



๒.๑ เรื่องทั่วไปเกี่ยวกับยูเรเนียม

แร่กัมมันตรังสีมีหลายชนิด แต่ทางธรณีวิทยาได้รวมแบ่งเป็น ๒ กระจุกใหญ่ ๆ เท่านั้นคือ กระจุกยูเรเนียมและกระจุกทอเรียม ซึ่งต่างก็เป็นวัสดุคืบนิวเคลียร์หรือวัสดุต้นกำลัง ในทางพลังงานปรมาณู คือ เป็นแร่ซึ่งมีธาตุที่นำไปใช้เป็น เชื้อเพลิงปรมาณูได้ (Fissionable material) ไอโซโทปใช้เป็นเชื้อเพลิงปรมาณูกันมากมีอยู่เพียง ๓ ไอโซโทปคือ U-235, Pu-239 และ U-233

ธาตุยูเรเนียมได้ค้นพบครั้งแรกโดยนักเคมีชาวเยอรมันชื่อ Marten. H. Klaproth เมื่อ ค.ศ. 1789 โดยใช้กรดไนตริกละลายยูเรเนียมออกจากแร่พิทช์เบลนด์ (Pitchblend) แล้วตกตะกอน โพแทช (Potash) ผลที่ได้เป็นโลหะยูเรเนียม ครั้งแรก Klaproth ตั้งชื่อธาตุใหม่นี้ว่า Uranite ตามชื่อดาวเคราะห์ Uranus ที่ค้นพบก่อนหน้านั้น ในปี 1781 ปีต่อมา Klaproth จึงเปลี่ยนชื่อเป็น Uranium

ไอโซโทปของยูเรเนียม

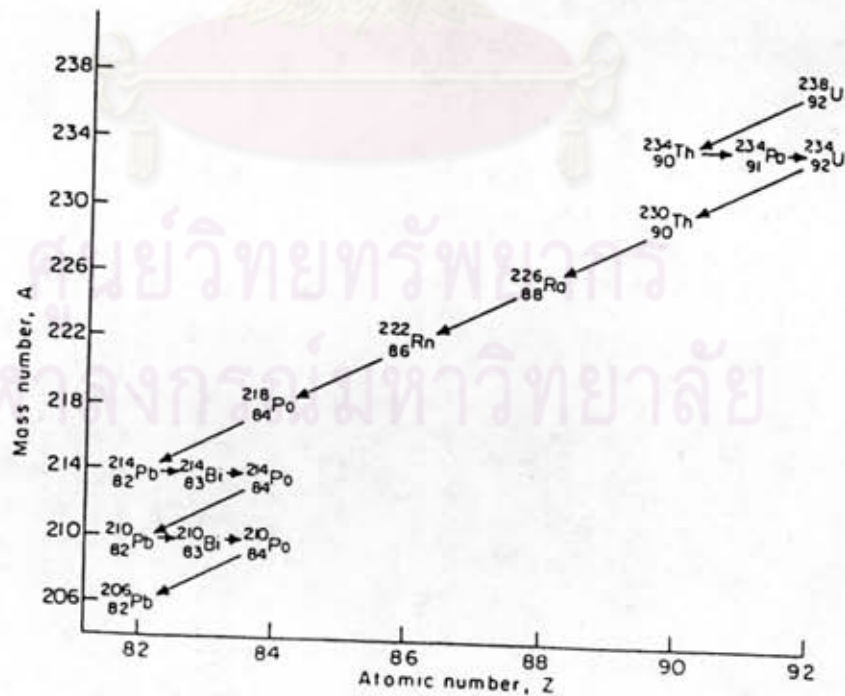
ยูเรเนียมในธรรมชาติ มี ๓ ไอโซโทป คือ U^{238} U^{235} และ U^{234} ในสัดส่วน (Atomic percentage) 99.28%, 0.71% และ 0.006% ดังตาราง ๒.๑

ตารางที่ ๒.๑ ครึ่งชีวิต และค่าคงที่ของการสลายตัวของไอโซโทปตามธรรมชาติของธาตุยูเรเนียม^(๓)

ISOTOPE	ABUNDANCE %	HALF-LIFE y	DECAY CONSTANT y^{-1}	REFERENCE
^{238}U	99.2739	4.510×10^9	1.537×10^{-10}	1
^{235}U	0.7204	4.468×10^9	1.55125×10^{-10}	2
		0.7129×10^9	9.722×10^{-10}	3
^{234}U	0.0067	0.7038×10^9	9.8485×10^{-10}	2
		2.48×10^5	2.806×10^{-6}	4

ตาราง 2.2 การสลายตัวของผลิตภัณฑ์ของ $U^{238(4)}$

Nuclide	Historical name	Half-life	Radiation	Atom ratio, ppb in natural uranium
$^{238}_{92}U$	Uranium I	4.51E9 yr	$\alpha(\gamma)$	9.927E8
$^{234}_{90}Th$	UX ₁	24.1 days	$\beta(\gamma)$	0.0145
$^{234}_{91}Pa$	UX ₂	1.17 min	β, γ	4.9E-7
$^{234}_{92}U$	Uranium II	2.47E5 yr	$\alpha(\gamma)$	5.44E4
$^{230}_{90}Th$	Ionium	8.0E4 yr	$\alpha(\gamma)$	1.76E4
$^{226}_{88}Ra$	Radium	1602 yr	$\alpha(\gamma)$	353
$^{222}_{86}Rn$	Radon	3.821 days	α	2.30E-3
$^{218}_{84}Po$	Radium A	3.05 min	α	1.28E-6
$^{214}_{82}Pb$	Radium B	26.8 min	β, γ	1.12E-5
$^{214}_{83}Bi$	Radium C	19.7 min	β, γ	8.25E-6
$^{214}_{84}Po$	Radium C'	164 μ s	α	1.14E-12
$^{210}_{82}Pb$	Radium D	21 yr	$\beta(\gamma)$	4.62
$^{210}_{83}Bi$	Radium E	5.01 days	β	3.02E-3
$^{210}_{84}Po$	Polonium	138.4 days	α	0.0835
$^{206}_{82}Pb$	Radium G	Stable		

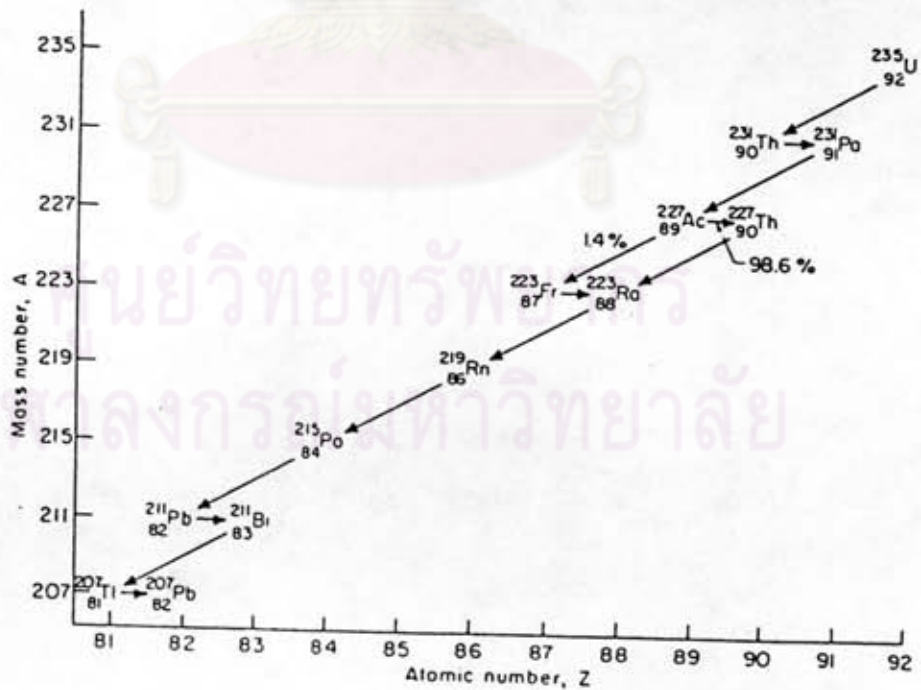


รูป 2.1 การสลายตัวของ $U^{238(4)}$

ตาราง 2.3 การสลายตัวของผลิตภัณฑ์ของ U^{235} (4)

Nuclide	Historical name	Half-life	Radiation	Atom ratio, ppb in natural uranium
$^{235}_{92}U$	Actinouranium	7.1E8 yr	α, γ	7.205E6
$^{231}_{90}Th$	Uranium Y	25.5 h	$\beta(\gamma)$	2.95E-5
$^{231}_{91}Pa$	Protactinium	3.25E4 yr	α, γ	330
$^{227}_{89}Ac$	Actinium [†]	21.6 yr	$\alpha, \beta(\gamma)$	0.219
$^{227}_{90}Th$	Radioactinium	18.2 days	α, γ	4.99E-4
$^{223}_{87}Fr$	Actinium K	22 min	α, γ	5.9E-9
$^{223}_{88}Ra$	Actinium X	11.43 days	α, γ	3.18E-4
$^{219}_{86}Rn$	Actinon	4.0 s	α, γ	1.29E-9
$^{215}_{84}Po$	Actinium A	1.78 ms	α	5.73E-13
$^{211}_{82}Pb$	Actinium B	36.1 min	β, γ	6.97E-7
$^{211}_{83}Bi$	Actinium C	2.15 min	$\alpha, (\beta), \gamma$	4.15E-8
$^{207}_{81}Tl$	Actinium C'	4.79 min	β, γ	9.25E-8
$^{207}_{82}Pb$	Actinium D	Stable		

[†] 1.4% of decays of ^{227}Ac go to ^{223}Fr , 98.6% to ^{227}Th .



รูป 2.2 การสลายตัวของ U^{235} (4)

ไอโซโทป U^{238} และ U^{234} จัดอยู่ในอนุกรมการสลายตัวแบบ $4n+2$ ซึ่งมี U^{238} เป็น parent สลายตัวต่อให้ α และ β กลายเป็น U^{234} สักส่วนของไอโซโทป U^{238} และ U^{234} จึงคงที่และเท่ากับสัดส่วนของค่าครึ่งชีวิตของ 2 ไอโซโทปนี้ รังสีที่ตรวจพบในแร่ยูเรเนียมมาจากการสลายตัวอย่างต่อเนื่องของ U^{238} นี้เป็นส่วนใหญ่ โดยเฉพาะแก๊ส Rn^{222} และ daughter มีค่าครึ่งชีวิตสั้น Rn^{222} (ครึ่งชีวิต 3.82 วัน) สามารถขจัดแก๊ส Rn ได้แค่เพียงชั่วระยะเวลาหนึ่ง Rn^{222} ก็จะมีขึ้นมาใหม่ ฉะนั้น ถ้าต้องการขจัดรังสีออกจากแร่ยูเรเนียมให้ได้มาก และไม่ให้เกิดขึ้นเร็ว อีกต้องแยกเอา Ra^{226} (ครึ่งชีวิต 1.62×10^3 ปี) ซึ่งเป็น Parent ของ Rn^{222} ออก ปกติ Ra^{226} จะแยกออกมาในกระบวนการละลายแร่ในกรด Leach liquor ที่ได้จะให้รังสี α และ β แรง

รังสี β จากแร่ยูเรเนียมส่วนใหญ่จาก Po^{234} (ครึ่งชีวิต 1.14 นาที) และ Parent คือ Th^{234} (ครึ่งชีวิต 24.1 วัน) ในกระบวนการทำให้ยูเรเนียมบริสุทธิ์ทั้ง 2 ไอโซโทปนี้จะถูกขจัดออกไปได้ แต่จะขึ้นมาใหม่ให้รังสีประมาณเท่าเดิมภายใน 1 ปี สำหรับยูเรเนียมบริสุทธิ์ที่เตรียมขึ้นมาใหม่ ๆ จะสลายตัวให้เฉพาะรังสี α เท่านั้น ไอโซโทปที่มีความสำคัญมากที่สุดของยูเรเนียม เนื่องจากให้ประโยชน์ด้านพลังงานคือ U^{235} เนื่องจากนิวเคลียสของมันเกิดปฏิกิริยาถูกไข้กับนิวตรอนช้า เป็นปฏิกิริยาแตกตัวให้พลังงานออกมามากมาย

2.2 คุณสมบัติทางเคมีของยูเรเนียม

เคมีหลัก

1. โลหะยูเรเนียม

โลหะยูเรเนียมมีรูปผลึก 3 แบบ คือ
 ออกไซด์-ยูเรเนียม ($600^\circ C$) มีรูปผลึกเป็นออร์โธโรมบิก
 เบตา-ยูเรเนียม ($600-760^\circ C$) อาจมีรูปผลึกเป็นเตตระโกนอล
 แกมมา-ยูเรเนียม ($760-1132^\circ C$) มีรูปผลึกเป็นลูกบาศก์

2. ยูเรเนียม (2 และ 3)

ยูเรเนียม 2 และ 3 เกิดได้ในรูปผลึกของ UO UF_3 UCl_3 UeY และ UI UO

มีลักษณะโครงสร้างแบบ $NaCl$

3. ยูเรเนียม (4)

แร่ยูเรเนียมที่มีวาเลนซ์ (Valency) 4 ปกติจะมีเกิดตามธรรมชาติ UO_2 (Uraninite, ยูเรไนต์) มีรูปผลึกเป็นลูกบาศก์ และ $USiO_4$ (eoffinite), UF_4 , UCl_4 ปกติแล้วจะไม่พบเกิดตามธรรมชาติ โครงสร้างของรูปผลึกของ UF_4 เป็นโมโนคลินิก ส่วน UCl_4 เป็นเตตระโกนอล

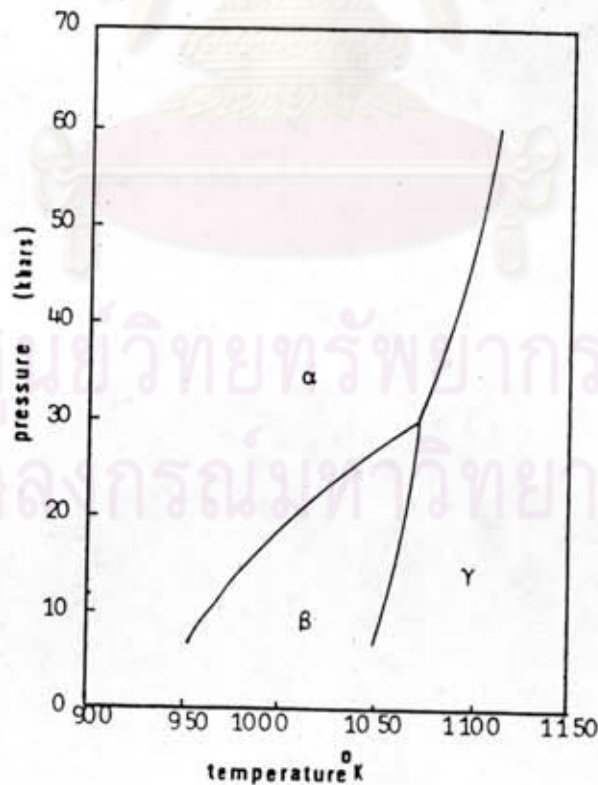
4. ยูเรเนียม (5)

ยูเรเนียมออกไซด์ต่าง ๆ ตั้งแต่ ช่วง $UO_2-U_3O_8$ เท่านั้นที่คิดว่าจะมีความสำคัญตามธรรมชาติ

UF_4 มีรูปผลึกเป็นเตตระโกนอล โดยที่ยูเรเนียมมีทั้งแบบเฮกซะฟลูออ-ยูเรเนียมและเบต้า-ยูเรเนียม

5. ยูเรเนียม (6)

ยูเรเนียมที่มีวาเลนซ์ 6 มีเกิดตามธรรมชาติ เช่น UF_6 มีรูปผลึกเป็นออร์โธ-รอมบิก



(2)

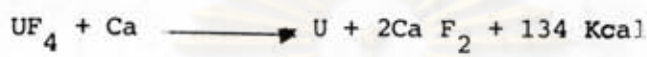
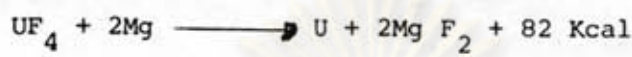
รูป 2.3 การเปลี่ยนสถานะของยูเรเนียม

โลหะยูเรเนียมเตรียมได้หลายวิธี เช่น reduce ออกไซด์ของยูเรเนียม



โดยใช้อุณหภูมิสูงกว่า 2000°C

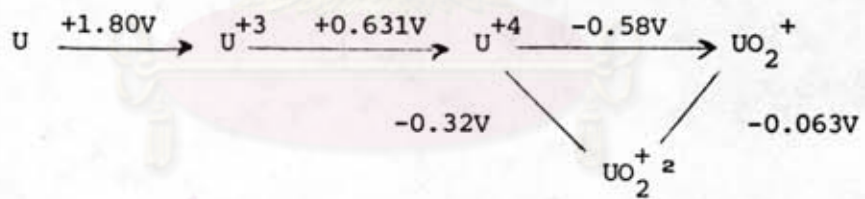
หรือ reduce ยูเรเนียมเฮไลด์ ซึ่งส่วนมากใช้ $\text{UF}_4, \text{UCl}_4$ แต่ใช้ UF_4 มากกว่า เพราะ UCl_4 มีปัญหาเรื่องถูก Oxidise และ Hydrolyse ได้ง่ายในอากาศ



ในการใช้ Mg จะให้ heat of reaction ต่ำกว่าใช้ Ca จึงต้องใช้อุณหภูมิ 600-700°C จึงเริ่มปฏิกิริยาได้ และ Mg มีราคาถูกกว่า Ca และ handle ง่ายกว่า

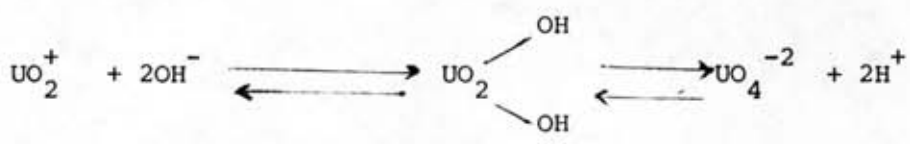
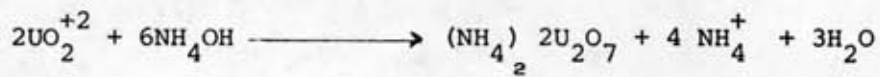
ยูเรเนียม อีออน (Uranium Ion) (7)

ธาตุยูเรเนียมมีออกซิเดชันสเตท (Oxidation State) 4 แบบ คือ +3 +4 +5 และ +6 ซึ่งความสัมพันธ์ของสเตท (State) ต่าง ๆ ระหว่างออกซิเดชันและรีดักชันของยูเรเนียมอีออน แสดงได้ในรูป 2.4



รูป 2.4 โพลเทนเชียลไดอะแกรมของยูเรเนียมใน 1.0N HClO_4 ที่ 25°C.⁽²⁾

ยูเรเนียมอีออนที่เสถียรนั้นมีเพียง 2 แบบ คือ U^{+4} และ U^{+6} ปฏิกิริยาที่สำคัญของยูเรเนียมอีออนคือ

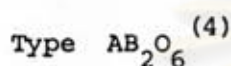


2.3 องค์ประกอบของแร่ Euxenite จะเป็นพวก Multiple Oxide จะมีสูตรเป็น

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

A จะเป็นธาตุในกลุ่ม rare earths หรือธาตุอื่นบางชนิด เช่น ยูเรเนียม ทอเรียม แคลเซียม แมงกานีส และเซอร์โคเนียม

B เป็นธาตุไนโอเบียม (Nb) แทนทาลัม โททาเนียม เหล็ก ดีบุก หังสเดน หรือ อาจจะมีเซอร์โคเนียม แร่ในกลุ่มนี้จะมียูเรเนียมในปริมาณต่าง ๆ กัน ตั้งแต่ต่ำกว่า 1 เปอร์เซ็นต์ จนถึง 5 เปอร์เซ็นต์



กรณีแร่ Euxenite $A = [Y, Ca, Ce, U, Th]$
 $B = [Nb, Ta, Ti]$

จากการศึกษาองค์ประกอบพบว่า มี Nb, Ta เป็นองค์ประกอบอยู่ด้วย จึงทำให้สกัด ยูเรเนียมออกจากแร่ได้ยาก จึงจำเป็นจะต้องเลือกวิธีย่อยสลายแร่ชนิดนี้เป็นพิเศษ เพื่อละลาย ยูเรเนียมออกมาให้มาก และต้นทุนการผลิตต่ำ

จากตารางแสดงผลการชะล้างแร่ Euxenite และ Priorite ซึ่งมี U_3O_8 14.3 และ 3.5 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ โดยใช้แร่ขนาด -100 เมช ประกอบด้วย $Ta_2O_5 + Nb_2O_5$ 14.1% ThO_2 3.3%

ตาราง 2.4 การชะล้างแร่ยูซีไนต์ และไพโรไรต์ ที่เงื่อนไขต่าง ๆ (5)

Test Condition	Uranium extraction (%)	
	Priorite	Euxenite
Leach 1 g. 48 hr. at 25°C in 100 ml H_2SO_4 10% + 0.5% $NaClO_3$	19	12
Leach 1 g. 4 hr. 75°C 100 ml + 25% HNO_3	34	18
Leach 1 g. 4 hr. 75°C 100 ml + 25% H_2SO_4 + 0.5% $NaClO_3$	60	48

2.4 เทคนิคการย่อยแร่โดยวิธี แอซิด พักกิง เคียวริง

เทคนิคในการย่อยแร่โดยวิธี pugging curing ด้วยกรดซัลฟูริกนั้นได้ทำการย่อยที่ Somair และ Cominak ในประเทศ Niger ตั้งแต่ปี 1971-1978 ซึ่งได้ทำการย่อยสลายแร่ในหินทรายที่มีปริมาณดินเหนียวแตกต่างกัน แร่ในหินทรายส่วนมากมีสารประกอบที่เป็นหลักคือ Silica Alumina และ Iron Oxide บางครั้งก็พบสารประกอบคาร์บอนเนต ยูเรเนียม ที่พบเป็นพวกแร่ Pitch blende, Coffinite หรือ Organo-Uraniferous Complex และมี Titanium รวมอยู่ด้วย

จากการทดลองในห้องปฏิบัติการ และโรงงานต้นแบบจากประเทศ Niger ที่ Somair และ Cominak พบว่า การย่อยสลายแร่ด้วยกรดซัลฟูริกแบบทั่วไปจะให้เปอร์เซ็นต์ยูเรเนียมออกมาไม่สูงมาก คืออยู่ระหว่าง 50-80 เปอร์เซ็นต์ขึ้นอยู่กับเงื่อนไขต่าง ๆ (6) ข้อมูลจากตารางนี้ได้แสดงการย่อยแร่โดยใช้กระบวนการที่แตกต่างกัน โดยแร่ที่ใช้มีปริมาณยูเรเนียม 0.218 เปอร์เซ็นต์

ตาราง 2.5 แสดงการย่อยยูเรเนียมจากหินทราย (Sandstone) ด้วยวิธีต่าง ๆ (6)

	Consumption		Recovery (%)
	Acid (kg/t)	Oxidizer (kg/t)	
Conventional leach	90	5	80.0
Leach (dense pulp)	90	5	88.0
Leach with strong final free-acid acidity (two stages)	120	5	92
	150	5	96
Acid pugging	90	5	97

จากตารางแสดงให้เห็นว่า ปริมาณยูเรเนียมที่ออกมาจะค่าถ้าใช้วิธีธรรมดา ส่วนวิธี pug-leaching หรือ pulp-leaching กับสภาพกรดสูง ซึ่งต้องใช้การ recycle อย่างน้อย 2 stages ซึ่งให้เปอร์เซ็นต์ Recovery สูง หลังจากการทดลองในห้องปฏิบัติการพบว่า กระบวนการ pulp-leaching มีข้อเสียคือ

- จะเกิดการแตกและแพร่กระจายของเม็ดดินเหนียวอย่างรวดเร็ว ซึ่งจำเป็นต้องทำกับ pulp density ต่ำ
- ในขั้นตอน Solid/liquid Separation ค่อนข้างยุ่งยาก

- มีปริมาณ Silica ละลายปนอยู่มาก

หลังการทดสอบในห้องปฏิบัติการจึงได้เลือกวิธี pug-leaching แล้วได้ทำการพัฒนาเทคนิคนี้ให้ดีขึ้น ซึ่งได้มีการใช้อุปกรณ์ที่ทันสมัยทำให้ได้ขั้นตอนดังต่อไปนี้

- Impregnation แว้ด้วยกรดซัลฟูริก
- Impregnation แว้ด้วย Oxidant
- Pugging and Curing
- การละลายและล้างเอายูเรเนียมออก

อุปกรณ์ที่ใช้ในขั้น pugging ด้วยกรดซัลฟูริกคือ rotating drum (เหมือนกับการผสมซีเมนต์ในเครื่องผสม)

ลักษณะ: drums มีข้อมูลดังนี้ (๘)

Somair	1 st plant	ความยาว	=	8.25	เมตร
		เส้นผ่าศูนย์กลาง	=	2.5	เมตร
	2 nd plant	ความยาว	=	5.5	เมตร
		เส้นผ่าศูนย์กลาง	=	3.7	เมตร
Cominak		ความยาว	=	8.75	เมตร
		เส้นผ่าศูนย์กลาง	=	2.8	เมตร

เวลาใน drum 10-20 นาที ผสมกันกับ Oxidant

การใส่ไซเคียมคลอเวตเดิมลงไป (เช่น ใน Cominak plant) จะไม่เหมาะสมทั้งในกรณีของตัวกลางที่มีสภาพกรดเข้มข้นสูง และสภาพกรดความเข้มข้นต่ำ แต่ก็จำเป็นต้องเติมสารประกอบคลอเวตลงไปเวลาเดียวกับกรด ดังนั้น จึงเติมตัว Oxidant หลังจากทำการ pre-curing ของแร่ใน drum แยกอันหนึ่ง ถ้าใช้สารประกอบไนเตรทหรือกรดไนตริก (HNO_3) ตัว Oxidant จะใส่เข้าไปที่เริ่มต้นของการย่อย และสามารถเติมไปยังอุปกรณ์อื่น ๆ เหมือนกรดซึ่งแบบนี้จะมีประโยชน์โดยที่ไม่ต้องทำ impregnation ครั้งที่ 2 พบว่า gas NO_x ที่ปล่อยออกมา นั้นจะถูกสะสมไว้และมีความยุ่งยากที่จะเอากำซออก

ในการใช้ในเตาเป็น Oxidant จะใช้ใน 2nd Somair plant ใน 1st Somair plant จะถูกทำใน revolving drum ซึ่งมีขนาดดังนี้

ความยาว 46 เมตร

เส้นผ่าศูนย์กลาง 4 เมตร

ใช้เวลา 3 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 90° F และ 90% Solid

ในกรณีของ Cominak เคียวริงจะเกิดบนสายพาน Horizontal "Pre-curing" belt หลังจากทำการ pugging ด้วยกรดซ์ปรีกซึ่งมีขนาดดังนี้

ความยาว 42 เมตร

ความกว้าง 2.5 เมตร

ความเร็ว 0.03 เมตร/วินาที

ที่ปลายของสายพาน แร่จะตกลงไปใน rotating drum แล้วเติม NaClO_3 ลงไป หลังจากนั้นปล่อยลงบนสายพาน ยาว 326 เมตร เป็น curing-belt ซึ่งถูกแบ่งเป็น 2 ส่วน ที่ความยาว 161 และ 165 เมตร เวลาของสายพานอันหลังประมาณ 3 ชั่วโมง

ใน 2nd Somair plant ใช้สายพานอันหนึ่งด้วยสำหรับการ Curing ของแร่โดยมีขนาดดังนี้

ความยาวสายพาน 195 เมตร

ความกว้าง 2.5 เมตร

ความเร็ว 0.02 เมตร/วินาที

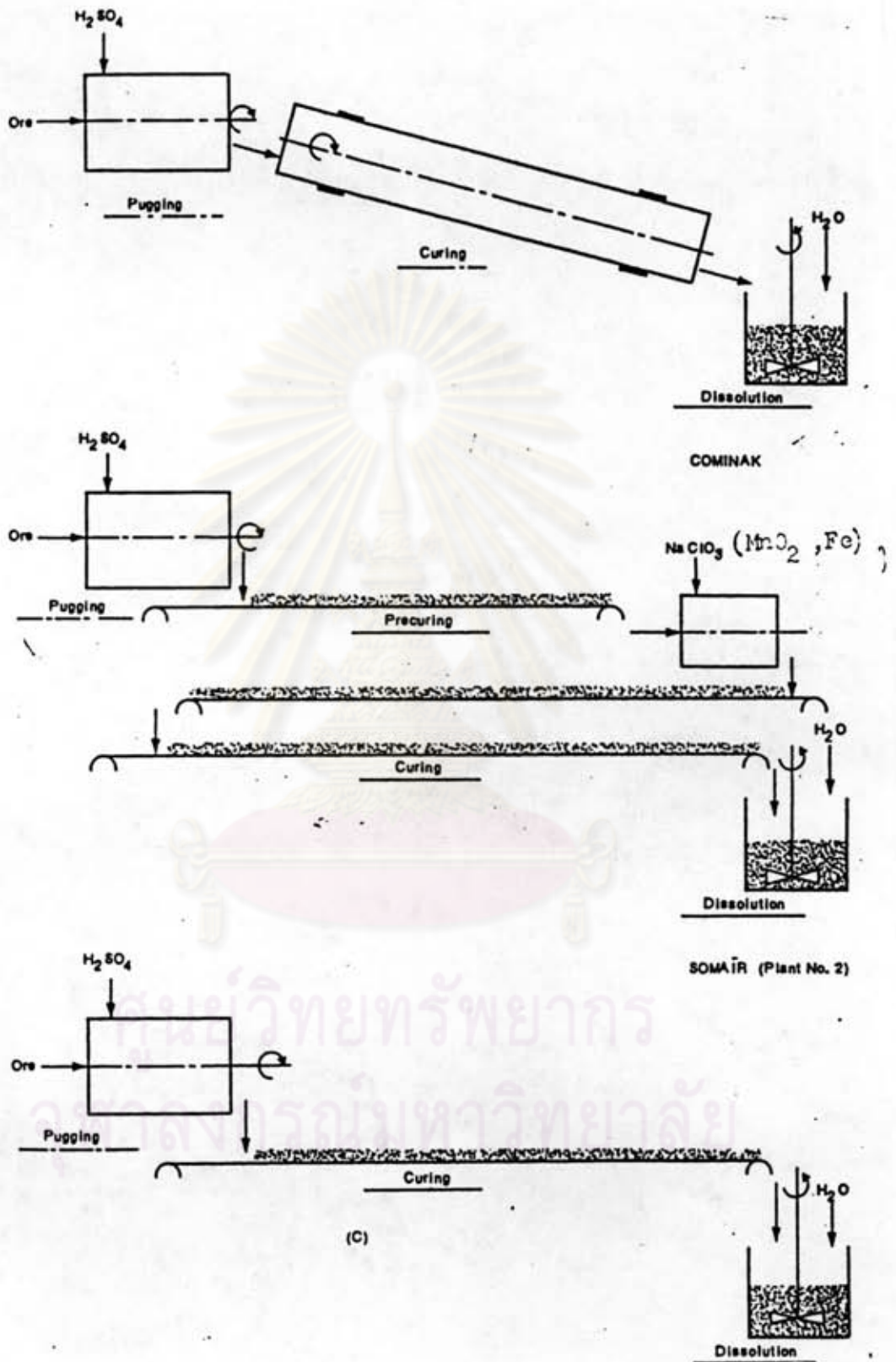
หลังจากการเคียวริงบนสายพานหรือใน drum แล้ว ก็นำมาละลายซึ่งทำใน mixer พร้อมกับอุปกรณ์ในการกวน ชั้นตอนนี้ใช้เวลาสั้นใน 1 ชั่วโมง บางครั้งอาจจะเติม Oxidant ในขั้นนี้เพื่อทำให้ได้ผลดีขึ้น ถ้าการเติม Oxidant ในขั้น Pugging หรือ Curing ไม่สมบูรณ์

ในขั้นตอน pugging จะใช้ rotating drums ส่วนในขั้นตอน curing จะใช้ curing belts ในขั้นเคียวริงจะดีกว่า drums เพราะว่า drums จะให้ผลแตกต่างกันได้ชัดเจนกว่าอัตราส่วนของ liquid และ Solid ปริมาณน้ำส่วนที่เกินจะทำให้เกิดการติดที่ผนังซึ่งจะทำให้เปอร์เซ็นต์ recovery ลดลง และอัตราส่วนของ liquid และ Solid จะเปลี่ยนแปลงไปเล็กน้อยเท่านั้น ซึ่งเป็นผลหนึ่งที่ใช้สายพานทำเคียวริง

เทคนิคที่ใช้ใน Cominak ซึ่งพัฒนาจาก Somair plant ซึ่งจะใช้ในเครื่องหรือ
การโคไนตริก เป็น Oxidant เพื่อแทนโซเดียมคลอไรด์ที่มีความสำคัญมาก ซึ่งไม่ต้องใช้ 2nd
pugging drum และ 2 loading breaks สำหรับ การโคไนตริก (HNO_2) ที่เกิดขึ้นในการ
ปฏิกิริยาการย่อยจะถูกสะสมและส่งต่อไปที่ absorption tower เพื่อจะเปลี่ยนเป็นการโคไนตริก
(HNO_3) Oxidant จะถูก Recycled ค้างเช่นกัน นั่นคือวิธีการที่เลือกสำหรับท่า 2nd plant
ที่ Somair



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูป 2.5 แสดงกระบวนการย่อยสลายแร่โดยวิธีฟักกิ้ง เคียวริง (๕)