

กระบวนการผลิต เค้ก เหลือง



3.1 เชื้อเพลิงนิวเคลียร์

3.1.1 ประเภทของเชื้อเพลิงนิวเคลียร์ (4.13)

เราแบ่งเชื้อเพลิงนิวเคลียร์จากธรรมชาติตามรูปร่างประกอบทางเคมีได้เป็น

4 ประเภทดังนี้

1. เชื้อเพลิงนิวเคลียร์ประเภทโลหะ (Metallic type element)
2. เชื้อเพลิงนิวเคลียร์ประเภทออกไซด์ (Oxide type element) เตรียมได้จากการอัดผงยูเรเนียมไดออกไซด์ (UO_2) ให้เป็นเม็ดแล้วเผาประสาน (Sintering)
3. เชื้อเพลิงนิวเคลียร์ประเภทคาร์ไบด์ (Carbide type element)
4. เชื้อเพลิงนิวเคลียร์ประเภทเซอร์เมต (Cermets type element)

เชื้อเพลิงประเภทนี้ประกอบขึ้นจากสารประกอบของยูเรเนียมกับโลหะอะลูมิเนียม เหล็กกล้า โลหะเซอร์โคเนียม หรือไนโอเบียม มีลักษณะเป็นแผ่น

3.1.2 การผลิตเชื้อเพลิงนิวเคลียร์

อาจแบ่งขั้นตอนการผลิตเชื้อเพลิงนิวเคลียร์จากยูเรเนียมได้เป็น 4 ขั้นตอนคือ

- การผลิตเค้กเหลืองจากแร่ดิบ
- การทำยูเรเนียมเสริมสมรรถนะ (Enrichment of U-235)
- การผลิตนิวเคลียร์-แก๊สยูเรเนียม (Fuel preparation)
- และการประกอบเป็นเชื้อเพลิง (Fuel Fabrication)

3.2 การผลิตเค้กเหลือง

เค้กเหลืองเป็นสารประกอบประเภทไดูเรเนต (Diuranate) ของโซเดียม หรือ แอมโมเนีย ที่สกัดออกจากแร่ก่อนนำไปผลิตเชื้อเพลิงนิวเคลียร์ ซึ่งจะต้องมีความบริสุทธิ์ตามมาตรฐานดังตาราง 3.2⁽⁹⁾

กระบวนการผลิต เค้ก เหลืองจากแร่ในธรรมชาติมีขั้นตอนดังนี้

3.2.1 การแต่งแร่ให้มีความเข้มข้นยูเรเนียมมากขึ้น (Benification and Upgrading)

ซึ่งจะเป็นการเพิ่มเปอร์เซ็นต์ยูเรเนียมในแร่ให้สูงขึ้น โดยแยกเอาสิ่งที่ไม่ปนออกไป ทำให้ง่ายต่อการชะล้าง (Leaching)

1.1 การแยกขนาดของแร่

โดยการใช้เครื่องบดแร่ เครื่องที่ใช้บดคือ Ball and rod mills จากนั้นนำไปแยกขนาด ซึ่งมีตั้งแต่ -20 ถึง +200 เมช (mesh) การบดจะทำให้การสัมผัสกับแร่ได้มากถ้าละเอียดทำให้ย่อยได้ง่าย

- การย่างแร่ (Roasting) จะช่วยกำจัดสารที่เป็น Reductant ซึ่งมีผลต่อ Oxidation และการละลายของยูเรเนียมในช่วงการย่อยสลาย สารที่เป็น Reductant ได้แก่

- Carbonaceous materials
- Sulfide บางชนิด
- Iron Oxides

ซึ่งในธรรมชาติยูเรเนียมมักเกิดในรูป U^{+6} และ U^{+4} หรืออาจจะเกิดทั้งสองอย่างปนกัน U^{+4} ละลายออกจากแร่ได้ยากมากไม่ว่าจะใช้กรดหรือด่าง แต่ถ้านำแร่พวกนี้ไปทำการเผาในอากาศหรือในบรรยากาศของออกซิเจน จะทำให้ยูเรเนียมเพิ่มออกซิเดชันเป็น U^{+6} ซึ่งละลายได้ดีทั้งในด่างและกรดเจือจาง

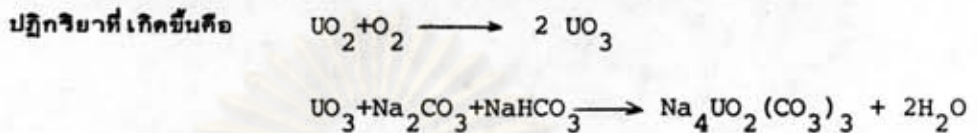
3.2.2 การชะล้างแร่ (Leaching)

รูปกระบวนการทางเคมีที่แยกเอายูเรเนียมออกมาจากสิ่งเจือปนอื่น ซึ่งจะออกมาในรูปของสารละลาย กระบวนการย่อยแร่นั้นมีหลายวิธี ซึ่งจะเลือกใช้วิธีที่ไม่สิ้นเปลืองสารเคมีมาก และสามารถผลิตในปริมาณมากได้ ซึ่งจะใช้กรดหรือด่างเป็นตัวทำละลายก็ได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับคุณสมบัติเฉพาะของแร่

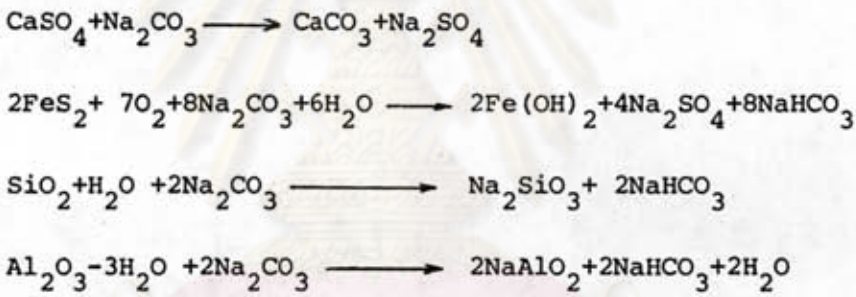
3.2.2.1 การย่อยสลายด้วยด่าง

การชะล้างด้วยคาร์บอเนตนั้นจะเหมาะกับแร่ที่มีฤทธิ์เป็นด่างอยู่แล้ว ในการชะล้างนี้ ยูเรเนียมจะถูกชะล้างละลายแยกออกมาจากกากได้ เป็นสารประกอบเชิงซ้อนของ

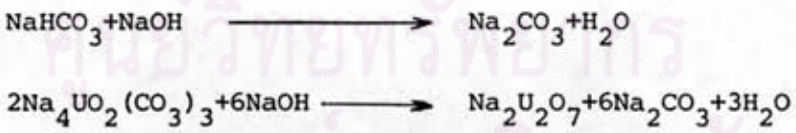
$[UO_2(CO_3)_3]^{-4}$ ส่วนเหล็ก อะลูมิเนียม โทเทเนียม จะไม่ละลายในสารละลาย คาร์บอเนต ทำให้แยกโลหะที่ออกจากยูเรเนียมได้ และยังพบโมลิบดีนัม ซีลีเนียม วานาเดียม ฟอสเฟต อะลูมิเนียม และโลหะคาร์บอเนตเชิงซ้อนเกิดขึ้นเล็กน้อยละลายอยู่ในสารละลาย ส่วนวานาเดียมในแร่ซีลีเนียม และออกไซด์ นั้น ปกติจะไม่ละลายได้เลย ทำให้แยกออกจากยูเรเนียมได้ยาก เว้นแต่จะเผากับเกลือเสียก่อน



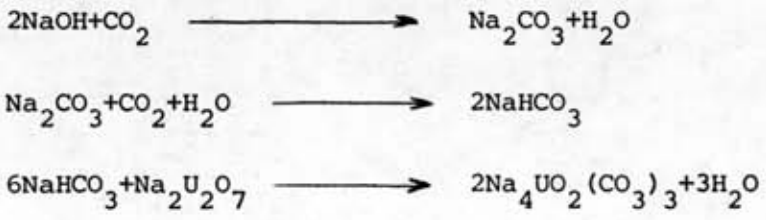
โซเดียมคาร์บอเนตจะทำปฏิกิริยากับสารประกอบพวกซิลิเกตและซิลิเฟตที่อุดมภูมิและความดันสูง ๆ และโซเดียมคาร์บอเนตอาจจะทำปฏิกิริยาได้กับองค์ประกอบที่เป็นกรด เช่น ซีลีเนียม และอะลูมินา ดังสมการ



โซเดียมโบคาร์บอเนตที่เติมลงไปในขณะที่ย่อยสลาย เพื่อป้องกันมิให้ยูเรเนียมที่ละลายอยู่ในสารละลายกลับตกตะกอน โดยทำปฏิกิริยากับ Hydroxy ion



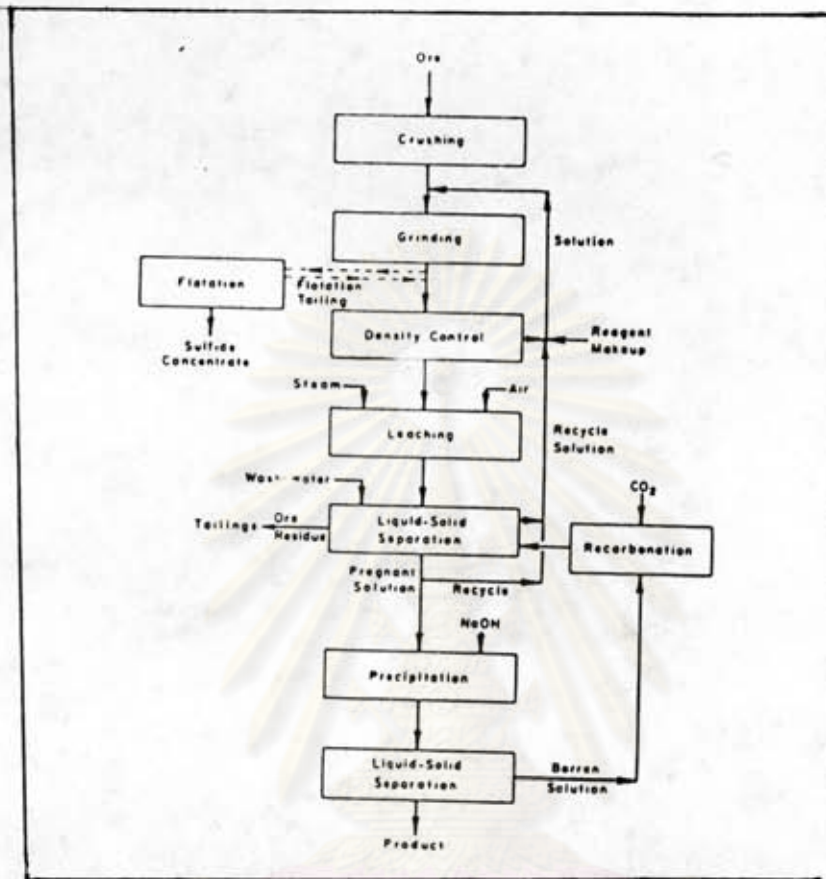
ตะกอนยูเรเนียมที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยาต่อได้กับโบคาร์บอเนตดังสมการ



ในการละลายยูเรเนียมออกจากแร่ด้วยวิธีการชะล้างด้วยคาร์บอเนตนี้ มักจะใช้เกลือแอสคาไลคาร์บอเนต (Alkali Carbonate) และแอมโมเนียมคาร์บอเนต (Ammonium Carbonate)

เป็นตัวชะล้างในกระบวนการย่อยสลายด้วยด่าง (Carbonate Leaching) มักจะเป็นระบบปิด

ผังรูป 3.1



รูปที่ 3.1 แสดงกระบวนการย่อยสลายแร่ด้วยด่าง (๑)

กลไกการละลายของยูเรเนียมในสารละลายคาร์บอเนตนั้น จะเริ่มด้วยการเปลี่ยน U^{+4} ให้เป็น U^{+6} ซึ่งก๊าซออกซิเจนที่ผ่านลงไปจะละลายอยู่ในสารละลายแล้วไปเกาะที่ผิวของ UO_2 ซึ่งจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ส่วนขั้นกำหนดอัตราเกิดปฏิกิริยา (rate determining step) คือ O_2 ที่ถูกจับอยู่ที่ผิว UO_2 จะเริ่มจัดเรียงตัวใหม่เพื่อออกซิไดซ์ U^{+4} เป็น U^{+6} ในการชะล้างด้วยคาร์บอเนตนั้น สิ่งสำคัญคือต้องใช้สินแร่ที่มีเม็ดละเอียดเพียงพอที่แร่ยูเรเนียมจะหลุดแยกเป็นอิสระ

3.2.2.2 การย่อยสลายด้วยกรด (Acid Leaching)

มักใช้กับแร่ที่มีสารที่ถูกออกซิไดซ์ง่ายปนอยู่ กรดซัลฟูริกจะละลายยูเรเนียมออกมาในรูปของสารประกอบเชิงซ้อนไดซัลเฟต (disulfate) และไตรซัลเฟต (Trisulfate) $[UO_2(SO_4)_2]^{-2}$, $[UO_2(SO_4)_3]^{-4}$ การชะล้างด้วยกรดมีข้อเสียคือจะมี

ธาตุอื่น ๆ นอกจากยูเรเนียม ซึ่งละลายได้ในสารละลายด้วย ส่วนข้อดีคือ ในแง่บังคับไม่ต้องละเอียดมากใช้ตัวชะล้างไม่เข้มข้นมาก ใช้เวลาชะล้างสั้นกว่าและมีการชะล้างโดยใช้อุณหภูมิล้อมรอบซึ่งจะดีกว่าการชะล้างด้วยอุณหภูมิสูง

กรดที่ใช้ในการชะล้างมีหลายชนิด การที่จะเลือกใช้ตัวชะล้างชนิดใดนั้น จะต้องคำนึงถึงราคา ผลผลิตได้ง่ายหรือไม่

- กรดซัลฟูริก (H₂SO₄) นิยมมากที่สุด เพราะราคาถูกกว่า หาซื้อและผลิตได้ง่ายและได้ยูเรเนียมออกมาในสารละลายในรูปของยูเรนิลไดออกไซด์ที่เหมาะสมแก่กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน

- กรดไนตริก (HNO₃) มักจะใช้กับแร่ที่มีเปอร์เซ็นต์ยูเรเนียมสูง เพราะกรดไนตริกมีราคาแพง และมีคุณสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงด้วย ซึ่งในการย่อยด้วยการดไนตริก จึงไม่ต้องเติมสารที่เป็นตัวออกซิไดซ์ นอกจากนี้ Nitrate Leach Liquor ยังสามารถสกัดแยกโดยใช้ตัวสกัดที่หาง่ายและราคาถูกกว่าเอมีน เช่น สารพวก tributyl phosphate (TBP) เป็นตัวสกัด

- กรดไฮโดรคลอริก (HCl) มักจะใช้ชะล้างในกรณีที่มีการเผาแร่วาเนเดียมที่มียูเรเนียมปนด้วยเกลือ (NaCl) เพราะในกระบวนการนี้จะทำให้เกิดกรดไฮโดรคลอริกขึ้น ซึ่งจะนำเอา HCl ที่เกิดขึ้นนี้ไปใช้ต่อ

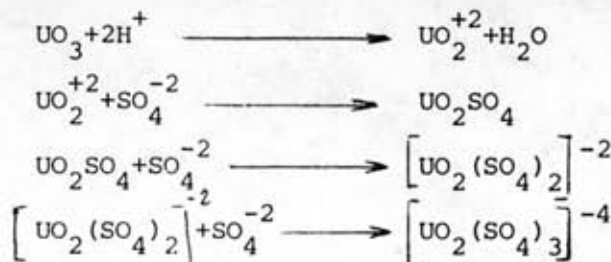
ดังสมการ



แต่การใช้กรดไฮโดรคลอริกมีข้อเสียตรงที่กรดชนิดนี้มีราคาแพงมาก และเกิดการกัดกร่อนได้สูง จึงไม่ค่อยนิยม

ปฏิกิริยาระหว่างกรดซัลฟูริกและ U⁺⁶ หรือ UO₂⁺² จะได้เป็น

ยูเรนิลซัลเฟตและยูเรนิลซัลเฟตแอนไอออนเชิงซ้อนดังสมการ



สัดส่วนของสารประกอบเชิงซ้อนโคชัลเฟตและโคชัลเฟตในสารละลายจะขึ้นอยู่กับความเป็นกรด ความเข้มข้นของซัลเฟตไอออน และความเข้มข้นของยูเรเนียม ถ้าในแร่นั้นมียูเรเนียมอยู่ในรูป U^{+4} เราจะต้องออกซิไดซ์ไปเป็น U^{+6} เสียก่อน การละลายปกติจะใช้ Fe^{3+} (Feric ion) เป็นตัวออกซิแดนต์ ซึ่งปกติเหล็ก Fe มักจะมีอยู่ในแร่เสมอโดยมากมักจะอยู่ในรูปออกไซด์ Fe_2O_3

ส่วนประกอบของแร่ที่มีผลต่อการย่อยสลาย (Effect of Mineralogical Composition for Acid Leaching)

ในการย่อยสลายด้วยกรดจะได้สารละลายอยู่ในรูปของยูเรนิลซัลเฟต และมีสารพวกคาร์บอเนตปนมากับแร่ ซึ่งกรดบางส่วนจะถูกใช้ในการละลายสารพวกนี้ ดังสมการ

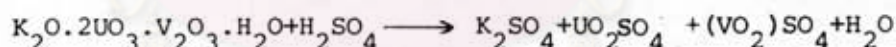


$FeCO_3$ ละลายได้ดีในกรดซัลฟูริกเจือจาง ซึ่งจะได้ Fe^{2+} ก่อนแล้ว บางส่วนจะถูกออกซิไดซ์เป็น Fe^{3+}

- แคลเซียมซัลเฟตจะละลายได้เล็กน้อย (2g/l ที่ 20°C) ถ้าปริมาณมากจะเกิดตะกอนของ $CaSO_4$ ดังสมการ



- ถ้าแร่มีวาเนเดียม เช่น แร่คาร์โนไลต์ จะถูกละลายออกมาดังสมการ



- ซิลิคอน (Si) สามารถละลายได้ในกรดซัลฟูริกเข้มข้นและอุณหภูมิสูง ๆ ดังนั้น ปริมาณของกรดที่จะใช้จะขึ้นอยู่กับส่วนประกอบของแร่นั้น

ความเข้มข้นของกรดที่มีต่อการย่อยสลายแร่

ในการย่อยสลายแร่ด้วยกรดต้องมีกรดอิสระ เข้มข้นพอแก่การทำปฏิกิริยากับยูเรเนียมในแร่ โดยไม่มีการละลายเอาสารประกอบอื่นออกมาจากแร่หรือจะออกมาหลังจากได้ยูเรเนียมมาก่อน โดยปกติความเข้มข้นของกรดอิสระประมาณ 1-90 กรัมต่อลิตร ตลอดเวลาที่ทำกรดย่อยสลายโดยปกติการย่อยสลายแร่จะใช้กรดอยู่ในช่วง 40 ถึง 120 ปอนด์ต่อแร่ 1 ตัน

หลังจากละลายยูเรเนียมออกมาในรูปสารละลายแล้ว ควรมีกรดเหลือไว้ในสารละลายเพื่อป้องกันมิให้ยูเรนิล (U^{+6}) และยูเรนิส (U^{+4}) มีการตกตะกอนใหม่ ดังตาราง 3.1

ตาราง 3.1 แสดงช่วง pH ที่ยูเรนิลและยูเรนิสอ่อนคกตะกอนกับอ็อกซอนบวกชนิดต่าง ๆ ในสารละลายซีดเฟด (๑)

แอนอ็อกซอน แคทอ็อกซอน	ค่าความเป็นกรด เป็นด่างที่ยูเรเนียมคกตะกอน			
	ไฮดรอกไซด์	ฟอสเฟต	อาซิเนต	คาร์บอเนต
ยูเรนิล	3.8-8.0	1.9-2.5	1.3-1.7	3.5-8.0
ยูเรนิส	2.5-8.0	1.2	1.2	-

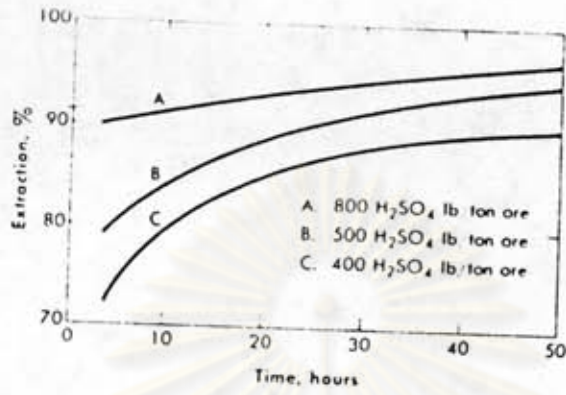
จากความเข้มข้นของกรดหรือ pH ของกรดยังขึ้นกับอุณหภูมิ ความเข้มข้น ของยูเรเนียมในสารละลาย สารที่เจือปนในสารละลาย และชนิดของต่างที่ใช้ ซึ่งมีผลต่อการเพิ่มอัตราการละลายของแร่ยูเรเนียมและละลายสิ่งต่าง ๆ ที่ห่อหุ้มแร่ ดังรูปที่ 3.2 และ 3.3

อุณหภูมิและเวลาที่มีผลต่อการย่อยสลายแร่

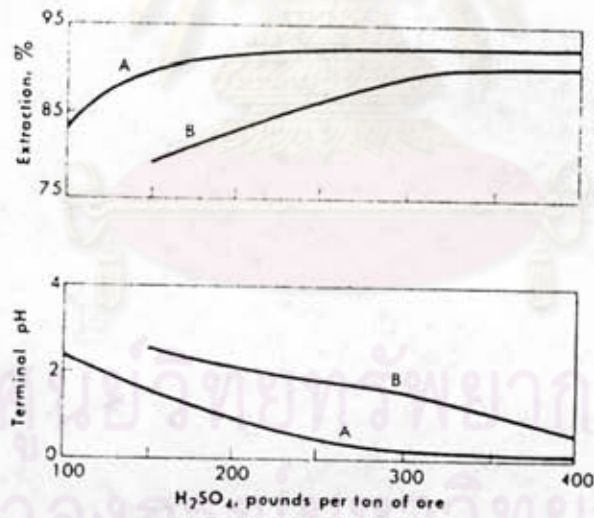
ปกติโดยทั่วไป อัตราการละลายของยูเรเนียมจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และจะสัมพันธ์กับเวลา เพราะถ้าเพิ่มอุณหภูมิก็นสามารถลดเวลาที่ใช้อย่างลงได้ สำหรับแร่ที่ประกอบด้วยแร่ที่ละลายยาก ถ้าใช้อุณหภูมิสูงจะละลายได้ดีขึ้น แต่ก็มีข้อเสียของการใช้อุณหภูมิสูงคือ ทำให้เปลืองสารเคมีมากและมีการละลายของแร่อื่น ๆ ปนออกมาด้วย เช่น ฟลักซ์ไฟต์ โมลิบดีนัม ฟอสเฟต แลแร่ซิลิเกตบางชนิดจะละลายได้ในที่อุณหภูมิสูง ทำให้เกิดปัญหาในการทำให้บริสุทธิ์ และทำให้เครื่องมือจะถูกกัดกร่อนมากขึ้น ปกติจะใช้อุณหภูมิประมาณ 50 องศาเซลเซียส หรือสูงกว่านี้ เวลาในการย่อยแร่นั้นจะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบหลายอย่างคือ ชนิดของแร่ ความเข้มข้นของกรด การบั่นทอน ในทางปฏิบัติพบว่า ถ้าใช้เวลาในการย่อยสลายมาก ๆ ก็จะใช้อุณหภูมิต่ำ ๆ ปกติจะใช้เวลาระหว่าง 4-24 ชั่วโมง

ขนาดของแร่ที่มีผลต่อการย่อยสลายแร่

การบดแร่ให้มีขนาดพอเหมาะต่อการย่อยนั้น พบว่าแร่ที่บดควรมีขนาด -200 เมช การที่แร่มีขนาดละเอียดจะทำให้อัตราการละลายยูเรเนียมเพิ่มขึ้น เพราะทำให้พื้นที่ผิวของแร่



รูปที่ 3.2

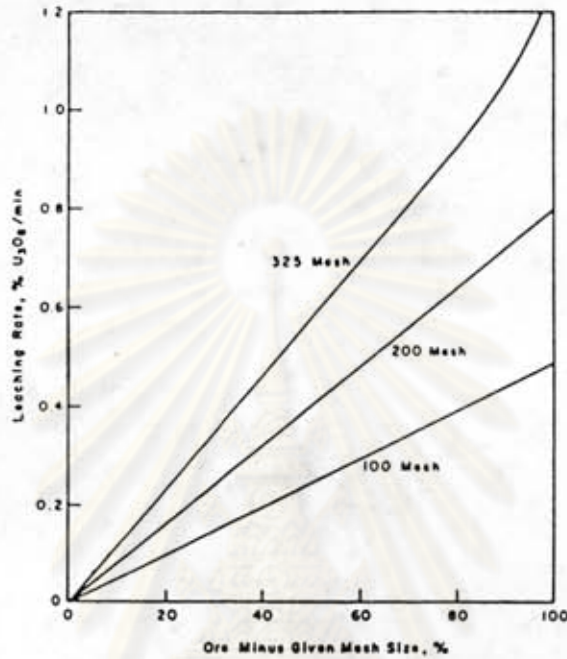


รูปที่ 3.3

รูปที่ 3.2 และ 3.3 แสดงผลอันเกิดเนื่องจากความเข้มข้นของกรดในการย่อย (12)

สลายแร่พิคซ์เบลนด์

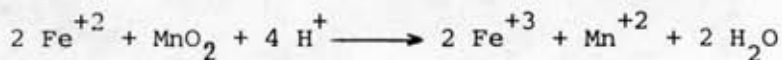
สัมพันธ์กับการมากขึ้น ดังรูป 3.4 แต่ถ้าละเอียดมากเกินไปจะทำให้แร่หลุดชั้นการตก และหลุดชั้นยูเรเนียมที่ละลายออกมาแล้วกับเข้าไปอีก ทำให้ยากในการแยกของแข็งและของเหลว และเสียค่าใช้จ่ายในการบดสูงอีกด้วย



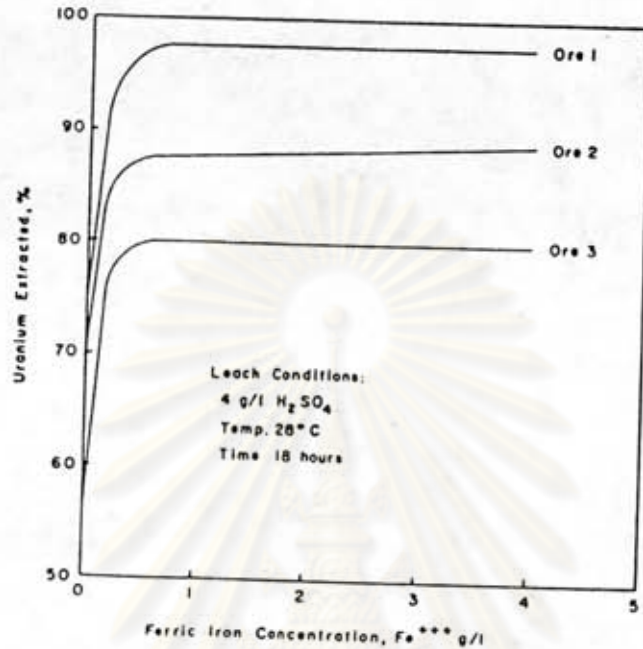
รูป 3.4 แสดงขนาดของเม็ดแร่ที่มีผลต่ออัตราการย่อยสลายยูเรเนียมจากการย่อยสลายด้วยต่าง (9)

ออกซิเดชันที่มีผลต่อการย่อยสลาย

ในการย่อยสลายแร่ยูเรเนียม จำเป็นต้องเติมตัวออกซิเดนต์ลงไป เพื่อให้ U^{4+} กลายเป็น U^{6+} สารออกซิเดนต์ที่เติมลงไปไม่ได้ไปออกซิไดซ์ U^{4+} โดยตรง แต่จะไปออกซิไดซ์ Fe^{2+} ให้เป็น Fe^{3+} ก่อนแล้ว Fe^{3+} จึงไปออกซิไดซ์ U^{4+} ให้เป็น U^{6+} อีกทีหนึ่ง ดังสมการ



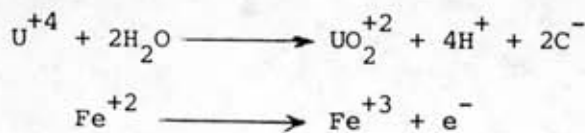
สัดส่วนของ Fe^{+3} ต่อ Fe^{+2} พบว่ามีผลต่อการละลายของ UO_2 คืออัตราการสกัด จะเพิ่มขึ้นเมื่อ Fe^{+3}/Fe^{+2} เพิ่มขึ้นหรือ Mn^{+2} มีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นนั่นเอง ดังรูป 3.5



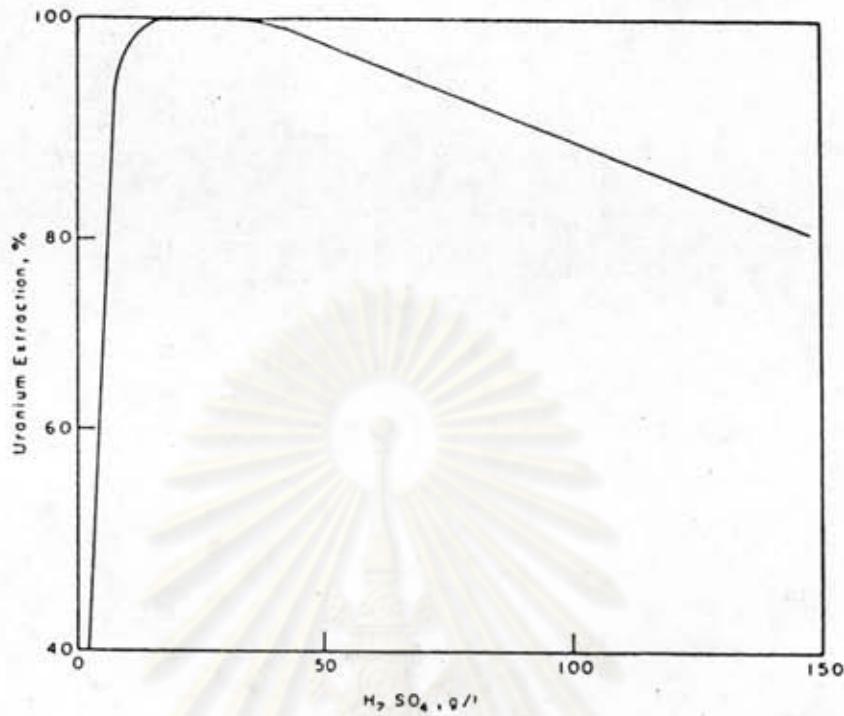
รูป 3.5 ผลของ Fe^{+3} ต่อการสกัดยูเรเนียม (๑)

ภาวะการถูกออกซิไดซ์ที่ใช้ในสารละลายเหล่านั้นควรมีศักดาไฟฟ้าออกซิเดชันรีดักชันหรือ EMF อยู่ระหว่าง -400 ถึง -500 มิลลิโวลต์ ค่า EMF ยิ่งเป็นลบมากจะยิ่งมีการออกซิไดซ์ได้แรง เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น หรือ H^+ เข้มข้นมากขึ้น ดังนั้น การเกิดออกซิเดชันจึงขึ้นอยู่กับค่า EMF อุณหภูมิ สัดส่วนของออกซิไดซ์อ็อกไซด์หรือไอออน ความเข้มข้นของออกซิแดนต์ และชนิดของออกซิแดนต์

เมื่อความเข้มข้นของกรดเพิ่มขึ้น จะทำให้ความต่างศักย์ระหว่างยูเรนิส-ยูเรนิล และเฟอร์รัส-เฟอร์ริกลดลง ดังสมการ



ผลดังกล่าวจะทำให้ Fe^{+3} ไปออกซิไดซ์ U^{+4} ได้น้อยลง ทำให้การละลายของ U^{+4} ลดลงเมื่อความเข้มข้นของกรดสูงขึ้น ดังแสดงในรูป 3.6 การละลายของ U^{+4} จะมากที่สุดช่วงความเข้มข้นของกรดระหว่าง 20-30 S/L



รูป 3.6 แสดงผลของความเข้มข้นของ H₂SO₄ ต่อการย่อยสลายยูเรเนียม^(๑)

ความหนาแน่นของชีง์ (pulp density)

ความหนาแน่นและความหนืดของแร่ที่ปนกับน้ำ ควรจะมีค่า pulp density ค่าคือเปอร์เซ็นต์ของของแข็งต่ำ ๆ จะทำให้การย่อยสลายดีขึ้น เพราะจะทำให้เนื้อกรดสัมผัสกับแร่อย่างทั่วถึง แต่ถ้าใช้ pulp density สูงมาก ๆ หรือเปอร์เซ็นต์ของแร่สูง ๆ จะทำให้เนื้อกรดสัมผัสกับผิวของเม็ดแร่ไม่ได้และยังลดอัตราการแพร่ของตัวถูกละลายอันเป็นผลทำให้อัตราการละลายของยูเรเนียมลดลง ดังนั้น ในการเลือก pulp density เท่าไร ต้องคำนึงถึงการย่อยสลายยูเรเนียมเพื่อให้ได้สารละลายยูเรเนียมออกมามากที่สุด ปกติในการย่อยสลายแร่ทั่ว ๆ ไป จะใช้ 50-60% Solid สำหรับแร่ที่ดินเหนียวปนอยู่มากจะใช้ต่ำกว่า 40% Solid

3.2.3 การทำให้เข้มข้นและทำให้บริสุทธิ์

การทำให้ยูเรเนียมเข้มข้น และมีความบริสุทธิ์นี้ มีความสำคัญต่อการผลิตยูเรเนียมให้ได้มาตรฐานตามที่กำหนดไว้ เนื่องจากการย่อยสลายด้วยกรดจะละลายธาตุอื่น ๆ ที่มีอยู่ในแร่ปนมากับยูเรเนียม ดังนั้น จึงต้องผ่านกระบวนการเพื่อแยกเอาธาตุและสารประกอบ

ที่เจือปนออกเพื่อให้ได้ยูเรเนียมที่มีความบริสุทธิ์ตามมาตรฐาน ดังตาราง 3.2

ตาราง 3.2 แสดงมาตรฐานความบริสุทธิ์ของแคทเคลือง (9)

Refinery Specifications for Uranium Concentrates

Constituent or property	Specification limit without surcharge, % ^a		
	Atomic Energy Commission ^b	Allied Chemical Corporation ^c	Kerr-McGee Corporation ^d
Uranium	75.00 (U ₂ O ₈)	65.00 (U)	60.00 (U)
V ₂ O ₅	2.00	0.23	0.18
PO ₄	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 ₂	4.00	2.00	2.00
SO ₄	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 ₃ 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	^e	^e	^e
Flowability	—	—	—
Amenability	^f	—	^g

^aValues listed are maximum without surcharge except for U₂O₈ which is minimum.

^bAs percent of uranium content (U or U₂O₈, as listed), except moisture and organic

^cAs 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.)

^dIt is usually assumed that concentrates must contain a natural distribution of U-238 and U-235 as in ^a.

^e0.711% ± 0.001% U-235

^fMust be sufficiently free-flowing to be sampled by the falling-stream method.

^gAmenable to refining by solvent extraction as determined by standard tests.

กระบวนการทำให้บริสุทธิ์มี 2 วิธีคือ

3.2.3.1 การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange)

3.2.3.2 การสกัดด้วยตัวทำละลาย (Solvent Extraction)

3.2.3.1 การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange)

การแลกเปลี่ยนไอออนอาศัยคุณสมบัติของการแลกเปลี่ยนไอออนต่อกันในสารละลายของสารประเภทหนึ่ง มี 2 ชนิด

1) เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก ประกอบด้วย 2 กลุ่ม

ย่อย คือเรซินที่เป็นกรดแก่ (Strongly acid resin) โดยมีกลุ่ม $-SO_2H$ หรือ $-OH$ หรือ $-CH_2SO_2OH$ อยู่ในเรซินกับกลุ่มเรซินที่เป็นกรดอ่อน (Weakly acid resin) โดยมีกลุ่ม $-COOH$ อยู่ในเรซิน เรซินพวกนี้จะสามารถแลกเปลี่ยนไอออนบวกจากกลุ่มที่เป็นของเรซินได้กับไอออนที่เป็นบวกของเกลือที่มีอยู่ในสารละลาย ซึ่งสัมพันธ์กับเรซินนี้ เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกมีหลายชนิด ดังตาราง 3.3 เรซินไอออนบวกนี้จะใช้ในรูปของกรดอิสระหรือไฮโดรเจนและรูปของเกลือ (โซเดียมหรือแอมโมเนียม) ซึ่งศักดาการแลกเปลี่ยนของการดูดซับคือเรซินที่เป็นกรดที่มีความเข้มข้นสูงจะทำให้ไอออนที่มีวาเลนซ์ต่ำได้ดีกว่าไอออนที่มีวาเลนซ์สูง ถ้าสารละลายกรดเจือจางนั้นพวกไอออนที่มีวาเลนซ์สูงจะแลกเปลี่ยนไอออนได้ดีกว่าไอออนที่มีวาเลนซ์ต่ำ

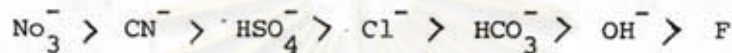
ตาราง 3.3 เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกชนิดต่าง ๆ (16)

Commercial Name	Type	Functional Group(s)	Total Exchange Capacity in mg-equivalents per ml (backwashed and drained) (approx.)
Amberlite IR-120	Cross-linked polystyrene	$-SO_2OH$	2.0
Zeo-Karb 215	Phenolic	$-OH$; $-SO_2OH$	1.1
Zeo-Karb 225	Cross-linked polystyrene	$-SO_2OH$	2.1
Amberlite IRC-50	Cross-linked methacrylic acid	$-COOH$	3.8*†
Zeo-Karb 226	Cross-linked methacrylic acid	$-COOH$	2.0*

* Exchange capacities increase markedly in highly alkaline media.
† Capacity at pH 7.0.

2) เรซินแลกเปลี่ยนอออนลบ (Anion Exchange)

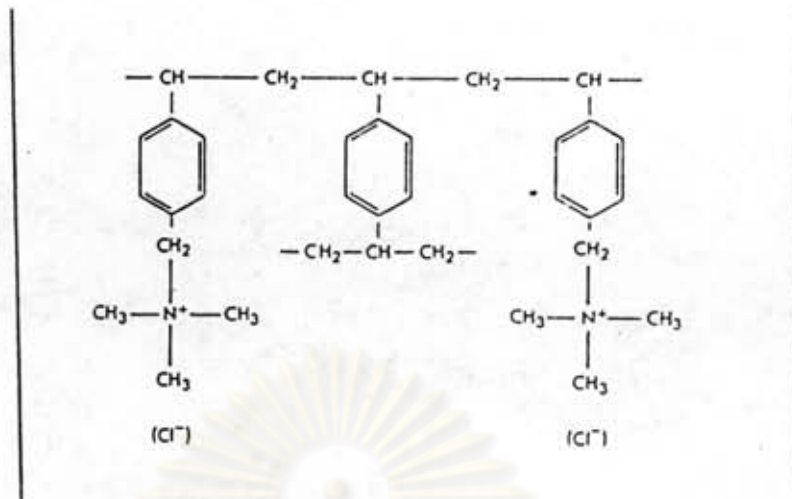
ประกอบด้วยสองกลุ่มย่อย คือกลุ่มเรซินที่เป็นต่างแก่ (Strongly basic resin) ซึ่งจะมีกลุ่มควอเตอรารี แอมโมเนียม (Quaternary amonium group) $(-NR_3^+ OH^-)$ อยู่ในเรซินกับกลุ่มเรซินที่เป็นต่างอ่อน (Weakly basic resins) ซึ่งจะมีกลุ่ม $-OH$ หรือ $-NH_2$ หรือ $-NHR$ อยู่ในเรซิน ซึ่งสามารถแลกเปลี่ยนอออนลบจากกลุ่มที่เป็นต่างของเรซินได้กับอออนลบในสารละลาย เรซินอออนลบมีหลายชนิด ดังตาราง 3.4 ปกติจะใช้เรซินอออนลบนี้ในรูปคลอไรด์ ไฮดรอกไซด์-ซัลเฟต และไนเตรดซึ่งการแลกเปลี่ยนของเรซินนี้จะเกิดได้คืนแก่ไหนจะขึ้นอยู่กับวาเลนซ์ ดังนี้



ตาราง 3.4 เรซินแลกเปลี่ยนอออนลบชนิดต่าง ๆ ⁽¹⁶⁾

Commercial Name	Type	Functional Group(s)	Total Exchange Capacity in mg-equivalents per ml (backwashed and drained) (approx.)
Amberlite IRA-400	Cross-linked polystyrene	Quaternary ammonium groups	1-2
Amberlite IRA-401	Cross-linked polystyrene	Quaternary ammonium groups	1-0
Amberlite IRA-402	Cross-linked polystyrene	Quaternary ammonium groups	1-35
Amberlite IRA-410	Cross-linked polystyrene	Quaternary ammonium groups	1-35
Amberlite IR-4B	Phenolic	-OH ; nuclear amino groups	2-5
Amberlite IR-45	Cross-linked polystyrene	$-N(C_2H_5)_4$	2-0
De-Acidite FF	Cross-linked polystyrene	Quaternary ammonium groups	1-5
De-Acidite E	Phenolic	-OH ; nuclear amino groups	1-7
De-Acidite G	Cross-linked polystyrene	$-N(C_2H_5)_4$	1-5
De-Acidite H	Cross-linked polystyrene	$>N(CH_3)_3^+$	1-3
De-Acidite J	Cross-linked polystyrene	Primary, secondary and tertiary amine groups	3-0
Decolorite 'Asmit'		Colour-removing resin	

สำหรับยูเรเนียมจะใช้ Anion exchange Resin เป็น Strong base เป็นสายโพลีเมอร์ที่มีหมู่ Quaternary amine ค่อยอยู่กับ Diviny benzene ดังรูป 3.7 สารพวกนี้สามารถทนต่อการเปลี่ยนแปลง pH และทนความร้อนสูงถึง 80°C

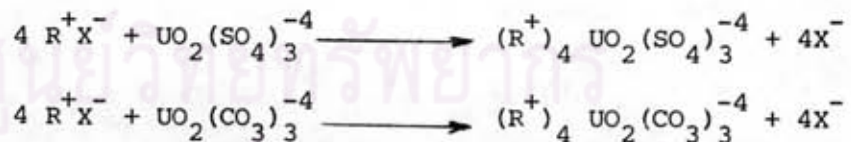


รูปที่ 3.7 โครงสร้างของควอเตอร์นารี-แอมโมเนียม ซึ่งเป็นเรซินแลกเปลี่ยนไอออนลบ⁽¹⁶⁾

ก. ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอออน

ในการแลกเปลี่ยนไอออนจะ เกิดเป็นไอออนลบเชิงซ้อน (Anionic Complex) ได้กับซัลเฟตไอออน (SO_4^{-2}) และคาร์บอเนตไอออน (CO_3^{-2}) ในกรดซัลฟูริกและคาร์บอเนต จะได้เป็นสารประกอบเชิงซ้อนของยูเรเนียมที่เป็นไอออนลบ $[UO_2(SO_4)_3]^{-4}$ และ $[UO_2(CO_3)_3]^{-4}$

การแลกเปลี่ยนไอออนจะเกิดขึ้น เมื่อเรซินแลกเปลี่ยนไอออนลบได้ดูดซับไอออนลบเชิงซ้อนเหล่านี้ ดังสมการ



โดย R^+ = The fixed ion-exchange Sites of The resin
 X^- = mobile ion = Cl^- or NO_3^-

ข. คุณสมบัติการฟิสิกส์ของเรซิน

- ขนาดของเรซินจะใช้ต่างกันขึ้นอยู่กับวิธีการปฏิบัติ เช่น ถ้าใช้กับ Column ion-exchange จะใช้เรซินขนาด 20 ถึง 50 เมช (Mesh) และจะใช้ขนาด 10-20 เมช กับวิธี Resin-inpulp เรซินที่มีขนาดเล็กจะมีพื้นที่ผิวมากทำให้ถึงสมดุล

(equilibrium) เร็วกว่าเรซินที่มีขนาดใหญ่กว่า แต่เรซินที่มีขนาดเล็กจะทำให้สารละลายไหลผ่านได้ช้าลง และทำให้มีการสูญเสียเรซินมากขึ้น

- ความหนาแน่น เรซินที่ใช้ควรมีความหนาแน่นจริง มากกว่าตัวกลางที่ใช้ โดยความหนาแน่นที่ปรากฏจะวัดจากน้ำหนัก (ปอนด์) ของเรซินที่ถูกล้างและเปียกซึ่งแทนที่ปริมาตรที่ว่าง (Void space) 1 ลูกบาศก์ฟุต ซึ่งที่ว่างจะมีประมาณ 40% ของปริมาตรทั้งหมด ความหนาแน่นที่ปรากฏของเรซินที่ใช้กับยูเรเนียมจะอยู่ในระหว่าง 38-45 ปอนด์ต่อลูกบาศก์ฟุต

- อัตราการแลกเปลี่ยนคือ ระยะเวลาที่ไอออนซึมผ่านเข้าไปในเรซิน โดยปกติ เมื่อใช้แลกเปลี่ยนด้วยคอลัมน์จะใช้เวลาประมาณ 3-10 นาทีต่อคอลัมน์

- คุณสมบัติทางไฮดรอลิก (Hydraulic characteristics) คือ ความดันตก (pressure drop) และการไหลผ่านต่อความสูงของเรซินจะขึ้นอยู่กับขนาดความสม่ำเสมอการบิดตัว และรูปร่างของเม็ดเรซิน ตลอดจนความหนืดและอัตราไหลของน้ำ ชะล้างที่คงที่ปกติในการใช้กับยูเรเนียมจะใช้อัตราการไหลประมาณ 1-6 แกลลอนต่อลูกบาศก์ฟุต ต่อนาที ซึ่งจะทำให้มีความดันตกประมาณ 0.1-0.2 ฟีเอสไอ (Psi) ค่าความลึกของเม็ดเรซิน (ฟุต) ค่าแกลลอน ค่าตารางฟุต ต่อนาที

- อายุการใช้งานของเรซิน (Rasin Life) ปกติอายุการใช้งานของเรซินจะขึ้นอยู่กับสารละลายชะล้างที่ใช้ เช่น ในอาฟริกาใต้จะสามารถใช้ได้ในช่วง 19,000 ถึง 27,000 ปริมาตรของเรซิน ซึ่งจะใช้งานได้ประมาณ 3 ปี

ค. หลักการแลกเปลี่ยนไอออน

การแลกเปลี่ยนไอออนนั้นจะประกอบด้วยขั้นตอนใหญ่ ๆ สองขั้นตอน คือ การดูดซับ (Adsorption) และอีลูชัน (Elution)

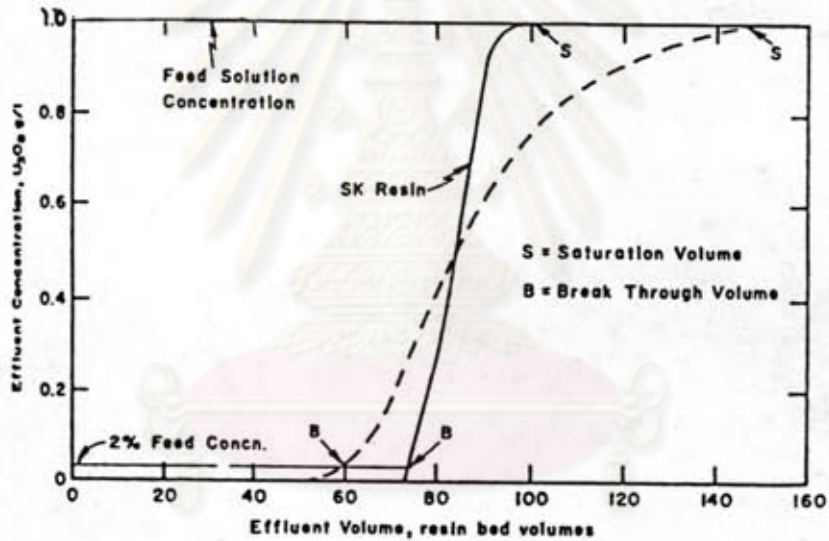
1) การดูดซับ

ปริมาณของยูเรเนียมที่จะถูกจับโดยเรซิน จะขึ้นอยู่กับไอออนเชิงซ้อน (Anion Complex) ที่มีอยู่ในสารละลาย เช่น เรซินที่มีค่าความจุในการจับไอออน 1.25 meq/cm³ จะมีความจุของการจับยูเรนิล ไอออน ชนิดต่าง ๆ ได้ต่างกันตามตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3.5 แสดงความจุของการจับยูเรนิลไอออนเชิงซ้อนต่าง ๆ กัน⁽⁹⁾

Uranyl Complex	Theoretical Maximum Capacity (lb U ₃ O ₈ /ft ³)
[UO ₂ (SO ₄) ₂] ²⁻	10.9
[UO ₂ (SO ₄) ₃] ⁴⁻	5.5
[UO ₂ (CO ₃) ₃] ⁴⁻	5.5

การดูดซับของเรซินในการกระทำแบบคอลัมน์นั้นอาจแสดงได้ดังรูป 3.8



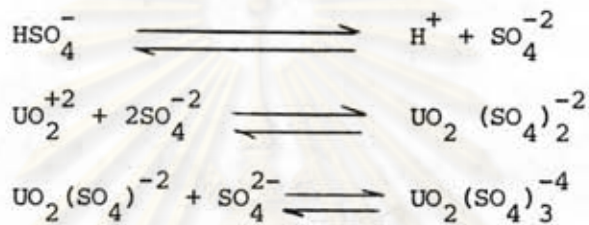
รูปที่ 3.8 จุด เบรคทรูและจุดอิ่มตัวของ การดูดซับยูเรเนียมด้วยเรซิน⁽¹²⁾

ซึ่ง เป็นความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารละลายที่ผ่าน Column ในหน่วย bed volume กับปริมาณของ U₃O₈ ที่เหลืออยู่ใน effluent solution ซึ่งเส้นที่แสดง loaded curve ของ Permutit Sk Resin จากรูปแสดงให้เห็นจุด B เป็นจุด Break Through Volume จุดนี้เป็นจุดแสดงจำนวนสารละลายที่ผ่านเรซินแล้วเริ่มมี U₃O₈ เหลืออยู่ใน effluent solution 2% ของ U₃O₈ ใน Feed Solution และจุด S (Saturation Volume) หมายถึงจำนวนของสารละลายที่ผ่านเรซินจนกระทั่งมี U₃O₈ เหลือปนกับ effluent เท่ากับ

จำนวน U_3O_8 ในสารละลายที่ป้อนเข้าไป (Feed Solution) ซึ่งหมายถึงจุดที่เรซินเริ่มอิ่มตัว จึงไม่สามารถจับยูเรเนียมได้อีก

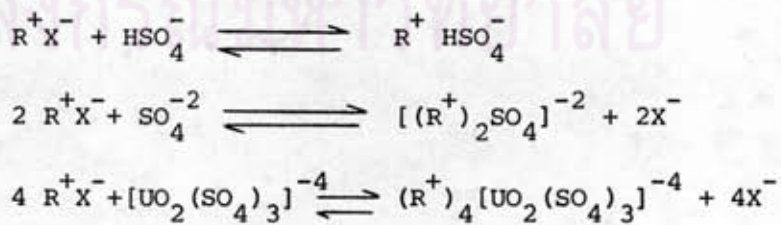
1.1) การดูดซับสารละลายกรด (Adsorption-Acid Solution)

ในน้ำชะล้างที่เป็นกรดจะมีไอออนต่าง ๆ ปนอยู่มากมาย เช่น แอมโมเนียม แอลคาไลและธาตุทรานซิชัน (VO^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2}) ซึ่งจะ ไม่เกิดเป็นซัลเฟตเชิงซ้อนที่แรงได้ ฉะนั้น จึงไม่มีผลต่อเรซินเท่าใดนัก แต่ไอออนที่สำคัญที่มีผล ต่อความสามารถดูดซับยูเรเนียมของเรซินได้คือ H^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} ซึ่งมีปฏิกิริยา ดังสมการ



จะ เห็นได้ว่าสารละลายมียูเรเนียมอยู่ในรูปของไอออนบวกและไอออนลบ ฉะนั้นจึงอาจจะสกัดยูเรเนียมออกมาได้ด้วยเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกและ เรซินแลกเปลี่ยนไอออนลบ แต่ปกติแล้วพวกไอออนบวกอื่น ๆ ที่มีปนอยู่ในสารละลายนั้นมักจะมีมากกว่า UO_2^{+2} ซึ่งถูกจับ ได้ด้วยเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก และอีกประการหนึ่งคือพวกโลหะอื่น ๆ ซึ่งมีน้อยกว่ายูเรเนียม เช่น Fe^{+3} , V^{+5} และ Mo^{+6} ซึ่งสามารถเกิด เป็นไอออนลบได้กับกรดซัลฟูริกนั้น สามารถจะ ควบคุมให้มีน้อยลงได้ด้วยการควบคุมศักดาออกซิเดชัน-รีดักชัน ดังนั้นการแลกเปลี่ยนไอออนลบ จึงเป็นวิธีที่ดีที่สุดในการสกัดแยกยูเรเนียมออกจากน้ำชะล้างที่เป็นกรด

ไอออนลบของยูเรเนียมในสารละลายกรดซัลฟูริกคือ $[UO_2(SO_4)_2]^{-2}$ และ $[UO_2(SO_4)_3]^{-4}$ ซึ่งจะเข้าแทนที่ SO_4^{2-} และ HSO_4^- ในเรซิน ดังสมการ



โดย $X = NO_3^-, Cl^-, HSO_4^-, \frac{1}{2}SO_4^{2-}$

ปกติแล้ว HSO_4^- จะถูกเรซินดูดซับได้ดีกว่า SO_4^{2-} ทำให้ถูกแทนที่ได้น้อย กว่า ดังนั้นจะต้องมีการควบคุมความเข้มข้นของ HSO_4^- ให้มี pH ค่า ๆ ประมาณ 1.5-2.0

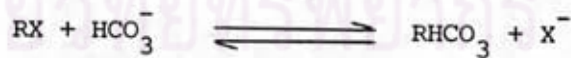
ซึ่งจะทำให้ $UO_2(SO_4)_3^{-4}$ ถูกดูดซับได้มากที่สุด ส่วน $UO_2(SO_4)_2^{-2}$ นั้นจะถูกดูดซับได้เพียงเล็กน้อย แต่จะถูกดูดซับได้มากเมื่อยูเรเนียมมีความเข้มข้นสูง ๆ

ความเป็นกรดเป็นด่าง (pH) พบว่า pH จะมีผลต่อการดูดซับ เพราะถ้าเพิ่ม pH มากขึ้นก็จะทำให้ความเข้มข้น HSO_4^- ลดลง ความเข้มข้น SO_4^{2-} เพิ่มขึ้น และความเข้มข้นของ $UO_2(SO_4)_3^{-4}$ และ $UO_2(SO_4)_2^{-2}$ เพิ่มขึ้น ซึ่งจะทำให้ยูเรเนียมถูกเรซินดูดซับได้ดียิ่งขึ้น แต่การเพิ่ม pH ก็อาจจะมีการจำกัดเพราะ Fe^{+3} ซึ่งเกิดเป็นซิลเฟตเชิงซ้อนนั้นจะถูกดูดซับได้ดีที่ pH มากกว่า 1.8

1.2) การดูดซับสารละลายคาร์บอเนต (Adsorption Carbonate Solution)

การชะล้างด้วยคาร์บอเนตนั้นจะมีความเฉพาะมากกว่า และมีไอออนเจือปนที่แย่งการดูดซับกับยูเรเนียมในปริมาณที่น้อยกว่า ฉะนั้น ในปัจจุบันจึงไม่จำเป็นต้องมีการแลกเปลี่ยนไอออนกับน้ำชะล้างคาร์บอเนต เพราะมีความบริสุทธิ์เพียงพอแล้ว แต่การแลกเปลี่ยนไอออนก็อาจนำไปใช้กับสารละลายและส่วนผสมที่ใสซึ่งยังมิได้กรอง

ในน้ำชะล้างคาร์บอเนตจะประกอบด้วยไอออน Na^+ , $UO_2(CO_3)_3^{-4}$, CO_3^{2-} , HCO_3^- และ SO_4^{2-} ซึ่งการดูดซับยูเรเนียมโดยคาร์บอเนตไอออนลบจากสารละลายคาร์บอเนต โดยเรซินแลกเปลี่ยนไอออนลบที่เป็นต่างแกันนั้น เกิดขึ้นได้โดยการแลกเปลี่ยนกับซิลเฟตเชิงซ้อนในสารละลายกรด ดังสมการ



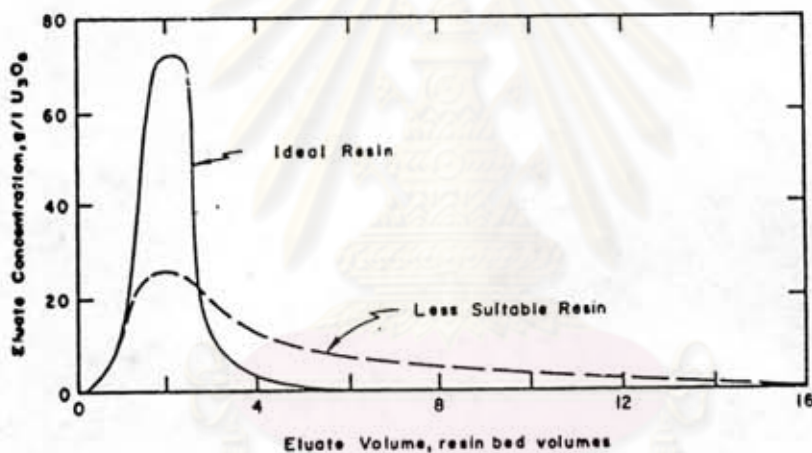
โดย $X = NO_3^-$ หรือ Cl^-

ง) อีลูชัน (Elution)

อีลูชัน เป็นการแยกเอายูเรเนียมออกจากเรซินที่ดูดซับยูเรเนียมเอาไว้ ซึ่งหลักในการชะล้างอาจจะเป็นการใช้ไอออนอื่นให้จับกับเรซินแทนยูเรเนียม ซึ่งวิธีการนี้จะต้องใช้ความเข้มข้นของไอออนที่เป็นตัวแลกเปลี่ยนสูง จะต้องใช้เวลาในการอีลูชัน (Elution) นาน

และจะต้องใช้สารละลายที่ใช้ชะล้างปริมาณมาก อีกวิธีอาจใช้อิออนที่รวมตัวกับยูเรเนียมเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่ไม่จับกับเรซิน เช่น ใช้สารละลายของไนเตรต หรือคลอไรด์ที่เจือจาง ซึ่งสารเหล่านี้จะเป็นตัวทำให้ยูเรเนียมรวมตัวเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุบวกหรือเป็นกลาง ซึ่งไม่จับกับ Anion-Exchange Resin ยูเรเนียมจะหลุดออกมาจากเม็ดของเรซินแพร่ ออกสู่สารละลายซึ่งอัตราการชะล้างจะขึ้นอยู่กับอัตราการแพร่ของยูเรเนียมออกจากเรซิน

เรซินแต่ละชนิดจะมีคุณสมบัติแตกต่างกันไป แต่ในทางปฏิบัติจะต้องเลือกสารที่เป็นตัวอิลูต (Eluant) ให้เหมาะสมเพื่อจะชะล้างยูเรเนียมออกได้อย่างรวดเร็ว และใช้ Eluant ในปริมาณน้อยชะล้างได้ดี ดังแสดงในรูป 3.9 เส้นทึบแสดงการชะล้างที่ดีคือจะให้ความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลาย (Eluate) สูง เรซินที่ดีจะต้องชะล้างยูเรเนียม

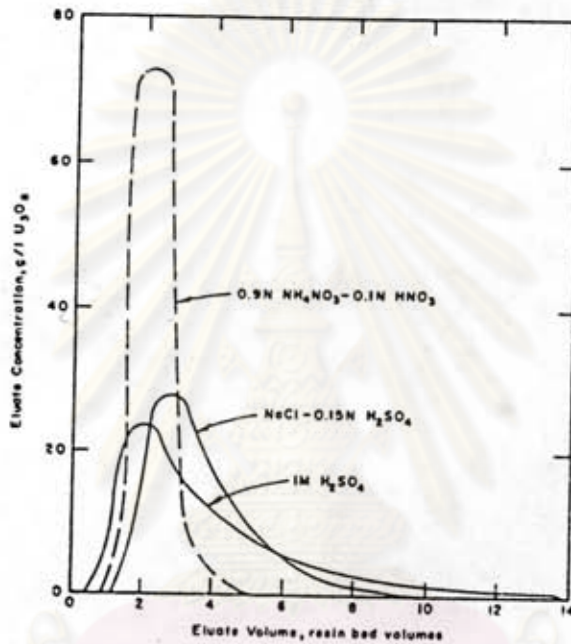
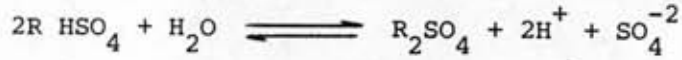


รูปที่ 3.9 แสดงการ Elution จากเรซินที่ดีและไม่ดี (12)

ออกได้ง่ายดังแสดงด้วยเส้นทึบ โดยปกติ Weak Base Resin จะมีอัตราการชะล้างช้ากว่า Strong Base Resin

อิออนด์ที่ดีต้องไม่ถูกเรซินดูดซับได้มากจนเกินไป และเกิดการแทนที่ในขั้นตอนการดูดซับครั้งต่อไปได้ช้า จากรูป 3.10 จะแสดงการเกิดอิลูชันจากอิออนด์ 3 ชนิด คือ ไนเตรต ($0.9N NH_4NO_3 + 0.1 N HNO_3$) คลอไรด์ ($NaCl + 0.15 N H_2SO_4$) และกรดซัลฟูริก ($1 M H_2SO_4$) โดยการอิลูชันด้วยไนเตรตนั้นจะเร็วกว่าคลอไรด์ประมาณสองเท่าและได้อิลูเอตที่มีเกรดสูงกว่า อีกทั้งยังจะไม่มีกักรัดกร่อนเหมือนอย่างเช่นคลอไรด์ แต่จะสิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายมากกว่าทั้งไนเตรตและคลอไรด์จะมีข้อเสียที่ว่าจะไปเป็นอุปสรรคต่อการดูดซับ

เพราะจะต้องเปลี่ยน เรซิน ไป เป็นรูปซัลเฟตด้วยกรดซัลฟูริก เสียก่อนที่จะทำการดูดซับครั้งต่อไป ส่วนการอิธูชันด้วยเกลือซัลเฟต (ใช้กรดซัลฟูริก) นั้น จะเกิดขึ้นช้ามากพวกไบซัลเฟตส่วนใหญ่ จะถูกดูดซับโดยเรซินในระหว่างการอิธูชันด้วยกรดที่มีความเข้มข้นสูง และเปลี่ยนไปเป็นซัลเฟต ได้ในระหว่างการล้างด้วยการเกิดไฮโดรไลซิส ดังสมการ



รูปที่ 3.10 แสดงการอิธูตยูเรเนียมออกจากเรซินโดยใช้อิธูแอนด์ชนิดต่าง ๆ (๑)

ในสารละลายที่ไซ้ชะล้างจะต้องเติมกรดลงไปด้วยเพื่อป้องกันมิให้ยูเรเนียมเกิดตกตะกอนในขณะที่ทำการชะล้างโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) โดยปกติมักใช้กรดผสมลงไป 0.1 นอร์มอล ก็เป็นการเพียงพอ แต่อาจเพิ่มได้ถึง 0.5 นอร์มอล การเติมกรดมาก ๆ จะทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายสูง เพราะจะต้องสะเทินกรดในชั้นตกตะกอนกรดซัลฟูริก จะเป็น eluant ที่ราคาถูกกว่ากรดไนตริกและกรดไฮโดรคลอริก

ก) อิธูชันด้วยคลอไรด์ (Chloride Elution) จะใช้ได้ดีที่สุกกับกระบวนการที่เป็นกรด โดยใช้ความเข้มข้นของคลอไรด์ (Cl^-) ประมาณ 0.5-1.5 M เพราะคลอไรด์จะมีผลไปสลายการดูดซับของเรซิน ประสิทธิภาพของคลอไรด์จะลดลง เมื่อมีความเข้มข้นมากกว่า 1.5 M โดยเฉพาะที่ 5-6 M นั้นจะทำให้เกิดเป็น $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{-2}$ ซึ่งดูดซับโดยเรซินได้ดี

ข. อีลูชันด้วยไนเตรด (Nitrate Elution) จะคล้ายกับคลอไรด์และจะใช้ได้ดีเมื่อไนเตรดมีความเข้มข้นประมาณ 1 M แต่ที่ความเข้มข้นต่ำกว่า 0.8 M แล้วจะทำให้การอีลูชันเกิดขึ้นช้ามาก เพราะจะเกิดเป็นอออนเชิงซ้อนกับยูเรเนียม ปกติแล้วควรรใช้ในเตรดเข้มข้นประมาณ 1.2 M จะดีที่สุด เพราะการสูญเสียไนเตรดในสารละลายมักจะสูงโดยยังคงมีปนอยู่ในสารละลายภายในคอลัมน์และจะไปปะปนอยู่กับเค้กของยูเรเนียมและเหล็ก

ค. อีลูชันด้วยกรดซัลฟูริก (Sulfuric Acid Elution) จะใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นประมาณ 1 M เป็นอีลูแอนด์ที่ทำให้เกิดอีลูชันช้าและมีประสิทธิภาพสูงในเตรดหรือคลอไรด์ไม่ได้ แต่ด้วยการใช้กระบวนการอีลูเอก (Eluex Process) ซึ่งจะสกัดยูเรเนียมออกไปด้วยตัวทำละลาย แล้วนำเอาอีลูแอนด์ที่เป็นกรดนี้กลับมาใช้ใหม่ได้อีก

การเปลี่ยนเรซินจากรูปไนเตรดหรือคลอไรด์ไปเป็นซัลเฟตก่อนที่จะนำไปใช้ดูดซับ โดยทำปฏิกิริยากับ $5-10\% \text{H}_2\text{SO}_4$ จะมีผลดีก่อนนำไปใช้

เรซิน-หอยชันนิง (Resin Poisoning)

ในการแลกเปลี่ยนไอออนขึ้นการชะล้างเพื่อแยกยูเรเนียมออกจากเรซิน แต่อออนซึ่งจับกับเรซินได้ดีจะไม่สามารถชะล้างออกมาพร้อมกับยูเรเนียม โดยใช้สารละลายธรรมดาได้อออนเหล่านี้เรียกว่า Poisons, Poisons ที่มักจะเกิดขึ้นคือ ซิลิกา, โมลิบดีนัม Poly Thionates ซัลเฟอร์ ไทเทเนียม และนอกจากนี้ยังมีสารอินทรีย์ที่สามารถละลายมากับน้ำ จะทำให้ความเป็นรูปพรุนของเรซินลดลง เช่น ตะกอน CaCO_3 อาจเกิดขึ้นได้ในเรซินโดยเฉพาะอย่างยิ่งในสารละลายคาร์บอเนต

อออนอื่น ๆ ซึ่งจะทำให้เกิด Mechanical poison ได้แก่ Ti, Zn, Hf, Nb, Sb, As ซึ่งจะเกิดเป็นอออนเชิงซ้อนและจับอยู่กับเรซินได้ เช่นเดียวกับ SO_4^{2-} แต่เมื่ออออนเหล่านี้ทำปฏิกิริยากับน้ำจะเกิดตะกอนไปอุดตามรูพรุนของ เม็ด เรซินทำให้อัตราการแลกเปลี่ยนไอออนลดลง

ทองสามารถรวมตัวกับซัลเฟตอออน เป็นอออนเชิงซ้อนในสภาวะที่มีความเป็นกรดต่ำ ๆ เช่นเดียวกับ Ti และ Zr.

รีเจนเนอเรชัน (Regeneration)

เป็นการจัดการเกิด poison ของเรซิน โดยปกติแล้วพวก poison ธรรมดา นั้นจะถูกขจัดออกได้ด้วยการใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ โมลิมดีนัม จะถูกขจัดออกได้ด้วยการใช้อิออนต์ประมาณ 5-10 เบควอลลุม ซึ่งมี $0.5\% \text{ NaOH}$ หรือ NH_4OH และ 0.1 MCl^- หรือ NO_3^- ผสมอยู่ การกำจัด Tetrathionate ที่มีในเรซินใช้ NaOH 5-10% Trithionate และ Thiosulfate จะยังคงอยู่ในเรซิน ซึ่งกำจัดออกโดยทำปฏิกิริยากับสารละลายเกลือหรือกรดซัลเฟอร์ จะค่อย ๆ เปลี่ยนเป็น polysulfide โดยให้ทำปฏิกิริยากับต่างแล้วตามด้วยกรดซัลฟูริก (12 N) ใช้ในการกำจัด Ti, Sr, Mo, Th, Fe, Si และสารอินทรีย์ แต่โมลิม-เดนัมและซัลฟิคาจะถูกกำจัดออกได้ต้องให้ทำปฏิกิริยาต่อด้วย 10% NaOH

อัตราการไหลของ Regeneration ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความเข้มข้นของสารที่ใช้

การแลกเปลี่ยนอออนแบบเรซิน-อิน-พัลพ์ (Resin-in-pulp Ion Exchange)

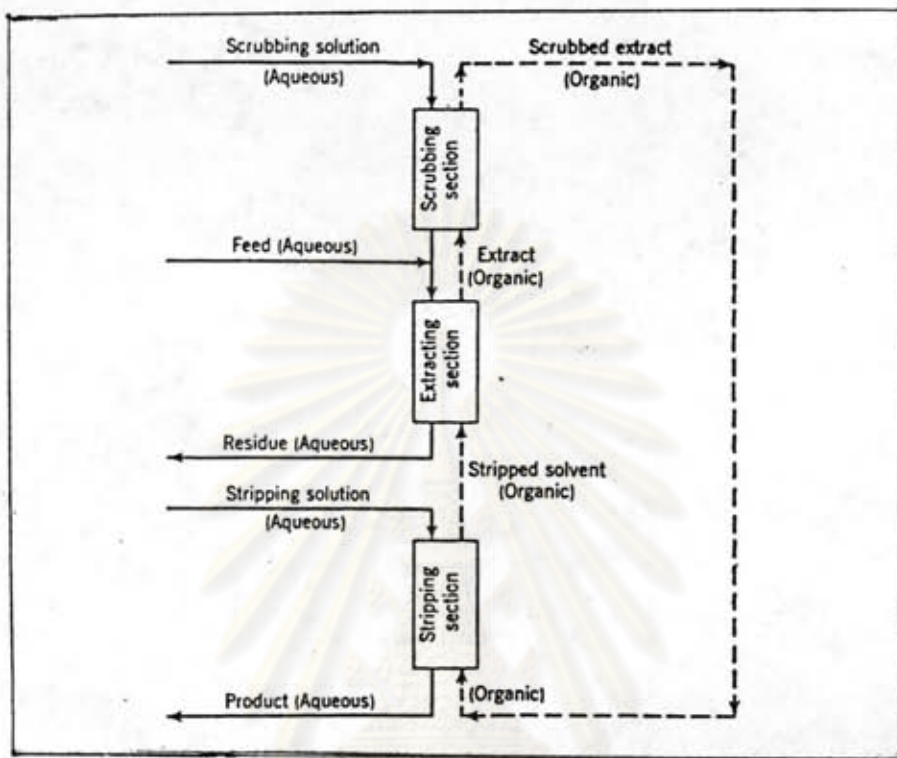
ใช้ในกรณีสารละลายภายหลังการชะล้างแล้วจะกรองได้ไม่ดีและยังคงมีการตกลงนอนกันเกิดขึ้นภายหลังได้ ซึ่งจำเป็นจะต้องใช้อุปกรณ์ในการแยกของเหลว-ของแข็งออกจากกัน ที่มีขนาดใหญ่มากขึ้น ซึ่งการใช้กระบวนการแลกเปลี่ยนอออนแบบ RIP นี้จะสามารถสกัดยูเรเนียมออกจากน้ำล้างพัลพ์ (Leach pulp) ได้โดยตรง ซึ่งจะมีปฏิกิริยาทางเคมีของกระบวนการ เหมือนกับการแลกเปลี่ยนอออนแบบคอลัมน์ แต่จะต่างกันตรงหลักการและอุปกรณ์

3.2.3.2 การสกัดด้วยตัวทำละลาย (Solvent Extraction)

การสกัดด้วยตัวทำละลาย เป็นการทำยูเรเนียมให้บริสุทธิ์ได้เช่นเดียวกับกระบวนการแลกเปลี่ยนอออน การสกัดด้วยตัวทำละลายนี้จะอาศัยคุณสมบัติในการละลายของธาตุในตัวทำละลายอินทรีย์ (Organic Solvent) โดยเฉพาะยูเรเนียมนั้นจะสามารถเกิดเป็นสารประกอบที่ละลายได้ในสารอินทรีย์และตัวกลางที่เป็นน้ำ (Aqueous media) ดังนั้นกระบวนการนี้จึงสามารถสกัดแยกยูเรเนียมออกจากสารละลายที่เป็นน้ำและสิ่งเจือปนอื่น ๆ ได้

กระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ประกอบด้วย 3 ขั้นตอนย่อย ๆ ดังแสดงในรูปที่ 3.11 ดังนี้

1) **ขั้นการสกัด (Extraction)** เป็นการสกัดแยกสารหรือธาตุที่ต้องการสกัดให้ละลายเข้าไปอยู่ในตัวทำละลายที่เหมาะสมใช้สารอินทรีย์ ดังตาราง 3.4



รูปที่ 3.11 ระบบการสกัดด้วยตัวทำละลาย (4)

2) **ขั้นการล้าง (Scrubbing Stage)** เป็นการล้างสิ่งเจือปน (impurity) ที่ยังมีติดไปกับตัวทำละลายออก เพื่อเพิ่มความบริสุทธิ์

3) **ขั้นสกัดริบปีง (Stripping Stage)** เป็นการแยกสารที่ต้องการสกัดออกจากตัวทำละลายอินทรีย์ โดยใช้สภาวะที่เหมาะสม สารที่ถูกสกัดจะละลายกลับลงมาอยู่ในชั้นน้ำ เป็นผลผลิต ส่วนตัวทำละลายอินทรีย์จะนำกลับไปใช้สกัดใหม่

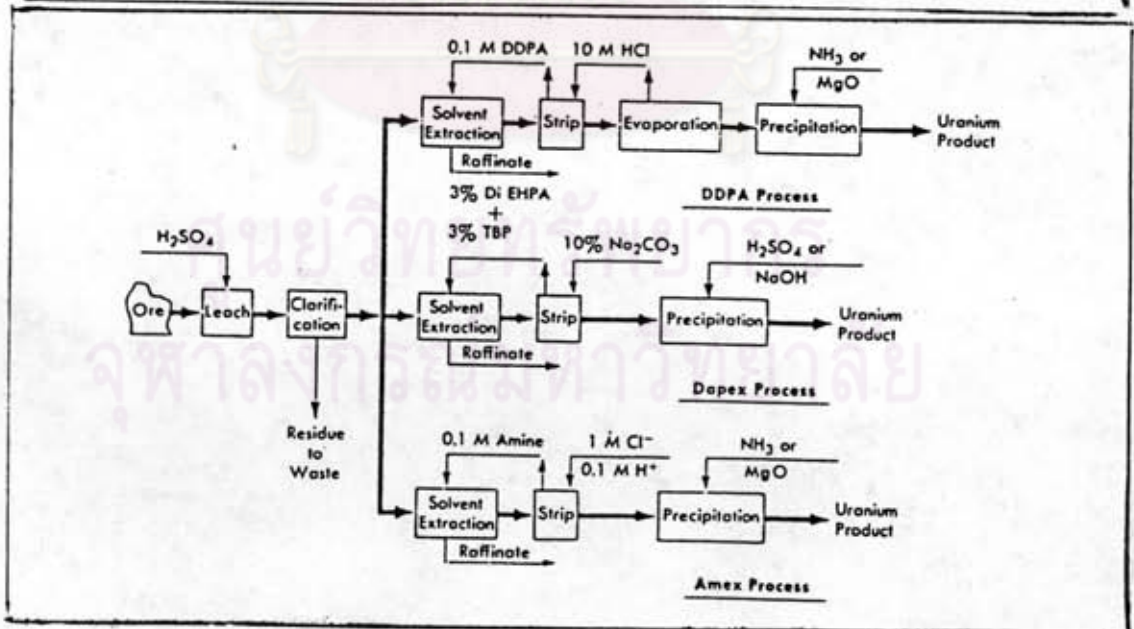
กระบวนการสกัดที่นิยมใช้

ก) กระบวนการเอเมกซ์ (Amex) ดาเปกซ์ (Dapex) และดีดีพีเอ (DDPA) เป็นกระบวนการสกัดยูเรเนียมด้วยตัวทำละลายทั้งสิ้น ดังแสดงในรูป 3.12

ตารางที่ 3.6 สารที่ใช้ในการสกัดยูเรเนียมด้วยตัวทำละลายจากสารละลายยูเรเนียม⁽⁹⁾

Reagent name	Reagent type	Manu- facturers
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	c f

^aMobil Chemical Company.
^bStauffer Chemical Company.
^cUnion Carbide Corporation.
^dRohm and Haas Company.
^eGeneral Mills.
^fArcher Daniels Midland Company.



รูปที่ 3.12 แสดงกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายแบบต่าง ๆ ในการแยกยูเรเนียมออกจากสารละลายซัลเฟต (5)



ข) กระบวนการอีลูเอกซ์ (Eluex Process)

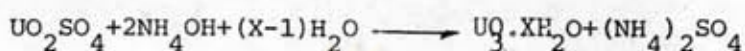
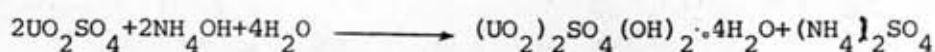
เป็นกระบวนการในการทำให้ยูเรเนียมบริสุทธิ์ โดยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนที่ทำอีลูชันด้วย $10\% \text{H}_2\text{SO}_4$ แล้วตามด้วยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย ซึ่งจะสกัดยูเรเนียมในกรดซัลฟูริกนี้ด้วย Di-2 ethylhexyl phosphoric acid ในน้ำมันก๊าด แล้วจึงสกัดด้วยโซเดียมคาร์บอเนต จากนั้นแยกยูเรเนียมออกมาโดยการตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือทำให้เป็นกรดแล้วไล่ CO_2 และตกตะกอนด้วย NaOH หรือ NH_3 หรือ MgO

3.2.4 การตกตะกอน (Precipitation)

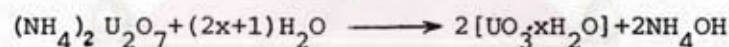
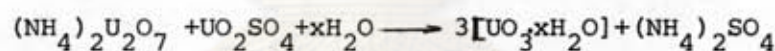
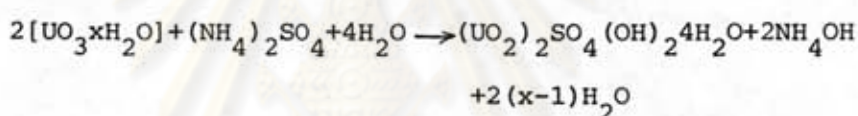
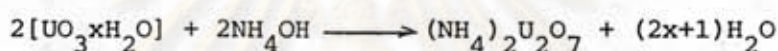
จากการทำให้ยูเรเนียมบริสุทธิ์แล้ว สารละลายที่ได้จะประกอบด้วยคลอไรด์ ไนเตรต และซัลเฟต หรือสารละลายที่เป็นค้างของคาร์บอเนต ซึ่งจะมี pH อยู่ระหว่าง 1.5-4.0 มี U_3O_8 อยู่ระหว่าง 10-40 กรัมต่อลิตรพบว่า สารละลายที่มีโซเดียมและซัลเฟตปนอยู่ จะเกิดการตกลงนอนกันและกรองได้ยากขึ้น และมักจะมีปนอยู่กับยูเรเนียม ส่วนพวกคลอไรด์และไนเตรตนั้นมักจะติดไปกับตะกอนและขจัดออกได้โดยการล้างออก การตกตะกอนเด็ก เหลืองจากสารละลายกรดนี้มีสองวิธี คือ

1. การสะเทินด้วยด่าง ปกติยูเรเนียมจะตกตะกอนที่ pH ประมาณ 6.5-8.0 โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ถ้าในสารละลายมีปริมาณของเหล็กมาก อาจจะต้องแบ่งตกตะกอนเป็น 2 ชั้น โดยชั้นแรกใช้ปูนขาวเพื่อตกตะกอนแยกเหล็ก อะลูมิเนียม โทเทเนียม และทอเรียม ออกจากสารละลายในรูปของเกลือซัลเฟต พร้อมทั้งมีตะกอนซิลิกาบางชนิดเกิดขึ้นด้วย ในกรณีที่มีฟอสเฟตก็ควรใส่เหล็กลงไปตกตะกอน ยูเรเนียม ฟอสเฟต การตกตะกอนในชั้นแรกนี้ pH จะอยู่ช่วง 3.5-4.2 ถ้า pH สูงขึ้นจะทำให้ยูเรเนียมตกตะกอนร่วม (Coprecipitated) ไปกับเหล็กมากขึ้นตะกอนเหล็กแยกออกมาโดยการกรอง ซึ่งจะมียูเรเนียมบางส่วนถูกตะกอนดูดซับไว้ ซึ่งสามารถนำกลับมาโดยผ่านกระบวนการย่อยสลายใหม่ ส่วนสารละลายที่เหลือนำไปตกตะกอนยูเรเนียมในขั้นต่อไปด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หรือแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ pH 6.5-8.0 บางครั้งอาจจะใช้แมกนีเซียมออกไซด์ในการตกตะกอน ผลที่ได้จากการตกตะกอนสารละลายกรดโดยใช้การทำให้สะเทินนี้ จะประกอบด้วยยูเรเนียม ไฮดรอกไซด์และเบสิกยูเรนิล ซัลเฟต (Basic Uranyl Sulfate) รวมทั้งอาจจะมีไอออนอื่น ๆ ที่ถูกดูดซับติดมาด้วย นอกจากนี้จะมีสิ่งเจือปนในสาร

ละลายตกตะกอนปนติดมาในรูปของไฮเดรต โมลิบเดต วานาเดต และอื่น ๆ ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างแอมโมเนียและยูเรนิลซัลเฟต คือ



โดย X จะเข้าใกล้ 2 ที่ อุณหภูมิต่ำกว่า 60° ซ แต่จะเป็น 1 ที่อุณหภูมิสูงกว่า 100° ซ หรือที่อุณหภูมิห้องและสารละลายมี pH เป็น 4.0 ตะกอนออกไซด์ที่เกิดขึ้นนี้จะเปลี่ยนไปเป็นโดยเรเนตเมื่อมีค่ามากพอ หรือเป็นค่างยูเรนิลซัลเฟต เมื่ออยู่ในสารละลายซัลเฟต แล้วค่างซัลเฟตนี้จะทำปฏิกิริยากับค่างเป็นโดยเรเนต ดังสมการ



เบสิคยูเรเนียมโดยปกติมักจะรวมตัว เป็นผลึกทำให้ตกตะกอนและกรองได้รวดเร็ว

ไฮเดรตออกไซด์ มักจะเป็นวุ้น (Gelatinous) ซึ่งจะทำให้เกิดปัญหาด้านการกรองตะกอน ส่วนโดยเรเนตที่ได้จะมีคุณสมบัติแตกต่างกันขึ้นอยู่กับสารละลายที่นำมาตกตะกอน

3.2.4.2 การตกตะกอนด้วยไฮโดรเจน เปอร์ออกไซด์

การตกตะกอนด้วยไฮโดรเจน เปอร์ออกไซด์นี้จะขึ้นอยู่กับ pH

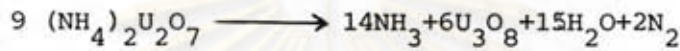
อุณหภูมิและไอออนอื่นที่มีปนในสารละลาย โดยปกติแล้วจะใช้ค่างแอมโมเนียม ไฮดรอกไซด์ เติมลงไปปรับ pH ให้อยู่ระหว่าง 2.5-4.0 แล้วจึงเติม 30% H₂O₂ ลงไป จะเกิดผลึกยูเรเนียม เปอร์ออกไซด์ ดังสมการ



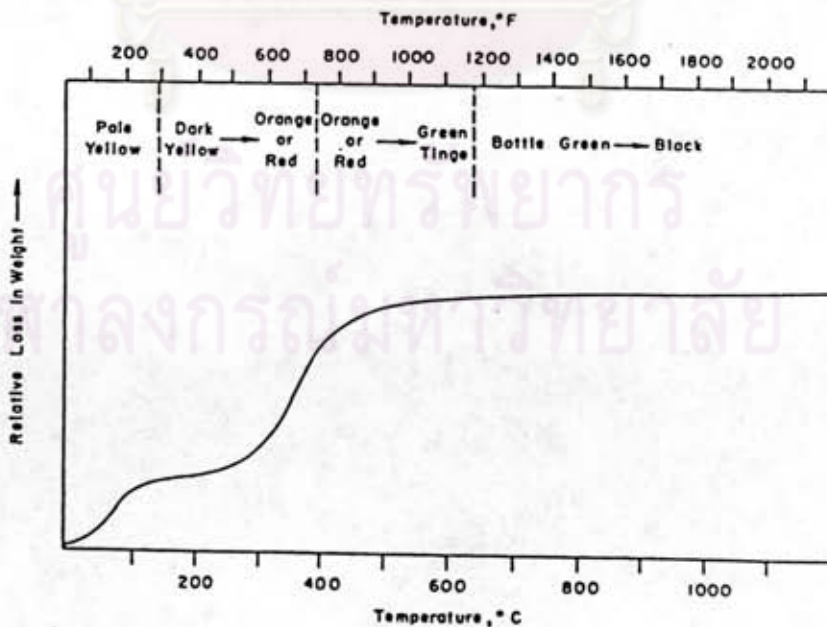
ผล $UO_4 \cdot 2H_2O$ นี้จะเสถียรมากที่สุดภายหลังจากการอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส แต่ไฮเดรตที่สูงกว่านี้มักจะมีเกิดในตอนคกตะกอนแรก ๆ

3.2.5 การเตรียมเค้กเหลือง

เป็นการนำเอาตะกอนยูเรเนียมที่ได้มาขจัดน้ำออก แล้วทำให้แห้งโดยนำไปเผาเพื่อให้ได้เค้กเหลือง ซึ่งในขั้นนี้ช่วยทำให้เกิดการสลายตัวและไล่สารแอมโมเนียซิลเฟต และคลอไรด์ออกจากเค้กเหลือง ในการอบแห้งเค้กเหลืองมักจะทำที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ซึ่งมีขั้นตอนตามรูปที่ 3.13 และสมการ



โดยเมื่อให้ความร้อนจนถึง 260 องศาเซลเซียส จะทำให้น้ำถูกขจัดออกไปหมดและแอมโมเนียกับไนโตรเจนบางส่วนจะเกิดขึ้นช่วงนี้จะเกิด UO_3 ขึ้นบางส่วน เมื่ออุณหภูมิ 320 ถึง 370 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิมากกว่า 450 องศาเซลเซียส ในโครเจนจะออกไปหมด ส่วน UO_3 จะเริ่มสลายตัวที่ 400 องศาเซลเซียส และจะเปลี่ยนเป็น U_3O_8 อย่างสมบูรณ์ที่ 650-800 องศาเซลเซียส แต่ถ้าอุณหภูมิเกิน 900 องศาเซลเซียส จะทำให้ U_3O_8 บางส่วนสลายตัวเป็น UO_2 ไฮเดียมและแมกนีเซียมยูเรเนตและโคยูเรเนตจะไม่สลายตัวในอุณหภูมิที่ใช้เผานี้ ส่วนพวกต่างยูเรนิล ซิลเฟต จะสลายตัวกลายเป็น U_3O_8 สำหรับการ



รูปที่ 3.13 อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาผลายแอมโมเนียยูเรเนต⁽¹¹⁾

สลายตัวด้วยความร้อนของยูเรเนียม เปอร์ออกไซด์จะเกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่า จะเริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 150° ซ อยู่ในรูป $UO_3 \cdot 5H_2O$ ที่อุณหภูมิ 290° ซ ในการทำเผาและทำให้แห้งนี้ ที่อุณหภูมิประมาณ 700° ซ สามารถสลายและขจัดแอมโมเนีย ซัลเฟต และคลอไรด์ออกจากเค้กเหลืองได้



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย