TH9800048

การศึกษาการชะล้างทอเรียมโดยการจำลองในระดับห้องทดลอง

จารุณี ไกรแก้ว[1] จัษฎ์บงกช ศริญญาวัจน์[1] นิตยา ศุภฤทธิ์[1]
สุรพันธ์ โปวอนุสรณ์[2] ปฏิภาณ ปานทอง[2] สลักจิต รอบจังหวัด[2] และ ศรพิชัย แซ่เซียว[2]
1. กองเคมี สำนักงานพลังงานปรมาณูเพื่อสันติ โทรศัพท์ 579-5230-4 โทรสาร 561-3013
2. นิสิตปริญญาตรี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มศว. ประสานมิตร

บทคัดย่อ

ในการแปรสภาพแร่โมนาไซต์ ผลผลิตที่ได้คือเค้กเหลืองซึ่งเป็นแอมโมเนียมไดยูเรเนต ที่มีทอเรียมเจือปนอยู่ ได้จำลองกระบวนการสกัดของเหลวด้วยของเหลวแบบไหลสวนทางกันอย่างต่อเนื่องในระดับห้องทดลอง เพื่อตรวจสอบเงื่อนไขในการผลิตยูเรเนียมที่มีความบริสุทธิ์ทางเคมีสูง โดยชะล้างทอเรียมออกด้วยการใช้สารชะล้างต่างๆ ที่อัตราส่วนการชะล้างต่างๆกัน การศึกษาพบว่าในการสกัดที่อัตราส่วนสารสกัดต่อสารป้อนเท่ากับ 3 ต่อ 2 และใช้ 6 ขั้นตอน ได้ประสิทธิภาพในการสกัดแยกยูเรเนียมสูงกว่า 99.8 เปอร์เซนต์ ส่วนเงื่อนไขการชะล้างทอเรียมที่เหมาะสมที่สุด คือ ใช้สารละลายยูเรนิลไนเตรทที่มียูเรเนียมเข้มข้น 52,950 ส่วนในล้านส่วน โดยอัตราส่วนสารป้อนต่อสารชะล้างเท่ากับ 7 ต่อ 1 จำนวนขั้นตอน 4 ขั้นตอน ประสิทธิภาพการชะล้างสูงกว่า 80 %

Batch Simulation Study of Thorium Scrubbing Process

Jarunee Kraikaew[1] Chasbongkoch Srinyawach[1] Nitaya Suparith[1]
Suraphan Powanusorn[2] Patipan Pantong[2] Salakchit Robchangwad[2]
and Sornpichai Sae Seaw[2]
1.Chemistry Division , Office of Atomic Energy for Peace Tel.5795230-4 Fax.5613013
2. Undergraduate Students , Department of Chemical Engineering SWU. Prasanmitr

ABSTRACT

One of the products from Monazite ore processing is yellow cake which is Ammonium diuranate with thorium impurity. Continuous liquid-liquid extraction in laboratory scale was simulated to purify uranium by scrubbing thorium using various scrub solutions and flow ratios. The results indicated that the uranium extraction efficiency at flow ratio (solvent : feed) of 3:2 and 6 stage numbers is higher than 99.8 percents. The thorium scrub efficiency is higher than 80 percents when 52,950 ppm uranyl nitrate is used as scrub solution at flow ratio (feed : scrub solution) of 7:1 and 4 stage numbers.

1. บทนำ

ยูเรเนียมและทอเรียมเป็นวัสดุสำคัญในการทำเชื้อเพลิงนิวเคลียร์ สำหรับในประเทศไทยนั้น แหล่งของยูเรเนียมและทอเรียมจะพบในแร่โมนาไซต์ หลังจากผ่านกระบวนการแปรสภาพแร่ยูเรเนียมและทอเรียมจะถูกแยกออกจากกันโดยการสกัดของเหลวด้วยของเหลว การผลิตยูเรเนียมที่มีความบริสุทธิ์สูงทำโดยแยกสิ่งเจือปนคือทอเรียมออก จึงต้องมีการศึกษาเทคนิคในการชะล้าง (scrub) ทอเรียมออกให้มากที่สุด

การผลิตยูเรเนียมในประเทศไทย ทำโดยแปรสภาพแร่โมนาไซต์จนได้ตะกอนยูเรเนียม-ทอเรียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งนำมาสกัดแยกออกจากกันโดยกระบวนการสกัดของเหลวด้วยของเหลว เครื่องมือคือพัลส์คอลัมน์ กระบวนการเริ่มด้วยละลายตะกอนในกรดไนตริก ปรับ normality จนได้ 4 N สกัดด้วย 5% tributylphosphate(TBP)/น้ำมันก๊าด และสกัดกลับด้วยน้ำ ตกตะกอนด้วย NaOH ได้โซเดียมไดยูเรเนตหรือเค้กเหลือง รวบรวมเค้กเหลืองที่ได้จากการสกัดทั้งหมดนำมาละลายในกรดไนตริก ปรับ normality ให้ได้ 4 N สกัดด้วย 5% TBP / น้ำมันก๊าด จากนั้นนำมาชะล้าง (scrub) เอาทอเรียมและแรเอิร์ทส่วนน้อยออกด้วยกรดไนตริกเข้มข้น 1 N และสกัดกลับด้วยกรดไนตริกเข้มข้น 0.02 N ได้สารละลายยูเรนิลไนเตรทที่มีความบริสุทธิ์สูงซึ่งตกตะกอนเป็นเค้กเหลืองอีกครั้ง โดยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ [1]

งานวิจัยด้านนี้ในประเทศอื่น ได้เริ่มมานานแล้ว ค.ศ.1951 H. A. Wilhelm และคณะ[2] ศึกษากระบวนการผลิตยูเรเนียมไนเตรทและทอเรียมไนเตรทบริสุทธิ์จากแร่โมนาไซต์ G.L. Bridger และคณะ[3] ศึกษากระบวนการผลิตสารประกอบของยูเรเนียมและทอเรียมบริสุทธิ์จากแร่โมนาไซต์ในขั้นโรงงานต้นแบบ ค.ศ. 1960 บริษัท Union Carbide[4] ได้ศึกษาวิจัยกระบวนการเตรียมยูเรเนียมความบริสุทธิ์สูงจากแร่ยูเรเนียม ค.ศ. 1987 H. Movaseghi และ N. Meissami[5] ได้เสนอกระบวนการผลิตยูเรเนียมที่มีความบริสุทธิ์สูง โดยแยกเหล็กและทอเรียมที่เจือปนออก ค.ศ. 1992 Fu Zizhong[6] ได้ศึกษาการใช้มิกเซอร์เซตเลอร์ ในการผลิตยูเรเนียมบริสุทธิ์ขนาดโรงงานต้นแบบ ค.ศ. 1994 L.A. Geomiero และคณะ[7] ได้ทำการเผยแพร่งานวิจัย เรื่อง กระบวนการสกัดยูเรเนียมและทอเรียมจากแร่โมนาไซต์ในอุตสาหกรรม ในการประชุมพลังงานนิวเคลียร์ที่ประเทศบราซิล

งานวิจัยนี้ได้ทำการสกัดยูเรเนียม-ทอเรียมออกจากสารป้อนที่มีทอเรียมปริมาณต่ำ โดยสกัดด้วย 5% TBP/น้ำมันก๊าด จากนั้นทำการชะล้างทอเรียมปริมาณน้อยออกจากเอกแทรกท์ (extract) โดยใช้สารชะล้างต่าง ๆ กัน และทำการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของอัตราการไหล เพื่อหาเงื่อนไขที่สามารถชะล้างทอเรียมออกได้มากที่สุด ซึ่งจะทำให้ได้ความบริสุทธิ์ของยูเรเนียมสูงขึ้น การทดลองนี้ได้ทำการจำลองในระดับห้องทดลอง (batch simulation) ทั้งนี้เพราะง่าย และสะดวกในการปฏิบัติงาน ประหยัดค่าใช้จ่ายสำหรับสารเคมีและพลังงาน ใช้เวลาน้อยและสามารถ

เลือกเงื่อนไขที่จะนำไปทดลองใช้ในงานจริงในระดับโรงงาน ซึ่งถ้าหากจะใช้เครื่องมือจริงระดับโรงงานในการทดลอง จะต้องสิ้นเปลืองสารเคมี พลังงาน และค่าใช้จ่ายสูงมาก

โดยสรุปแล้วมีวัตถุประสงค์ดังนี้

1. ศึกษาและทำการทดลอง การสกัดของเหลวด้วยของเหลว แบบไหลสวนทางกันอย่างต่อเนื่อง ในระดับห้องทดลอง

2. ศึกษากระบวนการผลิตยูเรเนียมที่มีความบริสุทธิ์สูงทั้งการสกัดและการแยกสิ่งเจือปนคือทอเรียม

3. ตรวจสอบเงื่อนไขการทำงานที่เหมาะสมในการทำงานระดับโรงงาน

2. วัสดุอุปกรณ์และวิธีการ

2.1 วัสดุอุปกรณ์และสารเคมี

- เครื่องเขย่า
- กรวยแยกขนาดต่าง ๆ
- อุปกรณ์ทั่วไป ในห้องปฏิบัติการเคมี
- เครื่องปฏิกรณ์ปรมาณูวิจัย 1
- เครื่องวัดรังสีแกมมา
- สเปคโตรมิเตอร์แบบอินดักทีฟคัปเปิลพลาสมา
- ไตรบิวทิลฟอสเฟต (A.R. grade , J.T. Baker)
- น้ำมันก๊าด (Commercial grade , ปตท.)
- $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$ (A.R. grade , MERCK)
- $Th(NO_3)_2 . 5H_2O$ (A.R. grade , MERCK)
- U_3O_8 (A.R. grade , MERCK)
- กรดไนตริก (A.R. Grade, MERCK)

2.2 วิธีการ

2.2.1 เตรียมสารละลายเคมี ได้แก่

- สารป้อนสองชุด โดยละลาย $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$ และ $Th(NO_3)_2.5H_2O$ ในกรดไนตริก ปรับ normality ให้ได้ 4 N ชุดแรกมีความเข้มข้นของยูเรเนียม 5600 ppm และความเข้มข้นของทอเรียม 130 ppm ชุดที่สองมีความเข้มข้นของยูเรเนียม 5000 ppm และความเข้มข้นของทอเรียม 130 ppm
- สารละลาย 5%TBP / น้ำมันก๊าด
- สารละลายกรดไนตริก เข้มข้น4 N เพื่อนำมาใช้ทำให้น้ำมันอิ่มตัวไปด้วยกรด

- สารชะล้าง ได้แก่ กรดไนตริก 1 N , สารละลายยูเรนิลไนเตรทที่มีความเข้มข้นของยูเรเนียม 52,950 ppm และ 142,617 ppm ตามลำดับ

- สารละลายมาตรฐานยูเรเนียม ความเข้มข้น 6300 , 2520 , 1260 , 630 , 252 และ 126 ppm เพื่อใช้วิเคราะห์หาปริมาณยูเรเนียม

- สารละลายมาตรฐานทอเรียม ความเข้มข้น 10 , 20 , 40 , 60 ppm ในสารละลายมาตรฐานยูเรเนียมความเข้มข้นต่าง ๆ เพื่อใช้วิเคราะห์หาปริมาณทอเรียม

2.2.2 สกัดยูเรเนียมจากสารป้อน โดยใช้ 5% TBP/น้ำมันก๊าด ซึ่งอิ่มตัวด้วย 4 N HNO_3 ใช้ 6 ขั้นตอน (stage) อัตราส่วน 5%TBP / น้ำมันก๊าด : สารป้อน = 3 : 2 โดยสัดส่วนปริมาตรเป็น 37.5 : 25 ml ผสมในกรวยแยก เขย่าที่ 300 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที ทำการทดลองตามแผนภาพรูปที่ 1 จนจบ เก็บตัวอย่างราฟฟิเนท (raffinate) R_1 - R_6 เอกแทรกท์ E_1 - E_6 โดยตัวอย่างที่เป็นเอกแทรกท์ ต้องนำมาสกัดกลับด้วยน้ำ 2 ครั้ง แล้วจึงนำตัวอย่างน้ำไปวิเคราะห์ และคำนวนกลับมาเป็นความเข้มข้นยูเรเนียมทอเรียมในเอกแทรกท์

2.2.3 ทำการชะล้างทอเรียม โดยใช้ 4 ขั้นตอน โดยชะล้างสารป้อนที่เป็นเอกแทรกท์ขาออกจากการสกัด (E_1) สารชะล้างเป็นกรดไนตริกเข้มข้น 1 N สารละลายยูเรนิลไนเตรทที่มีความเข้มข้นของยูเรเนียม 52,950 ppm และ 142,617 ppm ในอัตราส่วนสารป้อน : สารชะล้าง = 7:1 , 10:1 และ 15:1 โดยปริมาตร ผสมในกรวยแยก เขย่าที่ 300 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที ทำการทดลองตาม แผนภาพรูปที่ 2 จนจบ เก็บตัวอย่างราฟฟิเนท R_1 - R_4 เอกแทรกท์ E_1 - E_4 ตัวอย่างที่เป็นราฟฟิเนทต้องนำมาสกัดกลับด้วยน้ำ 2 ครั้ง

2.2.4 เทคนิคที่ใช้ในกาารวิเคราะห์สารตัวอย่าง

- วิเคราะห์ยูเรเนียม โดยเทคนิคนิวตรอนแอคติเวชั่น
- วิเคราะห์ทอเรียม โดยสเปคโตรมิเตอร์แบบอินดักทีฟคัปเปิลพลาสมา

3. ผลการศึกษาวิจัย

ผลการศึกษาวิจัยโดยสรุปเป็นดังนี้

● ประสิทธิภาพในการสกัดแยกยูเรเนียมที่เปลี่ยนไปตามจำนวนขั้นตอน แสดงดังตารางที่ 1 และ รูปที่ 3

● เปอร์เซนต์ทอเรียมที่ติดมากับการสกัดที่เปลี่ยนไปตามจำนวนขั้นตอน แสดงดังตารางที่ 2 และ รูปที่ 4

- ประสิทธิภาพรวมในการชะล้างทอเรียม ที่อัตราส่วนการชะล้างต่าง ๆ โดยใช้สารชะล้างต่าง ๆ กัน แสดงดังตารางที่ 3 และ รูปที่ 5
- เปอร์เซนต์การสูญเสียยูเรเนียมรวม ที่อัตราส่วนการชะล้างต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 4 และ รูปที่ 6

4. บทวิจารณ์และสรุปผล

4.1) จากรูปที่ 3 และ รูปที่ 4 ประสิทธิภาพในการสกัดแยกยูเรเนียมทั้งสองครั้งสูงมากกว่า 99.8 เปอร์เซนต์ โดยมีทอเรียมปะปนออกมา 50-60 เปอร์เซนต์ แสดงว่าการสกัด-แยกยูเรเนียมโดยใช้สารละลาย 5% TBP/น้ำมันก๊าดเป็นวิธีการสกัดที่ดี และการใช้ 6 ขั้นตอนให้ประสิทธิภาพในการสกัดสูง

4.2) จากรูปที่ 5 และ 6 อัตราส่วนการชะล้าง 7:1 ให้ประสิทธิภาพในการชะล้างสูงที่สุด อัตราส่วนการชะล้าง 10:1 ไม่เหมาะสม ส่วนอัตราส่วนการชะล้าง 15:1 มีการสูญเสียยูเรเนียมน้อยที่สุด แต่ประสิทธิภาพในการชะล้างแย่ลงเมื่อใช้สารชะล้างที่มียูเรเนียมเข้มข้นสูง ๆ ซึ่งอาจเพิ่มประสิทธิภาพการชะล้างได้โดยเพิ่มจำนวนขั้นตอน

4.3) การใช้กรดไนตริก 1 N เป็นสารชะล้าง ให้ประสิทธิภาพในการชะล้างดีโดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่ออัตราส่วนการชะล้างสูง การใช้สารละลายยูเรนิลไนเตรทความเข้มข้นต่ำ (ยูเรเนียมเข้มข้น 52,950 ppm) ทำการชะล้างให้ประสิทธิภาพดี เมื่ออัตราส่วนการชะล้างต่ำในการทดลองนี้เมื่อใช้อัตราส่วนการชะล้าง 7:1 ให้ประสิทธิภาพการชะล้างสูงถึง 81.9 เปอร์เซนต์ ส่วนการใช้สารละลายยูเรนิลไนเตรทความเข้มข้นสูง (ยูเรเนียมเข้มข้น 142,617 ppm) ถึงแม้ว่าการสูญเสียยูเรเนียมจะน้อยที่สุด แต่ประสิทธิภาพการชะล้างต่ำมาก อาจเกิดจากการที่สารชะล้างนี้มียูเรเนียมสูงอยู่แล้ว การละลายของทอเรียมไปสู่สารชะล้างนี้จึงทำได้ไม่ดีนัก

4.4) งานวิจัยนี้อาจทำเพิ่มเติม โดยการใช้สารชะล้างที่มีความเข้มข้นยูเรเนียมในช่วงแคบลง (0-52,950 ppm) หรือสูงกว่าช่วงความเข้มข้น 52,950 ppm ไปไม่มากนักที่อัตราส่วนการชะล้างต่ำ การทดลองใช้กรดไนตริก 1 N เป็นสารชะล้าง ที่อัตราส่วนการชะล้างสูง ๆ และการเพิ่มจำนวนขั้นตอนในการชะล้าง ทั้งนี้เพราะการคำนวนจำนวนขั้นตอนหรืออัตราส่วนการชะล้างทำได้ไม่สะดวก เนื่องจากความเข้มข้นต่ำและสารป้อนเป็นสารผสมปนกันระหว่างยูเรเนียมและทอเรียม นอกจากนั้นในการทำงานจริง ๆ จะมีแรเอิร์ทส่วนน้อยปนอยู่ด้วย

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสำนักงานพลังงานปรมาณูเพื่อสันติที่ได้เอื้อเฟื้อสถานที่ วัสดุอุปกรณ์ต่าง ๆ รวมถึงการอำนวยความสะดวกในการทำงานวิจัยครั้งนี้ และขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ทุกท่านที่มีส่วนเกี่ยวข้อง ทำให้งานวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี

6. เอกสารอ้างอิง

1. จารุณี ไกรแก้ว และคณะ . "การผลิตยูเรเนียมที่มีความบริสุทธิ์ทางเคมีสูงโดยพัลส์คอลัมน์". การประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีนิวเคลียร์ ครั้งที่ 4 , 20-22 ตุลาคม 2535 ณ โรงแรมเซ็นทรัลพลาซ่า , กรุงเทพฯ
2. Wilhelm , H. A. et al. " Process for Production of Pure Thorium and Uranium Nitrate from Monazite ", ISC-134 . Ames Lab., Ames , Iowa ,1957 .
3. Bridger, G. L. et al. " Production of Pure Thorium and Uranium Compounds by the Acid Dissolution of Monazite",ISC-170 . Ames Lab, Ames , Iowa ,1957.
4. British Patent 856,827 . "A Process for Preparing High Purity Uranium Values from Uranium Ore Concentrates " . Union Carbide corp. 1960.
5. Movaseghi, H. et al. " Purification and Conversion of Uranium from Iron and Thorium Containing Deposites" , IAEA-TECDOC-420 , 1987.
6. Fu Zizhong . " Application of Multilevel Settler - Extractor " . Uranium Mining and Metallurgy ., 1992. " Uranium and Thorium Recovery from a Sub-Product of
7. Gomiero, L.A. et al. " Uranium and Thorium Recovery from a Sub-Product of Monazite Industrial Processing " , General Congress on Nuclear Energy, 1994.

ตารางที่ 3.1 ประสิทธิภาพในการสกัดแยกยูเรเนียม ที่เปลี่ยนไปตามจำนวนขั้นตอน

ขั้นตอนที่	ประสิทธิภาพ (%)	
	การสกัดครั้งที่ 1	การสกัดครั้งที่ 2
1	58.69	67.09
2	87.35	91.22
3	96.86	97.01
4	98.96	99.39
5	99.65	99.80
6	99.89	99.86

ตารางที่ 3.2 เปอร์เซนต์ทอเรียมที่ติดมากับการสกัด ที่เปลี่ยนไปตามจำนวนขั้นตอน

ขั้นตอนที่	เปอร์เซนต์ทอเรียม	
	การสกัดครั้งที่ 1	การสกัดครั้งที่ 2
1	32.32	24.60
2	47.20	40.37
3	46.69	50.91
4	43.98	58.85
5	48.82	61.01
6	49.31	60.98

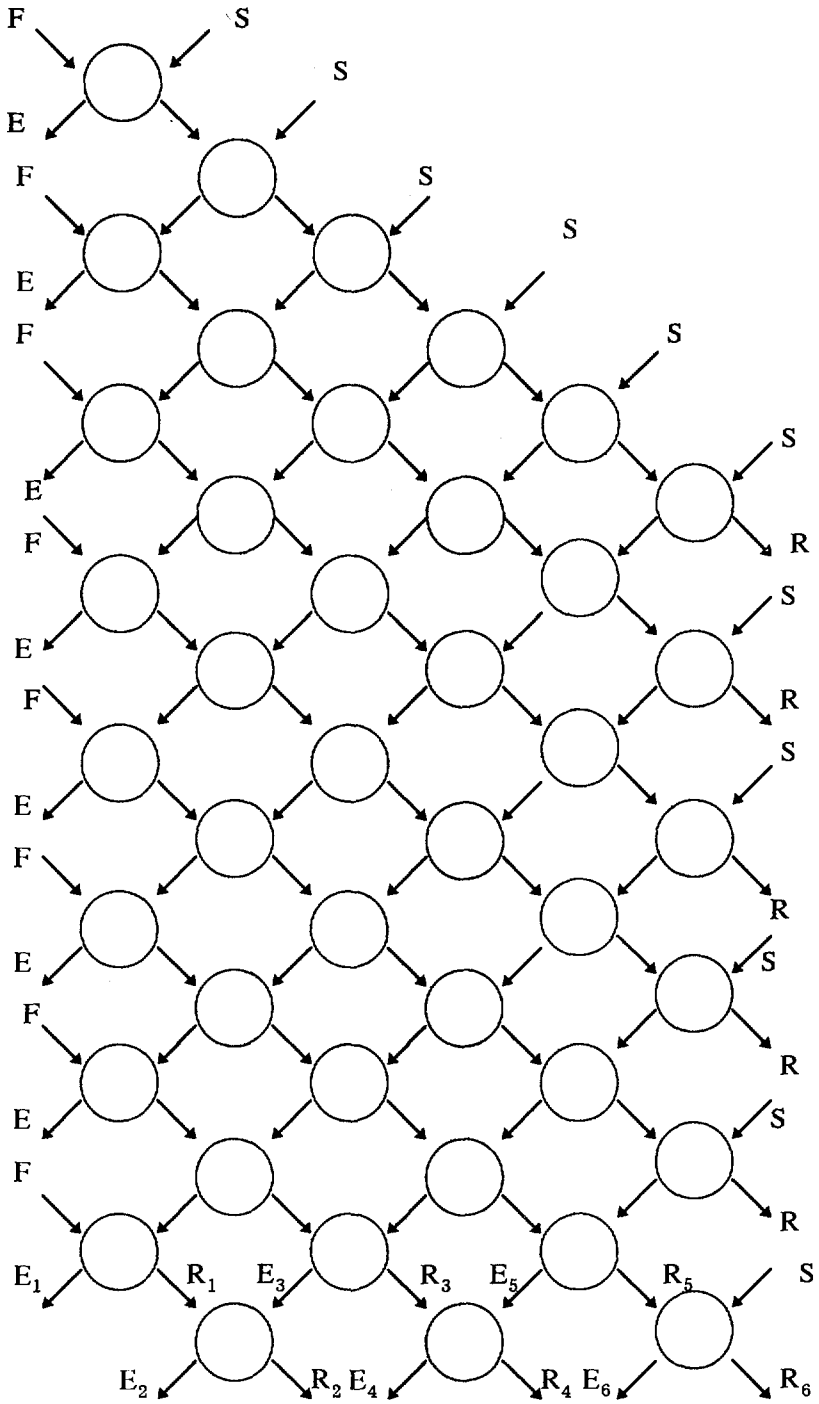
ตารางที่ 3.3 ประสิทธิภาพรวมในการชะล้างทอเรียมที่อัตราส่วนการชะล้างต่าง ๆ โดยใช้สารชะล้างต่าง ๆ กัน

อัตราส่วนการสครับ	ประสิทธิภาพ [%] เมื่อใช้สารชะล้าง		
	กรดไนตริก 1N	สารละลายยูเรนิลไนเตรทที่มีความเข้มข้นยูเรเนียม 52950 ppm	สารละลายยูเรนิลไนเตรทที่มีความเข้มข้นยูเรเนียม 142617ppm
7:1	65.31	81.90	12.04
10:1	31.46	46.87	18.52
15:1	65.38	50.27	0.53

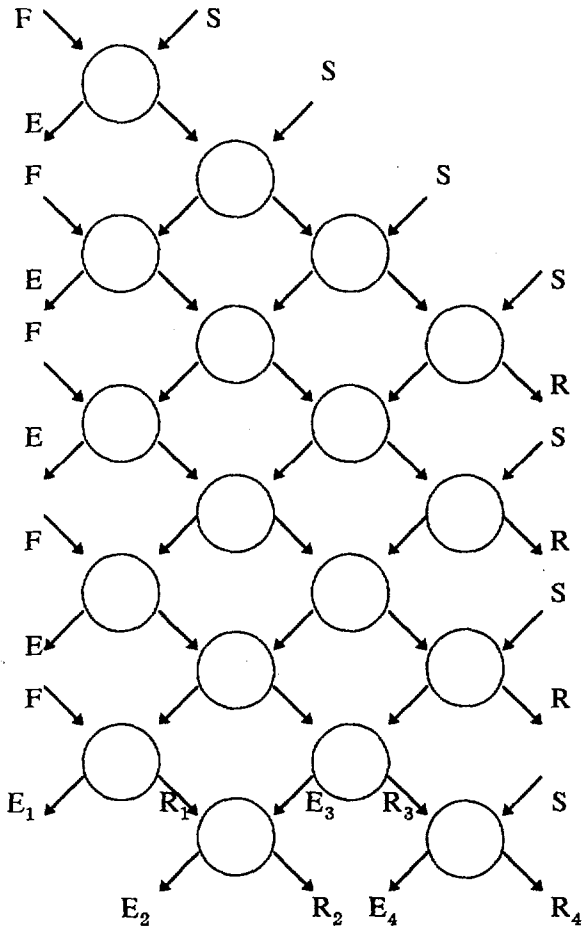
B-1

ตารางที่ 3.4 การสูญเสียยูเรเนียมรวม ที่อัตราส่วนการชะล้างต่าง ๆ

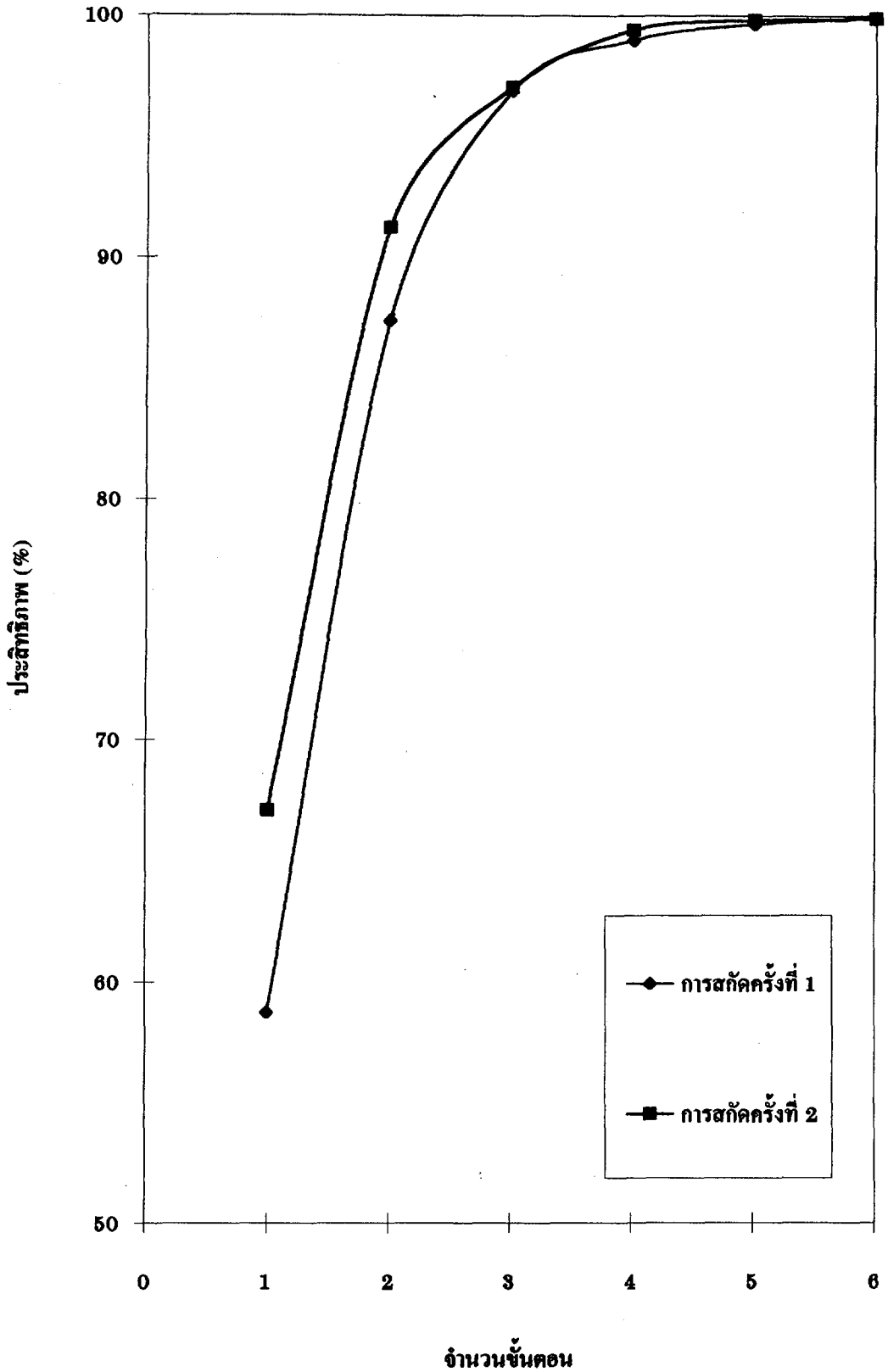
อัตราส่วนการสครับ	เปอร์เซนต์การสูญเสียยูเรเนียม [%] เมื่อใช้สารชะล้าง		
	กรดไนตริก 1N	สารละลายยูเรนิลไนเตรท ที่มีความเข้มข้นยูเรเนียม 52950 ppm	สารละลายยูเรนิลไนเตรท ที่มีความเข้มข้นยูเรเนียม 142617ppm
7:1	11.94	13.71	0.45
10:1	17.08	14.22	1.59
15:1	0.63	8.33	-22.4



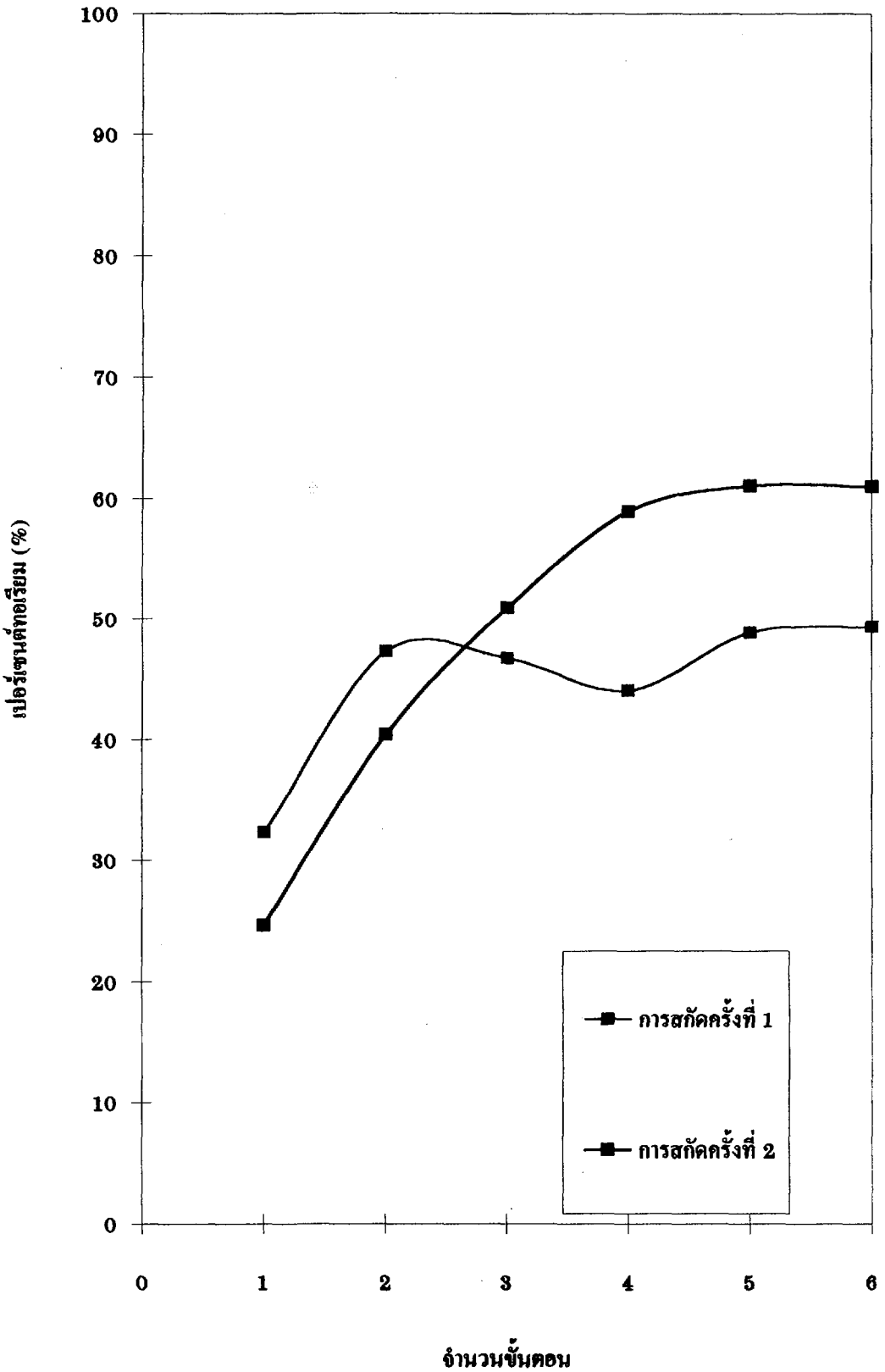
รูปที่ 1 การสกัดอย่างไหลสวนทางกันอย่างต่อเนื่องโดยใช้ 6 ขั้นตอน



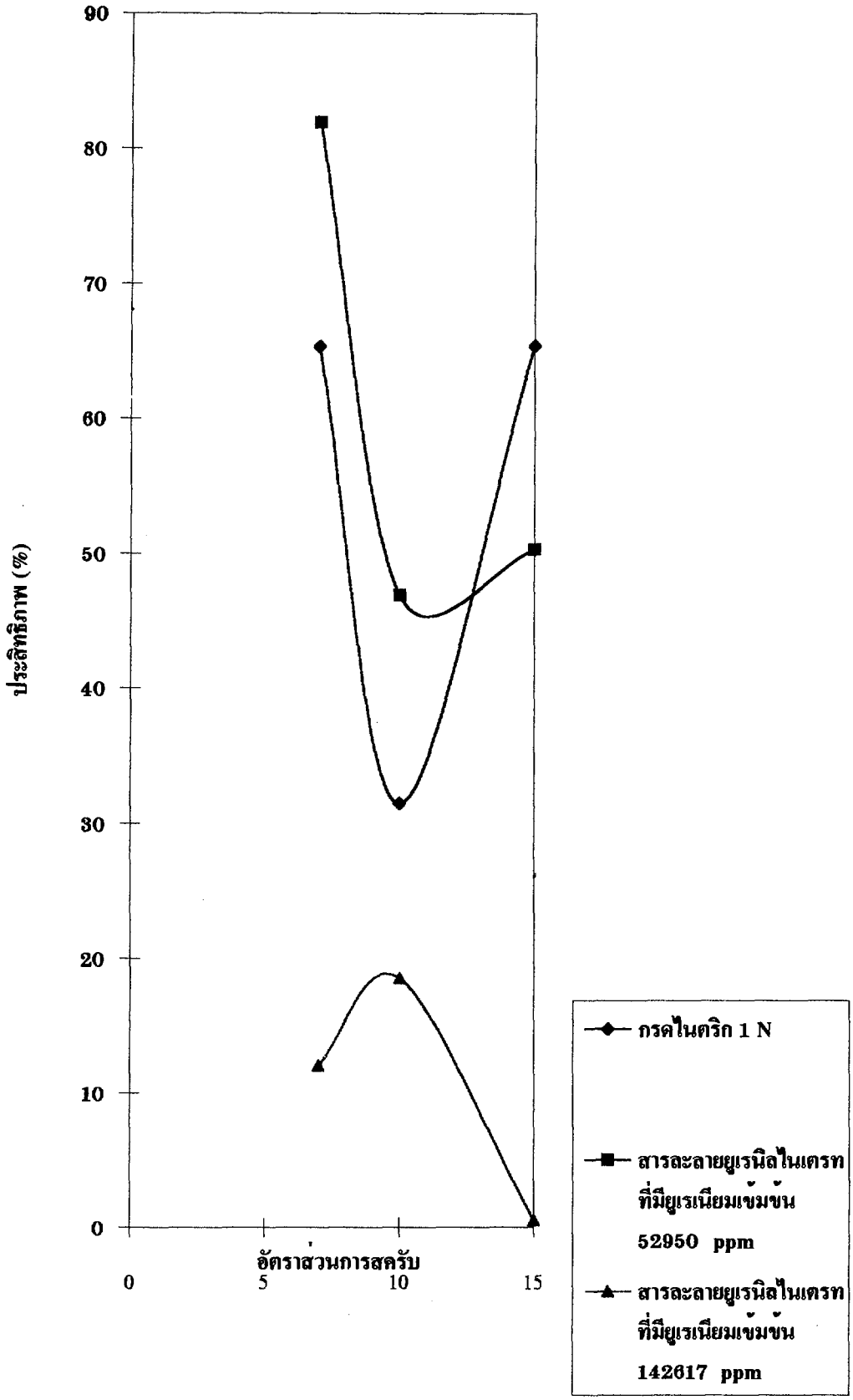
รูปที่ 2 การสกัดอย่างไหลสวนทางกันอย่างต่อเนื่อง โดยใช้ 4 ขั้นตอน



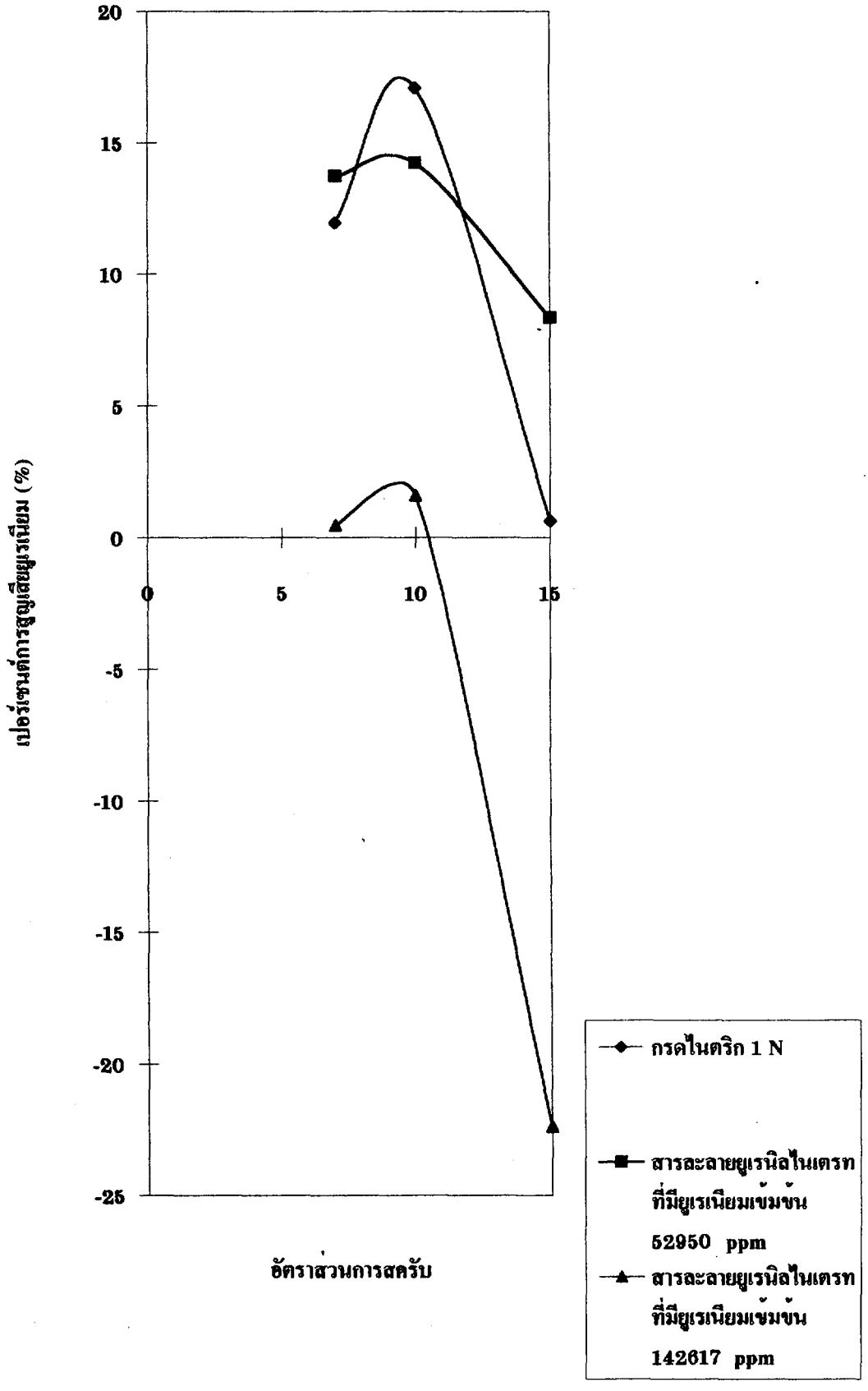
รูปที่ 3 ประสิทธิภาพในการสกัดแยกยูเรเนียมที่เปลี่ยนไปตามจำนวนขั้นตอน



รูปที่ 4 เปอร์เซนต์ทอเรียมที่ติดมากับการสกัดที่เปลี่ยนแปลงไปตามจำนวนขั้นตอน



รูปที่ 5 ประสิทธิภาพรวมในการชะล้างทอเรียมที่อัตราส่วนการชะล้างต่าง ๆ



รูปที่ 6 เปอร์เซนต์การสูญเสียยูเรเนียมรวม ที่อัตราส่วนการชะล้างต่าง ๆ