บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 ขบวนการย่อยและการสกัดยูเรเนียมจากแร่ (3)

แร่ยูเรเนียมส่วนใหญ่มักจะพบเสมอว่า ยูเรเนียมอยู่ในรูปของสารประกอบที่ละลายได้ดีในกรด มากกว่าที่จะละลายได้ในด่าง ดังนั้นในการละลายเอายูเรเนียมออกจากแร่ จึงมักจะทำในกรดซึ่งให้ผลดีกว่าการใช้วิธีอื่น ๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้าพิจารณาจากปริมาณของยูเรเนียมที่แยกออกมาได้กับค่าใช้จ่าย มีแร่บางประเภทที่สามารถใช้วิธีการย่อยสลายได้ทั้งกับกรดและด่าง คือแร่ที่ประกอบด้วยสารหนไฟเพียงเล็กน้อยหรือไม่มีเลย และแร่ที่มีไลม์ (lime) อยู่น้อย หรือมีปานกลาง การที่ใช้ขบวนการย่อยสลายด้วยกรดนั้น มีข้อได้เปรียบกว่าการใช้ด่างหลายประการคือ

1. แร่ที่บดอย่างหยาบ ๆ ย่อยด้วยกรดดีกว่าด่าง
2. ถ้าเป็นกรดอาจจะใช้สารละลายที่ไม่ต้องข้นมากก็ได้
3. ใช้เวลาในการย่อยสลายน้อยกว่าถ้าเป็นกรด
4. อุณหภูมิที่ใช้ไม่ต้องสูงมากนักถ้าย่อยด้วยกรด

2.2 สภาพการย่อยสลายแร่ด้วยกรด (3)

การย่อยสลายแร่ยูเรเนียม เพื่อจะแยกเอายูเรเนียมให้ออกมาอยู่ในสารละลายได้มากน้อยและรวดเร็วเพียงใดนั้น ขึ้นอยู่กับสิ่งต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

1. ความเข้มข้นของกรด
2. ออกซิเดชันของยูเรเนียม
3. อุณหภูมิที่ใช้ในการต้มแร่กับกรด
4. ขนาดของแร่ที่บด
5. ลักษณะของเนื้อแร่ คือยูเรเนียมถูกห่อหุ้มหรือรวมอยู่กับแร่อื่นอย่างไร

2.3 ความเข้มข้นของกรด (3)

ในการย่อยสลายแร่ด้วยกรดนั้น โดยทั่วไปนิยมใช้กรดซัลฟุริกกันเป็นส่วนใหญ่ เพราะราคาถูก และปริมาณของกรดที่ใช้จะต้องสูงพอที่จะป้องกันไม่ให้ยูเรเนียมตกตะกอนในช่วงของการย่อยสลาย โดยเฉพาะอย่างยิ่งแร่ที่มีเปอร์เซนต์ของยูเรเนียมต่ำ ๆ มักจะใช้กรดซัลฟุริคเป็นตัวย่อยสลาย โดยที่ยูเรเนียมจะออกมาเป็นยูเรเนียมซัลเฟต และถ้ามีซัลเฟตมาก ๆ ก็จะออกมาอยู่ในรูปของสารประกอบเชิงซ้อนเป็น

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

จึงสามารถสกัดเอายูเรเนียมออกมาจากแร่ ได้สูงมากกว่า 90% นอกจากนี้ปริมาณของกรดที่ใช้ยังขึ้นอยู่กับองค์ประกอบอื่น ๆ ในแร่อีกด้วย เช่น ถ้าแร่นั้นมีเฟอริค (Fe^{3+}) เมื่อจะแยกเอา Fe^{3+} ออก จะต้องใช้วิธีตกตะกอนที่ pH ต่ำกว่ายูเรเนียม จึงอาจจะทำให้ยูเรเนียมติดออกมาบ้าง จึงทำให้มีการสูญเสียไป แต่ถ้าแร่มีพวกฟอสเฟต อาร์ซีเนต การใส่ Fe^{3+} เข้าไปด้วยจะช่วยป้องกันให้ยูเรเนียมไม่ตกตะกอนง่าย

ถ้าแร่นั้นเป็นพวกไม่มีสารทนไฟ ปริมาณของกรดที่ใช้ก็ขึ้นอยู่กับปริมาณคาร์บอเนตเท่านั้น แต่ถ้าแร่นั้นเป็นพวกที่มีสารทนไฟ เช่น อะลูมิโนซิลิเกต ก็มีความจำเป็นที่จะต้องใช้กรดที่มีความเข้มข้นสูง

2.4 ออกซิเดชันของยูเรเนียม (3)

เป็นที่ทราบกันแล้วว่ายูเรเนียมที่เกิดอยู่ในแร่ต่าง ๆ นั้น อาจอยู่ในรูปที่มี Oxidation state +6 หรือ +4 ถ้าอยู่ใน state +6 จะละลายได้ดีในกรด แต่ถ้าอยู่ใน state +4 เช่น UO_2 จะไม่ละลายในกรดซัลฟุริคเจือจาง แต่ถ้ามีตัวออกซิแดนท์อยู่ด้วยจะช่วยทำให้ละลายในกรดได้ดีขึ้น เพราะ

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

ถ้าใช้ออกซิแดนท์ต่างกันก็จะมีผลต่อการละลายต่างกันด้วย ดังนั้นเพื่อให้แร่ละลายดีขึ้น

เร็วขึ้น จึงได้มีผู้นิยมใช้วิธีเติมออกซิแดนท์ลงไปด้วย เช่น แมงกานีสไดออกไซด์ Fe^{3+} และโซเดียมคลอเรต เป็นต้น

2.5 <u>อุณหภูมิที่ใช้ในการต้มแร่</u> (3)

ในการศึกษาปฏิกิริยาเคมีโดยทั่วไปจะพบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาหรืออัตราการละลายของสารจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ถ้าเป็นแร่ยูเรเนียมชนิดที่ละลายได้ยาก จำเป็นจะต้องใช้อุณหภูมิสูงขึ้น และต้องสูงกว่า 50 องศาเซลเซียส โดยมีออกซิแดนท์และปริมาณของกรดสูงด้วย

2.6 <u>ผลของการบดแร่</u> (3)

การที่แร่จะละลายได้ดีหรือไม่นั้น ขนาดของแร่ที่บดมีส่วนสำคัญอย่างยิ่ง เพราะถ้าแร่ที่บดยิ่งละเอียดมากเท่าไร การละลายก็จะดีขึ้นเท่านั้น เนื่องจากพื้นที่ ๆ จะถูกกับกรดก็มีมากขึ้น แต่ทั้งนี้จะต้องพิจารณาเกี่ยวกับค่าใช้จ่ายในการบดแร่ด้วยว่า การบดแร่ให้ละเอียดมาก ๆ กับการบดชนิดหยาบจะให้ผลต่างกันมากน้อยเพียงใด รวมทั้งชนิดของเนื้อแร่ด้วย

2.7 <u>การสกัดยูเรเนียมออกจากสารละลาย</u> (3)

ในการสกัดยูเรเนียมด้วยตัวทำละลายนั้น ขบวนการที่ง่ายที่สุดจะประกอบด้วยขั้นตอนเพียง 2 ขั้นตอน คือ การสกัดให้สารนั้นไปอยู่ในชั้นของตัวทำละลาย (solvent) ซึ่งส่วนมากใช้ตัวทำละลายที่เป็นสารอินทรีย์ (organic solvent) แล้วนำมาทำให้กลับไปอยู่ในชั้นของน้ำใหม่ (stripping) ซึ่งทั้งสองขั้นตอนนี้จะต้องเลือกสภาวะให้เหมาะสม จึงจะได้ผลดี

เนื่องจากยูเรเนียมที่อยู่ในสารละลายกรดซัลฟุริคนั้น อาจจะอยู่ได้ทั้งในรูปแคตอิออน (UO_2^{2+}) หรือแอนอิออน $\left[UO_2(SO_4)_2\right]^{2-}$

2.7.1 <u>การสกัดยูเรเนียมด้วย TBP</u>

TBP ซึ่งละลายในน้ำมันก๊าด (Kerosene) สามารถสกัดยูเรเนียมในสารละลายไนเตรต ไซโอไซยาเนต และคลอไรด์ โดยที่เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนดังนี้

$$\left[UO_2^{2+}\right]_{aq} + \left[2NO_3^-\right]_{aq} + 2\left[TBP\right]_{org} \rightleftharpoons \left[UO_2(NO_3)_2(TBP)_2\right]_{org}$$

TBP นี้มีข้อดีที่ว่า สามารถแยกเอายูเรเนียมออกมาให้อยู่ในชั้นน้ำ (stripping) ได้ดีและค่อนข้างเฉพาะ จึงคิดว่าน่าจะแยกยูเรเนียมออกมาได้บริสุทธิ์ดี

2.7.2 <u>การสกัดยูเรเนียมที่อยู่ในรูปแอนไอออน</u> (anionic complexs)

วิธีนี้เป็นวิธีการสกัด ด้วยตัวทำละลายพวกอะมีน (amine) ซึ่งอาจเป็น primary หรือ secondary หรือ tertiary amines ยูเรเนียมที่อยู่ในสารละลายกรดซัลฟุริค เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนซัลเฟต ซึ่งสามารถละลายได้ในอะมีนที่ละลายได้ในน้ำมัน มีลักษณะเป็นแบบ

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

2.7.3 <u>การสกัด เอายูเรเนียมออกจากชั้นของสารอินทรีย์ให้มาอยู่ในชั้นของน้ำ</u> (stripping step) (19)

ขบวนการนี้เป็นการสกัดกลับ ของยูเรเนียมให้มาอยู่ในชั้นของน้ำใหม่ บางครั้งก่อนถึงขั้นนี้อาจใช้วิธีล้างชั้นของสารอินทรีย์ให้สะอาดก่อนก็ได้ ซึ่งเรียกว่าการทำ scrubbing แล้วจึงทำขั้นการสกัดยูเรเนียมออกจากอะมีน ซึ่งจะใช้สารละลายคาร์บอเนต คลอไรด์ หรือไนเตรต ดังสมการ

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

หรือ

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

2.8 การวิเคราะห์หาปริมาณของยูเรเนียมโดยวิธีสเปคโตรโฟโตเมตรี (3)

2.8.1 ใช้วิธีทำให้เกิดสีของสารประกอบเชิงซ้อนกับไธโอไซยาเนต (Thiocyanate)

วิธีนี้ได้มีผู้นำไปใช้และดัดแปลงแก้ไขให้ดีขึ้นเป็นจำนวนมาก (5, 6, 7, 8, 9, 10) ยูเรเนียมเมื่อเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไธโอไซยาเนต จะได้สารละลายสีเหลือง โดยจะดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 375 นาโนเมตร และสีของสารประกอบเชิงซ้อนนั้นสามารถเสถียรอยู่ได้นานถึง 48 ชั่วโมง แต่เนื่องจากมีสิ่งรบกวนต่าง ๆ มาก จึงได้มีผู้คิดสะกัดยูเรนิลไธโอไซยาเนตด้วยแอลกอฮอล์ อะซีโตน เอทิลอะซีเตต ซึ่งทำให้สามารถหาปริมาณของยูเรเนียมออกไซด์ที่มีความเข้มข้นของ U_3O_8 ขนาด 0.2-2.0 กรัม/ลูกบาศก์เดซิเมตร

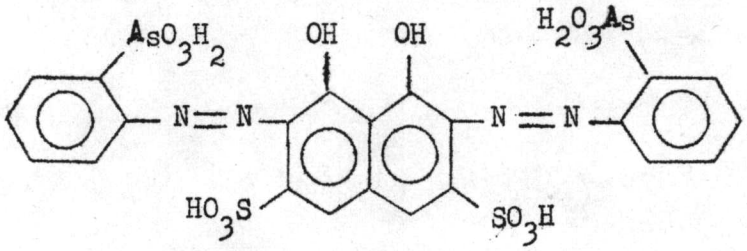
2.8.2 ใช้วิธีทำให้เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับสารไดเบนโซอิลมีเทน (11)

วิธีนี้ได้นำไปใช้ในการวิเคราะห์ยูเรเนียมตั้งแต่ปี ค.ศ.1959 และในการกำจัดสารเจือปนอื่น ๆ จึงต้องใช้ วิธีสกัดเอาสารเชิงซ้อนออกมาด้วยเอทิลอะซีเตต TBP ในเอทิลอะซีเตต TBP ในไอโซออกเทน TBP ในไซโครเฮกเซน สารประกอบเชิงซ้อนนี้สามารถเสถียรอยู่ได้ถึง 24 ชั่วโมง และให้ค่า λ_{max} ที่ 405 นาโนเมตร

2.8.3 การวิเคราะห์ยูเรเนียมโดยใช้วิธีทำให้เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับสารอาร์เซนาโซ III (12,13)

สารอาร์เซนาโซ IIIมีชื่อทางเคมีว่า 1,8- dihydroxy naphthalene 3,6 disulphonic acid-2,7-bis [(azo-2) - phenylarsonic acid] ซึ่งผลิตขึ้นเมื่อปี ค.ศ.1959 และได้ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางสำหรับหาปริมาณของธอเรียม, ยูเรเนียม, เซอร์โคเนียม, ฮาฟเนียม, โปรแทคติเนียม, สแกนเดียม, เนปจูเนียม และพวก rare earth elements

สารอาร์เซนาโซ III มีสูตรเป็น



มีสีแดงเข้ม ละลายน้ำได้บ้าง เป็นสีชมพู และเมื่อเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับธาตุบางชนิด จะให้สีต่าง ๆ เกิดขึ้น ซึ่งขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลายดังตารางที่ 2.1 (13)

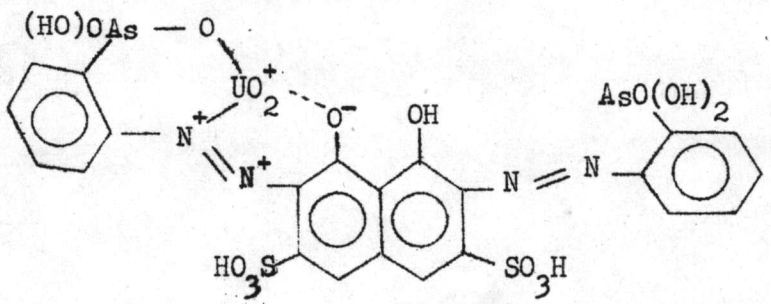
000264

ตารางที่ 2.1 แสดงการเกิดสีจากปฏิกิริยาของสารอาร์เซนาโซ III (13)

ธาตุ	สภาวะที่ใช้หา ปริมาณ	สีของสารประกอบเชิงซ้อน
อาร์เซนาโซ III	4-10M HCl	Pinkish-crimson
Th	0.01-10M HCl	green
U^{IV}	0.05-10M HCl	green
Zr	0.2 -10M HCl	green
UO_2^{2+}	pH 4 - pH 1	green
Sc	pH 4 - pH 1	violet
Y, La and lanthanides	pH 4 - pH 3	green
Bi	pH 4.5 - pH 1.5	violet-blue
Pb	pH 5 - pH 4	blue
Fe^{3+}	pH 3 - pH 1.5	Lilac-violet
Cu	pH 5 - pH 4	blue
Ba	pH 5 - pH 4.5	violet-blue
Ca	pH 5 - pH 4	blue

ยูเรเนียม IV และ ยูเรเนียม VI จะทำปฏิกริยากับอาร์เซนาโซ III เป็นอย่างไรนั้น ขึ้นอยู่กับ oxidation state ของมัน ปฏิกิริยาระหว่างยูเรเนียม VI กับอาร์เซนาโซ III จะเกิดขึ้นทันที เพราะยูเรเนียมที่มี oxidation state สูงกว่าจะเสถียรกว่า แต่สำหรับยูเรเนียม IV จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับอาร์เซนาโซ III ให้ sensitivity สูงกว่า และให้ selectivity ดีกว่าด้วย แต่จะต้องหาทางรีดิวส์ยูเรเนียมจาก state VI ให้เป็น state IV เสียก่อน ซึ่งทำได้ค่อนข้างยาก

ปฏิกิริยาของยูเรเนียม VI กับอาร์เซนาโซ III ในสารละลายที่เป็นกรด (pH 1-3) จะทำกันด้วยอัตราส่วน 1 : 1 (12) ได้ค่า λ_{max} ที่ 655–660 nm. และมีค่า molar absorptivity $5.3 \times 10^4 - 5.9 \times 10^4$ $cm^2/m.mole$ สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็น



selectivity ของปฏิกิริยาระหว่างสารอาร์เซนาโซ III กับยูเรเนียม VI จะเพิ่มมากขึ้น ถ้าในการสกัดนั้นใส่ masking agentลงไปด้วย (13).