

บทที่ 2

ทฤษฎี



## 2.1 เรื่องทั่วไปของยูเรเนียม

ยูเรเนียมถูกค้นพบโดยนักเคมีสวีเดนชื่อ เคอราทซ์ ชาวเยอรมัน ชื่อ MH Klaproth โดยใช้กรดไนตริกละลายยูเรเนียมออกมาจากแร่พิทช์เบลนด์ (Pitchblend) ได้สารละลายสีเหลือง แล้วตกตะกอนด้วย Potash ได้ตะกอนสีเหลือง จากนั้นนำตะกอนมาเผาพร้อมกับคาร์บอน พบว่าธาตุที่พบใหม่เป็นโลหะและได้ประกาศการค้นพบโลหะยูเรเนียมเมื่อ 24 กันยายน 1789 ครั้งนั้น Klaproth ตั้งชื่อธาตุที่ค้นพบนี้ว่า Uranit ตามชื่อดาวเคราะห์ Uranus ที่ถูกค้นพบก่อนหน้านี้ในปี 1781 ในปีต่อมา Klaproth จึงเปลี่ยนชื่อเป็นยูเรเนียม (Uranium) หลังจากนั้นเขาได้ศึกษาถึงคุณสมบัติของยูเรเนียมจนกระทั่งเสียชีวิตในปี 1817<sup>(6)</sup> จากผลงานการค้นพบของเขานี้ถือว่าเป็นก้าวสำคัญที่จะเข้าสู่ยุคนิวเคลียร์

ยูเรเนียมในธรรมชาติมี 3 ไอโซโทป คือ  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$  ในสัดส่วน (atomic percentage) 99.276 % , 0.718 % และ 0.0056 % ตามลำดับ และมีครึ่งชีวิต  $4.5 \times 10^9$ ,  $7.09 \times 10^8$  และ  $2.35 \times 10^5$  ปี ตามลำดับ ส่วนอีก 11 ไอโซโทปที่มีเลขมวล 240, 239, 237, 233, 232, 230, 229, 228 และ 227 ไอโซโทปเหล่านี้มีครึ่งชีวิตสั้นจึงสลายตัวหมดไปแล้ว แต่ยังสามารถผลิตไอโซโทปเหล่านี้โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์<sup>(6)</sup>

### 2.1.1 องค์ประกอบทางเคมีของแร่ยูเรเนียม

ยูเรเนียมโดยปกติมักจะนำออกมาจากแร่โดยกระบวนการสกัดโลหะละลายอยู่ในน้ำ (Hydrometallurgical extraction) เช่น การย่อยสลาย (leaching) ด้วยกรดซัลฟูริก กรดไนตริกหรือสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต

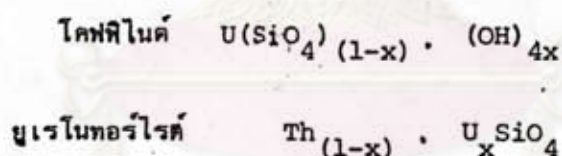
ในกระบวนการผลิตยูเรเนียมนั้นมือหุ่หลายกระบวนการด้วยกัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับคุณสมบัติทางเคมี และทางฟิสิกส์ของแร่ซึ่งผู้ผลิตจะต้องพยายามเลือกกระบวนการผลิตที่เหมาะสมกับแร่และใช้ต้นทุนการผลิตต่ำ ดังนั้นสิ่งแรกที่ผู้ผลิตจะต้องคำนึงถึงคือ องค์ประกอบทางเคมีของแร่ ถ้าจะพิจารณา

ถึงองค์ประกอบทางเคมีของแร่จะสามารถแบ่งแร่ยูเรเนียมได้ 5 ชนิด<sup>(2)</sup> คือ

1. Simple Oxide
2. Simple Silicate
3. Multiple Oxides
4. Hydrated Oxides
5. Hydrated Uranyl Salts

Simple Oxides เช่นแร่ยูเรไนต์ (Uraninite) หรือพิทช์เบลนด์ (pitchblends) แร่ชนิดนี้องค์ประกอบส่วนใหญ่จะเป็นส่วนผสมของ  $UO_2$  และ  $UO_3$  ในแร่ชนิดนี้จะมียูเรเนียม ( $U_3O_8$ ) ประมาณ 60 ถึง 90 % ในคอนแรกยูเรเนียมจะอยู่ในรูป  $UO_2$  แล้วถูกออกซิไดซ์โดยอากาศ และสารออกซิไดซิง เอ เจนส์ ที่ปนอยู่ในแร่จะเพิ่มออกซิเดชันของยูเรเนียมจาก  $U^{+4}$  เป็น  $U^{+6}$  อยู่ในรูปของ  $UO_3$

Simple Silicates เช่นแร่ โคฟไฟไนต์ (Coffinite) และยูเรโนทอร์ไรต์ (Uranothorite) เป็นแร่ชนิด Simple Silicates มียูเรเนียมเป็นองค์ประกอบหลักดังนี้



x จะมีค่าน้อยกว่า 1 เสมอ แร่ทั้งสองนี้เป็น Orthosilicates มีโครงผลึกเหมือนกับแร่เซอร์คอน (Zircon)

แร่โคฟไฟไนต์ มี  $U_3O_8$  อยู่ประมาณ 72 เปอร์เซ็นต์ ยูเรโนทอร์ไรต์มี  $U_3O_8$  ในปริมาณต่าง ๆ กันไป แต่โดยทั่วไปแล้วมักจะมีน้อยกว่า 10 เปอร์เซ็นต์ ในแร่ทั้งสองนี้ยูเรเนียมจะอยู่ในรูป  $U^{+4}$

Multiple Oxides แร่พวกนี้จะมีสูตรทั่วไปเป็น  $A_m B_n O_n$  ซึ่ง m:n จะประมาณ 1:1 ถึง 1:2

A จะเป็นธาตุในกลุ่ม rare earths ยูเรเนียม ทอเรียม แคลเซียม แมงกานีส และเซอร์โคเนียม

B เป็นธาตุในไอเบียม (Nb) แทนทาลัม, โททาเนียม, เหล็ก, ดีบุก, ทังสแตน หรือ อาจจะมีเซอร์โคเนียม แร่ในกลุ่มนี้จะมียูเรเนียมในปริมาณต่าง ๆ กัน ตั้งแต่ร้อยละ 1 เปอร์เซ็นต์ ถึง 5 เปอร์เซ็นต์ แร่ในตระกูลนี้มีมากกว่า 20 ชนิด ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของธาตุใน A,B ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 แร่ในตระกูล Multiple Oxides (1)

	A	B
	Type $A_2B_2O_6$ (O, OH, F)	
Microlite	$\left[ \begin{array}{l} \text{Na, Ca, K, Mg, Mn, Ce, Fe}^{++} \\ \text{La, Dy, Er, Y, Th, U, Zr} \end{array} \right]$	Nb, Ta, Ti, Fe <sup>+++</sup> , W
Pyrochlore		Ta, Nb, Ti, Fe, W

	A	B
	Type $ABO_4$	
Fergusonite	$\left[ \begin{array}{l} \text{Y, Er, Ce, La, Dy, Fe}^{++} \\ \text{U, Zr, Th, Ca} \end{array} \right]$	Nb, Ta, Ti, Sn, W
Formanite		Ta, Nb, Ti, Sn, W

	A	B
	Type $A_mB_nO_p$ (m:n = 2:3 to 3:5)	
Brannerite	U, Ca, Fe, Y, Th	$\left[ \begin{array}{l} \text{Ti} \end{array} \right]$
Absite	Th, U, Ca, Fe, Y	

## ตารางที่ 2.1 (ต่อ)

Type  $AB_2O_6$ 

	A	B
Euxenite	[ Y, Ca, Ce, U, Th ]	Nb, Ta, Ti
Polycrase		Ti, Nb, Ta, Fe <sup>+++</sup>
Eschynite	Ce, Ca, Fe <sup>++</sup> , U, Th	[ Ti, Nb, Ta ]
Priorite	Y, Er, Ca, Fe, Th, U	
Samarskite	Y, Er, Ce, La, U, Ca, Fe Pb, Tb	Nb, Ta, Ti, Sn W, Zr

Type  $A_m B_n O_x$  (m:n = 1:3) (2)

	A	B
Davidite	Fe <sup>++</sup> (Rare earths, U <sup>+6</sup> , Ca, Zr, Th)	Ti (Fe <sup>+++</sup> , V, Cr)

Hydrated arsenates

(Meta) Zeunerite	CuO · 2UO <sub>3</sub> · As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · 8H <sub>2</sub> O
Uranospinite	CaO · 2UO <sub>3</sub> · As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · 8H <sub>2</sub> O
Abernathyite	K <sub>2</sub> O · 2UO <sub>3</sub> · As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · 8H <sub>2</sub> O
Troegerite	3UO <sub>3</sub> · As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · 12H <sub>2</sub> O
Novacekite	MgO · 2UO <sub>3</sub> · As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · nH <sub>2</sub> O
Walpurgite	3UO <sub>3</sub> · 5Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · 12H <sub>2</sub> O

## ตารางที่ 2.1 (ต่อ)

Hydrated vanadates

Carnotite	$K_2O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 3H_2O$
Tyuyamunite	$CaO \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 8H_2O$
Sengierite	$2CuO \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 10H_2O$
Uvanite	$2UO_3 \cdot 3V_2O_5 \cdot 15H_2O$
Ferghanite	$UO_3 \cdot VO_5 \cdot 6H_2O$
Rauvite	$CaO \cdot 2UO_3 \cdot 6V_2O_5 \cdot 20H_2O$

Hydrated molybdate

Umohoite	$UO_3 \cdot MoO_4 \cdot 4H_2O$
----------	--------------------------------

Hydrated sulfates

Zippeite	$2UO_3 \cdot SO_3 \cdot nH_2O$
Uranopilite	$6UO_3 \cdot SO_3 \cdot nH_2O$
Johannite	$CuO \cdot 2UO_3 \cdot 2SO_3 \cdot 7H_2O$

Hydrated Carbonates

Liebigite	$2CaO \cdot UO_2 \cdot 2CO_2 \cdot 10H_2O$
Bayleyite	$MgO \cdot UO_3 \cdot 3CO_2 \cdot 18H_2O$
Andersonite	$Na_2O \cdot CaO \cdot UO_3 \cdot 3CO_2 \cdot 6H_2O$
Swartzite	$CaO \cdot MgO \cdot UO_3 \cdot 3CO_2 \cdot 12H_2O$
Rabbitite	$3CaO \cdot 3MgO \cdot 2UO_3 \cdot 6CO_2 \cdot 20H_2O$
Voglite	$2CaO \cdot CuO \cdot UO_3 \cdot 6CO_2 \cdot 7H_2O$
Rutherfordine	$UO_2 \cdot CO_3$
Schroëckingerite	$3CaO \cdot Na_2O \cdot UO_3 \cdot CO_2 \cdot SO_3 \cdot F \cdot H_2O$

## ตารางที่ 2.1 (ต่อ)

Hydrated Silicates

Uranophane	$\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Beta-Uranotil	$\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Sklodowskite	$\text{MgO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Cuprosklodowskite	$\text{CuO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Soddyite	$5\text{UO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Kasolite	$\text{PbO} \cdot \text{UO}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Boltwoodite	$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

ที่กล่าวมาข้างต้น เป็นการจำแนกแร่ยูเรเนียมตามองค์ประกอบทางเคมีเท่านั้น แต่ถ้าจะจำแนกตามคุณสมบัติทางเคมี ฟิสิกส์ ซึ่งมีผลต่อการชะล้างจะสามารถจำแนกได้เป็น 5 ประเภท ดังนี้

1. แร่ที่มียูเรเนียม วาเลนซี 4 (Tetravalent Uranium)
2. แร่ที่มียูเรเนียม วาเลนซี 6 (Hexavalent Uranium)
3. แร่ยูเรเนียมที่สกัดยาก (Refractory Uranium)
4. แร่ที่มียูเรเนียมรวมกับคาร์บอน (Association Uranium and Carbon)
5. แร่ยูเรเนียมที่อยู่ในรูปฟอสเฟต

1. แร่ที่มียูเรเนียม วาเลนซี 4 หรือ Primary Ore ได้แก่ ยูเรนิไนต์ (Uraninite) หรือ ฟิซเมลนด์ หรือแม่แต่โคพิไนต์ ยูเรโนทอร์ไรต์ ซึ่งแร่ทั้ง 3 ชนิดนี้ ในการย่อยสลาย จะต้องใช้สภาวะที่มี Oxidizing agent ตลอดจนการชะล้างทั้งนี้เพราะ  $\text{U}^{+4}$  ไม่ละลายในกรด ซัลฟูริก เจือจางและสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต

2. แร่ที่มียูเรเนียม วาเลนซี 6 ในแร่พวกนี้ยูเรเนียมจะอยู่ในรูปสารประกอบที่มี Oxidation State +6 บางทีเรียกแร่พวกนี้ว่า Secondary ores แร่พวกนี้มักพบในส่วนที่ถูกออกซิไดซ์ของแร่ฟิซเมลนด์ เช่นที่พบในคองโก และที่ White Canyon Utah อเมริกา แร่ประเภทนี้จะละลายได้ดีในกรดเจือจางหรือในสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต และมีแร่บางชนิดโดย

เฉพาะแร่ที่เป็นคาร์บอเนตยังสามารถละลายได้ดีในน้ำ

3. Refractory Uranium minerals แร่พวกนี้เป็นแร่ชนิดเดียวกับแร่พวก Multiple Oxides ซึ่งเป็นลักษณะของหินที่มีแร่ปนอยู่ (Pegmatites) บางทีก็เกิดกระจายอยู่ในหินแข็ง ยูเรเนียมในแร่พวกนี้ในคอนเกิดมาอยู่ในรูป  $U^{+4}$  ก่อนแล้วถูกออกซิไดซ์ เป็น  $U^{+6}$  ดังนั้นแร่พวกนี้จะมี  $U^{+4}$  และ  $U^{+6}$  ในรูป  $UO_2$  และ  $UO_3$  ตามลำดับ

คำว่า "Refractory Uranium Minerals" หมายถึงแร่ยูเรเนียมที่มีความคงทนต่อการละลายชะล้างสูง เป็นแร่ที่ละลายยาก Multiple Oxide ทั้งหมดเป็นสารที่มีความทนทานในการละลายและจะสูงขึ้นถ้ามีปริมาณไนโอเบียม (Nb) และแทนทาลัม (Ta) อยู่มาก

ความทนทานในการละลายจะลดลง ถ้ามีไททาเนียม (Ti) เหล็ก (Fe) และยูเรเนียม (U) มากขึ้น จะทำให้การละลายยูเรเนียมออกมาได้มากขึ้น เช่น แร่ที่มี  $FeTi_3O_7$  เป็นหลักและมียูเรเนียม 3 ถึง 7 เปอร์เซ็นต์ สามารถย่อยสลายด้วยกรดซัลฟูริก เข้มข้นและร้อน ส่วนแร่ที่บริเวณเรเดียมฮิล (Radium Hill) มียูเรเนียมอยู่ประมาณ 0.2 เปอร์เซ็นต์ ถ้าชะล้างด้วยกรดซัลฟูริก 30 %) จะไม่คุ้มทุน

แบรนเนอร์ไรต์ (Brannerite) ซึ่งมียูเรเนียมไททาเนียมออกไซด์และมีองค์ประกอบย่อย ๆ ดังนี้ เหล็กแคลเซียม ธาตุในกลุ่ม rare earths และทอเรียม ถ้าทำให้เป็นแร่บริสุทธิ์ จะมี  $TiO_2$  30 ถึง 40 เปอร์เซ็นต์ และ  $UO_2 + UO_3$  40 ถึง 50 เปอร์เซ็นต์ย่อยสลายด้วยกรดซัลฟูริก 10 % ที่อุณหภูมิห้อง ( $25^\circ C$ ) 64 ชั่วโมง สามารถสกัดยูเรเนียมออกได้ 13 เปอร์เซ็นต์<sup>(2)</sup> แต่ถ้าชะล้างโดยการต้มแร่กับกรดซัลฟูริก และกรดไนตริก 40 % จะสามารถสกัดยูเรเนียมออกมาได้ 25 และ 50 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ

ถ้าจะสกัดให้ยูเรเนียมออกมา 97 % จะต้องใช้ fuming  $H_2SO_4$  (1 กรัมของกรดซัลฟูริก เข้มข้นต่อ 1 กรัมแร่) เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำส่วนที่เหลือไปย่อยสลายต่อด้วยน้ำ

ตารางข้างล่างแสดงผลการชะล้างแร่ Euxenite และ Priorite ซึ่งมี  $U_3O_8$  14.3 และ 3.5 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ โดยใช้แร่ขนาด -100 เมช เป็นแร่จากนอร์เวย์ประกอบด้วย  $Ta_2O_5$   $Nb_2O_5$  41.1%  $ThO_2$  3.3 %

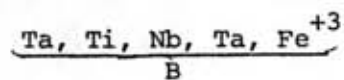
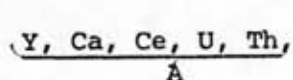
## Solubility of Euxenite and Priorite (2)

Test Condition	Uranium extraction (%)	
	Priorite	Euxenite
Leach 1 g. 48 hr. at 25°C in 100 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10 % +0.5 % NaClO <sub>3</sub>	19	12
Leach 1 g. 4 hr. 75°C 100 ml +25 % HNO <sub>3</sub>	34	18
Leach 1 g. 4 hr. 75°C 100 ml +25 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0.5 % NaClO <sub>3</sub>	60	48

4. Associations of Uranium and Carbon แร่ประเภทนี้จะพบยูเรเนียมปนอยู่กับสารประกอบคาร์บอนซึ่งพบมากทั้งในสหรัฐอเมริกา และแอฟริกาใต้ โดยทั่ว ๆ ไปจะรวมตัวกัน 2 แบบ คือ

1. เป็นการรวมตัวของแร่ยูเรนิท์หรือแร่ยูเรเนียมกับฟอสซิล (fossil)
2. เป็นการรวมตัวของยูเรเนียมกับสารอินทรีย์ เป็นสารประกอบเชิงซ้อน (Organo-Uranium complex) เช่น ในรัฐคาโรไลนา สหรัฐอเมริกา พบยูเรเนียมในลิกไนต์ (lignite) สามารถสกัดยูเรเนียมออกมาได้โดยใช้กรดหรือด่าง ในลิกไนต์จะมีสารอินทรีย์ที่ละลายน้ำได้อยู่มากจึงถูกละลายไปกับน้ำใต้ดิน ทำให้มียูเรเนียมปนอยู่ในน้ำใต้ดินอีกด้วย การชะล้างแร่ประเภทนี้จะต้องเผา (roasting) แร่ก่อน

จากการศึกษาด้านแร่วิทยาพบว่าแร่ซิวไนต์ เป็นแร่ที่อยู่ในตระกูลแร่ Multiple Oxide ซึ่งมีองค์ประกอบหลักดังนี้





จากการศึกษาองค์ประกอบพบว่ามีการรวมตัวเป็นออกไซด์ ที่มีสูตรทั่วไปเป็น  $AB_2O_6$  แร่ที่มียูเรเนียมและทอเรียมในปริมาณเท่า ๆ กัน คือ ประมาณ 1-4 % มี Nb และ Ta เป็นองค์ประกอบอยู่ด้วย จึงทำให้สกัดยูเรเนียมออกจากแร่ได้ยาก จึงจำเป็นต้องเลือกวิธีย่อยสลายแร่ชนิดนี้ เป็นพิเศษเพื่อละลายยูเรเนียมออกมาให้มาก และต้นทุนการผลิตต่ำ

## 2.2 กระบวนการผลิตเค้กเหลือง

เค้กเหลือง (Yellow Cake) เป็นสารกึ่งสำเร็จรูปของยูเรเนียมที่สกัดออกจากแร่ก่อนจะนำไปผลิตเชื้อเพลิงนิวเคลียร์ เค้กเหลืองที่จะนำไปผลิตเป็นเชื้อเพลิงนิวเคลียร์จะต้องมีความบริสุทธิ์ตามมาตรฐานดังแสดงในตารางที่ 2.1

กระบวนการผลิตเค้กเหลืองโดยทั่วไปมีขั้นตอนดังนี้

1. ชั้นเตรียมและแต่งแร่ (Ore Preparation and ore dressing)
2. บ่อยละลายยูเรเนียมออกจากแร่ (Leaching)
3. ชั้นทำให้บริสุทธิ์ (Purification)
4. ชั้นตกตะกอน (Precipitation)

ขั้นตอนในการผลิตดังกล่าวอาจแตกต่างกันไปบ้างทั้งนี้ขึ้นอยู่กับคุณสมบัติและองค์ประกอบของแร่ ตลอดจนความบริสุทธิ์ของเค้กเหลืองที่ต้องการ

### 2.2.1 การเตรียมและแต่งแร่

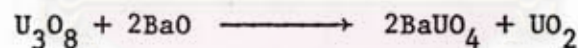
ขั้นนี้จะ เป็นขั้นแยกเอาสิ่งที่ไม่ปนมากับแร่ ออกเพื่อเพิ่มเปอร์เซ็นต์ของยูเรเนียมในแร่ให้สูงขึ้น และเป็นขั้นปรับสภาพของแร่ให้ย่อยสลาย (leaching) ได้ง่ายขึ้น ขั้นนี้ประกอบด้วย

**ชั้นบดแร่** เป็นชั้นบดแร่ให้มีขนาดของเม็ดแร่ที่เหมาะสมที่จะละลายยูเรเนียมออกจากแร่ได้มาก ถ้าแร่หยาบกรจะไม่สามารถละลายอย่างทั่วถึง ยูเรเนียมที่อยู่ในเม็ดแร่จะไม่ถูกละลายออกมา แต่ถ้าบดแร่ละเอียดมากเกินไปยูเรเนียมที่ละลายออกมาแล้วจะถูกดูดซับไว้ที่ผิวของเม็ดแร่ได้มากและยังสิ้นเปลืองค่าใช้จ่าย โดยทั่วไปมักจะใช้ร่อนขนาด -20 ถึง +200 เมช (Mesh)

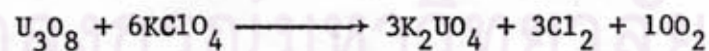
ขั้นเผาแร่ (Roasting) เป็นการปรับสภาพการละลายของแร่ให้ดีขึ้นและยังปรับปรุงคุณสมบัติทางฟิสิกส์บางประการเพื่อทำให้ขั้นตอนการผลิตง่ายขึ้น โดยปกติมักเผาแร่ที่อุณหภูมิ 130°ซ ถึง 180°ซ ทั้งนี้ต้องขึ้นอยู่กับความดันของออกซิเจน เช่น ถ้าเป็นอากาศแห้งที่ความดัน 1 บรรยากาศจะต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่า 180°ซ ยูเรเนียมจะเพิ่มออกซิเดชันจาก  $UO_2$  เป็น  $U_3O_8$  และออกซิเดชันจะเพิ่มจาก  $U_3O_8$  เป็น  $UO_3$  เมื่อเผาแร่ที่อุณหภูมิ 500 ถึง 700°ซ ในบรรยากาศของออกซิเจนที่ความดัน 28 ถึง 70 บรรยากาศ<sup>(8)</sup>

$UO_2$  มีคุณสมบัติเป็นด่าง  $UO_3$  มีคุณสมบัติเป็น Amphoteric สามารถทำปฏิกิริยากับกรดเป็น Uranyl salt และทำปฏิกิริยากับด่างได้สารพวก Uranate และ polyuranate ( $Na_2UO_4$  หรือ  $Na_2U_2O_7$ )

$U_3O_8$  เป็นออกไซด์ผสมระหว่าง  $UO_2$  และ  $2UO_3$  ยูเรเนียมบางส่วนเปลี่ยนเป็น Uranates โดยทำปฏิกิริยากับออกไซด์ของโลหะและการเปลี่ยนแปลงจะสมบูรณ์ถ้ามีสารที่เป็น Oxidant อยู่ด้วย ตัวอย่างเช่น การอบแร่ที่อุณหภูมิ 330°ซ และมี BaO จะเกิดปฏิกิริยาดังนี้



หรืออาจทำปฏิกิริยากับ  $KClO_4$  ที่อุณหภูมิ 390°ซ จะเกิดปฏิกิริยาได้ก๊าซออกซิเจนและคลอรีน ดังสมการ



สำหรับแร่ที่มี Silica เป็นองค์ประกอบ การอบแร่จะทำให้ยูเรเนียมรวมตัวกับ Silica เป็น Silicates ซึ่งการรวมตัวนี้มักเกิดในภาวะ Reducing Condition

การเผาแร่ที่ประกอบด้วย แร่ที่มียูเรเนียม วาเลนซี 4 ภายใต้ Oxidizing Condition จะเป็นการปรับแร่ให้สามารถสกัดยูเรเนียมออกได้ง่ายขึ้น ทั้งนี้เพราะ  $UO_3$  สามารถละลายได้ทั้งในกรดเจือจางและสารละลายด่าง ถ้ายูเรเนียมในแร่เป็น Oxidized form อยู่แล้ว การเผาแร่อาจทำให้ความสามารถในการละลายของยูเรเนียมลดลง ทั้งนี้เป็นเพราะ

$UO_3$  สลายตัวเป็น  $U_3O_8$  ถ้าเผาแร่ที่อุณหภูมิสูงเกินกว่า 650°ซ

ในธรรมชาติยูเรเนียมมักจะเกิดในรูป  $U^{+6}$  หรือ  $U^{+4}$  หรืออาจจะเกิดทั้งสองอย่างปนกัน  $U^{+4}$  ละลายออกจากแร่ได้ยากมากไม่ว่าจะใช้กรดหรือด่าง แต่ถ้านำแร่พวกนี้ไปทำการเผาในอากาศหรือในบรรยากาศของออกซิเจน จะทำให้ยูเรเนียมเพิ่มออกซิเดชัน เป็น  $U^{+6}$  ซึ่งละลายได้ดีทั้งในด่างและกรดเจือจาง

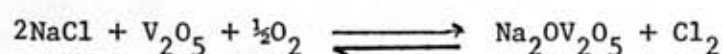
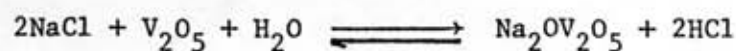
วิธีการเผาแร่ (Roasting) จะช่วยกำจัดสารที่เป็น Reductant ซึ่งมีผลต่อ Oxidation และการละลายของยูเรเนียมในช่วงการย่อยสลาย สารที่เป็น Reductant ได้แก่

- Carbonaceous materials
- Sulfide บางชนิด
- Iron oxides เป็นต้น

$U^{+6}$  ยังทำปฏิกิริยากับสารที่มีความเป็นกรดมากกว่า  $UO_3$  เช่น  $V_2O_5$ ,  $P_2O_5$  จะรวมตัวกับยูเรเนียมเป็นสาร Uranyl compounds และจะทำให้การละลายดีขึ้น นอกจากนี้  $U^{+6}$  ยังทำปฏิกิริยากับ Basic Oxides เช่น  $CaO$ ,  $PbO$

ถ้าในแร่มี Reducing agent เมื่อทำการเผาจะต้องถ่ายเทอากาศเพื่อกำจัด reducing gas ที่เกิดขึ้น เพราะ แก๊สเหล่านี้จะเป็นตัวยับยั้งการเพิ่มออกซิเดชันของยูเรเนียม หรืออาจจะลดออกซิเดชัน จาก  $U^{+6}$  เป็น  $U^{+4}$

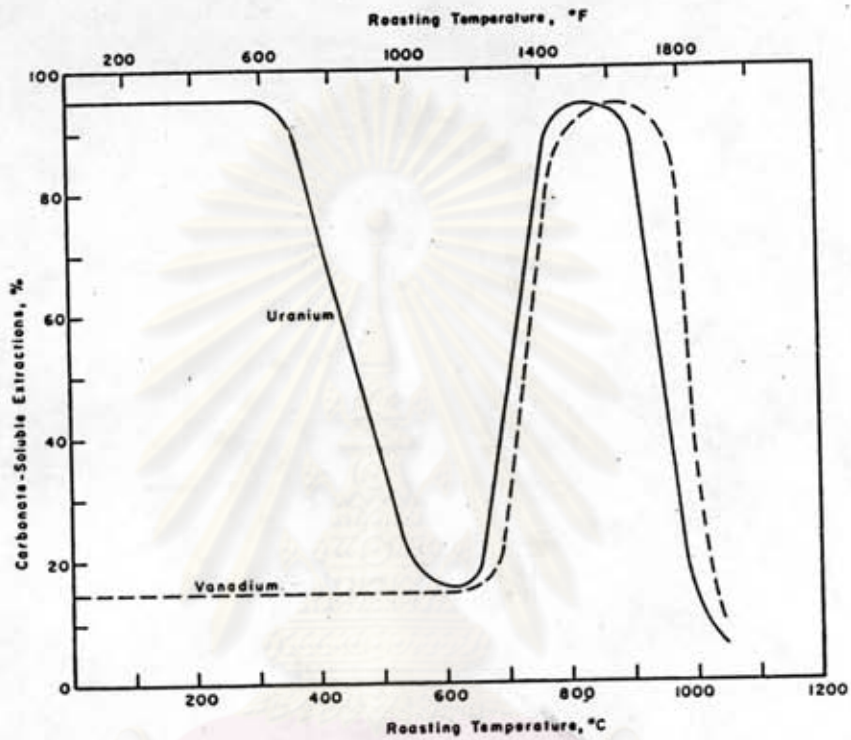
สำหรับแร่ที่มีวาเนเดียมเป็นองค์ประกอบ เช่น คาร์โนไทต์ การเผาแร่จะช่วยทำให้กระบวนการแยกวาเนเดียมง่ายขึ้น ซึ่งในกรณีนี้จะต้องเติมเกลือ  $NaCl$  5 ถึง 10 เปอร์เซ็นต์ ขณะเผาแร่ ซึ่งวิธีการนี้เรียกว่า Salt Roasting โดยผสมเกลือลงในแร่ที่บดแล้ว (-10 เมช) ผสมเป็นเนื้อเดียวกันเผาที่อุณหภูมิ 820 ถึง 850°ซ เป็นเวลา 1 ถึง 2 ชั่วโมง ในสภาวะที่เป็นออกซิไดซิง (Oxidizing condition) วาเนเดียมจะมีออกซิเดชันสเตต + 5 และยูเรเนียมจะถูกออกซิไดซ์ด้วยเหมือนกัน ในการเผาที่อุณหภูมิสูง ๆ สารอินทรีย์ที่ปนมากับแร่จะถูกเผาไหม้หมดไปก่อนที่เกลือจะทำปฏิกิริยากับวาเนเดียมดังสมการ



โซเดียม วานาเดต ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาจะเข้าทำปฏิกิริยากับสารประกอบ  
โซเดียม ยูเรนิล วานาเดต แต่เนื่องจากปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาที่สามารถย้อนกลับได้ ดังนั้น  
เมื่อเผาแร่ครบ 2 ชั่วโมงแล้ว จะต้องทำให้เย็นลงอย่างรวดเร็ว โดยใช้ น้ำ เป็นตัว Quenching  
ทั้งนี้เพื่อป้องกันมิให้ โซเดียม ยูเรนิล วานาเดต เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับเป็น โซเดียม  
วานาเดต และสารประกอบเชิงซ้อนของยูเรเนียม ไม่ละลายน้ำ ในการนี้เป็นการแยกวานาเดียม  
ให้ละลายออกมากับน้ำที่ใส่ลงไป จากนั้นจึงนำ residue ที่เหลือไปย่อยสลายด้วยกรดเจือจาง  
เพื่อสกัดยูเรเนียมออกมา แนวทางการนี้จะมีวานาเดียมบางส่วนที่ละลายได้ในกรดละลายออกมา  
ด้วย จึงควรเปลี่ยนไปใช้สารละลาย คาร์บอเนต-ไบคาร์บอเนต เป็นตัว Quenching และ  
เป็น leaching solution แทน วานาเดียมจะละลายมากับ Quenching solution  
ส่วนยูเรเนียมจะละลายใน leaching solution ซึ่งจะเป็นการแยกวานาเดียมออกจากยูเรเนียม  
ได้ 70 ถึง 80 % แต่การทำ salt roasting มิได้ทำให้การสกัดยูเรเนียมดีขึ้น ในบางกรณี  
อาจจะทำให้การสกัดยูเรเนียมได้ยากกว่าแร่ที่ไม่ได้ทำ salt roasting

จากรูป 2.1 จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิ 700 °ซ จะทำให้สกัดยูเรเนียมได้น้อย ทั้งนี้เพราะ  
ที่อุณหภูมินี้ยูเรเนียมจะรวมตัวเป็นสารประกอบยูเรเนต ซึ่งไม่ละลายในสารละลายคาร์บอเนต  
แต่ที่อุณหภูมิ 800 ถึง 900 °ซ ทั้งยูเรเนียมและวานาเดียมจะถูกละลายออกมาได้ดี ทั้งนี้  
เพราะที่อุณหภูมินี้จะทำให้ยูเรเนียมและวานาเดียมรวมเป็นสารประกอบเชิงซ้อน ซึ่งละลายได้ดี  
ในสารละลายคาร์บอเนต ดังนั้นการทำ salt roasting จึงควรทำที่อุณหภูมิ 800 °ซ ถ้าเป็น  
แร่ที่มี  $\text{CaCO}_3$  ปนอยู่มาก การทำ salt roasting กับแร่นี้จะไม่ดีเท่าที่ควร ทั้งนี้เพราะ  
อุณหภูมิ 650 °ซ แคลเซียม คาร์บอเนต จะสลายตัวให้  $\text{CaO}$  และ  $\text{CO}_2$   $\text{CaO}$  จะเข้าทำปฏิกิริยา  
กับสารประกอบของยูเรเนียมและวานาเดียมเป็นสารประกอบวานาเดต และยูเรเนต ซึ่งสาร  
ทั้งสองละลายน้ำได้น้อย ถึงแม้ว่าแคลเซียม วานาเดต จะละลายได้ในสารละลายคาร์บอเนต  
แต่แคลเซียม ยูเรเนต จะไม่ละลายใน สารละลายคาร์บอเนต วานาเดียมจะทำปฏิกิริยา  
กับแคลเซียมได้ดีกว่าโซเดียม จึงทำให้สกัดยูเรเนียมได้น้อยลง แต่อาจจะแก้โดยการเติม  $\text{V}_2\text{O}_5$   
ขณะเผาแร่ในสัดส่วนดังนี้

$$\% \text{V}_2\text{O}_5 \geq (3.2\% \text{CaO}) + (5.0\% \text{U}) \text{ (๘)}$$

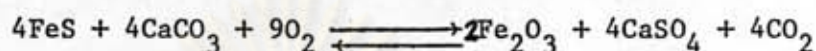


รูปที่ 2.1 แสดงการละลายของยูเรเนียมและวานาเดียม จากแร่ที่เผาด้วยเกลือ (salt roasting) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ (8)

ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

$V_2O_5$  ที่เติมลงไปจะต้องมีปริมาณมาก เกินพอที่จะเกิดปฏิกิริยาระหว่างแคลเซียมกับวาเนเดียมและยังมีเหลือพอที่จะให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างวาเนเดียมกับยูเรเนียม

วิธีแก้อีกวิธีหนึ่งคือ โดยการเติมแร่ Pyrite ลงไปในแร่ที่มี  $CaCO_3$  เพื่อกำจัด CaO ในขณะที่เผาแร่ให้เกิดเป็น  $CaSO_4$  ดังสมการ



ในการทำ salt roasting อาจจะใช้  $Na_2CO_3$  หรือ  $Na_2SO_4$  แทน NaCl ได้ NaCl จะ selective ในการเข้าทำปฏิกิริยากับวาเนเดียมได้ดี ในกรณีที่ไม่มีสารประกอบคาร์บอนและแคลเซียม คาร์บอเนต

$Na_2CO_3$  จะไม่ selective ในการเกิดปฏิกิริยารวมตัวของโซเดียม กับซิลิกา ฟอสฟอรัส และอะลูมินา ซึ่งจะทำให้มีผลแทรกซ้อนในการแยกเอาวาเนเดียมออกจากสารละลาย

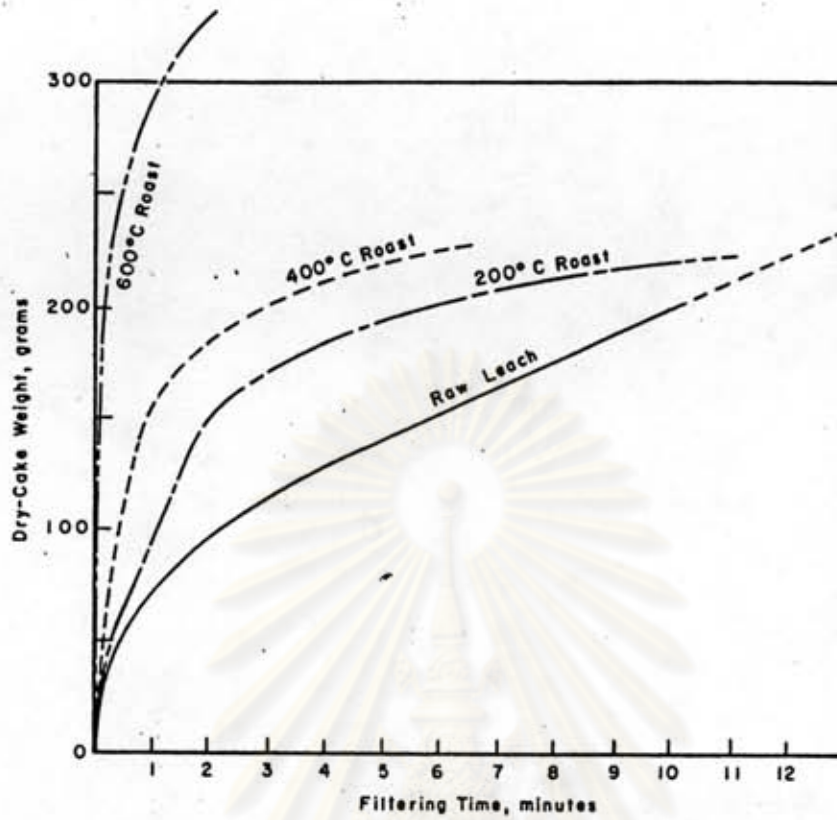
$Na_2SO_4$  จะ Selective แต่จะต้องเผาแร่ที่อุณหภูมิสูงกว่าและยังมีราคาแพงกว่า NaCl อีกด้วย

สำหรับแร่ที่มี Hydrated Clays เช่น แร่ในตระกูล montmorillonite ซึ่งสารพวกนี้จะทำให้ slurry ชุ่มมาก ซึ่งจะต้องเสียเวลาและค่าใช้จ่ายในการกรองและแยกสารละลายออกจาก Residue การเผาแร่พวกนี้จะช่วยทำให้ดินเหนียว เกิด Dehydrate ในช่วงอุณหภูมิ 300-600 °C จึงทำให้การกรอง Slurry ง่าย และเร็วขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.2 และ 2.4

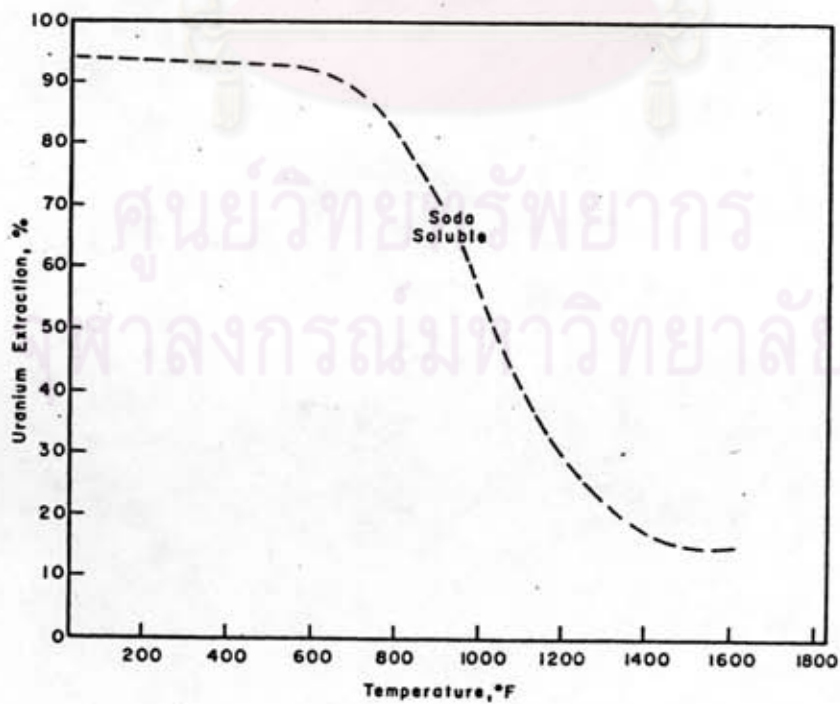
การจะเผาแร่หรือไม่และจะใช้วิธีเผาแร่วิธีใดจะต้องเลือกให้เหมาะสมกับองค์ประกอบของแร่นั้น และแร่บางชนิดก็ไม่จำเป็นต้องเผา ทั้งนี้จะคำนึงถึงต้นทุนการผลิตประกอบไปด้วย

### 2.2.2 การย่อยสลายแร่ (Leaching)

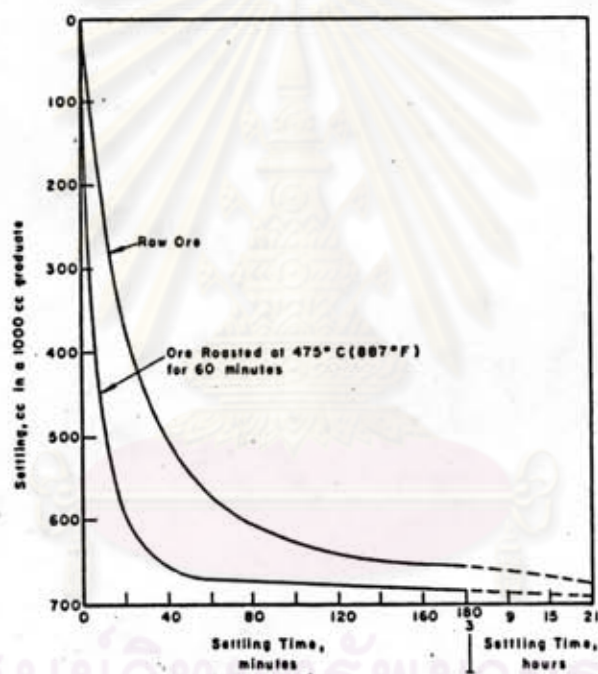
เป็นการละลายยูเรเนียมออกจากแร่ให้ออกมาอยู่ในรูปของสารละลายซึ่งอาจจะใช้กรดหรือด่างเป็นตัวทำละลายก็ได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับคุณสมบัติเฉพาะของแร่



รูปที่ 2.2 แสดงผลการเผาแร่ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ที่มีต่อการกรอง (8)



รูปที่ 2.3 แสดงผลการละลายของยูเรเนียมจากแร่ที่เผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ (8)



รูปที่ 2.4 แสดงผลจากการเผาแร่ที่มีต่อการตกตะกอน (8)

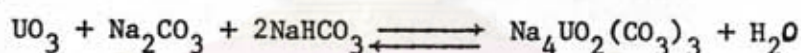


### 2.2.2.1 การย่อยสลายด้วยค่าง<sup>(8)</sup> (Carbonate Leaching)

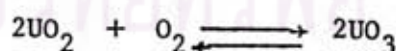
มักจะใช้กับแร่ที่มี Lime Stone เป็นองค์ประกอบ หรือแร่ที่มีฤทธิ์เป็นค่างอยู่แล้ว เพราะถ้านำแร่ประเภทนี้ไปย่อยสลายด้วยกรดจะทำให้สิ้นเปลืองกรดมาก การย่อยสลายด้วยค่างจะ selective สำหรับยูเรเนียมสูง กล่าวคือ จะละลายเฉพาะยูเรเนียม และทอเรียมซึ่งอยู่ในรูปของสารประกอบเชิงซ้อน  $[UO_2(CO_3)_3]^{-4}$  ส่วนเหล็ก อะลูมิเนียม โทเทเนียม จะไม่ละลายในสารละลายคาร์บอเนต ทำให้สามารถแยกโลหะเหล่านี้ออกจากยูเรเนียมได้ โมลิบดีนัม ซีลีเนียม วานาเดียม ฟอสเฟต รวมตัวเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับคาร์บอเนต ละลายอยู่ในสารละลาย คาร์บอเนตได้เล็กน้อย วานาเดียมที่ปนอยู่ถึงแม้ว่าจะมีปริมาณน้อยแต่จะแยกออกจากยูเรเนียมได้ยาก จึงทำให้ปะปนไปกับเค้กเหลืองที่ผลิตได้ แต่ปัญหานี้แก้ได้โดยการเผาแร่กับเกลือ (salt roasting)

การย่อยสลายด้วยค่าง ใช้  $Na_2CO_3$  40-50 กรัม/ลิตร และ  $NaHCO_3$  10-20 กรัม/ลิตร

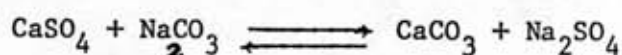
ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



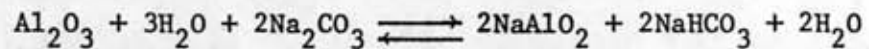
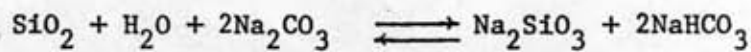
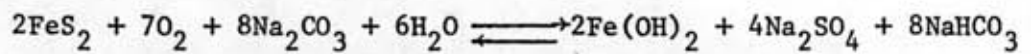
ถ้ายูเรเนียมในแร่อยู่ในรูปของ  $U^{+4}(UO_2)$  จะต้องผ่านก๊าซออกซิเจนเข้าไปเพื่อออกซิไดซ์  $U^{+4}$  เป็น  $U^{+6}$



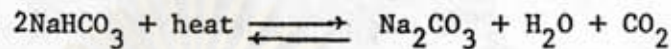
โซเดียมคาร์บอเนต จะทำปฏิกิริยากับสารประกอบพวกซัลเฟตและซัลไฟด์ที่อุณหภูมิและความดันสูง ๆ



นอกจากนี้ โซเดียมคาร์บอเนตยังทำปฏิกิริยากับสารพวกเหล็ก ซีลีเนียม และอะลูมินา เกิดเป็นสารประกอบของโซเดียมโบคาร์บอเนต ซีลีเนต อะลูมิเนต

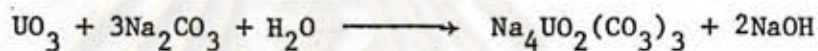


โซเดียมไบคาร์บอเนต จะสลายตัวเป็นโซเดียมคาร์บอเนตและ  $\text{CO}_2$  ดังสมการ

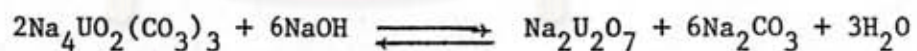
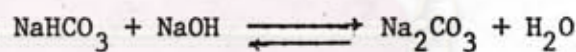


โซเดียมไบคาร์บอเนตที่เติมลงไปในขณะที่ย่อยสลาย เพื่อป้องกันมิให้ยูเรเนียมที่ละลายอยู่ในสารละลายกลับตกตะกอน โดยทำปฏิกิริยากับ hydroxy ion

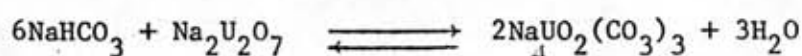
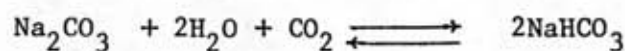
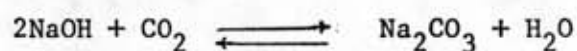
ถ้าไม่มี  $\text{NaHCO}_3$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  จะทำปฏิกิริยากับยูเรเนียม ดังนี้



ในการตกตะกอน ถ้ามี  $\text{NaHCO}_3$  เหลืออยู่ในสารละลาย จะทำให้สิ้นเปลือง  $\text{NaOH}$  มากในการสะเทิน (neutralize)  $\text{NaHCO}_3$  ก่อนแล้วจึงจะทำปฏิกิริยากับยูเรเนียมได้ตะกอนในรูปยูเรเนต ดังสมการ

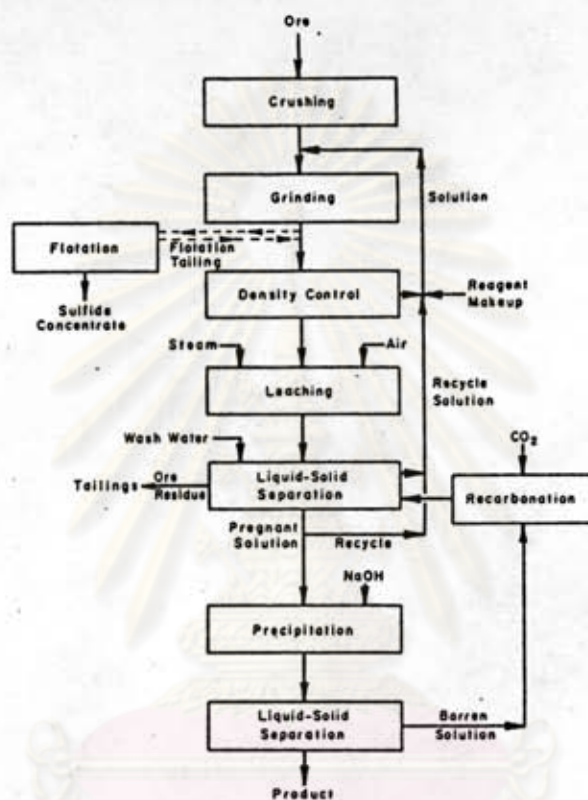


จากสมการจะเห็นว่า มี  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  เกิดขึ้น และ  $\text{NaOH}$  ที่ใส่ลงไปมากเกินไป ซึ่งสามารถนำกลับไปใช้ในขบวนการย่อยสลาย (Leaching) ได้โดยการผ่านก๊าซ  $\text{CO}_2$  ลงไปในสารละลาย ดังกล่าว  $\text{CO}_2$  จะทำปฏิกิริยากับ  $\text{NaOH}$  ที่เหลือได้เป็น  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  และทำปฏิกิริยากับ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ได้  $\text{NaHCO}_3$   $\text{NaHCO}_3$  ที่เกิดขึ้นจะเปลี่ยนโซเดียมโคยูเรเนตที่เกิดขึ้นไปเป็นยูเรนิลคาร์บอเนต ดังสมการ



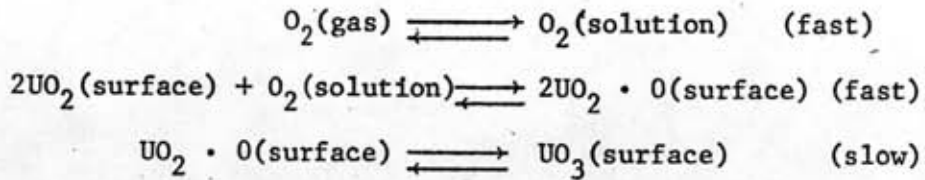
จากปฏิกิริยาดังกล่าวจะเห็นว่า สารที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้  
ดังนั้น กระบวนการย่อยสลายด้วยค่าง (Carbonate Leaching) มักจะเป็นระบบปิด ดังรูปที่

2.5

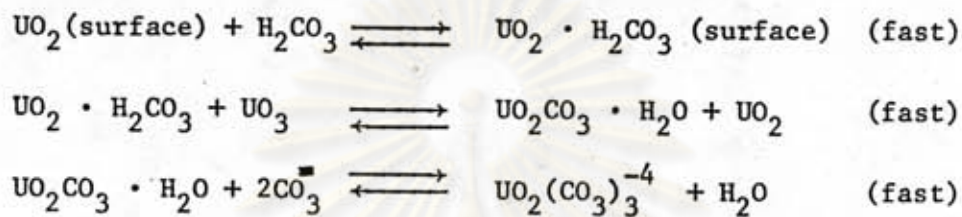


รูปที่ 2.5 แสดงกระบวนการย่อยสลายแร่ด้วยค่าง (8)

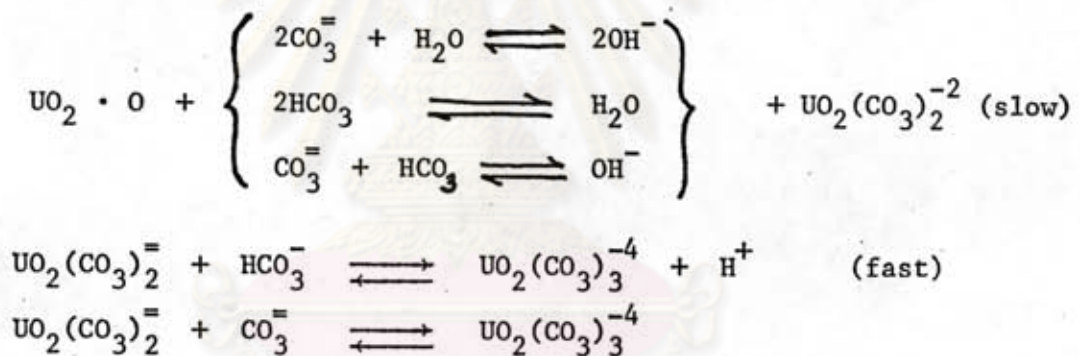
กลไกการละลายของยูเรเนียมในสารละลายคาร์บอเนตเกิดขึ้นดังนี้ เริ่มด้วยกลไกในการเปลี่ยน  $U^{+4}$  ให้เป็น  $U^{+6}$  ถ้าออกซิเจนที่ผ่านลงไปจะละลายอยู่ในสารละลาย แล้วไปเกาะที่ผิวของ  $UO_2$  ซึ่งกลไกทั้งสองจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ส่วนกลไกขั้นกำหนดอัตราเกิดปฏิกิริยา (rate determining step) คือ  $O_2$  ที่ถูกจับอยู่ที่ผิว  $UO_2$  จะเริ่มจัดเรียงตัวใหม่เพื่อออกซิไดซ์  $U^{+4}$  เป็น  $U^{+6}$



บางทฤษฎีกล่าวว่า  $\text{H}_2\text{CO}_3$  จะถูกจับที่ผิวของ  $\text{UO}_2$  ซึ่งเป็นตัวยับยั้งในการเกิดออกซิไดซ์ เพราะจะไปแย่งผิวของ  $\text{UO}_2$  จาก  $\text{O}_2$



กลไกในการเกิดยูเรนิลไตรคาร์บอเนตไอออน ดังนี้ (8)



#### 2.2.2.2 การย่อยสลายแร่ยูเรเนียมด้วยกรด (Acid Leaching)

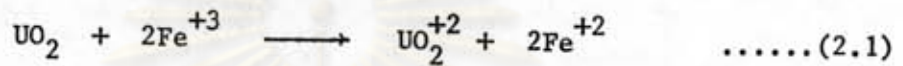
การย่อยสลายแร่ยูเรเนียม เป็นวิธีที่นิยมใช้กันมากคือ ใช้กรด ซัลฟูริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) และกรดไนตริก ( $\text{HNO}_3$ ) ซึ่งจะเลือกใช้กรดชนิดใดขึ้นอยู่กับปริมาณของยูเรเนียม ในแร่องค์ประกอบของแร่ตลอดจนขั้นตอนในการทำให้บริสุทธิ์

#### การย่อยสลายแร่ยูเรเนียมด้วยกรดซัลฟูริก (2)

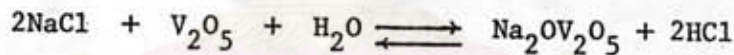
มักจะใช้กับแร่ที่มีเปอร์เซ็นต์ยูเรเนียมต่ำ ๆ กรดซัลฟูริกยังใช้กับแร่ที่มีสารที่ถูกออกซิไดซ์ ง่ายปนอยู่ กรดซัลฟูริกจะละลายยูเรเนียมออกมาในรูปของสารประกอบเชิงซ้อนไดซัลเฟต (disulfate) และไตรซัลเฟต (Trisulfate)  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{-2}$ ,  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{-4}$  ซึ่งเหมาะกับการใช้ Anion-exchange resin แยกยูเรเนียมจาก Leach Liquor เพราะ Anion-exchange resin จะเลือกจับกับยูเรนิลซัลเฟตแอนไอออนได้ดีกว่า ยูเรนิลไนเตรท จากการ

ย่อยสลายด้วยกรดไนตริก sulfuric leach liquor ยังสามารถใช้สกัดแยกยูเรเนียมด้วยตัวทำละลายที่เป็นสารอินทรีย์ (Organic Solvent) จำพวกเอมีน (Amine) ไพโรฟอสฟอริก (Pyrophosphoric) และอนุพันธ์ของกรดอโธฟอสฟอริก (Orthophosphoric acid) เป็นตัวสกัด

การย่อยสลายแร่ยูเรเนียมด้วยกรดไนตริกมักจะใช้กับแร่ที่มีเปอร์เซ็นต์ยูเรเนียมสูง ทั้งนี้เพราะกรดไนตริกมีราคาแพง และกรดไนตริกยังเป็นออกซิไดซ์ซึ่งเอเจนต์ จะออกซิไดซ์  $Fe^{+2}$  เป็น  $Fe^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$  ซึ่งจะไปออกซิไดซ์  $U^{+4}$  เป็น  $U^{+6}$  ดังสมการ

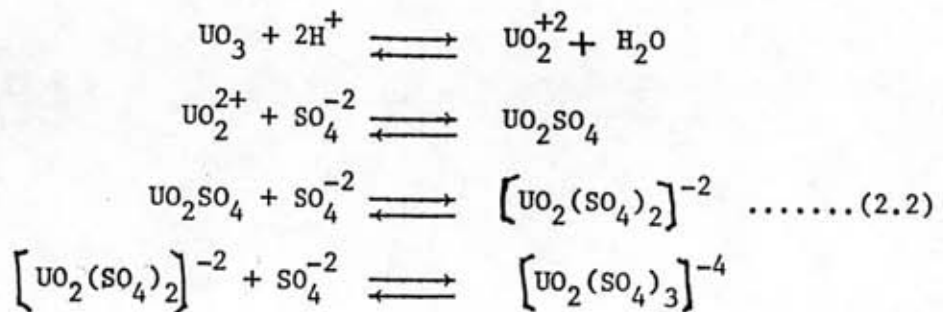


ดังนั้นในการย่อยสลายด้วยกรดไนตริกจึงไม่ต้องเติมสารที่เป็นตัวออกซิไดซ์ นอกจากนี้ Nitrate Leach Liquor ยังสามารถสกัดแยกโดยใช้ตัวสกัดที่หาง่ายและราคาถูกกว่าเอมีน เช่น สารพวก Tributyl Phosphate (TBP) เป็นตัวสกัด กรดไฮโดรคลอริกใช้ในการย่อยสลายแร่ยูเรเนียม ในกรณีที่แร่ผ่านขบวนการเผาแร่กับเกลือ (salt roasting) เพราะในขบวนการนี้ จะทำให้เกิดกรดไฮโดรคลอริกขึ้น ดังสมการ จะเป็นการนำ HCl ที่เกิดขึ้นไปใช้



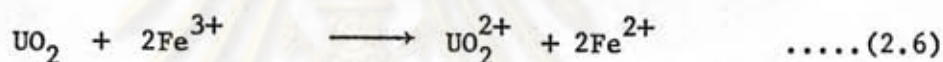
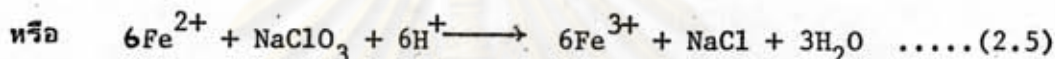
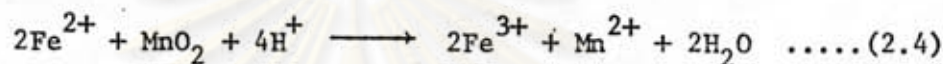
แต่การใช้กรดไฮโดรคลอริกมีข้อเสียตรงที่กรดชนิดนี้ราคาแพงและกรดชนิดนี้ระเหยมีฤทธิ์กัดกร่อนสูงทำให้ควบคุมลำบาก นอกจากนี้ยังทำให้มีคลอรีนปนไปกับผลิตภัณฑ์ จึงไม่ค่อยนิยม

สารละลายกรดซัลฟูริกจะให้ออนไนซ์เป็นซัลเฟต ไบซัลเฟตและไฮโดรเจนอออน จะเกิดปฏิกิริยากับ  $U^{6+}$  ซึ่งละลายอยู่ในรูป  $UO_2^{+2}$  เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนยูเรนิลซัลเฟตแอนอออน ดังสมการ



สัดส่วนของสารประกอบเชิงซ้อนโคซัลเฟตและโครซัลเฟตในสารละลาย จะขึ้นอยู่กับ  
ความเป็นกรด ความเข้มข้นของซัลเฟตไอออน และความเข้มข้นของยูเรเนียม

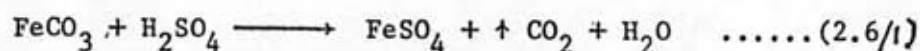
ถ้าใช้กรดซัลฟูริกย่อยสลายแร่ที่ประกอบด้วย  $U^{+4}$  เช่น ยูเรนิไนต์ พิตช์เบลนด์  
(Pitchblende) จะต้องเติมตัวของออกซิแดนต์ (Oxidant) เช่น กรดไนตริก โซเดียมเปอร์-  
คลอเรต (sodium perchlorate) แมงกานีสไดออกไซด์หรืออาจจะใช้แร่ไพโรลูไซต์ (pyro-  
lusite) ซึ่งเป็นแร่ที่มี  $MnO_2$  ซึ่งสารเหล่านี้จะทำให้  $U^{+4}$  ซึ่งไม่ละลายในกรดเจือจางเพิ่ม  
ออกซิเดชันเป็น  $U^{+6}$  โดยตัวออกซิแดนต์ที่เดิมจะออกซิไดซ์ (Oxidized)  $Fe^{2+}$  เป็น  $Fe^{3+}$   
จากนั้น  $Fe^{3+}$  จะไปออกซิไดซ์  $U^{+4}$  เป็น  $U^{+6}$  ดังสมการ (2.4), (2.5), (2.6)



เหล็ก Fe มักจะมีอยู่ในแร่เสมอโดยมากมักจะอยู่ในรูปออกไซด์  $Fe_2O_3$  และคาร์บอเนต  
(Carbonate) ซึ่งจะถูกละลายออกมาได้ง่ายโดยกรดเจือจางในกระบวนการย่อยสลาย (Leaching)

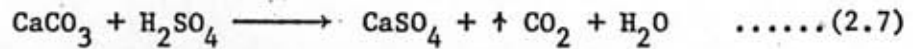
### 2.2.2.3 องค์ประกอบของแร่ที่มีผลต่อการย่อยสลาย (Effect of Mineralogical Composition for Acid Leaching) (2)

การย่อยสลายแร่ด้วยกรด (Acid Leaching) ยูเรเนียมจะละลายออกมา  
อยู่ในรูปยูเรนิลซัลเฟต และนอกจากนี้ยังละลายสารที่มีปะปนมากับแร่ เช่น หกคาร์บอเนต  
(Carbonate) ดังนั้นสำหรับแร่ที่มีสารหกคาร์บอเนต กรดบางส่วนจะถูกใช้ในการละลายสาร  
พวกนี้ ดังสมการ (2.6/1) และ (2.7)



$FeCO_3$  ละลายได้ดีในกรดซัลฟูริกเจือจาง ซึ่งจะได้  $Fe^{2+}$  ก่อนแล้ว บางส่วนจะถูก  
ออกซิไดซ์เป็น  $Fe^{3+}$

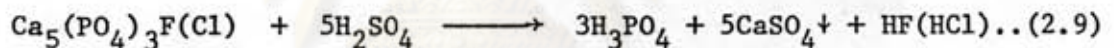
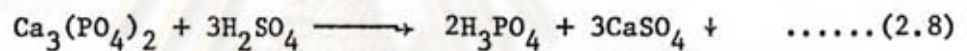
แคลเซียมซัลเฟตจะละลายได้เล็กน้อย (2g/l ที่ 20°C) ถ้ามีปริมาณมากจะเกิดตะกอน  
ของ  $CaSO_4$  ดังสมการ (2.7)



แมกนีเซียมซิลิเกต จะสามารถละลายได้ดีในกรดซัลฟูริก (331 g/l ที่ 20°C) จึงละลายได้ทั้งหมด

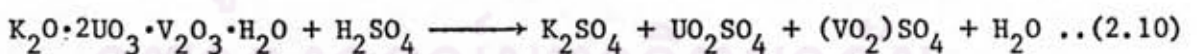
การย่อยสลายแร่ที่มีสารพวกคาร์บอเนต กรดจะถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยาละลายสารพวกนี้ออกมาจนสมบูรณ์แล้วยูเรเนียมจึงจะถูกละลายออกมา ทำให้ต้องสิ้นเปลืองกรดมากขึ้น เช่นในสหรัฐอเมริกา จะต้องใช้กรดซัลฟูริกถึง 400 ปอนด์ต่อแร่ 1 ตัน กับแร่ที่มีคาร์บอเนตสูง ๆ (High lime ore) ถ้าแร่ที่มีคาร์บอเนตสูงกว่า 4-5 % จึงมักหลีกเลี่ยงไปใช้การย่อยสลายด้วยด่าง (Alkaline Leaching) แทนเพราะจะประหยัดกว่า

ฟอสฟอรัสที่พบในแร่ในรูปฟอสเฟต เช่น phosphorite  $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$  และ Apalite  $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \text{F}(\text{Cl})]$  จะถูกละลายด้วยกรดจะได้กรดฟอสฟอรัส ดังสมการ



ดังนั้นกว่า 95 % ของฟอสฟอรัสจะถูกละลายออกมาในขณะที่ทำการย่อยสลายและเกิดตะกอนของแคลเซียมซิลิเกต สารหนู (Arsenic) จะเกิดปฏิกิริยาเช่นเดียวกับฟอสฟอรัสและได้กรด

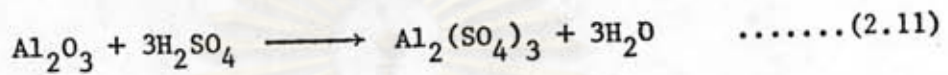
ถ้าแร่มีวาเนเดียม เช่น แร่คาร์โนไทต์ และจะถูกละลายออกมา ดังสมการ (2.10)



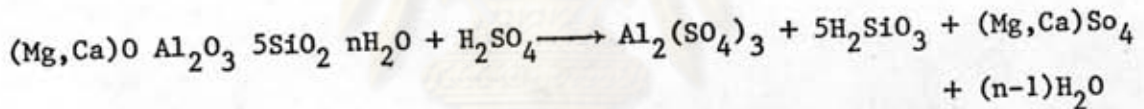
วาเนเดียม ฟอสฟอรัส และ สารหนู จะละลายได้มากในสารละลายและบางครั้งจะเกิดเป็น Ortho, Pyro หรือ Meta Vanadic acid ( $\text{H}_3\text{VO}_4$ ,  $\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_7$  หรือ  $\text{HVO}_3$  ตามลำดับ) ซึ่งจะมีวาเนเคตไอออนปนอยู่กับยูเรนิลไอออน ใน Pregnant eluate จากกระบวนการแลกเปลี่ยนแอนไอออน สำหรับแร่ที่มีสารพวกวาเนเดียมปนอยู่ จึงไม่สามารถใช้การแลกเปลี่ยนแอนไอออนอย่างเดียว เพราะจะมีวาเนเดียมปนกับผลิตภัณฑ์ (Product) การย่อยสลายแร่พวกนี้จะต้องใช้อุณหภูมิสูง (80°C) และจะต้องใช้กรดที่มีความเข้มข้นสูง อาจสูงถึง  $100\text{g}(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{l}$

ซิลิคอน (Si) สามารถละลายได้ในกรดซัลฟูริก เข้มข้นและที่อุณหภูมิสูง ๆ ดังนั้นในการย่อยสลายแร่พวกนี้ กรณีที่ใช้กรด เข้มข้นมาก ๆ และย่อยสลายที่อุณหภูมิสูง ๆ จะทำให้ซิลิคอน (Si) ละลายออกมา มีลักษณะคล้ายวุ้น ทำให้กระบวนการแยกของแข็งและของเหลว ยากขึ้น

อะลูมิเนียมที่มีในแร่มักจะอยู่ในรูปสารประกอบเชิงซ้อนของอะลูมิเนียมซิลิเกต (Aluminosilicates) และอะลูมินา (Alumina) ซึ่งละลายได้น้อยในกรดซัลฟูริก เจือจาง

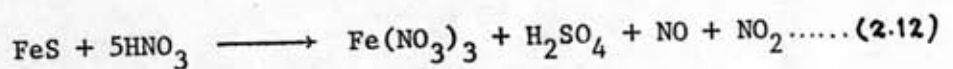


อะลูมินาประมาณ 3-5 % ของที่มีในแร่จะถูกละลายออกมาเป็น  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ซึ่งละลายอยู่ในสารประกอบเชิงซ้อนของอะลูมินาซิลิเกต (Aluminasilicate) เช่น ดินเหนียว (Hydrated Clays) หรือซิลิเกตอื่น ๆ ที่ละลายได้ในกรดจะถูกละลายออกมาจากแร่ที่อุณหภูมิสูง ๆ ดังสมการการละลายแร่มอนต์โมริลโลไนต์ (Montmorillonite)

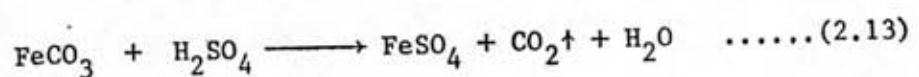


กรดซิลิสิก ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ) จะรวมตัวเป็นคอลลอยด์ ซึ่งจะกลับตกตะกอนเป็นเจล (Gel) และเป็นก้อนทำให้ดูดซับยูเรเนียมไว้บางส่วนและยังทำให้กระบวนการผลิตในขั้นตอนต่อไปยุ่งยากมากขึ้น

เหล็กที่มีปนอยู่ในแร่ทั้งในรูปซัลไฟด์ (sulfides), FeS ออกไซด์และคาร์บอเนต  $\text{FeCO}_3$  เหล็กซัลไฟด์ไม่ละลายในกรดซัลฟูริก จะยังคงเหลืออยู่ใน Residue แต่จะละลายในกรดไนตริก ดังสมการ (2.12)



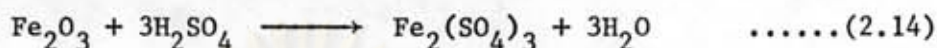
การละลายของเหล็กซัลไฟด์ในแร่ที่มีซัลเฟอร์สูง ๆ (8-10 %) ในกรดไนตริกจะเกิดก๊าซสีน้ำตาลของ  $\text{NO}_2$  และ  $\text{NO}$  เหล็กคาร์บอเนตจะละลายทั้งในกรดซัลฟูริกและกรดไนตริกจะเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และจะทำให้ต้องใช้กรดเพิ่มมากขึ้น ดังสมการ (2.13)





$\text{FeSO}_4$  จะละลายอยู่ในสารละลายเป็นเฟอร์รัสไอออน ( $\text{Fe}^{+2}$ ) บางส่วนจะถูกออกซิไดซ์เป็นเฟอร์ริกไอออน ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ด้วยตัวออกซิแดนต์ (Oxidant) ดังสมการ (2.4) และ (2.5)

เหล็กออกไซด์ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ละลายได้ดีในกรดซัลฟูริก เจือจางจะละลายออกจากแร่ได้ง่าย  
ดังสมการ



ส่วน  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  จะละลายยากกว่า  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  แต่ถ้าเหล็กอยู่ในรูปสารประกอบเชิงซ้อนกับซิลิเกต (Silicate) จะทำให้การสกัดแยกเหล็กออกจากสารละลายยากขึ้น เฟอร์ริกซิลเฟตมีความสามารถในการละลาย (Solubility) ต่ำมาก เพราะจะเกิดปฏิกิริยากับน้ำ (Hydrolysis) แต่จะละลายได้มากขึ้นในน้ำร้อน (5-7 g/l) ด้วยเหตุผลดังกล่าว ถ้าย่อยสลายแร่ที่มีเหล็กปนอยู่มาก จะมีการตกตะกอนของเหล็กซิลเฟต เมื่ออุณหภูมิของสารละลายลดลง

แร่ที่เป็น Multiple-Oxide ของ  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  และ  $\text{SnO}_2$  ซึ่งเป็นออกไซด์ที่ไม่ละลายในกรด ยกเว้น  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  จะละลายในกรดไฮโดรฟลูออริก เท่านั้น จะทำให้การย่อยสลายแร่ยูเรเนียมยากขึ้น

ถ้าในแร่มีสารอินทรีย์ซึ่งมีคาร์บอนที่มีคุณสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออน สารพวกนี้จะจับยูเรเนียมที่อยู่ในสารละลายไว้กับ Residue ทำให้สูญเสียยูเรเนียมไปบางส่วน

#### 2.2.4 สภาวะการย่อยสลายแร่ (Leaching Condition)

ยูเรเนียมจะถูกสลายออกจากแร่ได้มากหรือน้อยขึ้นอยู่กับสภาวะในการย่อยสลาย ดังนี้

1. ความเข้มข้นของกรด (Acid Concentration)
2. องศาของออกซิเดชันของยูเรเนียม (Degree of Oxidation)
3. อุณหภูมิในการย่อยสลายแร่ (Leaching Temperature)
4. ขนาดของเม็ดแร่ (Ore Size Reduction)
5. สัดส่วนของแร่ต่อสารละลายที่ใช้ย่อยแร่ (Pulp density)

ผลของความเข้มข้นของกรดที่มีต่อการย่อยสลายแร่

การย่อยสลายด้วยกรด นอกจากกรดจะถูกใช้ในการละลายยูเรเนียมแล้วยังจะต้องใช้กรดบางส่วนในการละลายสารที่เป็นองค์ประกอบของแร่ที่สามารถละลายได้ในกรดดังกล่าวไว้ในหัวข้อ 2.2.2 เช่น แร่ที่มีสารพวกคาร์บอเนต กรดจะถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยาสะเทินกับสารคาร์บอเนตก่อนที่จะเข้าทำปฏิกิริยากับยูเรเนียม แร่ที่มีหินปูนมาก ๆ อาจจะใช้กรดมากกว่า 400 ปอนด์ของกรดต่อแร่หนึ่งตัน

การย่อยสลายด้วยกรดยังจะต้องมี กรดอิสระ เพื่อเข้าทำปฏิกิริยากับเนื้อแร่ โดยปกติจะต้องมีความเข้มข้นของกรดอิสระ ประมาณ 1 ถึง 90 กรัม/ลิตร ตลอดเวลาที่ทำกรดย่อยสลายโดยปกติการย่อยสลายแร่จะใช้กรดอยู่ในช่วง 40 ถึง 120 ปอนด์ต่อแร่ 1 ตัน

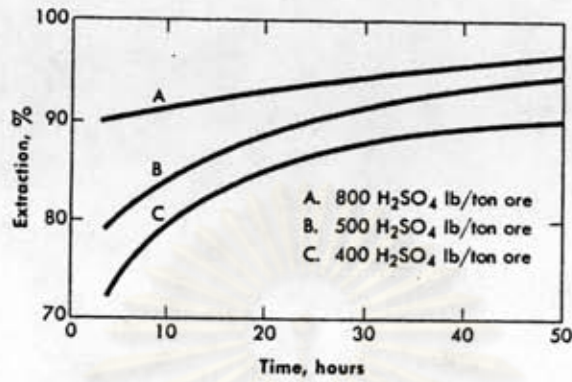
หลังจากละลายยูเรเนียมแล้วยังจะต้องมีกรดเหลืออยู่ในสารละลาย เพื่อมองกันมิให้ยูเรเนียมกลับตกตะกอน ตารางที่ 2.2 แสดงช่วง pH ที่ยูเรเนียมไอออน และยูเรเนียมไอออนจะตกตะกอน ซึ่งจะขึ้นอยู่กับไอออนที่มีปนอยู่ในสารละลายที่อุณหภูมิห้อง

ตารางที่ 2.2 แสดงช่วง pH ที่ยูเรเนียมและยูเรเนียมไอออนตกตะกอนกับไอออนบวกชนิดต่าง ๆ ในสารละลายซัลเฟต (8)

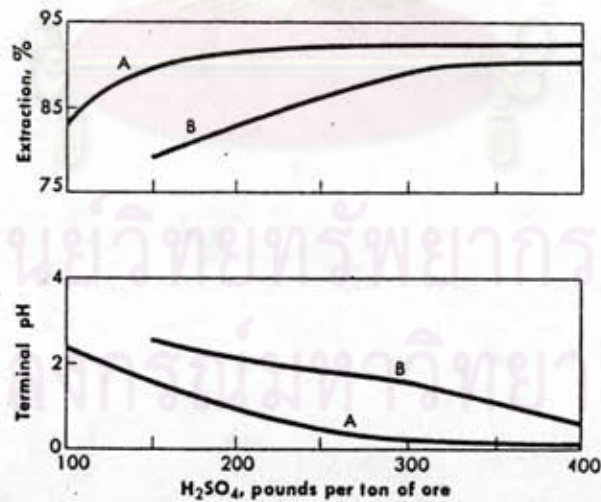
แอนไอออน \ แคทไอออน	ช่วงของ pH			
	ไฮดรอกไซด์	ฟอสเฟต	อาซิเนต	คาร์บอเนต
ยูเรนิล	3.8-6.0	1.9-2.5	1.3-1.7	3.5-6.0
ยูเรนิส	2.5-6.0	< 1.2	< 1.2	-

ช่วง pH ของการตกตะกอนยังขึ้นอยู่กับสิ่งต่อไปนี้

- อุณหภูมิ
- ความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลาย
- ธรรมชาติของสารที่เจือปนในสารละลาย
- ชนิดของค่าที่ใช้



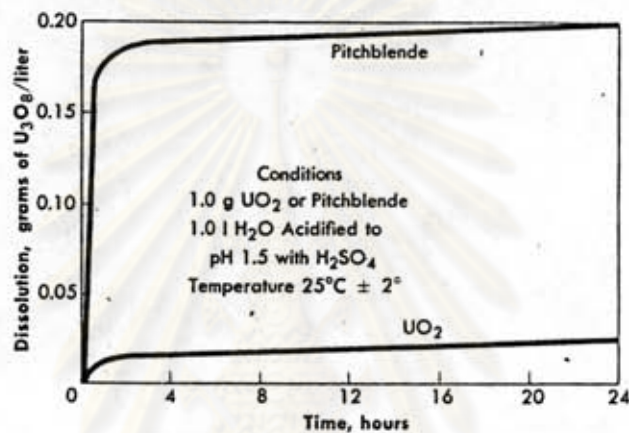
รูปที่ 2.6



รูปที่ 2.7

รูปที่ 2.6 และ 2.7 แสดงผลอันเกิดเนื่องจากการเข้มข้นของกรดในการย่อยสลาย  
แร่ทิกซ์เบลนด์ (2)

ความปกติแล้ว pH ที่จะตกตะกอนจะลดลงได้เมื่อใช้อุณหภูมิสูงขึ้นและมีไอออนตัวอื่นปน เช่น  $\text{Fe}^{+3}$  ซึ่งจะตกตะกอนที่ pH ต่ำกว่ายูเรนิลไอออนและยูเรนิลไอออน แต่ถ้าในสารละลายนี้ มีสารพวก ฟอสเฟต อาร์ซีเนต จะต้องเติม  $\text{Fe}^{+3}$  ให้มากเกินพอเพื่อรวมตัวกับฟอสเฟตและอาร์ซีเนต ทั้งจะ เป็นการป้องกันมิให้ยูเรนิลไอออนรวมตัวกับสารพวกฟอสเฟตและอาร์ซีเนตเป็นยูเรนิลฟอสเฟต และ ยูเรนิลอาร์ซีเนต ซึ่งจะตกตะกอนง่าย



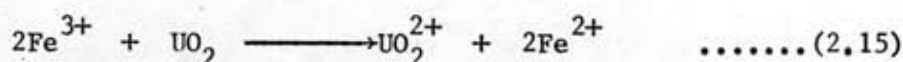
รูปที่ 2.8 เปรียบเทียบการละลายของ  $\text{UO}_2$  กับแร่พิทช์เบลนด์ (Pitchblende) จากการย่อยสลายด้วยกรด  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ที่ pH 1.5 อุณหภูมิ  $25^\circ\text{C}$  (2)

#### ผลของออกซิเดชันของยูเรเนียมที่มีต่อการย่อยสลายแร่

บางส่วนของยูเรเนียมมักจะอยู่ในแร่ยูเรนิลไดออกไซด์ พิตช์เบลนด์ โคเฟนิไนต์ ซึ่งจะเป็นพวกยูเรเนียม ที่รีดิวซ์เลขที่ 4  $(\text{U})^{4+}$  ปนกับ  $\text{U}^{6+}$  ซึ่งจะไม่ละลายในกรดซัลฟูริก เจือจาง ถ้าไม่มีตัวออกซิแดนต์ อยู่ด้วย ในกรดซัลฟูริกที่ pH 1.5 โดยไม่มีตัวออกซิแดนต์ จากรูปที่ 2.8 จะเห็นว่าการละลายของ  $\text{UO}_2$  บริสุทธิ์นั้นน้อยมากเมื่อเทียบกับแร่พิทช์เบลนด์ (pitchblende) ซึ่งมีการละลายยูเรเนียมออกมาได้มากกว่า ทั้งนี้เพราะในแร่พิทช์เบลนด์ มี  $\text{U}^{6+}$   $(\text{UO}_3 \cdot \text{UO}_2 \cdot \text{PbO})$  ซึ่ง สามารถละลายได้ในกรดซัลฟูริก เจือจาง ส่วน  $\text{U}^{4+}(\text{UO}_2)$  ไม่ละลาย ในกรดเจือจาง

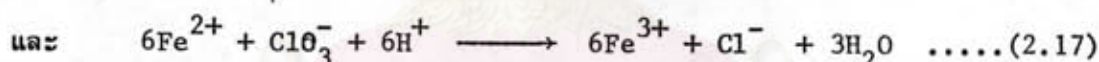
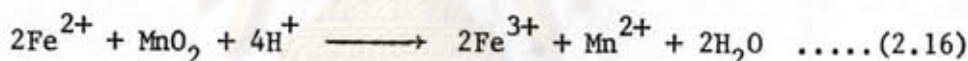
ฉะนั้นในการย่อยสลายแร่ยูเรเนียม (Leaching) จึงต้องเติมตัวออกซิแดนต์ ลงไปเพื่อ ทำให้  $\text{U}^{4+}$  กลายเป็น  $\text{U}^{6+}$  ซึ่งจะสามารถละลายได้ออกซิแดนต์ ที่เติมลงไป ไม่ได้ไปออกซิไดซ์  $\text{U}^{4+}$  โดยตรงแต่จะไปออกซิไดซ์  $\text{Fe}^{2+}$  ให้เป็น  $\text{Fe}^{3+}$  ก่อนแล้ว  $\text{Fe}^{3+}$  จึงไปออกซิไดซ์  $\text{U}^{4+}$

ให้เป็น  $U^{6+}$  อีกทีหนึ่ง ดังสมการ (2.15), (2.16), (2.17)



จากการศึกษากลไกของปฏิกิริยาพบว่า  $Fe^{3+}$  จะรวมตัวกับซัลเฟต อีออน กลายเป็น สารประกอบเชิงซ้อน เฟอร์ริก ซัลเฟต  $FeSO_4^+$  ซึ่งจะถ่ายโอนอิเล็กตรอน ได้ดีกว่า  $Fe^{3+}$  ในทางปฏิบัติแล้ว เฟอร์ริก ซัลเฟต ได้มาจากสารละลายที่ได้จากแร่โดยตรง หรืออาจจะได้เหล็ก จากกระบวนการบดแร่ก็เพียงพอกับการย่อยสลาย เหล็กส่วนใหญ่ที่จะละลายจะละลายในรูปของ เฟอร์รัส อีออน และจะไม่สามารถถูกออกซิไดซ์ ด้วยออกซิเจนในสารละลายกรดที่ความดันปกติ

ดังนั้น เราจึงมักจะเติมตัวออกซิแดนต์ ลงไปเพื่อออกซิไดซ์ เฟอร์รัส อีออน ( $Fe^{+2}$ ) ให้เป็น เฟอร์ริก อีออน ( $Fe^{3+}$ ) ตัวออกซิไดซ์ ที่ใช้มักเป็นแมงกานีส ไดออกไซด์ และโซเดียม คลอเรต หรืออาจใช้แร่ Pyrolusite (79 %  $MnO_2$ ) ซึ่งปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เหล็กอีออน เป็นดังนี้

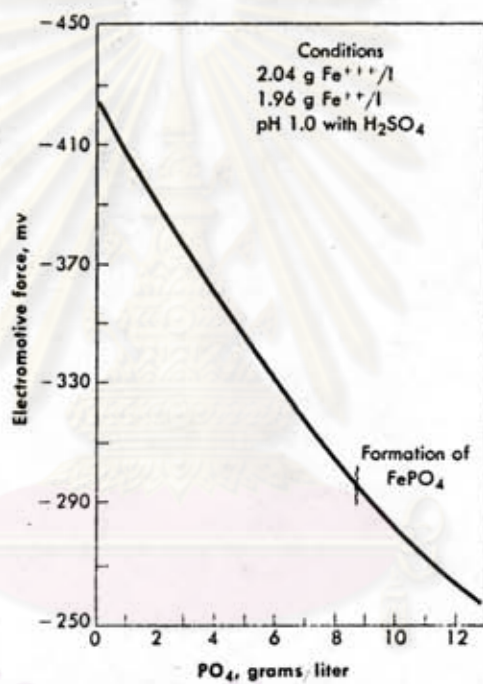


ในกรณีที่ไม่มีเหล็ก  $MnO_2$  และ  $NaClO_3$  จะไม่ออกซิไดซ์  $UO_2$  ในรูปที่ 2.12, 2.13, 2.14 แสดงให้เห็นว่ายูเรเนียม จะละลายได้เมื่ออัตราส่วนระหว่างเฟอร์ริก และเฟอร์รัส อีออน ประมาณ 1.1 และเมื่อปริมาณสุทธิของเฟอร์ริก อยู่ประมาณ 0.5 - 2.0 กรัมต่อลิตร อัตรา ในการเติมตัวออกซิแดนต์ เพื่อควบคุมนี้ทำได้โดยการวิเคราะห์ปริมาณเฟอร์ริก และเฟอร์รัส อีออน หรือเพื่อความสะดวกอาจจะใช้การจัด redox potential ซึ่งอาจวัดเป็นอัตราส่วน  $Fe^{+3}/Fe^{+2}$  ถ้าในแร่มีฟอสเฟต, อาร์เซเนต (Arsenate) และฟลูออไรด์ (fluoride) เฟอร์ริก อีออน ( $Fe^{+3}$ ) ส่วนหนึ่งจะรวมตัวเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับสารดังกล่าว ซึ่งเป็นผลทำให้อัตราส่วน สุทธิของ  $Fe^{+3}/Fe^{+2}$  เปลี่ยนแปลง และทำให้ redox potentials ลดลงอย่างเห็นได้ชัด รูปที่ 2.9 แสดงให้เห็นผลของ ฟอสเฟส ที่มีต่อ emf (electromotive force) ของสาร ละลายที่ประกอบด้วย เฟอร์ริกและ เฟอร์รัส อีออน อย่างละ 2 กรัม ซึ่งผลอันนี้แสดงให้เห็นชัด ในการย่อยสลาย  $UO_2$  1 กรัม ที่ pH 1.0 ในสารละลาย 1 ลิตร ที่ประกอบด้วย เฟอร์ริก อีออน

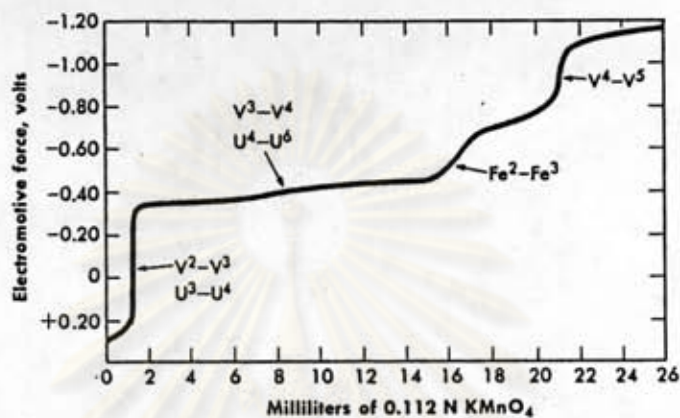
2 กรัม เฟอร์รัส อีออน 2 กรัม และมีฟอสเฟต (phosphate) 8.75 กรัม ทำให้ emf ของ สารละลายเท่ากับ  $-305$  mV ละลายยูเรเนียมออกมาได้น้อยกว่า 1 % หลังย่อยสลาย 6 ชั่วโมง ฉะนั้นจะเห็นได้ชัดเจนว่า จำเป็นจะต้องใช้ ออกซิเจนในปริมาณมากในการย่อยสลาย แร่ที่มี ฟอสเฟส อาร์ซิเนต หรือฟลูออไรด์ เมื่อสารละลายขาดเหล็กอาจจะต้องเพิ่มเหล็กเข้าไป เพื่อ รักษาค่า emf ของปริมาณของเฟอร์ริก อีออนอิสระในสารละลายให้เหมาะสมในการออกซิไดซ์  $U^{+4}$

ในทางปฏิบัติควรเติมตัวออกซิแดนต์ จะต้องเติมหลังจากการย่อยสลายไปแล้วอย่างน้อย ครึ่งชั่วโมง ทั้งนี้เพื่อให้แน่ใจว่าเหล็กถูกละลายออกมาในสารละลายแล้ว เพราะถ้าเติมตัว ออกซิแดนต์ลงไปทันทีที่เริ่มการย่อยสลายตัว ออกซิแดนต์จะได้ออกซิไดซ์สารอื่น ๆ เช่น ฟอสเฟต อาร์ซิเนต ฟลูออไรด์ และซิลิเกต ก่อนจนกว่าเหล็กในแร่จะถูกละลายออกมาในรูปสารละลาย รูปที่ 2.10 แสดงผล Potentiometric titration ในสารละลายกรดซัลฟูริกของเหล็กวาเนเดียม และยูเรเนียมด้วยเปอร์แมงกาเนต จากรูปจะเห็นว่าที่  $-300$  mV เหล็กจะอยู่ในรูปของเฟอร์รัส อีออน ( $Fe^{2+}$ ) ทั้งหมดที่ประมาณ  $-600$  mV เหล็กจะอยู่ในรูปของเฟอร์ริก อีออน ( $Fe^{3+}$ ) ทั้งหมด และที่ประมาณ  $-430$  mV ที่ค่า emf นี้จะเป็นจุดที่ทำให้เหล็กอยู่ในรูป  $Fe^{3+}$  และ  $Fe^{2+}$  เท่า ๆ กัน กล่าวคือ ณ จุดนี้อัตราส่วน  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  จะเท่ากับ 1:1 และที่จุดนี้เป็นค่า emf ที่ยูเรเนียม จะอยู่ในรูป Uranyl  $U^{6+}$  อีกด้วย ฉะนั้นการย่อยสลาย ยูเรเนียมมักจะใช้ค่า emf ที่  $-430$  mV สัดส่วนของความเข้มข้นของ oxidized คือ reduced form ในการย่อยสลายแร่ที่มีผลต่อ Oxidation Potential (emf) สามารถแสดงด้วย Nernst equation ดังนี้ (8)

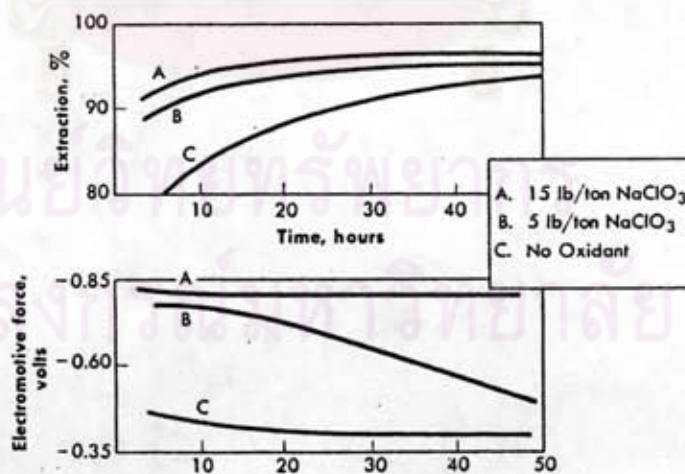
ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.9 แสดงผลอันเกิดจากความเข้มข้นของฟอสเฟต อีออน (PO<sub>4</sub><sup>≡</sup>)  
 ที่มีต่อค่า emf (2)

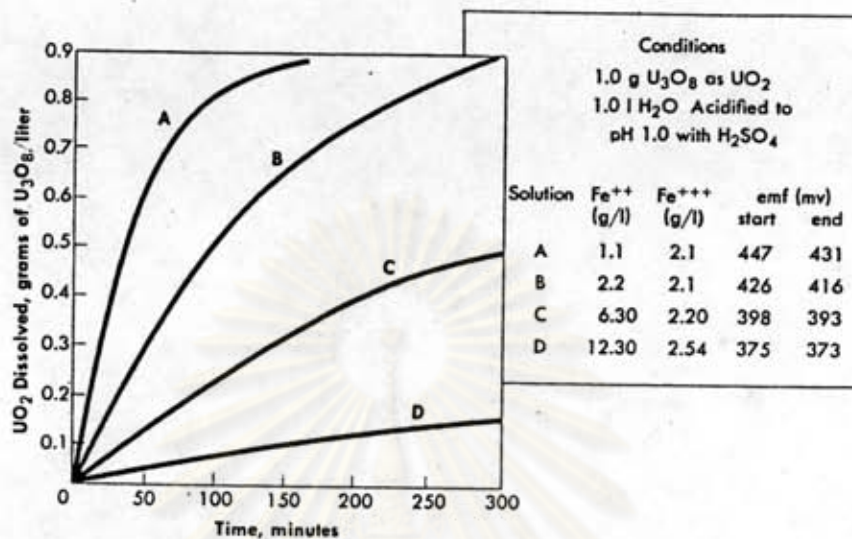


รูปที่ 2.10 แสดงการเปลี่ยนออกซิเดชันของยูเรเนียม วาเนเดียมและเหล็กออรอน ในช่วง emf ต่าง ๆ<sup>(2)</sup>

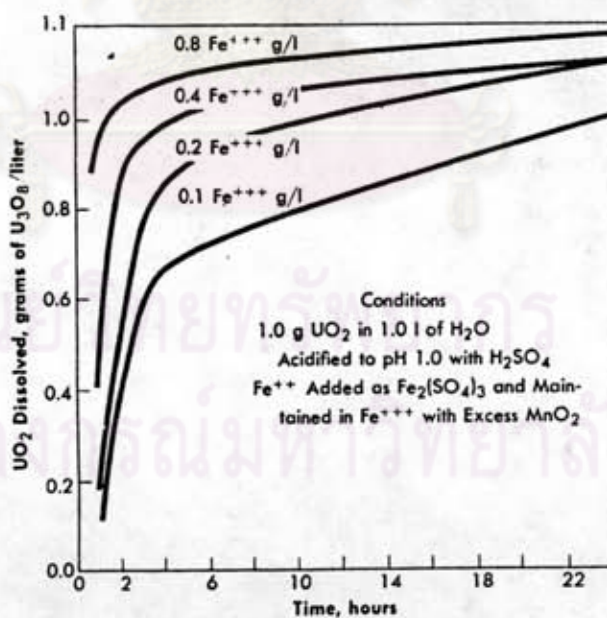


รูปที่ 2.11 แสดงผลของ emf ที่มีต่อการย่อยสลายยูเรเนียมจากแร่พิคซ์เบลนด์<sup>(2)</sup>

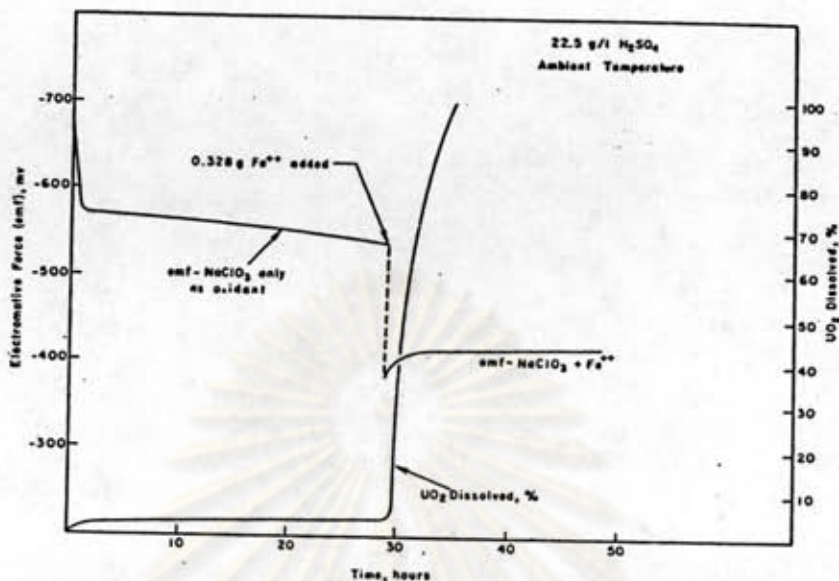




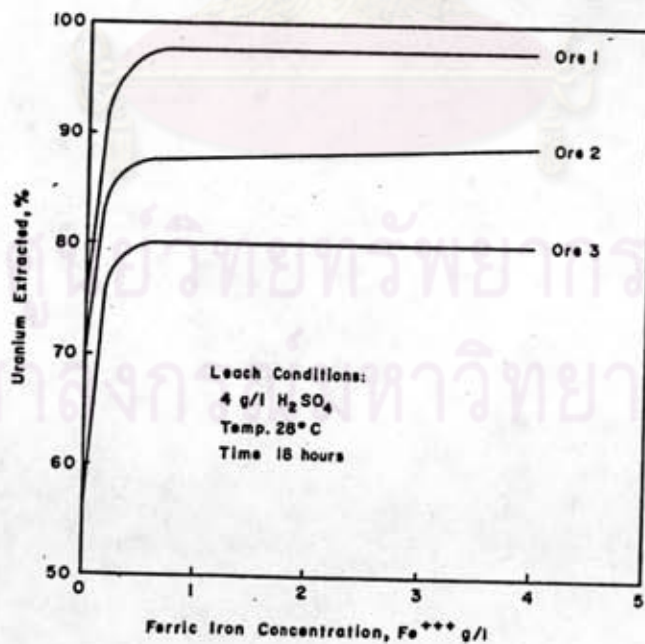
รูปที่ 2.12 แสดงผลของอัตราส่วน  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  ที่มีต่ออัตราการละลาย  $UO_2^{(2)}$



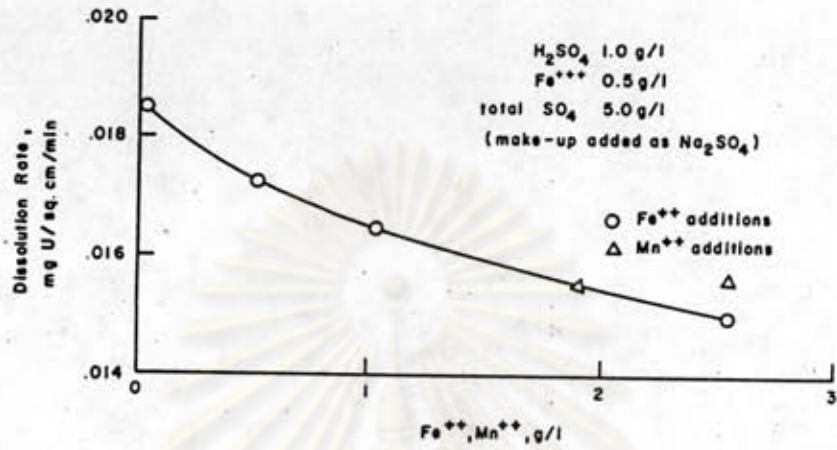
รูปที่ 2.13 แสดงผลของความเข้มข้นของ  $Fe^{3+}$  ที่มีต่ออัตราการละลาย  $UO_2^{(2)}$



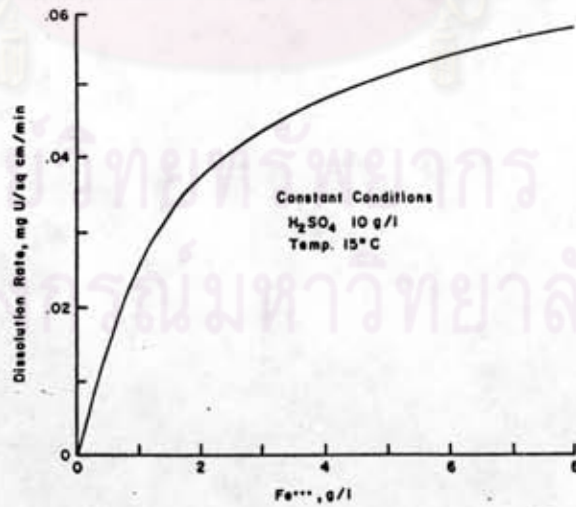
รูปที่ 2.14 แสดงการเปลี่ยนแปลงของค่า emf และการละลายของ  $UO_2$  โดยใช้  $NaClO_3$  อย่างเดียวและใช้  $FeCl_2$  ผสมด้วย (8)



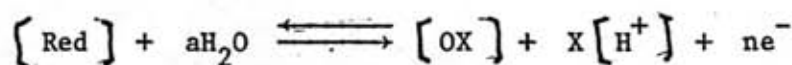
รูปที่ 2.15 แสดงผลของความเข้มข้นของ  $Fe^{3+}$  ที่มีต่อการย่อยสลาย (8)



รูปที่ 2.16 แสดงผลการเติม  $Fe^{2+}$  และ  $Mn^{2+}$  ที่มีต่ออัตราการละลายแร่ซิงค์<sup>(8)</sup>



รูปที่ 2.17 แสดงผลของความเข้มข้นของ  $Fe^{3+}$  ที่มีต่อการละลายแร่ซิงค์<sup>(8)</sup>



$$E = E_0 - \frac{0.198T}{n} \left[ \log R - X(\text{pH}) \right]$$

เมื่อ  $[\text{Red}]$  = ความเข้มข้นในหน่วยโมลาร์ของอ็อนใน reduced form

$[\text{OX}]$  = ความเข้มข้นในหน่วยโมลาร์ของอ็อนใน oxidation form

$$R = \text{Ratio} \frac{[\text{OX}]}{[\text{Red}]}$$

$[\text{H}^+]$  = ความเข้มข้นของไฮโดรเจนอ็อนในหน่วยโมลาร์

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

X = จำนวนโมลของไฮโดรเจนอ็อน

n = จำนวนอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้น

E = ค่า emf ที่วัดได้

$E_0$  = Standard Oxidation-Reduction potential, Millivolts

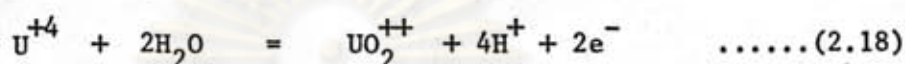
T = อุณหภูมิสัมบูรณ์, Kelvin

ค่า E และ  $E_0$  จากสมการเป็นค่าเทียบจาก Standard Hydrogen Electrode สำหรับเครื่องมือที่ใช้หัววัด เป็น Saturated Calomel Platinum Electrode ค่า emf สำหรับปฏิกิริยาของ Calomel Oxidation เท่ากับ -244 mV ที่ 25°C เมื่อเทียบกับขั้วไฮโดรเจน ดังนั้นจึงต้องนำค่านี้ไปบวกกับค่า emf ที่อ่านได้จากเครื่องเพื่อปรับค่าให้ใช้กับสมการข้างต้นได้ ดังเช่น ถ้าต้องให้ค่า emf ของสารละลายอยู่ในช่วง -425 mV สำหรับการย่อยสลายยูเรเนียม จะต้องปรับค่า E ดังนี้

$$E = -425 - 244 = -669 \text{ mV}$$

โดยเทียบค่า Potential ของ Standard Hydrogen Electrode เป็นศูนย์ ค่าที่ใช้ในการแก้ไขสำหรับ Calomel Electrode จะแปรตามการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและค่ามาตรฐาน ฤได้จากตารางมาตรฐาน ดังนั้นถ้าจะอ่านค่า emf ที่อุณหภูมิต่าง ๆ จะต้องนำค่าไปแก้ตามสมการของ Nernst

ถ้าเพิ่มความเข้มข้นของกรดจะทำให้ potential difference ของปฏิกิริยา ออกซิเดชันระหว่าง ยูเรนิส - ยูเรนิล และเฟอริก-เฟอรัส อีออนลดลง ซึ่งจะเห็นว่ากรดที่ เพิ่มเข้าไปจะมีผลทำให้ปฏิกิริยา (2.18) สมดุล จะเลื่อนไปทางซ้ายนั่นหมายความว่าค่า Oxidizing Potential ของปฏิกิริยานี้จะลดลง ส่วนปฏิกิริยา (2.19) กรดจะไม่มีส่วนเกี่ยวข้อง จึงไม่มีผลต่อค่า Oxidizing Potential ของปฏิกิริยาดังสมการ จึงทำให้ Potential difference ของสมการทั้งสองลดลง



ผลดังกล่าวจึงทำให้  $Fe^{+3}$  ไป ออกซิไดซ์  $U^{+4}$  ใต้น้อยลง ทำให้การละลายของ  $U^{+4}$  ลดลง เมื่อความเข้มข้นของกรดสูงขึ้น ดังแสดงในรูป (2.18) การละลายของ  $U^{+4}$  จะมากที่สุดช่วงความเข้มข้นของกรดระหว่าง 20-35 g/l

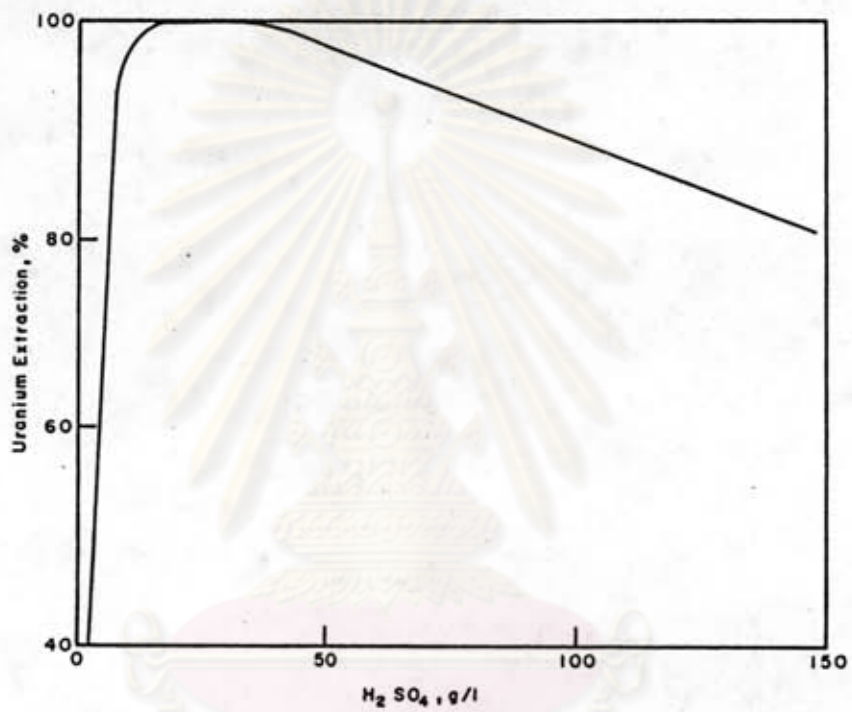
ดังนั้นในการย่อยสลายแร่ยูเรเนียมควรใช้ emf อยู่ในช่วง -400 ถึง -500 มิลลิโวลต์ และมี  $Fe^{+3}$  1-2 g/l ซึ่ง  $Fe^{+3}$  จะออกซิไดซ์ ยูเรเนียม โดย  $Fe^{+3}$  จะจับที่ผิวของ  $UO_2$  แต่  $FeSO_4^+$  ที่เกิด เป็นสารประกอบเชิงซ้อน จะทำปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยน อิเล็กตรอนได้รวดเร็วกว่า เหล็กอีออนที่ไม่เกิด เป็นสารประกอบเชิงซ้อน และควรใช้กรด เข้มข้นไม่เกิน 50 g/l

#### ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการย่อยสลายแร่ (Effect of Temperature)

ในปฏิกิริยาทางเคมีส่วนใหญ่อัตราการละลายของยูเรเนียมจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยปกติจะเพิ่มขึ้น 1.5 ถึง 2 เท่า ถ้าอุณหภูมิเพิ่มขึ้น  $10^{\circ}C$  ในการย่อยสลายแร่มักจะใช้อุณหภูมิ 30 ถึง  $80^{\circ}C$

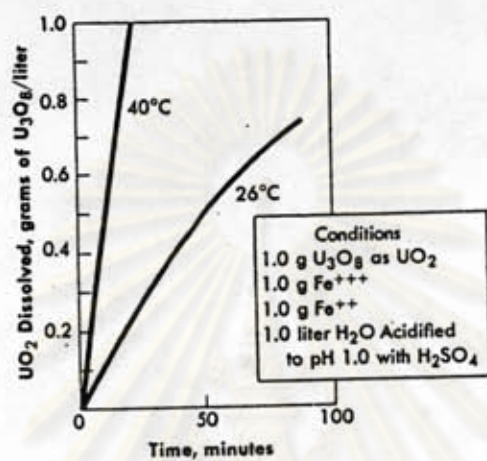
รูปที่ 2.19 แสดงผลของอุณหภูมิกับอัตราการละลายของ  $UO_2$  หนัก 1 กรัม ซึ่งมี  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  ปะปนอยู่ด้วย  $Fe^{+3}/Fe^{+2} = 1$  การเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้อัตราการละลายเพิ่มขึ้น เมื่อเปลี่ยนอุณหภูมิที่ใช้ในการละลายจาก  $26^{\circ}C$  เป็น  $40^{\circ}C$  อัตราการละลายจะเพิ่มขึ้นประมาณ 3 เท่า

รูปที่ 2.20 เป็นกราฟเปรียบเทียบอัตราการสกัดแร่ทิตซเบลนด์ จะสกัดยูเรเนียมออก จากแร่ 93 % ถ้าใช้อุณหภูมิ  $40^{\circ}C$  จะใช้เวลาสกัด 4 ชั่วโมง และจะต้องใช้เวลาถึง 12 ชั่วโมง

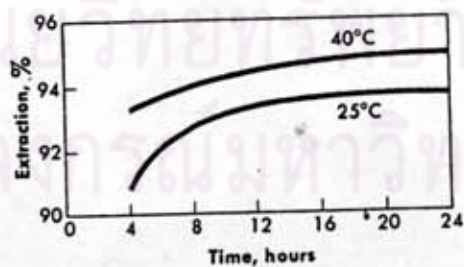


รูปที่ 2.18 แสดงผลของความเข้มข้นของ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ที่มีต่อการย่อยสลายแร่ยูเรเนียม (8)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.19 แสดงผลของอุณหภูมิที่มีต่ออัตราการละลายของ  $UO_2$  (2)



รูปที่ 2.20 แสดงผลของอุณหภูมิต่อการย่อยสลายแร่พิคซ์เบลนด์ (2)

ในการสกัดที่อุณหภูมิ 25 °ซ

สำหรับแร่ที่ประกอบด้วยแร่ที่ละลายยาก ที่อุณหภูมิสูงการละลายจะดีขึ้น ดังนั้นในการปฏิบัติการมักจะใช้อุณหภูมิประมาณ 50 °ซ หรือสูงกว่า ในการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นสารที่ละลายยากอาจจะละลายออกมาบ้าง ทำให้ต้องใช้กรดมากขึ้น โดยเฉพาะซิลิคอนซึ่งละลายในกรดได้ที่อุณหภูมิสูง ๆ สารละลายที่ได้จะมีลักษณะเป็นวุ้นข้น ทำให้ยากในการทำ แยกของแข็ง และของเหลว และการสกัด ดังนั้นจำเป็นต้องเพิ่มขึ้นคอนในการผลิต ซึ่งจะทำได้ต้นทุนการผลิตสูงขึ้นด้วย

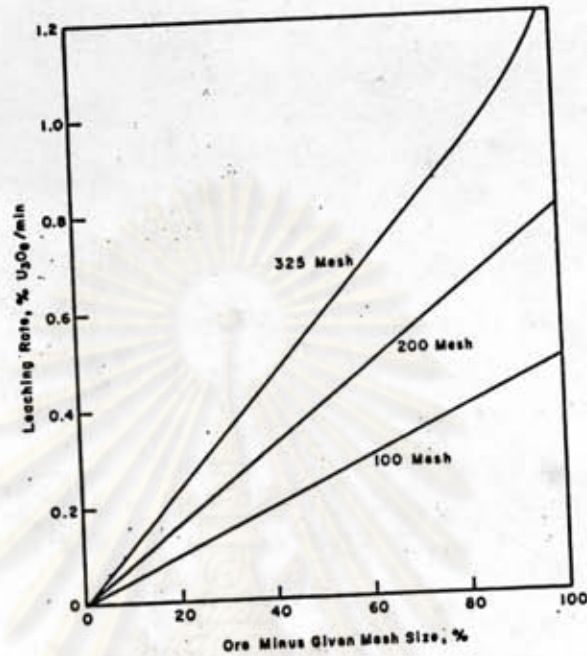
ในสหรัฐอเมริกา มีโรงงานหลายแห่งที่ย่อยแร่ยูเรเนียมโดยใช้ความเข้มข้นของกรดสูง ๆ และใช้อุณหภูมิ 80 °ซ เพื่อปรับสภาพของวาเนเดียมให้ได้เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ (by product) แต่วิธีนี้มีข้อเสียตรงที่จะมีสารอื่น เช่น ซัลไฟด์, ฟอสเฟต, โมลิบดีนัม และซิลิเกต ละลายปนออกมามากขึ้น ซึ่งเป็นผลทำให้สิ้นเปลืองมากขึ้น และยังทำให้เกิดปัญหาในการทำให้บริสุทธิ์ นอกจากนี้การย่อยสลายที่อุณหภูมิสูง ๆ ยังทำให้ภาชนะที่ใช้ในการย่อยสลายแร่ถูกกัดกร่อน<sup>(8)</sup>.

#### ผลจากขนาดของแร่ที่บด (Effect of Grind) ที่มีต่อการย่อยสลายแร่

การบดแร่ให้ละเอียด เป็นการ ช่วยให้ยูเรเนียมที่ถูกหุ้มด้วยสารที่ละลายยากสามารถมาสัมผัสกับสารละลายกรดได้ ทำให้การละลายของยูเรเนียมเพิ่มขึ้น

การบดแร่ละเอียดมากจะทำให้อัตราในการละลายของยูเรเนียมในแร่เพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.21 เพราะผลการบดแร่เป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวของแร่ในการสัมผัสกับกรดมากขึ้น ถึงอย่างไรก็ตามการบดแร่ให้ละเอียดมากจะต้องคำนึงว่าแร่ที่ละเอียดมากจะมีพื้นที่ผิวที่สัมผัสกับกรดมาก ทำให้แร่ดูดซับกรดมาก และดูดซับยูเรเนียมที่ละลายออกมาแล้วกลับเข้าไปอีก ทำให้ยากในการแยกของแข็งและของเหลว (solid-liquid separation) และนอกจากนี้ยังต้องใช้ค่าใช้จ่ายสูงในการบดแร่อีกด้วย เป็นผลให้ต้นทุนการผลิตสูงขึ้น ในทางปฏิบัติจริงจะต้องดูความเหมาะสมของผลเหล่านี้ด้วย แต่โดยมากมักใช้ขนาดของแร่ -200 เมช





รูปที่ 2.21 แสดงขนาดของ เม็ดแร่ที่มีผลต่ออัตราการย่อยสลายยูเรเนียมจากการย่อยสลายด้วยค่า (8)

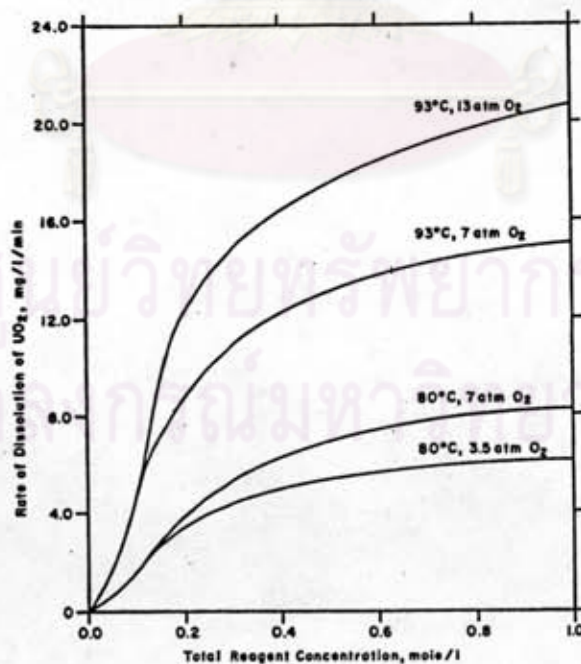
สัดส่วนของแร่ต่อสารละลายที่ใช้ย่อยแร่ (Pulp density) (8)

ตามปกติการใช้ Pulp density ค่า ๆ จะทำให้การย่อยสลายได้ดีขึ้น ทั้งนี้เพราะจะทำให้เนื้อกรดสัมผัสกับแร่อย่างทั่วถึง และยังทำให้การแพร่ของสารที่ละลายออกจากแร่ได้รวดเร็วขึ้น แต่ถ้าใช้ Pulp density สูงมาก ๆ จะทำให้เนื้อกรดสัมผัสกับผิวของเม็ดแร่ไม่ได้ และยังลดอัตราการแพร่ของตัวถูกละลายอันเป็นผลทำให้อัตราการละลายของยูเรเนียมลดลง ดังนั้นในการเลือกใช้ Pulp density เท่าใดในการย่อยสลายแร่ยูเรเนียมจะต้องเลือกค่าที่สามารถละลายยูเรเนียมออกมาได้มากและคุ้มทุน เช่น ในสหรัฐอเมริกาจะใช้ 50-60 % solid สำหรับแร่ที่มีดินเหนียวปนอยู่มากจะใช้ต่ำกว่า 40 % solid และในแคนาดาจะใช้ 70 % solid สำหรับการย่อยสลายด้วย Pachuca tank

การย่อยสลายแร่ด้วยการใช้เปอร์เซ็นต์ของของแข็งสูง ๆ จะทำให้อัตราการละลายของยูเรเนียมลดลง และต้องใช้เวลาในการย่อยสลายแร่มากขึ้น แต่สารละลายที่ได้จะมีความเข้มข้นของยูเรเนียมสูง และนอกจากนี้การใช้เปอร์เซ็นต์ของของแข็งสูง ๆ ยังทำให้สิ้นเปลืองกรดและสารที่ใช้เป็นตัวออกซิแดนต์ลดลงด้วย เช่น กรณีที่เหมืองแร่ซึ่งมีความสามารถในการผลิต 1,000 ตัน/วัน ใช้กรดเข้มข้น 15 กรัม/ลิตร โดยใช้เปอร์เซ็นต์ของของแข็ง 55 ถึง 60 จะประหยัดกรดได้ถึง 100 ดอลลาร์ต่อวัน

ผลของลักษณะเนื้อแร่และองค์ประกอบของแร่ที่มีต่อการย่อยสลายแร่ ดังได้กล่าวไว้โดยละเอียดในหัวข้อ 2.2.2.3

ปัจจัยอื่น ๆ เช่น ความดันกรณีที่เป็น pressure leaching และความเร็วของเครื่องกวน (speed of stirring) กรณีที่เป็น Aqueous leaching with agitation การเพิ่มความดันจะทำให้ออกซิเจนในอากาศสามารถออกซิไดซ์ (Oxidize)  $Fe^{2+}$  เป็น  $Fe^{3+}$  ได้อีกด้วย ทำให้การละลายของยูเรเนียมดีขึ้น การเพิ่มความเร็วของเครื่องกวนจะทำให้แร่สัมผัสกับกรดมากขึ้น



รูปที่ 2.22 แสดงความดันของออกซิเจนที่มีผลต่อการละลายของ  $UO_2$  (8)

ตารางที่ 2.3 แสดงผลของความเร็วยกของเครื่องกวนที่มีต่ออัตราการละลายของยูเรเนียม  
(Effect of speed on dissolution rate)<sup>(8)</sup>

Condition leaching reagent	1.0 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 g/l Fe <sup>+3</sup>
Temperature	15°C
Sample	Uraninite ore
Stirring Speed round/min	Dissolution rate mg.U/(cm <sup>2</sup> )(min)
100	1.99 x 10 <sup>-2</sup>
200	2.06
400	2.22
500	2.30
700	2.20

จากตารางที่ 2.3 จะเห็นว่าที่ความเร็ว 400 รอบ/นาที อัตราการละลายของยูเรเนียมจะคงที่และเป็นค่าที่สูงสุด พฤติกรรมการละลายของยูเรเนียมเป็นลักษณะของการแพร่ของยูเรเนียมจากเม็ดแร่ลงสู่สารละลาย และแร่จากสารละลายที่มีความเข้มข้นสูงไปสู่ที่มีความเข้มข้นต่ำ ดังนั้นการกวนสารละลายจะเป็นการลด diffusion layer จึงทำให้อัตราการละลายสูงขึ้น

#### 2.2.2.4 การออกแบบเครื่องย่อยแร่

การออกแบบเครื่องย่อยแร่ จะต้องคำนึงถึงสิ่งต่อไปนี้

1. วิธีการย่อยสลาย
2. สารเคมีที่ใช้ในการย่อยสลายแร่
3. ปริมาณของผลผลิต
4. อุณหภูมิ และความดันในการสลาย

การหาขนาดเครื่องย่อยสลายแร่ (๑)

Parameter ที่ใช้ในการวัดหาความจุของเครื่องย่อยสลายแร่ได้แก่ Residence time หรือ space time โดยที่ Mean residence time คือระยะเวลาเฉลี่ยที่มีการเกิดปฏิกิริยาของสารที่ทำปฏิกิริยากับแร่ ซึ่งเขียนเป็นความสัมพันธ์ทางคณิตศาสตร์ได้ดังนี้

$$\bar{\theta} = - \int_{N_{Ao}}^{N_{Af}} \frac{dN_A}{V(-r_A)} \quad \dots\dots (2.20)$$

โดย  $\bar{\theta}$  = Mean residence time  
 $N_{Af}, N_{Ao}$  = โมลของสารที่ทำปฏิกิริยา A ที่ออกและเข้า  
 $V$  = ปริมาตรของเครื่องย่อยสลายแร่  
 $-r_A$  = อัตราลดลงของสารที่เข้าทำปฏิกิริยา A  
 ในหน่วยโมลต่อหน่วยเวลา

สมการนี้ได้มาจากการทำ Material balance ในเครื่องย่อยสลายแร่เขียนอยู่ในรูปของ A ได้เป็น

$$\bar{\theta} = N_{Ao} \int_0^{N_{Af}} \frac{dX_A}{V(-r_A)} \quad \dots\dots (2.21)$$

$X_A$  = Fraction ของ A

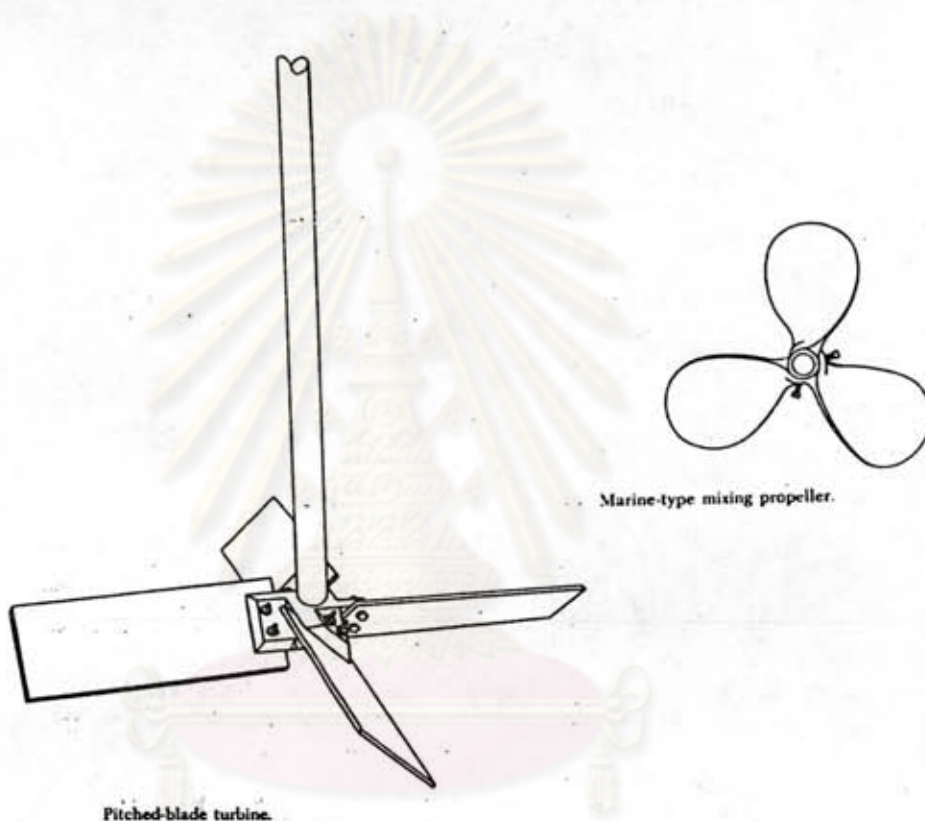
โดยทั่วไปแล้ว สมการ 2.20 และ 2.21 มักกำหนด เป็นปริมาตรของส่วนผสมของสารที่ทำปฏิกิริยา ที่มีการเปลี่ยนแปลงขณะที่เกิดปฏิกิริยาของเครื่องย่อยสลายแร่แบบ เฉพาะหน่วย

เครื่องกวน (Impeller) เครื่องกวนแร่นี้มีความสำคัญในการย่อยสลายแร่เป็นอย่างมาก เพราะจะทำให้อัตราการละลายยูเรเนียมออกจากแร่ได้มากขึ้น ทั้งนี้เพราะ

1. การกวนจะเป็นการทำให้อนุภาคเล็ก ๆ ของเม็ดแร่สัมผัสกับของเหลวได้ดีขึ้น
2. การกวนจะเป็นการลด Diffusion layer ทำให้อัตราการละลายของยูเรเนียมสูงขึ้น
3. การกวนจะเป็นการพาความร้อนจากแหล่งพลังงานไปสู่ของเหลวอย่างสม่ำเสมอและรวดเร็ว

## เครื่องกวนอาจจำแนกได้ 2 ชนิด

1. Axial-Flow Impellers เครื่องกวนแบบนี้จะมีลักษณะเป็นรูปใบพัดเรือ ดังแสดงในรูปที่ 2.23 เครื่องกวนสารแบบนี้จะเป็นการกวนสารให้หมุนเวียนจากบนลงสู่ด้านล่าง ดังแสดงในรูปที่ 2.24



รูปที่ 2.23 แสดงเครื่องกวนแบบ Axial-Flow Impellers (10)

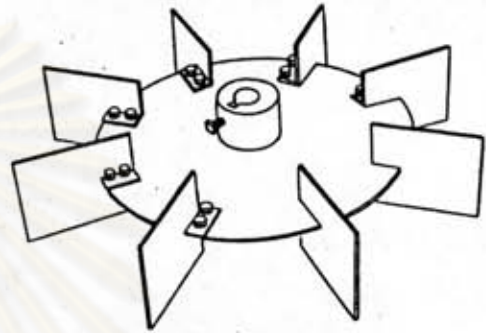
สำหรับความเร็วที่ใช้กับเครื่องกวนแบบนี้มีได้ 2 ช่วงความเร็วคือ 1150 ถึง 1750 รอบต่อนาที สำหรับการขับเคลื่อนโดยตรง และ 350 ถึง 420 รอบต่อนาที สำหรับการขับเคลื่อนด้วยเกียร์ สำหรับในงานการย่อยสลายแร่ซึ่งมีลักษณะเป็นการแขวนลอยของของแข็ง (Suspension of Solids) มักใช้ความเร็วในช่วง 350 ถึง 420 รอบต่อนาที

2. Radial-Flow Impellers เครื่องกวนแบบนี้จะมีใบที่ขนานกับแกน (เหลลา) ซึ่งจะมี 2 ถึง 8 ใบ เครื่องกวนแบบนี้มักจะมีรัศมี 0.3 ถึง 0.6 เท่าของรัศมีของถัง เครื่องกวนแบบนี้มีใช้กันอยู่ 2 แบบ คือแบบใบโค้งและแบบใบตรง ดังแสดงในรูปที่ 2.24 และ 2.25 ตามลำดับ

สำหรับเครื่องกวนชนิดใบโค้งมักจะมีขนาดรัศมีใหญ่กว่า 0.6 ของถัง และจะใช้ความเร็วต่ำกว่าแบบใบตรง สำหรับเครื่องกวนแบบนี้เหมาะสำหรับระบบที่เป็นของแข็งกับของเหลว มีใช้กันมากทั้งใบขนาดเล็กไปจนถึงขนาดใหญ่ ใช้พลังงานในช่วง 1 ถึง 1000 แรงม้า ใช้ความเร็วในช่วง 50-150 รอบต่อนาที ยังขึ้นอยู่กับขนาดและการใช้งานที่ใช้ ซึ่งอาจจะใช้ความเร็วสูงถึง 400 รอบต่อนาที หรืออาจต่ำถึง 15 รอบต่อนาที



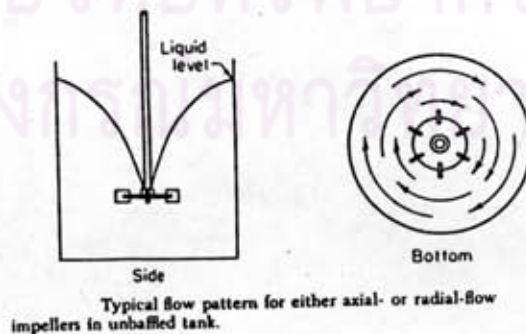
2.24 Curved-blade turbine.



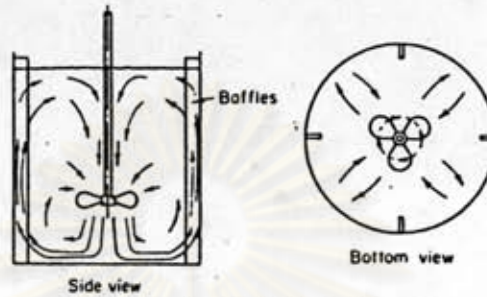
2.25 Flat-blade turbine.

รูปที่ 2.24 และ 2.25 แสดงเครื่องกวนแบบ Radial-Flow Impellers<sup>(10)</sup>

ถ้ากวนสารที่มีความหนืดต่ำ ๆ ในถังที่ไม่มี Baffles จะทำให้ของเหลวหมุนตามเครื่องกวนและทำให้เกิด Vortex ทำให้ระดับของของเหลวยกขึ้น เนื่องมาจากแรงเหวี่ยง ดังรูปที่ 2.26 ทำให้ถังบรรจุของเหลวได้น้อยลง

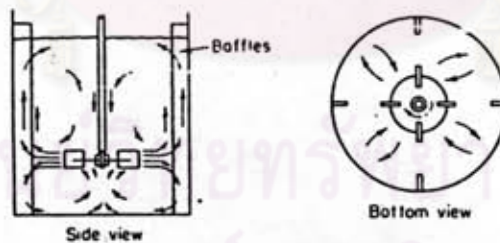


รูปที่ 2.26 แสดงการไหลเวียนของของเหลวในถังที่ไม่มี Baffle<sup>(10)</sup>



Typical flow pattern in baffled tank with propeller or axial-flow turbine positioned on center.

รูปที่ 2.27 แสดงการไหลเวียนของของเหลวจากการกวนด้วย Axial-flow turbine<sup>(10)</sup>



Typical flow pattern in baffled tank with turbine positioned on center.

รูปที่ 2.28 แสดงการไหลเวียนของของเหลวจากการกวนด้วย Impeller<sup>(10)</sup>

Baffled Tanks ดังแบบนี้จะใช้กวนสารอย่างรวดเร็วและทั่วถึงและเพิ่มการไหลของของเหลวให้เป็นแบบ Turbulent Flow มากขึ้น โดยภายในถังแบบนี้ จะมี Baffles เป็นแถบยาว ๆ ติดอยู่ที่ข้างถังด้านในดังรูปที่ 2.27 และ 2.28 โดยปกติมักจะมี ความกว้าง  $1/10$  ถึง  $1/12$  เท่าของเส้นผ่าศูนย์กลางของถังสำหรับการกวน Slurry จะต้องติด Baffles ให้ห่างจากผนังของถังประมาณ  $\frac{1}{2}$  ถึง 1 เท่าของความกว้างของ Baffles ทั้งนี้เพื่อป้องกันมิให้ของแข็งกองอยู่ด้านหลังของ Baffles ถังแบบนี้มักใช้กับการกวนสารที่ต้องการให้เป็น Turbulent Flow (Reynold number ( $N_{Re}$ ) มากกว่า 10,000) ความกว้างของ Baffles อาจลดลงครึ่งหนึ่งของขนาดมาตรฐานดังกล่าวถ้าเป็นการคัดปัญหาการเกิด Vortex ในถังชนิด Unbaffled Tanks

ช่วงการไหลแบบ laminar Flow ( $N_{Re} < 20$ ) ในการกวนสารในถังที่มี Baffles และถังที่ไม่มี Baffles จะใช้พลังงานงานเท่ากัน<sup>(10)</sup>

Impeller Reynolds Number ในการกวนสารด้วยเครื่องกวนจะเป็น Turbulent หรือไม่สามารรถแสดงได้ด้วยความสัมพันธ์ ดังนี้

$$N_{Re} = \frac{D_a^2 N_p \rho}{\mu} \quad \dots (2.22)$$

$N_{Re}$  = Reynolds Number

$N$  = ความเร็วของเครื่องกวน รอบต่อวินาที

$D_a$  = เส้นผ่าศูนย์กลางของ เครื่องกวนในหน่วย เป็นฟุต

$\rho$  = ความหนาแน่นของของเหลว ปอนด์/ลูกบาศก์ฟุต

$\mu$  = ความหนืดของของเหลว ปอนด์/ฟุต-วินาที

การไหลเวียนของของเหลวในถังจะเป็น Turbulent เมื่อ  $N_{Re} > 10,000$  ถ้า  $N_{Re}$  อยู่ในช่วง 10,000 ถึงประมาณ 10 จะเป็นช่วงการเปลี่ยนแปลง กล่าวคือจะเกิดการไหลแบบ Turbulent ในบริเวณใกล้ ๆ Impeller และบริเวณที่ห่างออกไปจะเป็นการไหลแบบ laminar ถ้า  $N_{Re} < 10$  จะเป็นการไหลเวียนแบบ laminar เท่านั้น ถึงอย่างไรก็ตามการจะบอกว่าการไหลจะมีการไหลเวียนแบบใดอาจจะต้องดูสิ่งเหล่านี้ประกอบด้วยคือ อัตราการบีบของเครื่องกวน พลังงานที่ใช้กับเครื่องกวน สัมประสิทธิ์ของการส่งผ่านมวลและความร้อน<sup>(10)</sup>



การคำนวณกำลังของ เครื่องกวนสาร

เครื่องกวนสำหรับ เครื่องย่อยแร่จะช่วยทำให้ของ เกลวสัมผัสกับแร่อย่างทั่วถึง พร้อมทั้ง ระบายความร้อนจากแหล่งความร้อนไปให้ทั่วถึงและยัง เป็นการลด Diffusion layer จะเป็นผลทำให้ การละลายแร่ดีขึ้น ขนาดของกำลังที่จะให้แก่เครื่องกวนขึ้นอยู่กับขนาดของถัง ขนาดของใบพัด และความเร็วของการหมุน ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$Q = N_Q N_D^3 a^3 \quad \dots\dots\dots (2.23)$$

$$H = \frac{N_P N_D^2 a^2}{N_Q G_e} \quad \dots\dots\dots (2.24)$$

$$P = N_P \rho N^3 \frac{Da^5}{G_e} \quad \dots\dots\dots (2.25)$$

$$P = \rho Q H \quad \dots\dots\dots (2.26)$$

P = Power ft-lb/sec

Q = impeller discharge rate ft<sup>3</sup>/sec

N<sub>Q</sub> = discharge Coefficient

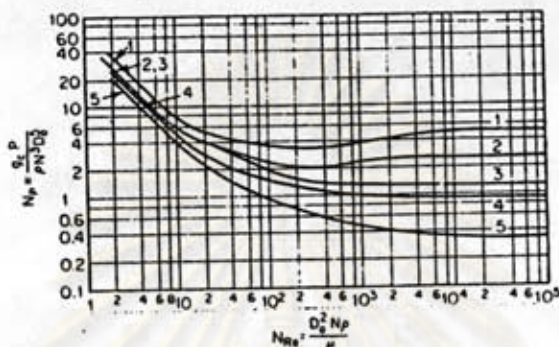
H = Velocity head ft-lb<sub>f</sub>/lb

N<sub>P</sub> = Power Number

G<sub>e</sub> = dimensional constant 32.2 ft-lb/lb<sub>f</sub>  
(sec)(sec)

N<sub>Q</sub> จะอยู่ในช่วง 0.4 ถึง 0.5 สำหรับ propeller ที่ N<sub>Re</sub> = 10<sup>5</sup> และจะอยู่ในช่วง 0.7 ถึง 2.9 สำหรับ Impeller ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับขนาดความสูง และจำนวนใบของ Impeller

กำลังที่ใช้ในการหมุน เครื่องกวนจะสัมพันธ์กับความหนาแน่นและความหนืดของของเหลว ความเร็วของเครื่องกวนและเส้นผ่าศูนย์กลางของ Impeller จากการทดลองปฏิบัติในถังทรงกระบอกชนิดที่มี Baffles สามารถเขียนความสัมพันธ์ของ N<sub>Re</sub> และ N<sub>P</sub> ดังแสดงในรูป 2.29 ซึ่งกราฟนี้ยังสามารถใช้กับถังชนิดที่ไม่มี Baffles เมื่อ N<sub>Re</sub> < 300 ถ้า N<sub>Re</sub> มากกว่า 300 กำลังที่ใช้สำหรับถังชนิดนี้จะต่ำกว่าถังชนิดที่มี Baffles



Impeller power correlations: curve 1, six-blade turbine,  $D_p/W_t = 5$ , like Fig. 19-5 but six blades, four baffles, each  $D_p/12$ ; curve 2, vertical-blade, open turbine like Fig. 19-4 but six straight blades,  $D_p/W_t = 8$ , four baffles each  $D_p/12$ ; curve 3, 45° pitched-blade turbine like Fig. 19-2 but six blades,  $D_p/W_t = 8$ , four baffles, each  $D_p/12$ ; curve 4, propeller, pitch equal to  $2D_p$ , four baffles, each  $0.1D_p$ , also same propeller in angular, off-center position with no baffles; curve 5, propeller, pitch equal to  $D_p$ , four baffles each  $0.1D_p$ , also same propeller in angular, off-center position as in Fig. 19-10 with no baffles. The symbols are defined in the Table of Nomenclature, p. 19-3. [Curves 4 and 5 from Rushton, Coe, and Everett, *Chem. Eng. Progr.*, 46, 395, 467 (1950), by permission; curves 2 and 3 from Bates, Fondy, and Corstain, *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, 2, 310 (1963), by permission of the copyright owner, the American Chemical Society.]

รูปที่ 2.29 แสดงค่าคงที่ใช้คำนวณหากำลังของ เครื่องกวนสาร (10)

การเลือกใช้วัสดุ (9)

การเลือกใช้วัสดุในการสร้างเครื่องย่อยสลายแร่ นั้น จะต้องคำนึงและเข้าใจถึงกระบวนการและหลักการการทำงาน เพื่อหาวัสดุที่มีความคงทนต่อการกัดกร่อนของสารเคมีและทนต่อสภาวะในการย่อยสลายแร่

สำหรับการเลือกใช้วัสดุอาจจะต้องเลือกจากประสบการณ์จากข้อมูลการวิจัยตามโรงงานอุตสาหกรรม ตลอดจนต้องพิจารณาถึงความยากง่ายในการจัดหาวัสดุและความปลอดภัยจะต้องศึกษาหาผลแทรกซ้อนอันเกิดจากวัสดุที่ใช้ นอกจากนี้ยังต้องคำนึงถึงผลทางด้านเศรษฐศาสตร์ เช่น ราคาของวัสดุ ราคาของผลผลิตที่จะได้ อายุการใช้งานของวัสดุ นั้น ๆ

ตารางที่ 2.4 แสดงขั้นตอนในการทำยูเรเนียมให้บริสุทธิ์โดยวิธีต่าง ๆ (11)

THE MORE COMMON URANIUM PURIFICATION CIRCUITS

No.	Leach	Example	No. of plants in this circuit	Purification			Yellow cake	
				primary	secondary	precipitate	major impurities	% U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Denson, Ontario	5	SBIX	lime ppt.	NH <sub>3</sub> /ADU	SO <sub>4</sub> 2-5% SiO <sub>2</sub> 1-2% Ca ~0.5%	80-92
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Buffelsfontein, Transvaal	20	SX	nil	NH <sub>3</sub> /ADU	SO <sub>4</sub> 1-2% Na <0.5%	92-98
3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Blyvooruitzicht, Transvaal	14	SBIX	SX	NH <sub>3</sub> /ADU	SO <sub>4</sub> 3-5%	94-98
4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Uravan, Colorado	2	WBIX	nil	NH <sub>3</sub> /ADU	PO <sub>4</sub> <0.5% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <0.5% SO <sub>4</sub> <2.0%	92-96
5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Rio Algom, Utah	2	nil	nil	NaOH/SDU	SO <sub>4</sub> <1% CO <sub>2</sub> <2% SiO <sub>2</sub> <3%	75-80
6	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Atlantic Richfield, Texas	2	IX	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /decarbonation	NH <sub>3</sub> /ADU	Na <1% CO <sub>2</sub> <0.5%	85-90

NOTES: SBIX - strong-base ion-exchange  
SX - tertiary amine solvent extraction  
WBIX - weak-base ion-exchange

ADU - ammonium diuranate  
SDU - sodium diuranate

2.2.4 การทำให้ยูเรเนียมเข้มข้น (Concentration) และทำให้บริสุทธิ์

การย่อยสลายด้วยกรดจะละลายธาตุอื่น ๆ ที่มีอยู่ในแร่ปนมากับยูเรเนียม ดังนั้นจึงต้องผ่านกระบวนการแยกเอาธาตุและสารที่เจือปนออก เพื่อให้ได้ยูเรเนียมที่มีความบริสุทธิ์ตามมาตรฐานดังตารางที่ 2.5 กระบวนการดังกล่าวที่ทำได้มี 2 วิธีคือ กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) และการสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction) ซึ่งทั้งสองวิธีใช้หลักการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่าง leach liquor กับเรซิน (Resin) หรือตัวทำละลายอินทรีย์ซึ่งจะต้องเลือกเรซินและตัวทำละลายที่เหมาะสม สำหรับการสกัดด้วยตัวทำละลาย สามารถทำเป็นแบบต่อเนื่องได้ง่าย แต่มีข้อเสียตรงที่ไม่สามารถใช้กับสารละลายที่มีตะกอนเพราะจะทำให้เกิดเป็นอิมัลชัน (Emulsion) และเกิดการสูญเสียตัวทำละลายทำให้ต้นทุนในการผลิตสูงขึ้น ความเข้มข้นของยูเรเนียมใน leach liquor จะมีผล

ตารางที่ 2.5 แสดงมาตรฐานความบริสุทธิ์ของแค้กเหลือง

*Refinery Specifications for Uranium Concentrates*

Constituent or property	Specification limit without surcharge, % <sup>a</sup>		
	Atomic Energy Commission <sup>b</sup>	Allied Chemical Corporation <sup>c</sup>	Kerr-McGee Corporation <sup>b</sup>
Uranium	75.00 (U <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	65.00 (U)	60.00 (U)
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.00	0.23	0.18
PO <sub>4</sub>	4.00	1.08	1.07
Mo	0.60	0.15	0.15
B	0.20	0.15	0.15
Cl, Br, I (as Cl)	0.30	0.15	0.25
F	0.10	0.15	0.15
As	2.00	1.06	1.00
CO <sub>2</sub>	4.00	2.00	2.00
SO <sub>4</sub>	10.00	12.31	10.50
Ca	1.50	1.15	1.00
Th	2.00	—	2.00
Zr	2.00	—	2.00
Na	—	0.78	—
K	—	4.60	—
Fe	—	1.54	—
Sm, Eu, Gd, Dy (each)	0.015	—	—
HNO <sub>3</sub> insoluble			
uranium	0.10	—	0.10
Organic	0.10	—	0.10
Moisture	10.00	5.00	—
Screen size	-1/4"	-1/4"	-1/4"
Isotopic composition	<sup>d</sup>	<sup>d</sup>	<sup>e</sup>
Flowability	—	—	<sup>f</sup>
Amenability	<sup>g</sup>	—	<sup>h</sup>

<sup>a</sup>Values listed are maximum without surcharge except for U<sub>2</sub>O<sub>6</sub> which is minimum.

<sup>b</sup>As percent of uranium content (U or U<sub>2</sub>O<sub>6</sub> as listed), except moisture and organic.

<sup>c</sup>As percent of uranium content except moisture which is on natural weight basis. (Effective upon completion of process modification and plant expansion program January 1, 1970.)

<sup>d</sup>It is usually assumed that concentrates must contain a natural distribution of U-238 and U-235 as in <sup>e</sup>.

<sup>e</sup>0.711% ± 0.001% U-235

<sup>f</sup>Must be sufficiently free-flowing to be sampled by the falling-stream method.

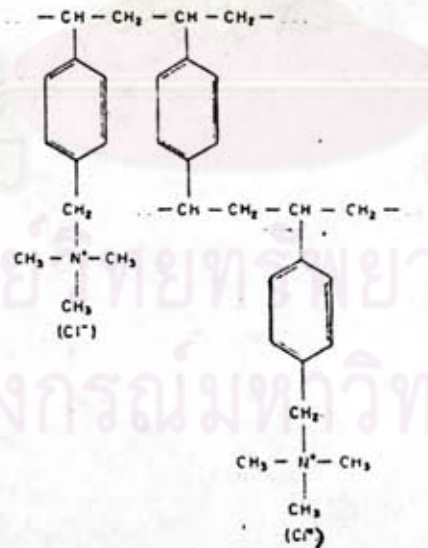
<sup>g</sup>Amenable to refining by solvent extraction as determined by standard tests

อย่างมากสำหรับการสกัดด้วยตัวทำละลาย แต่ทั้งสองวิธีมักจะใช้ความเข้มข้นในช่วง 1.0 กรัม  $U_3O_8$ /ลิตร

#### 2.2.4.1 กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน

การแลกเปลี่ยนไอออนของยูเรเนียมได้พัฒนาทำเป็นเชิงพาณิชย์เมื่อปี 1952 ที่ประเทศอิตาลี กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนมีทั้งชนิดแลกเปลี่ยนไอออนบวก (Cation exchange resin) และไอออนลบ (Anion exchange resin) ชนิดหลังนี้จะมีคุณสมบัติเฉพาะสำหรับยูเรเนียมมากกว่า และมักจะใช้กับการย่อยสลายด้วยกรดซัลฟูริกและคาร์บอนเนต เพราะการย่อยสลายนี้อาจจะได้เป็นสารประกอบเชิงซ้อนของยูเรเนียมที่เป็นไอออนลบ  $[UO_2(SO_4)_3]^{-4}$  และ  $[UO_2(CO_3)_3]^{-4}$  ตามลำดับ

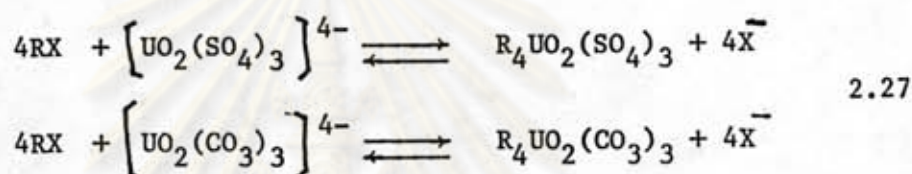
Anion exchange Resin ที่ใช้ในงานอุตสาหกรรมผลิตยูเรเนียมที่ใช้เป็น strong base เป็นสายโพลีเมอร์ ที่มีหมู่ quaternary amine ค่อยู่กับ Divinyl benzene ดังรูป 2.31 สารพวกนี้สามารถทนต่อการเปลี่ยนแปลง pH และทนความร้อนถึง 60°C



รูปที่ 2.31 แสดงสูตรโครงสร้างของเรซินชนิด strong base quaternary ammonium anion exchange (8)

ซึ่งสารดังกล่าวเตรียมได้โดยกระบวนการ Methylation ของเม็ด Polystyrene แล้วให้ทำปฏิกิริยากับ Tertiary amine จะได้เรซินในรูปของคลอไรด์ (Chloride form) ดังแสดงในรูป 2.31 เรซินส่วนมากจะมีลักษณะ เป็นเม็ดกลม มีขนาดต่างกันไปตามลักษณะของงานและเครื่องมือที่ใช้ในกระบวนการ ขนาด 20 ถึง 50 เมช (Mesh) มักจะใช้บรรจุคอลัมน์ (Column) ขนาด 10 ถึง 20 เมช มักจะใช้สำหรับวิธี Resin-in-pulp

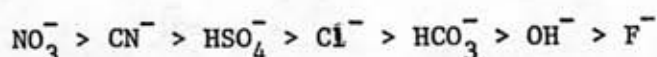
จากรูปที่ 2.31 แสดงสูตรทางเคมีของ Quaternary Ammonium Polystyrene จะเห็นว่ามี  $\text{Cl}^-$  เกาะอยู่ที่ปลายด้าน Quaternary Amine Groups ซึ่ง  $\text{Cl}^-$  จะทำหน้าที่เป็น Mobile ion เป็นตัวแลกเปลี่ยนให้ Uranium Complex Anion เข้าแทนที่ดังสมการ 2.27



(R เป็น fixed group, X เป็น Mobile ion ซึ่งอาจจะ เป็น  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  หรือ  $\text{OH}^-$ )

ไอออนลบที่ละลายออกมาพร้อมกับยูเรเนียมจะถูกจับโดยเรซินได้เหมือนกัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับ pH, อุณหภูมิ และวาเลนซ์ของไอออน

ความสามารถในการจับไอออนชนิดต่าง ๆ จะบอกได้เป็นสัมประสิทธิ์ของการเลือกทำอันตรกิริยาเฉพาะ (selectivity coefficient) หรือสัมประสิทธิ์การแลกเปลี่ยน (exchange coefficient) เช่น ในการจับไอออนลบที่มีประจุ 1 กับเรซิน (Dowex 21 K) สำหรับไอออนชนิดต่าง ๆ ที่เรียงจากมากไปหาน้อย ดังนี้<sup>(8)</sup>.



สัมประสิทธิ์ของการเลือกทำอันตรกิริยาเฉพาะ (selectivity coefficient) จะสูงขึ้นถ้าไอออนที่มีประจุลบ เพิ่มขึ้นและสำหรับไอออนลบที่มีประจุมากกว่า 1 ค่าสัมประสิทธิ์ของการเลือกทำอันตรกิริยาเฉพาะจะสูงขึ้น เมื่อสารละลายมีความเข้มข้นลดลง เรซินจะจับกับยูเรเนียมได้น้อยลงถ้ามีสารประกอบเชิงซ้อนอื่น เช่น Polythionates, Cobalticyanides, Molybdate ซึ่งสารพวกนี้จะจับกับเรซินได้ดีกว่ายูเรเนียม จะทำให้เรซินจับยูเรเนียมได้น้อยลง

ถึงแม้ว่ามีสาร เหล่านั้น เพียง เล็กน้อย

### คุณสมบัติทางฟิสิกส์ของ เรซิน

การผลิต เรซินที่ใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตยูเรเนียมมีวิธีการสังเคราะห์ เพื่อให้มีปริมาณของ Cross-link ต่าง ๆ กัน ขนาดของเรซินจะใช้ค่าต่างกันไปทั้งนี้ขึ้นอยู่กับวิธีการปฏิบัติ เช่น ถ้าใช้กับ Column ion-exchange จะใช้เรซินขนาด 20 ถึง 50 เมช (Mesh) และจะใช้ขนาด 10 ถึง 20 เมช (Mesh) กับวิธี Resin-inpulp เรซินที่มีขนาดเล็กจะมีพื้นที่ผิวมาก ทำให้ถึงสมดุล (equilibrium) เร็วกว่าเรซินชนิดที่มีขนาดใหญ่กว่า แต่เรซินที่มีขนาดเล็กจะทำให้สารละลายไหลผ่านได้ช้าลง และทำให้มีการสูญเสียเรซินมากขึ้น สำหรับเรซินที่ใช้กับคอลัมน์ไม่ควรมี Pressure drop มากกว่า  $0.5 \text{ lb/in}^2$  ต่อความสูงของเรซิน 1 ฟุต เมื่อใช้อัตราการไหล 5 แกลลอนต่อนาทีต่อตารางฟุต ซึ่งเป็นอัตราการไหลปกติที่ใช้กันอยู่ เช่น โรงงานในประเทศออฟริกาได้ใช้ Pressure drop ประมาณ  $1 \text{ lb/in}^2$  ต่อความสูงหนึ่งฟุตโดยใช้อัตราการไหล 2 ถึง 4 แกลลอนต่อนาทีต่อพื้นที่ 1 ตารางฟุต

Strong base anion resin ที่ใช้ในอุตสาหกรรมผลิตยูเรเนียมจะมีความถ่วงจำเพาะ 1.09 ถึง 1.10 และอยู่ในรูปคลอไรด์ ค่านี้จะเพิ่มถึง 1.2 และ 1.3 เมื่ออิมด้ด้วยยูเรนิลซัลเฟต

Duolite A 101D<sup>(14)</sup> เป็นเรซินที่นำมาใช้ในอุตสาหกรรมผลิตยูเรเนียม เป็นเรซินแบบ Strong base anion exchange resin ซึ่งเตรียมได้จากการทำ Chloromethylation และ Amination ของ Copolymer Styrene และ divinyl benzene (D.V.B) การผลิตแบบนี้จะให้ข้อดีดังนี้

1. จะทำให้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนได้อย่างรวดเร็ว
2. จะมีรุกรุนมากซึ่งจะเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวในการแลกเปลี่ยนไอออน
3. มีความต้านทานต่อ Osmotic shock เป็นพิเศษ

คุณสมบัติทางเคมีและฟิสิกส์ของ Duolite A 101D ดังแสดงในตารางที่ 2.6 อัตราการไหลของสารละลายที่ใช้กับ Duolite A 101D สามารถใช้ในช่วง 5 ถึง 40 bV/hr.

ตารางที่ 2.6 แสดงคุณสมบัติทางเคมีและฟิสิกส์ของเรซิน Duolite A 101D (14)

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF DUOLITE A 101 D	
Matrix .....	Cross-linked polystyrene
Functional groups .....	Quaternary ammonium (type 1)
Appearance .....	Straw-coloured beads
Ionic form shipped .....	Cl
Specific gravity .....	1.07 (Cl form)
Bulk density .....	Approx. 0.74 (Cl form)
Particle size .....	0.3 - 1.2 mm
Total exchange capacity (minimum) .....	1.2 eq/l
Moisture content .....	50 - 55 % (Cl form)
Maximum volume variation	Cl form → OH form = + 12 %
pH range .....	Stable from 0 to 14
Maximum operating temperatures .....	60° C (OH form) 100° C (Cl or SO <sub>4</sub> form)

หลักปฏิบัติในกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน

กระบวนการแยกไอออนออกจากสารละลาย เริ่มต้นด้วย เรซินจะจับไอออนของโลหะที่ต้องการออกจากสารละลาย เรซินจะมีความจุในการจับไอออนได้ต่างกัน ซึ่งจะวัดเป็น Milliequivalent/gram ของเรซินที่แข็ง หรือวัดเป็น Milliequivalent/cm<sup>3</sup> ของเรซินที่ชุ่มด้วยน้ำ ค่าความจุของเรซินชนิดต่าง ๆ ที่ใช้ในอุตสาหกรรมผลิตยูเรเนียมในสหรัฐอเมริกา ดังแสดงในตาราง 2.7

เรซินชนิดที่เป็น strong base ซึ่งมีหมู่ quaternary amine เมื่อใช้ไประยะหนึ่งจะเกิด Deterioration โดยหมู่ quaternary amine จะค่อย ๆ เปลี่ยนเป็น Tertiary, Secondary หรือ Primary amine ซึ่งเรซินจะค่อยเปลี่ยนคุณสมบัติเป็น weak base anion exchange ซึ่งจะทำให้ความสามารถในการจับยูเรนิล ไอออนลดลงและจะทำให้อัตราการแลกเปลี่ยนไอออนช้าลง



ตารางที่ 2.7 แสดง Anion Exchange Resins ชนิดต่าง ๆ (8)

Resin	Manufacturer	Total capacity	
		Milli-equivalents per gram	Milli-equivalents per cm <sup>3</sup>
Amberlite IRA-400	Rohm & Haas Co.	3.9	1.2
Amberlite IRA-405	Rohm & Haas Co.	-	1.6
Amberlite IRA-425	Rohm & Haas Co.	-	1.3
Dowex 1	Dow Chemical Co.	3.5	1.33
Dowex 11	Dow Chemical Co.	4.0	1.24
Dowex 21 K	Dow Chemical Co.	4.5	1.25
Duolite A-101 D	Diamond Alkali Co.	4.2	1.4
Nalcite		-	-
Ionac A-580	Ionac Chemical Co.	-	1.30 (min)
Ionac A-590	Ionac Chemical Co.	-	1.30 (min)
Permutit SK		4.3	1.40
Permutit SKB		-	-

อายุของเรซินที่ใช้ในอุตสาหกรรมในประเทศอเมริกาใต้จะสามารถใช้ได้ในช่วง 19,000 ถึง 27,000 ปริมาตรของเรซิน ซึ่งจะใช้งานได้ประมาณ 3 ปี<sup>(1)</sup>

เรซินที่ใช้ในเมืองยูเรเนียมราคาจะอยู่ในช่วง 95 ถึง 110 ดอลลาร์/ฟุต<sup>3</sup> (ปี 1978)<sup>(1)</sup> ถ้า leach liquors มี 0.5 gU<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/liter หรือ 0.031 lb/ft<sup>3</sup> ดังนั้นเมื่อคิดเป็นราคาของเรซินต่อผลผลิตที่ผลิตได้จะประมาณ 0.19 ดอลลาร์/ปอนด์ U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

ความจุของเรซินแสดงในตารางที่ 2.7 บางชนิดมีค่าความจุในการจับ  $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$  1.25 meq/cm<sup>3</sup> ซึ่งจะมีค่าเท่ากับ

$$(1.25 \text{ eq/liter}) \left( \frac{842 \text{ g } U_3O_8}{\text{g-mol } U_3O_8} \right) \left( \frac{1 \text{ g-mol } U_3O_8}{3 \times 4 \text{ eq}} \right) = 87.7 \text{ g } U_3O_8/\text{liter ของเรซิน}$$

หรือ 5.5 lb U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/ft<sup>3</sup> ถ้าในสารละลายมี SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> มากขึ้นจะทำให้ประสิทธิภาพในการจับยูเรนิล อีออนลดลง<sup>(12)</sup>

ปริมาณของยูเรเนียมที่จะถูกจับโดยเรซินจะขึ้นอยู่กับไอออนเชิงซ้อน (anion complex) ที่มีอยู่ในสารละลาย เช่น เรซินที่มีค่าความจุในการจับไอออน  $1.25 \text{ meq/cm}^3$  จะมีความจุของการจับยูเรเนียม ไอออน ชนิดต่าง ๆ ได้ต่างกันดังนี้

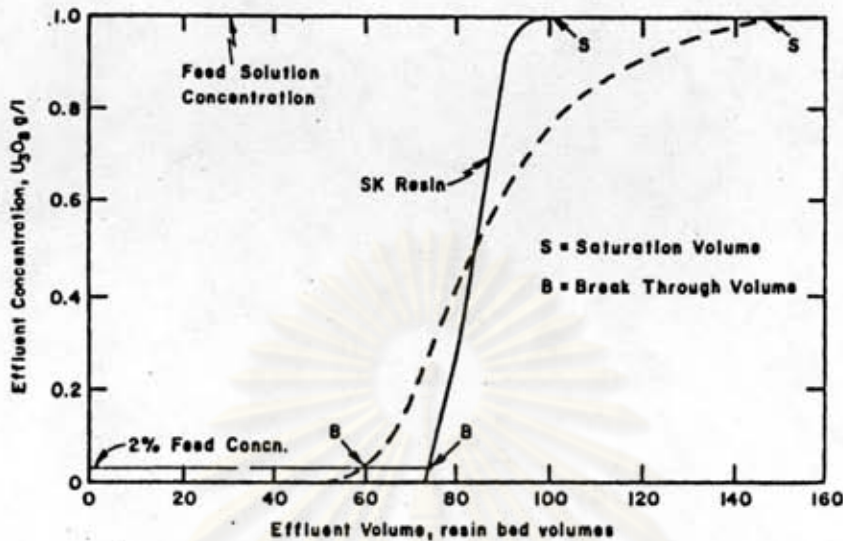
Uranyl Complex	Theoretical Maximum Capacity ( $\text{lbU}_3\text{O}_8/\text{ft}^3$ )
$[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$	10.9
$[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$	5.5
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$	5.5

ในทางปฏิบัติค่าความจุจะน้อยกว่าที่แสดงในตารางข้างต้น ทั้งนี้เพราะไอออนอื่น ๆ ที่มีในสารละลายจะเข้าแย่ง ion sites ในเรซิน ค่าความจุในการจับยูเรเนียมของเรซินจะอยู่ในช่วง 2 ถึง  $5 \text{ lb U}_3\text{O}_8/\text{ft}^3$  ของเรซิน<sup>(1)</sup>

ในการปฏิบัติงานโดยใช้ ion-exchange column สามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารละลายที่ผ่าน column ในหน่วยของ bed volume กับปริมาณของ  $\text{U}_3\text{O}_8$  ที่เหลืออยู่ใน effluent solution ดังแสดงในรูปที่ 2.32

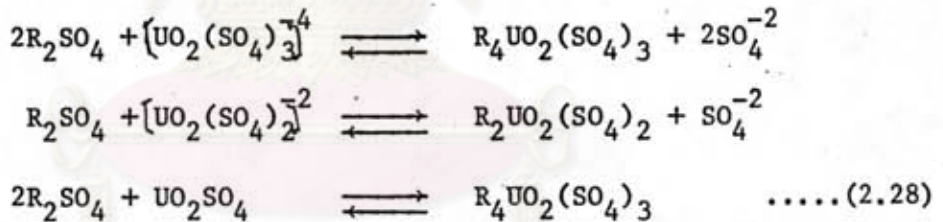
ที่เส้นที่แสดง loaded curve ของ Permutit SK Resin จากรูปแสดงให้เห็นจุด B เป็นจุด Break Through Volume จุดนี้เป็นจุดแสดงจำนวนสารละลายที่ผ่านเรซินแล้วเริ่มมี  $\text{U}_3\text{O}_8$  เหลืออยู่ใน effluent solution 2 % ของ  $\text{U}_3\text{O}_8$  ใน Feed Solution และจุด S (Saturation Volume) หมายถึงจำนวนของสารละลายที่ผ่านเรซินจนกระทั่งมี  $\text{U}_3\text{O}_8$  เหลือปนกับ effluent เท่ากับจำนวน  $\text{U}_3\text{O}_8$  ในสารละลายที่ป้อนเข้าไป (Feed Solution) นั้นหมายถึงจุดที่เรซินเริ่มอิ่มตัวจึงไม่สามารถจับยูเรเนียมได้อีก

Anion-Resin จะเลือกจับไอออนลบและจะจับกับยูเรเนียมที่รวมตัวเป็นสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ ,  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$  และ  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  ดังสมการ



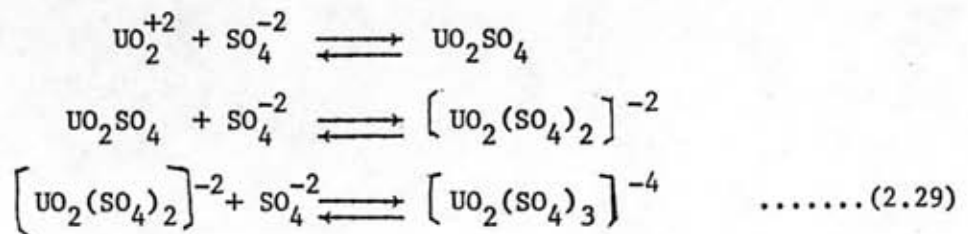
-Typical resin uranium-loading curves for column operation showing breakthrough and saturation points.

รูปที่ 2.32 แสดงจุด break through และจุดอิ่มตัวของเรซินในคอลัมน์ <sup>(8)</sup>



$[UO_2(SO_4)_3]^{-4}$  จะจับกับเรซินได้ดีกว่า  $[UO_2(SO_4)_2]^{-2}$  7 เท่าและดีกว่า  $UO_2SO_4$  ถึง 50 เท่า ซึ่งแสดงได้ด้วยค่าคงที่ของสมดุล ดังแสดงในตารางที่ 2.8

ถ้าในสารละลายมีอัตราส่วนระหว่าง  $SO_4^{-2}/U$  สูง ๆ จะทำให้เกิด  $[UO_2(SO_4)_3]^{-4}$  ได้มาก เพราะจะเป็นการเลื่อนสมดุล ของสมการ



ตารางที่ 2.8 แสดงค่าคงที่ของสมดุล ในการจับไอออนชนิดต่าง ๆ ของเรซิน (Amberlite IRA 400) <sup>(11)</sup>

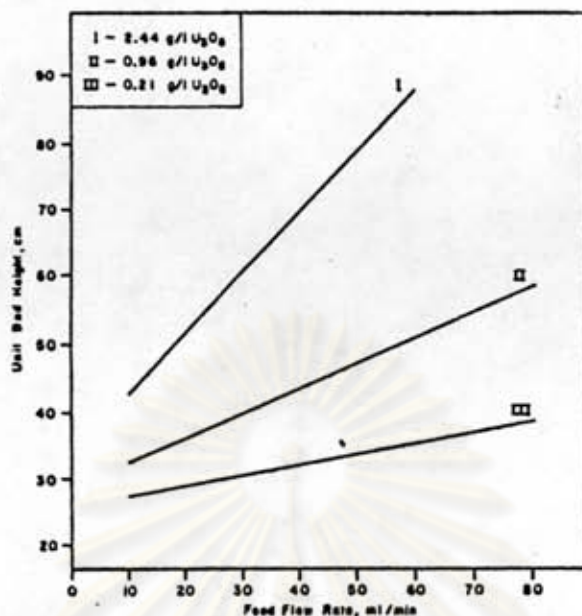
SUMMARY OF THE ION-EXCHANGE REACTIONS AND EQUILIBRIUM CONSTANTS AT 25°C IN THE SIX-COMPONENT SYSTEM AMBERLITE IRA 400, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl, NaNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> AND UO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Ion exchange reaction	Equilibrium constant
$R_2SO_4 + 2HSO_4^- \rightleftharpoons 2RHSO_4 + SO_4^{2-}$	$K_{SO_4}^{HSO_4} = 5.10$
$2R_2SO_4 + UO_2SO_4 \rightleftharpoons R_4UO_2(SO_4)_3$	$K_{SO_4}^{UO_2(SO_4)_3} = 7381.80$
$R_2SO_4 + UO_2(SO_4)_2^{2-} \rightleftharpoons R_2UO_2(SO_4)_2 + SO_4^{2-}$	$K_{SO_4}^{UO_2(SO_4)_2} = 41.41$
$R_2SO_4 + 2NO_3^- \rightleftharpoons 2RNO_3 + SO_4^{2-}$	$K_{SO_4}^{NO_3} = 72.93$
$R_2SO_4 + 2Cl^- \rightleftharpoons 2RCl + SO_4^{2-}$	$K_{SO_4}^{Cl} = 5.10$

จากสมการจะเห็นว่าถ้ามี  $SO_4^{2-}$  สูงขึ้นจะทำให้เกิด  $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$  ได้มาก แต่การเพิ่มความเข้มข้นของ  $SO_4^{2-}$  จะทำให้เกิด  $HSO_4^-$  มากขึ้น ดังสมการ 2.29/1 ถ้ามี  $SO_4^{2-}$  น้อยๆ จะทำให้เรซินจับยูเรนิล ไอออนได้มาก

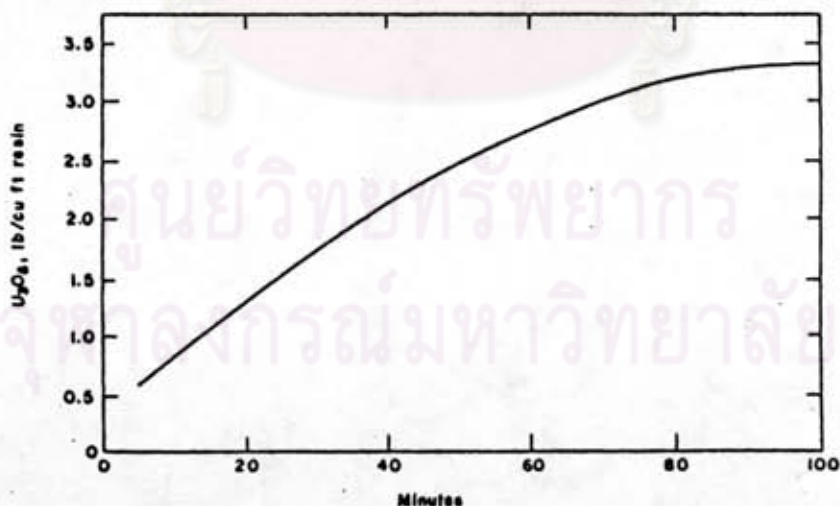


ดังนั้นถ้า pH ค่ามาก ๆ จะทำให้ในสารละลายมี  $HSO_4^-$  มากขึ้น ซึ่ง  $HSO_4^-$  จะจับกับเรซินได้ดี เช่นเดียวกับยูเรนิล ไอออน ทำให้เรซินจับยูเรนิล ไอออนได้น้อยลง ดังนั้นถ้าเพิ่ม pH จะทำให้เรซินจับกับยูเรนิล ไอออนได้มากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.36 จากการทดลองในสารละลายยูเรเนียมบริสุทธิ์พบว่าที่ pH ประมาณ 3.5 ความจุในการจับยูเรเนียมของเรซินจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนถึง pH 6.5 ที่ทำให้ยูเรเนียมตกตะกอน ในทางปฏิบัติมักจะมีไอออนอื่น ๆ ปนอยู่ด้วย เช่น ฟอสเฟตและอาร์ซีเนต ไอออน ซึ่งจะทำให้ยูเรเนียมตกตะกอนที่ pH ต่ำ (pH 2) และทั้งฟอสเฟตและอาร์ซีเนตยังสามารถรวมตัวเป็นไอออนลบ  $H_2PO_4^-$  และ  $H_2AsO_4^-$  ซึ่งสามารถจับกับเรซินได้เช่นกันและในขณะ elution ไอออนเหล่านี้จะตกตะกอนและมีบางส่วนหลุดปนไปกับยูเรเนียม ใน eluate เรซินจะจับยูเรเนียมได้มากเมื่อสารละลายที่ป้อน เข้ามีความเข้มข้นของยูเรเนียมสูง



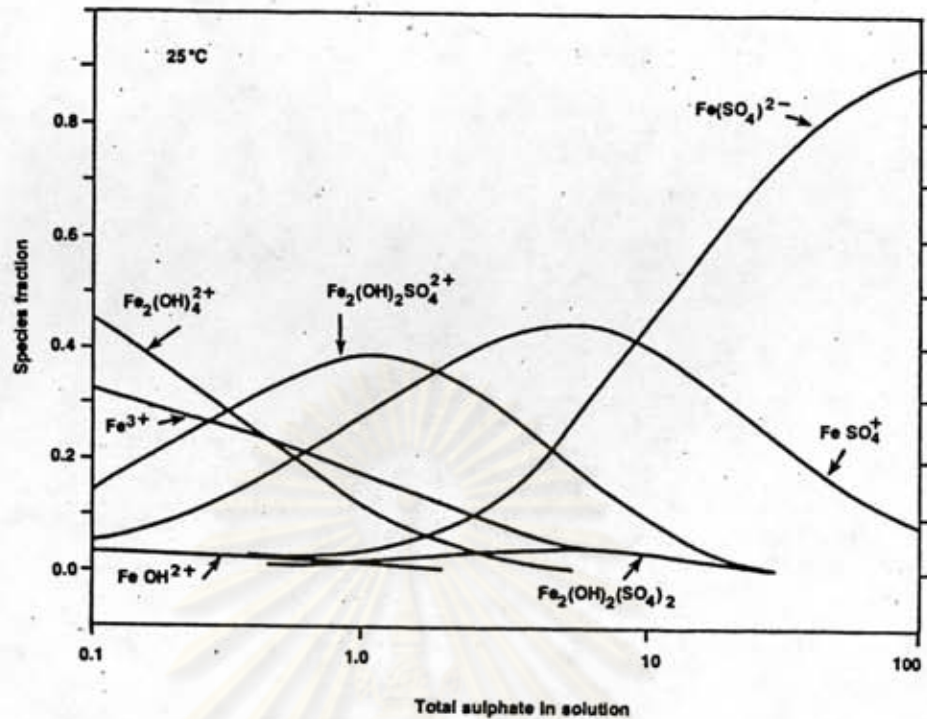
—Variation of the unit bed height as a function of the feed flow rate and uranium content.

รูปที่ 2.33 แสดงความสูงของ เรซินในคอลัมน์ที่สัมพันธ์กับอัตราการไหลของสารละลายที่  
ปล่อยผ่าน เรซินและปริมาณยูเรเนียมในสารละลาย (8)



—Typical resin bulk loading curve as determined with successive 5-minute contacts between 10 ml Permutit SKB resin and 250 ml, 1 gpl  $U_3O_8$  solution per contact.

รูปที่ 2.34 แสดงปริมาณยูเรเนียมที่จับโดยเรซิน (Permutit SKB) 10 มิลลิลิตร ให้สัมผัส  
กับสารละลายในเวลาต่าง ๆ กันโดยใช้สารละลาย 1 กรัม  $U_3O_8$  ต่อลิตร  
จำนวน 250 มิลลิลิตร (11)



Distribution diagram: system Fe(III) - OH<sup>-</sup> - SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>  
 Fe(III) = 0.05M, I = 3.0, pH = 2.0.

รูปที่ 2.35 แสดงการเกิดไอออนเชิงซ้อนของเหล็กชนิดต่าง ๆ กับ SO<sub>4</sub><sup>=</sup> ในการทำ Anion Exchange ซึ่งควรเลือกใช้ปริมาณของ SO<sub>4</sub><sup>=</sup> ที่ทำให้เหล็กเกิดไอออนเชิงซ้อนที่มีประจุบวก ซึ่งไม่จับกับเรซิน<sup>(11)</sup>

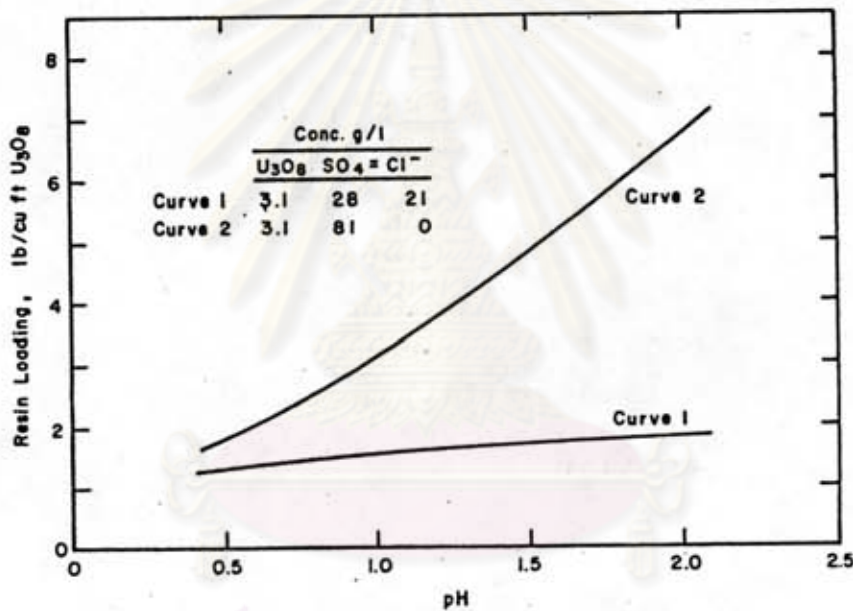
ตารางที่ 2.9 แสดงความสามารถในการจับยูเรเนียมเมื่อมีไอออนชนิดต่าง ๆ ปนอยู่<sup>(11)</sup>

THE CONCENTRATION OF COMPETING IONS REQUIRED  
 TO REDUCE EQUILIBRIUM URANIUM EXTRACTION BY 50% FROM  
 ACID LIQUORS

Ionic species	Reference solution (g/ltr)	Strong-base IX resin (g/ltr)	Weak-base IX resin (g/ltr)	Tertiary amine (g/ltr)
Cl	nil	3-3.5	3-3.5	2.6
NO <sub>3</sub>	nil	2.5-3.0	2.5-3.0	1-2
SO <sub>4</sub>	25.0	> 100	> 100	50-70
pH	1.7	0.8-1.2	0.7-1.0	0.3-0.5
Fe <sup>3+</sup>	2.2	7-10	> 10	no effect
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	50 ppm	20-25	15-22	5-7 (5%v/v)

ถ้าสารละลายมีคลอไรด์และไนเตรต อีออนเข้มข้น 2 g/l จะมีผลต่อการรวมตัวเป็นยูเรนิล อีออน ซึ่งเป็นผลทำให้ถูกจับโดยเรซินได้น้อยลง ทั้งนี้เพราะอีออนทั้งสองจะทำให้ยูเรนิล อีออนรวมตัวเป็นอีออนเชิงซ้อนที่มีประจุบวกและไม่มีประจุซึ่งจะไม่จับกับ Anion-exchange Resin

นอกจากนี้ทั้งไนเตรต อีออน และคลอไรด์ อีออน ยังจับกับเรซินได้อีกด้วย ด้วยเหตุดังกล่าวจึงทำให้ยูเรเนียมจะถูกจับโดยเรซินได้น้อยลง



รูปที่ 2.36 แสดงผลของ pH ที่มีต่อความสามารถในการจับยูเรเนียมของเรซิน (11)

จากรูปที่ 2.36 Curve 1 แสดงผลอันเกิดจาก Cl<sup>-</sup> และ SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> ที่มีต่อความสามารถในการจับยูเรเนียมของเรซิน

ตารางที่ 2.9 แสดงปริมาณของอีออนที่เจือปนที่มีผลทำให้ความจุของเรซินที่จะจับยูเรเนียมลดลง 50 % ตัวอย่างเช่น ถ้ามีคลอไรด์ อีออน 3 ถึง 3.5 g/l จะทำให้ strong-base resin จับยูเรเนียมลดลงจาก 20-25 g/l เป็น 10-12.5 g/l จากสารละลายที่ป้อนเข้า ที่มี U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 50 ppm (11)

คลอไรด์ อีออนจะมีในการย่อยสลายแร่ที่ผ่านการเผาแร่ด้วยเกลือ (NaCl) จะทำให้มีคลอไรด์ อีออน ในสารละลายมาก ถ้ามีคลอไรด์ อีออน มากกว่า 2 โมลาร์ ยูเรเนียมจะรวมตัวกับคลอไรด์ อีออนเป็น anionic chloride ซึ่งจะจับกับ Anion-Exchange Resin ได้ แต่ถ้ามีคลอไรด์ อีออน ประมาณ 5 โมลาร์ จะทำให้ยูเรนิล อีออนรวมตัวกับคลอไรด์เป็น Anionic Chloride ลดลง

$Fe^{+3}$  และ  $VO_4^{-3}$  มักจะมีปนอยู่ในสารละลายเสมอ และสามารถรวมตัวเป็นอีออนเชิงซ้อน แต่อีออนทั้งสองจะไม่สามารถรวมตัว เป็นอีออนเชิงซ้อนถ้าอยู่ใน Reduced state

$Fe^{+3}$  จะรวมตัวกับ  $SO_4^{-2}$  เป็นอีออนเชิงซ้อน  $[Fe(SO_4)_n]^{(3-2n)}$  หรือ  $[Fe(OH)(SO_4)_2]^{-2}$  ซึ่งการรวมตัวดังกล่าวจะเพิ่มขึ้นเมื่อ pH เพิ่มขึ้น และเพิ่มขึ้นในอัตราสูงกว่าการรวมตัว เป็นอีออนเชิงซ้อนของยูเรนิล อีออน (8)

เหล็กที่มีอยู่ในสารละลายจะทำให้เรซินจับยูเรเนียมได้น้อยลง ดังแสดงในตารางที่ 2.10

ตารางที่ 2.10 แสดงผลของ  $Fe^{+3}$  ที่มีต่อความสามารถในการจับยูเรเนียมของเรซิน (8)

Feed Solution Composition	pH	Uranium loading lb $U_3O_8$ /ft <sup>3</sup>
1 g/l $U_3O_8$	1.5	4.6
0.5 g/l $U_3O_8$ , 5 g/l $Fe^{+3}$	1.5	2.9

กระบวนการผลิตในอาฟริกาใต้ leach liquor มีอัตราส่วน  $Fe^{+2}/UO_2^{+2} = 50$  จะทำให้ 10 % ของเรซินจับอยู่กับเหล็ก 40 % จับอยู่กับยูเรเนียม และ 50 % จะจับอยู่กับ  $SO_4^{-2}$  และ  $HSO_4^-$  (8)

วาเนเดียมที่มี Oxidation +5 สามารถเกิดเป็นอีออนลบ ( $VO_3^-$  และ  $VO_4^{3-}$ ) ซึ่งอีออนทั้งสองสามารถจับกับเรซินได้ดี ซึ่งจะทำให้เรซินจับยูเรเนียมได้น้อยลง อีออนของวาเนเดียมจะ elute ออกจากเรซินได้ยากซึ่งจะทำให้ความจุของเรซินลดลง



ในทางปฏิบัติจึงต้องปรับสภาพ ออกซิเดชัน ของจาเนเดียมจาก  $V^{+5}$  เป็น  $V^{+4}$  โดยใช้ตัว Reducing agent (Fe, Al, Zn Metal) หรือ  $SO_2$ ,  $H_2S$  แต่  $SO_2$ ,  $H_2S$  จะไม่นิยมใช้เพราะก๊าซทั้งสองจะรวมตัวเป็น Sulfites หรือ Polythionate ซึ่งจะจับกับเรซินได้ดี การเติมโลหะ เหล็กลงไปในสารละลายเพื่อควบคุมให้ค่า Reduction Potential อยู่ในช่วง 400 ถึง 450 มิลลิโวลต์ โลหะเหล็กที่เติมจะทำหน้าที่เปลี่ยนออกซิเดชันของ  $Fe^{+3}$  ให้เป็น  $Fe^{+2}$  แล้ว  $Fe^{+2}$  ที่เกิดขึ้นจะไป เปลี่ยนออกซิเดชันของ  $V^{+5}$  เป็น  $V^{+4}$

รูปที่ 2.35 แสดงปริมาณของสารประกอบเชิงซ้อนของ  $Fe^{+3}$  ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของ  $SO_4^{-2}$  ต่าง ๆ จะเห็นว่าที่ความเข้มข้นของ  $SO_4^{-2}$  สูง ๆ จะทำให้  $Fe^{+3}$  เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน  $[Fe(SO_4)]^{-2}$  และ  $[FeOH(SO_4)_2]^{-2}$  ซึ่งจับกับเรซินได้ ดังนั้นจึงต้องลดปริมาณของ  $SO_4^{-2}$  โดยให้มี  $SO_4^{-2}$  ได้ไม่เกิน 1 g/l เพราะเหล็กจะเกิดเป็นอออนเชิงซ้อนที่มีประจุบวก ซึ่งจะไม่จับกับ Anion-Exchange Resin ในทางปฏิบัติมักใช้ pH ค่ากว่า 2 แต่จะต้องไม่ต่ำกว่า 1.4 เพราะจะทำให้เกิด  $HSO_4^-$  มากขึ้น

อีลูชัน (Elution) เป็นการแยกเอายูเรเนียมออกจากเรซิน ซึ่งหลักในการชะล้าง อาจจะเป็นการใช้อออนอื่นให้จับกับ เรซินแทนยูเรเนียม ซึ่งวิธีการนี้จะต้องใช้ความเข้มข้นของอออนที่เป็นตัวแลกเปลี่ยนสูง จะต้องใช้เวลาในการอีลูชัน (elution) นาน และจะต้องใช้สารละลายที่ใช้ชะล้างปริมาณมาก อีกวิธีอาจใช้อออนที่รวมตัวกับยูเรเนียม เป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่ไม่จับกับเรซิน เช่น ใช้สารละลายของไนเตรด หรือคลอไรด์ที่เจือจาง ซึ่งสารเหล่านี้จะเป็นตัวทำให้ยูเรเนียมรวมตัว เป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุบวกหรือ เป็นกลาง ซึ่งไม่จับกับ Anion-Exchange Resin ยูเรเนียมจะหลุดออกมาจากเม็ดของเรซินแพร่ออกสู่สารละลาย ซึ่งอัตราการชะล้างจะขึ้นอยู่กับอัตราการแพร่ของยูเรเนียมออกจากเรซิน

เรซินแต่ละชนิดจะมีคุณสมบัติแตกต่างกันไป แต่ในทางปฏิบัติจะต้องเลือกสารที่เป็นตัวอีลูต (Eluant) ให้เหมาะสม เพื่อจะชะล้างยูเรเนียมออกได้อย่างรวดเร็ว และใช้ Eluant ในปริมาณน้อย ๆ ชะล้างที่ดี แสดงในรูป 2.37 เส้นที่แสดงการชะล้างที่ดีคือ จะให้ความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลาย (Eluate) สูง

ตารางที่ 2.11 แสดงสารที่ใช้เป็นตัวอิลูต (Eluant) กับเรซินชนิด Strong-Base<sup>(11)</sup>

ELUTION REAGENTS USED WITH STRONG-BASE  
ION-EXCHANGE RESINS

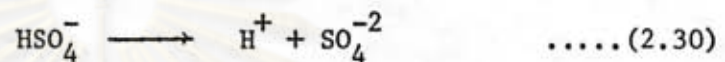
Reagent	Concentration (g/ltr)	Temperature (°C)	Contact time (h*)	Flowrates (m/h)	Absorbed species
HNO <sub>3</sub>	25				
(NH <sub>4</sub> )NO <sub>3</sub>	50-75	20-25	1-13	0.7-0.9	UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>4-</sup>
SO <sub>4</sub>					
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	105-120	20-25	8-12	1.5-2.0	UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>4-</sup>
		45-50	3	6-8	
NaCl	50-55				
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	20-25	6	2-5	UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>4-</sup>
NaCl	60	25	6	1-3	UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>4-</sup>
NaCl	90-110				
NaHCO <sub>3</sub>	4	10-20	3-4	1.5	UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>4-</sup>
NaHCO <sub>3</sub>	50-80				
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	70-120	20-25	4-5	215	UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>4-</sup>

\* Contact time for the given conditions sufficient to give a residual uranium value on the eluted resin of < 1 g/ltr.

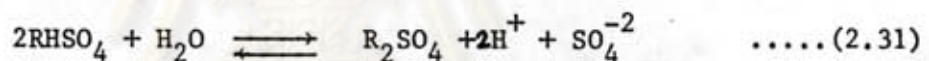
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เรซินที่ดีจะต้องชะล้างยูเรเนียมออกได้ง่ายดังแสดงด้วยเส้นทึบ โดยปกติ Weak Base Resin จะมีอัตราการชะล้างช้ากว่า Strong Base Resin

รูปที่ 2.38 เปรียบเทียบชนิดของสารละลายที่ใช้ชะล้างยูเรเนียมชนิดต่าง ๆ จะเห็นว่า ในกรดชะล้างยูเรเนียมได้เร็วกว่าคลอไรด์ถึง 2 เท่า แต่ทั้งในกรดและคลอไรด์จะทำให้เรซินจับกับยูเรเนียมได้น้อยในวัฏจักรต่อไป กระบวนการชะล้างด้วยซัลเฟตจะมีอัตราในการชะล้างช้ากว่าสารทั้งสอง ในทางปฏิบัติใช้  $H_2SO_4$  1 โมลาร์เป็นตัวชะล้าง ซึ่งมีความเข้มข้นกรดสูง ๆ จะทำให้เกิดมี  $HSO_4^-$  มาก ดังสมการ



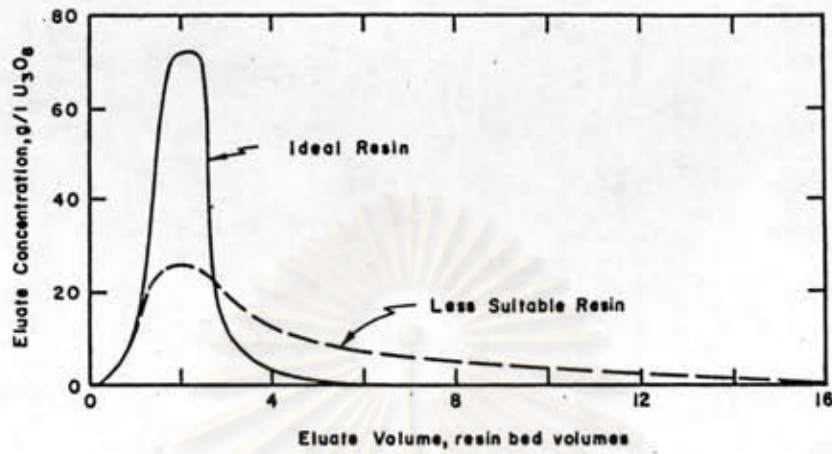
$HSO_4^-$  ที่เกิดจะเข้าไปแทนที่ยูเรนิลแอนไอออน และ  $HSO_4^-$  จะถูกเปลี่ยนเป็น  $SO_4^{2-}$  ในขั้น Washing โดยทำปฏิกิริยากับน้ำซึ่งจะได้เรซินที่อยู่ในรูปซัลเฟต พร้อมทั้งจะกลับไปยังจับยูเรนิลแอนไอออนต่อไป



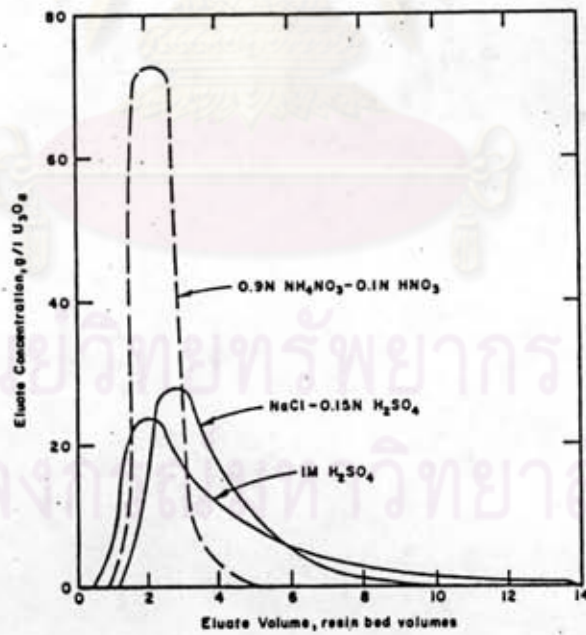
อุณหภูมิมีนัยว่ามีส่วนสำคัญต่อการชะล้าง เพราะจะลดเวลาที่ใช้ชะล้างลงดัง เช่นการชะล้างด้วย 10.5 %  $H_2SO_4$  การเพิ่มอุณหภูมิจาก 20 ถึง 45 °C จะทำให้สามารถลดเวลาชะล้างลงได้ถึง 65 % ดังแสดงในตารางที่ 2.11

ในสารละลายที่ใช้ชะล้างจะต้องเติมกรดลงไปด้วย เพื่อป้องกันมิให้ยูเรเนียม เกิดตกตะกอน ในขณะที่ทำการชะล้างโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) โดยปกติมักใช้กรดผสมลงไป 0.1 นอร์มอล ก็เป็นการเพียงพอ แต่อาจจะเพิ่มได้ถึง 0.5 นอร์มอล การเติมกรดมาก ๆ จะทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายสูง เพราะจะต้องสะเทินกรดในขั้นตกตะกอน กรดซัลฟูริกจะเป็น eluant ที่ราคาถูกกว่ากรดไนตริกและกรดไฮโดรคลอริก

คลอไรด์สามารถใช้เป็นสารที่ใช้ชะล้างยูเรเนียม ในกระบวนการที่ใช้กรดได้ดีซึ่งจะใช้คลอไรด์ อีออนเข้มข้น 0.5 ถึง 1.5 โมลาร์ ถ้าเข้มข้นเกิน 1.5 โมลาร์จะทำให้ประสิทธิภาพในการชะล้างลดลง และที่ความเข้มข้นใกล้เคียง 5 หรือ 6 โมลาร์



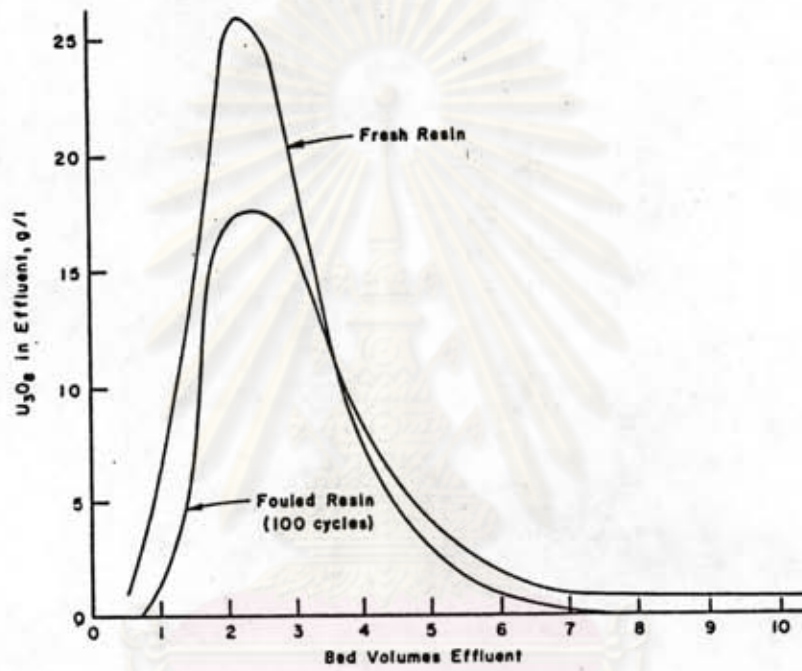
รูปที่ 2.37 แสดงการ elution จากเรซินที่ดีและไม่ดี<sup>(8)</sup>



รูปที่ 2.38 แสดงการอีลูตยูเรเนียมออกจากเรซินโดยใช้สารละลายชนิดต่าง ๆ<sup>(8)</sup>

คลอไรด์ อีออนจะรวมตัวกับยูเรนิล อีออน เป็นสารประกอบเชิงซ้อน  $[UO_2Cl_4]^{-2}$  ซึ่งจับกับเรซินได้ดี ข้อดีของการใช้คลอไรด์ อีออน ความเข้มข้นสูง ๆ (5 โมลาร์ NaCl) จะทำให้ยูเรนิล อีออนรวมตัวกับคลอไรด์ อีออน เป็นอีออนเชิงซ้อนกับคลอไรด์คือยูเรนิลและสารประกอบเชิงซ้อนนี้จะสลายตัวด้วยน้ำในขณะ Washing เพื่อแยกยูเรเนียมที่ยังคงค้างอยู่ ซึ่งจะได้คลอไรด์ อีออนกลับคืนมาและสามารถนำกลับไปใช้ใหม่ ในทางปฏิบัติมักใช้ 0.9 โมลาร์  $NH_4Cl$  หรือ NaCl ผสมกับ 0.1 โมลาร์ HCl หรือ  $H_2SO_4$  pH ประมาณ 1.0 ตามทฤษฎีเรซินที่มีความจุ 1.25 Milliequivalent ต่อเรซิน 1 มิลลิลิตร จะใช้คลอไรด์ อีออน 2.76 ปอนด์ต่อลูกบาศก์ฟุตของเรซิน หรือ 0.69 ปอนด์ของคลอไรด์ อีออน ที่ใช้คือ  $U_3O_8$  หนึ่งปอนด์ แต่ตามความเป็นจริงแล้ว จะใช้คลอไรด์ อีออน 0.5 ถึง 2.5 ปอนด์ต่อ  $U_3O_8$  หนึ่งปอนด์  $SO_4^{-2}$  จะเกิดขึ้นขณะชะล้าง ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพในการชะล้างของคลอไรด์ อีออนลดลง ซึ่งจะต้องใช้สารละลายปริมาณมากขึ้นถึง 50 % ถ้ามี  $SO_4^{-2}$  ชั่ว 10 ถึง 60 กรัมต่อลิตร โดยทั่วไปมักพบ  $SO_4^{-2}$  เกิดขึ้นอยู่ในช่วง 35 และ 50 กรัมต่อลิตร ถ้ามี  $SO_4^{-2}$  เกิดขึ้นมากกว่า 60 กรัมต่อลิตร จะทำให้เกิดผลที่ซับซ้อนขึ้น กล่าวคือ ผลจะขึ้นอยู่กับอีออนบวกที่มีใน Eluant Solution ถ้ามี  $NH_4^+$  ปริมาณของสารละลายที่ใช้ชะล้างจะลดลงถ้าปริมาณของ  $SO_4^{-2}$  เพิ่มขึ้น แต่ถ้า  $SO_4^{-2}$  เพิ่มขึ้นประมาณ 150 กรัมต่อลิตร จะมีผลเช่นเดียวกับที่ไม่มี  $SO_4^{-2}$  ถึงอย่างไรก็ตามปริมาณของสารละลายที่ใช้จะไม่ลดลงเลยถ้าอีออนบวกเป็น  $Na^+$  และ  $Mg^+$  ถ้าเป็น  $Mg^+$  ปริมาณสารละลายจะเพิ่มขึ้นประมาณ 300 % ถ้ามี  $SO_4^{-2}$  เกิดขึ้น 200 กรัมต่อลิตร การชะล้างยูเรเนียมด้วยสารละลายในเตรคซึ่งจะใช้  $NO_3^-$  เข้มข้นประมาณ 1 โมลาร์ ถ้า  $NO_3^-$  ต่ำกว่า 0.8 โมลาร์จะทำให้อัตราการชะล้างต่ำ แต่ถ้าใช้  $NO_3^-$  เข้มจนกระทั่งอยู่ในช่วงความเข้มข้นที่ทำให้ไม่มีการรวมตัว เป็นอีออนเชิงซ้อนของยูเรเนียมที่มีประจุบวกซึ่งจะต้องใช้  $NO_3^-$  1.2 โมลาร์ และจะต้องให้ความเข้มข้นของกรดอย่างน้อย 0.1 นอร์มอล ถ้าความเข้มข้นของกรดเพิ่มขึ้นจะทำให้ยูเรเนียมแยกออกจากเรซินได้ยากขึ้น ถ้าเพิ่มความเข้มข้นของกรดถึง 0.4 นอร์มอลจะทำให้กรดไนตริกซึ่งเป็นตัว Oxidizer จะ Oxidized polythionate ซึ่งจับอยู่กับเรซิน จะเป็นการลด poison ของเรซินไปด้วย

จากการคำนวณเรื่องมวลสารสัมพันธ์ปริมาณ  $NO_3^-$  ที่ใช้สำหรับ เรซินชนิดที่มีความจุ 1.25 Melliequivalent/Milliliter จะต้องใช้  $NO_3^-$  4.82 ปอนด์ต่อ เรซินหนึ่งลูกบาศก์ฟุต ซึ่งเท่ากับ 1.21 ปอนด์  $NO_3^-$  ต่อหนึ่งปอนด์ของ  $U_3O_8$  เมื่อเรซินมียูเรเนียมจับอยู่ 4 ปอนด์ต่อลูกบาศก์ฟุต ในทางปฏิบัติแล้วจะใช้ 1.25 ถึง 2.0 ปอนด์ของ  $NO_3^-$  ต่อ  $U_3O_8$  หนึ่งปอนด์<sup>(8)</sup>



รูปที่ 2.39 แสดงการชะล้างยูเรเนียมออกจากเรซินใหม่และเรซินที่ใช้งานมาแล้ว 100 Cycles<sup>(8)</sup>

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การชะล้างด้วยกรดซัลฟูริกใช้กรด  $H_2SO_4$  1.6 โมลาร์<sup>(8)</sup> การชะล้างด้วย  $SO_4^{-2}$  จะชะล้างยูเรเนียมออกมาช้าและต้องใช้ปริมาณสารละลายมาก แต่เนื่องจากการชะล้างด้วย  $SO_4^{-2}$  มีราคาถูกกว่า  $NO_3^-$  และ  $Cl^-$  และยังสามารถใช้กับกระบวนการ Eluex Process ซึ่งจะต้องสกัดด้วยเอมีน หลังการชะล้างโดยวิธีนี้ต้องใช้กรด  $H_2SO_4$  2.5 ปอนด์ต่อปอนด์ของ  $U_3O_8$  และเพื่อเป็นการปรับอัตราการชะล้างโดยผสม  $(NH_4)_2SO_4$  ประมาณ 100 กรัม/ลิตร ลงในกรด  $H_2SO_4$  1.0 โมลาร์ ในบางครั้งการชะล้างด้วย  $Cl^-$  สามารถทำให้มียูเรเนียมในการชะล้าง 5 ถึง 10 กรัม  $U_3O_8$ /ลิตร ถ้าใช้  $NO_3^-$  จะได้สารละลายเข้มข้น 10 ถึง 20 กรัม  $U_3O_8$ /ลิตร

การชะล้างจะเป็นการแยกยูเรเนียมออกจากเรซิน แต่ออนซึ่งจับกับเรซินได้ก็ไม่สามารถชะล้างออกมาพร้อมกับยูเรเนียมโดยใช้สารละลายธรรมดาได้ ออนเหล่านี้เรียกว่า poisons, poison นี้จะจับอยู่กับเรซินจึงทำให้ความจุของเรซินลดลงในวัฏจักรต่อไป ดังนั้นจึงจำเป็นต้องชะล้างเอาออนเหล่านี้ออกจากเรซิน เรียกว่าการทำให้กลับสู่สภาพเดิม (Regeneration)

Poisons ที่มักจะเกิดขึ้นคือ ซิลิกา โมลลิเบคัม Polythionates ซัลเฟอร์ ไทเทเนียม นอกจากนี้ในบางแห่งอาจจะมีตัวอื่น ๆ อีก เช่น ในแอฟริกาใต้มีสารประกอบเชิงซ้อนของโคบอลต์ ไซโอไซยาเนต (Thiocyanate) ในอเมริกาและแคนาดายังมี poisons พวกเซอร์โคเนียม, ซาฟเนียม, ทอเรียม, ไนโอเบียม และนอกจากนี้ยังมีสารอินทรีย์ที่สามารถละลายมากับน้ำจะทำให้ความเป็นรูปทูนของเรซินลดลง เช่น ตะกอน  $CaCO_3$  อาจจะมีขึ้นได้ในเรซิน โดยเฉพาะอย่างยิ่งในสารละลายคาร์บอเนต

ซิลิกาที่ละลายอยู่ในสารละลาย ถ้า pH น้อยกว่า 4 ซิลิกาจะรวมตัวกับออนลบเป็นออนเชิงซ้อนที่สามารถจับกับเรซินได้ ความสามารถในการรวมตัวของออนกับซิลิกาจากน้อยไปหามากได้ดังนี้  $NO_3^- < Cl^- < SO_4^{-2}$  ถึงแม้ว่า pH สูงขึ้นจะทำให้เรซินรวมตัวกับซิลิกาเป็นโพลีเมอร์ (polymer) ขนาดใหญ่หรืออาจเป็นเจล (gel) ขึ้นในโครงสร้างของเรซินในกระบวนการ Washing เพื่อแยก  $H^+$  ออกจาก  $HSO_4^-$  ที่จับอยู่กับเรซินจะทำให้ pH ในเรซินเพิ่มขึ้นซึ่งจะทำให้เกิดการตกตะกอนของซิลิกาในเม็ดเรซินมากขึ้น ซึ่งจะทำให้อัตราการแลกเปลี่ยนออนลดลง ถ้ามีซิลิกาในเรซินเพิ่มขึ้นถึง 8 ถึง 10 % (4 ปอนด์ต่อลูกบาศก์ฟุต) ซึ่งจะเป็นผลทำให้เรซินใช้งานต่อไปไม่ได้

โมลลิเคนัม สามารถจะเกิดอออนเชิงซ้อนกับซัลเฟตซึ่งสามารถจับกับ เรซินได้ในสารละลายที่เป็นกรด ทั้งสเตรนก็สามารถเกิดเป็นอออนลบ ซึ่งจะจับกับ เรซินได้เช่นกัน โมลลิเคนัมที่ละลายอยู่ในสารละลาย 20-50 ppm ในจำนวนนี้จะจับกับ เรซินได้เพียง 40-50 % แต่ในระบบที่กระทำต่อเนื่องจะทำให้มีปริมาณของโมลลิเคนัมเพิ่มมากขึ้น ภายในเรซินโมลลิเคนัมจะรวมตัวเกิดเป็นตะกอนที่เกิดจากการ polymerized ซึ่งไม่มีผลต่อความจุของเรซิน แต่จะทำให้อัตราการแลกเปลี่ยนอออนลดลง เช่นเดียวกับกรณีของซิลิกา แต่ถ้าใช้คลอไรด์อออนเป็นตัวชะล้าง จะทำให้ความจุลดลง 10 % ถ้ามีโมลลิเคนัมในเรซิน ดังนั้นในการป้องกันปัญหาดังกล่าวจึงควรควบคุมไม่ให้มีโมลลิเคนัมในเรซินเกินกว่า 0.01 และ 0.02 กรัมต่อลิตรหรืออาจจะเลือกใช้สารละลายที่เหมาะสมสำหรับกรณีที่มีโมลลิเคนัม เช่น  $\text{NO}_3^-$  หรือ  $\text{SO}_4^{2-}$

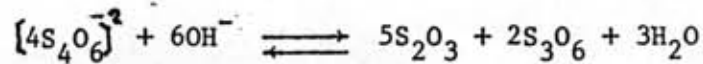
อออนอื่น ๆ ซึ่งจะทำให้เกิด Mechanical poison ได้แก่ Ti, Zn, Hf, Nb, Sb, As ซึ่งจะเกิดเป็นอออนเชิงซ้อนและจับอยู่กับ เรซินได้ เช่นเดียวกับ  $\text{SO}_4^{2-}$  แต่เมื่ออออนเหล่านี้ทำปฏิกิริยากับน้ำจะเกิดตะกอนไปอุดตันรูของ เม็ดเรซิน ทำให้อัตราการแลกเปลี่ยนอออนลดลง

ทอเรียมสามารถรวมตัวกับซัลเฟตอออน เป็นอออนเชิงซ้อนในสภาวะที่มีความเป็นกรดต่ำ ๆ เช่นเดียวกับ Ti และ Zr

Polythionate จะทำให้เกิด chemical poisoning ซึ่งจะจับกับเรซินอย่างแข็งแรง ทำให้ Capacity ของเรซินลดลง สารนี้เกิดจากการออกซิไดซ์ อย่างไม่สมบูรณ์ของสารประกอบซัลเฟอร์เกิดระหว่างการย่อยสลายแร่ เช่น สหรัฐอเมริกาใช้  $\text{MnO}_2$  เป็นตัวเพิ่มออกซิเจน จะทำให้มีปริมาณความเข้มข้นของ polythionate ในสารละลายสูงมาก แต่เมื่อใช้โซเดียมคลอไรด์แทน  $\text{MnO}_2$  จะทำให้เกิดการออกซิไดซ์ อย่างสมบูรณ์ขึ้นทำให้มีปริมาณของ polythionate ในสารละลายน้อยกว่า 10 ppm ซึ่งในสารละลายไม่ควรมีสารนี้เกิน 50 ppm การสลายตัวของสารนี้ทำให้เกิดก๊าซ  $\text{NO}_2$  ส่วนซัลเฟอร์จะทำให้เกิด Mechanical poison ซึ่งจะนำออกจากเรซินได้ยาก การใช้สารละลายที่เป็นกรดชะล้าง (0.25 ถึง 0.3 นอร์มอล) จะช่วยกำจัดสาร polythionate จากเรซิน โดยทำให้สลายตัวในสารละลาย

การทำ Regeneration โดยปกติมักจะใช้สารละลายของ NaOH กำจัดโมลลิเคนัมได้ในช่วง 5 ถึง 10 bed volumes ของ Regeneration Solution ที่ประกอบด้วย NaOH หรือ  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5 % และ  $\text{Cl}^-$  หรือ  $\text{NO}_3^-$  0.1 โมลาร์ การกำจัด Tetrathionate ที่มีในเรซินใช้ NaOH 5 ถึง 10 เปอร์เซ็นต์ จะเกิดปฏิกิริยาดังนี้





Trithionate และ Thiosulfate จะยังคงอยู่ในเรซิน ซึ่งกำจัดออกโดยทำปฏิกิริยากับสารละลายเกลือหรือกรด ซัลเฟอร์จะค่อย ๆ เปลี่ยนเป็น polysulfide โดยให้ทำปฏิกิริยากับค่างแล้วตามด้วย  $Cl^-$

การกำจัดซัลฟิดาทำได้โดยใช้ค่างถ้าเป็นคอลัมน์จะต้องผ่านสารละลายของเกลือที่เป็นกลางก่อนเพื่อป้องกันมิให้ค่างสัมผัสกับเรซินที่ยังชุ่มด้วยกรด เพราะถ้าผ่าน 5 % NaOH โดยตรงจะทำให้เกิดตะกอนในการกำจัดซัลฟิดานี้ จะต้องใช้ NaOH 12 ถึง 20 ปอนด์ต่อเรซินหนึ่งลูกบาศก์ฟุต และก่อนที่จะผ่านสารละลายกรดลงไปต้องทำให้เรซิน เป็นกลางก่อนโดยใช้สารละลายของเกลือที่เป็นกลางผ่านลงไปคอลัมน์ก่อน

กรดซัลฟูริก (12 นอร์มอล) ใช้ในการกำจัด Ti, Sr, Mo, Th, Fe, Si และสารอินทรีย์ แต่โมลิบดีนัมและซัลฟิดาจะถูกกำจัดออกได้ต้องให้ทำปฏิกิริยาต่อด้วย 10 % NaOH<sup>(9)</sup>

วิธีการทำ Regeneration โดยวิธีอื่น ๆ จะใช้กรด  $H_2SO_4$  และ Ammonium bifluoride ซึ่งจะทำให้เกิด HF เพื่อกำจัด Si และ Ti ใช้สารละลายของ alkaline cyanides เพื่อชะล้าง polythionates ซัลเฟอร์และซัลฟิดา ซัลเฟอร์หรือสารละลาย  $Na_2S$  สามารถใช้กำจัด polythionates ได้เช่นกัน สำหรับการกำจัด  $CaCO_3$  ที่ติดอยู่ที่ผิวของเรซิน อาจทำได้โดย Treatment ด้วย HCl หรือ  $HNO_3$  ในช่วง pH ประมาณ 1 ถ้าใช้กรด  $HNO_3$  จะต้องแช่เรซิน 8 ชั่วโมง ถ้าใช้กรด HCl จะต้องแช่เรซินนาน 4 วัน

อัตราการไหลของ Regeneration ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความเข้มข้นของสารที่ใช้ Regeneration agent ช่วงเวลาที่ใช้ในการปล่อย Regeneration solution ผ่านเรซิน โดยปกติมักใช้ 40 นาที ซึ่งอาจจะมากกว่านี้ ถ้าสัดส่วนของซัลฟิดาและอ็อกไซด์ทั้งหมด ( $SiO_2/TA$ ) ในสารละลายที่ป้อนเข้าระบบสูงขึ้น และปริมาณความเข้มข้นของ Regeneration solution ค่า และไม่สามารถเพิ่มอุณหภูมิของสารละลาย จะต้องใช้อัตราการไหลของ Regeneration solution ลดลง ตารางที่ 2.11/1 แสดงความเข้มข้นและความถี่เฉพาะของสารละลาย NaOH ที่ใช้เป็น Regeneration solution เพื่อใช้คำนวณหาอัตราการไหลของ Regeneration solution<sup>(14)</sup>

ตารางที่ 2.11/ แสดงความเข้มข้นและความถ่วงจำเพาะของสารละลาย NaOH

NaOH(%)	NaOH(กรัม/ลิตร)	ความถ่วงจำเพาะ
1	10.10	1.0095
2	20.41	1.0207
3	30.95	1.0318
4	41.71	1.0428
5	52.69	1.0538
6	63.89	1.0648
8	86.95	1.0869

ตัวอย่างการคำนวณใช้ 80 กรัม NaOH ต่อเรซิน 1 ลิตร ในการ Regeneration 1 cycle ความเข้มข้น 4 % NaOH contact time 40 นาที จากตาราง 2.11/NaOH 4 % ประกอบด้วย 41.71 กรัม NaOH ต่อลิตร ดังนั้นจะต้องใช้สารละลาย  $\frac{80}{47.71} = 1.9$  ลิตรของสารละลาย NaOH ต่อเรซิน 1 ลิตร ดังนั้นจะต้องใช้อัตราการไหล =  $\frac{1.9 \times 60}{40} = 3$  bv/h

#### Fixed Bed Column Ion Exchange

ถังบรรจุเรซินเป็นรูปทรงกระบอกทำด้วยเหล็กม้วนด้วยยางเพื่อป้องกันการกัดกร่อน โดยปกติมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 6 ถึง 9 ฟุต สูง 12 ถึง 15 ฟุต บรรจุเรซิน 200 ถึง 300 ลูกบาศก์ฟุต ให้ความสูงของเรซิน 5 ถึง 6 ฟุต<sup>(8)</sup> อัตราการไหลของสารละลายที่จะผ่านเรซิน ดังแสดงในตารางที่ 2.12 ข้อมูลที่ได้จากการใช้ความสูงของเรซินประมาณ 5 ฟุต คำนวณอัตราการไหลจากพื้นที่หน้าตัด<sup>(8)</sup>

ตารางที่ 2.12 Solution Flow Rates in Column Ion Exchange<sup>(8)</sup>

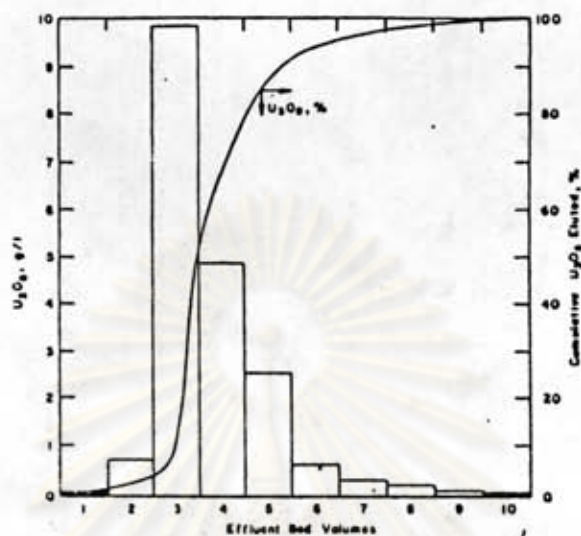
Cycle	Flow rate		Residence time, min
	gpm/cu ft	gpm/sq ft	
Adsorption	0.9-1.3	4.5-7.0	2.3-3.3
Adsorption	0.4-0.9	2.0-4.5	3.3-7.5
Elution : Nitrate	0.15-0.25	0.7-1.3	12-20
Nitrate"	0.06-0.10	0.3-0.5	30-50
Chloride	0.30-0.50	1.5-2.5	6-10
Sulfate	0.50-0.60	2.5-3.0	5-6
Wash	0.15-0.50	0.70-2.5	
Backwash	0.60-1.0	3.0-5.0	

ในทางปฏิบัติอาจจะใช้ 3 หรือ 4 คอลัมน์ ทั้งนี้แล้วแต่ความเหมาะสม แต่อย่างน้อย ต้องใช้ 2 คอลัมน์ เพื่อป้องกันมิให้ยูเรเนียมเหลืออยู่ใน Raffinate Solution ถ้าใช้ 2 คอลัมน์ ในช่วง Adsorption จะต้องให้ Column แรกอิ่มตัวด้วยยูเรเนียมก่อนที่จะเกิด Break through ในคอลัมน์ที่ 2 ทั้งนี้จะต้องควบคุมอัตราการไหล และประสิทธิภาพของเรซินที่ใช้

Adsorption cycle ที่สมบูรณ์จะต้องทำให้คอลัมน์แรกอิ่มตัว ในขณะที่คอลัมน์สุดท้าย ยังไม่ถึงจุด break through ทั้งนี้เพื่อป้องกันการสูญเสียยูเรเนียมไปกับสารละลาย ระบบการชะล้าง ยูเรเนียมออกจากเรซิน และ Washing ที่ดีจะต้องชะล้างได้สารละลายยูเรเนียมที่มีความเข้มข้น และความบริสุทธิ์สูง กระบวนการดังกล่าวควรจะทำให้เสร็จก่อนที่จะเกิด break through ใน กระบวนการ Adsorption

รูปที่ 2.39/ แสดงผลการชะล้างยูเรเนียมจากเรซิน โดยเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ ระหว่าง เปอร์เซ็นต์ของยูเรเนียมที่ชะล้างออกจากเรซินที่อิ่มตัว เทียบกับปริมาณของสารละลาย

Washing ควรจะให้ไหลผ่านเรซินในทิศทางตรงข้ามกับการไหลของ Leach Liquor ในขั้น Adsorption ซึ่งเรียกว่า Back Washing เพื่อกำจัดตะกอนที่อาจติดมากับสาร



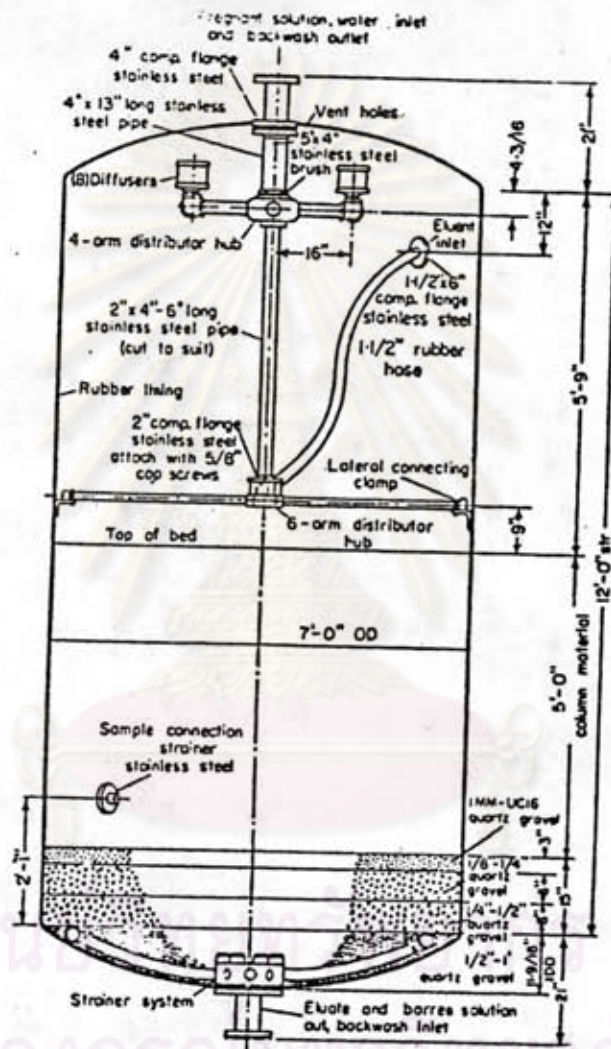
Typical uranium elution curve showing both solution concentration and uranium removal.

รูปที่ 2.39/1 แสดงการชะล้างยูเรเนียมออกจากเรซิน (elution) และความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลาย (8)

ละลายในช่วง Adsorption ซึ่งมักจะติดอยู่ส่วนบนของเรซิน และยังมีอันกันมิให้เรซินอัดตัวแน่นเกินไป ซึ่งอาจจะทำให้เกิดการอุดตันได้ทั้งนี้เพราะการทำ Back Washing จะช่วยทำให้เรซินที่ถูกอัดด้วยแรงดันของสารละลายในช่วง Adsorption ขยายตัวกลับขึ้นไป

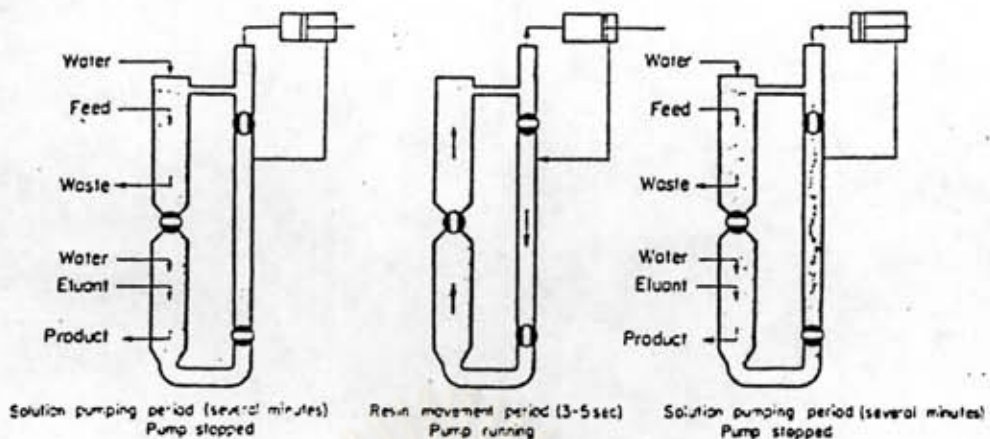
ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เครื่องมือที่ใช้ในกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนแบบต่าง ๆ



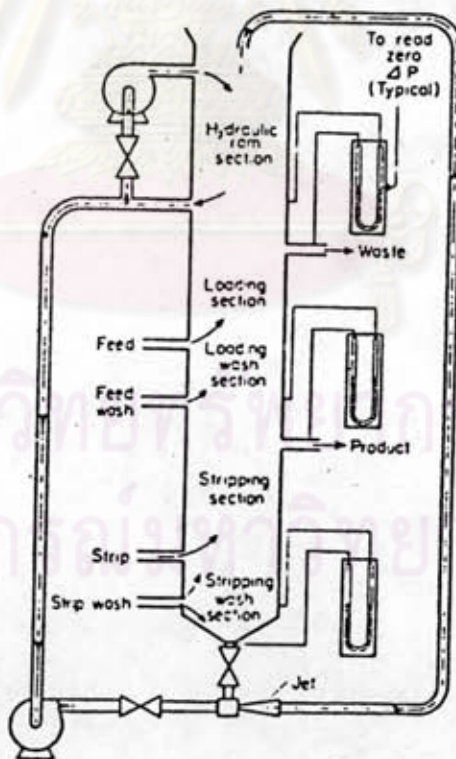
Schematic drawing of ion-exchange column

รูปที่ 2.40 แสดงแบบเครื่องมือที่ใช้ในกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนแบบคอลัมน์ (7)



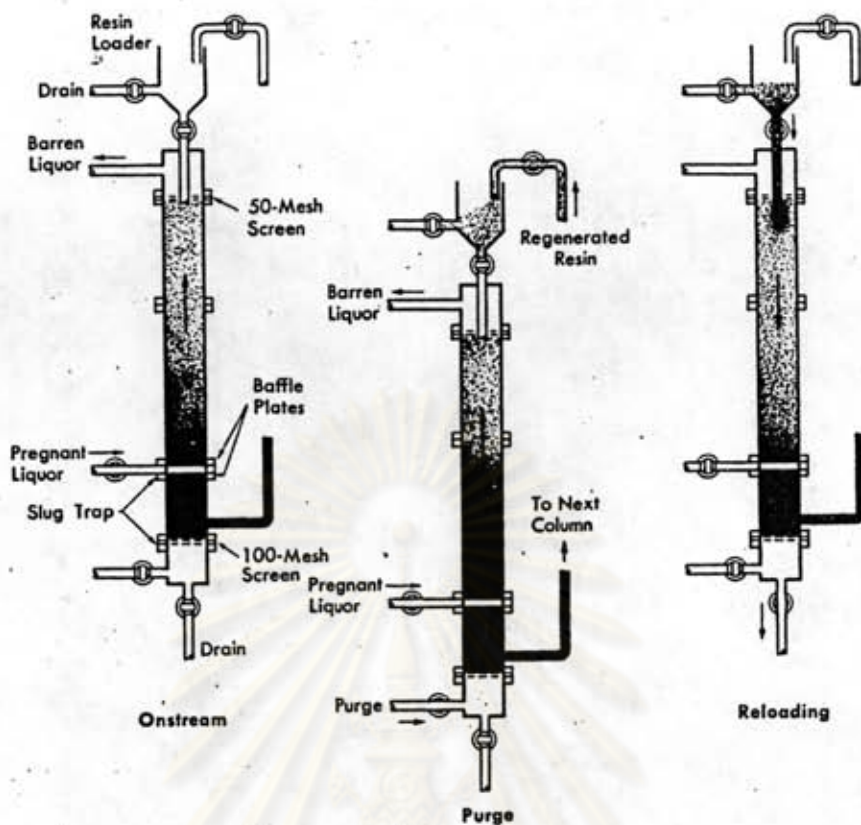
Schematic diagram of Higgins continuous ion-exchange contactor, showing mechanism of counter-current solid-liquid flow

รูปที่ 2.41 แสดงชุด Continuous ion-exchange column (7)

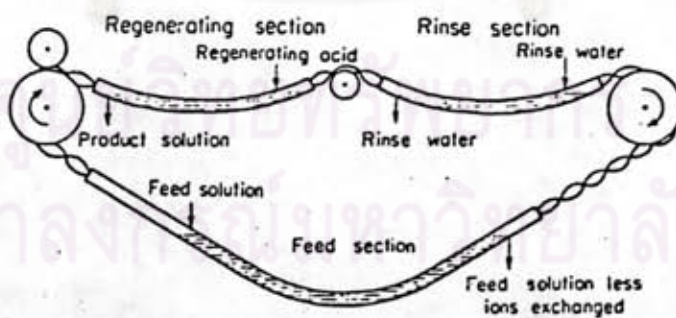


Continuous ion-exchange column

รูปที่ 2.42 แสดงชุด Continuous ion-exchange column (7)

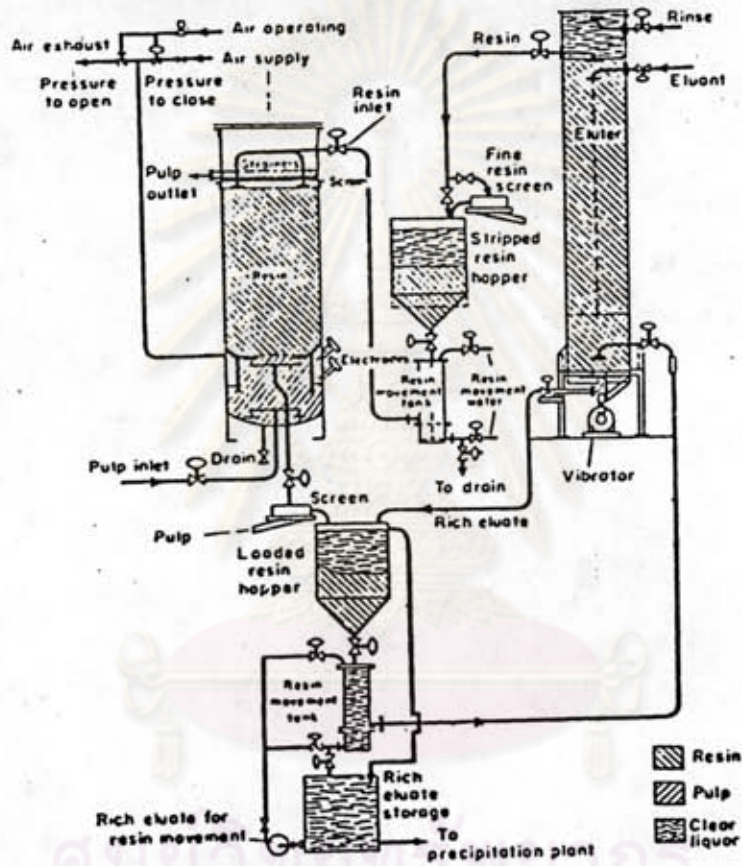


รูปที่ 2.43 แสดงชุด Ion-exchange



Endless belt type, continuous counter-current ion-exchange unit

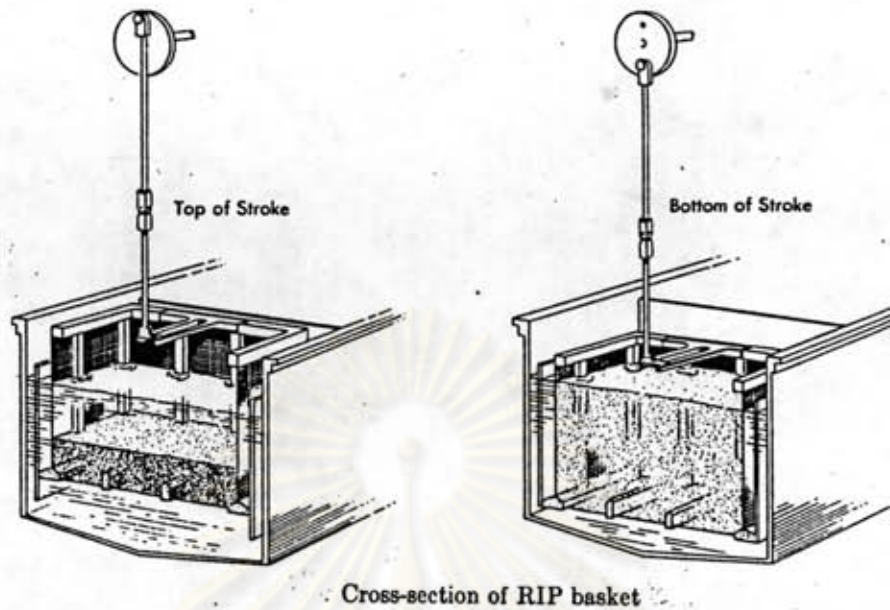
รูปที่ 2.44 แสดงชุด ion-exchange แบบ belt type



Schematic layout of full scale resin-in-pulp plant (Arden, T. V.  
*Proc. 2nd U.N. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, United Nations,*

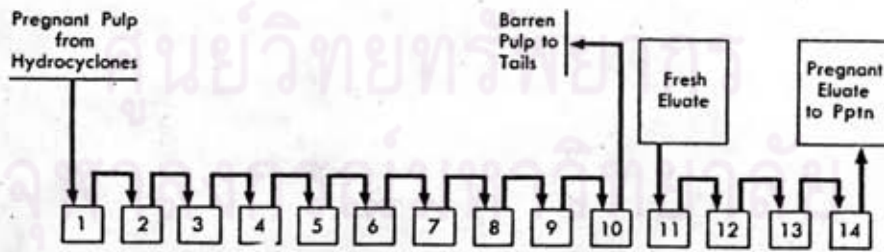
รูปที่ 2.45 แสดงชุด resin-in-pulp (7)





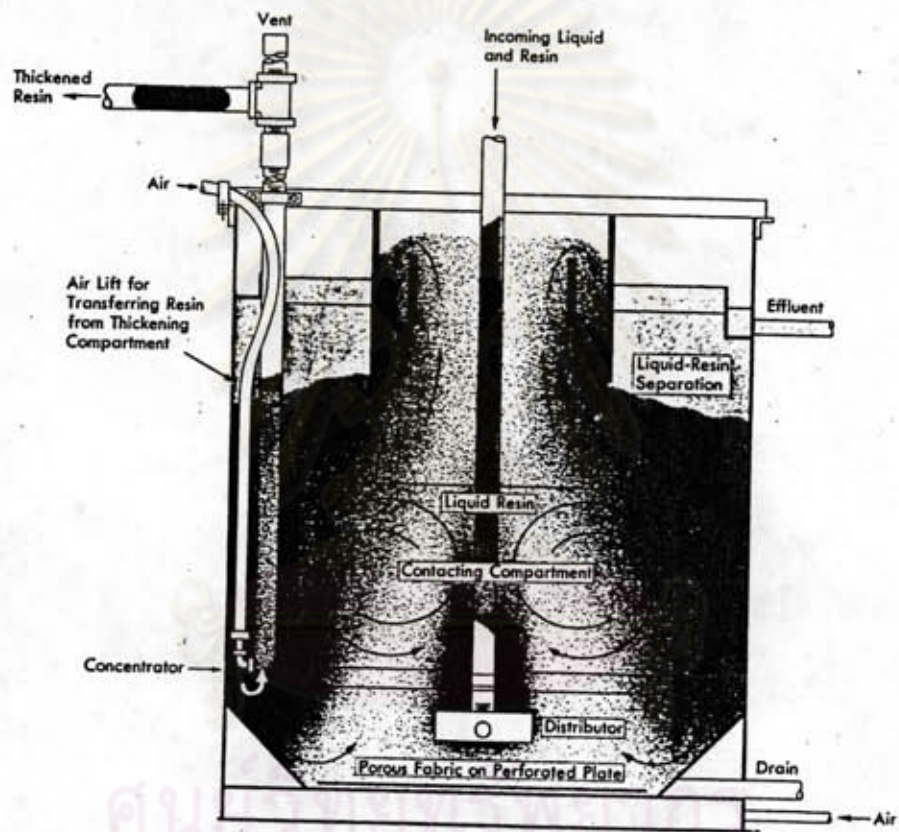
Cross-section of RIP basket

รูปที่ 2.46 แสดงตะกร้าที่ใช้ใส่เรซินใน Resin-in-pulp ion-exchange (2)



Solution flow through a 14-bank RIP circuit.

รูปที่ 2.47 แสดงการเคลื่อนที่ของเรซินในแต่ละตะกร้าในกระบวนการ R.I.P. (2)



Schematic diagram of the Infilco CST exchange

รูปที่ 2.48 แสดงถังใส่เรซินในกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนแบบต่อเนื่อง (2)

### 2.2.4.2 การสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ (Solvent Extraction)

การสกัดด้วยตัวทำละลาย เริ่มทำในสหรัฐอเมริกาในปี 1956

ต่อมาได้ดัดแปลงมาใช้สัคคิวเรเนียมกันอย่างแพร่หลาย การสกัดด้วยตัวทำละลายเป็นการทำยูเรเนียมให้บริสุทธิ์ได้ เช่นเดียวกับ เรซินแลกเปลี่ยนไอออน (ion-exchange resin) หรือบางครั้งอาจจะกระทำต่อจากการแลกเปลี่ยนไอออน (ion-exchange) ถึงแม้ว่าวิธีสกัดด้วยตัวทำละลายจะไม่เฉพาะเจาะจง (selective) เท่ากับการแลกเปลี่ยนไอออน แต่วิธีนี้สามารถออกแบบสกัดเป็นระบบต่อเนื่อง ทำให้สามารถสกัดได้รวดเร็วและลดขนาดของโรงงาน ข้อเสียของวิธีนี้คือ สารละลายตั้งต้น (feed solution) จะต้องมีตะกอนปนอยู่เพราะถ้ามีของแข็งปนอยู่จะทำให้เกิดอิมัลชัน (emulsion) นอกจากนี้ยังเกิดปัญหาการสูญเสียตัวทำละลาย (loss of solvent) และยังคงป้องกันการติดไฟเพราะตัวทำละลายมักจะเป็นสารที่ไวไฟ

กระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ประกอบด้วย 3 ขั้นตอนย่อย ๆ ดังนี้

1. เอ็กซ์แทรกชัน (Extraction) เป็นการสกัดแยกสารหรือธาตุที่ต้องการสกัดให้ละลายเข้าไปอยู่ในตัวทำละลายที่เหมาะสม เช่น ในการสัคคิวเรเนียมจะใช้ไตรบิวทิล ฟอสเฟต (Tri-n butyl phosphate) หรือเอมีน (amine) เป็นตัวสกัดซึ่งจะกล่าวโดยละเอียดในตอนต่อไป
2. สครับบิง (Scrubbing) เป็นการล้างสิ่งเจือปน (impurity) ที่ยังมีติดไปกับตัวทำละลายออก เพื่อเพิ่มความบริสุทธิ์
3. สตรีปปิง (Stripping) เป็นการแยกสารที่ต้องการสกัดออกจากตัวทำละลายอินทรีย์ โดยใช้สภาวะที่เหมาะสม สารที่ถูกสกัดจะละลายกลับลงมาอยู่ในชั้นน้ำ เป็นผลผลิต ส่วนตัวทำละลายอินทรีย์จะนำกลับไปใช้สกัดใหม่ในขั้น เอ็กซ์แทรกชัน

#### หลักการของการสกัดด้วยตัวทำละลาย

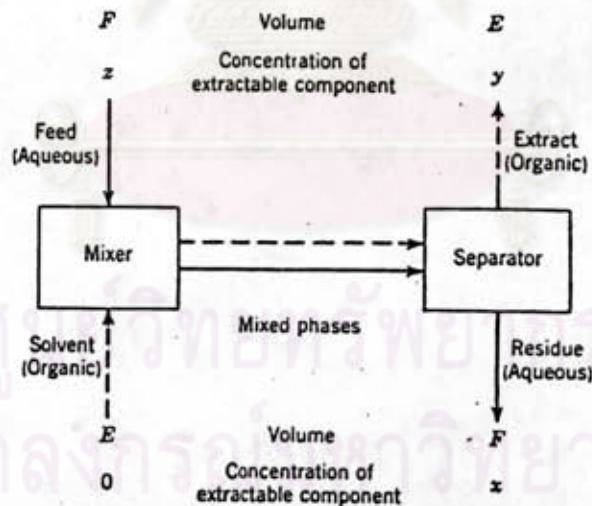
นำสารละลายชั้นน้ำที่มีสารที่ต้องการสกัดมาผสมกับตัวทำละลายที่ไม่รวมตัวกับน้ำ เมื่อแยกชั้นสารที่ต้องการสกัดจะเข้าไปอยู่ในตัวทำละลาย และเหลืออยู่ในชั้นน้ำปริมาณหนึ่งที่สมดุล ซึ่งแสดงได้ด้วยค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (Distribution Coefficient "D")

$$D = \frac{\text{ความเข้มข้นของตัวถูกสกัดในตัวทำละลายอินทรีย์}}{\text{ความเข้มข้นของตัวถูกสกัดในสารละลายน้ำ}}$$

ซึ่งค่านี้จะแสดงให้เห็นว่าโลหะที่สกัดละลายอยู่ในตัวทำละลายมากหรือน้อย ถ้าค่า  $D$  สูง แสดงว่าโลหะนั้นจะละลายเข้าไปในชั้นตัวทำละลายสารอินทรีย์ได้ดี ซึ่งจะทำให้ใช้ตัวทำละลายปริมาณน้อย และค่า  $D$  ควรจะค่าในสภาวะที่ใช้สคริป (stripping condition) เพราะจะได้ผลผลิตที่มีความเข้มข้นสูง

ค่า  $D$  จะขึ้นอยู่กับปัจจัยดังต่อไปนี้

1. ชนิดของโลหะที่ต้องการสกัด
2. ศักย์ออกซิเดชัน-รีดักชันของสารละลายชั้นน้ำ (Oxidation-Reduction Potential of Aqueous Phase)
3. ธรรมชาติของตัวทำละลาย
4. ความเข้มข้นของสารประกอบเชิงซ้อน (Complexing Agent)
5. ความเข้มข้นของเกลือ (Salting agent)
6. สภาพความเป็นกรดของสารละลาย



รูปที่ 2.49 แสดงการสกัดด้วยตัวทำละลายครั้งเดียว (Single Solvent Extraction) <sup>(1)</sup>

การสกัดด้วยตัวทำละลายครั้งเดียว

จากรูปก่อนสกัด ปริมาตรน้ำที่ป้อนเข้าระบบ (Feed Aqueous Volume)  $F$  ยังมีตัวถูกสกัดเข้มข้น  $z$

ปริมาตรสารอินทรีย์ที่ป้อนเข้าระบบ (Feed Organic Volume)  $E$  ยังมีตัว

ถูกสกัด เข้มข้น  $o$  (ศูนย์)

หลังจากสกัด 1 ครั้ง ปริมาตรน้ำ (Aqueous Volume)  $F$  ยังมีตัวถูกสกัด เข้มข้น  $x$   
 ปริมาตรสารอินทรีย์ (Organic Volume)  $E$  " "  $y$

$$F_x = F_x + E_y \quad (\text{สมดุลสาร, Material Balance})$$

จากนิยามของสัมประสิทธิ์การกระจาย

$$D = \frac{Y}{x}$$

ดังนั้น  $y = \frac{Dx}{1 + ED/F}$

ให้  $\rho$  (สัดส่วนของการสกัด, Fraction Extracted) =  $\frac{\text{ปริมาณสารที่ถูกสกัด}}{\text{ปริมาณสารใน Feed Solution}}$

$$\rho = \frac{E_y}{F_x} = \frac{ED/F}{1 + ED/F}$$

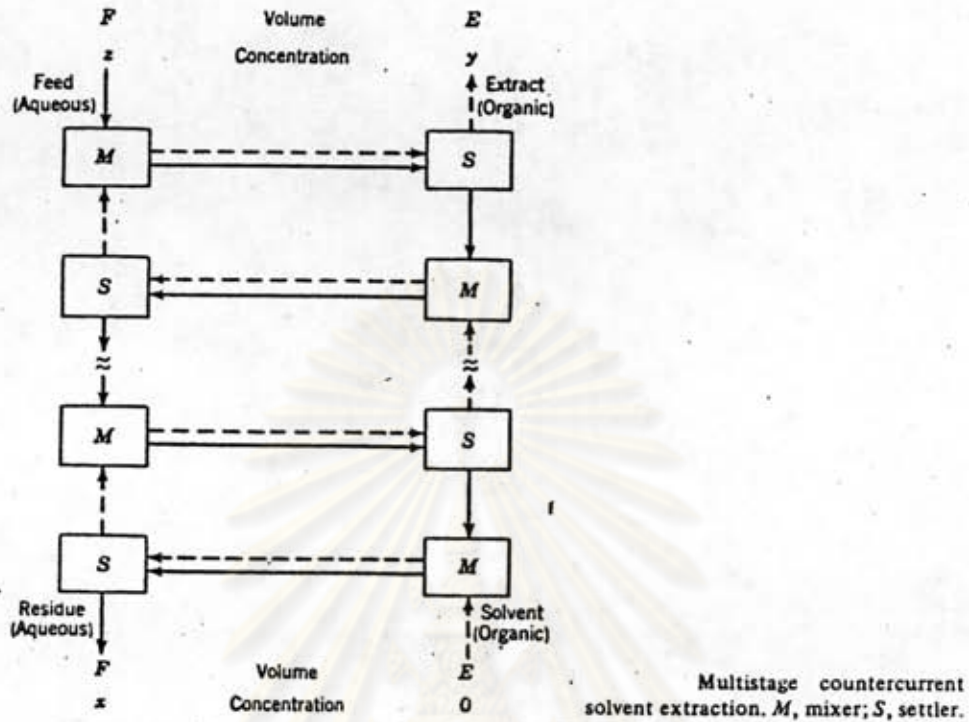
ดังนั้นอัตราส่วนของปริมาตรสารอินทรีย์ต่อปริมาตรน้ำที่ป้อน เข้าระบบที่สัมพันธ์กับสัดส่วนของการสกัด ( $\rho$ ) เท่ากับ

$$E/F = \frac{\rho}{D(1-\rho)} \quad \dots\dots 2.32$$

ในการสกัดแบบนี้ถ้าต้องการจะสกัดโลหะที่ต้องการสกัดให้เข้าไปอยู่ในชั้นตัวทำละลายให้ได้มากนั้นหมายความว่า ค่าสัดส่วนของการสกัด ( $\rho$ ) สูง ๆ

ดังนั้นเมื่อพิจารณาจากสมการ 2.32 ถ้าค่า  $\rho$  สูง ๆ จะทำให้ค่า  $\frac{E}{F}$  สูงขึ้นไปด้วย ซึ่งหมายถึงจะต้องใช้ปริมาตรสารอินทรีย์ที่ป้อนเข้าระบบมาก ๆ ในการสกัดสารละลายน้ำที่ป้อนเข้าระบบจำนวนหนึ่ง

เพื่อเป็นการลดปริมาณของสารอินทรีย์จึงใช้การสกัดแบบเคาน์เตอร์ เคอร์เรนท์ คาสเคด (Counter Current Cascade) ดังรูป 2.50



รูปที่ 2.50 แสดงการสกัดแบบค้อนเนื่องหลาย Stages (1)

ถ้าการสกัดทำหลาย ๆ ครั้งเป็นคาสเคด (cascade) ปริมาณที่สารอินทรีย์จะสกัดได้ จะใกล้เคียงกับปริมาณสารในสารละลายน้ำที่ป้อนเข้าระบบทั้งหมด

$$Y_{\max} \approx D - x \quad \dots\dots 2.33$$

เมื่อ  $D$  = สัมประสิทธิ์ของการกระจายของภาวะตั้งคั้น ดังนั้นค่า  $E/F$  เมื่อ

$Y = Y_{\max}$  จะได้  $\rho_{\max}$  ดังสมการ (1)

$$\rho_{\max} = \frac{E y_{\max}}{F \cdot x} = \frac{ED}{F}$$

ถ้าเลือกใช้ค่า  $\rho$  ค่าหนึ่ง ในการสกัดด้วยจำนวน stage ไม่จำกัดจะทำให้ได้ค่า  $E/F$

ค่าสุด

$$(E/F)_{\min} = \frac{\rho x}{Y_{\max}} = \frac{\rho}{D} \quad \dots\dots 2.34$$

ถ้าในการสกัดมีจำนวน stage ที่จำกัด ค่า E/F จะอยู่ระหว่างค่าต่ำสุดตามสมการ 2.34 และค่า E/F ของการสกัดแบบสกัดครั้งเดียวตามสมการ 2.32

การสกัดตัวทำละลายที่ไข่มักจะนำกลับไปใช้ใหม่ได้โดยการแยกเอาตัวถูกสกัดออกดังรูปที่ 2.51

จากรูปจะเห็นว่าในการสกัด stage กลุ่มแรกจะเป็นการสกัดตัวถูกสกัดจากสารละลาย น้ำที่มือนำเข้าระบบให้เข้าไปอยู่ในตัวทำละลาย ชั้นนี้เรียกว่าส่วนที่สกัดและ stage กลุ่มหลังจะเป็น การแยกตัวที่ถูกสกัดกลับคืนลงสู่วัฏภาคน้ำ ชั้นนี้เรียกว่าส่วนที่สตริบ (stripping section) ใน ทางปฏิบัติห้องเครื่องผสม (mixer) และห้องแยกชั้น (separator) มักจะอยู่ต่อกันดังรูปที่ 2.50 เพื่อให้ทั้งสองวัฏภาคสามารถไหลสวนทางกันและสัมผัสกันอย่างต่อเนื่อง

ระบบการสกัดดังรูปที่ 2.51 มักใช้สกัดยูเรเนียมจากกรดซัลฟูริก ลีช ลิกควอร์ (sulfuric acid leach liquor) ด้วยสารเอมีน แต่การสกัดตามรูป 2.51 ดังกล่าวไม่สามารถ ที่จะสกัดสารจากสารละลายที่มีตัวถูกสกัดมากกว่า 1 ชนิด ให้มีความบริสุทธิ์ได้ เพราะตัวสกัดจะสกัด ตัวที่ถูกสกัดได้ในสารละลายทุกตัว เข้าไปด้วย ดังนั้นเพื่อเป็นการแยกตัวที่ถูกสกัด เหล่านั้นออกจากกัน จึงต้องเพิ่มส่วนสครับบิง (scrubbing section) ต่อจากเอ็กซ์แทรกชัน ดังรูปที่ 2.52 ส่วน สครับบิงมีลักษณะ เช่นเดียวกับส่วนเอนริชชิ่ง (enriching section) ของการกลั่นลำดับส่วน ดังนั้นบางครั้งจึง เรียกว่าการสกัดลำดับส่วน (fractional extraction)

การแยกสารที่ถูกสกัดได้ 2 ชนิด ออกจากกันโดยการสกัดลำดับส่วนจะสามารถกระทำได้ เมื่อค่าสัมประสิทธิ์การกระจายของสารทั้งสองต้องต่างกัน

ถ้าให้สาร  $i$  มีค่า  $D_i$  ความเข้มข้นของสาร  $i$  ในชั้นสารอินทรีย์เท่ากับ  $Y_i$  และในชั้น น้ำ เท่ากับ  $X_i$

$$D_i = \frac{Y_i}{X_i}$$

$$Y_i = D_i X_i \quad (\text{สำหรับองค์ประกอบ } i)$$

และในทำนองเดียวกันสำหรับองค์ประกอบ  $j$  .

$$Y_j = D_j X_j, \quad D_j \text{ เป็นสัมประสิทธิ์การกระจายขององค์ประกอบ } j$$

อัตราส่วนของความเข้มข้นของสารทั้งสองที่ละลายในชั้นสารอินทรีย์

$$\frac{Y_1}{Y_j} = \frac{D_1 X_1}{D_j X_j}$$

เราสามารถแยกสาร 1 และ  $j$  ออกจากกันได้ก็ต่อเมื่อ  $D_1/D_j \neq 1$

อัตราส่วนของค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย จะใช้วัดความยากง่ายในการแยกสารทั้งสอง ออกจากกันโดยวิธีสกัดลำดับส่วน หรือที่รู้จักกันในคำว่าแฟกเตอร์การแยก (Separation Factor,  $\alpha$ )

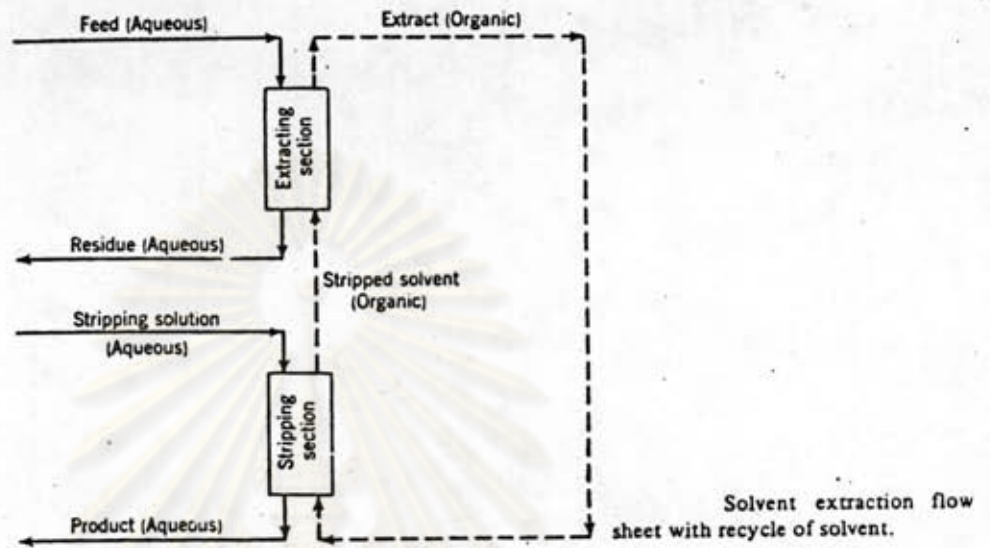
$$\alpha = \frac{D_1}{D_j} = \frac{Y_1/X_1}{Y_j/X_j}$$

รูปที่ 2.53 แสดงการสกัดลำดับส่วนเพื่อแยกยูเรเนียมและพลูโทเนียมออกจากผลผลิตจากปฏิกิริยาแตกตัว (fission products) และแยกธาตุทั้งสองออกจากกันด้วย ซึ่งกระบวนการนี้เรียกว่า Purex Process ซึ่งจะได้ยูเรเนียมและพลูโทเนียมบริสุทธิ์

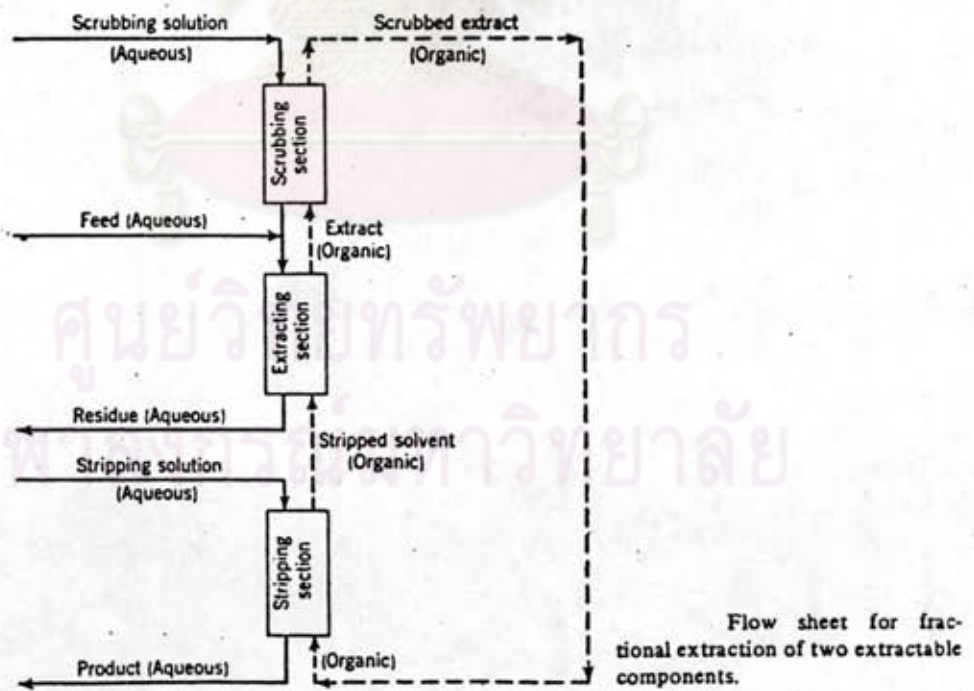
ทำนองเดียวกันอาจใช้แยก เซอร์โคเนียมออกจากซาฟเนียม ซึ่งวิธีการทั้งสองใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟต (tributyl phosphate, TBP) ผสมอยู่กับน้ำมันก๊าดเป็นตัวสกัด และนอกจากนี้ยังใช้แยกแทนทาลัมออกจากไนโอเบียมโดยการสกัดด้วย เมทิลไอโซบิวทิล คีโตน (methyl iso butyl ketone, MIBK) เป็นต้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

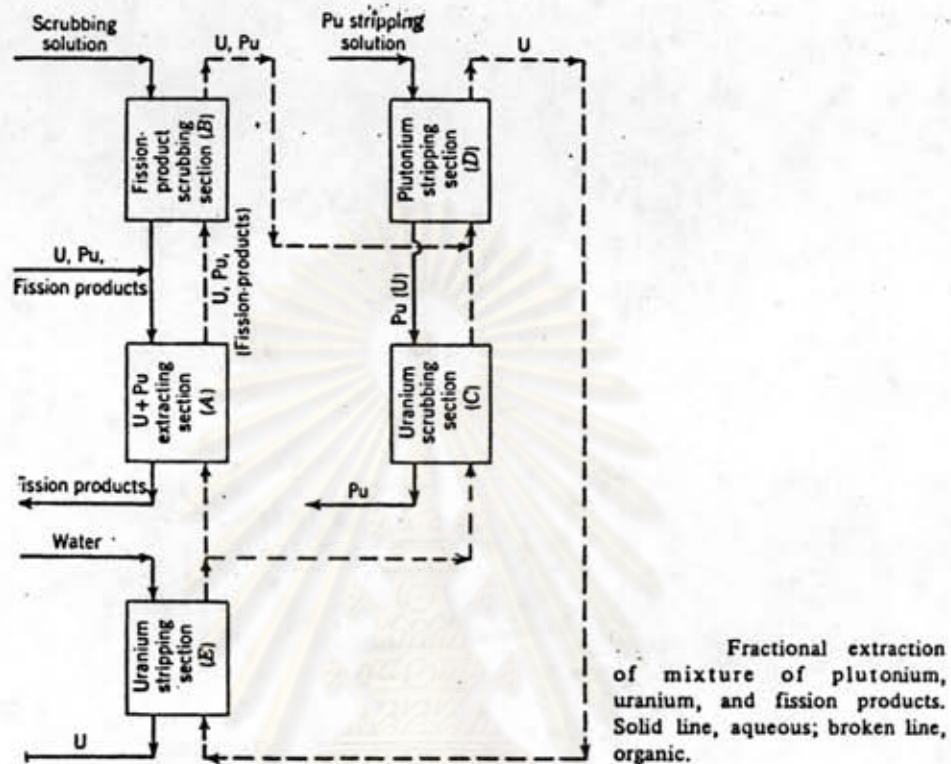




รูปที่ 2.51 แสดงการสกัดแบบตัวทำละลายกลับไปใช้ใหม่ได้<sup>(1)</sup>



รูปที่ 2.52 แสดงการสกัดลำดับส่วน<sup>(1)</sup>



รูปที่ 2.53 แสดงการสกัดลำดับส่วนเพื่อแยกยูเรเนียม, พลูโทเนียม และผลผลิตจากปฏิกิริยาแตกตัว<sup>(1)</sup>

หลักการ เลือกตัวทำละลาย เพื่อใช้ในการแยกโลหะโดยวิธีสกัดลำดับส่วน

1. จะต้องมิต่ำ  $|1 - D_i/D_j|$  สูง ๆ
2. จะต้องมีความจุ (capacity) สำหรับการสกัดสูง ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายในส่วนที่สกัดจะต้องมีค่าประมาณ 1 หรือมากกว่า
3. สามารถสกริบ (stripped) ได้ทันทีและรวดเร็วโดยมีค่า D ในขั้นสกริบ (stripping) ไม่เกิน 1
4. จะต้องไม่รวมตัวกับน้ำและละลายน้ำได้น้อยเพื่อ เป็นการลดการสูญเสียเนื่องจากการละลาย
5. ความหนาแน่นต้องต่างจากความหนาแน่นของน้ำอย่างเห็นได้ชัด มีความหนืดต่ำ และต้องมีความตึงผิวสูงพอ ซึ่งคุณสมบัติทางฟิสิกส์เหล่านี้จะมีส่วนช่วยการแยกชั้นของของเหลวให้ดีขึ้น

- 6. จะต้องไม่ระเหย ไม่คิดโฟง่าย และต้องไม่เป็นพิษ
- 7. สามารถทำให้บริสุทธิ์ได้อย่างสมบูรณ์ โดยการกลั่นลำดับส่วน (fractional distillation) ที่ไม่ยุ่งยาก
- 8. จะต้องเป็นสารที่มีความคงทนทางเคมีสูง ทนต่อสารเคมีที่ใช้ในการสกัดไม่สลายตัวง่าย และทนต่อสภาพการสกัดได้ดี เช่น ทนอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการสกัดได้ และนอกจากนี้จะต้องทนต่อรังสีได้ ถ้าใช้ในการสกัดสารกับมันคงภาพรังสี

ทฤษฎีเกี่ยวกับการสกัดแบบเคาน์เตอร์เคอร์เรนท์

การคำนวณความเข้มข้นของตัวถูกสกัดในเคาน์เตอร์เคอร์เรนท์ คาสเคด (counter current cascade) ครั้งแรกได้พัฒนาจากการสกัดแบบ เคาน์เตอร์เคอร์เรนท์ อย่างง่าย ดังรูปที่ 2.51 และต่อมาได้พัฒนาเป็นระบบเอ็กซ์แทรกชัน สกรับมิง (extraction scrubbing system) ดังรูปที่ 2.52 การสกัดลำดับส่วน ซึ่งระบบหลังนี้จะต้องใช้การคิดคำนวณแบบนิวเมอริก (numerical calculation) เช่น การสกัดแยกเซอร์โคเนียมออกจากซาฟเนียม โดยใช้ TBP กับน้ำมันก๊าด เป็นต้น

เอ็กซ์แทรกชัน คาสเคด (Extraction Cascade)

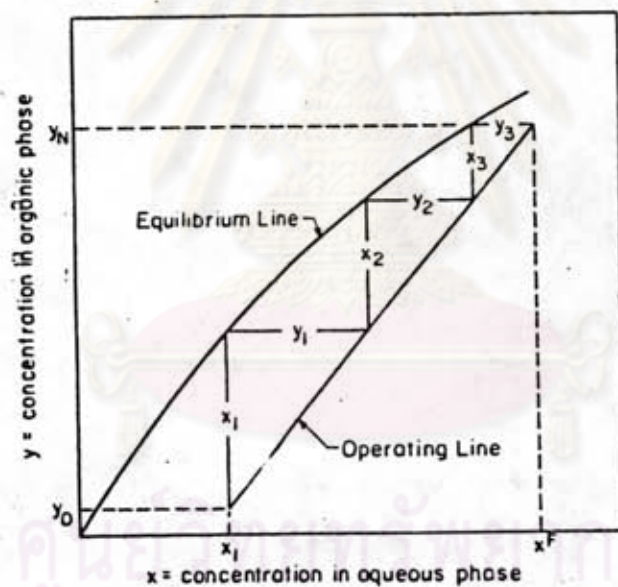
ในการสกัดแบบนี้จะพิจารณาถึงสารละลายที่มือนเข้าระบบ ซึ่งมีตัวที่ต้องการสกัดอยู่ ให้สัมผัสกับตัวทำละลายอินทรีย์อย่างต่อเนือง ซึ่งจะต้องพิจารณาอัตราไหล ความเข้มข้นและจำนวนชั้น (stage) ที่จะต้องใช้สกัด เพื่อสกัดตัวถูกสกัดให้ได้ตามที่ต้องการ ดังแสดงในรูปที่ 2.54 โดยสมมติว่าสารที่ออกจากแต่ละชั้น เป็นการสกัดถึงสมดุลแล้ว

ถ้าพิจารณาในชั้นที่ค่ากว่าชั้น  $n$  ดังนั้น

$$\begin{aligned} \text{สมดุลของสาร (Material balance)} \quad E y_n + F x_n &= E y_{n-1} + F x_1 \\ y_{n-1} - y_0 &= \frac{F}{E} (x_n - x_1) \dots 2.35 (n) \end{aligned}$$

ความเข้มข้นในวัฏภาคสารอินทรีย์และวัฏภาคน้ำที่ออกจากแต่ละชั้น แสดงเป็นความสัมพันธ์ เมื่อการสกัดถึงสมดุล

$$n = \frac{D_n X_n}{\dots \dots \dots} \dots \dots \dots 2.36$$



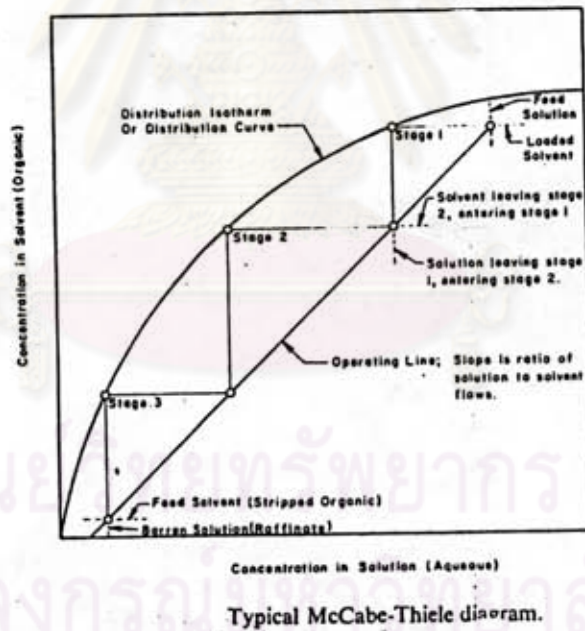
Stage concentration diagram for solvent extraction cascade.

รูปที่ 2.54 แสดงแผนภาพ McCabe-Thiele ที่ใช้คำนวณหาจำนวน stage<sup>(8)</sup>

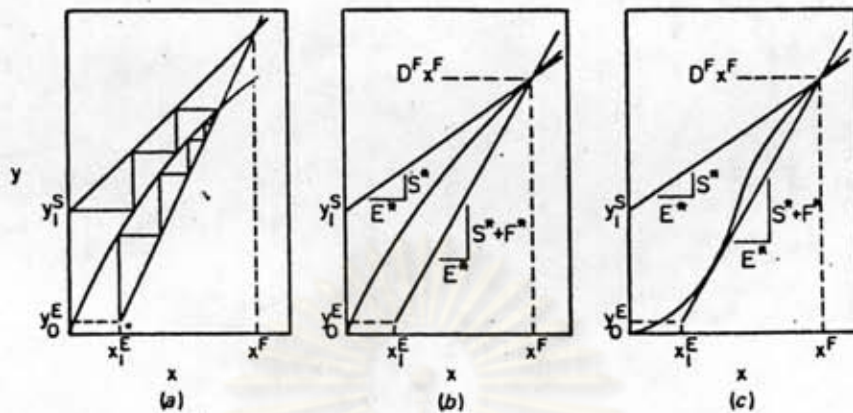
ซึ่ง  $D_n$  เป็นค่าสัมประสิทธิ์การกระจายของชั้น  $n$  ค่า  $D$  ของชั้นต่าง ๆ อาจเขียนแสดงด้วยกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นในสารอินทรีย์และชั้นน้ำ (McCabe-Thiele Diagram) ดังรูปที่ 2.55

สมการที่ 2.35 แทนด้วยเส้นโอเปอร์เรตติ้ง (operating line) ซึ่งผ่านจุด  $(x_1, y_0)$  และมีความชัน  $F/E$  หรือเท่ากับ  $\frac{\text{อัตราการไหลของสารละลายชั้นน้ำ}}{\text{อัตราการไหลของสารละลายอินทรีย์}}$

สมการ 2.36 แสดงได้ด้วยเส้นสมดุล (equilibrium line) เมื่อ  $D$  คงที่จะได้เส้นสมดุลเป็นเส้นตรง ซึ่งจะเกิดขึ้นเมื่อเติมสารเพิ่มคุณภาพของการสกัด เช่น เติมน้ำเกลือ (salting agent) ในรูปที่ 2.55 จะเห็นว่าค่า  $D$  เท่ากับความชันของเส้นสมดุลที่จุดต่าง ๆ จะไม่เท่ากัน จากรูปเป็นการสกัดสารที่ถูกสกัดเพียงชนิดเดียว



รูปที่ 2.55 แสดงแผนภาพ McCabe-Thiele แสดงความเข้มข้นของสารในชั้นน้ำ และชั้นสารอินทรีย์ของแต่ละชั้น (8)



Limiting flow ratios for extracting-scrubbing cascade. (a) Infinite number of stages in extracting section only; (b and c) infinite number of stages in extracting and scrubbing sections; (c) double intersection in extracting section.

รูปที่ 2.56 แสดง McCabe-Thiele diagram แบบต่าง ๆ

แผนภาพ McCabe-Thiele ใช้แสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของตัวถูกละลายในแต่ละชั้น แสดงโดยการเลื่อนจุด  $x_n$  และ  $y_{n-1}$  จากเส้นโอเปอร์เรตติ้ง ดังรูปไปยังเส้นสมดุล เป็นจุดที่ความเข้มข้นของทั้งสองวัฏภาคอยู่ในสมดุล ที่ชั้น  $n$  ซึ่งจะใช้ในการหาจำนวนชั้น ในการสกัดให้  $X^F$  ลดลงเหลือ  $X_1$  และตัวสกัดมีความเข้มข้น  $Y_0$  ถึง  $Y_n$  โดยอัตราไหลของสารอินทรีย์ต่อสารละลายน้ำ =  $E/F$  ดังแสดงในสมการที่ได้จากสมการ 2.35 (ข)

$$\frac{E}{F} = \frac{X^F - X_1}{Y_n - Y_0} \quad \text{หรือ} \quad \frac{x_n - x_1}{y_n - y_0} \quad \dots\dots 2.35 \text{ (ข)}$$

สัดส่วนการสกัด  $\rho$  แสดงได้ดังนี้

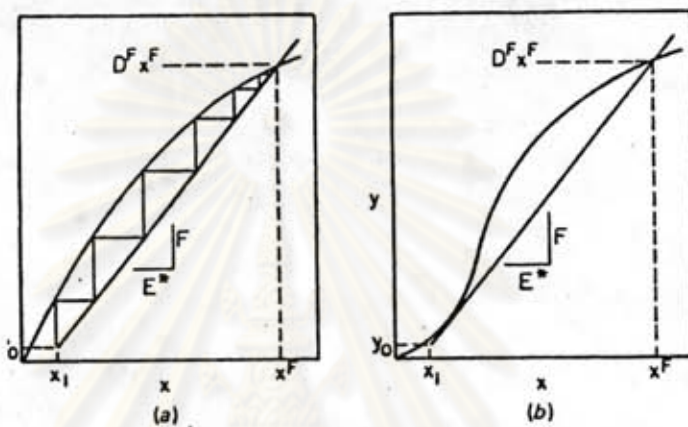
$$\rho = \frac{E y_n}{F x^F}$$

สำหรับการสกัดแบบคาสเคดอย่างง่าย (simple cascade) แล้ว

$$1 - \rho = \frac{x_1}{x^F}$$

$$E/F = \frac{\rho x^F}{n - 0}$$

จากการสกัดสารที่มีความเข้มข้น  $X^F$  เหลือ  $X_1$  และความเข้มข้นในสารอินทรีย์ที่ ถูกล้างกลับมาใช้ใหม่  $Y_0$  จะเห็นได้ว่าถ้าลดอัตราไหลของสารอินทรีย์ จะทำให้เส้นโอเปอร์เรตติ้ง เข้าใกล้เส้นสมดุล ซึ่งจะทำได้ต้องใช้จำนวนชั้นเพิ่มมากขึ้น (ดูรูป 2.57 ประกอบ)



Limiting flow ratios for solvent extraction cascade.

รูปที่ 2.57 ขอบเขตอัตราการไหลของการสกัดด้วยตัวทำละลาย (1)

ค่าต่ำสุดของ  $E/F$  เกิดขึ้นเมื่อเส้นโอเปอร์เรตติ้งตัดเส้นสมดุลที่  $X^F$  ซึ่งที่จุด  $(E/F)_{min}$  จะต้องใช้จำนวนชั้น เป็นจำนวนไม่สิ้นสุด (infinite) ดังรูป 2.57 (a) ความเข้มข้นใน สารอินทรีย์เท่ากับ  $Y_n^*$  ที่ออกจากชั้น  $N$

$$Y_n^* = \frac{D_n X^F}{D_n} \dots\dots\dots 2.37$$

$$\therefore (E/F)_{min} = \frac{E^*}{F} = \frac{X^F - X_1}{D_n X^F - Y_0} \dots\dots\dots 2.38$$

$$\frac{E^*}{F} = \frac{\rho}{D_n (1 - Y_0/X^F)} \dots\dots\dots 2.39$$

เส้นสมดุลอาจจะโค้งขึ้นได้ ถ้าให้ค่า  $X$  ค่ามาก ๆ อาจทำให้เส้นโอเปอร์เรตติ้ง อาจตัดกับเส้นสมดุลที่จุด  $X < X^F$  ได้ดังรูปที่ 2.57 (b) สมการที่ 2.37 ถึง 2.39 จะใช้ไม่ได้ กับกรณีดังกล่าว ในทางปฏิบัติมักจะใช้ค่า  $E/F$  สูงกว่า  $E^*/F$

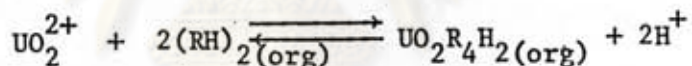
### ระบบของตัวทำละลาย (Solvent Systems)

ยูเรเนียมจะถูกสกัดจากสารละลายที่ข้อยด้วยกรดซัลฟูริก ทั้งในแบบแลกเปลี่ยนไอออนบวก และการแลกเปลี่ยนไอออนลบ ซึ่งไอออนจะอยู่ในรูป  $UO_2^{2+}$ ,  $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$  และ  $[UO_4(SO_4)_3]^{4-}$

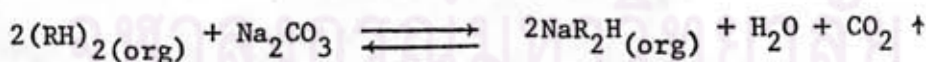
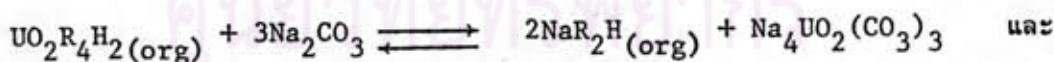
ตัวแลกเปลี่ยนไอออนบวก (cationic exchangers) ที่ใช้กันได้นัก พวกสารประกอบ อัลคิล ฟอสฟอริก (alkyl phosphoric compound)

- monododecyl phosphoric acid (DDPA)
- di (2-ethyl hexyl) phosphoric acid (D2EHPA)
- heptadecyl phosphoric acid (HDPA)

ซึ่งชนิดหลังนี้ใช้ในการสกัดยูเรเนียมจากกรดฟอสฟอริก ตัวแลกเปลี่ยนไอออนจะเป็นการสกัดยูเรเนียมไอออนโดยเกิดปฏิกิริยากับไดเมอร์ (dimer)  $(RH)_2$   $R = 2$  (ethylhexyl - O)<sub>2</sub><sup>-P-O</sup><sub>0</sub>  
เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนดังสมการ



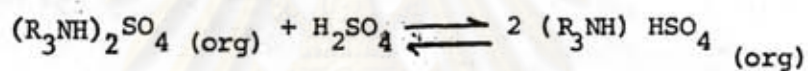
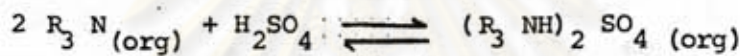
ถ้าในสารละลายที่มีปริมาณของยูเรเนียมสูง ๆ ก็จะต้องเพิ่มโพลิเมอร์ (polymer) เป็นโซ่ (chain) ที่ยาวขึ้น เพื่อจะเกิดเป็น  $(UO_2)_n R_{2n+2} H_2$  เพื่อเพิ่มความจุของตัวทำละลายในการสกัดริบจึงใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาดังนี้



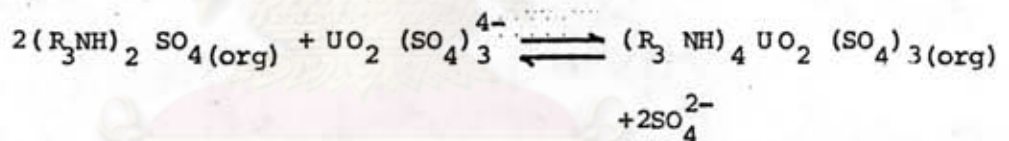


จากปฏิกิริยาของการสคริม จะเกิดเกลืออัลคาไล (alkali salts)  $\text{NaR}_2\text{H}$  ของกรดได-อัลคิล ฟอส ฟอริก (di-alkyl phosphoric acid) และจะตกตะกอนแยกออกจากวัฏภาคของตัวทำละลายอินทรีย์หรือในกรณีของ EHPA ก็จะเป็นวัฏภาคของของเหลวที่ 3 ขึ้น เพื่อเป็นการป้องกันปัญหาจากการตกตะกอนดังกล่าว จึงได้พัฒนามาใช้ไตรบิวทิลฟอสเฟต (tributyl phosphate, TBP) หรือแอลกอฮอล์ชนิดที่เชื่อมลูกโซ่ยาวผสมในตัวทำละลายเป็นตัวมอดิไฟ (modifying agent)

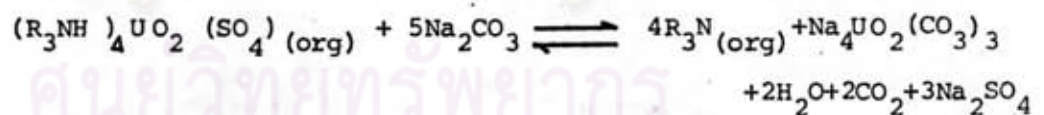
ตัวแลกเปลี่ยนแอนไอออน (anionic exchangers) ที่ใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตยูเรเนียมใช้สารพวก 2° เอมีน, 3° เอมีน ซึ่งจะมีปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนเช่นเดียวกับเรซินที่เป็นค่าอ่อน (weak basic resins) ซึ่งจะรวมตัวกับ  $\text{SO}_4^{2-}$  เป็นเกลือซัลเฟต และเกลือไบซัลเฟต ในชั้นเอ็กซ์เชเร็กซ์ชัน และสคริม ดังปฏิกิริยา



ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในชั้นเอ็กซ์เชเร็กซ์ชัน

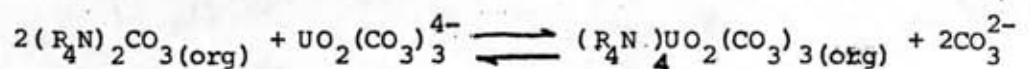


ปฏิกิริยาที่เกิดในการสคริม ค่ายสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )



ควอเทอร์นารี เอมีน (Quaternary Amine) สามารถใช้ในการสกัดแยก

ยูเรเนียมและโพลีเมเนียมจาก basic liquor ควอเทอร์นารี เอมีน สามารถเกิดปฏิกิริยาได้เช่นเดียวกับเบสแก่และยังสามารถเกิดปฏิกิริยาในช่วง PH สูงๆ ได้ จึงสามารถใช้กับการสกัดยูเรเนียมจากสารละลายคาร์บอเนต ดังสมการ



ตาราง 2.13 สารเคมีที่ใช้สำหรับการสกัดยูเรเนียมด้วยตัวทำละลาย

TABLE 6-14. Typical Reagents Used for Solvent Extraction of Uranium

Reagent name	Reagent type	Manufacturers
Monododecyl phosphoric acid (DDPA)	Alkyl phosphoric acid	b
Di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (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-1, Amberlite LA-2	Secondary amines	c d
Alamine 336 (Tricapryl) Alamine 304 (Trilauryl) Adogen 364 Triisooctylamine	Tertiary amines	c e f
Aliquot 336 Adogen 464	Quaternary amine	e f

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



### ข้อได้เปรียบเพียงเปรียบของตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ

1. อัลคิล ฟอสเฟต (alkyl phosphates) สกัดยูเรเนียมได้ช้ากว่า เอมีนและต้องใช้เวลาในการผสม (mixing time) นานกว่าเอมีนเล็กน้อย
2. EHPA จะแยกวัฏภาคเร็วกว่า D D P A และยังเร็วกว่าเอมีน
3. การใช้เอมีนสกัดจะต้องมีตะกอนในสารละลายที่ป้อนเข้าระบบน้อยเพราะจะทำให้เกิด เป็นอิมัลชันได้ง่ายทำให้การแยกวัฏภาคช้าหรืออาจไม่แยกชั้นเลยแค่สำหรับสารพวกอัลคิล ฟอสเฟตยอมให้มีของแข็งแขวนลอยได้สูงถึง 300 ppm
4. เอมีน จะเลือกเข้าทำปฏิกิริยาเฉพาะกับยูเรเนียม (selective for uranium) ยกเว้นสำหรับสารละลายที่ป้อนเข้าไปมีโมลิบดีนัมและ  $V^{+5}$  สำหรับฟอสเฟต จะเลือกเข้าทำปฏิกิริยาได้น้อยกว่าในการสกัดที่มี  $Fe^{+3}$ , Ti, Th, V, Mo
5. เอมีน หลังจากสกัดเรียบร้อยแล้วด้วยสารชนิดต่าง ๆ เช่น โซดาแอช (โซเดียมคาร์บอเนต) สารละลายของเกลือที่มีความเป็นกรด และกรดเจือจางแล้ว จะรีเจนเนอเรต (regenerate) โดยการกระทำด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Na OH) หรือโซเดียมคาร์บอเนต ( $Na_2CO_3$ ) ให้ได้เป็น เอมีนอิสระ (free amine) ก่อนนำกลับมาใช้ใหม่

### Diluents

การสกัดด้วยตัวทำละลายนั้นมักจะมีตัวสกัดที่เป็นตัวทำละลายอินทรีย์อยู่ส่วนหนึ่งแต่ส่วนใหญ่ 90 กว่าเปอร์เซ็นต์จะเป็นตัว diluents diluents ในอุตสาหกรรมผลิตยูเรเนียม นิยมใช้น้ำมันก๊าดเพราะมีราคาถูกและมีจุดวาบไฟสูง บางครั้งอาจจะใช้สารอินทรีย์อื่น ๆ เช่น น้ำมันเชื้อเพลิงโทลูอิน (toluene) คาร์บอนเตตระคลอไรด์ (carbon-tetrachloride) หรือโซนูพันธ์จากปิโตรเลียมสำหรับตัวสกัดที่เป็นค่า เช่น เอมีน ใช้ได้ดีกับน้ำมันก๊าดแต่เกลือ เอมีนของสารคอปเปอร์นี้ให้ค่าการละลายเรียงลำดับจากมากไปหาน้อยได้ดังนี้ ซัลเฟต, ไบซัลเฟต, คลอไรด์, ไนเตรต

เกลือเอมีนของสารซัลเฟตจะละลายได้ดีในน้ำมันก๊าดซึ่งเป็นการเพียงพอที่จะใช้ในการสกัด แต่ถ้าเป็นเกลือเอมีนของไบซัลเฟต, คลอไรด์, และไนเตรต จะละลายในน้ำมันก๊าดได้ไม่มากนัก ยังต้องปรับสภาพการละลายโดยเติม 3% ถึง 5% ของแอลกอฮอล์ลูกโซ่ยาว เช่น tridecanol หรือ isodecanol แอลกอฮอล์ที่เติมไปจะช่วยให้การแยกชั้นของของเหลวและป้องกันไม่ให้เกิดวัฏภาคที่ 3 ขึ้นในขณะที่ทำการสกัด ปริมาณแอลกอฮอล์ที่เติมยังช่วยให้ค่าสัมประสิทธิ์ของการสกัดสูงขึ้นด้วย แต่ถ้ามีปริมาณแอลกอฮอล์มากเกินไปจะทำให้ประสิทธิภาพของการสกัดลดลง

ตารางที่ 2.14 แสดง diluent ชนิดต่าง ๆ ที่มีผลต่อค่าสัมประสิทธิ์ของการสกัด จะเห็นได้ว่าน้ำมีนํ้ากาคเป็นตัว diluent ที่ดีที่สุด<sup>(8)</sup>

*Uranium Extraction Coefficients with Several Reagent-Solvent Combinations*

Aqueous phase: 0.5 M  $\text{SO}_4^{--}$ , pH 1, 0.004 M U(VI) initially  
Organic phase: 0.1 M reagent in indicated solvent  
Aqueous/organic phase ratio = 1/1, temperature = 25°C

Solvent	Dielectric constant D	Extraction coefficient, $E_{\%}$		
		EHPA	DDPA	HDPA
Kerosene	2	135	650	550
Carbon tetrachloride	2.2	17	—	—
Benzene	2.3	13	—	—
Chloroform	5.1	3	—	—
2-Ethylhexanol	—	0.1	—	—

### 3.2.6 ตัวมอดิไฟ (modifiers)

การเติมแอลกอฮอล์โมเลกุลใหญ่ ๆ จะช่วยทำให้การแยกชั้นดีขึ้น และช่วยปรับสภาพการละลายของเกลือเอมีนให้ดีขึ้นและยังช่วยป้องกันการเกิดวัฏภาคที่ 3 ตัวมอดิไฟที่ใช้ได้แก่ แอลกอฮอล์ที่มีโมเลกุลยาวและอาจใช้ neutral organophosphorus compound และการเติมสารพวกออกแทนโนฟอสฟอรัส (organophosphorus) ลงใน EHPA ยังเป็นการเพิ่มสัมประสิทธิ์การสกัดยูเรเนียมได้ดีขึ้น ดังแสดงในตาราง 2.15

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.15 แสดงผลของตัวออกซิไฟท์ที่มีต่อการสกัดยูเรเนียม

*Synergistic Enhancement of Uranium Extraction Coefficient*

Aqueous phase: 0.5 M  $\text{SO}_4^{--}$ , pH 1, 0.004 M U(VI) initially

Organic phase: Reagents in kerosene diluent

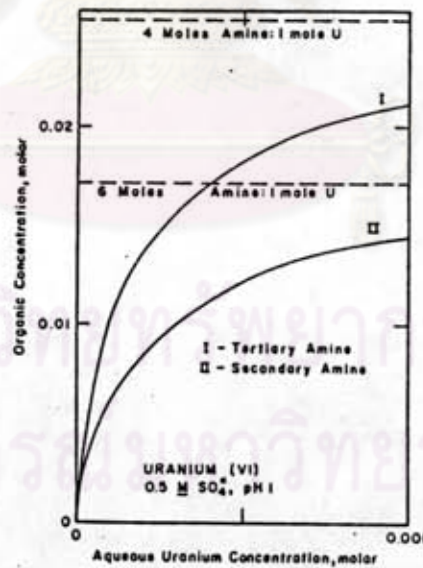
Aqueous/organic phase ratio = 1, Temperature = 25°C

Reagent		$E_{\text{D}}$	
Structure	Concentration (M)	Reagent alone	In synergistic combination with 0.01 M EHPA
Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (EHPA)	0.1	135	—
Tri-n-butyl phosphate (TBP)	0.1	0.0002	470
Phosphonates			
Di-n-butyl n-butyl (DBBP)	0.1	0.0002	1,700
Di-n-amyl n-amyl (DAAP)	0.1	0.0003	2,000
Di-n-hexyl n-hexyl (DHHP)	0.1	0.0004	2,200
n-Butyl di-n-butyl phosphinate (BDBP)	0.1	0.002	3,500
Phosphine oxides			
Tri-n-butyl (TBPO)	0.05	0.0025	7,000
Tri-n-octyl (TOPO)	0.1	0.06	3,500

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

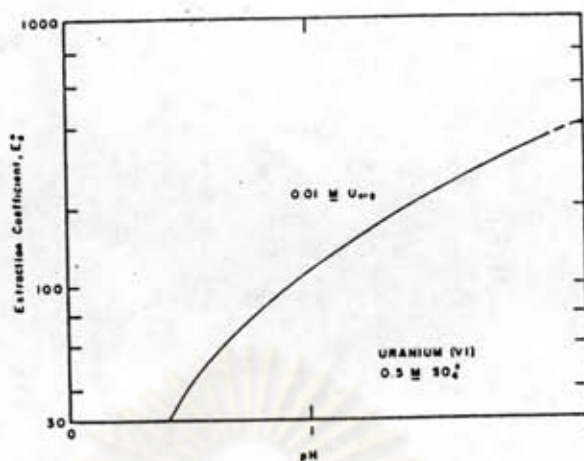
### ระบบการสกัดด้วยเอมีน

เอมีนมีคุณสมบัติเป็นค่าสามารถจับกับอออนลบได้ ดังนั้นโลหะที่ถูกสกัดด้วยเอมีนจะต้องเกิดเป็นอออนเชิงซ้อนที่เป็นอออนลบได้ ประสิทธิภาพในการสกัดและคุณสมบัติในการสกัดจะขึ้นกับชนิดของเอมีนที่ใช้ เซกันดารี เอมีน (secondary amine) ที่เป็นพวกอะลิฟาติก (aliphatic) ทั้งที่เป็นลูกโซ่ตรงและที่เป็นลูกโซ่แขนง (branched chain) ที่ใช้สกัดได้ดี แต่ในโซ่คาร์บอนจะต้องไม่อิ่มตัว เพราะจะเป็นตัวยับยั้งการสกัด เทอร์เชียรี เอมีน (tertiary amine) ก็ใช้สกัดได้ดี การสกัดจะต่างกันเล็กน้อยในกรณีที่ใช้ชนิดที่เป็นโซ่ตรงและลูกโซ่แตกแขนง ทั้งนี้ขึ้นกับระยะห่างจากไนโตรเจน เทอร์เชียรี เอมีนจะสามารถจับยูเรเนียมได้มากกว่า เซกันดารี เอมีน ดังแสดงในรูป 2.58 จากการศึกษาพบว่า เซกันดารี เอมีน เช่น <sup>c</sup>N-benzyl branched-alkyl group จะเป็นตัวสกัดยูเรเนียมได้อย่างพิเศษภายใต้ภาวะปกติ N-benzylheptadecyl amine (N B H A) จะมีค่าสัมประสิทธิ์การสกัดสูงถึง 8,000 ซึ่งเอมีนที่ใช้กันอยู่ทั่ว ๆ ไปจะมีค่าอยู่ในช่วง 100 ถึง 140 ถึงอย่างไรก็ตามสารพวกนี้ยังไม่นำมาใช้กับการสกัดเพื่ออุตสาหกรรม เนื่องจากสารนี้มีราคาแพงและสกัดให้บริสุทธิ์ได้ยากอีกด้วย



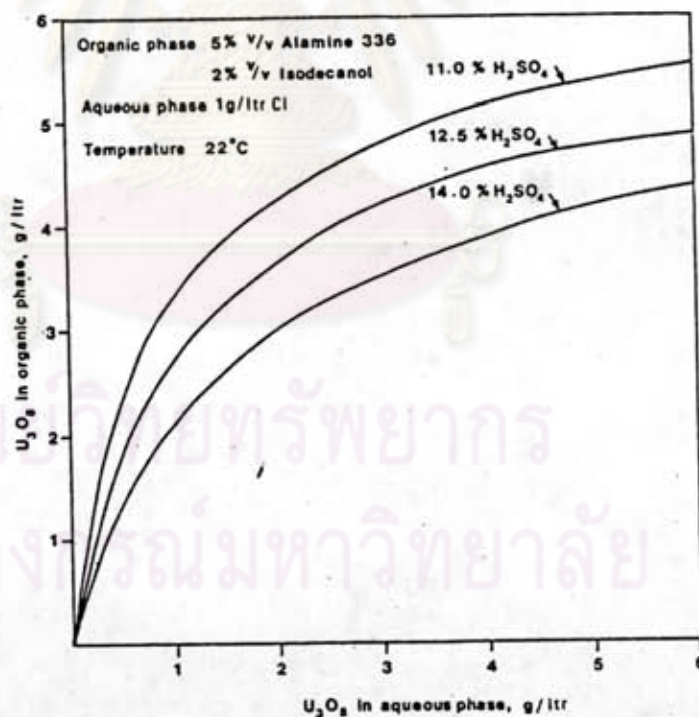
Effect of amine structure on uranium loading.

รูป 2.58 แสดงความสามารถในการสกัดยูเรเนียมของ เอมีนชนิดต่าง ๆ (8)



Effect of pH on uranium extraction. Secondary amine (9D-178) in Kerosene.

รูป 2.59 แสดงผลของ pH ต่อการสกัดยูเรเนียมโดยใช้เอมีนเป็นตัวสกัด (8)

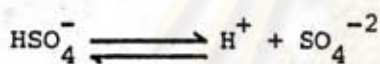


Equilibrium isotherm for the extraction of uranium from acid solutions by Alamine 336.

รูป 2.60 สมดุล ไอโซเทอมของการสกัดยูเรเนียมจากสารละลายกรดด้วยเอมีน (5)

เซกันคาร์ เอมีน จะมีความสามารถในการสกัดต่ำกว่า เทอร์เทียรี เอมีน แต่ถึงอย่างไรก็ตาม เซกันคาร์ เอมีน เหมาะที่จะนำไปใช้สกัดสารละลายที่มีโมลิบเดียม เอมีนก็ใช้เป็นไตร-อัลคิล เอมีน (tri-alkyl amine) ที่เป็นลูกโซ่ตรงซึ่งมีพวกนอมอลออกซิล (n-octyl) และนอมอลเดซิล (n-decyl) ปนกับ trilaurylamine (TLA) มักจะใช้กับของเหลวที่มีโมลิบเดียมสูงสารละลายที่มีโมลิบเดียมสูง จะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน โมลิบเดียม เอมีน ซึ่งเป็นสารที่ไม่ละลายทำให้มีการสูญเสีย ตัวทำละลายอินทรีย์สูงมาก ซึ่งมักจะเกิดกับ เทอร์เทียรี เอมีน เช่น ไตรไอโซออกซิลเอมีน (triisooctylamine) ในกรณีนี้เซกันคาร์ (amines-24) จะเหมาะสม และควรหลีกเลี่ยงการใช้ TLA

การสกัดยูเรเนียมจากสารละลายซัลเฟตที่ pH ต่ำกว่า 3 จะไม่มีผลต่อความเข้มข้นของยูเรเนียมโดยตรงแต่จะส่งผลทางอ้อมคือ ทำให้ความเข้มข้นของเอมีนซัลเฟตอิสระ (free amine sulfate) เปลี่ยนแปลง การเปลี่ยนแปลง pH จะส่งผลต่อสมดุล ของซัลเฟต และไบซัลเฟต



ไบซัลเฟต ( $\text{HSO}_4^-$ ) จะช่วยทำให้ยูเรเนียมจับกับเอมีนอิสระได้ดีกว่า  $\text{SO}_4^{2-}$  ดังแสดงในรูป 2.61 จะเห็นว่า ถ้ามีความเข้มข้น  $\text{SO}_4^{2-}$  สูงจะทำให้สัมประสิทธิ์ของการสกัดลดลง จากสมการจะเห็นว่า ถ้า pH เพิ่มขึ้นจะทำให้  $\text{SO}_4^{2-}$  เพิ่มมากขึ้น ดังนั้นถ้า pH เพิ่มขึ้น จะทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ของการสกัดสูงขึ้น ดังรูป 2.59

ในทางปฏิบัติ ค่าสัมประสิทธิ์ของการสกัดสำหรับยูเรเนียมจะลดลงอย่างรวดเร็วถ้า pH สูงกว่า 2.0-2.5 และถ้า pH สูงกว่า 4.0 จะทำให้การสกัดไม่ได้ผลเพราะจะเกิดไฮโดรลิซิส (hydrolysis) เกิดเป็นเอมีนอิสระที่เป็นด่าง (amine free base)

การเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ของการสกัดของเอมีนในการสกัดยูเรเนียมลดลงโดยจะลดลง 20-30% ต่อ 10°C

การเพิ่มแอนไอออนนอกเหนือจาก  $\text{SO}_4^{2-}$  ลงในสารละลายจะทำให้เกิดผลเสียกับการสกัดยูเรเนียมมากกว่าการเพิ่ม  $\text{SO}_4^{2-}$  ซึ่งแอนไอออนที่มีผลดังกล่าวเรียงจากน้อยไปหามากดังนี้  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ , และ  $\text{NO}_3^-$  จะให้ผลเสียต่อการสกัดรุนแรงที่สุด สำหรับ  $\text{Cl}^-$  จะมีผลมากสำหรับ เซกันคาร์ เอมีน ดังนั้นจึงสามารถใช้ไอออนเหล่านี้เป็นตัวสกริบ (stripping agent)

เอมีนจะมีความเฉพาะสำหรับยูเรเนียมทั้งเซกันคาร์ เอมีนและ เทอร์เทียรี เอมีน ธาตุที่พบในสารละลายที่ได้จากการย่อยสลายแร่จะมีโมลิบเดียมและ  $\text{V}^{+5}$  เท่านั้นที่มีผลรบกวนใน



การสกัด  $Fe^{+3}$  ที่มีในสารละลายจะถูกกำจัดออกโดยแอนไอออนเรซิน ผลดังกล่าวแสดงด้วยค่าสัมประสิทธิ์ของการสกัด ดังแสดงในตาราง 2.16 ซึ่งในตารางแสดงค่า  $E_u$  หรือ  $D$  ของโลหะชนิดต่าง ๆ ทั้งใน เซกันคาร์รี เอมีน และ เทอร์เทียรี เอมีน การจะสกัดความเข้มข้นมาใช้จะต้องออกซิไดซ์ให้เป็น  $V^{+5}$  โดยปรับ pH ให้อยู่ในช่วง 1.8-2.0 ในระหว่างการสกัด เทอร์เทียรีเอมีน จะมี selectivity สำหรับยูเรเนียมดี ส่วนเซกันคาร์รี และไพรมารี เอมีน จะมีคุณสมบัติเฉพาะสำหรับยูเรเนียมลดลงมาลำดับ <sup>(12)</sup> ขบวนการสกัดด้วยเอมีน ยังสามารถใช้สกัดแยกยูเรเนียมและทอเรียมได้โดยผ่านสารละลายที่ย่อยสลายด้วยกรดซัลฟูริกเข้าสกัดด้วย 5% ไตรไอโซออกทิล เอมีน (tri-iso-octyl amine) และ 2% นอร์มอลเดคซิล แอลกอฮอล์ (n-decyl alcohol) ใช้น้ำมันก๊าดเป็น diluent สกัดแยกยูเรเนียมออก ส่วนสารละลายที่เหลือจะนำไปสกัดด้วย 5% ไดไตรเดซิล เอมีน (di-tridecyl amine) เพื่อสกัดแยกทอเรียมทั้งสองขั้นตอนใช้  $10\%Na_2CO_3$  เป็นตัวสตริบ แล้วตกตะกอน U และ Th ด้วย NaOH ขบวนการดังกล่าวนี้สามารถสกัดแยกยูเรเนียมได้ถึง 99% และทอเรียม 95-99% <sup>(12)</sup>

ตาราง 2.16 สัมประสิทธิ์การกระจายระหว่างสารละลาย ซัลเฟตและไตรไอโซ-ออกทิล เอมีน <sup>(2)</sup>

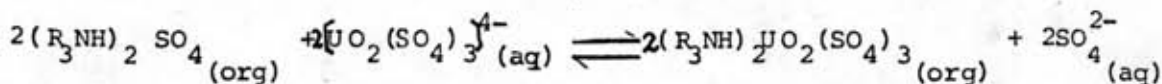
Table 5.20 Distribution coefficients between aqueous sulfate solution and trisooctyl-amine†

Metal	Valence	Distribution coefficient
Uranium	6	90
Uranium	4	<1
Molybdenum	6	150
Zirconium	4	200
Vanadium	5	<1
Vanadium	5	~20 (pH = 2)
Vanadium	4	<0.01
Titanium	4	<0.1
Iron	2, 3	<0.01
Magnesium, calcium, manganese, copper, zinc	2	<0.01

† pH = 1;  $SO_4^{2-} = 1 M$ ; amine 0.1 M in aromatic hydrocarbon diluent; 1 g metal per liter in aqueous feed; organic/aqueous volume ratio, 1:1.

Source: C. F. Coleman et al., "Amine Salts as Solvent Extraction Reagents for Uranium and Other Metals," *PICG(2)* 28: 278 (1958).

การสกัดด้วยเอมีน การสกัดด้วยเอมีนอาจจะเรียกว่า การแลกเปลี่ยนแอนไอออนในสภาพที่เป็นของเหลวโดยสกัดยูเรเนียมที่อยู่ในรูปของสารประกอบเชิงซ้อนแอนไอออน ยูเรนิลซัลเฟต (uranyl sulfate complex anion) เกิดปฏิกิริยาดังสมการ



K (ค่าคงที่สมดุล)

$$= \frac{[(R_3NH)_2UO_2(SO_4)_3] [SO_4^{2-}]^2}{[(R_3NH)_2SO_4]^2 [UO_2(SO_4)_3^{4-}]}$$

จากนิยาม

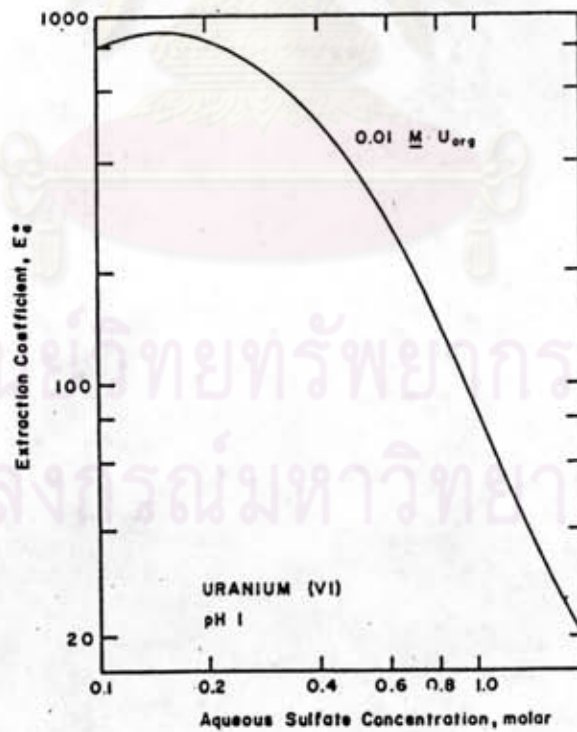
$$D = \frac{[(R_3NH)_2UO_2(SO_4)_3]_{(org)}}{[UO_2(SO_4)_3^{4-}]_{(aq)}}$$

$$K = \frac{D [SO_4^{2-}]^2}{[(R_3NH)_2SO_4]^2}$$

และ

$$D = \frac{K^{\frac{1}{2}} [(R_3NH)_2SO_4]}{[SO_4^{2-}]} \dots\dots (D)$$

จากสมการ (D) จะเห็นว่าค่า D (สัมประสิทธิ์การกระจาย) จะมีค่าลดลงถ้าความเข้มข้นของ  $SO_4^{2-}$  มากขึ้นนั่นหมายถึงการสกัดยูเรเนียมจะได้น้อยลง ดังแสดงในรูป 2.61



-Effect of sulfate concentration on uranium extraction. Tertiary amine.

รูป 2.61 แสดงผลของซัลเฟตไอออนที่มีค่าสัมประสิทธิ์ของการแพร่กระจาย (8)

ดังนั้นในเรื่องของการสกริบจึงให้เพิ่มความเข้มข้นของ  $SO_4^{2-}$  เพื่อลดค่า D ทำให้ยูเรเนียมละลายกลับคงมาอยู่ในชั้นน้ำ

ตามปกติการสกัดด้วยเอมีน ซึ่งเป็นตัวแลกเปลี่ยนแอนไอออน จะมีคุณสมบัติเฉพาะในการสกัดยูเรเนียมสูงกว่าการสกัดด้วยสารพวก ออแกนโนฟอสฟอรัส (organophosphorus compound) ซึ่งเป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออนบวก ทั้งนี้เพราะมีโลหะที่จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่ถูกสกัดได้ในรูปไอออนลบได้น้อยกว่าเกิดแบบไอออนบวก เอมีนที่ใช้งานอุตสาหกรรม ใช้เทอเทียรี เอมีน (tertiary amine) ที่มีกลุ่มอัลคิลเป็นแบบใช้ตรงแบบที่อ้อมตัว โดยผสมระหว่างไตรออกซิล (trioctyl) และไตรเดซิลเอมีน (tridecyl amine) จำหน่ายโดยบริษัท General Mill Chemical ใช้ชื่อการค้าว่า อาลามีน ๗๓๓๖ (alamine -336) บริษัท Archer Daniels Midland ใช้ชื่อการค้า Adogen-364

การผสมเอมีนดังกล่าวจะต้องคำนึงถึงสิ่งต่อไปนี้

1. จะต้องมียุเรเนียมไม่แพงเกินไป โดยปกติราคาจะอยู่ในช่วง 27 บาท/ปอนด์
2. จะต้องมีความเสถียรทางฟิสิกส์ที่เหมาะสมที่จะใช้สกัด
3. มีเสถียรภาพทางเคมีสูง
4. ละลายในน้ำได้น้อย
5. สัมประสิทธิ์ของการกระจายของยูเรเนียมสูง

ในการสกัดจะต้องผสมเอมีนในน้ำมันก๊าดซึ่งเป็นตัว diluent โดยให้มีความเข้มข้นของเอมีนประมาณ 3% หรือประมาณ 0.1 โมลาร์ แล้วจึงนำสารละลายนี้ผสมด้วยแอลกอฮอล์โมเลกุลใหญ่ ๆ เช่น ไอโซเดคานอล (isodecanol) เพื่อเพิ่มการละลายของยูเรเนียม สารประกอบเชิงซ้อนโพลีลิบเดนิม เอมีน (molybdenum amine complex) เกลือซิลเฟตให้ละลายในน้ำมันก๊าดได้ดีขึ้นทั้งนี้เพื่อเป็นการป้องกันการตกตะกอนของสารประกอบเชิงซ้อนเกลือโพลีลิบเดนิม ซึ่งจะทำให้เกิดวัฏภาคที่ 3

### การละลายยูเรเนียมออกจากสารละลายอินทรีย์ (Stripping)

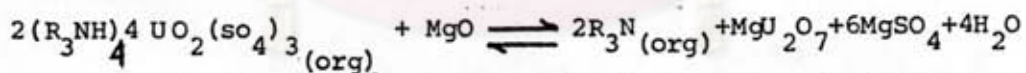
ยูเรเนียมจะถูกแยกออกจาก loaded ตัวทำละลายโดยตัวสกริป (Stripping agents) เช่น  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  สารละลายกรดเจือจาง แต่เนื่องจากสารเหล่านี้จะจับแน่นอยู่กับเอมีน ซึ่งจะทำให้ยูเรเนียมเข้าแทนที่ได้ยากในระหว่างการสกัดครั้งต่อไป

ดังนั้นจะต้องเพิ่มขั้นตอนในการปรับสภาพของตัวทำละลายก่อนที่จะนำไปใช้ใหม่โดยการกระทำด้วย  $\text{CO}_3^{2-}$  หรือ  $\text{OH}^-$  ในการสกริปบึงด้วยคลอไรด์ไอออนจะต้องมีความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออนอยู่ในช่วง 1.0 - 1.15 โมลาร์ และ pH 2.0 เพื่อป้องกันการเกิดไฮโดรลีส

วาระเดียวที่คิดไปกับยูเรเนียมในสารอินทรีย์ จะถูกสกริปออกมาพร้อม ๆ กับยูเรเนียม ทำให้มีปัญหาในด้านความบริสุทธิ์ ส่วนโมลิบเดียมถึงไม่ถูกสกริปออกมาด้วยสารละลายคลอไรด์ก็ตาม แต่โมลิบเดียมจะสะสมอยู่ในตัวทำละลายอินทรีย์เป็น "poison" ทำให้ความจุในการสกัดลดลง

ถ้าสกริปด้วยสารละลายคาร์บอเนตจะสามารถแยกโมลิบเดียมออกได้ดังนั้นอาจจะใช้สารละลายคาร์บอเนตสกริปคือ เพื่อกำจัด poison ที่เกิดจากโมลิบเดียมดังกล่าว

การแยกยูเรเนียมอาจจะใช้วิธีตกตะกอนโดยตรงจากสารอินทรีย์ที่มียูเรเนียมละลายอยู่โดยสะเทินด้วยแมกนีเซียมออกไซด์ ( $\text{MgO}$ ) , โซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NaOH}$ ) หรือแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ดังสมการ

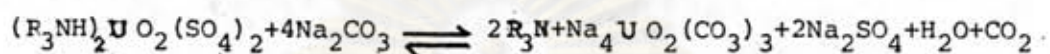


เกลือเอมีนจะถูกเปลี่ยนเป็นเอมีนอิสระ (free amine) ยูเรเนียมจะตกตะกอนด้วยแมกนีเซียมออกไซด์ซึ่งกรองได้โดยง่าย ถ้าใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์และแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์จะได้ตะกอนที่ละเอียดซึ่งจะแยกออกได้ยากกว่า

อีกวิธีหนึ่งที่ใช้สกริปโดยการปรับ pH ได้พัฒนาไปใช้กับอุตสาหกรรมผลิตยูเรเนียมหลายแห่งซึ่งวิธีการนี้ใช้ 1.5 โมลาร์ แอมโมเนียมซัลเฟต ซึ่งปรับ pH ด้วย แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ หรือแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ปรับ pH ด้วยความระมัดระวัง เพราะช่วง pH ที่ใช้แคบมาก ทั้งนี้เพราะถ้า pH ต่ำกว่าช่วง 4.0-4.3 ประสิทธิภาพการสกริปจะลดลงมากถ้า pH สูงกว่า 4.3 ประสิทธิภาพในการสกริปจะดี แต่การแยกชั้นจะไม่ดี และในช่วง pH สูง ๆ จะเกิดไฮโดรลีสของยูเรเนียมด้วย ซึ่งจะทำให้เกิดเป็นอิมัลชัน รูปที่ 2.62 แสดงผลอันเกิดจาก pH กับจำนวน

Stage ที่ต้องใช้ ซึ่งจะแปรผันกับประสิทธิภาพของการสกริป

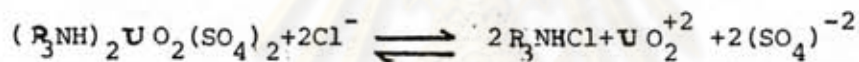
แอมโมเนียมซัลเฟต เป็นผลพลอยได้จากกระบวนการตกตะกอนของยูเรเนียมด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งจะทำให้ค่าใช้จ่ายในการสกัดโดยวิธีการนี้ต่ำ และวิธีการนี้ โมลิบดีนัมจะไม่ถูกสกัดออกมาพร้อมกับยูเรเนียมซึ่งเป็นผลดีในด้านความบริสุทธิ์ของยูเรเนียม แต่จะทำให้เกิดการสะสมโมลิบดีนัมในหัวทำละลาย ซึ่งเป็นปัญหาในกระบวนการสกัด เพราะจะเกิดการตกตะกอนของโมลิบดีนัมในชั้นของหัวทำละลายอินทรีย์ ดังนั้นจึงต้องกำจัดโมลิบดีนัมออกโดยใช้สารละลาย 0.75 โมลาร์ โซเดียมคาร์บอเนต แกลิโอเอมีนจะถูกไฮโดรไลต์ วิธีการนี้ยังสามารถใช้เป็นตัวสกัดได้



วิธีการนี้ โมลิบดีนัมจะถูกสกัดมาพร้อม ๆ กับยูเรเนียมทำให้เกิดปัญหาด้านความบริสุทธิ์

คลอไรด์ สามารถใช้เป็นตัวสกัดในกระบวนการสกัดด้วยเอมีน โดยใช่ 10 %

โซเดียมคลอไรด์ จะเกิดปฏิกิริยาดังสมการ



คลอไรด์ ไม่สามารถสกัดโมลิบดีนัม ดังนั้นจะต้องรีเจเนอเรตหัวทำละลายด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต หรือแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ทั้งนี้เพื่อเป็นการกำจัดโมลิบดีนัมและไฮโดรไลต์แกลิโอเอมีน

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.17 สัมประสิทธิ์การสกัดของไอออนของโลหะด้วยเซ กันคาร์บิลอะเทอร์เซ็ช เอมีน

*Extraction Coefficients for Various Metal Ions with Typical Secondary and Tertiary Amines*

(1 M  $\text{SO}_4^{--}$ , pH 1, 1 gm metal ion per liter; phase ratio 1:1; 0.1 M amine in aromatic hydrocarbon diluent)

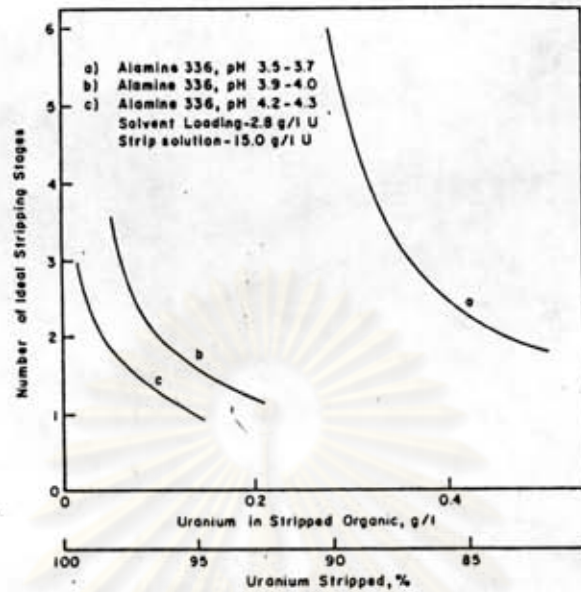
Metal ion tested	Extraction coefficient	
	$E_a^\circ$	
	Secondary (amine S-24)	Tertiary (Triiso-octylamine mixed $C_x$ alkyls)
Mg, Ca, Al, $\text{V}^{+4}$ , $\text{Cr}^{+++}$ , $\text{Mn}^{++}$ , $\text{Fe}^{++}$ , $\text{Co}^{++}$ , $\text{Ni}^{++}$ , $\text{Cu}^{++}$ , Zn	<0.01	<0.01
$\text{Fe}^{+++}$	<0.1	<0.01
Rare earths $^{+++}$	<0.01	<0.01
$\text{Ce}^{+4}$	<0.01	<0.01
$\text{Ti}^{+4}$	0.2	<0.1
Zr	>50	200
Th	2 <sup>a</sup>	<0.1 <sup>a</sup>
$\text{U}^{+4}$	50 <sup>a, b</sup>	<1 <sup>c</sup>
$\text{V}^{+5}$	<1	<1
$\text{V}^{+5}$ (pH 2) <sup>c</sup>	~20	~20
$\text{Mo}^{+6}$ <sup>c</sup>	400	150
$\text{Mo}^{+6}$ (pH 2) <sup>c</sup>	>1,000	>1,000
$\text{U}^{+6}$	20 <sup>d</sup>	90 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>Extraction from 0.5 M  $\text{SO}_4^{--}$  solution.

<sup>b</sup>Diluent kerosene instead of aromatic hydrocarbon.

<sup>c</sup>Coefficients at loadings of about 5 grams V or about 3 grams Mo per liter of extractant.

<sup>d</sup>Another reference<sup>23</sup> gives values of 90-110 for several commercially available secondary amines and 100-140 for tertiary amines.



-Stage requirements for stripping uranium at different values of pH.

รูปที่ 2.62 แสดงจำนวน stage ที่ใช้ในการล่ดริบที่ pH ต่าง ๆ

#### ตัวแทรกสอด (Interferences)

โมลิบเดนิ่มจะถูกสกัดด้วยเอมีนได้ดี แต่ไม่สามารถสกัดออกด้วยคลอไรด์อออนด์ในสารละลายมีโมลิบเดนิ่มมากกว่า 0.3 โมลาร์ สารอินทรีย์จะยอมให้มีโมลิบเดนิ่มเพิ่มขึ้นจนถึงระดับสูงสุดที่จะยอมให้อยู่ได้โดยไม่ตกตะกอน และถ้ามีความเข้มข้นในสารอินทรีย์สูงกว่านี้จะตกตะกอนเป็นสารประกอบเชิงซ้อนเอมีน เสดเทอร์โรโพลี โมลิบเดต (amine heteropoly molybdates complex) ระดับของโมลิบเดนิ่มที่ยอมรับได้จะมีค่าสูงสำหรับเซกนดารี เอมีน (secondary amines) แต่จะมีค่าต่ำสำหรับเทอร์เชียรีเอมีน (tertiary amine) TLA เหมาะที่จะใช้กับโมลิบเดนิ่ม เช่นเดียวกับ เซกนดารี เอมีน ตาราง 2.18 แสดงระดับที่ตัวทำละลายจะยอมรับโมลิบเดนิ่มได้ โดยใช้ เทอร์เชียรีเอมีน ผสมไอโซ เดคานอล (iso-decanol) เป็นตัวมอดทิไฟ

การตกตะกอนของโมลิบเดนิ่ม จะเกิดที่ผิวรอยต่อระหว่างชั้นน้ำและชั้นสารละลายอินทรีย์ซึ่งทำให้เกิดปัญหาในทางปฏิบัติ เพราะจะทำให้เกิดวัฏภาคที่ 3 ขึ้น

การเริ่มตกตะกอนเป็นการแสดงให้รู้ว่าต้องเริ่มสตริบ เอาโมลิบเดนิ่มออก แต่ในทางปฏิบัติต้องเริ่มทำก่อนที่จะตกตะกอน ซึ่งเป็นการลำบากมาก การแก้ปัญหการตกตะกอนที่ใช้กันมี

2 วิธีคือ

1. เติมตัวออกซิไดซ์ เช่น  $\text{NaClO}_3$  เติมขณะสตริบ หรืออาจเติมในขั้นสครับ

(scrubbing) ตัวออกซิไดซ์ที่ใช้ เช่น ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ) หรือ  $Fe_2(SO_4)_3$  เติมเพื่อปรับประสิทธิภาพการสตริบโมลิบเดเนียมให้ดีขึ้น และเพื่อช่วยควบคุมการตกตะกอน

2 เติม diethylene glycol di-n-butyl ether (dibutyl corbital) หรือโมโนเฮกซิล อีเทอร์ของเอธิลีนไกลคอล (Monohexyl ether of ethylene glycol (hexyl cellosolve)) ลงในวัฏภาคตัวทำละลายโดยเติมในอัตราส่วน อีเทอร์ต่อเอมีนเท่ากับ 1.5 และ 10 ถึง 1 อัตราส่วนดังกล่าวจะทำให้การเกิดตะกอนน้อยที่สุด

ตารางที่ 2.18 แสดงความเข้มข้นของโมลิบเดเนียมที่ยอมให้มีได้ในตัวทำละลายอินทรีย์เทอร์เชียรี เอมีน

*Molybdenum Tolerance of Organic Solvents Containing a Tertiary Amine\**

Organic phase composition volume %.	Molybdenum tolerance gpl
2.5 Amine 3.0 Isodecanol 94.5 Kerosene	0.20
5.0 Amine 3.0 Isodecanol 92.0 Kerosene	0.40
10.0 Amine 10.0 Isodecanol 80.0 Kerosene	1.10

\*Alamine 33b.

การควบคุมการตกตะกอนให้ได้ผลในทางปฏิบัติทำโดยแยกสารอินทรีย์บางส่วนออกมา กระทำด้วย 10% โซเดียมคาร์บอเนตที่ร้อนเพื่อเป็นการแยกโมลิบเดเนียมออกจากตัวทำละลาย จากนั้นจึงป้อนเข้าระบบการสกัดตามเดิม ดังรูป 2.60 แต่ถ้าจะให้มีประสิทธิภาพต้องปรับสภาพความเป็นกรดของสารละลายให้ pH อยู่ในช่วง 4.5 ถึง 5.0 ด้วยก๊าซ  $SO_2$

การควบคุมโมลิบเดเนียมในผลผลิต มีความสำคัญ เมื่อมีโมลิบเดเนียม ในสารอินทรีย์สูง ๆ จะทำให้มีโมลิบเดเนียมบางส่วนถูกสตริบออกมาพร้อมกับยูเรเนียม ในการสตริบด้วยวิธีควบคุม pH



ที่ Western Nuclear Inc. Mill โดยการเติมสารละลายที่มีซิลิเกตหรือก๊าซซิลิเกตเพื่อไดออกไซด์ในขั้นแรกของการสกัด เพื่อปรับสภาพความเป็นกรด ( pH3.5) วิธีการนี้จะทำให้โมลิบดีนัมลดลง เพราะโมลิบดีนัมจะละลายดีขึ้น<sup>(13)</sup> ในวัฏภาคสารอินทรีย์ และในขั้นของการสกัดต่อไปปรับ pH เพิ่มขึ้นเป็น 4.5 เพื่อสกัดแยกเอายูเรเนียมออกแต่ยังมีโมลิบดีนัมปนอยู่ จากนั้นจึงนำเอาไปสกัดใหม่จะทำให้โมลิบดีนัมที่ปนอยู่ลดลง แต่ก่อนที่จะนำมาใช้ใหม่ต้องผ่านสารอินทรีย์บางส่วนแล้วสกัดด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ คาร์บอเนต (ammouium sodium carbonate) เพื่อป้องกันมิให้โมลิบดีนัมเพิ่มมากขึ้นจนถึงระดับที่จะตกตะกอน วิธีการนี้ไม่ต้องเติมตัวออกซิไดซ์

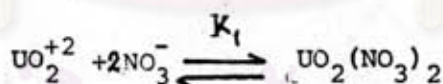
สัมประสิทธิ์การกระจายของยูเรเนียม (Distribution Coefficient of Uranium)

สัมประสิทธิ์การกระจาย เป็นอัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นของยูเรเนียมในวัฏภาคสารอินทรีย์ต่อความเข้มข้นในวัฏภาคน้ำใช้ด้วยย่อ " D "

$$D = \frac{\text{ความเข้มข้นของยูเรเนียมในวัฏภาคสารอินทรีย์}}{\text{ความเข้มข้นของยูเรเนียมในวัฏภาคน้ำ}}$$

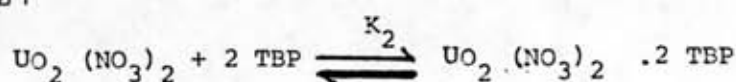
ถ้าในสารละลายที่มีความเข้มข้นของยูเรเนียมต่ำ ๆ ค่า D จะคงที่ ในทางปฏิบัติ มักจะเลือกใช้สภาวะในการสกัดและตัวสกัดที่ให้ค่า D สูง ๆ ทั้งนี้เพราะจะใช้ตัวสกัดน้อยและยังลดขนาดของเครื่องมือได้อีกด้วย

ตามปกติยูเรเนียมในสารละลายในเตรทจะอยู่ในสภาวะของยูเรนิลไอออนและยูเรนิลในเตรท ดังสมการ



$$K_1 = \frac{[UO_2(NO_3)_2]}{[UO_2^{+2}][NO_3^-]^2}$$

ซึ่งยูเรนิลในเตรทจะถูกสกัดด้วยสารพวกสารประกอบออกแทนโนฟอสเฟอรัส เช่น TBP ได้ดี ดังปฏิกิริยา



$$K_2 = \frac{[UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP]}{[UO_2(NO_3)_2][TBP]^2}$$

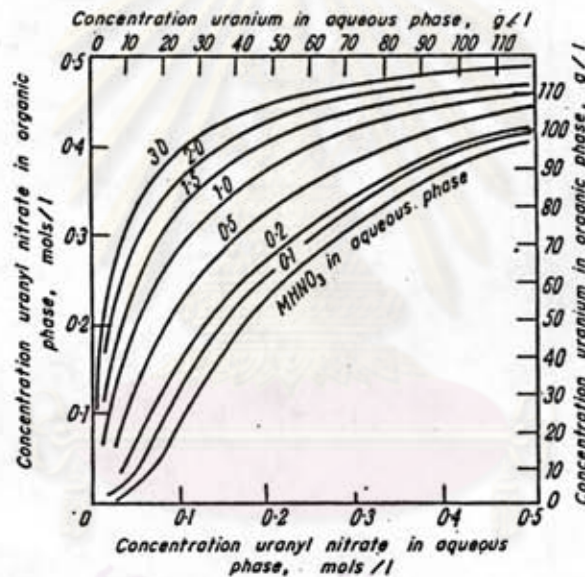
$$K_1 K_2 = \frac{[UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP]}{[UO_2^{+2}] [NO_3^-]^2 [TBP]^2}$$

ในการสกัดเมื่อถึงสมดุล  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$  จะอยู่ในชั้นสารอินทรีย์ และ  $UO_2^{+2}$  จะยังคงอยู่ในชั้นน้ำ ดังนั้นจากนิยามของ "D"

$$D = \frac{[UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP]}{[UO_2^{+2}]}$$

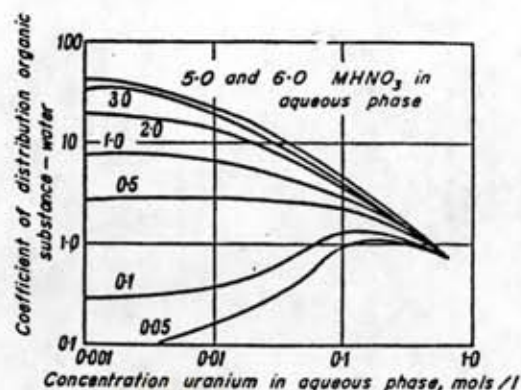
$$D = K_1 K_2 [NO_3^-]^2 [TBP]^2$$

จากสมการค่า D จะสูงขึ้นถ้าความเข้มข้นของ  $[NO_3^-]$  เพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูป 2.63



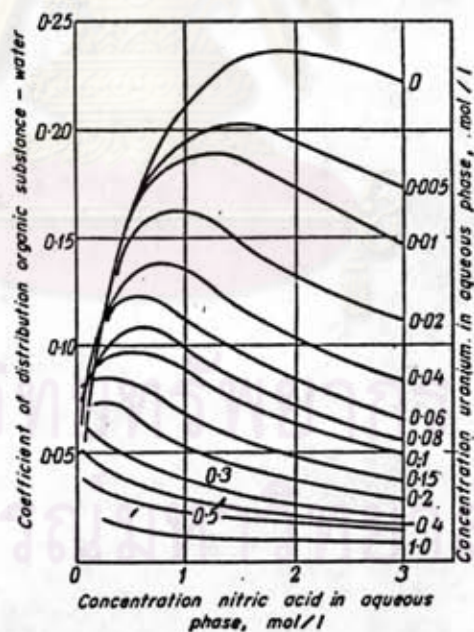
Curves of the equilibrium distribution of uranium between aqueous and organic phases in the system aqueous uranyl nitrate solution—30% solution TBP in kerosene at room temperature.

รูป 2.63 แสดงเส้นสมดุล ของการกระจายตัวของยูเรเนียมในสารละลาย TBP 30 % ถ้าในสารละลายมีความเข้มข้นของ  $NO_3^-$  สูง ๆ จะทำให้ T.B.P สกัดยูเรเนียมได้ดีขึ้นเพราะจะเกิดยูเรนิลในเตรทมากขึ้น



. Coefficient of distribution of uranium as a function of the small concentrations of uranium in the aqueous phase in the system aqueous uranyl solution—TBP in kerosene at room temperature.

รูป 2.64 ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัวของยูเรเนียมสัมพันธ์กับความเข้มข้นของยูเรเนียมในชั้นน้ำ โดยใช้ TBP ในน้ำมันก๊าดที่อุณหภูมิห้อง (6)



. Coefficient of distribution of nitric acid at room temperature as a function of the concentrations of uranyl nitrate and nitric acid in the aqueous phase. Solvent—30% solution of TBP in kerosene.

รูป 2.65 ค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจายตัวของยูเรเนียมใน TBP 30 %

ที่สัมพันธ์กับความเข้มข้นของกรดไนตริก (6)

### กระบวนการผลิตเหล็กเหลืองที่มีความบริสุทธิ์สูง

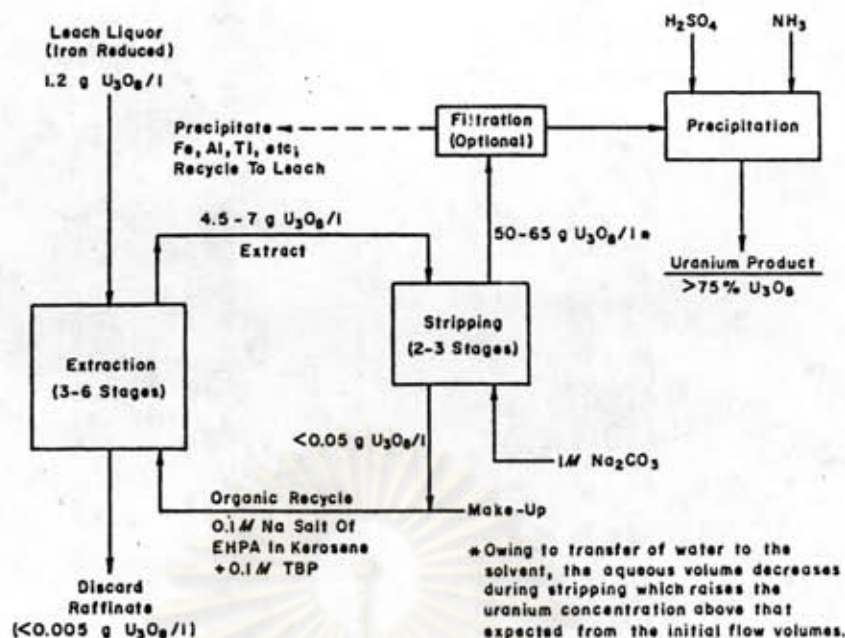
วิธีการทำสารให้บริสุทธิ์ มีหลายวิธีแต่วิธีที่ได้พัฒนามาใช้ผลิตเหล็กเหลืองที่มีความบริสุทธิ์สูงใช้ 2 กระบวนการ คือ ใช้การแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange, IX) แล้วตามด้วยการสกัดด้วยตัวทำละลาย SX หรืออาจจะใช้วิธีการ SX อย่างเดียว แต่ปรับปรุงระบบให้มีขั้นสกัด (extraction) ขึ้นสครับ และขึ้นสคริบให้เหมาะสม

กระบวนการ SX ที่นิยมใช้กันมากในสหรัฐอเมริกา มี 2 วิธี ที่ใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตเหล็กเหลืองในระดับปกติ คือ Amex Process และ Dapex Process

Dapex Process ซึ่งมีหลายเหมืองในสหรัฐอเมริกาที่ใช้วิธีนี้ สกัดยูเรเนียมโดยใช้สารพวกออกแทนโน ฟอสฟอรัส เป็นตัวสกัด ใช้ EHPA 10% TBP 5% และใช้น้ำมันเชื้อเพลิงเป็นตัว diluent และได้พัฒนามาใช้น้ำมันก๊าด 85%

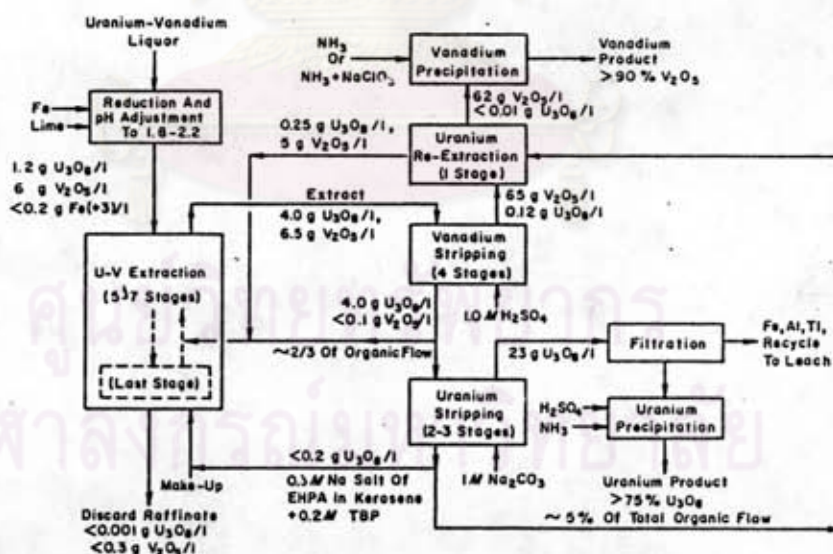
Dapex Process มีขั้นตอนดังแสดงในรูป 2.66 วิธีการนี้จะต้องลดปริมาณของเหล็กในสารละลายตั้งต้น (feed solution) โดยจัดให้สัมพันธ์กับชั้นของเหล็ก ปรับค่า emf ใช้ช่วง -200 ถึง -300 มิลลิโวลต์ และจะต้องเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นในขณะสคริบเพื่อปรับสภาพการแยกชั้น วิธีนี้จะสกัดโดยการควบคุม pH เพื่อให้สกัดได้แต่ยูเรเนียมในวงจรรแรกและสกัดวาเนเดียมในวงจรรต่อมา ดังรูป 2.67 โดยเริ่มสกัดทั้งยูเรเนียมและวาเนเดียมเข้าไปอยู่ในชั้นสารอินทรีย์ จากนั้นจึงค่อยเลือกสคริบเอายูเรเนียมออกในวงจรรแรก โดยใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต 1 โมลาร์ แล้วจึงตกตะกอนด้วยแอมโมเนีย จะได้แอมโมเนียม ยูเรเนตไตรคาร์บอเนต จากนั้นจึงสคริบเอาวาเนเดียมออกด้วย 1 โมลาร์  $H_2SO_4$  ในวงจรรที่สอง วิธีการนี้จะทำให้วาเนเดียมและโมลิบดีนัม ปนมากับยูเรเนียมน้อยมาก เมื่ออบแห้งที่  $500^{\circ}C$  แล้ว จะได้เหล็กเหลืองที่มี  $U_3O_8$  95.97% และมีโมลิบดีนัม น้อยกว่า 0.03% แต่ยังไม่ถึงนิวเคลียร์เกรด

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



-Schematic flowsheet for the Dapex process for uranium.

รูปที่ 2.66 แผนภาพแสดงการสกัดยูเรเนียมโดยกระบวนการตาเป็กซ์ (Dapex) (8)

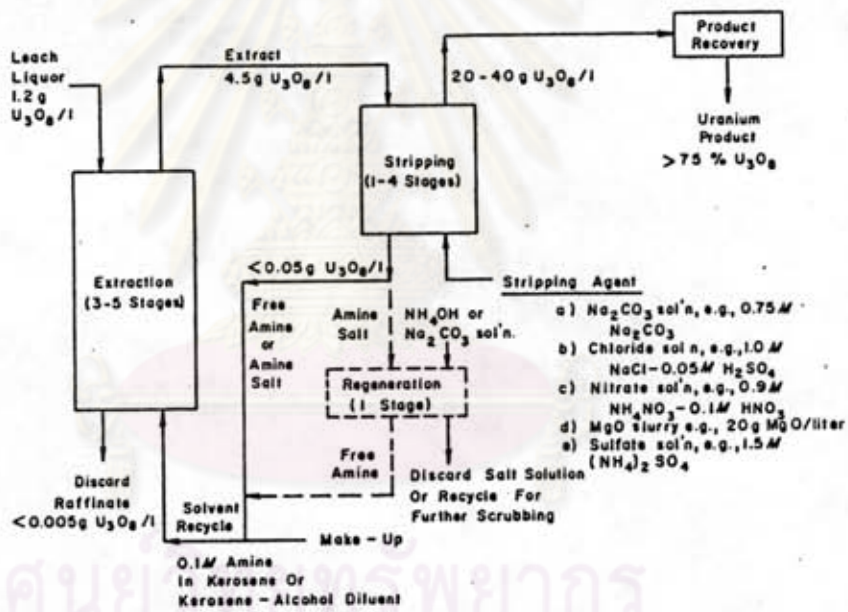


-Simultaneous uranium-vanadium recovery by the Dapex process.

รูป 2.67 แสดงกระบวนการสกัดแยกยูเรเนียมและวานาเดียม (8)

Amex Process เป็นวิธีสกัดโดยใช้เอมีนเป็นตัวสกัดซึ่งทำกันถึง 7 เหมืองในสหรัฐอเมริกา วิธีการนี้เป็นการสกัดยูเรเนียมจากสารละลายของกรดซัลฟูริกที่มียูเรเนียม 1-2 g  $U_3O_8$  / l. สตรีบแยกยูเรเนียมออกจากสารอินทรีย์ด้วย  $(NH_4)_2SO_4$  1.5 โมลาร์ บางเหมืองใช้โซเดียมคลอไรด์ 1.0 โมลาร์, ผสมกับ  $H_2SO_4$  0.05 โมลาร์ เป็นตัวสตรีบ และบางเหมืองใช้  $Na_2CO_3$  0.75 โมลาร์ และยังมีใช้ตัวสตรีบอื่น ๆ อีก ดังแสดงในรูป 2.68

ตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้จะประกอบด้วยเอมีน 3 ถึง 7% (4.8% โดยเฉลี่ย) ไอโซเดคานอล (isodecanol) หรือไตรเดคานอล (tridecanol) 2-3% เป็นตัวมอดดิไฟเออร์ (modifier) ผสมอยู่กับน้ำมันก๊าด ซึ่งเป็นตัว diluent วิธีการนี้หลังสกัดแล้วจะมี  $U_3O_8$  ในตัวทำละลายอินทรีย์ 3.6 g/l และเมื่อสตรีบจะได้ผลผลิตที่มี  $U_3O_8$  30-40g/l ซึ่งค่าเหล่านี้สามารถปรับได้โดยเปลี่ยนแปลงอัตราไหลของวัฏภาคน้ำและวัฏภาคอินทรีย์

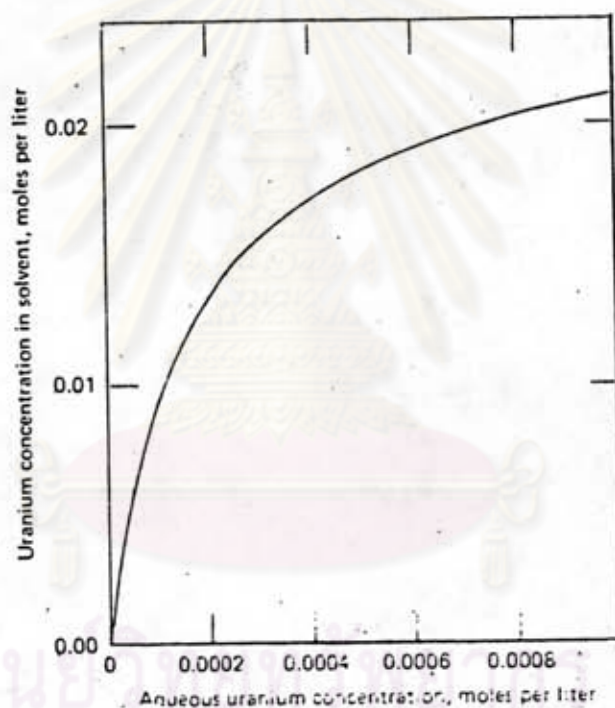


-Generalized process flow diagram for the Amex process for uranium.

รูป 2.68 แสดงการสกัดยูเรเนียมด้วยกระบวนการเอเมกซ์ (Amex Process)

ตัวสกัดสำหรับกระบวนการ Amex

. ตัวสกัด(extractor) ใช้ 0.1โมลาร์ Tri-n-Octylamine ผสมกับ น้ำมันก๊าด 98% ผสมไตรเดคานอล 2% ซึ่งสารนี้จะให้ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายสูงมาก ที่มีความเข้มข้นของยูเรเนียมต่ำ ๆ อาจจะสูงถึง 200 และจะลดลงมาอยู่ในช่วง 90 ถึง 130 ที่ความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารอินทรีย์ ประมาณ 0.01 โมลาร์ ดังแสดงในรูป 2.69 จะเห็นว่า ค่า D มีค่าสูงที่ความเข้มข้นของยูเรเนียมต่ำและค่านี้จะลดลงเมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมสูงขึ้น ที่เป็นเช่นนี้เพราะที่ความเข้มข้นสูง ๆ ยูเรเนียมที่รวมตัวเป็นเกลือเชิงซ้อน กับเอมีน ไกล่จะถึงจุดอิ่มตัวที่ความเข้มข้นของยูเรเนียม 0.025 โมลาร์

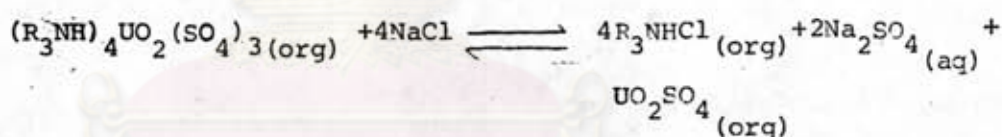


รูป 2.69 แสดงการสกัดยูเรเนียมด้วย 0.1 m tri-n-octylamine in 98 % Kerosene 2% tri-decanol โดย aqueous phase pH 0.5 M  $\text{SO}_4^{+2}$

ยูเรเนียมรวมตัวเป็นสารประกอบเชิงซ้อน จะใช้เอมีน 4 โมเลกุล ต่อยูเรเนียม 1 อะตอม ตามปฏิกิริยาแต่จากการศึกษาเรื่อง Physicochemistry ในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน จะต้องใช้เอมีน 4.7 โมเลกุลต่อยูเรเนียม 1 อะตอม

ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายของยูเรเนียมและโลหะอื่น ๆ ในไตรออกทิลลามีน (trioctylamine) แสดงเปรียบเทียบในตาราง 2.17 จะเห็นว่าโมลิบดีนัมจะถูกสกัดไปพร้อมกับยูเรเนียมโดยปกติ  $Pe^{+3}$  มักจะมีในสารละลายเสมอ จะถูกสกัดโดยกระบวนการคาเปกซ์ (Dapex Process) แต่จะไม่สกัดโดยกระบวนการเอเมกซ์ (Amex Process) แร่ที่มีเหล็กปนอยู่มาก ถ้าใช้กระบวนการคาเปกซ์จะไม่ได้ผลเพราะเหล็กจะถูกสกัดด้วย ทำให้มีเหล็กปนอยู่ในผลผลิต ดังนั้นในกระบวนการคาเปกซ์จึงต้องแยกเหล็กออกจากสารละลายก่อนโดยใช้เรซิน แต่กระบวนการเอเมกซ์จะไม่มีผลดังกล่าว เพราะเอมีนจะไม่สกัดเหล็ก วาเนเดียมที่มีออกซิเดชัน บวก 5 จะถูกสกัดด้วย โดยการเพิ่ม pH จาก 1 ถึง 2 สำหรับโมลิบดีนัมจะถูกสกัดได้ดีในเอมีน จึงทำให้มีโมลิบดีนัมสะสมอยู่ในสารอินทรีย์มากขึ้นทำให้ตกตะกอนในวัฏภาคสารอินทรีย์ได้ มากเกินค่าที่จะรับได้ ดังนั้นจะต้องสกัดเอาโมลิบดีนัมออกโดยใช้  $Na_2CO_3$  และ  $NH_4OH$  เพื่อรักษาระดับโมลิบดีนัมในตัวทำละลายมิให้ถึงขั้นตกตะกอน

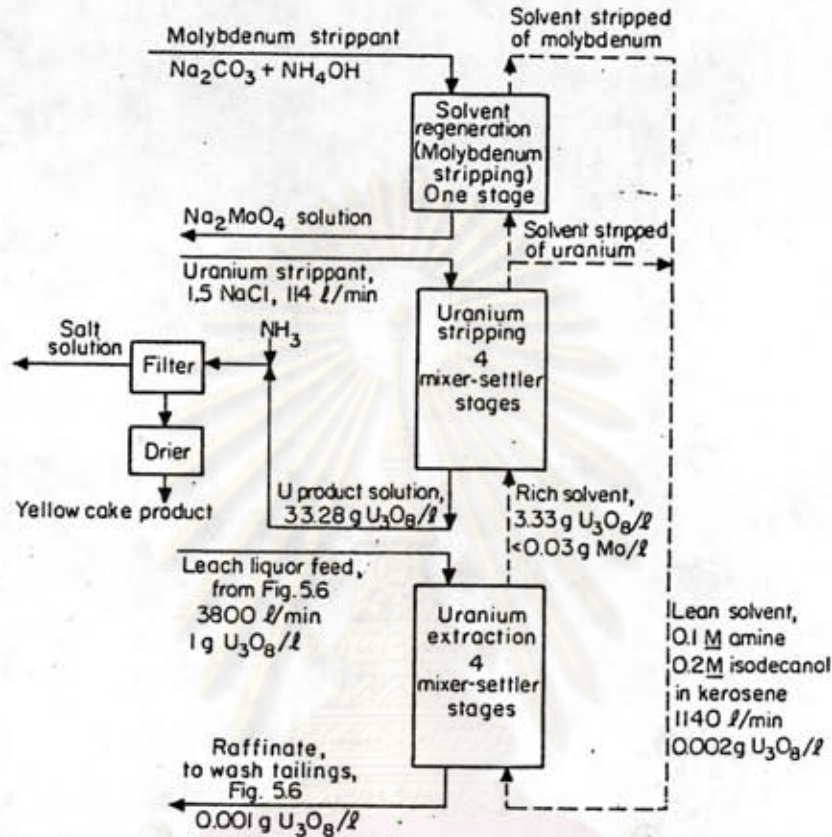
ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ถ้าความเข้มข้นของ  $SO_4^{=}$  มากเกินไปจะทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายของยูเรเนียมลดลงจึงสามารถใช้สกัดยูเรเนียมได้โดยการเพิ่มความเข้มข้นของ  $SO_4^{=}$  ตัวอย่าง เช่นที่ Exxon Mill แต่ที่ Kerr-McGee Mill จะสกัดด้วยสารละลาย 1.5 โมลาร์ NaCl โดยมีปฏิกิริยา ดังนี้



เพราะว่าเกลือคลอไรด์ของเอมีนจะเสถียรกว่าเกลือซัลเฟตหรือสารประกอบเชิงซ้อนยูเรนิลซัลเฟตเอมีน (Uranyl sulfate amine complex) วิธีนี้โมลิบดีนัมจะไปถูกสกัดออกมา ดังนั้นจะมีการสะสมโมลิบดีนัมในตัวทำละลายและจะเรียกตะกอนเมื่อวาวเข้มข้นประมาณ 0.03 กรัม/ลิตร ดังนั้นจะต้องรีเจนเนอเรตโดยกระทำด้วยโซเดียมคาร์บอเนตและแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ดังรูป 2.70



Amex Process in Kerr-McGee Mill



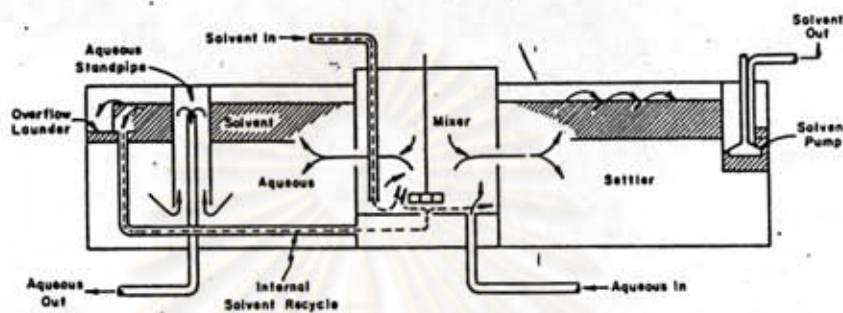
รูป 2.70 แสดงกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์โดย Amex Process (1)

กระบวนการสกัดยูเรเนียมที่ Kerr-McGee Mill ในกระบวนการสกัดด้วยเอมีน ดังแสดงในรูป 2.70 สารละลายที่ป้อนเข้าสกัดประกอบด้วยยูเรเนียมประมาณ 1 กรัม  $U_3O_8$  ต่อ ลิตรที่ pH ประมาณ 1.0 อัตราไหลของน้ำ 3800 ลิตร/นาที ให้ mixer settler 4 stages ยูเรเนียมจะถูกสกัดโดยสารละลายที่ประกอบด้วย 3% อาลาซีน-336 (mixed n-trioctyl and tridecylamines) โดยมี 3% ไอโซเดคานอลเป็นตัว Modifier และใช้น้ำมันก๊าดเป็นตัว จะสกัดยูเรเนียมในวัฏภาคน้ำ ลดลงจาก 1 กรัม  $U_3O_8$  /ลิตร เหลือประมาณ 0.001 กรัม  $U_3O_8$ /ลิตร และความเข้มข้นของยูเรเนียมในตัวทำละลายจะเพิ่มขึ้นจาก 0.002 กรัม/ลิตร ถึง 3.33 กรัม/ลิตร

ขนาดของ Mixer Settler

Mixer Settler เป็นรูปทรงกระบอก 1 ชั้น ชั้นในเป็น mixer ทำด้วย

stainless steel เส้นผ่าศูนย์กลาง 2.5 เมตร ลึก 1.9 เมตร อยู่ตรงกลางของถังที่นอก ซึ่งทำด้วยไม้ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 12 เมตร ใช้เป็นห้อง Settler ในห้อง Mixer มีใบพัดกวน (impeller) ใช้ผสมน้ำและสารอินทรีย์แล้วออกมาสู่ถังชั้นนอกเพื่อแยกชั้นวัฏภาคน้ำ ออกจากถัง ชั้นนอกทางด้านล่างแล้วบีบไปยังชั้นต่อไปดังรูป 2.71



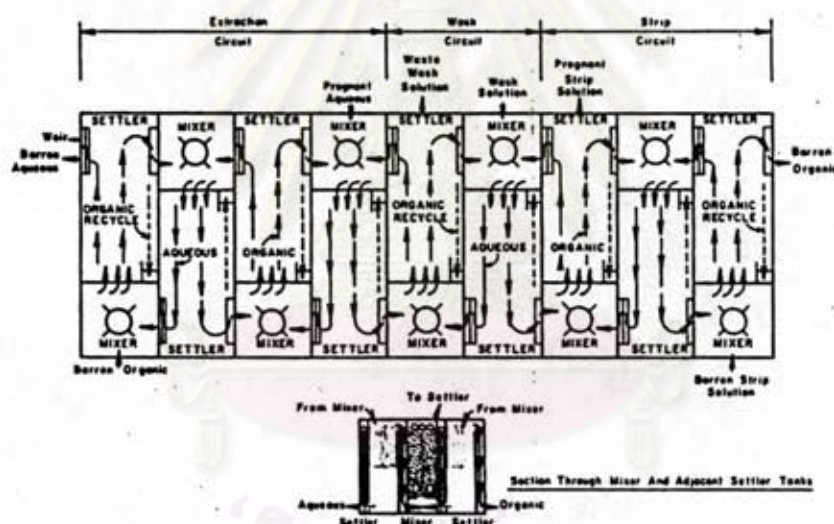
—Cross section showing solution flow with mixing tank centrally located inside of settler.

รูป 2.71 ภาคตัดขวางแสดงการไหลของสารละลายใน Mixer Settler (8)

สารละลายที่มียูเรเนียมละลายอยู่จะถูกบีบเข้าไปใน mixer settler ที่ใช้สัตรียูเรเนียมออก สตรีด้วยสารละลาย NaCl 1.5 โมลาร์ใช้อัตราการไหล 114 ลิตร/นาที ห้องผสม (mixer) ทำด้วยไม้ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 2.4 เมตร สูง 2.7 เมตร ห้อง settler ทำด้วยไม้ขนาด เส้นผ่าศูนย์กลาง 6.7 เมตร สูง 2.4 เมตร ชั้นสารอินทรีย์จะไหลโดยแรงโน้มถ่วง ส่วนชั้น น้ำจะถูกบีบไปยังชั้นถัดไปด้วยอัตราเร็วที่ควบคุมได้เพื่อปรับระดับของสารอินทรีย์ สารละลายผล ผลิตภัณฑ์จะมีความเข้มข้นประมาณ 30 กรัม  $U_3O_8$ /ลิตร และจะถูกบีบไปยังถังตกตะกอน 4 ถัง ซึ่งต่อกัน เป็นอนุกรม เป็นถังขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 2.4 เมตร สูง 3.7 เมตร มีเครื่องกวนทุก ถังในถังแรกทันไอน้ำผสม เพื่อเพิ่มอุณหภูมิให้เป็น  $60^{\circ}C$  โดยผสมในอัตราส่วนไอน้ำ (air) 4 ส่วน แอมโมเนีย 1 ส่วน pH จะเพิ่มขึ้นถึง 7.0 ใน 3 ถังแรก ยูเรเนียมจะถูกสกัดออกเป็นแอมโม-เนียมไดยูเรเนตและโซเดียมไดยูเรเนต ผสมกันแล้วกรองเพื่อแยกโซเดียมคลอไรด์และโซเดียมซัล-เฟต แล้วล้างด้วยน้ำ และกรองเป็นครั้งที่ 2 เพื่อลบลูโซเดียมคลอไรด์และโซเดียมซัลเฟต ครั้งที่ 3 ล้างตะกอนและทำเป็น slurry โดยใช้แอมโมเนียซัลเฟต เพื่อลดปริมาณของโซเดียมไดยู-เรเนต กรองตะกอนแล้วล้างด้วยน้ำอีกครั้ง ทำให้แห้งที่อุณหภูมิ  $160-180^{\circ}C$

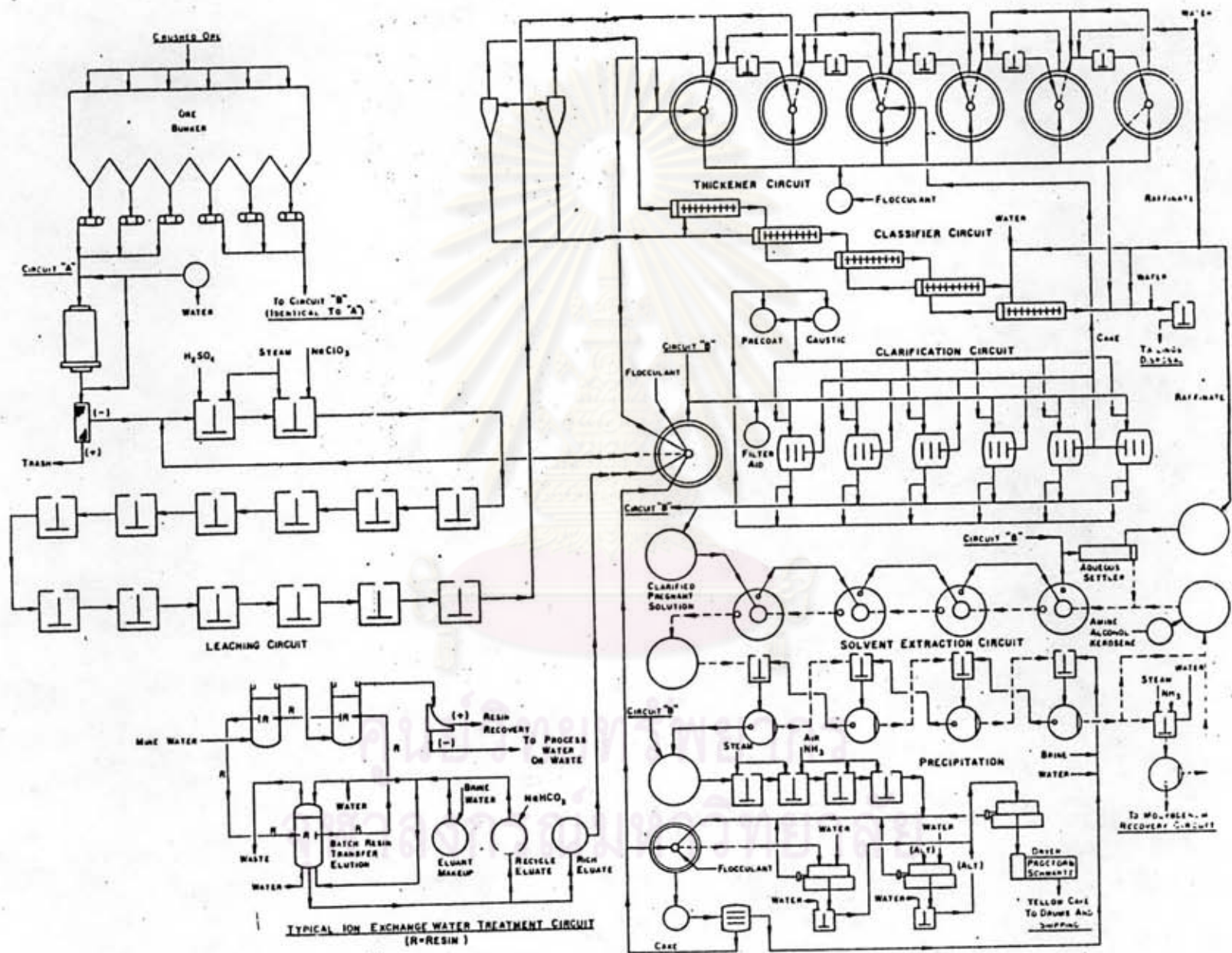
ในน้ำล้างตะกอนจะมียูเรเนียม ปริมาณ 0.01 กรัม  $U_3O_8$  และ 15 ถึง 30 กรัม  $Cl^-$  / ลิตร ซึ่งจะนำกลับไปใช้เป็นตัวสกริป

โซเดียมคลอไรด์จะไม่สกริป โมลิบดีนัมออกจากตัวทำละลาย ถ้าไม่ควบคุมให้ต่ำกว่า 0.03 กรัม Mo / ลิตร จะเกิดตะกอนของเกลือโมลิบดีนัม เอมีน และยังทำให้มีโมลิบดีนัมปนมากับยูเรเนียม เพื่อป้องกันปัญหาดังกล่าว จึงต้องควบคุมระดับของโมลิบดีนัมในตัวทำละลายไม่ให้สูงถึงขั้นที่จะตกตะกอน โดยผ่านตัวทำละลายบางส่วนที่สกริปยูเรเนียมออกแล้วมากระทำด้วยโซเดียมคาร์บอเนตและแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เพื่อเปลี่ยนเกลือโมลิบดีนัม เอมีน เป็น  $Na_2MoO_4$  ซึ่งจะละลายลงสู่น้ำและสามารถแยกโมลิบดีนัม เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ ในกระบวนการ Amex Process จะมีการสูญเสียตัวทำละลายตลอดกระบวนการประมาณ 0.21 ปริมาตรของตัวทำละลายต่อ 1000 ปริมาตรของสารละลายยูเรเนียมที่ป้อนเข้าระบบ



-Typical mixer-settler solvent extraction system.

รูป 2.72 แสดงการไหลของสารละลายใน mixer-settler (8)



รูปที่ 2.73 แผนภาพแสดงกระบวนการผลิต เค้ก เหลือง ของบริษัท Ker McGee (B)

### Mixer - Settlers

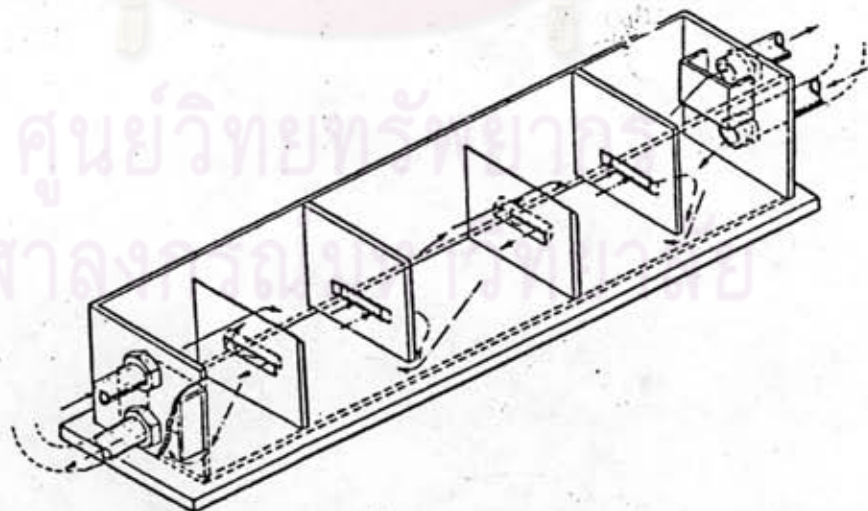
Mixer - Settlers เป็นเครื่องมือสำหรับการสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ซึ่งประกอบด้วยห้อง Mixer เป็นห้องเล็ก ๆ และมีเครื่องกวนหรืออุปกรณ์อื่นใดที่ใช้ในการผสมของเหลว 2 ชนิดให้สัมผัสกันมากที่สุด เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการส่งผ่านมวลหรือสารที่ต้องการสกัด จากนั้นจึงผ่านเข้าไปในห้องซึ่งจัดไว้ เป็นห้องให้สารละลายอินทรีย์แยกตัวออกจากชั้นน้ำ เรียกว่าห้อง Settler

Mixer Settler ถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมผลิตยูเรเนียมและ อุตสาหกรรมอื่น ๆ ที่ใช้กระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ Mixer Settler ซึ่งมีข้อดีตรงที่สามารถออกแบบการสกัดแบบต่อเนื่องได้ง่าย ราคาถูกในแง่การบำรุงรักษา สามารถเพิ่มเติมอุปกรณ์ได้ง่ายและการขยายขนาดทำได้สะดวก

รูปที่ 2.75 ( a ) แสดง Mixer Settler แบบต่าง ๆ ที่พัฒนาขึ้นตั้งแต่ปี 1927-1971 ในปัจจุบัน Mixer Settler มีแบบต่าง ๆ กันทั้งนี้ขึ้นอยู่กับลักษณะการไหลของ ของเหลวและลักษณะการผสมกันของ ของเหลว

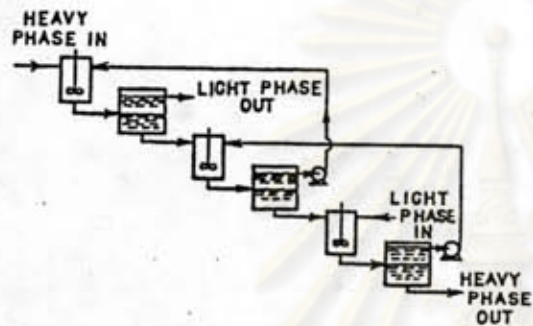
Mixer Settler แบบต่าง ๆ แบ่งตามลักษณะการไหลของ ของเหลว

1. In - line Mixer Settler (7) ของเหลว 2 ชนิดจะบ่อนเข้าทางด้านปลาย ทั้งสองด้าน ภายในมีผนังกั้นเพื่อให้ของเหลวทั้ง 2 ชนิดไหลสวนทางกันและมีพื้นที่สัมผัสกันมากที่สุด ดังรูป 2.74

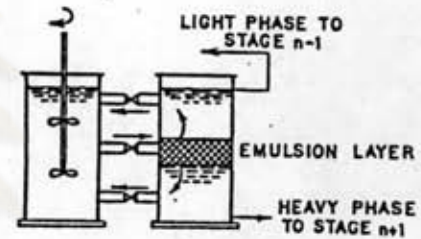


In-line mixer-settler. (Lowe, L. and Tanner, M. C. U.K. Patent 835,282. By permission of the Controller of H.M. Stationery Office.)

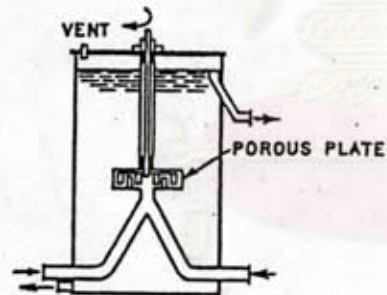
รูป 2.74 แสดง Mixer - Settler แบบ In-line Mixer - Settler (7)



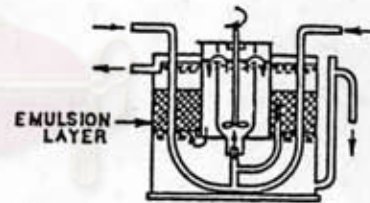
(a) Edeleanu (1927)



(b) Holley and Mott (1929)



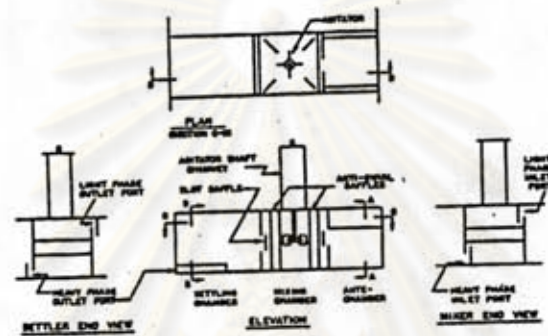
(c) Gordon and Zeigler (1939)



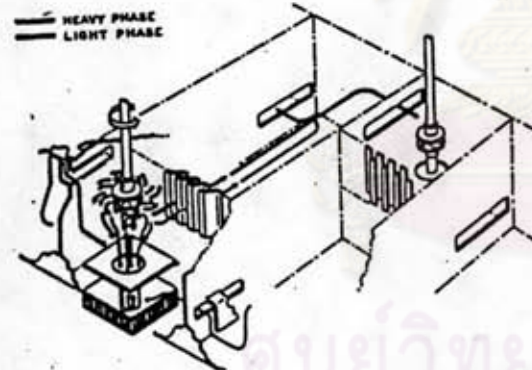
(d) Mensing (1946)

(a) - (d) SKETCH OUTLINES OF HORIZONTAL MIXER-SETTLERS

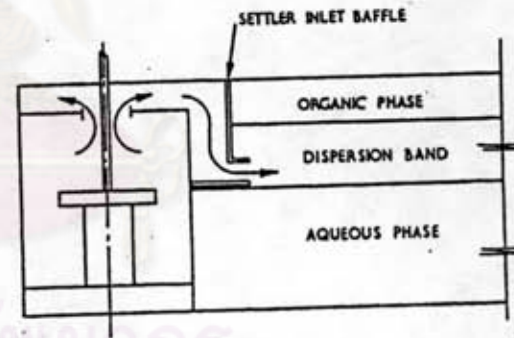
รูปที่ 2.75 ( a ) แสดงรูปร่างของ Mixer - Settler แบบต่าง ๆ ซึ่งเป็นแบบของ เหวไหลในแนวระดับ (18)



(e) Standard Oil Development Co. (1949)



(f) KAPL 'Pump-Mix' Unit - Coplan et al (1951)



(g) Power-Gas Pump-Mix Unit - Lott et al (1971)

(e) - (g) SKETCH OUTLINES OF HORIZONTAL MIXER-SETTLERS

รูปที่ 2.75 (b) แสดงรูปร่างของ Mixer - Settler แบบต่าง ๆ ซึ่งของเหลวไหลในแนวระดับ (18)

2. Mixer Settler with both phase lifted โดยแต่ละวัฏภาคจาก Stages ข้าง  
 เคียงจะไหลผ่านเชื่อมกัน ลงไปอยู่ด้านล่างแล้วของเหลวทั้ง 2 อย่างจะผสมกันในห้อง Mixer  
 และถูกบีบขึ้นไปสู่ด้านบนแล้วปล่อยให้ไหลลงสู่ห้อง Settler การบีบของเหลวทั้งสองอาจใช้เกลียว  
 สว่านดังรูป 2.76 (7)

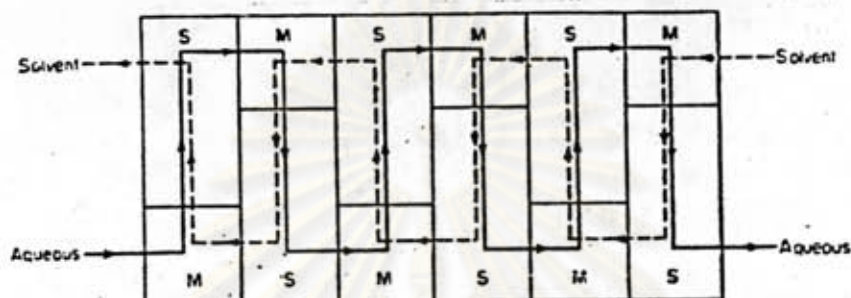
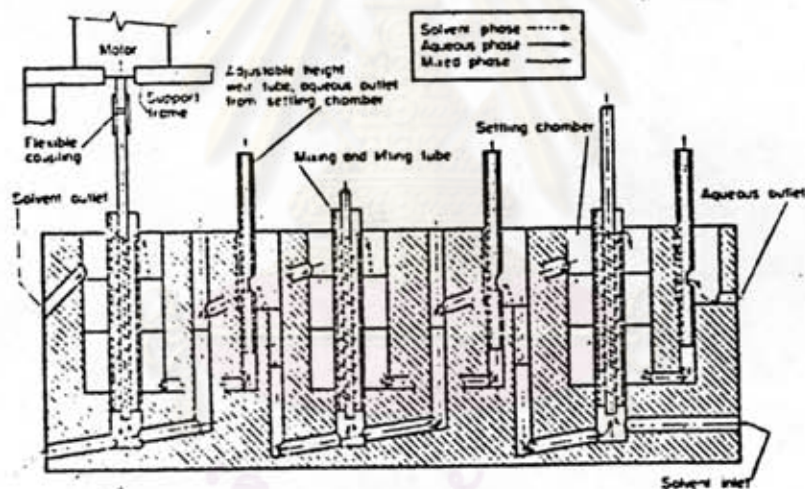


FIG. 4.19. Flow pattern through mixer-settlers arranged in a double bank.



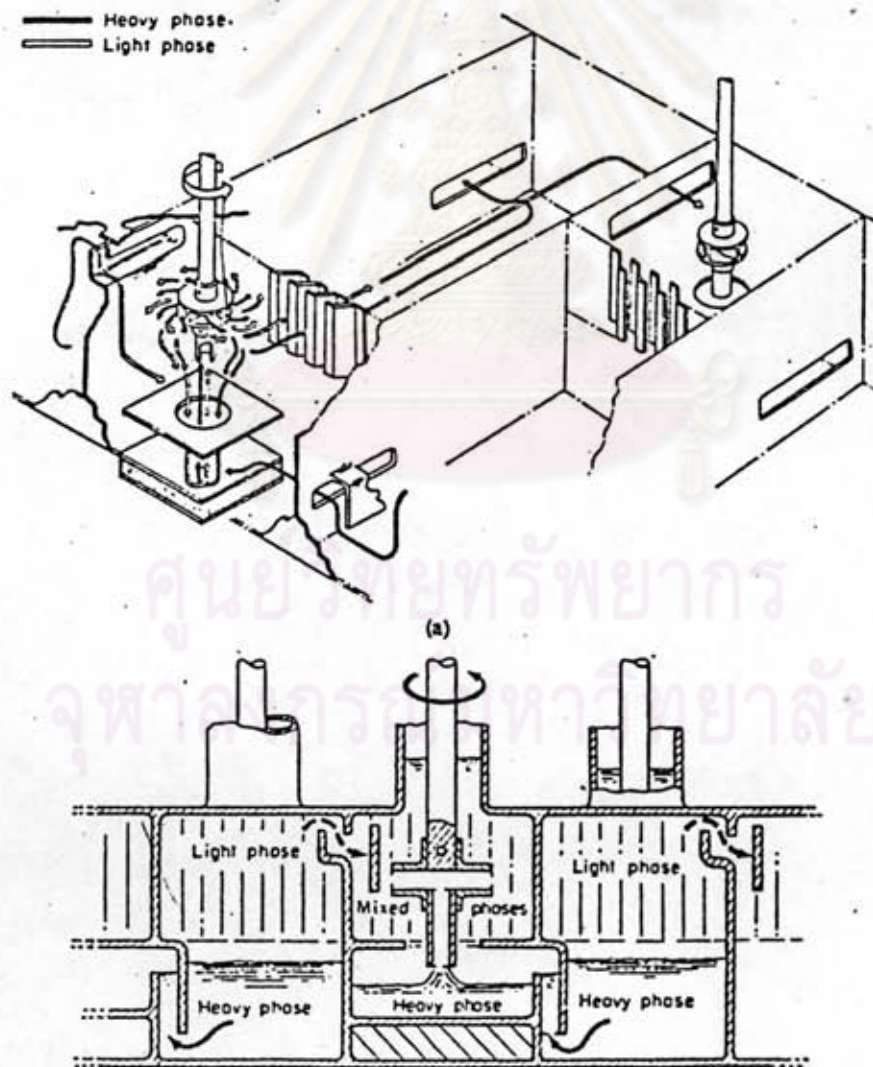
Screw lift mixer-settler (U.K.A.E.A. copyright).

รูปที่ 2.76 แสดง Mixer - Settler แบบใช้เกลียวสว่านผสมของเหลว (7)

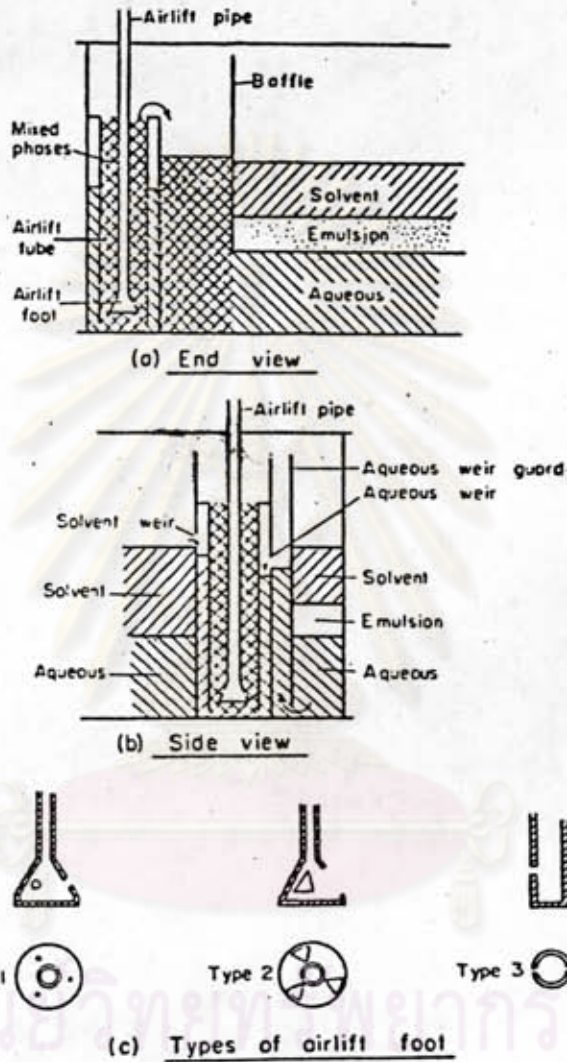
Mixer Setter แบบใช้เกลียวสว่านผสมของเหลวหรืออาจจะใช้พ่นอากาศลงไป  
 (Air lift) ดังแสดงในรูป 2.78 และ 2.79 ประสิทธิภาพในการสกัดขึ้นอยู่กับขนาดของท่อที่ใช้  
 เป็น Air lift แต่โดยทั่วไปจะมีประสิทธิภาพประมาณ 90% (7)



3. Mixer Settler with dense phase lifted แบบนี้วัฏภาคหนักจะถูกบีบขึ้นมายังห้อง Mixer โดยใบพัด (Impeller) ซึ่งมีคุณสมบัติเป็น เซนตริฟิวจ บีม (Centrifugal Pump) ดังแสดงในรูป 2.77 วัฏภาคหนัก ถูกบีบขึ้นไปผสมกับวัฏภาคเบา ซึ่งไหลข้ามเขื่อน จาก Stage ข้าง ๆ แล้วถูกพ่นออกไปยังห้อง Settler เพื่อให้ของเหลวทั้งสองแยกชั้น ระดับของของเหลวทั้งสองอาจจะปรับระดับได้โดยปรับความสูงของใบพัด (Impeller) ถ้าปรับระดับของใบพัดที่ต่ำลง วัฏภาคหนักจะถูกบีบขึ้นไปได้มากทำให้ระดับของวัฏภาคหนัก ในห้อง Settler ของ Stage นั้นสูงขึ้น ในทางตรงข้ามถ้าต้องการให้ระดับของวัฏภาคหนักลดลง จะต้องปรับระดับใบพัดให้สูงขึ้น โดยปกติ Mixer - Settler แบบนี้มักจะใช้ความเร็วของเครื่องกวน (ใบพัด) ประมาณ 300 - 600 รอบ/นาที ประสิทธิภาพในการสกัดประมาณ 95% ต่อ Stage (7)

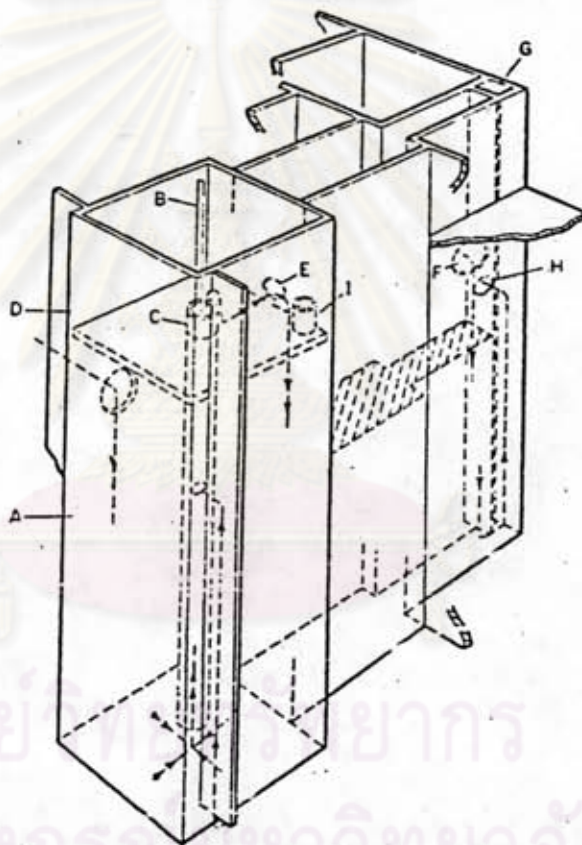


รูปที่ 2.77 แสดง Pump - Mix Mixer - Settler (7)



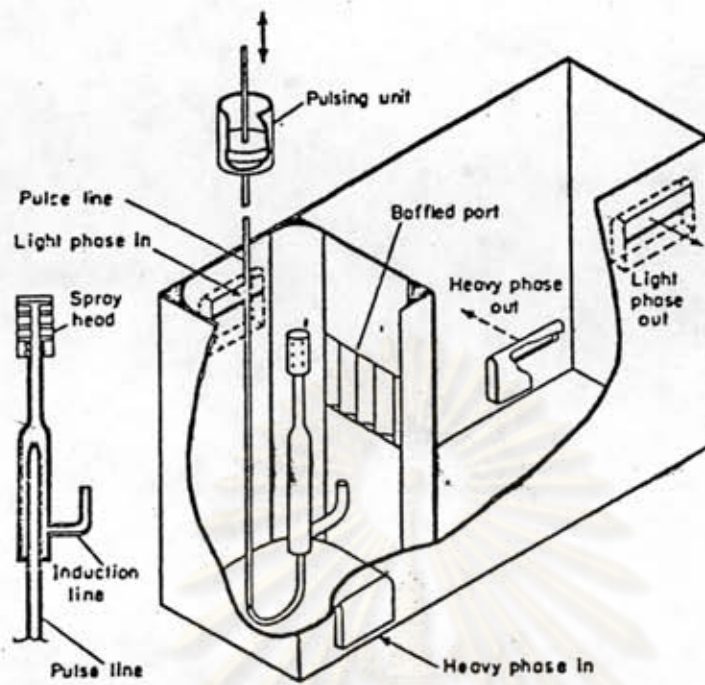
Airlift mixer-settler stage: (a) end view; (b) side view; (c) types of airlift foot (U.K.A.E.A. copyright).

รูปที่ 2.78 แสดง Airlift Mixer-Settler<sup>(7)</sup>

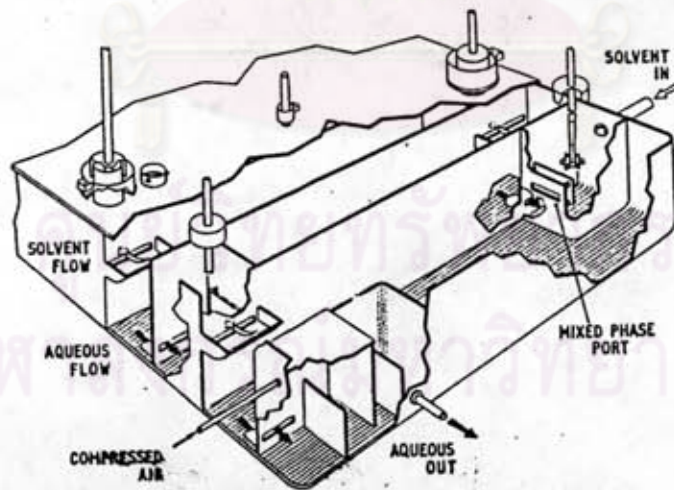


Airlift mixer-settler stage with long mixing residence time. (Jamrack, W. D. and Walker, H. A. U.K. Patent 774554. By permission of the Controller

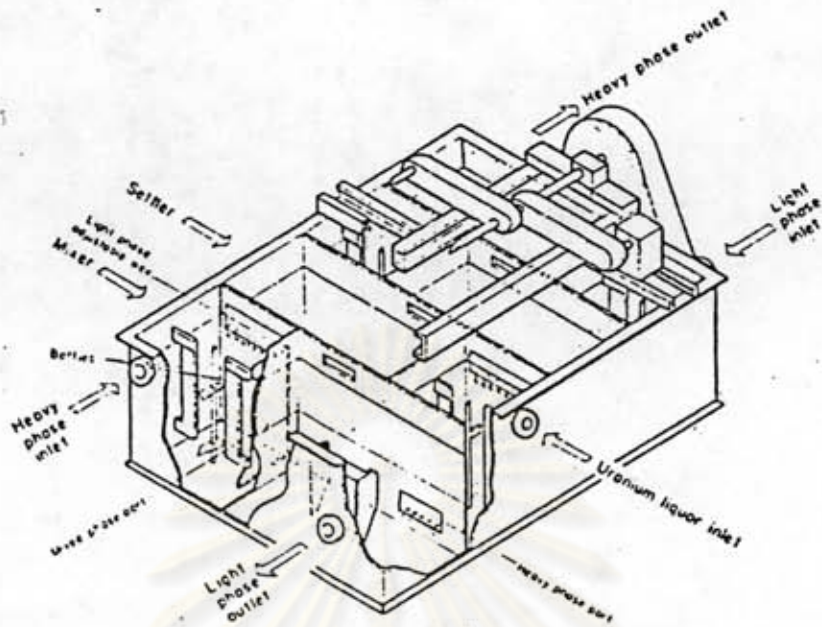
รูปที่ 2.79 แสดง Airlift Mexer-Settler<sup>(7)</sup>



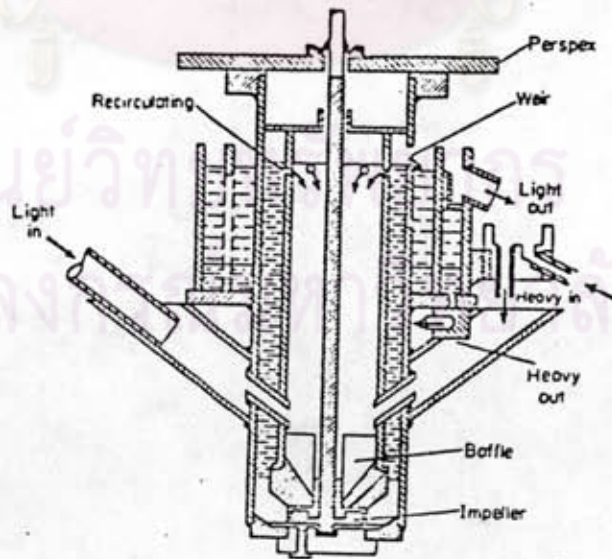
รูปที่ 2.80 แสดง Pulsed Mixer - Settler (7)



รูปที่ 2.81 แสดง Mixer - Settler แบบของเหลวไหลด้วยแรงโน้มถ่วง (7)



รูปที่ 2.82 Mixer - Settler สำหรับการสกัดยูเรเนียมด้วย TRP ของอังกฤษ (UKAEA) (7)



รูปที่ 2.83 Mixer - Settler ใช้สำหรับทำเซอร์โคเนียมให้บริสุทธิ์ด้วย เฮกไซม-ไฮโอไซยานเนต (7)

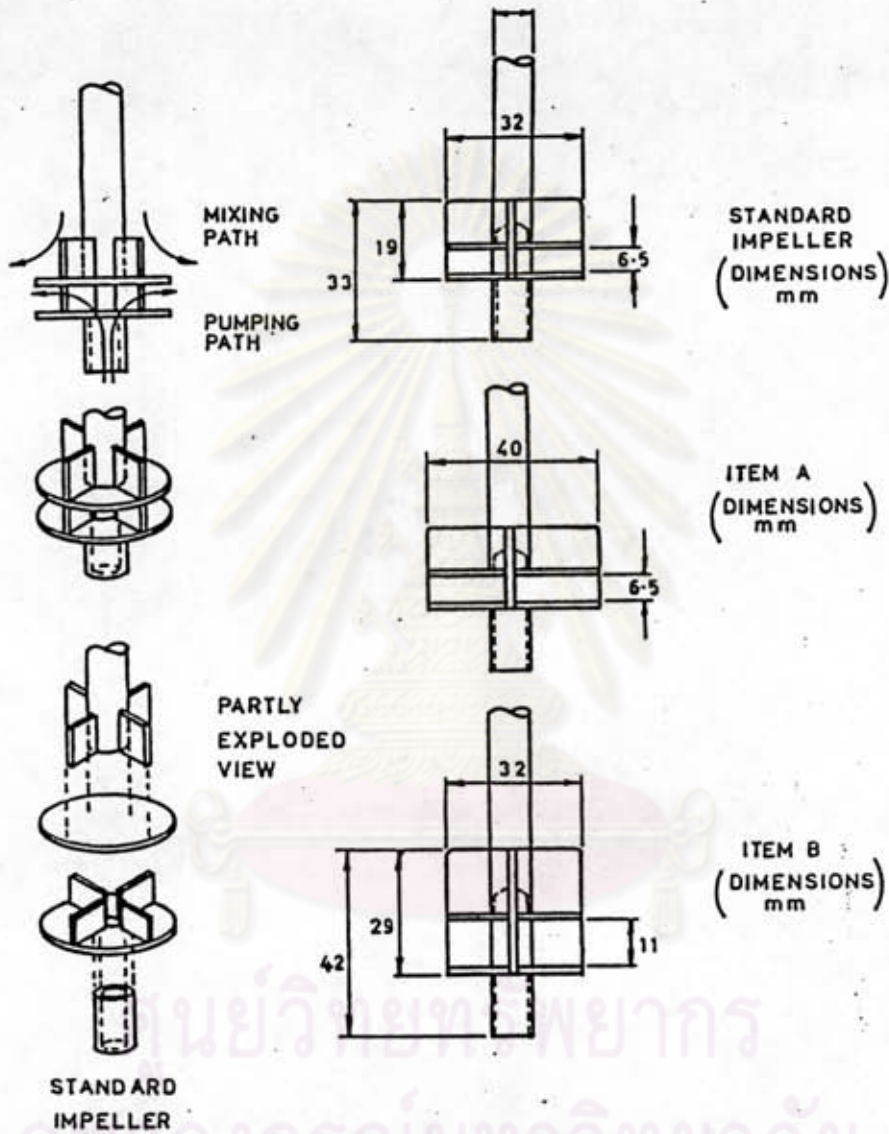
### การออกแบบ Mixer-Settler

การออกแบบ Mixer - Settler จะต้องคำนึงถึงประสิทธิภาพการสกัด วิธีการปฏิบัติ ซึ่งจะต้องไม่ยุ่งยาก สามารถสกัดได้อย่างคุ้มค่าเนื่องโดยรักษาระดับของผิวสัมผัสของของเหลวได้คงที่ ซึ่งจะต้องออกแบบห้อง Mixer และห้อง Settler ตลอดจนระบบการไหลของของเหลวให้เหมาะสมกับกระบวนการสกัด

### การออกแบบ Mixer Vessel

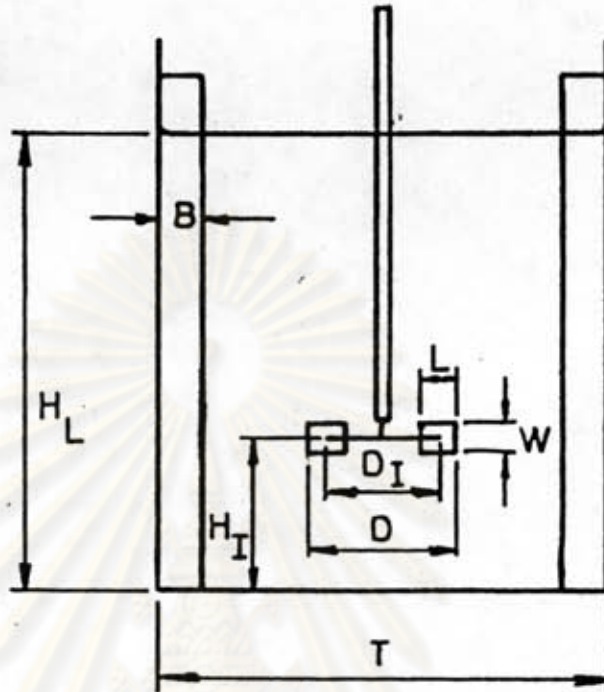
โดยปกติ Mixer Vessel มักจะทำเป็นรูปทรงกระบอกหรือทรงสี่เหลี่ยมลูกบาศก์ถ้าเป็นรูปทรงกระบอก ภายในจะประกอบด้วย Baffles และ เครื่องกวน เพื่อให้ของเหลวทั้งสองสัมผัสกันได้มากที่สุด แบบของเครื่องกวนขึ้นอยู่กับทางเลือกใช้ตามความจำเป็นของระบบการสกัด ซึ่งอาจจะเป็นแบบใช้อากาศพ่นลงไปของเหลว เช่น Airlift Mixer - Settler ดังแสดงในรูป 2.78 และ 2.79 หรือผสมกันโดยใช้ของเหลวด้านล่างแล้วฉีดเป็นละอองเล็ก ๆ เข้าไปในของเหลวอีกชนิดหนึ่ง เช่น Pulse Mixer - Settler ดังแสดงในรูป 2.80 แต่วิธีการทั้งสองให้ประสิทธิภาพต่ำจึงไม่นิยมใช้ ดังนั้นจึงหันมาใช้แบบใบพัด (Impeller) ดังแสดงในรูป 2.81 ขนาดของ Impeller จะต้องสัมพันธ์กับขนาดของห้อง Mixer ดังแสดงในรูป 2.85 ห้อง Mixer จะต้องออกแบบให้ของเหลวมีเวลาสัมผัส (Residence Time) นานพอที่จะส่งผ่านสารที่ต้องการสกัดให้ถึงสมดุล ซึ่งขึ้นอยู่กับขนาดของห้อง Mixer และอัตราการไหลของของเหลว เวลาที่ใช้ขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่ใช้เป็นตัวสกัด ความหนืดและอุณหภูมิ ใน Amex-process ที่ใช้เอมีนเป็นตัวสกัดจะใช้เวลา (Residence time) เฉลี่ยประมาณ 0.3 นาที และประมาณ 2.5 นาที สำหรับ (Dapex process) กระบวนการ Stripping ด้วยคาร์บอนเตด, ในเตด, หรือคลอไรด์ จะใช้เวลาประมาณ 1 นาที ความเร็วของใบพัด Impeller จะต้องสูงพอที่จะผสมของเหลวทั้งสองได้อย่างสมบูรณ์ เพื่อจะให้มีการส่งผ่านมวล (Mass-transfer) ของสารที่ต้องการสกัดได้ดี เป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการสกัด แต่ถ้าใช้ความเร็วสูงเกินไป จะทำให้ละอองเล็ก ๆ ของสารทำละลายอินทรีย์แทรกอยู่ในชั้นน้ำซึ่งต้องใช้เวลาในการแยกชั้นนาน และยังทำให้เกิดการสูญเสียของตัวทำละลายอินทรีย์เพิ่มมากขึ้น<sup>(8)</sup> ดังนั้นจึงต้องเลือกความเร็วที่เหมาะสมซึ่งจะทำให้เกิดปัญหาทั้งสองอย่างน้อยที่สุด โดยออกแบบให้มีลักษณะดังรูป 2.84 ซึ่งป้องกันไม่ให้ใบพัดถูกของเหลวสองชนิดหรือม ักัน

กำลังที่ใช้ในการขับใบพัดจะสัมพันธ์กับความเร็วของใบพัดและความหนืดของของเหลว ดังแสดงการคำนวณไว้ในหัวข้อการออกแบบเครื่องย่อยละลายแร่ หัวข้อ 2.2.3.4 กระบวนการที่ใช้ในแต่ละ Stage กระบวนการสกัดแบบ Amex process ประมาณ 0.01 แรงม้าต่อหนึ่งแกลลอนของสาร



CONSTRUCTION AND DIMENSIONS OF IMPELLERS USED IN THE AEC PUMP-MIX MIXER-SETTLERS

รูปที่ 2.84 แสดงขนาดและโครงสร้างของใบพัดที่ใช้กับ Pump - Mix Mixer-Settler (18)



Reference	No. of Blades	Tank Diameter (mm)	T/D	$H_I/D$	$H_L/D$	B/T	D : D <sub>I</sub> : L : W
Miller and Mann (1974)	2 - Full width	460	3.0	0-3.0	3.0	-	4 : 0 : 4 : 1
Rushton et al. (1950)	6	460	1.41-6.85 Typ. 3.0	0.5-2.3 Typ. 1.0	1.83-6.8 Typ. 3.0	0-0.177 Typ. 0.1	20 : 15 : 5 : 4
Oldshue and Rushton (1955)	Column	Column	3.0	-	-	-	20 : 15 : 5 : 4
Ryon et al. (1959)	6	150-510	3.0	1.5	3.0	0.1	Actual 24 : 16 : 6 : 5 Approximate 19 : 13 : 5 : 4
Lee and Lewis (1967)	6	180	3.0	1.0	3.0	0.1	Actual 4.66 : 3.38 : 1.18 : 1 Approximate 19 : 14 : 5 : 4
IEUA (1963)	6	685-4570	3.0	1.2	3.0	0.1	20 : 15 : 5 : 4

### DIMENSIONS OF TYPICAL TURBINE MIXING VESSELS

รูปที่ 2.95 แสดงความสัมพันธ์ การสร้างขนาดของใบพัด และ ห้อง Settler (18)



ที่บ่อน้ำสำหรับกระบวนการสกัดแบบ Dapex process ในชั้น สตรีป จะใช้กำลัง 0.03 แรงม้า  
ต่อแกลลอน<sup>(๑)</sup>

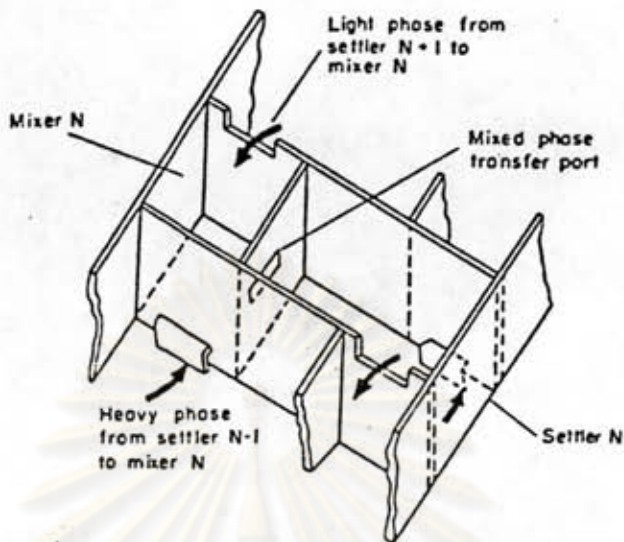
#### การออกแบบ Settler

ห้อง Settler มักจะเป็นรูปทรงกระบอกหรือรูปกล่องสี่เหลี่ยม ขนาดและรูปร่างขึ้นอยู่กับ  
ความลึกของชั้นที่เป็น อิมัลชัน (Emulsion) ถ้าเป็นการสกัดสารที่เป็นเชื้อเพลิงนิวเคลียร์ชนิด -  
Fissile จะต้องควบคุมในเรื่องของมวลวิกฤต (Critical mass) ด้วยอัตราการแยกชั้น ของ  
ของเหลวจะมีผลต่อความหนาของชั้นที่เป็น อิมัลชัน (Emulsion) ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นอัตราความเร็ว  
ในการแยกชั้นจะสูงขึ้นเช่นในสัคคิวเรเนียน อุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 10°ซ เป็น 25°ซ จะให้อัตรา  
เร็วในการแยกชั้นเพิ่มขึ้น 2 เท่า<sup>(18)</sup> การปรับสภาพความเป็นกรด และการติด Baffles ใน  
ห้อง Settler ก็มีส่วนช่วยให้การแยกชั้นของของเหลวดีขึ้น สำหรับการสัคคิวเรเนียนที่ใช้  
T.B.P. เป็นตัวสกัดของแข็งที่ปนมากับสารละลายจะทำให้เกิด อิมัลชัน มากขึ้นและยังพบว่า Baffles  
และ diluents จะมีส่วนช่วยในการแยกชั้นน้อยมาก<sup>(18)</sup> ถ้ามีของแข็งปนเข้าไบนาน ๆ เข้า  
จะจับกันเป็นก้อนสะสมมากขึ้น จะต้องออกแบบให้มีตะแกรงร่อนเอาก้อนเหล่านี้ออกหรือใช้ปั๊มดูด -  
ออก เพื่อป้องกันการจับเป็นก้อนโดยไม่ให้มีของแข็งปนเข้าไปในการสกัด ปัญหาการจับกันเป็นก้อน  
ของของแข็งนี้มักจะทำให้เกิดการสกัดแบบที่ต้องมีของแข็งปนเข้าไปในระบบ การป้องกันการจับคือ ผสม  
สารเคมีป้องกันการจับตัวเป็นก้อน

ขนาดของ Settler จะขึ้นอยู่กับสภาวะในการสกัด และชนิดของตัวสกัดที่ใช้ ดังแสดงใน-  
ตารางที่ 2.19 ค่านี้จะแสดงการไหลสูงสุดของชั้นน้ำโดยมี Residence time 2 - 4 ชั่วโมง  
จากตารางจะเห็นว่าถ้าจะให้เกิดการกระจายตัวของน้ำมัน (ตัวทำละลายอินทรีย์) ในชั้นน้ำสามารถ  
เพิ่มอัตราการไหลของชั้นน้ำได้สูงขึ้นซึ่งหมายถึงของเหลวทั้งสองแยกชั้นได้ดีขึ้น ในทางปฏิบัติอาจทำ  
ได้โดยการออกแบบให้มีช่องเพื่อให้ชั้นของตัวทำละลายไหลกลับเข้าห้อง Mixer ของ Stage เดียว  
กัน สำหรับระบบสกัดอย่างต่อเนื่องอาจใช้สนามไฟฟ้าที่มีความต่างศักย์สูง ๆ เพื่อช่วยในการแยกชั้น  
ได้ดีขึ้น เพราะละอองเล็ก ๆ ของน้ำซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีขั้วจะถูสนามไฟฟ้าทำให้เกิดการเรียงตัว  
และแยกตัวออกจากชั้นตัวทำละลายได้ดีขึ้น<sup>(18)</sup>

#### การออกแบบ Mixed phase ports

ของเหลวที่ถูกผสมกันแล้ว (Mixed phase) ในห้อง Mixer จะผ่านออกมายังห้อง Settler  
โดยผ่านทางห้องด้านข้างหรือไหลข้ามเชื่อมภายในห้อง Mixer ดังแสดงในรูป 2.75 สำหรับ Mixer  
ที่มีช่องทางออกของวัฏภาคผสม ช่องผนังด้านข้างจะต้องอยู่สูงกว่าชั้น อิมัลชัน เพื่อป้องกันการมีให้เกิด



The mixer-settler box contactor (Page, H., Shortis, L. P. and Dukes,

รูปที่ 2.86 แสดงการไหลของของเหลว ของ Mixer - Settler แบบ box contactor<sup>(7)</sup>



Interface levels in simple mixer-settler.

รูปที่ 2.87 แสดงระดับของของเหลวในท้อง Mixer และท้อง Settler<sup>(7)</sup>

การฟุ้งของวัฏภาคผสม Mixing phase ในชั้นน้ำ<sup>(18)</sup> ถ้าช่องของวัฏภาคผสมอยู่ตรงกับแถบ อิมัลชัน จะทำให้เกิด อิมัลชัน มากขึ้น ดังนั้นในทางปฏิบัติ Mixed port ควรอยู่สูงกว่า แถบ อิมัลชัน เล็ก น้อยเพื่อขจัดปัญหาดังกล่าวถ้าเป็น Mixer ชนิดที่มีช่องไหลทางชนิดที่ไหลลงข้างเหมือนดังรูป 2.75 Mixed port ที่จะไหลเข้าห้อง Settler ควรอยู่ตรงกลางของแถบ อิมัลชัน

ตรงช่องวัฏภาคผสม ควรมี Baffles ติดอยู่เพื่อป้องกันการไหลพุ่งกระจายและยังเป็นการช่วยให้การแยกชั้นได้เร็วขึ้น

ตารางที่ 2.19 แสดงลักษณะการกระจายตัวของแต่ละวัฏภาคที่มีผลต่ออัตราการไหล โดยกระบวนการสกัดแบบต่าง ๆ

Type dispersion	Phase ratio (A/o)	Aqueous flow rates (gal/Min sqft)		
		Amex process		Dapex Process
		unmodified	Modified 3% dcanol	
Water-in-oil	1/1	0.4	0.7	1.1
	1/2	0.4	0.7	1.1
Oil-in oil	4/1	2.9	2.9	4.5
	1/1	0.8	0.8	1.4

Mixer - Settler ชนิดที่วัฏภาคเบาไหลลงข้างเหมือนและวัฏภาคหนักไหลลงข้างตรงดังรูป 2.86 จะสามารถคำนวณ ระดับของเหลวในห้อง Mixer ห้อง Settler ได้โดยใช้ Hydrostatic Balance ดังรูป 2.87 ซึ่งได้ ระดับความสูงของของเหลวในห้อง Mixer และห้อง Settler ดังนี้ (7)

$$h_1 \rho_m = h_2 \rho_L$$

$\rho_L$  = ความหนาแน่นของ วัฏภาคเบา  
 $\rho_m$  = ความหนาแน่นของ วัฏภาคผสม  
 $\rho_D$  = ความหนาแน่นของ วัฏภาคหนัก

เมื่อ  $\rho_L$  มีค่าน้อยกว่า  $\rho_m$  ดังนั้น  $h_2$  ต้องมากกว่า  $h_1$  ระดับของของเหลวในห้อง Settler จะคงที่อยู่ระดับของเขื่อน B ดังรูป 2.79

การคำนวณหาระดับของผิวสัมผัสของของเหลวทั้งสอง Interface levels ของห้อง Settler โดยไม่คำนึงถึง Pressure drops ที่เกิดขึ้นที่วัฏภาคหนักจะได้

แต่  $(h_1 + h_3) \rho_m = h_5 \rho_D + h_4 \rho_L$

ดังนั้น  $h_4 + h_5 = h_2 + h_3$

$h_1 \rho_m + h_3 \rho_m = h_5 \rho_D + h_2 \rho_L + h_3 \rho_L - h_5 \rho_L$

ดังนั้นจะได้ว่า  $h_1 \rho_m = h_2 \rho_L$

$h_3 (\rho_m - \rho_L) = h_5 (\rho_D - \rho_L)$

แต่  $h_5 = h_3 \frac{(\rho_m - \rho_L)}{(\rho_D - \rho_L)}$

$\rho_m (F_L + F_D) = \rho_L F_L + \rho_D F_D$

เมื่อ  $F_L$  และ  $F_D$  เป็นอัตราการไหลของ วัฏภาคเบา และ วัฏภาคหนัก ตามลำดับ ดังนั้นจะได้ว่า

$$\begin{aligned}
 h_5 &= h_3 \left( \frac{\frac{\rho_L F_L + \rho_D F_D}{F_L + F_D} - \rho_L}{\rho_D - \rho_L} \right) \\
 &= h_3 \left( \frac{\rho_L F_L + \rho_D F_D - \rho_L F_L - \rho_L F_D}{(\rho_D - \rho_L) (F_L + F_D)} \right) \\
 &= h_3 \left( \frac{-\rho_D F_D - \rho_L F_D}{(\rho_D - \rho_L) (F_L + F_D)} \right) \\
 h_5 &= h_3 \cdot \frac{F_D}{F_L + F_D} \\
 h_5 &= h_3 f_D \quad \text{----- (M)}
 \end{aligned}$$

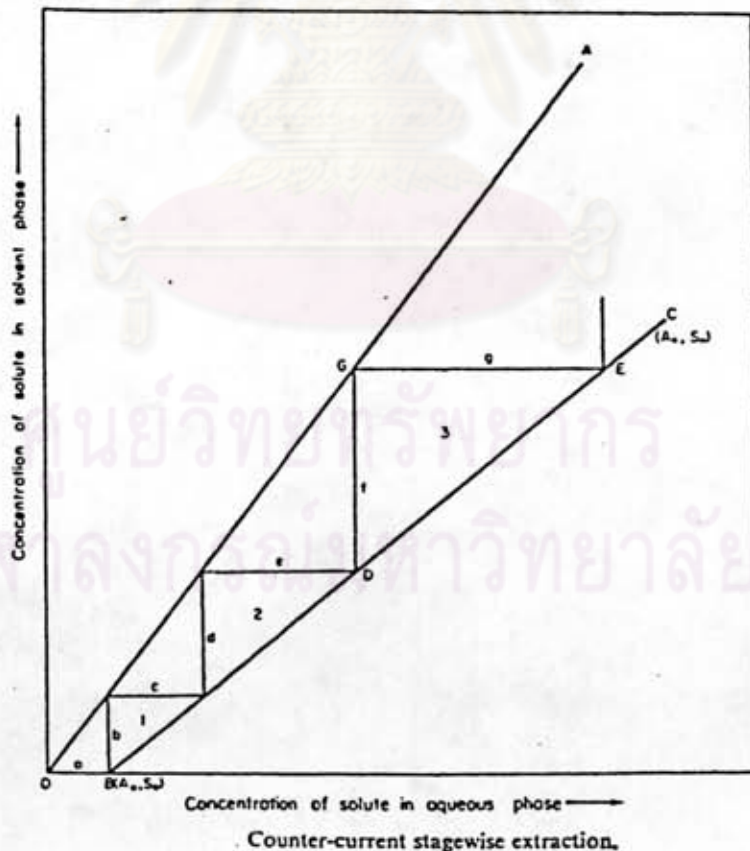
เมื่อ  $f_D$  คือ สัดส่วนของปริมาตร ของ วัฏภาคหนัก จากสมการ (M) จะเห็นว่าระดับของผิวสัมผัส (Interface) จะขึ้นอยู่กับความสูงของช่องวัฏภาคผสม และขึ้นอยู่กับอัตราการไหลของ วัฏภาคหนัก ค่อยอัตราการไหลรวม

ถ้า  $f_D$  น้อยกว่า 1 ระดับของผิวสัมผัสจะอยู่ต่ำกว่า ช่องวัฏภาคผสม (Mixed port) ในชั้นของการสกัด ความหนาแน่นของวัฏภาคเบา จะเพิ่มขึ้นทุก ๆ Stage ทั้งนี้เพราะมีการส่งผ่านมวลของตัวถูกสกัดเข้าไปในชั้น วัฏภาคเบามากขึ้น และในขณะเดียวกัน ความหนาแน่น ของ

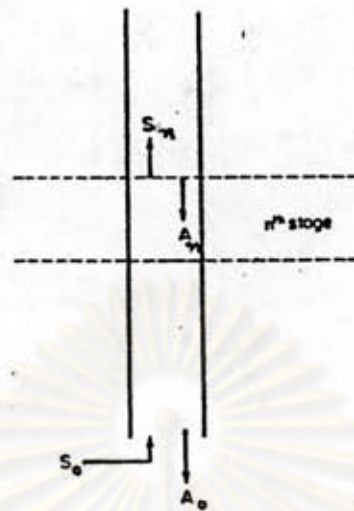
วัฏภาคหนัก จะค่อย ๆ ลดลง แต่เหตุการณ์ดังกล่าวนี้จะทำให้ระดับของผิวสัมผัส (Interface) ค่อย ๆ ลดลงในแต่ละ Stage และอาจทำให้เกิดการกลับวัฏภาคของของเหลวใน Stages หลัง ๆ ถ้ามีการส่งผ่านมวล (Mass transfer) มากขึ้น

จำนวน Stage ที่ใช้ในการสกัดการไหลสวนทางกัน (Counter current) เพื่อให้มีการสกัด หรือการสคริป ได้อย่างสมบูรณ์อาจหาได้จากการทำ Mc Cabe Thiele diagram ดังแสดงในรูป 2.55 โดยจะต้องทำการทดลองหา เส้นการกระจาย Distribution Curve โดยการเขียนภาพ ปริมาณของตัวถูกละลายที่อยู่ในแต่ละวัฏภาค เมื่อการสกัดถึงสมดุล จากนั้นจึงลาก เส้น โอเปอร์เรต (Operating line) โดยลากจากจุดที่เป็นความเข้มข้นของตัวถูกละลายในสารละลายที่ป้อนเข้า (Feed Solution) และความเข้มข้นของตัวถูกละลายในสารอินทรีย์ที่ต้องการลากลงมาด้วยความชันเท่ากับอัตราส่วนของอัตราการไหลของ วัฏภาคน้ำ ต่อวัฏภาคสารอินทรีย์ ดังแสดงในรูป 2.55

ถ้า Distribution Curve เป็นเส้นตรงดังรูป 2.88



รูปที่ 2.88 แสดงการหาจำนวน Stage จากการสกัดแบบ counter - current (7)



รูป 2.88/1 แสดงความเข้มข้นของตัวที่ถูกสกัดโดย stage ที่ n

เส้น OA เป็นเส้นที่เขียนระหว่างความเข้มข้นของตัวถูกสกัดในตัวทำละลายและความเข้มข้นในวัฏภาคน้ำ ซึ่งมีความชันเท่ากับ ค่า สัมประสิทธิ์การกระจาย (K)

เส้น BC เป็นเส้นโอเปอร์เรต (Operating line) ซึ่งมีความชันเท่ากับอัตราส่วนของอัตราการไหลของชั้นน้ำ คือดตัวทำละลาย  $V_a/V_s$  สามารถพิสูจน์ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} V_s S_o + V_a A_n &= V_a A_o + V_s S_n \\ V_s (S_n - S_o) &= V_a (A_n - A_o) \\ S_n - S_o &= \frac{V_a}{V_s} (A_n - A_o) \end{aligned} \quad 2.40$$

- $V_a, V_s$  = อัตราการไหลของน้ำ และตัวทำละลายอินทรีย์ ตามลำดับ
- $S_n$  = ความเข้มข้นของตัวถูกสกัดในตัวทำละลายอินทรีย์ที่ออกจาก Stage n
- $A_n$  = ความเข้มข้นของตัวถูกสกัดในสารละลายน้ำที่เข้า Stage n
- $S_o$  = ความเข้มข้นของตัวถูกสกัดในตัวทำละลายอินทรีย์เข้า Stage ที่ 1 ซึ่งโดยปกติจะมีค่าต่ำมากหรือเท่ากับศูนย์
- $A_o$  = ความเข้มข้นของตัวถูกสกัดใน สารละลายน้ำที่ออกจาก ชั้น Stage ที่ 1

จากสมการ 2.40 จะเห็นว่า เป็นสมการเส้นตรงที่ผ่าน

จุด  $(A_n, S_n)$  และ  $(A_o, S_o)$  มีความชัน  $V_a/V_s$  เรียกว่า เส้นโอเปอร์เรต  
เรด (Operating line)

ในรูป 2.88 แสดงการสกัด 3 Stage ความสูงของเส้น GE(g) แสดงความเข้มข้นในตัวของละลายอินทรีย์ที่ออกจาก Stage 3 (Load organic) และ DG (f) แสดงความเข้มข้นของชั้นน้ำที่ออกจาก ชั้น Stage ที่ 3 เข้า Stage ที่ 2 เส้นในแนวระดับแสดงความเข้มข้นของตัวถูกสกัดในตัวทำละลายอินทรีย์ที่ไหลเข้าในแต่ละ Stage เส้นตรงในแนวตั้งฉากแสดงความเข้มข้นของตัวถูกสกัดในสารละลายน้ำที่ไหลเข้าในแต่ละ Stage เส้นตรงทั้งสองจะพบกันที่ Equilibrium line หรือ Distribution line เมื่อการสกัดถึงสมดุล ของแต่ละ Stages

จากรูป 2.88 ความเข้มข้นของตัวถูกสกัดเหลืออยู่ใน Raffinate เท่ากับ a ถ้าให้ความเข้มข้นของตัวถูกสกัดในสารละลายที่ป้อนเข้าระบบมีค่า  $F_a$  ซึ่ง

$$F_a = a + c + e + g + \dots$$

$$\text{แต่ } c = b \frac{V_s}{V_a}, \quad e = d \frac{V_s}{V_a}, \quad g = f \frac{V_s}{V_a}$$

$$\text{และ } \frac{V_a}{V_s} \text{ เป็นค่าความชันของ BC}$$

$$\text{ดังนั้น } b = aD, \quad d = cD, \quad f = eD$$

เมื่อ D เป็นสัมประสิทธิ์การกระจาย ซึ่งเท่ากับค่าความชันของเส้น OA

$$c = aD \frac{V_s}{V_a}, \quad e = cD \frac{V_s}{V_a}, \quad g = eD \frac{V_s}{V_a}$$

$$\text{หรือ } c = aD \frac{V_s}{V_a}, \quad e = a \left(D \frac{V_s}{V_a}\right)^2, \quad g = a \left(D \frac{V_s}{V_a}\right)^3$$

$$\text{หรือ } c = aE, \quad e = aE^2, \quad g = aE^3$$

เมื่อ  $E = D \left(\frac{V_s}{V_a}\right)$  เรียกว่า แฟกเตอร์การสกัด (extraction factor)

ดังนั้นความเข้มข้นของตัวสกัดในน้ำที่ป้อนเข้าระบบ  $F_a$  มีค่าดังนี้

$$F_a = a \frac{(1-E^{n+1})}{1-E} \quad 2.41$$

สมการนี้ไม่เพียงใช้สำหรับการคำนวณหาความเข้มข้นของสารที่ป้อนเข้าระบบเท่านั้นแต่ยังสามารถใช้หาความเข้มข้นของตัวถูกสกัดในชั้นน้ำได้ทุก ๆ Stages ของการสกัด

ในทำนองเดียวกันสามารถหาค่าความเข้มข้นของตัวถูกสกัดในตัวทำละลายอินทรีย์ที่ Stages ต่าง ๆ ดังนี้

$$F_s = Da \frac{(1 - E^n)}{1 - E}$$

$F_s$  เป็นความเข้มข้นของตัวถูกสกัดในตัวทำละลายอินทรีย์ที่ออกจาก Stage ที่  $n$  จากสมการ 2.41 จะเห็นได้ว่า ถ้าทราบความเข้มข้นของสารละลายที่เข้าสกัด และค่า แฟกเตอร์การสกัด พร้อมทั้งกำหนดความเข้มข้นของตัวถูกสกัดที่ยอมให้มีใน Raffinate จะสามารถคำนวณหาจำนวน Stages ที่ต้องใช้ในการสกัดได้โดยที่การสกัดในแต่ละ Stages จะต้องถึงสมดุล และค่า สัมประสิทธิ์การกระจายต้องคงที่ทุก ๆ Stages

ในทำนองเดียวกัน Stripping

$$F_s = b \frac{(1 - S^{n+1})}{1 - S}$$

$$S = \text{Stripping factor } \left( \frac{V_a}{DV_s} \right)$$

$D$  = สัมประสิทธิ์การกระจาย

$F_s$  = ความเข้มข้นของตัวถูกสกัดสารอินทรีย์ที่ป้อนเข้าระบบ สตรีมมิง

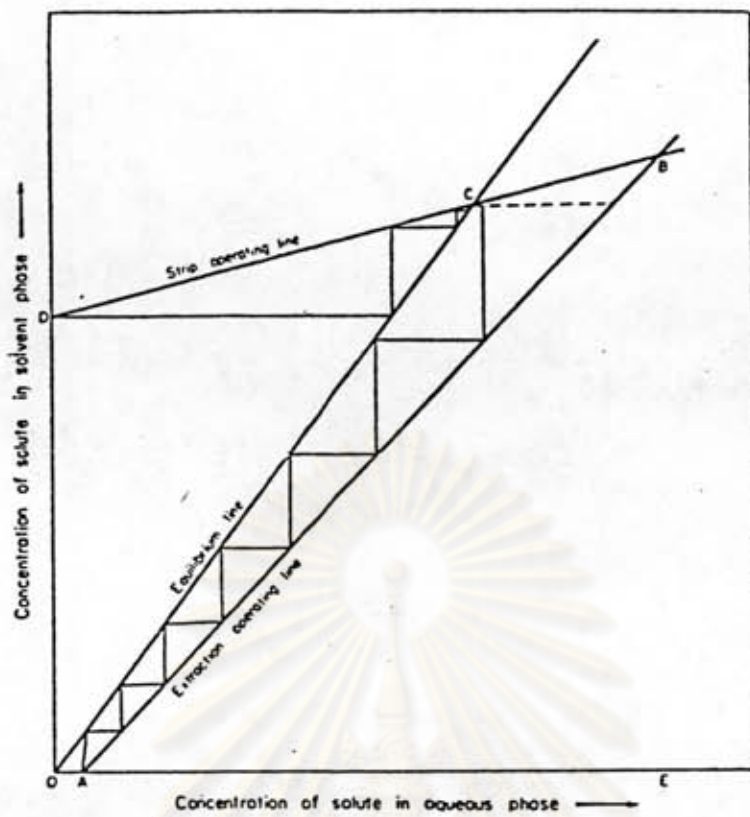
$n$  = จำนวน Stages ของการสกัด

$b$  = เป็นความเข้มข้นของตัวถูกสกัดที่ยอมให้มีเหลือในตัวทำละลายอินทรีย์หลังจาก สตรีปแล้ว ดังแสดงในรูป 2.88

จากรูป 2.89  $b = OD$

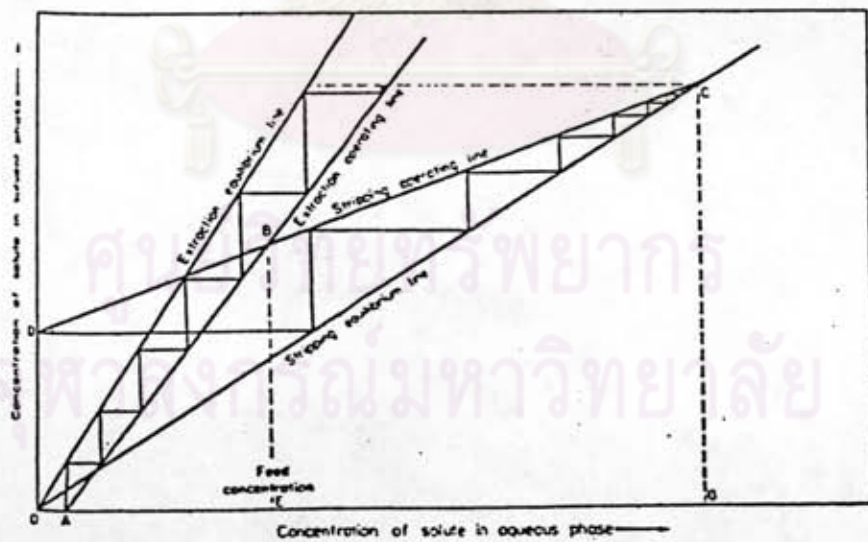
การสตรีป อาจใช้วิธีหาค่า  $\frac{V_a}{V_s}$  ดังรูป 2.88 หรืออาจจะใช้สภาวะในการสกัด ค่า  $D$  ค่ากว่า 1  $\frac{V_a}{V_s}$  ดังแสดงในรูป 2.90 เส้นโอเปอร์เรตของการสตรีป ต้องอยู่ด้านบนของ เส้นสมดุล





Equilibrium diagram with extraction and stripping.

รูปที่ 2.89 แสดงเส้นสมดุล ของการสกัด และการสตริบ (7)



Equilibrium diagram for concentrating system.

รูปที่ 2.90 แสดงแผนภาพของการสกัดและการสตริบแบบ Concentrating System (7)

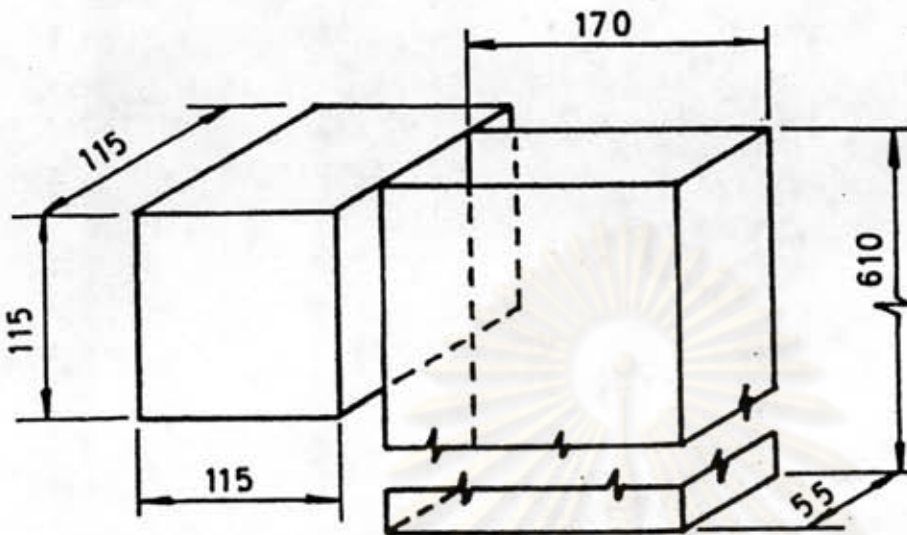
การขยายขนาดของ Mixer Settler

ห้อง Mixer จะมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางตั้งแต่ 152 ม.ม. ถึง 915 ม.ม. และ Settler มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 152 ม.ม. ถึง 9,400 ม.ม. การขยายขนาดของ Mixer จะต้องให้มีรูปร่างเหมือนเดิมและพลังงานที่ใช้ต่อปริมาตรคงที่ สำหรับการขยายขนาดของ Settler ต้องให้อัตราการไหลต่อพื้นที่หน้าตัดตามแนวราบคงที่ จึงจะส่งผลต่อความกว้างของ Settler<sup>(16)</sup> Lott ได้แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของ Mixer กับ Settler ดังในรูป 2.91 Connolly และ Winter ให้ได้หลักการขยายขนาดของ Mixer โดยให้ค่าทอร์ค (Torque) ต่อปริมาตรคงที่ ซึ่งจะมีผลต่ออัตราเร็วของการแพร่กระจายของของเหลวทั้งสองชนิดใน Mixer ถ้าให้พลังงานที่ใช้ต่อปริมาตรคงที่แต่เปลี่ยนแปลงรูปร่างจะมีผลทำให้การผสมกันของของเหลวเปลี่ยนแปลงไปด้วย ในการขยายขนาดของ Mixer ถ้าให้อัตราส่วนของใบพัดต่อเส้นผ่าศูนย์กลางหรือความกว้างขวางของห้อง Mixer เพิ่มขึ้น ความเร็วของใบพัดจะต้องลดลงจึงให้อัตราการผสมกันของของเหลว และกำลังที่ใช้ต่อปริมาตรคงที่<sup>(18)</sup>

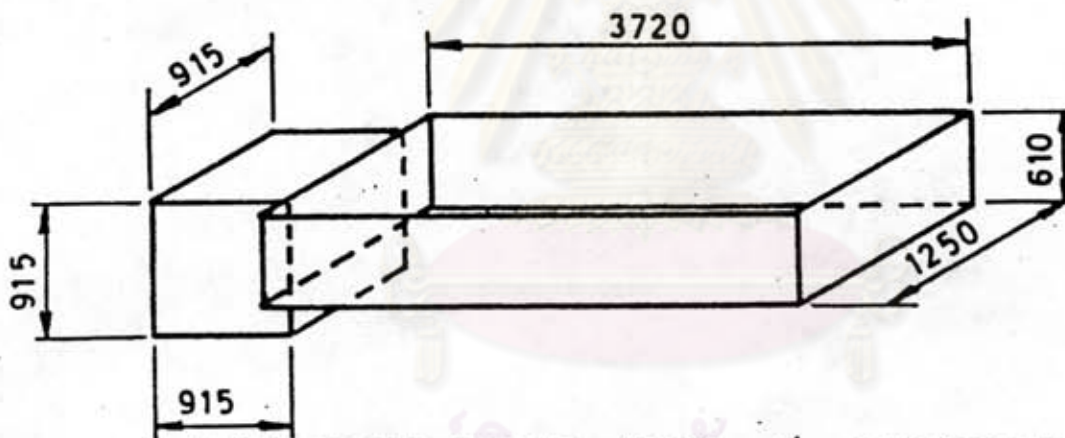
เมื่อเลือกและออกแบบของ Mixer - Settler และจะต้องลงสร้างต้นแบบที่ประกอบด้วย Mixer - Settler ต้นแบบตามแบบที่ออกไว้อย่างน้อย 3 Stages เพื่อทดสอบและปรับปรุง ดังแสดงในรูป 2.94 ซึ่งแสดงแผนภาพของการทดลอง Mixer Settler ต้นแบบเพื่อทดสอบระบบการไหลของของเหลว และการแยกชั้นเพื่อการแก้ไข และปรับปรุงก่อนสร้าง Mixer - Settler ที่ใช้ในการสัคจริง

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

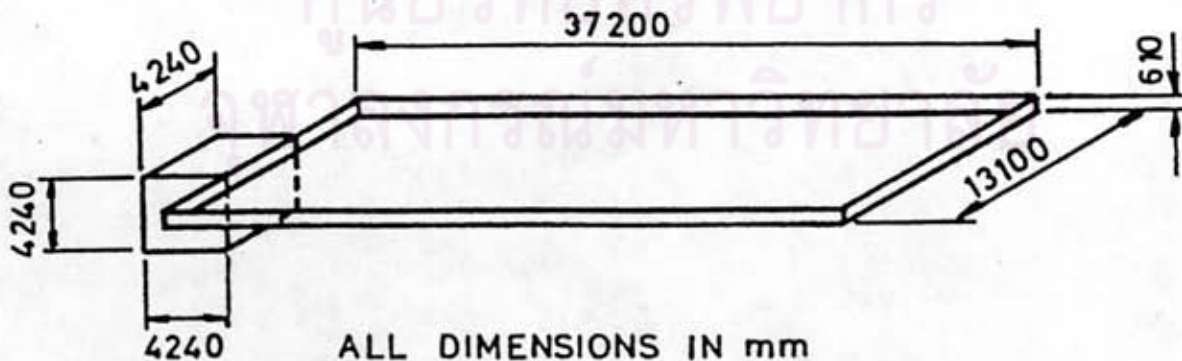
BENCH SCALE ( $6\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$  FLOWRATE EACH PHASE)



PILOT PLANT SCALE ( $3\ell \text{ s}^{-1}$  FLOWRATE EACH PHASE)

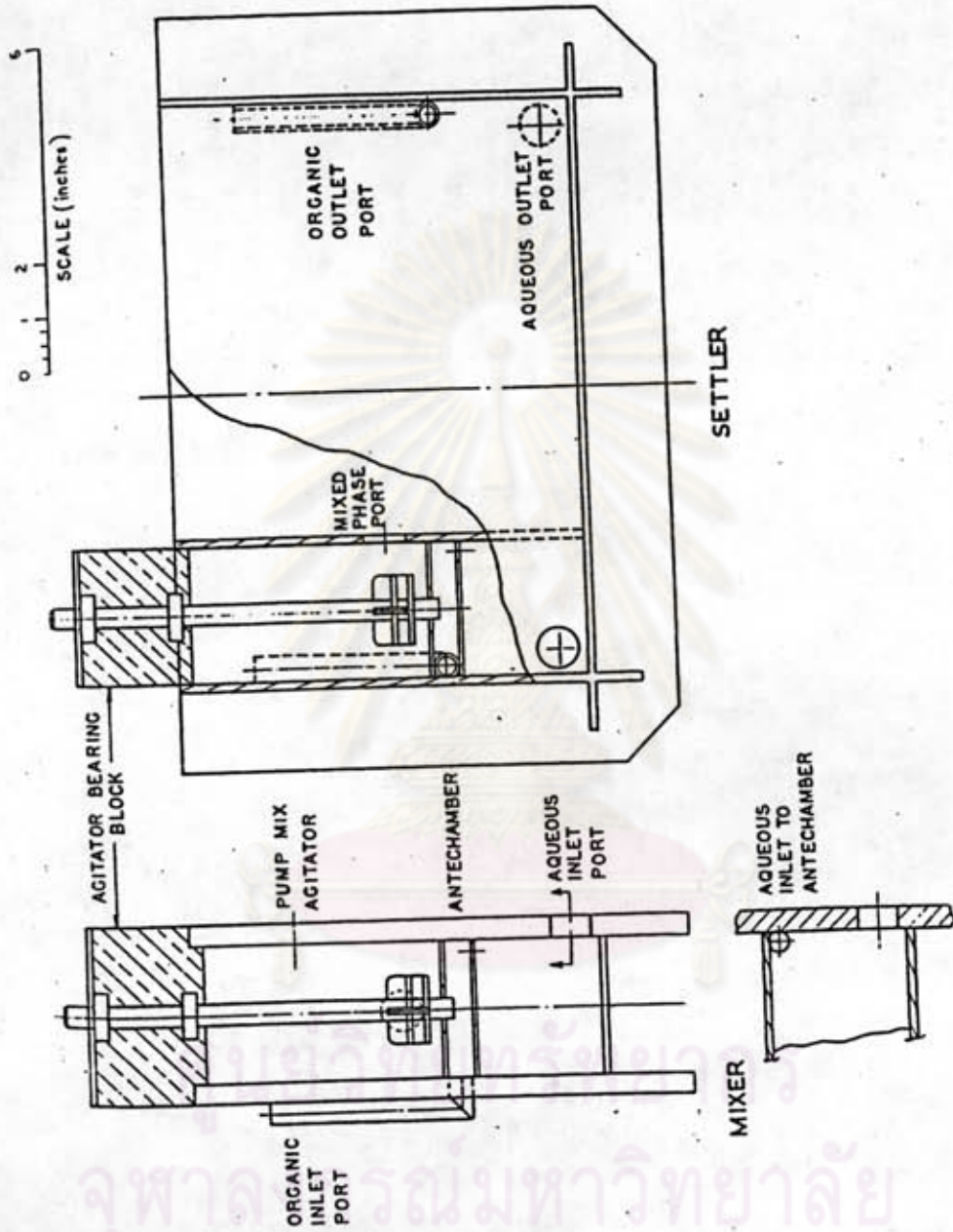


MAIN PLANT SCALE ( $300\ell \text{ s}^{-1}$  FLOWRATE EACH PHASE)

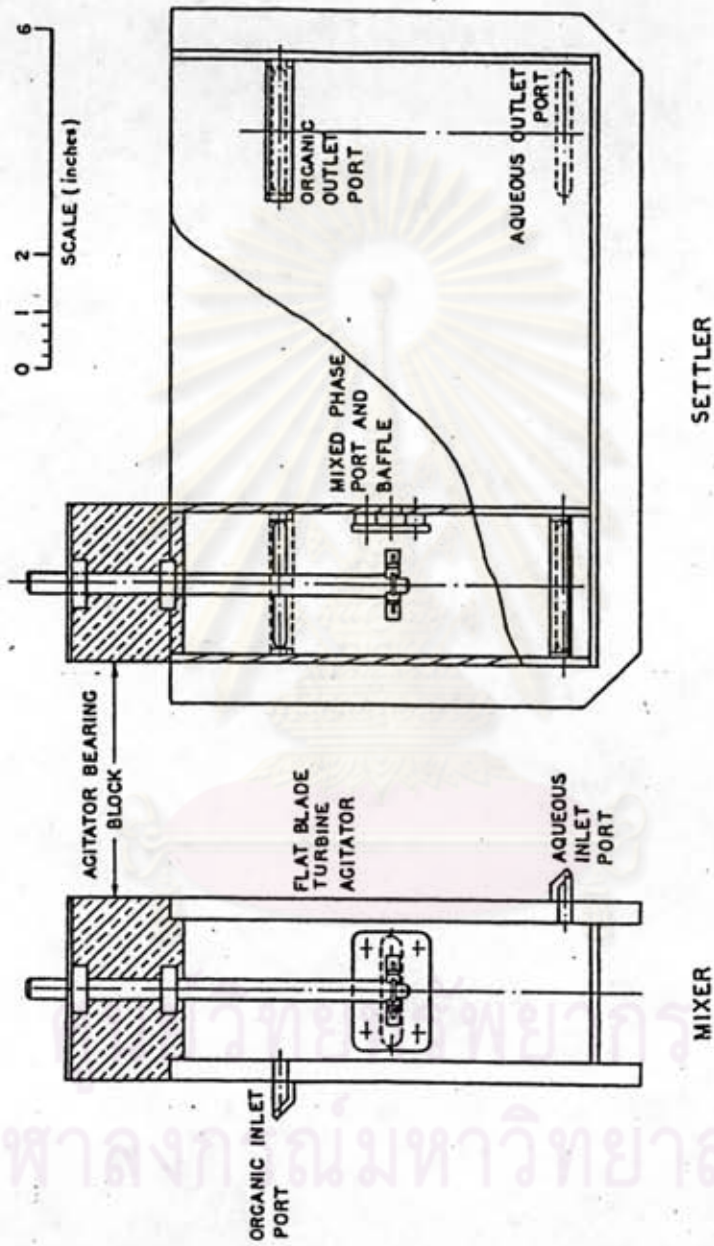


ALL DIMENSIONS IN mm

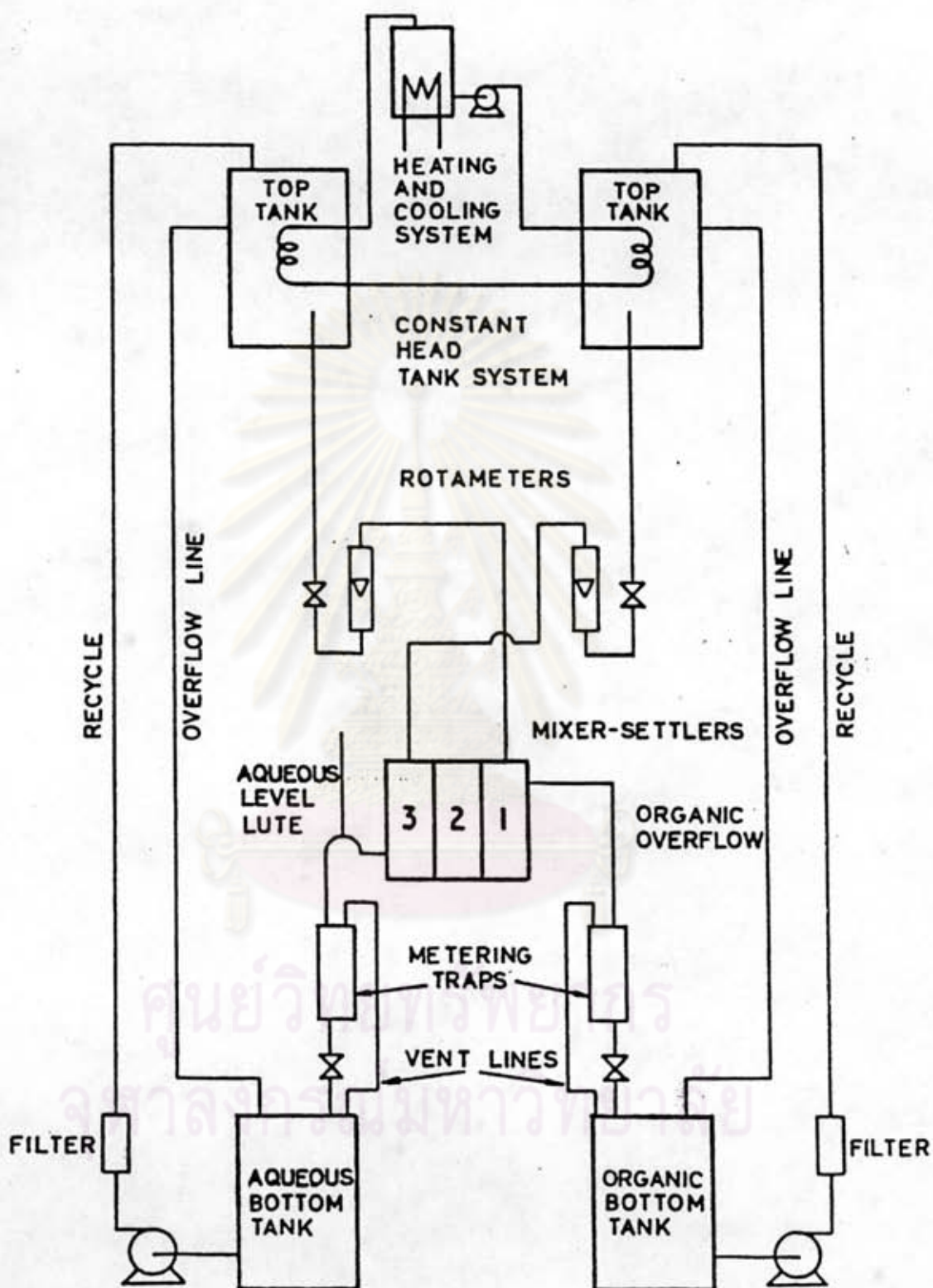
COMPARISON OF THREE SIZES OF MIXER-SETTLER TO SHOW EFFECT OF SCALE-UP (after Lott et al. 1971)



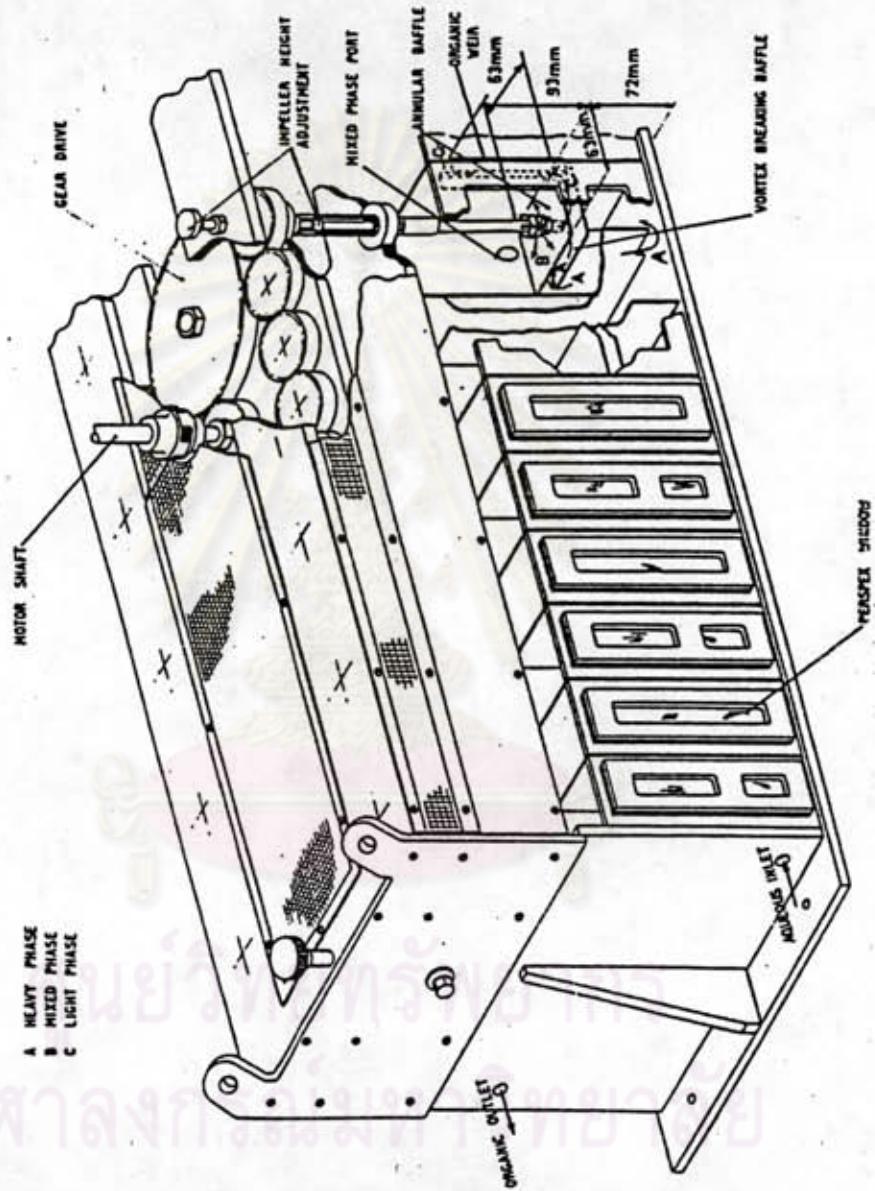
รูปที่ 2.92 แสดงแผนผังของ Pump - Mix Mixer - Settler (18)



รูปที่ 2.๑๓ แสดงแผนผังของ Mixer - Settler แบบของเหลวไหลโดยแรงโน้มถ่วง (18)



FLOW DESIGN OF TEST APPARATUS



รูปที่ 2.95 แสดง แสดง Pump - Mix Mixer - Settler ของ AEC (18)

ตารางที่ 2.20 แสดงแบบลักษณะของ Mixer - Settler ในแนวระดับ (18)  
 แบบของเทคโนโลยีแนวระดับ ที่เหมาะสมกับงาน

DESIGN CHARACTERISTICS OF HORIZONTAL MIXER-SETTLERS  
 (after Roberts and Bell, 1957)

REFERENCE	TYPE	RECIRCULATION	TYPE OF IMPELLER	INTERFACE CONTROL	MIXING SECTION DESIGN
Baxter-1904 (Dorello and Peffenberger 1950)	Simple, early box contactor.	Not designed for recirculation, but probably occurred to an unknown extent.	Simple, double paddles.	Probably automatic between stages, with some variable heavy-phase off-take weir.	Simple box compartment, feeds in and out via slots in walls.
Zelaum et al. (1937)	Separate mixers, settlers and pumps. Two or three horizontal types, as in cascade.	No recirculation.	Simple stirrers. (Pumps for light phase.)	Probably controlled by final heavy phase weir.	Simple tanks, ports in walls.
Molloy and Witt (1939)	Separate mixers and settlers.	Both phases can be recycled from settler to mixer, via pipes, valve control.	Simple, vertical, diamond shaped paddles.	Probably automatic between stages and final heavy phase weir adjustable.	As above.
Gordon and Seigler (1937)	Separate stages but mixers inside settlers.	No recirculation.	Turbine wheel.	Could control sequence on each stage by pressurized vents.	Mixing section small and within settler. Two phases enter impeller at centre to provide maximum development of pumping head.
Manning (1946)	As above.	Recirculation from settler to mixer via adjustable leg.	Upthrust propeller stirrer.	Could pressure vent on heavy phase weir on each stage.	As above.
Standard Oil Co. Ltd. (1949)	Box contactor.	Not designed for recirculation, but this probably occurred to a slight degree from settler back to mixer.	Simple, vertical paddles.	Automatic between stages, but heavy-phase off-take control on last stage.	Feeds in and out via slots in walls but later-position of settling chamber before mixer compartment.
Dyplan et al. (1951)	Box contactor - KAP.	Recirculation within mixing stage, and also recirculation of light phase from settler to mixer.	Special Pump-Mix Impeller.	By impellers, but variable heavy-phase weir on last stage.	Similar to Standard Oil Co. but attachment situated underneath mixing chamber.
Williams et al. (1956)	Box contactor - Windmill.	As for Standard Oil Co.	Simple, vertical paddles.	As for Standard Oil Co.	As for Marston.
Mallic and Cairns (1958)	Box contactor - AAC	Limited recirculation of light phase.	Shrouded flat blade turbine pump-mix impeller with draft tube attached.	Interface levels set initially by level in last stage. Some control of level exercised by impeller position.	Both light and heavy phases introduced into a plenum chamber below mixing chamber. Impeller draws both liquids into the mixer. Mixed phase flows out through slot in mixer.
Lott et al. (1971)	Box contactor - Power Gas.	No recirculation.	Shrouded backward curved blade turbine Pump-mix Impeller. Draft tube attached to base of mixer.	Adjusted by pumping rates.	As above - mixed phase leaves mixing chamber over a weir into the settler. Several mixers feed one settler to make use of the full width of the settler.



การทบทวน 2.21 ขนาดของ Mixer - Settler และ KAPL และ AAECSM Pump - Mix (18)

DIMENSIONS OF KAPL AND AAECSM PUMP-MIX SETTLER

Reference	Mixer Dimensions (m) Depth width Length Operating Volume (liters)	Settler Dimensions (m) Depth width Length Operating Volume (liters)	Total Phase Flotation Liters Per Hour (Typical)	Stirrer Speed rpm	Dip Leg Length i.d. No. Depth Width	Port Dimensions (m) Blower Phase Mixer Outlet
Coplan et al. (1951) (MUC)	38 38 34 -	102 38 133 -	6.9	700	25° 44° 3' - - -	19 314 Vertical (baffle) All 6"
Coplan et al. (1954)	64 76 76 0.37	127 76 203 1.9	41.6-114	300-400	48 51 23 4 6 6	48 764 3 off Vertical (baffle) All 11x13
Wilson and Shaffer (1955) (MUC)	- As above	As above	As above	450-550	As above	48 As above All 14x10
Devilens (1957)	As above	As above	1.70 maximum higher	-	As above	48 764 3 off Vertical (baffle) As above
Malville and Collins (1951) (MUC)	70 64 64 0.15 54 (operating)	102 64 153 0.6 89 (operating)	Typical 4.1 max 1.3-4.0	400 290 unsatisfactory	25 13 - 4 4 4 Public Type, no Dip tube	19 1268 Nonmetallic skirt All 104
Malville and Collins (1960) (MUC)	As above	As above	Typical 3.3 Range 1.3-4.1	310-350	Fiddle Type As above	As above
Collins et al. (1947) (MUC)	76 38 38 0.07 - 51 (operating)	127 38 114 0.44 102 (operating)	2.1-11.8	1000 at 81/8 1400 at 91/8	19 19 6 4 6 6	22 35 414 (baffle) 6 dia.
Alfredson (1972)	114 64 64 0.28 89 (operating)	191 64 203 2.13 163 (operating)	Max. 70 Typical 90	600 at 101/8	32 13 6 4 10 -	15 39 414 (baffle) 16 dia.

ตาราง 2.22 แสดงขนาดของ UKAEA Windscale Gravity - Flow Mixer (18)

DIMENSIONS OF THE UKAEA WINDSCALE GRAVITY-FLOW MIXER-SETTLER

<u>Contactor Dimensions</u>			
	<u>Depth</u> (mm)	<u>Width</u> (mm)	<u>Length</u> (mm)
Mixer	191	64	64
	(137 operating)		
Settler	191	64	200
	(137 operating)		
<u>Port Dimensions (mm)</u>			
	<u>Port</u>	<u>Baffle</u>	<u>Distance Between Baffle &amp; Port</u>
Mixed Phase	51 x 9.5	54 x 35	6.4
Others	57 x 6.4	-	-
<u>Impeller Dimensions (mm) (after Fig.4)</u>			
	<u>No. Blades</u>	<u>T/D</u>	<u>H/D</u>
	6	2	4.3
			<u><math>\frac{D:D_1:L:W}{I}</math></u>
			5.4 : 1.1

## 2.2.5 การตกตะกอนยูเรเนียมในรูปเค้กเหลือง

หลังจากทำยูเรเนียมให้บริสุทธิ์แล้วสารละลายที่ได้จะประกอบด้วยไนเตรด (Nitrates) คลอไรด์ (Chlorides) หรือซัลเฟต (Sulfates) อีออนจะต้องมีความเป็นกรด pH ประมาณ 1.5 ถึง 4 มียูเรเนียม 10 ถึง 40 กรัมของ  $U_3O_8$  คอลลีคัล หรืออาจจะสูงถึง 80 กรัม  $U_3O_8$  คอลลีคัล (8) จากการสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ และ Strip ด้วยสารละลาย โซเดียมคาร์บอเนต สารละลายที่ได้จะต้องเติมกรดแล้วต้มไล่ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ แล้วจึงนำสารละลายที่ได้มาตกตะกอนเป็นเค้กเหลือง สารละลายจึงมีประสิทธิภาพเป็นกรด ดังนั้นการตกตะกอนจะต้องสะเทินกรด เพื่อเพิ่ม pH จนกระทั่งยูเรเนียมตกตะกอน ปกติยูเรเนียมจะตกตะกอนที่ pH ประมาณ 6.5 ถึง 8.0 โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ สารละลาย แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ถ้าในสารละลายมีปริมาณของเหล็กมาก อาจจะต้องแบ่งตกตะกอนเป็น 2 ชั้น โดยชั้นแรกใช้ปูนขาวเพื่อตกตะกอนแยกเหล็ก, อะลูมิเนียม, โทเทเนียม และทอเรียม ออกจากสารละลายในรูปของเกลือซัลเฟตและไฮดรอกไซด์ นอกจากนี้ ซัลเฟตที่อยู่ในสารละลาย ยังตกตะกอนเป็นคัลเซียมซัลเฟต ปนมากับ ซิลิกา ซึ่งเป็นสารแขวนลอยอยู่ในสารละลาย แต่ถ้าในสารละลายมี ฟอสเฟตปนอยู่ เหล็กจะตกตะกอนในรูปของเฟอร์ริก ฟอสเฟต (Ferric Phosphate) จะทำให้ยูเรเนียมบางส่วนสูญเสียไปในรูปของยูเรนิล ฟอสเฟต (Uranyl Phosphate) (19) การตกตะกอนในขั้นแรกนี้ pH จะอยู่ในช่วงประมาณ 3.5 ถึง 4.2 ถ้า pH สูงขึ้น จะทำให้ยูเรเนียมตกตะกอนร่วม (Coprecipitated) ไปด้วยเหล็กมากขึ้นในทางปฏิบัติสามารถควบคุมปริมาณของซัลเฟตที่ตกตะกอนโดยการจำกัดปริมาณปูนขาวที่เติมลงไป (20) ตะกอนของเหล็กแยกออกมาโดยการกรองจะมียูเรเนียมบางส่วนถูกตะกอนติดซึบไว้ แต่สามารถนำกลับไปผ่านกระบวนการย่อยสลายใหม่ ส่วนสารละลายที่เหลือนำไปตกตะกอนยูเรเนียมในขั้นต่อไปด้วยสารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ที่ pH 6.5 ถึง 8.0 บางครั้งอาจจะใช้ แมกนีเซียมออกไซด์ ในการตกตะกอน แต่จะต้องทำ MgO ให้อยู่ในรูปของ Slurry เพื่อช่วยในการกระจายตัวของ MgO ในสารละลายให้ดีขึ้น เพราะถ้าใช้ MgO ที่เป็นของแข็งแห้ง ๆ การกระจายตัวในสารละลายจะไม่ดีทำให้มี MgO ที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยาถูกตะกอนของยูเรเนียมหุ้มติดออกมาด้วย ดังนั้นระบบที่ใช้ของแข็งตกตะกอนจะต้องควบคุมการกระจายตัวของของแข็งอย่างมีประสิทธิภาพ ในทางปฏิบัติ อาจทำโดยพ่น MgO Slurry เป็นฝอยลงในสารละลายแล้วกวนในถังตกตะกอน

การตกตะกอนโดยโซเดียมไฮดรอกไซด์ NaOH มีบ้างเหมือนกันที่เติม โซเดียมไฮดรอกไซด์ในรูปของแข็งแต่จะต้องเติมพร้อมสารละลาย 10% ของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพื่อใช้ในการควบคุม

สำหรับการคกตะกอนโดยโซแอมโมเนีย ที่มีทำกันโดยเก็บแอมโมเนียในรูปของของเหลว เวลาใช้จะปล่อยแก๊สแอมโมเนียโดยการให้ความร้อนแล้วหันลงไปผสมกับสารละลาย ในการนี้ การกระจายตัวของแอมโมเนียในของเหลวก็นับว่ามีความสำคัญต่อการคกตะกอนในทางปฏิบัติอาจทำเป็นวงแหวนให้แก๊สแพร่ขึ้นได้โดยพักความแก๊สในถังคกตะกอนเพื่อให้แก๊สแตกเป็นฟองเล็ก ๆ และอาจจะผสมอากาศกับแก๊สแอมโมเนียก่อนโดยให้มีอากาศ 2 ใน 4 ส่วน ของแอมโมเนีย วิธีการนี้จะช่วยไม่ให้ pH บริเวณใกล้ ๆ ฟองแก๊สสูงเกินไปและนอกจากนี้ยังช่วยป้องกันไม่ให้เกิดตะกอนรอบ ๆ ช่องที่หันแก๊สเข้าถังคกตะกอน อันจะเป็นผลทำให้ท่อนำแก๊สอุดตันได้

สำหรับการเลือก สารที่ใช้สะเทินกรดในกระบวนการคกตะกอนจะต้องคำนึงถึงสิ่งต่อไปนี้

1. สารที่ใช้จะต้องมีราคาถูก

2. คุณสมบัติทางฟิสิกส์ของผลิตภัณฑ์ ขนาดของตะกอนต้องใหญ่ และมีความหนาแน่นสูง

เพื่อการรองตะกอนได้สะดวก และรวดเร็ว

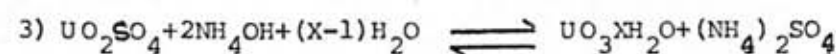
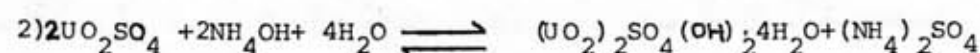
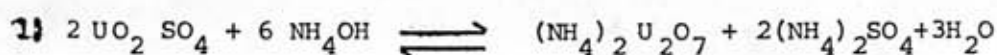
3. ความเร็วในการเข้าทำปฏิกิริยา

4. สารที่ใช้จะต้องควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยาและ pH ได้ง่าย

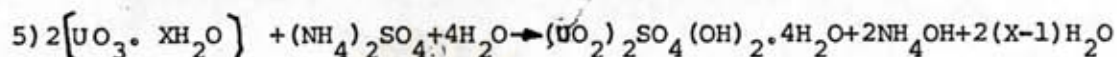
5. อีออนบวกของสารที่เข้าปะปนในตะกอนจะต้องไม่มีผลต่อความบริสุทธิ์ของเค้ก เหลือง การคกตะกอนจะใช้สารประมาณ 0.2 ถึง 0.4 ปอนด์/ปอนด์  $U_3O_8$  ในตะกอน<sup>(8)</sup>

ถ้าใช้  $MgO$  ในการคกตะกอนจะทำให้ได้ตะกอนมากกว่าสารชนิดอื่น ๆ แต่อัตราในการเกิดปฏิกิริยาค่ากว่า  $MgO$  อาจจะใช้ในรูปของแข็ง หรือ Slurry ก็ได้แต่ไม่สามารถควบคุม pH ด้วยระบบอัตโนมัติ ถ้าใช้สารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์ และแอมโมเนียจะสามารถควบคุมโดยระบบอัตโนมัติได้ แต่ถ้าใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นฝุ่นซึ่งจะกรองยาก ถ้าใช้แอมโมเนียอย่างเดียวจะทำให้เกิดปัญหาในการกรองเช่นกัน ดังนั้นเหมืองหลายแห่งในอเมริกาจึงเลือกใช้วิธีปรับ pH ด้วยแอมโมเนียจนมี pH ประมาณ 5.0 ถึง 5.5 จากนั้นจึงเติม  $MgO$  จน pH เพิ่มขึ้นเป็น 7.0 จึงจะทำให้ได้เค้กเหลืองคกตะกอนขนาดใหญ่สามารถกรองง่ายขึ้น

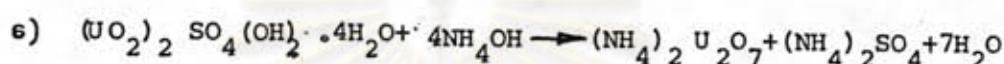
ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการคกตะกอนด้วย สารละลายแอมโมเนีย ซึ่งจะได้ของผสมระหว่าง สารพวก Diuranate และ hydrated Oxides ดังสมการ



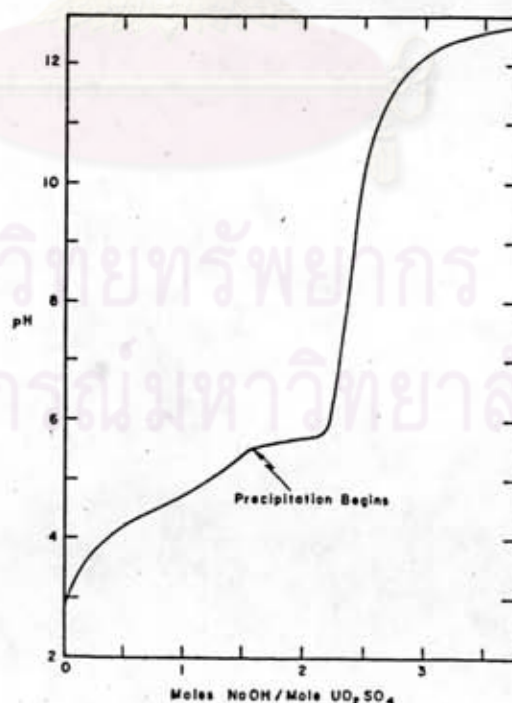
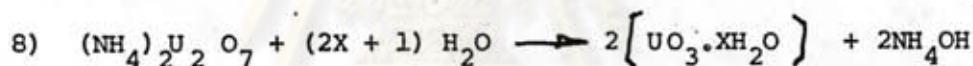
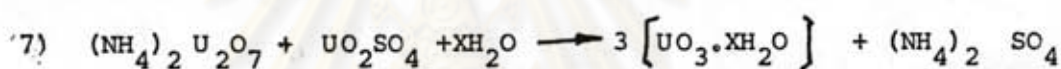
X ในสมการมีค่าประมาณ 2 ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 60° C แต่จะเท่ากับ 1.0 เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 100° C หรืออุณหภูมิห้องและ pH ใกล้เคียง 5.0 ตะกอนที่เกิดจากยูเรเนียมรวมตัวเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับน้ำจะถูกเปลี่ยนเป็น โคยูเรเนต เมื่อมีเบสที่มากเกินไป หรืออาจจะรวมตัวเป็น เบลิต ยูเรนิลซัลเฟต ถ้าในสารละลายมีซัลเฟตปนอยู่ ดังสมการ<sup>(21)</sup>



เบลิค ยูเรนิลซัลเฟต จะทำปฏิกิริยากับเบสที่มากเกินไป เกิดเป็นโคยูเรเนต ดังสมการ



ตะกอนโคยูเรเนตจะทำปฏิกิริยากับ ยูเรนิลไอออน ที่ยังคงมีในสารละลายหรือทำปฏิกิริยากับ น้ำล้างตะกอน เป็นไฮเดรตเคต ออกไซด์ ดังสมการ



รูปที่ 2.96 แสดงการตกตะกอนของยูเรเนียมจากสารละลายซัลเฟตด้วย NaOH  
อุณหภูมิ 23° C<sup>(8)</sup>

เบสิกยูเรนิลซัลเฟต โดยปกติมักจะรวมตัวเป็นผลึกทำให้ตกตะกอนและกรองได้รวดเร็ว โซเดียมคลอไรด์ มักจะเจือปนเป็นวุ้น (Gelatinous) ซึ่งจะทำให้เกิดปัญหาด้านการกรองตะกอน ส่วนโคบอลต์ไดออกไซด์ จะมีคุณสมบัติแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับสารละลายที่นำมาตกตะกอน เช่น ในสารละลายไม่มีซิลิเกตอื่น ถ้าจะให้ได้ตะกอน ADU ที่กรองง่าย และเมื่อไปทำเป็น  $UO_2$  จะมีความหนาแน่นสูงจะต้องใช้สภาวะดังนี้ (22)

pH ในช่วงตกตะกอน	7.0 - 7.5
อุณหภูมิ	40 - 60 °C
เวลาที่ใช้ตกตะกอน	20 - 30 นาที
สารที่ใช้ตกตะกอน	แอมโมเนีย
ทำตะกอนให้แห้งที่อุณหภูมิ	110 °C

สภาวะดังกล่าวถ้าทำตะกอนไปทำ  $UO_2$  Pellets จะมีความหนาแน่นประมาณ 10.5 ถึง 10.7

แต่ถ้าเป็นสารละลายที่มีปริมาณของซิลิเกตสูง เช่น สารละลายที่ได้จากการ Strip จากการสกัดด้วยเอมีน ซึ่งจะทำให้ซิลิเกตปนมากับ ADU 10 ถึง 15 % สารละลายชนิดนี้จะได้ตะกอนขนาดเล็กมาก ทำให้กรองและล้างตะกอนยาก แต่ถ้าใช้อุณหภูมิสูงขึ้น จะทำให้ได้ตะกอนโตขึ้น โดยใช้สภาวะในการตกตะกอนดังนี้ (22)

pH	7.0 - 7.5
อุณหภูมิ	60 °C หรือสูงกว่า
เวลาที่ใช้ตกตะกอน	10 - 20 นาที
% $NH_3$ ใน $N_2$	25 - 35 %

สภาวะดังกล่าวถ้าทำตะกอนไปทำเป็น  $UO_2$  Pellets จะมีความหนาแน่นประมาณ 10.6 ถึง 10.7

ถ้าต้องการให้เกิดเบสิก ยูเรนิล ซัลเฟต จะต้องใช้สภาวะในการตกตะกอน ดังนี้ (21)

1. ความเข้มข้นของซิลิเกตในการละลายต้องสูง
2. ตกตะกอนที่อุณหภูมิสูง
3. อัตราในการสะเทินต้องต่ำ
4. pH สุดท้ายของการตกตะกอนต้องต่ำ
5. ใช้เวลากรองตะกอนต้องนานพอ
6. ใช้  $MgO$  ในการตกตะกอน

ตารางที่ 2.23 แสดงผลของความเข้มข้นของซัลเฟตที่มีต่อการตกตะกอน (23)

ความเข้มข้นของ $\text{SO}_4^{-2}$ ในสารละลาย (N)	ยูเรเนียมที่ตกตะกอน % ในรูป เบลิตซัลเฟต
0.2	9
0.5	28

จากตาราง 2.23 จะเห็นว่าถ้าความเข้มข้นของ  $\text{SO}_4^{-2}$  มากขึ้นจะทำให้เกิดตะกอนของ เบลิต ยูเรนิล ซัลเฟต มากขึ้น

ถ้าเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น  $14^{\circ}\text{C}$  จะทำให้มีซัลเฟตในผลผลิตเพิ่มขึ้นจาก 3.4 ถึง 11.7% ดังแสดงในตาราง 2.24

ตารางที่ 2.24 แสดงผลของอุณหภูมิในการตกตะกอนที่มีต่อปริมาณซัลเฟตในตะกอน จากการตกตะกอนแบบค่อเนื่องโดยใช้แอมโมเนียม (21)

		Agitator			Precipitate analysis	
		1	2	3	$\text{U}_3\text{O}_8$	$\text{SO}_4^{-2}$
					%	%
Temperature	$^{\circ}\text{C}$	28	28	28	78.0	3.43
	pH	4.3	5.2	7.15		
Temperature	$^{\circ}\text{C}$	35	35	35	71.31	6.15
	pH	4.3	5.3	7.1		
Temperature	$^{\circ}\text{C}$	35	37.5	39	69.87	9.06
	pH	4.5	5.4	7.0		
Temperature	$^{\circ}\text{C}$	44	42	39	67.74	11.67
	pH	4.3	5.1	7.0		

เบสิก ซัล เฟตจะเกิดที่ pH ประมาณ 5.5 ดังแสดงในรูป 2.96 จากข้อมูลนี้จะเห็นว่า จะเกิดตะกอนเบสิกซัลเฟต  $UO_2SO_4 \cdot 3UO_2(OH)_2$  หลังจากเติมสารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์ 1.5 โมล คือโมลของ  $UO_2SO_4$  และตกตะกอนโดยสมบูรณ์ที่อัตราส่วน โดยโมล  $NaOH/UO_2SO_4$  ประมาณ 2.4 และถ้าเติมสารละลาย  $NaOH$  จนอัตราส่วนเป็น 3.0 และที่อุณหภูมิสูงจะถูกเปลี่ยนเป็น ไดยูเรเนต ดังสมการ



ซึ่ง pH จะเพิ่มขึ้นเป็น 7.2 อย่างรวดเร็วซึ่งจะมีผลทำให้มี  $SO_4^{-2}$  ในผลิตภัณฑ์ถึง 14% ในระหว่างการตกตะกอนแบบต่อเนื่อง โดยควบคุม pH ที่ 8.0 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมี  $SO_4^{-2}$  เพียง 1% ทั้งนี้เพราะเบสิก ยูเรนิลซัลเฟต ทำปฏิกิริยากับค่าที่มากเกินไปเกินพอเป็นไดยูเรเนตดังสมการ (6)

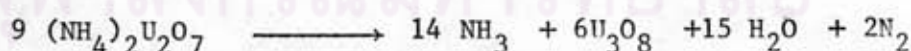
ถ้าใช้  $MgO$  ในการตกตะกอน จะทำให้เกิดการรวมตัวเป็นผลิตภัณฑ์มาก ถึงอย่างไรก็ตามใน สารละลายจะมีไอออนพวกอื่น ๆ ปนซึ่งจะทำให้ตะกอนเกิดเป็นเบสิก ยูเรนิลซัลเฟต น้อยลง<sup>(21)</sup> แต่ ถ้าจะให้  $SO_4^{-2}$  ในตะกอนสูงในสารละลายจะต้องมี  $NH_4OH$  และใช้  $MgO$  เป็นสารที่ใช้ ตกตะกอนซึ่งจะรวมตัวเป็น  $(NH_4)_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$

ถ้าผลิตภัณฑ์ประกอบด้วย  $SO_4^{-2}$  มาก ๆ จะทำให้ เบสิกยูเรนิลซัลเฟต เปลี่ยนเป็น ไดยูเรเนตน้อยลง

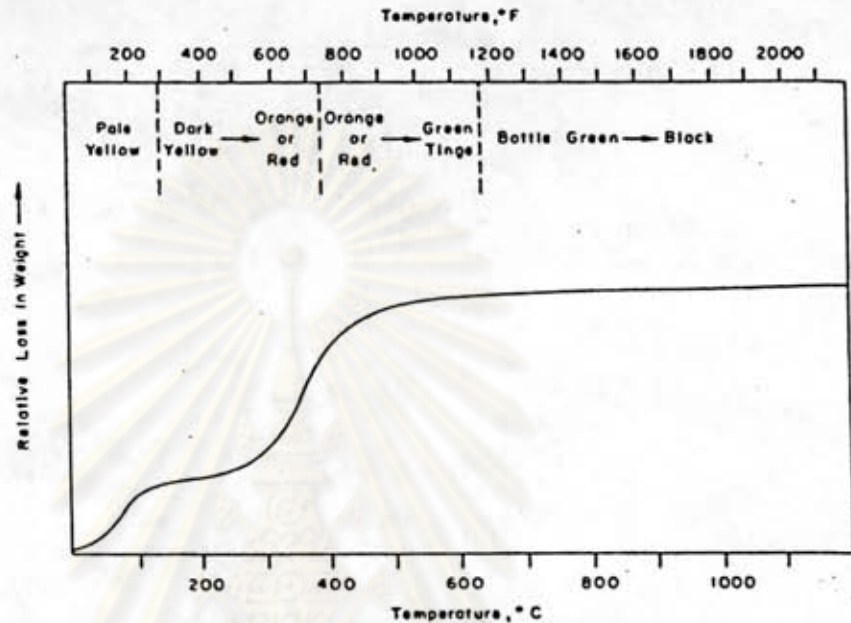
### 2.2.6 การย่างแห้ง และ Calcination เค้กเหลือง

ขั้นนี้เป็นขั้นตอนปริมาณของน้ำในเค้กเหลือง ให้น้อยลงและนอกจากนี้ยังช่วยทำให้เกิดการสลายตัว และไล่สาร แอมโมเนีย ซัลเฟต และคลอไรด์ออกจากเค้กเหลืองในการอบแห้งเค้กเหลือง มักจะทำ ที่อุณหภูมิ  $700^\circ C$  ถ้าอบแห้งที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $600^\circ C$  อาจจะทำให้ผลิตภัณฑ์เปลี่ยนเป็นรูปที่ไม่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา ซึ่งจะเป็นปัญหาในการขึ้นรูปเชื้อเพลิง ในลำดับต่อไป

การสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมไดยูเรเนต เป็นไปตามสมการ







รูปที่ 2.97 แสดง สีของเค้กเหลืองและน้ำหนักที่หายไปหลังจากผ่านกระบวนการ calcination ที่อุณหภูมิต่าง ๆ (8)

เริ่มต้นเผาที่อุณหภูมิ  $260^{\circ}\text{C}$  เพื่อไล่น้ำและอมโมเนียบางส่วน การระเหยของแอมโมเนีย จะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อเค็มน้ำ และจะเกิดไนโตรเจนที่อุณหภูมิสูงกว่า  $260^{\circ}\text{C}$  ในช่วงอุณหภูมินี้จะเกิด  $\text{UO}_3$  ขึ้นบางส่วน แอมโมเนียส่วนใหญ่จะยังคงสลายตัวต่อไป ในช่วงการเพิ่มอุณหภูมิ 320 ถึง  $370^{\circ}\text{C}$  ที่อุณหภูมิประมาณ  $450^{\circ}\text{C}$  ไนโตรเจนจะถูกขจัดหมดไป  $\text{UO}_3$  ที่เกิดขึ้นเริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิ  $400^{\circ}\text{C}$  และจะเปลี่ยนเป็น  $\text{U}_3\text{O}_8$  อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิระหว่าง  $650^{\circ}$  และ  $800^{\circ}\text{C}$  ที่อุณหภูมิที่สูงกว่า  $900^{\circ}\text{C}$  จะเกิดการสลายตัวของ  $\text{U}_3\text{O}_8$  เป็น  $\text{UO}_2$  ซึ่งจะเกิดขึ้นอย่างช้า ๆ (8)

โซเดียมและแมกนีเซียมยูเรเนต และโคยูเรเนต จะเป็นรูปที่เสถียรส่วนเบสิกยูเรนิลซัลเฟต จะสลายตัวเป็น  $\text{U}_3\text{O}_8$

สำหรับการสลายตัวด้วยความร้อนของยูเรเนียม เปอร์ออกไซด์จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า จะเริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ  $150^{\circ}\text{C}$  อยู่ในรูป  $\text{UO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ที่อุณหภูมิ  $290^{\circ}\text{C}$

การกำจัดนี้จะสมบูรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ  $480^{\circ}\text{C}$  และจะต้องให้อุณหภูมิสูงกว่านี้เพื่อให้  
เกิดเป็น  $\text{P}_2\text{O}_5$  (26)

ในการเผาและทำให้แห้งนี้จะต้องมีระบบที่จะนำแอมโมเนียที่เกิดจากการสลายตัวน้ำกลี  
บไปใช้ระบบการตกตะกอน นอกจากนี้ยังต้องมีระบบที่ใช้ดักจับฝุ่นของเค้ก เหลือง เพื่อป้องกันการ  
สูญหายของยูเรเนียม.



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย