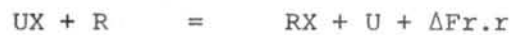


การผลิตโลหะธาตุยูเรเนียม

3.1 ทฤษฎีพื้นฐาน⁽²⁾

ขบวนการรีดิวซ์ในการผลิตโลหะธาตุยูเรเนียม สามารถแทนได้ด้วยปฏิกิริยาดังนี้



โดย x = ออกซิเจนหรือเฮไลต์

R = รีดิวซ์เอเจนต์

U = ยูเรเนียม

$\Delta Fr.r$ = พลังงานอิสระของปฏิกิริยารีดักชัน

(free energy of reduction reaction)

โอกาสของการเกิดปฏิกิริยาข้างต้น สามารถประมาณได้จากค่าของพลังงานอิสระ (free energy) ของปฏิกิริยา ($\Delta Fr.r$) และปริมาณความร้อนของปฏิกิริยา (heat of reaction) ถ้าปฏิกิริยาคายความร้อนมากพอที่จะทำให้ผลิตภัณฑ์ ($RX + U$) ร้อนเกินจุดหลอมเหลวแล้ว การแยกของสถานะของเหลว (liquid phase) จะเกิดขึ้นโดยเกิดแยกชั้นระหว่างตะกรัน (slag) และโลหะธาตุยูเรเนียม และหลังจากเป็นลงจะได้โลหะธาตุยูเรเนียมอยู่ในรูป monolithic billets ที่ค้นสถานะ

ถ้าความร้อนของปฏิกิริยาไม่เพียงพอที่จะทำให้ยูเรเนียมและตะกรันหลอมเหลว ในสถานะดีโลหะธาตุยูเรเนียมที่ได้จะเป็นผง (powder) หรือ (particle) ลักษณะของผงหรืออนุภาคยังขึ้นอยู่กับปริมาณความร้อนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาด้วย กล่าวคือ ถ้าปฏิกิริยารีดักชันทำให้โลหะธาตุยูเรเนียมอยู่ในสถานะของเหลว ลักษณะของผงยูเรเนียมที่ได้จะมีอนุภาคกลม (spherical particle) แต่ถ้าโลหะธาตุยูเรเนียมที่เกิดขึ้นยังอยู่ในสถานะของแข็ง ผงยูเรเนียมที่ได้จะอยู่ในรูป dendritic หรือ

ในลักษณะโลหะพรุน (sponge form) ผงยูเรเนียมที่ได้จะถูกออกซิไดซ์ได้ง่ายในอากาศ นำมาหลอมใหม่ให้เป็น billet ได้ยาก

ความยากลำบากในการผลิตโลหะธาตุยูเรเนียม เนื่องจากหลายสาเหตุด้วยกัน คือ ยูเรเนียมทำปฏิกิริยากับออกซิเจน ไนโตรเจน และคาร์บอน สามารถรีดิวซ์ออกไซด์ของพวก refractory ได้ ไม่สามารถที่จะทำอิเล็กโทรไลซิสเกลือของยูเรเนียมในสภาพละลายได้ จุดหลอมเหลวที่สูงถึง 1,130 องศาเซลเซียส ทำให้การทำอิเล็กโทรไลซิสของเกลือที่หลอมเหลว (fused salt) เป็นไปได้ยากไม่เหมือนกับโลหะอื่น ๆ และเนื่องจากมีจุดเดือดสูงถึง 3900 องศาเซลเซียส จึงยากแก่การทำให้บริสุทธิ์โดยการกลั่น

3.2 ขบวนการผลิต

Van Impe ได้รวบรวมประวัติความพยายามที่จะผลิตโลหะธาตุยูเรเนียมที่บริสุทธิ์ และรวบรวมวิธีการทั้งหมดที่ได้พยายามทดลอง⁽⁹⁾ ขบวนการเหล่านี้สามารถแยกออกได้ดังนี้ คือ

3.2.1 การอิเล็กโทรไลซิสของเกลือที่หลอมเหลว (Electrolysis of molten salt)
ปี ค.ศ. 1942 บริษัท Westinghouse Electric ได้ทดลองผลิตเป็นครั้งแรกสำหรับโครงการที่ Manhattan District โดยอิเล็กโทรไลซิสโพแทสเซียมยูเรเนียมเพนเตตระฟลูออไรด์ (KUF_5) หรือยูเรเนียมเตตระฟลูออไรด์ ซึ่งละลายในของผล้มของแคลเซียมคลอไรด์ และโซเดียมคลอไรด์ที่หลอมเหลว แต่เนื่องจากปฏิกิริยาทำที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของยูเรเนียม ผลิตภัณฑ์ได้ถูกเชื่อมโดยเกลือ ต้องชะออกด้วยน้ำและนำมาหลอมใหม่ให้บริสุทธิ์จึงได้ยูเรเนียมที่เป็นก้อน (massive)

3.2.2 การรีดิวซ์ออกไซด์ของยูเรเนียม (Reduction of uranium oxide)
ออกไซด์ของยูเรเนียมไม่สามารถรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจนได้ เนื่องจากไม่มีประสิทธิภาพทางเทอร์โมไดนามิกเพียงพอ การรีดิวซ์ด้วยคาร์บอนผลิตผลที่ได้ก็เชื่อมด้วยยูเรเนียมคาร์ไบด์

ยูเรเนียมไดออกไซด์ถูกรีดิวซ์ด้วยอะลูมิเนียม แคลเซียม โซเดียมหรือโพแทสเซียม ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic reaction) เช่นในกรณีของแคลเซียม



ความร้อนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาไม่เพียงพอที่จะหลอมยูเรเนียมและสูญเสียไปนอกภาชนะ (reactor) ถ้าป้อนความร้อนเข้าไปจากภายนอก ก็ยังไม่พอเพียงที่จะทำให้แคลเซียมออกไซด์ที่เกิดขึ้นหลอม เนื่องจากมีจุดหลอมเหลวสูง (2530 องศาเซลเซียส) จากสาเหตุนี้ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ โลหะธาตุยูเรเนียมและตะกั่วไม่แยกกันอย่างเด็ดขาด โลหะธาตุยูเรเนียมที่ได้จะมีลักษณะเป็นผง (powder)

(2)

ในการแยกยูเรเนียมจากตะกั่วสามารถทำได้โดย บดและชะตะกั่วออก เช่น บดผลิตภัณฑ์ที่ได้ให้มีขนาดลบ 18 เมช (mesh) และชะด้วยสารละลายของกรดไนตริกหรืออะซิติก คืออาจ กรดอะซิติกมีข้อดีกว่าเนื่องจากยูเรเนียมไม่ละลายเป็นสารละลายเนื่องจากผลของ buffer แคลเซียมอะซิเตต โดยควบคุมความเป็นกรด-ด่าง ให้อยู่ที่ 5.8 ส่วนกรดไนตริกสามารถละลายยูเรเนียมบางส่วนได้ที่ความเป็นกรดต่างต่ำกว่า 2 ภาชนะทำที่อุณหภูมิ 20 ถึง 30 องศาเซลเซียส ถ้าอุณหภูมิต่ำกว่า 20 องศาเซลเซียส การชะเกิดขึ้นได้ช้ามาก ถ้าอุณหภูมิสูงกว่า 30 องศาเซลเซียส จะเกิดออกซิไดซ์อย่างแรงที่ผิวของโลหะธาตุยูเรเนียม หลังจากชะแล้วล้างด้วยกรดไนตริก ความเข้มข้นร้อยละ 5 ถึง 7 โดยปริมาตร เป็นเวลา 2 ถึง 3 นาที เพื่อไล่สิ่งสกปรกและออกไซด์ที่ผิวออกและล้างด้วยน้ำที่ทำให้มีความเป็นกรด-ด่างอยู่ที่ 6.4 2-3 ครั้ง powder ที่ได้ล้างในน้ำสะอาดและแอลกอฮอล์ ทำให้แห้งในสูญญากาศที่อุณหภูมิห้อง ผงยูเรเนียมที่ได้มีความหนาแน่น 18.3-18.6 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

3.2.3 รีดักชันยูเรเนียมเตตระฟลูออไรด์ด้วยโลหะแอลคาไลน์เอิร์ท (Reduction of uranium tetrafluoride with alkali-earth metal)

3.2.3.1 เทอร์โมไดนามิกของปฏิกิริยา (Thermodynamic of reaction) ⁽⁸⁾

เทอร์โมไดนามิกของขบวนการ metallothermic reduction ในการทำโลหะธาตุยูเรเนียมประกอบด้วย

ก. ความดันไอ (Vapor pressure) ของผลิตภัณฑ์ (products) และสารตั้งต้น

(reactants) ต้องไม่มากเกินไปที่จุดหมึกของปฏิกิริยา

ข. การเปลี่ยนค่าพลังงานอิสระในปฏิกิริยา ที่จุดหมึกของปฏิกิริยาต้องมีค่าเป็นลบ อย่างน้อย 10,000 แคลอรีต่อโมลของยูเรเนียมทุก ๆ 1,000 อนุภาคสมมุติ เพื่อปฏิกิริยาจะได้ เกิดอย่างสมบูรณ์ โดยไม่ต้องใช้รีดิวซิ่งเอเจนต์มากเกินไป

ค. ความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาต้องมากเกินไปจุดหลอมเหลวของโลหะธาตุยูเรเนียม และตะกั่ว

ง. สสารที่ใช้ทำบอมบ์ (bomb) จะต้องไม่มีปฏิกิริยากับยูเรเนียม

เงื่อนไขตามข้อ ข. สามารถตรวจสอบโดยเปรียบเทียบพลังงานอิสระของผลิตภัณฑ์กับสารตั้งต้นที่จุดหมึกของปฏิกิริยาเงื่อนไขตามข้อ ค. ตรวจสอบได้จากการเปรียบเทียบเอนทัลปี (enthalpy) ของผลิตภัณฑ์จุดหมึกของปฏิกิริยากับสารตั้งต้นที่จุดหมึกเริ่มต้น ตามตาราง 3.1 เป็นข้อมูลที่ได้จาก MDDC-1543 ที่ 1,500 อนุภาคสมมุติ ($^{\circ}\text{K}$) ใช้ตรวจสอบสถานะของพลังงานอิสระรูป 3.1 แสดงรายละเอียดของจุดหมึกที่ขึ้นกับ เอนทัลปีของยูเรเนียม แคลเซียม แมกเนเซียม และฟลูออไรด์ของธาตุเหล่านี้

ตามตาราง 3.1 ในช่องที่ 4 ได้จากการรวมช่องที่ 1 และ 2 ช่องที่ 5 ได้จากช่องที่ 1 และ 3 ดังนี้

$$\Delta F = T \frac{(\Delta F - \Delta H_{298})}{T} + \Delta H_{298}$$

การเปลี่ยนพลังงานอิสระ (ΔF_R) ในปฏิกิริยา



โดย M คือ แคลเซียม หรือ แมกเนเซียม

$$\Delta F_R = 2\Delta F_{\text{MF}_2} - \Delta F_{\text{UF}_4}$$

สำหรับแคลเซียมที่ 1,500 องค์กรกรัม

$$\Delta F_R = 2(-230,500) - (-347,000) = -114,000 \text{ แคลอรีต่อกรัมโมล}$$

$$\text{สำหรับแมกเนเซียม} \quad \Delta F_R = -67,000 \text{ แคลอรีต่อกรัมโมล}$$

จะเห็นได้ว่าพลังงานอิสระที่เกิดขึ้นจากแคลเซียมมากกว่าจากแมกเนเซียม

ปริมาณความร้อนจากภายนอกที่จำเป็นต้องให้เพื่อให้เกิดปฏิกิริยา



เกิดขึ้นคือ ผลต่างระหว่าง เอนทัลปี ของผลิตภัณฑ์ ที่ t_2 กับธาตุที่ 298 องค์กรกรัม และเอนทัลปี ของสารเริ่มต้นที่ t_1 กับธาตุที่ 298 องค์กรกรัม เอนทัลปีของสารผสมที่ t กับธาตุที่ 298 องค์กรกรัมได้จาก

$$\Delta H(t) = H(t) - H_{298} + \Delta H_{298}$$

โดย $H(t) - H_{298}$ อ่านได้จากรูป 3.1 และ ΔH_{298} แสดงในตาราง 3.1

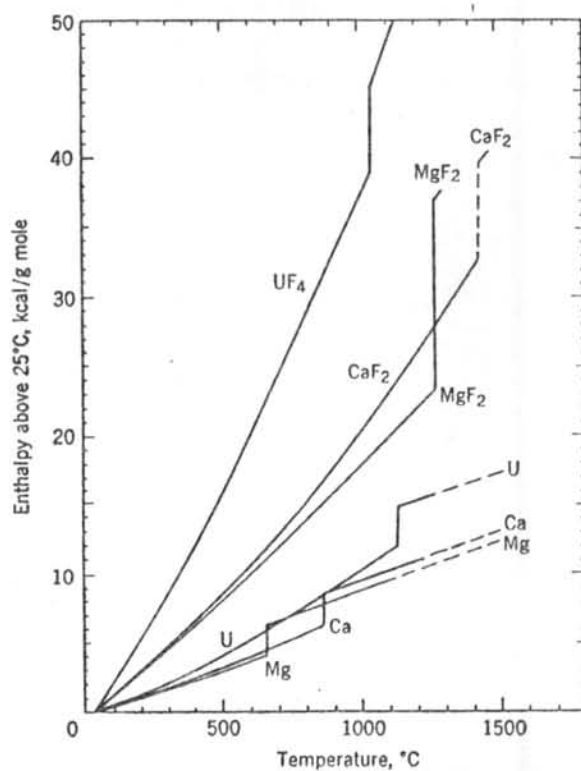
ข้อแรกในตาราง 3.2 แสดงให้เห็นการคำนวณปริมาณความร้อนที่ต้องเติมจากภายนอก เพื่อรีดิวซ์ UF_4 โดยแมกเนเซียม 2 โมลที่จุดหลอมเหลว (1,263 องค์กรเซลเซียส) ข้อที่สองของตารางแสดงการคำนวณการรีดิวซ์โดยแคลเซียม เพื่อให้ได้แคลเซียมฟลูออไรด์ที่เป็นของเหลวที่จุดหลอมเหลว (1,418 องค์กรเซลเซียส)

3.2.3.2 การรีดักชันยูเรเนียมเตตระฟลูออไรด์ด้วยแคลเซียม (Reduction of uranium tetrafluoride with calcium) แคลเซียมใช้ในการผลิตโลหะยูเรเนียมทางการค้าของหลายประเทศ เช่น ฝรั่งเศส ที่ Bouchet และ Malvaise works อังกฤษที่ Imperial Chemical Industries ซึ่งเป็นข้อมูลพื้นฐานที่ใช้สำหรับโรงงานที่ Springfields และเบลเยียม

Temperature = 1500°K
Enthalpies and free energies given in calories per gram mole

Substance	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
	Heat of formation at 25°C ΔH_{298}	Enthalpy above 25°C $H_{1500} - H_{298}$	Free-energy function $\frac{\Delta F - \Delta H_{298}}{T}$	Enthalpy above elements at 25°C	Free energy of formation ΔF
U.....	15,700	15,700
UF ₄	-443,000	57,000	64	-386,000	-347,000
UCl ₄	-251,100	(57,000)	(65)	-194,100	-153,600
NaF.....	-136,000	25,300	22.3	-110,700	-102,600
NaCl.....	-98,300	24,600	19.6	-73,700	-68,900
KF.....	-134,500	23,300	23.4	-111,200	-99,400
KCl.....	-104,400	23,800	20.5	-70,600	-73,700
Mg.....	10,410 (l)	10,410
MgF ₂	-263,000	22,500	37.3	-240,500	-207,000
MgCl ₂	-153,200	34,800	33.9	-118,400	-102,300
Ca.....	11,210	11,210
CaF ₂	-290,200	26,700	39.8	-263,500	-230,500
CaCl ₂	-190,600	32,200	31.9	-158,400	-142,700

ตาราง 3.1 พังชันทางเทอร์โมไดนามิกของสารที่ใช้ในการรีดักชันยูเรเนียม



รูป 3.1 เอนทัลปีของยูเรเนียม แคลเซียม แมกนีเซียมและฟลูออไรด์

	Reducing agent M	
	Magnesium	Calcium
Melting point of MF_2 , °C (t_2).....	1263	1418
Temperature of reactants, °C (t_1).....	25	25
Products:		
2 × heat of formation of MF_2 at 25°C (Table 4.10).....	-526	-580.4
2 × enthalpy of MF_2 at t_2 above 25°C (Fig. 4.8).....	74.3	79.4
Enthalpy of U at t_2 above 25°C (Fig. 4.8).....	15.9	16.9
Enthalpy of products above elements at 25°C.....	-435.8	-484.1
Reactants:		
Heat of Formation of UF_4 (Table 4.10)...	-443	-443
Enthalpy of UF_4 at t_1 above 25°C (Fig. 4.8)	0	0
2 × enthalpy of M at t_1 above 25°C (Fig. 4.8).....	0	0
Enthalpy of reactants above elements at 25°C.....	-443	-443
Heat to be supplied (difference).....	+ 7.2	- 41.1

ตาราง 3.2 ความร้อนที่ต้องเติมเข้าไปเพื่อรีดิวซ์ยูเรเนียมเตตระฟลูออไรด์
(กิโลแคลอรีต่อกรัมโมล)

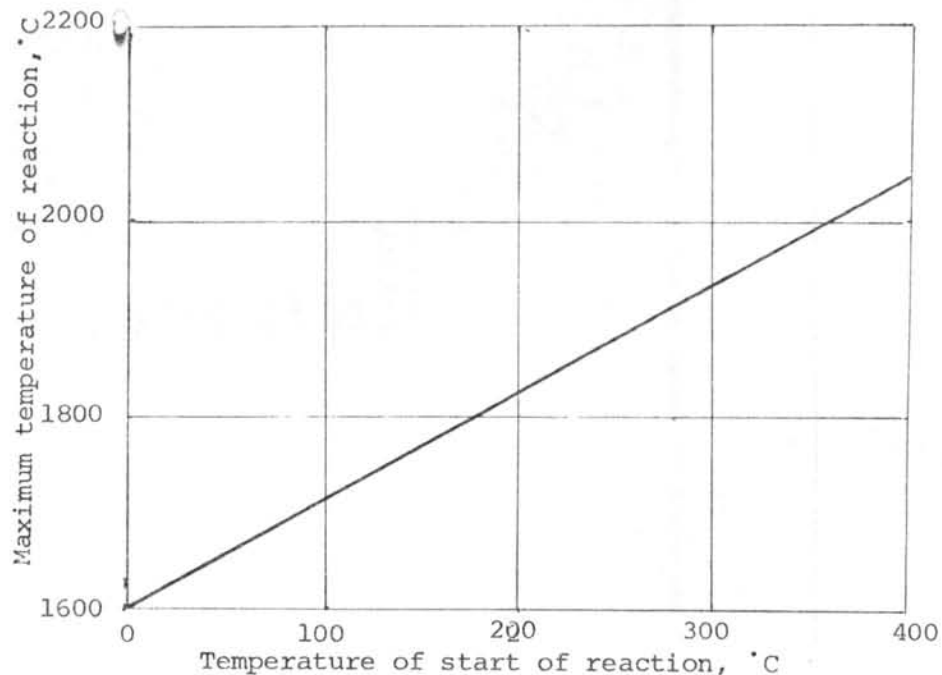
จากตารางข้างต้น เครื่องหมายบวกของแมกนีเซียมแสดงว่า ต้องให้ความร้อนกับสาร
เริ่มต้น ถ้าต้องการหลอมยูเรเนียมและแมกนีเซียมฟลูออไรด์ เครื่องหมายลบของแคลเซียม
แสดงว่าความร้อนของปฏิกิริยามากพอที่จะหลอมยูเรเนียมและแคลเซียมฟลูออไรด์

ปฏิกิริยารีดักชันของแคลเซียม คือ



เป็นปฏิกิริยาที่ไม่แปรกลับ (irreversible $K_{1500} = 6 \times 10^5$) และจะให้ ความร้อนประมาณ 350 กิโลแคลอรี (kcal) ต่อสารเริ่มต้น 1 กิโลกรัม ความร้อนที่เกิดขึ้นพอเพียง สำหรับหลอมผลิตภัณฑ์ได้ และมากพอแม้ว่าจะไม่มีการให้ความร้อนก่อน (preheat) อุณหภูมิที่คำนวณ ตามทฤษฎีจากความแตกต่างระหว่าง เอนทัลปี ของผลิตภัณฑ์และสารเริ่มต้นมีค่าประมาณ 2,240 องศา เซลเซียส ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิสูงสุดของปฏิกิริยา กับอุณหภูมิเริ่มต้น แสดงไว้ในรูป 3.2 ใน ทางปฏิบัติถ้าสาร เริ่มต้นมากกว่า 40 กิโลกรัม ขบวนการรีดักชัน จะเกิดอย่างสมบูรณ์โดยมีการแยก ตัวระหว่างยูเรเนียมกับตะกั่วโดยไม่ต้องให้ความร้อนเพิ่มเติม

ในการ รีดักชันของสารเริ่มต้น (charge) ปริมาณน้อย ความร้อนบางส่วนที่เกิดขึ้นจะสูญเสีย หายไปโดยการแผ่กระจาย (radiation) เพื่อให้การแยกกันของตะกั่ว และโลหะธาตุยูเรเนียม เกิดได้อย่างสมบูรณ์ จะต้องให้ความร้อนกับสารเริ่มต้นจากภายนอก



รูป 3.2 ผลของอุณหภูมิเริ่มต้นของปฏิกิริยา $\text{UF}_4 + \text{Ca}$ ที่มีต่ออุณหภูมิสูงสุดของปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นข้างต้นเป็นปฏิกิริยารวมทั้งหมด ตามความจริงแล้วการรีดิวซ์ยูเรเนียมเตตระฟลูออไรด์ด้วยแคลเซียมผ่านปฏิกิริยาซึ่งทำให้เกิดเป็นยูเรเนียมไดออกไซด์ก่อนแล้วจะถูกรีดิวซ์ต่อไปให้โลหะธาตุ ดังนี้



นอกจากนี้ สิ่งเจือปน (admixture) ที่มีอยู่ในสารเริ่มต้นยังมีผลต่อปฏิกิริยา เช่น ความชื้น และออกซิฟลูออไรด์ในยูเรเนียมเตตระฟลูออไรด์ ไนโตรเจนและออกซิเจนในแคลเซียมและบรรยากาศของ reactor รวมทั้งความชื้นและก๊าซที่ละลายได้ใน liner สิ่งเจือปนเหล่านี้เกิดปฏิกิริยากับสารเริ่มต้นตามปฏิกิริยา ดังนี้



ปฏิกิริยาข้างต้นทำให้ยิลด์ (yield) ลดลง

3.2.3.2.1 เทคโนโลยีในการรีดิวซ์ ด้วยแคลเซียม

คุณสมบัติของยูเรเนียมเตตระฟลูออไรด์มีอิทธิพลมากต่อยิลด์และกลไก (kinetic) ของปฏิกิริยา ยูเรเนียมเตตระฟลูออไรด์ที่มีลักษณะเยือกแข็งได้จากการเตรียมโดยตกตะกอนในสารละลายมีความหนาแน่นต่ำทำให้ยิลด์ลดลง ยิลด์จะดีที่สุดเมื่อยูเรเนียมเตตระฟลูออไรด์เตรียมจาก

ฟลูออรีเนชันแบบแห้ง (dry process) ซึ่งมีความหนาแน่นประมาณ 3.5 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ขนาดของเม็ดคือ 2 ถึง 20 ไมครอนมีร้อยละ 10 ถึง 15, 20 ถึง 200 ไมครอนมีร้อยละ 80 ถึง 85 และเล็กกว่า 200 ไมครอนมีร้อยละ 5 ลักษณะของเม็ดนี้จะไม่เป็นผล เมื่ออัดลสารเริ่มต้นให้เป็นก้อน (briquette) ก่อนรีดักชัน

สิ่งเจือปน เช่น alkali metal fluoride จะต้องมีในยูเรเนียมเตตระฟลูออไรด์ ไม่เกินร้อยละ 0.1 เพราะจะถูกรีดิวซ์โดยแคลเซียม ทำให้เกิดความตึงถึง 10 เท่าของบรรยากาศ แคลเซียมเกิดปฏิกิริยาอย่างรุนแรงกับออกซิเจน และไนโตรเจนในอากาศ แคลเซียมทำให้บริสุทธิ์ได้โดยการกลั่น และเก็บในบรรยากาศของก๊าซเฉื่อย

เนื่องจากแคลเซียมเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และไนเตรชัน ได้ง่ายจึงไม่สามารถที่จะเตรียม แคลเซียมที่เป็นผงละเอียดและมีพื้นที่ผิวมากได้ ขนาดที่ใช้คือ หนา 2 มิลลิเมตร กว้าง 10 มิลลิเมตร และยาว 20 ถึง 100 มิลลิเมตร เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์จึงต้องเติมแคลเซียมมากกว่าปริมาณที่คำนวณทางทฤษฎี (stoichiometric) ประมาณร้อยละ 10 ถึง 25 ในการบรรจุจะต้องผสมยูเรเนียมเตตระฟลูออไรด์และแคลเซียมให้เข้าเป็นเนื้อเดียวกัน การบรรจุลสารเริ่มต้นในรูปอัดก้อน (briquette) ทำโดยอัดที่ความดัน 0.7 ตันต่อตารางเซนติเมตร ทำให้ความหนาแน่นและการสื่อความร้อน (heat conductivity) ดีขึ้น

ปฏิกิริยาเริ่มเกิดได้โดยเผาด้วยเตาไฟฟ้า หรือจุดแมกเนเซียม ถ้าการปะทุเกิดด้านบนของลสารเริ่มต้น อุณหภูมิของยูเรเนียมจะแตกต่างกับของตะกรัน ปฏิกิริยาจะเกิดจากด้านบนมาทางด้านล่าง โดยโลหะธาตุยูเรเนียมจะหยดลงบนลสารเริ่มต้น ซึ่งยังเป็นอยู่เป็นผลให้ความร้อนที่เกิดขึ้นกระจายระหว่างโลหะกับตะกรัน พร้อมทั้งมีแก๊สออกซิเจนหรือไนโตรเจนในรูปผลของลสารเริ่มต้น จะทำผลิตภัณฑ์ได้มีสิ่งเจือปนเพิ่มขึ้น ถ้าการปะทุเกิดทางด้านล่างก่อน ยูเรเนียมในลภาพเป็นหยด ยังคงอยู่ในบริเวณร้อนซึ่งความร้อนที่ให้กับโลหะนี้จะทำให้การแยกระหว่างโลหะธาตุยูเรเนียม และตะกรันสมบูรณ์ ก๊าซที่เกิดขึ้นในรูปผลจะถูกแทนที่โดยก๊าซที่ร้อน ยูเรเนียมก็มีโอกาสที่จะทำปฏิกิริยากับอากาศได้น้อย ทำให้ผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์กว่า



3.2.3.2.2 Reactor สำหรับรีดักชันด้วยแคลเซียม

จุดเดือดของแคลเซียม (1440 องศาเซลเซียส) ต่างกับจุดหลอมเหลวของแคลเซียม ฟลูออไรด์ที่เป็นตะกั่ว (1,418 องศาเซลเซียส) เพียงเล็กน้อย ความดันไอของแคลเซียมเท่ากับหรือมากกว่าบรรยากาศเพียงเล็กน้อย reactor ที่ใช้การรีดักชันของยูเรเนียมเตตระฟลูออไรด์กับแคลเซียม จึงไม่ต้องการการฉนวนกักกันเป็นพิเศษแต่อย่างใด และโดยหลักการแล้วสามารถทำในที่เปิดได้ รีดักชันของสารเริ่มต้นที่มีปริมาณน้อย ควรทำใน reactor ปิด ซึ่งอากาศถูกแทนที่โดยก๊าซเฉื่อย reactor ที่เป็นเหล็กจะถูกฉาบ (line) ด้วยรีแฟกตอรี (refractory) ที่ทำด้วยสารที่ทนต่อปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นอาจจะเป็น แคลเซียมออกไซด์ แมกนีเซียมออกไซด์ หรือแกรไฟต์ ที่มีความบริสุทธิ์สูง ในอุตสาหกรรมใช้ตะกั่วที่ได้จากปฏิกิริยา คือ แคลเซียมฟลูออไรด์ที่บริสุทธิ์ ในฝรั่งเศสใช้ฟลูออรัสปาร์ธรัมชาติที่ไล่สิ่งเจือปนออกแล้ว สิ่งเจือปนส่วนใหญ่ได้แก่ออกไซด์ของเหล็กและซิลิกอน ซึ่งมีประมาณร้อยละ 0.05

3.2.3.3 การรีดักชันยูเรเนียมเตตระฟลูออไรด์ด้วยแมกนีเซียม (Reduction of uranium tetrafluoride with magnesium)

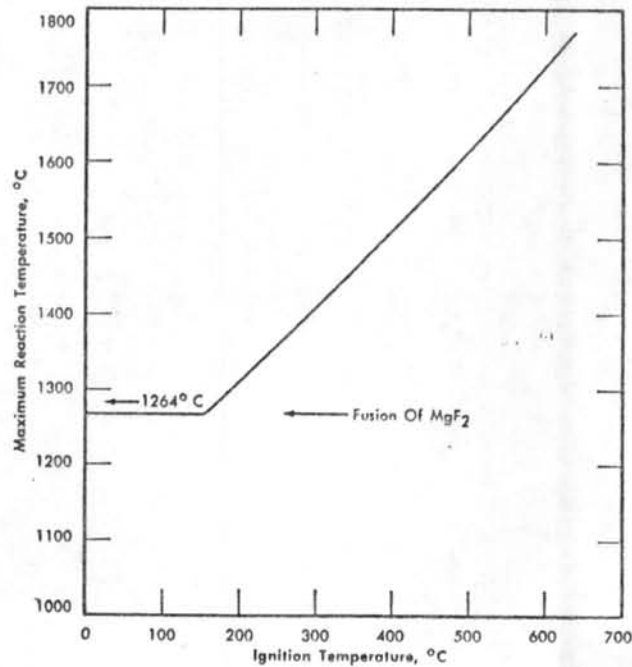
การใช้แมกนีเซียมเริ่มในปี 1943 โดย F.H. Spedding และ ผู้ร่วมงานที่ Iowa State College โดยพัฒนาขบวนการสำหรับ Manhattan District ⁽⁸⁾

ปฏิกิริยารีดักชันของแมกนีเซียม



เป็นปฏิกิริยาที่ไม่แปรกลับ เช่นเดียวกับ แคลเซียม และจะให้ความร้อนเพียง 246 กิโลแคลอรีต่อสารเริ่มต้น 1 กิโลกรัม ซึ่งน้อยกว่าแคลเซียม 104 กิโลแคลอรี ถ้าปฏิกิริยาเริ่มต้นที่อุณหภูมิห้องความร้อนที่ให้ออกมาไม่มากพอที่จะหลอมผลิตภัณฑ์ได้และยูเรเนียมที่ได้จะอยู่ในรูป pyrophoric powder ดังนั้นจำเป็นต้องให้ความร้อนเพื่อหลอมผลิตภัณฑ์ และให้ความร้อนสูงกับตะกั่ว ทำได้โดยให้ความร้อนก่อนหรือเติมสารที่ให้ความร้อน เช่น โพแทสเซียมคลอเรต (KClO_3) โพแทสเซียมโพโรซิลเฟต ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) เป็นต้น เติมลงในสารเริ่มต้น แต่สารที่เติมอาจทำให้เกิดมลทินกับยูเรเนียมได้ วิธีที่ง่ายและสะดวกที่สุดคือ การให้ความร้อนกับสารเริ่มแรกก่อนที่ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้น

อุณหภูมิสูงสุดของปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่เดิมให้ในตอนเริ่มต้น (รูป 3.3) ถ้าปฏิกิริยาเริ่มที่อุณหภูมิต่ำกว่า 175 องศาเซลเซียส ตะกั่วจะไม่หลอมอย่างสมบูรณ์ ความร้อนที่เพิ่มให้นี้ต้องสูงพอ แต่ต้องไม่ถึงจุดติดไฟ (flash point) ของสารเริ่มต้น (ประมาณ 900 องศาเซลเซียส) ใน reactor เล็ก ๆ (ขนาดความจุในการรีดักชันยูเรเนียม 100 กิโลกรัม) ความร้อนที่ให้ประมาณ 600 องศาเซลเซียสที่ผิวหน้าของ reactor ถ้าขนาดใหญ่กว่า (ยูเรเนียม 2000 กิโลกรัม) อุณหภูมิที่ให้ออกประมาณ 620 ถึง 675 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลาประมาณ 10 ถึง 14 ชั่วโมง



รูป 3.3 ผลของอุณหภูมิเริ่มต้นของ UF_4 และ Ca ที่ต่ออุณหภูมิสูงสุดของปฏิกิริยารีดักชัน

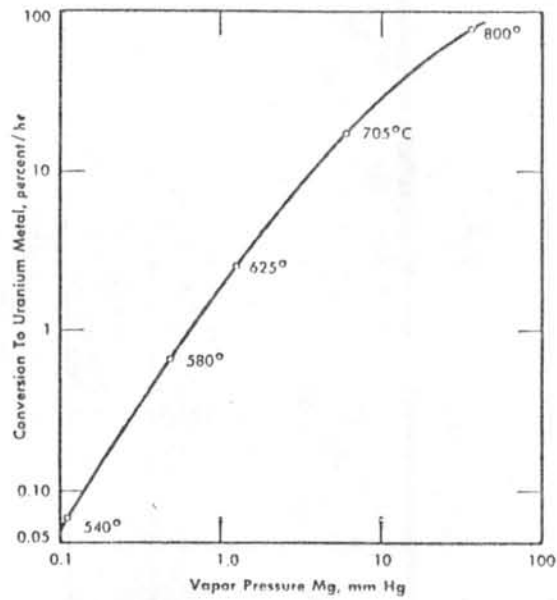
ปฏิกิริยาการสรีดิวซ์ของแมกนีเซียม แบ่งเป็น 2 ขั้นตอน คือ ยูเรเนียมเตตระฟลูออไรด์ ถูกรีดิวซ์เป็นยูเรเนียมไตรฟลูออไรด์ และจากยูเรเนียมไตรฟลูออไรด์เป็นโลหะธาตุ มีหลักฐานจากการทดลองพบว่า แมกนีเซียมทำปฏิกิริยากับยูเรเนียมเตตระฟลูออไรด์ในสภาวะเป็นไอ (vapor phase) เท่านั้น โดยทดลองผสมยูเรเนียมเตตระฟลูออไรด์ กับ แมกนีเซียมในอัตราส่วนของ โมเลกุล 2 ต่อ 1 จะได้ยูเรเนียมไตรฟลูออไรด์ แมกนีเซียมฟลูออไรด์ และโลหะธาตุยูเรเนียม ผลที่ได้นี้แสดงให้เห็นความจริงว่าอัตราการสรีดิวซ์ตอนต้นเร็วกว่าตอนรีดักชันในขั้นสุดท้ายให้ได้โลหะ อัตราเร็วของปฏิกิริยา⁽¹⁾นี้ดูได้จากรูป 3.4 หรือจากสมการ

$$\lg v = \frac{3}{2} \log P_{\text{mmHg}} + C$$

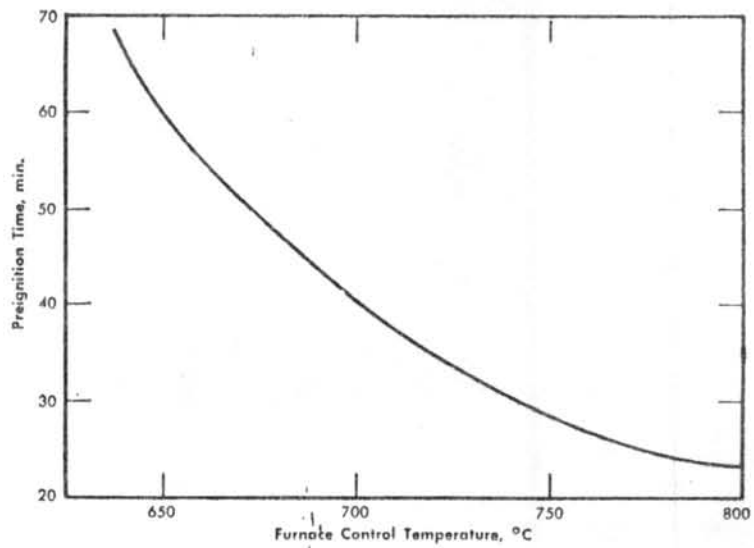
โดย	v	เป็นความเร็วของการสรีดิวซ์
	P	เป็นความดันไอของแมกนีเซียม
	C	เป็นค่าคงที่

อัตราการเกิดไอของแมกนีเซียม ขึ้นอยู่กับจุดหลอมเหลว สภาวะผิว และพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) ของโลหะแมกนีเซียม ความสัมพันธ์ในทางกลับกันระหว่างระยะเวลาที่ต้องการในการจุดปฏิกิริยา และจุดหลอมของเตาเผาที่ใส่เข้าไว้แสดงในรูป 3.5 อัตราการเพิ่มของจุดหลอม และความดันของแมกนีเซียมในสาร เริ่มต้นจะขึ้นโดยตรงกับเวลาที่ไ้ซึ่งสัมพันธ์กับจุดหลอมของเตา ในทำนองเดียวกัน ผลของพื้นที่ผิวจำเพาะของแมกนีเซียมที่มีผลต่อระยะเวลาที่ไ้ก่อนจุดปฏิกิริยาตั้งแสดงในรูป 3.6

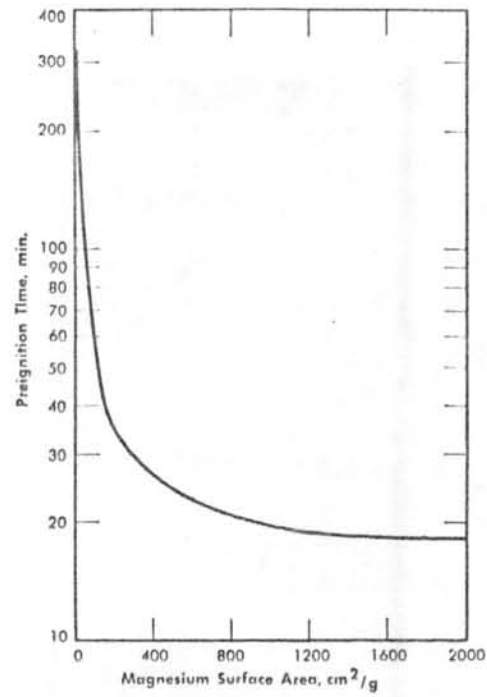
แมกนีเซียมสามารถทำปฏิกิริยากับก๊าซหลายชนิดโดยเคลือบที่ผิว ฟิสิมที่ เกิดขึ้นจะรบกวนการกลายเป็นไอของแมกนีเซียมจากผิว และหมว่งเหนียวปฏิกิริยาที่จะเกิดกับยูเรเนียมเตตระฟลูออไรด์ ซึ่งอาจจะเกิดขึ้นภายในเบ้าหรือนอกเบ้าก่อนที่จะผสมกับยูเรเนียมเตตระฟลูออไรด์ เช่น เกิดเป็นแมกนีเซียมฟลูออไรด์โดยแมกนีเซียมทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรฟลูออริก ความหนาของฟิสิมจะเพิ่มขึ้นเมื่อจุดหลอมของการเกิดฟิสิมเพิ่มขึ้นและลดลงเมื่อจุดหลอมถึง 475 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูป 3.7 การเพิ่มของความหนาของแมกนีเซียมฟลูออไรด์จะทำให้เวลาที่ไ้จุดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น



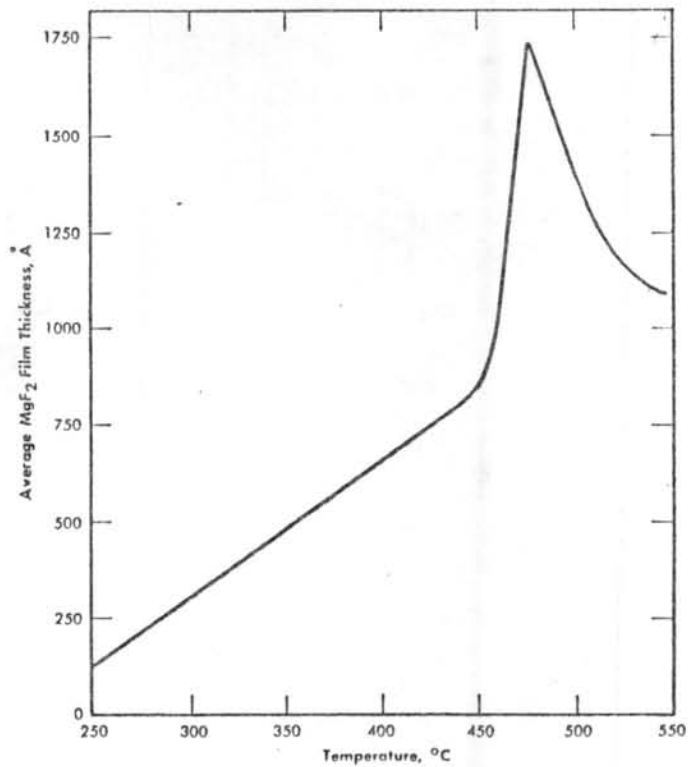
รูป 3.4 ปฏิกิริยารีดักชันของ UF_4 ด้วยไอแมกนีเซียม
ความชันของกราฟเท่ากับ 1.5)



รูป 3.5 ผลของการควบคุมอุณหภูมิของเตาเผาที่มีต่อระยะเวลาที่ใช้จุดปฏิกิริยา

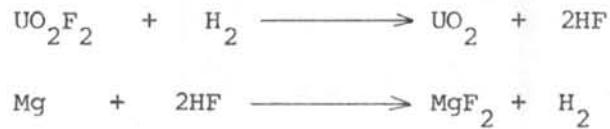


รูป 3.6 ผลของพื้นที่ผิวของแมกนีเซียมที่มีต่ออุณหภูมิที่ใช้จุดปฏิกิริยา



รูป 3.7 ความหนาของฟิล์มแมกนีเซียมฟลูออไรด์ขนาดต่างๆ ที่อุณหภูมิของการเกิดฟิล์ม (เวลาเฉลี่ย 20 นาที)

แมกนีเซียมฟลูออไรด์เกิดจากปฏิกิริยาของแมกนีเซียม หรือแมกนีเซียมออกไซด์ ซึ่งตั้งอยู่ที่ผิวกับกรดไฮโดรฟลูออริก โดยกรดมาจากปฏิกิริยาของไฮโดรเจนในบรรยากาศของเบ้ากับยูเรเนียมฟลูออไรด์ที่ภายในยูเรเนียมเตตระฟลูออไรด์ ปฏิกิริยาเกิดดังนี้



ดังนั้นถ้าปริมาณของยูเรเนียมฟลูออไรด์เพิ่มขึ้น ความหนาของฟิล์มแมกนีเซียมฟลูออไรด์จะเพิ่มขึ้น

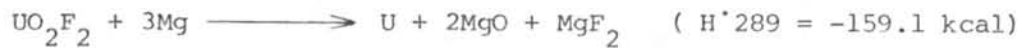
การเกิดกรดไฮโดรฟลูออริกในเบ้าอีกทางหนึ่ง คือมาจากปฏิกิริยาของไอน้ำกับยูเรเนียมเตตระฟลูออไรด์ นอกจากนี้การที่ยูเรเนียมไดออกไซด์ โซเดียมไฮโดรเจนฟลูออไรด์ (NaHF_2) และโซเดียมฟลูออไรด์ (NaF) เป็นผลให้ปฏิกิริยาข้างล่าง ทั้งนี้เนื่องมาจากปฏิกิริยาข้างเคียงที่ทำให้เกิดฟิล์มที่ผิวแมกนีเซียมทั้งสิ้น

3.2.3.2.1 เทคโนโลยีในการรีดิวซ์ ด้วยแมกนีเซียม

อุณหภูมิของเตาเผาขึ้นอยู่กับขนาดของเบ้า เช่น เบ้าที่บรรจุยูเรเนียมเตตระฟลูออไรด์ได้ 445 ปอนด์ ควบคุมอุณหภูมิที่ 704 องศาเซลเซียส หรืออยู่ระหว่าง 677 หรือ 760 องศาเซลเซียส จะใช้เวลา 4.0 ± 0.5 ชั่วโมง เวลาที่ใช้อาจเพิ่มขึ้น ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของยูเรเนียมเตตระฟลูออไรด์และความหนาของ liner ตัวแปรอื่น ๆ เช่น การผสม การบรรจุ ความร้อนที่สูญเสียมีผลน้อยมาก

องค์ประกอบของยูเรเนียมเตตระฟลูออไรด์มีผลต่อเวลาที่ใช้เผา ปริมาณ และคุณภาพของผลผลิตที่ได้ ยูเรเนียมเตตระฟลูออไรด์ที่เตรียมจากขบวนการแห้งจะมี UF_4 ร้อยละ 98 สารที่ละลายน้ำได้ (UO_2H_2) ร้อยละ 1.0 และสารที่ไม่ละลายในอิมโมเนียมออกซาลेट (AOI) ได้แก่ออกไซด์อีกร้อยละ 1.0 จะให้ยิลด์ (yield) ถึงร้อยละ 97 และถ้ายูเรเนียมเตตระฟลูออไรด์มีเพียงร้อยละ 95 สารที่ละลายน้ำได้มีร้อยละ 2.5 และ AOI ร้อยละ 2.5 แล้ว ยิลด์จะเหลือ

เพียงร้อยละ 95 เท่านั้น ที่เหลือเป็นโลหะแผ่นเล็ก ๆ บางส่วนเป็นผงและบางส่วนไม่ถูกรีดิวซ์ เหลือค้างอยู่ในตะกรัน ยูเรนิลฟลูออไรด์ที่มีในยูเรเนียมเตตระฟลูออไรด์ จะทำปฏิกิริยากับน้ำ ให้ยูเรเนียมไดออกไซด์ และไฮโดรเจนฟลูออไรด์ ซึ่งไฮโดรเจนฟลูออไรด์ทำให้เกิดฟิล์มบน แมกนีเซียม หรือถ้าทำปฏิกิริยากัน แมกนีเซียมโดยตรงจะใช่ปริมาณความร้อนประมาณ 2 เท่า ของยูเรเนียมเตตระฟลูออไรด์ ตามปฏิกิริยา



การมียูเรนิลฟลูออไรด์ทำให้ใช้เวลาในการเผาเพิ่มขึ้น และต้องใช้เวลาเพิ่มขึ้น ปริมาณที่ยอมรับได้ไม่เกินร้อยละ 3 การควบคุมอุณหภูมิของเตาเป็นส่วแปรที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งในการที่จะได้ยิลต์ และคุณภาพของโลหะธาตุที่ดีที่สุด ระยะเวลาที่ใช้ในการเผาจะแปรกลับกับอุณหภูมิที่ควบคุมอยู่ และยิลต์ขึ้นกับเวลาที่ใช้มี สำหรับเบ้าที่ใช้ผลิตโลหะ 330 ปอนด์ จะทำให้ต้องเพิ่ม เวลาที่ใช้เผา และยิลต์ไม่เพิ่มขึ้น ถ้าอุณหภูมิสูงกว่า 760 องศาเซลเซียส ระยะเวลาที่ใช้เผา ลดลงและยิลต์ลดลงด้วย จุดเหมาะสมที่จะทำให้ยิลต์ และคุณภาพของโลหะดีนั้นขึ้นอยู่กับประสพการณ์ เท่านั้น เงื่อนไขต่าง ๆ ได้แก่ กำลังของการเผา วิธีการวัดอุณหภูมิ ความหนาของ liner ขนาดของเบ้า องค์ประกอบของยูเรเนียมเตตระฟลูออไรด์ และอื่น ๆ มีผลต่อการควบคุมอุณหภูมิทั้งสิ้น

การให้ความร้อนต้องแน่ใจว่าปฏิกิริยาจะเริ่มที่ด้านล่างของเบ้า เพื่อให้ได้ยิลต์และการแยกตัวระหว่างโลหะกับตะกรันสูงที่สุด ตะกรันที่ร้อนเหนือโลหะ จะช่วยให้ส่วนบนของโลหะยังคง หลอมเหลวในระยนานกว่าด้านล่าง และเป็นเหตุให้สิ่งเจือปนแยกตัวออกจากโลหะได้ดี

3.2.3.2.2 Reactor สำหรับรีดักชันด้วยแมกนีเซียม

การรีดักชันด้วยแมกนีเซียม ต้องทำให้เบ้าที่ปิด ซึ่งทนต่อความร้อนได้บ้าง ขนาดและรูปร่างขึ้นอยู่กับปริมาณของโลหะที่ต้องการ เบ้าเล็ก ๆ อาจทำจากท่อที่ไม่มีรอยต่อ (seamless) เชื่อมปิดด้านล่างและขอบด้านบน เพื่อรองรับฝาปิด สำหรับ liner ที่ใช้ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1942 จนปัจจุบันนิยมใช้ dolomitic oxide (CaO . MgO) ที่นำมาหลอมด้วยไฟฟ้า (electrical fused) และมีโบรอนต่ำ ออกไซด์นี้ดูตความชื้นได้ (hygoscopic) ความชื้น

ทำให้ยูเรเนียมเตตระฟลูออไรด์เกิดไฮโดรไลซิส เป็นผลให้ยิลต์ลดลง ในปี 1952 Mallinckrodt Chemical Work เริ่มพัฒนาที่จะใช้แมกนีเซียมฟลูออไรด์ ที่เป็นตะกอนจากรีดักชันเป็น liner ซึ่งสารตัวนี้ไม่ดูดความชื้น และที่สำคัญคือ ไม่มีสิ่งเจือปนจากภายนอกปนอยู่ใน liner

จุดหลอมเหลวของแมกนีเซียมฟลูออไรด์ประมาณ 1,263 องศาเซลเซียส ต่ำกว่าโทโลมิทริกออกไซด์ (2,316 องศาเซลเซียส) ซึ่งต้องใช้มากกว่าเป็น 2 เท่า ฟลูออไรด์นี้จะหลอมเหลวเล็กน้อยตรงรอยต่อระหว่างสารเริ่มต้น กับ liner เพื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้น การเหนียวหน้าความร้อนของแมกนีเซียมฟลูออไรด์เป็น 2 เท่าของโทโลมิทริกออกไซด์ แต่ปริมาณความร้อนที่ให้กับเข้าไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อ liner และความหนาแตกต่างกัน ฟลูออไรด์ที่ใช้นี้ได้จากการอัดผงที่ละเอียดโดยไม่ใช่ตัวล่อ (binder) ขนาดที่ใช้อยู่ในตาราง 3.3

ตาราง 3.3 ผลวิเคราะห์ขนาดของแมกนีเซียมฟลูออไรด์

Screen size (mesh)	Percent Retained
+ 60	4-10
-60 + 100	12-20
-100 + 200	20-26
-200 + 325	15-21
-325	30-40

การบรรจุ liner ใช้ air-operated jolt machine เข้าขนาดที่ผลิตโลหะ 330 ปอนด์ ใช้ jolter โยกขึ้นลงในช่อง 1 นิ้ว ขับเคลื่อนโดยเครื่องอัดลมความดัน 80 ปอนด์ ต่อตารางนิ้ว แหวนเส้นผ่าศูนย์กลาง 6 นิ้ว

3.2.3.2.3 คุณภาพของสารเริ่มต้น (charge)

ตาราง 3.4 แสดงคุณภาพของแมกนีเซียมที่ใช้ผลิตยูเรเนียมขั้นนิวเคลียร์ (nuclear-grade uranium) ส่วนคุณภาพของยูเรเนียมเตตระฟลูออไรด์อยู่ในตาราง 2.3

ตาราง 3.4 รายละเอียดของแมกนีเซียม

Purity		Particle size	
Test	Maximum Allowable (ppm)	Sieve	Percent Through
Iron	25	+ 10	2
Manganese	50	-10 +20	50 - 66
Silicon	125	-20 +30	26 - 40
Zinc	300	-30 +40	3 - 10
Cadmium	0.5	-40 +50	1 - 3
Boron	0.3	-50	2.5
Chloride	25		

3.2.3.4 ข้อเปรียบเทียบการใช้แคลเซียม และแมกนีเซียมในการรดักซ์

3.2.3.4.1 ข้อได้เปรียบของแคลเซียม

- ก. ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ด้วยความดันบรรยากาศ เนื่องจากจุดเดือดของแคลเซียมมากกว่าจุดหลอมเหลวของแคลเซียมฟลูออไรด์
- ข. ความร้อนปฏิกิริยาเพียงพอที่จะหลอมทั้งโลหะธาตุเรเนียมและตะกั่วแคลเซียมฟลูออไรด์ โดยเริ่มปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง

3.2.3.4.2 ข้อได้เปรียบของแมกนีเซียม

- ก. ราคาถูกกว่าแคลเซียม 5-10 เท่า ผลิตได้ในปริมาณมาก ใช้น้อยกว่าแคลเซียมถึง 1.6 เท่า ในการผลิตโลหะน้ำหนักเท่ากัน
- ข. แมกนีเซียมสามารถบดเป็นผงละเอียด ไม่ทำปฏิกิริยากับไนโตรเจน ออกซิเจน และความชื้น จึงทำให้สามารถผลิตได้บริสุทธิ์ดีกว่าแคลเซียม ความบริสุทธิ์ของแมกนีเซียมทำให้ไม่มีมลทินกับโลหะธาตุเรเนียม

3.2.3.4.3 ปัญหาในการใช้แมกนีเซียม

ก. ปฏิกิริยาต้องทำในแวคปิด ซึ่งสามารถป้องกันความดันสูงกว่าบรรยากาศที่เกิดขึ้นให้ได้รับความปลอดภัย เพราะจุดเดือดของแมกนีเซียมต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของแมกนีเซียมฟลูออไรด์

ข. ต้องให้ความร้อนเข้าไป (preheat) เพราะความร้อนจากปฏิกิริยาของแมกนีเซียมกับยูเรเนียมเตตระฟลูออไรด์ไม่เพียงพอที่จะหลอมผลิตภัณฑ์ได้

3.2.3.5 คุณภาพของโลหะธาตุยูเรเนียม

โลหะธาตุยูเรเนียมที่สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องปฏิกรณ์¹ แสดงในตาราง

3.5 ผิวของโลหะจะต้องได้มาตรฐาน ไม่มีรูลึกกว่า $\frac{1}{8}$ นิ้ว รอยบนผิวต้องไม่เกิน 5 ตารางนิ้ว

ตาราง 3.5 ผลวิเคราะห์ธาตุใน ingot

Test	Typical Analysis
Density	18.96 g/c.c
	ppm.
Carbon	400
Hydrogen	1
Chloride	5
Silica	50
Nitrogen	50
Iron	50
Manganese	13
Boron	<0.2
Cadmium	<0.2
Chromium	20
Magnesium	5
Silver	< 1
Nickel	40