยู่ จะไม่ละลายในกรดซัลฟูริกเจือจาง ทำให้การย่อยสลายยูเรเนียมออกมาได้ยาก เพราะสารพวกนี้จะไปหุ้มยูเรเนียมไว้ไม่ให้ถูกกับกรด

(15,18,20,24)

2.3 <u>การแยกยูเรเนียม และทำให้บริสุทธิ์ โดยวิธีแลกเปลี่ยนอิออน</u>

หลักการทั่วไป ของวิธีการแลกเปลี่ยนอิออน

เรซิน เป็นสารประกอบโมเลกุลใหญ่พวกโพลิเมอร์ แบบสามมิติ ที่ได้จากการรวมตัวกันทางเคมีของสารประกอบโมเลกุลเดี่ยว มี quaternary amine groups ต่ออยู่กับ divinyl benzene (18)



แบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ

เรซินที่ใช้แลกเปลี่ยนอิออนบวก (Cation exchange resin) ใช้สำหรับแลกเปลี่ยนอิออนบวก ได้แก่ Sulfonic acid group, Phenolic group และ Carboxylic acid group

เรซินที่ใช้แลกเปลี่ยนอิออนลบ (Anion exchange resin) สำหรับแยกอิออนลบ ได้แก่ Quaternary ammonium group

ยูเรเนียมที่อยู่ในสารละลายกรดซัลฟูริก จะเกิดเป็นอิออนเชิงซ้อนดังสมการ (18)

$$UO_2^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons UO_2SO_4$$

$$UO_2SO_4 + SO_4^{2-} \rightleftharpoons \left[UO_2(SO_4)_2\right]^{2-}$$

$$\left[UO_2(SO_4)_2\right]^{2-} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons \left[UO_2(SO_4)_3\right]^{4-}$$

ในสารละลายคาร์บอเนต ยูเรเนียมจะรวมตัวเป็นอิออนเชิงซ้อน คือ $\left[UO_2(CO_3)_3\right]^{4-}$ เป็นส่วนใหญ่ ถ้าความเข้มข้นของสารละลายคาร์บอเนตน้อยลงจะเกิดเป็น $\left[UO_2(CO_3)_2 . 2H_2O\right]^{2-}$

การแลกเปลี่ยนอิออนของเรซิน กับสารละลายยูเรเนียมจะเกิดขึ้นดังสมการ

$$4RX + \left[UO_2(SO_4)_3\right]^{4-} \rightleftharpoons R_4UO_2(SO_4)_3 + 4X^-$$

$$4RX + \left[UO_2(CO_3)_3\right]^{4-} \rightleftharpoons R_4UO_2(CO_3)_3 + 4X^-$$

R เป็นกลุ่มที่อยู่กับที่ X- เป็นอิออนที่เคลื่อนที่ได้

ส่วนอิออนตัวอื่น ที่ละลายอยู่ในสารละลายที่สกัดได้ ก็จะถูกเรซินจับได้เช่นกัน ทั้งนี้จะขึ้นอยู่กับ P^H อุณหภูมิ และออกซิเดชันสเตท ดังนั้นในการที่จะทำให้เรซินจับเฉพาะอิออนของยูเรเนียม จะต้องใช้ภาวะที่เหมาะสม โดยปกติมักจะใช้ P^H ประมาณ 1.5 (13, 22) ที่อุณหภูมิ 23 – 28 องศาเซลเซียส

เรซินจะจับอิออนชนิดต่าง ๆ ได้ต่างกัน ขึ้นอยู่กับความสามารถในการจับอิออนของเรซิน ซึ่งอาจจะบอกเป็นสัมประสิทธิ์ของการเลือกจับ (Selectivity coefficient) หรือสัมประสิทธิ์ของการแลกเปลี่ยน (Exchange coefficient) เช่นค่าสัมประสิทธิ์การแลกเปลี่ยนของอิออนที่มีวาเลนซีหนึ่ง (Monovalent ion) กับ Dowex 21k เรซิน เรียงจากมากไปหาน้อย (18)

$$NO_3^- > CN^- > HSO_4^- > Ce^- > HCO_3^- > OH^- > F^-$$

ถ้าอิออนมีวาเลนซีมากขึ้นจะให้ค่าสัมประสิทธิ์การแลกเปลี่ยนเพิ่มขึ้นด้วย แต่ถ้ามีอิออนเชิงซ้อนตัวอื่น ๆ เช่น Polythionates, Cobalticyanide Molybdate ในสารละลายด้วย จะทำให้เรซินจับยูเรเนียมลดลง เพราะเรซินจะจับอิออนเชิงซ้อนเหล่านี้ได้ดีกว่ายูเรเนียม ซึ่งจะเกิดขึ้นในกรณีที่ความเข้มข้นของยูเรเนียมต่ำมาก ๆ

ในสารละลายที่มีสารไบซัลเฟต (HSO_4^-) ซึ่งเป็นอิออนลบที่จับกับเรซินได้ดีกว่ายูเรเนียมอิออน ทำให้ยูเรเนียมถูกจับน้อยลง

ถ้าในสารละลายที่มีฟอสเฟต และอาร์ซีเนต ในรูปของอิออนลบ $H_2PO_4^-$ และ $H_2AsO_4^-$ ซึ่งจะจับกับเรซินได้เหมือนยูเรเนียม เมื่อทำการชะล้างจะตกตะกอนในเรซิน และปนมากับสารละลายด้วย

ตารางที่ 2.3 แสดงเรซินชนิดอิออนลบที่ใช้ในการทำให้ยูเรเนียมบริสุทธิ์ (18)

Resin	Manufacturer	Application
Amberlite IRA400	Rohm& Haas Co.	Fixed bed Column ion exchange
Amberlite IRA405	Rohm& Haas Co.	

ตารางที่ 2.3 (ต่อ)

Resin	Manufacturer	Application
Amberlite IRA 425	Rohm & Haas Co.	resin - in-pulp ion exchange
Dowex I	Dow Chemical Co.	Fixed bed column ion exchange
Dowex II	Dow Chemical Co.	
Dowex 21 K	Dow Chemical Co.	Resin-in-pulp ion exchange
Cuolite A-IOI D	Diamond Alkali Co.	Columnar ion exchange
Naleite	Nalco Chemical Co.	
Ionac A-580	Ionac Chemical Co.	
Ionac A-590	Ionac Chemical Co.	Resin-in-pulp ion exchange
Permutit Sk	Ionac Chemical Co.	Column ion exchange
Permutit Skb	Ionac Chemical Co.	Resin-in-pulp ion exchange

เรซินส่วนใหญ่ผู้ผลิตจะทำเป็นเม็ดกลมขนาด 20 ถึง 50 เมช ซึ่งเหมาะสำหรับใช้กับคอลัมน์ และขนาด 10 ถึง 20 เมช สำหรับ Resin-in-pulp

โดยปกติในสารละลายที่สกัดมาได้ (Leach liquor) มักจะมีเหล็กปนอยู่ ซึ่งสามารถจะรวมตัวเป็น $\left\{Fe(SO_4)_n\right\}^{(3-2n)}$ หรือ $\left\{Fe(OH)(SO_4)_2^{2-}\right\}$ ที่ pH เพิ่มขึ้น เรซินสามารถจะจับอิออนของเหล็กได้ดีเช่นเดียวกับอิออนของยูเรเนียม ทำให้ต้องใช้เรซินจำนวนมากในการจับยูเรเนียม เช่นถ้ามี $Fe^{2+}/UO_2^{2+} = 50/1$ เรซินจะจับกับเหล็กอยู่ 10 เปอร์เซนต์ จับกับยูเรเนียม 40 เปอร์เซนต์ และจับกับซัลเฟต และไบซัลเฟตอีก (15, 20) 50 เปอร์เซนต์

วาเนเดียมก็สามารถรวมตัวเป็นอิออนลบ คือ VO_3^{2-}, VO_3^{3-} และเรซินก็จับกับอิออนนี้ได้ดีเช่นกัน และชะล้างออกได้ยากด้วย (15)

ในทางปฏิบัติจะต้องปรับสภาพของออกซิเดชันของ วาเนเดียมจาก 5+ เป็น 4+ และเหล็กจาก 3+ เป็น 2+ โดยใช้ตัวรีดิวซิง เอเจนต์ ถ้าในสารละลายไม่มี วาเนเดียมอาจแก้ไขได้โดยการปรับ pH ให้ต่ำลงประมาณ 1.0-1.5 (22) จะทำให้เหล็กรวมเป็น $\left[Fe(SO_4)_n\right]^{(3-2n)}$ น้อยลง เรซินจะจับกับอิออนของยูเรเนียมมากขึ้น

หลังจากผ่านสารละลายที่สกัดได้ จนเรซินอิ่มตัวในการจับอิออนลงแล้ว ต้องใช้น้ำล้างสารเจือปน (Impurity) ที่อยู่ในรูปของอิออนบวกค้างอยู่ในคอลัมน์ แต่ถ้าในเรซินจับไบซัลเฟตไว้จะถูกไฮโดรไลซ์กลับเป็นซัลเฟต (15, 18) ดังสมการ

$$2\ RHSO_4 + H_2O \rightleftharpoons R_2SO_4 + 2H^+ + SO_4^{2-}$$

ในการชะล้างยูเรเนียมออกจากเรซิน จะต้องเลือกตัวชะล้างที่เหมาะสม เพื่อให้ปริมาณของตัวชะล้างที่ใช้น้อยที่สุดที่จะน้อยได้ นั่นก็คือให้มีความเข้มข้นมากที่สุดที่จะมากได้ ซึ่งปกติแล้ว 2 ปริมาตรแรกจะไม่มียูเรเนียมออกมา ซึ่งในทางอุตสาหกรรมจะเอาไปผ่านเรซินใหม่ได้ ส่วนปริมาตรที่ 3,4 และ 5 จะมียูเรเนียมออกมามากกว่า 90 (5) เปอร์เซนต์

คุณสมบัติที่สำคัญของเรซิน คือ จะต้องมีโครงสร้างที่ชอบน้ำ และคงตัวมีรูปแบบที่แน่นอน มีอัตราการแลกเปลี่ยนอิออนที่เร็วมาก มีความคงทนต่อสารเคมี ต่อแรงกระทบและการเสียดสี สามารถควบคุม และมีประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนอิออน ที่มีขนาดคงที่

องค์ประกอบที่สำคัญที่ต้องพิจารณาในการใช้เทคนิคการแลกเปลี่ยนอิออน (17)

1. คุณสมบัติของอิออนที่แลกเปลี่ยน (Properties of exch- - anging)

ก) ประจุในสารละลายที่เจือจาง อิออนที่มีประจุมาก จะถูกดูดยึดได้

ดีกว่าอิออนที่มีประจุต่ำกว่า เช่น อิออนที่มีค่าออกซิเดชัน 2+ จะถูกดูดซับโดยเรซินได้ดีกว่าอิออนที่มีค่าออกซิเดชัน 1+

ข) ขนาดอิออนที่มีขนาดใหญ่ โดยเฉพาะอิออนของสารอินทรีย์ จะถูกดูดซับได้ดี และแน่นอนกว่าอิออนขนาดเล็กกว่า แต่ไม่สามารถแลกเปลี่ยนได้เต็มที่ เพราะถ้าโมเลกุลใหญ่มาก จะถูกดูดซับไว้ที่ผิวของเรซินเท่านั้น จะไม่สามารถผ่านเข้าไปในโครงสร้างของเรซินได้

ค) สารที่แสดงความมีขั้วสูง และมีอันดับการดูดน้ำต่ำ จะถูกดูดซับได้ดีกว่า

2. คุณสมบัติของเรซินแลกเปลี่ยนอิออน

คุณสมบัติของเรซินในการแลกเปลี่ยนอิออนขึ้นกับอันดับไขว้โยง (Degree of cross linking) เรซินจะเลือกจับอิออนได้ดีขึ้นเมื่ออิออนมีขนาดต่างกัน เมื่ออันดับการไขว้โยงเพิ่มขึ้น การพองตัว (Swelling) ก็จะลดน้อยลง อิออนที่มีปริมาณของน้ำเข้าไปล้อมรอบ (Hydrate volume) น้อย จะถูกดูดซับได้ดีกว่า

3. คุณสมบัติของสารละลาย

ความเข้มข้นของสารละลายมีผลต่อการกระจายตัวของอิออน ระหว่างเรซินกับสารละลายอย่างมาก ถ้าอิออนที่เข้ามาเกี่ยวข้องในกระบวนการแลกเปลี่ยนอิออนที่ประจุต่างกัน

4. สมดุลย์ของการแลกเปลี่ยนอิออน

การกระจายตัวของอิออนที่แลกเปลี่ยนระหว่างเรซินกับสารละลาย โดยคิดจากความเข้มข้นของอิออนในเรซินต่อความเข้มข้นของอิออนในสารละลาย และปฏิกิริยาการ

แลกเปลี่ยนอิออนนั้น จะต้องเป็นปฏิกิริยาผันกลับจนเข้าสู่สมดุลย์

5. ความจุของการแลกเปลี่ยนอิออน

ความจุของการแลกเปลี่ยนอิออน คือจำนวนสมดุลย์ของอิออนที่สามารถแลกเปลี่ยนได้ต่อหน่วยน้ำหนัก หรือหน่วยปริมาตรของเรซิน หรือเป็นจำนวนกรัมสมมูลย์ของอิออนที่แลกเปลี่ยนต่อน้ำหนักของเรซินแห้งหนัก 1 กรัม

6. ค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจายตัว(D)

$$D = \frac{\text{ปริมาณของอิออนในเรซิน ต่อ กรัมของเรซิน}}{\text{ปริมาณของอิออนในสารละลายต่อลูกบาศก์เซนติเมตร}}$$

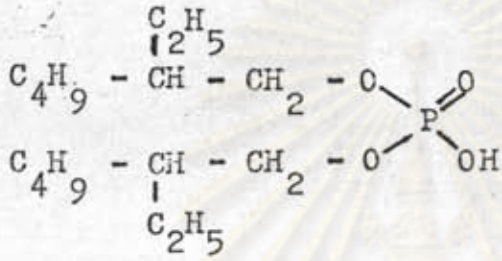
ค่านี้ใช้ประโยชน์ในการ เลือกสารละลายชะล้างอิออนจากเรซินได้ (18)

2.4 <u>การแยกยูเรเนียม และทำให้บริสุทธิ์โดยวิธีสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์</u>

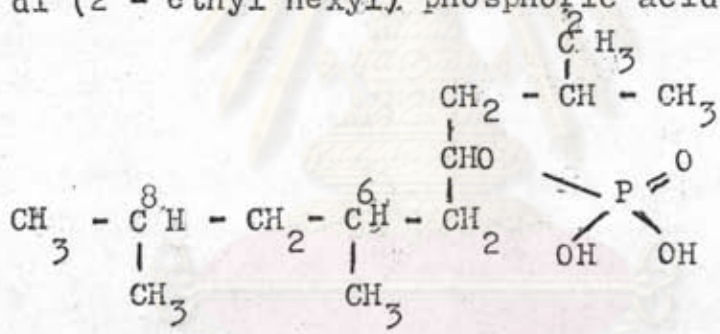
การแยกยูเรเนียมโดยการสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ (Solvent extraction) มักจะกระทำหลังจากที่ผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนอิออน (Ion exchange) แล้ว ซึ่งอาศัยคุณสมบัติที่ว่า สารละลายอินทรีย์บางอย่างซึ่งไม่รวมกับน้ำ และสามารถจับกับยูเรเนียมเป็นสารประกอบ หรือเป็นเกลือยูเรนิล และสารประกอบของยูเรเนียมนี้จะละลายอยู่ในตัวทำละลายอินทรีย์ที่มากเกินพอ ดังนั้นเมื่อเอาสารประกอบยูเรเนียมมาผสมกับ ตัวทำละลายอินทรีย์ดังกล่าว แล้วเขย่าหรือกวนให้เข้ากัน ยูเรเนียมอิออนที่อยู่ในสารละลาย จะเข้าไปรวมเป็นสารประกอบในชั้นของสารอินทรีย์นั้น เมื่อตั้งทิ้งไว้สารละลายทั้งสองจะแยกออกจากกัน ชั้นสารอินทรีย์เบากว่าจะอยู่ชั้นบน ยูเรเนียมอิออนจะกระจายอยู่ทั้ง 2 ชั้น เมื่อแยกเอาชั้นของสารอินทรีย์ออกไป ก็สามารถสกัดเอายูเรเนียมออกอีกได้ในชั้นของสารละลาย ยูเรเนียมในชั้นของสารละลายจะเข้าไปอยู่ในชั้นสารอินทรีย์อีก เมื่อแยกสารละลายมาทำการสกัดดังกล่าวอีกหลาย ๆ ครั้ง ก็สามารถแยกยูเรเนียมได้เกือบทั้งหมดจากสาร

ละลาย ส่วนชั้นที่เป็นสารอินทรีย์ นำมารวมกันเพื่อทำการ Strip ต่อไป

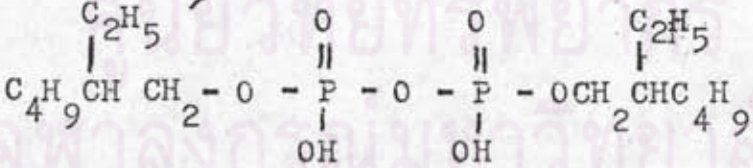
พวกสารอินทรีย์ที่สามารถรวมกับยูเรเนียมเป็นสารประกอบของเกลือยูเรเนียม เป็นพวกอีเทอร์ (Ethers), เอสเทอร์ (Ester), organophosphorus compound และพวกเอมีน (Amine) ในการแยกยูเรเนียมนิยมใช้พวกเอมีนเป็นส่วนมาก สำหรับ organophosphorus compound จะต้องเป็น Alkyl derivative ของ $H_4P_2O_7$ ส่วนพวกเอมีนเป็นพวก highly molecular weight เช่น -Aliphatic amine



di (2 - ethyl hexyl) phosphoric acid [D 2 EHPA]



2,6,8 Trimethyl -4- nonyl phosphoric acid [dodecyl phophoric acid] DDPA



di (2-ethyl hexyl) Pyrophosphoric acid

Octyl Pyrophosphoric acid [OPPA]

การเลือกใช้สารอินทรีย์ในการสกัด

1. ต้องเป็นตัวทำละลายอินทรีย์ที่ไม่ไวไฟ
2. ต้องไม่รวมกับน้ำได้ง่าย
3. ต้องไม่ระเหยง่าย
4. ต้องมีความถ่วงจำเพาะต่างกับน้ำมาก ๆ เพื่อให้แยกชั้นได้เร็ว
5. ต้องมีความหนืดน้อย ถ้าหนืดมากจะแยกชั้นช้า

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.4 ตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้ในการสกัดยูเรเนียม (18)

ชื่อ	ชนิด	ผู้ผลิต
Monododecyl phosphoric acid (DDPA)	Alkyl Phosphoric acid	b
Di (2-ethylhexyl)phosphoricacid (EHPA)	Alkyl phosphoric acid	a, b, c
Heptadecyl phosphoric acid (HDPA)	Alkyl phosphoric acid	b
Dialkyl pyrophosphoric acid (DPPA)	Alkyl phosphoric acid	b
Tributyl phosphate(TBP)	Alkyl phosphoric acid	b
Amine S-24,Amberlite LA-I Amberlite LA-2	Secondary amines	c,d
Alamine 336 (Tricapryl) Alamine 304 (Trilauryl) Adogen 364 Triiso octylamine	Tertiary amines	c, e,f
Aliquot 336 Adogen 464	Quaternaryamine	e,f

a Mobil Chemical Company
b Staufter Chemical Company
c Union Carbide Corporation
d Rohm and Haas Company
e General Mills
f Archer Daniels Midland-Company

ข้อได้เปรียบ เสียเปรียบของสารอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ

1. Alkyl phosphates สกัดยูเรเนียมไม่รวดเร็วเท่าเอมีน จึงต้องใช้เวลาในการเขย่าผสม นานกว่าเอมีนเล็กน้อย

2. EHPA จะแยกชั้นเร็วกว่า DDPA และยังเร็วกว่าเอมีน

3. การใช้เอมีนสกัดจะมีตะกอนในสารละลายที่ป้อนเข้าไปบ้าง และจะทำให้เกิดเป็น emulsion ได้ง่าย ทำให้การแยกชั้นช้า หรืออาจจะไม่แยกชั้นเลย

4. เอมีนจะ Selective สำหรับยูเรเนียมยกเว้นสารละลายที่ป้อนเข้าไป มี Mo V^{5+} สำหรับพวกฟอสเฟต จะไม่ Selective ถ้ามี Fe^{3+},Ti,Th,V,Mo ในสารละลายที่จะสกัด

ในการทำการสกัดยูเรเนียม จะมีตัวที่ใช้สกัดเป็นสารอินทรีย์อยู่ส่วนหนึ่ง แต่ส่วนใหญ่เป็นตัวที่ทำให้เจือจาง (diluents) นิยมใช้กันคือ น้ำมันก๊าด เพราะมีราคาถูก และมีจุดติดไฟสูง นอกจากนี้ยังต้องเติม Long-chain alcohol เช่น Tridecanol, Isodecanol ประมาณ 3-5 เปอร์เซนต์ แอลกอฮอล์ที่เติมจะไปช่วยในการแยกชั้นของของเหลว และป้องกันไม่ให้เกิดชั้นที่ 3 ขึ้นในขณะที่ทำการสกัด

2.4.1 การสกัดยูเรเนียมที่อยู่ในรูปแอนไอออน (Anionic complex)

วิธีนี้เป็นวิธีสกัดด้วยตัวทำละลาย พวกเอมีน (Amine) ซึ่งอาจเป็น Primary หรือ Secondary หรือ Tertiary amine ยูเรเนียมที่อยู่ในสารละลายกรดซัลฟูริก เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนซัลเฟต ซึ่งสามารถละลายได้ในเอมีนที่ละลายได้ในน้ำมัน มีลักษณะดังนี้

$$2\ R_2NH_2^+(org) + UO_2(SO_4)_2^{2-}(aq) \rightleftharpoons \left(R_2(NH_2)\right)_2\ UO_2(SO_4)_2\ (org)$$

กระบวนการที่ใช้เอมีนเป็นตัวสกัดยูเรเนียม

เอมีน (Amine) มีคุณสมบัติเป็นด่าง สามารถจับกับอิออนลบได้ โลหะที่จะถูกสกัดด้วยเอมีนต้องสามารถรวมเป็น anionic complexได้

จากการศึกษาพบว่า Secondary amine เช่น N-benzyl branched alkyl group เป็นตัวสกัดยูเรเนียมได้อย่างดี ภายใต้ภาวะปกติ N-benzylheptadecylamine(NBHA) จะมีค่าสัมประสิทธิ์ของการสกัด (Extraction coefficient) สูงถึง 8000 ในขณะที่เอมีนที่ใช้กันอยู่ทั่ว ๆ ไปจะมีค่าอยู่ในช่วง 100-140 แต่อย่างไรก็ตามสารนี้ก็ยังไม่นำมาใช้ในการสกัดเพื่ออุตสาหกรรม เพราะว่ามีราคาแพง และทำให้บริสุทธิ์ได้ยาก

Secondary Amine จะมีประสิทธิภาพ (Capacity) ต่ำกว่า Tertiary Amine แต่ Secondary Amine ก็เหมาะที่จะนำไปใช้สกัดสารละลายที่มี Molybdenum ปนอยู่มาก ๆ ได้ สารละลายที่มี Molybdenum มาก ๆ จะรวมเป็น Molybdenum amine-complexซึ่งไม่ละลายถ้าใช้Tertiary amine ดังนั้นจึงต้องใช้Secondary amine (Amine S-24) จึงจะเหมาะสม

ค่าสัมประสิทธิ์ของการสกัดของยูเรเนียมจะลดลงอย่างรวดเร็วถ้า pH สูงกว่า 2.0-2.5ถ้าpH สูงกว่า 4.0 จะสกัดไม่ได้ เพราะจะเกิด Hydrolysis ได้ Amine free base และถ้าเพิ่มอุณหภูมิ จะทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ของการสกัดลดลงประมาณ 20-30 เปอร์เซนต์ ต่อ 10 องศาเซลเซียส

การสกัดเอายูเรเนียมออกจากชั้นสารอินทรีย์ให้มาอยู่ในชั้นของน้ำอีกครั้ง (Stripping step)

กระบวนการขั้นนี้ เป็นการสกัดยูเรเนียมที่อยู่ในชั้นของสารอินทรีย์ให้กลับมาอยู่ในชั้นของน้ำอีกครั้งหนึ่ง โดยใช้สารละลายไนเตรท, คลอไรด์, ซัลเฟต, คาร์บอเนต, ไฮ

I16632977

ครอกไซด์ หรือกรดเจือจาง

ในการ Strip ด้วยสารละลายคลอไรด์ต้องมีความเข้มข้นของสารละลายคลอไรด์อยู่ในช่วง 1.0-1.5 โมลาร์ และ pH 2.0 เพื่อป้องกันการเกิด hydrolysis

$$R_2(NH_2)_2UO_2(SO_4)_2 + 2\ Cl^- \longrightarrow 2\ R_2NH_2Cl + UO_2(SO_4)_2^{2-}$$

ถ้า Strip ด้วยสารละลายคาร์บอเนตจะสามารถแยก M_O ออกได้

$$R_2(NH_2)_2UO_2(SO_4)_2 + 5\ CO_3^{2-} \longrightarrow 2\ R_2NH + UO_2(CO_3)_3^{4-} + 2\ SO_4^{2-} + 2\ HCO_3^-$$

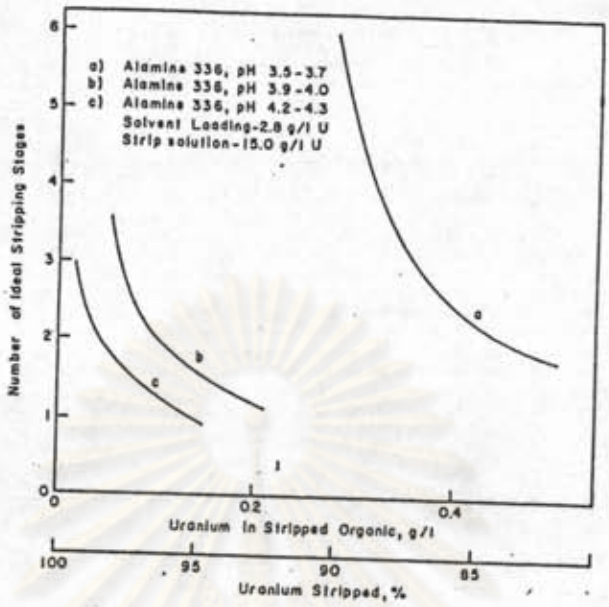
การแยกยูเรเนียม อาจจะใช้วิธีตกตะกอนโดยตรงจากสารละลายอินทรีย์ โดยการทำให้สะเทินด้วย MgO, $NaOH$ หรือ NH_4OH [8] ดังสมการ

$$2\ (R_3NH)_4UO_2(SO_4)_3 + MgO \rightleftharpoons 8\ R_3N_{(org)} + MgU_2O_7 + 6\ MgSO_4 + 4H_2O$$
(org)

เกลือเอมีนจะถูกเปลี่ยนเป็นเอมีนยูเรเนียมจะตกตะกอนเป็นเม็ดด้วย MgO ซึ่งกรองได้ง่าย ถ้าตกตะกอนด้วย $NaOH$ หรือ NH_4OH จะได้ตะกอนที่ละเอียด แยกออกได้ยาก

อีกวิธีหนึ่งที่ใช้ในโรงงานอุตสาหกรรม ใช้วิธีการ Strip ด้วย I.5 โมลาร์ [10,18] $(NH_4)_2SO_4$ และปรับ pH ด้วย NH_4OH หรือ anhydrous ammonia ถ้า pH ต่ำกว่าช่วง 4.0-4.3 ประสิทธิภาพการ Strip จะลดลงมาก และถ้า pH สูงกว่า 4.3 ประสิทธิภาพในการ Strip จะดี แต่การแยกชั้นไม่ดี และในช่วง pH สูง ๆ จะเกิด hydrolysis ของยูเรเนียมด้วย เกิดเป็นสารละลายขุ่นข้น (emulsion)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.1 แสดงการ Strip ยูเรเนียมที่ค่า pH ต่าง ๆ (9,10)

กระบวนการผลิตเค้กเหลืองที่บริสุทธิ์

(Process for the production of high-purity yellow cake)

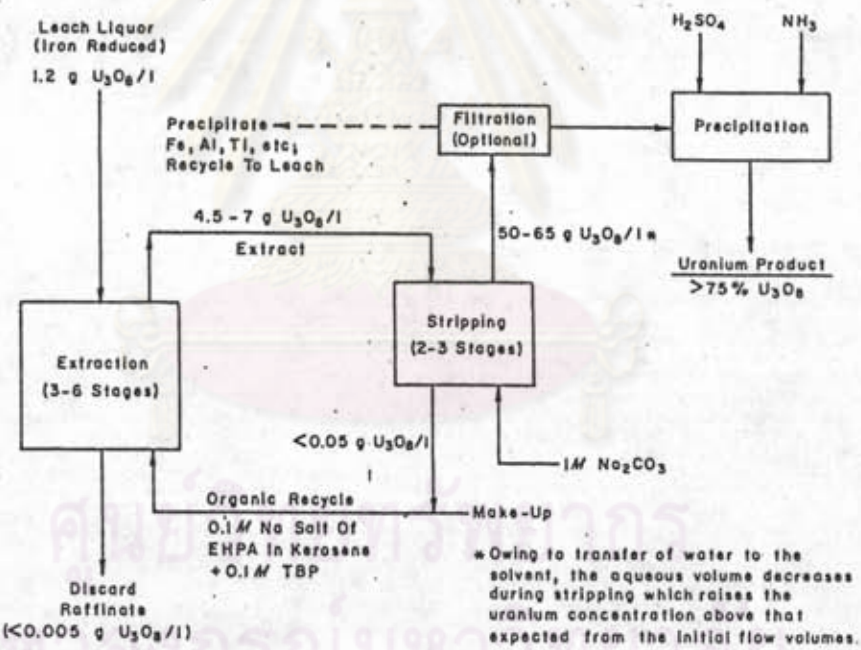
กระบวนการผลิตเค้กเหลืองให้บริสุทธิ์มากจากสารละลายซัลเฟต ทำได้ 2 กระบวนการ คือ การแลกเปลี่ยนอิออน (Ion exchange) และการสกัดด้วยสารอินทรีย์ (Solvent Extraction) หรืออาจจะใช้วิธีการสกัดด้วยสารอินทรีย์อย่างเดียวแต่ต้องเลือกสารอินทรีย์ที่เหมาะสม รวมทั้งมีการล้างด้วยน้ำ (Scrubbing) ก่อนที่จะดึงยูเรเนียมมาอยู่ในชั้นสารละลายอีกครั้ง (Stripping)

กระบวนการที่นิยมใช้กันมากมีอยู่ 2 วิธี คือ Dapex Process และ Amex Process

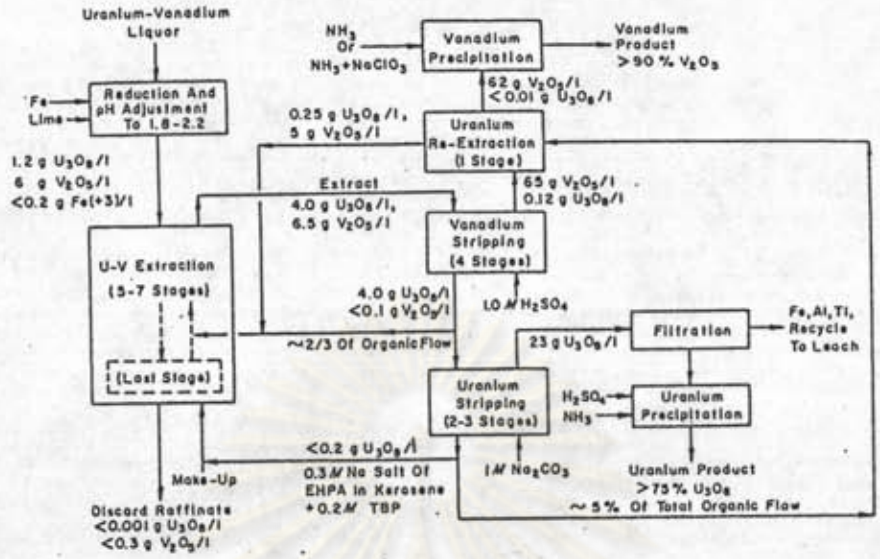
Dapex Process

เป็นวิธีการสกัดยูเรเนียมโดยใช้สารพวก Organophosphorus เป็นตัวสกัด เช่น EHPA 10 เปอร์เซนต์, TBP 5 เปอร์เซนต์ และน้ำมันก๊าด 85 เปอร์เซนต์ ขั้นตอนดังแสดงในรูป 2.2 (16, 18)

วิธีการนี้ต้องปรับสารละลายให้มีค่า emf ในช่วง -200 ถึง - 300 มิลลิโวลท์ และต้องเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นขณะ Stripping เพื่อให้การแยกชั้นดีขึ้น วิธีการนี้สามารถสกัดยูเรเนียม และ วาเนเดียมได้โดยการควบคุม pH แล้วเลือก Strip ยูเรเนียมก่อนโดยใช้ สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต 1 โมลาร์ แล้วจึงตกตะกอนด้วยสารละลายแอมโมเนีย จะได้แอมโมเนียม ยูเรเนต ไตรคาร์บอเนต(Ammonium Uranate tricarbonate) หลังจากนั้นจึง Strip วาเนเดียมด้วยสารละลายกรดซัลฟูริก 1 โมลาร์ (16) รูป 2.3



รูปที่ 2.2 แสดงกระบวนการ Dapex (16)



(16)

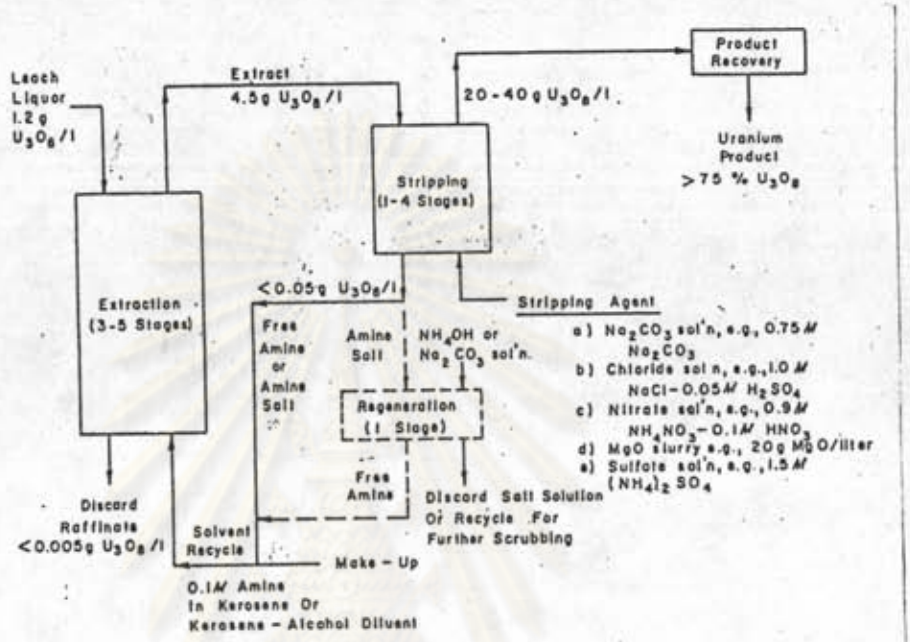
รูปที่ 2.3 แสดงการแยกยูเรเนียม – วาเนเดียมด้วยวิธี Dapex

(11,18)

Amex Process (11, 18)

เป็นวิธีการสกัดยูเรเนียม โดยให้เอมีนเป็นตัวสกัดจากสารละลายซัลเฟต แล้ว Strip ด้วยสารละลายแอมโมเนียมซัลเฟต $(NH_4)_2SO_4$ 1.5 โมลาร์ หรือใช้สารละลาย NaCl 1 โมลาร์ ผสมกับกรดซัลฟูริก 0.05 โมลาร์ หรือใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต 0.75 โมลาร์ สารอินทรีย์ที่ใช้ในการสกัด ประกอบด้วย เอมีน 3 - 7 เปอร์เซนต์ Isodecanol หรือ Tridecanol 2 - 3 เปอร์เซนต์ ผสมกับน้ำมันก๊าดให้เป็น 100 เปอร์เซนต์

$$2\,(R_3NH)_2SO_{4(org)} + UO_2(SO_4)_3^{4-}{}_{(aq)} \rightleftharpoons (R_3NH)_4UO_2(SO_4)_{3(org)} + 2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$$



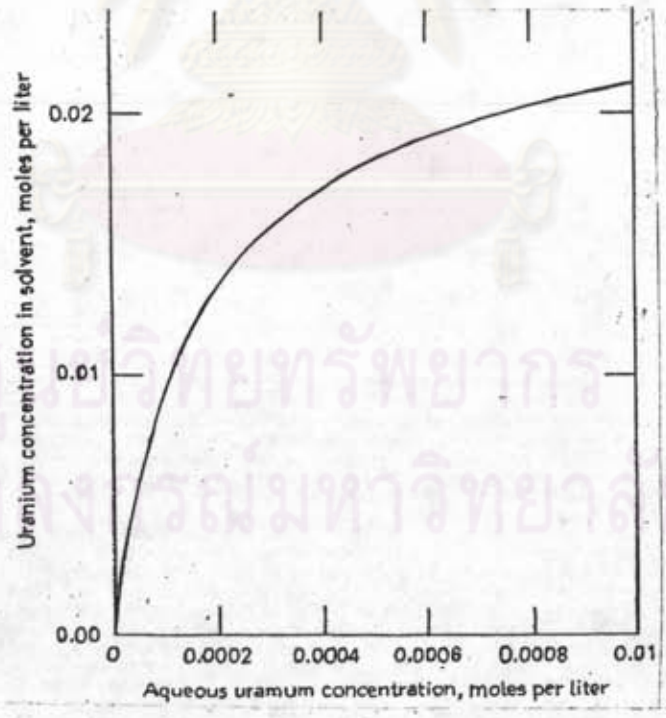
(16)

รูปที่ 2.4 แสดงกระบวนการ Amex

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การสกัดด้วยเอมีน ซึ่งเป็น anionic exchangers จะมี selectivity ในการสกัดยูเรเนียมสูงกว่าการสกัดด้วย organophosphorus compound เป็น Cation-exchangers ทั้งนี้เพราะมีโลหะที่จะเกิดเป็นสารเชิงซ้อนที่ถูกสกัดในรูปอิออนลบได้น้อยกว่าเกิดแบบอิออนบวก

การทดลองใช้ตัวสกัดคือ Tri-n-octylamine 0.1 โมลาร์ Tridecanol 2 เปอร์เซนต์ และน้ำมันก๊าด 98 เปอร์เซนต์ จะให้ค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจาย (Distribution Coefficient) สูงถึง 200 ที่มีความเข้มข้นของยูเรเนียมต่ำ ๆ และจะลดลงมาอยู่ในช่วง 90 ถึง 130 ที่ความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารอินทรีย์ ประมาณ 0.01 โมลาร์ ค่า Distribution coefficient จะมีค่าสูงที่ความเข้มข้นของยูเรเนียมต่ำ และค่านี้จะลดลงเมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมสูงขึ้น ที่เป็นเช่นนี้เพราะว่าที่ความเข้มข้นสูง ๆ ยูเรเนียมที่รวมตัวเป็นเกลือเชิงซ้อน กับเอมีน ใกล้จะถึงจุดอิ่มตัว เอมีนจะอิ่มตัวที่ความเข้มข้นของยูเรเนียม 0.025 โมลาร์ ดังรูป 2.5



รูปที่ 2.5 แสดงการสกัดยูเรเนียมด้วยตัวทำละลายอินทรีย์เอมีน (18)

กระบวนการ Dapex process จะต้องแยกเหล็กที่ปนอยู่ในสารละลายก่อน โดยใช้เรซินจับ เพื่อป้องกันไม่ให้เหล็กถูกสกัดปนออกมาด้วย แต่กระบวนการ Amex process จะไม่มีผล เพราะเอมีนจะไม่สกัดเหล็ก แต่วาเนเดียมอิออน (V^{5+}) และโมลิบดินัมอิออน (Mo^{6+}) จะถูกสกัดได้ดีในเอมีน จึงต้อง Strip เอา M_o ออกโดยใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต และแอมโมเนียมออกไซด์ เพื่อไม่ให้ M_o ตกตะกอนในสารละลาย

(18)
Eluex Process

จากกระบวนการ Dapex และ Amex เค้กเหลืองที่ได้ความบริสุทธิ์ยังไม่ถึงระดับนิวเคลียร์ เป็นเพียงระดับธรรมดา จึงมีผู้ดัดแปลงวิธีการทั้งสองเพื่อผลิตเค้กเหลืองที่มีความบริสุทธิ์มากขึ้น คือวิธีการ Eluex Process วิธีการนี้ต้องผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนอิออนก่อน (Ion exchange) เพื่อแยกเอามลทิน (Impurity) บางส่วนออกจากสารละลาย เช่น Fe , Th และ Rare Earth และยังเป็นการเพิ่มความเข้มข้นของยูเรเนียมให้สูงขึ้น แล้วจึงผ่านเข้ากระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ (Solvent extraction) ตามกระบวนการ Amex Process หรือ Dapex process ขึ้นอยู่กับสารละลายที่ชะล้างยูเรเนียมจากเรซิน ในกระบวนการแลกเปลี่ยนอิออน ถ้าใช้สารละลายไนเตรทชะล้าง จะต้องใช้กระบวนการ Dapex เพราะต้องใช้ Organo-phosphorus เป็นตัวสกัด ถ้าใช้สารละลายซัลเฟตเป็นตัวชะล้าง จะต้องใช้เอมีนเป็นตัวสกัดตามกระบวนการ Amex.

การตกตะกอนเค้กเหลือง
(8,18)
ทำได้ 2 วิธีคือ

1. ทำให้สารละลายที่ได้เป็นกรด โดยการเติมกรดซัลฟูริก ต้มให้ร้อนเพื่อไล่คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ผสมกับ MgO หรือ NH_3 เพื่อตกตะกอนเป็นโซเดียมไดยูเรเนต (Sodium diuranate)

2. โดยการเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ ($NaOH$) มากเกินพอเพื่อตกตะกอนโดยตรงเป็นโซเดียมยูเรเนต (Sodium uranate) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ทั้ง 2 แบบเป็นดังนี้

แบบที่ 1

$$UO_2(CO_3)_3^{4-} + 3H_2SO_4 \longrightarrow UO_2^{2+} + 3SO_4^{2-} + 3CO_2 + 3H_2O$$

$$2UO_2^{2+} + 2H^+ + 4MgO + 2Na^+ \longrightarrow Na_2U_2O_7 + H_2O + 4Mg^{2+}$$

แบบที่ 2

$$Na_2UO_2(CO_3)_3 + 4NaOH \longrightarrow Na_2UO_4 + 3Na_2CO_3 + 2H_2O$$

การตกตะกอนตามวิธีที่ 1 ต้องระมัดระวังในการเติมกรด เพื่อให้เกิดฟองของ CO_2 และต้มไล่ CO_2 ออกให้หมด เพราะถ้ามี CO_2 เหลืออยู่ในตะกอนจะทำให้เกิดPeptizationในขณะล้างตะกอน ทำให้สูญเสียยูเรเนียมไปกับน้ำล้างตะกอน

ส่วนวิธีที่ 2 จะประหยัดกว่า เพราะสามารถนำสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ที่เกิดขึ้นนำกลับไปใช้ใหม่ในกระบวนการ Stripping ได้ และโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เหลือจากปฏิกิริยาสามารถเปลี่ยนให้เป็นโซเดียมคาร์บอเนต โดยการผ่านก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

ข้อเสียวิธีที่ 2

1. ตะกอนที่ได้กรองยาก
2. มีสิ่งเจือปนมาก
3. ตะกอนที่ได้เกรดต่ำ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

(มี U_3O_8 ประมาณ 80.8 เปอร์เซนต์ ในขณะที่แบบที่ 1 ได้ $Na_2U_2O_7$ มี U_3O_8 ประมาณ 88.7 เปอร์เซนต์)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย