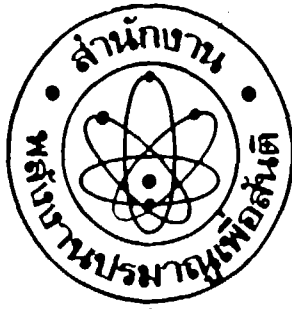


749-00008



พปส -1-125
OAEP

การศึกษาเปรียบเทียบระหว่างวิธีละลาย และวิธีชะล้าง
ในการแยก แร่เอิร์ท ยูเรเนียม และทอริยม
ออกจาก hydrous metal oxide cake จากการ
ย่อยแร่ โมนาไซต์ ด้วยต่าง

โดย

เชาวเลข ชยวัฒน์นาทกุล อากธณ์ บุชมงคล

แสงนวล ทบขศิรินิชช เขาวน อดตทองคำ

และ กอธติกา ศิริเสนา

ธันวาคม 2529

DECEMBER 1986

OFFICE OF ATOMIC

ENERGY FOR PEACE

การศึกษาเปรียบเทียบระหว่างวิธีละลายและวิธีชะล้าง
ในการแยก แร่เอิร์ท ยูเรเนียม และ ทอเรียม
ออกจาก hydrous metal oxide cake จากการ
ย่อยแร่ โมนาไซต์ ด้วยด่าง

A comparative study between the dissolution and the
leaching methods for the separation of rare earths,
uranium and thorium from hydrous metal oxide cake
obtained by the alkaline digestion of monazite.

ชาวลีช ชยวดีนางกูร อารพณ์ บุษมมงคล
แสงนวล หงษ์ศิรินิราชร เซาว์น รอดทองคำ
และ กรรทิกา สิริเสนา
กองเคมี

CHAVALEK CHAYAVADHANANGKUR ARPORN BUSAMONGKOL
SANGNUAN HONGSIRINIRACHORN CHOUVANA RODTHONGKOM
AND KANTIKA SIRISENA

CHEMISTRY DIVISION

ธันวาคม 2529
DECEMBER 1986

สำนักงานพลังงานปรมาณูเพื่อสันติ
OFFICE OF ATOMIC ENERGY FOR PEACE

"This report was prepared as an account of work sponsored by the Office of Atomic Energy for Peace (CAEP). Neither the CAEP, nor any of their employees, or any of their contractors, subcontractors, or their employees, makes any warranty, expressed or implied, or assumes any legal liability or responsibility for the accuracy, completeness or usefulness of any information, apparatus, product of process disclosed, or represents that its use would infringe privately owned rights."

"เอกสารฉบับนี้ จัดทำขึ้นโดย สำนักงานพลังงานปรมาณูเพื่อสันติ (ทปส.) สำนักงานฯ ไม่ประกันความรับผิดชอบทางกฎหมายในเรื่องความแน่นอน ความสมบูรณ์ หรือประโยชน์ของข้อมูล เครื่องมือ ผลิตภัณฑ์ หรือกระบวนการใดๆ ที่เปิดเผยในเอกสารนี้"

บทคัดย่อ

ได้ทำการศึกษาวิธีแยก แร่เอิร์ท หอเวียม และ ยูเรเนียม ออกจากกันเป็นกลุ่ม จาก hydrous metal oxide cake ที่ได้จากการย่อยแร่ โมนาไซต์ด้วยทาง จากการทดลอง พบว่า วิธีสังที่เลข 4-5 สามารถแยกธาตุศึกษาออกได้เป็น 3 กลุ่ม ซึ่งมี ส่วนประกอบเหมาะสมที่จะเข้ากระบวนการทำให้บริสุทธิ์ต่อไป ส่วนวิธีทำลายทั้งหมดแล้ว ตกตะกอนใหม่ทีเลข 4-5 ให้ผลที่ดีกว่า

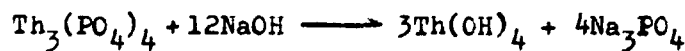
Abstract

Methods for the group-separation of rare-earths, thorium and uranium from hydrous metal oxide cake obtained by the alkaline digestion of monazite were studied. Leaching of the hydrous metal oxide cake at pH between 4-5 separates the elements underinvestigation into 3 major groups which are suitable to be used as feed materials for further purification. Total dissolution and gradient precipitation at pH 4-5 yields a poorer separation in comparison to the leaching method.

1. คำนำ

โมนาไซต์เป็นแร่หนัก มีลักษณะกิ่งโปร่งตาถึงทึบแสง โดยทั่วไปมีสี เหลือง น้ำตาลแดง น้ำตาลเหลือง เขียวเหลือง หรือ เขียว มีความถ่วงจำเพาะ ระหว่าง 5.0- 5.3 ความแข็ง 5- 5.5 ในทางเคมีนั้น โมนาไซต์คือสารประกอบฟอสเฟตของธาตุในกลุ่มแร่อิธที่ ที่สำคัญได้แก่ ซีเรียม แลนทานัม นีโอดิเมียม และ เพรซีโอดิเมียม นอกจากนั้น โมนาไซต์ยังมีธาตุ ทอเรียม และ ยูเรเนียม เป็นองค์ประกอบย่อยอยู่ด้วย Table 1.1 แสดงปริมาณความเข้มข้นของธาตุที่เป็นองค์ประกอบสำคัญของโมนาไซต์ จากประเทศต่าง ๆ เปรียบเทียบกับโมนาไซต์จากภายในประเทศ

เมื่อทำการย่อยสลาย (digestion) แร่โมนาไซต์ด้วยค่างที่อุณหภูมิประมาณ 140°C แร่เอิร์ทและทอเรียมทำปฏิกิริยากับค่าง แล้วเปลี่ยนรูปจากฟอสเฟตเป็นไฮดรอกไซด์ ทั้งสมการต่อไปนี้



ส่วนยูเรเนียมในโมนาไซต์นั้น เกิดในลักษณะแทนที่ (substitution) แร่เอิร์ท เมื่อเกิดปฏิกิริยากับค่างแล้ว จะอยู่ในรูปโซเดียมโคยูเรเนต ($\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$) ปนอยู่กับไฮดรอกไซด์ของแร่เอิร์ทและทอเรียม เมื่อใช้น้ำแยก ไตรโซเดียมฟอสเฟต (Na_3PO_4) และค่างที่เหลือจากปฏิกิริยาออกแล้ว จะได้ hydrous metal oxide cake ซึ่งเป็นของแข็ง ประกอบด้วย ไฮดรอกไซด์ของแร่เอิร์ทและทอเรียม โซเดียมโคยูเรเนต และ แองค์ (gangue) ซึ่งก็คือ ซิลิกา รุไทร์ เซอร์คอน และ โมนาไซต์ ที่ไม่เกิดปฏิกิริยานั้นเอง

การแยกแร่เอิร์ท ทอเรียม และยูเรเนียม ออกจาก hydrous metal oxide cake เป็นการแยกกลุ่มเบื้องต้น (preliminary group separation) เพื่อจะได้เข้ากระบวนการทำให้สะอาด (purification) โดยวิธีสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction) ต่อไป โดยทั่วไปแล้ว จะทำการแยกยูเรเนียมและทอเรียมออกเป็นกลุ่มหนึ่ง และแร่เอิร์ทที่เหลือ รวมเป็นอีกกลุ่มหนึ่ง ในทางปฏิบัติ นั้น มีวิธีทำได้ 2 วิธี คือ ใช้กรดละลายไฮดรอกไซด์ของแร่เอิร์ทและทอเรียม รวมทั้งโซเดียมโคยูเรเนต ออกจากกะกวนให้หมด

แล้วจึงใช้คางคกตะกอนอีกครั้งหนึ่งที่มีพีเอช (pH) ต่าง ๆ ดังแสดงใน Figure 1.1 ส่วนอีกวิธีหนึ่ง ใช้กรดไฮโดรคลอริกละลายแอมโมเนียบางส่วนออกก่อน แล้วจึงลดพีเอชเพื่อละลายยูเรเนียม ทอเรียม และแอมโมเนียที่เหลือ รายละเอียดดังแสดงใน Figure 1.2 อาจกล่าวสรุปอย่างง่ายได้ว่า วิธีแยกแอมโมเนีย เป็นวิธีทำละลายและตกตะกอนใหม่ ส่วนวิธีหลังก็คือวิธีข้างนั่นเอง

รายงานนี้ เสนอผลการศึกษาเปรียบเทียบระหว่างวิธีทั้งสอง เพื่อจะได้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในระดมโรงงานอุตสาหกรรมต่อไปได้

2. การทดลอง

นำแอมโมเนียที่เข้มข้นละลายด้วยคางคกที่อุณหภูมิ ประมาณ 140°C ประมาณ 3 ซม. ใช้กรดไฮโดรคลอริกเจือจางเพื่อสกัดและกรอง จะได้ hydrous metal oxide cake ออที่ 120°C จนน้ำหนักคงที่

2.1 วิธีทำละลายและตกตะกอนใหม่

ซึ่ง hydrous metal oxide cake ที่อบให้แห้งแล้ว 200 กรัม ในบีกเกอร์เติมน้ำกลั่น 500 มิลลิลิตร กวนให้เข้าเป็นเนื้อเดียวกัน แล้วจึงค่อย ๆ เติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นลงไปรวมทั้งสิ้น ประมาณ 600 มิลลิลิตร กวนต่อไปอีกนานประมาณ 1 ชม. แล้วเติมเจลาติน (gelatin) ลงไปประมาณ 10 กรัม ซึ่งทำให้ตะกอนขนาดเล็กจมน้ำหนักทำให้กรองได้ง่าย หลังจากกรองแล้ว ล้างตะกอนที่ได้ให้สะอาดด้วยน้ำ นำไปเผาที่อุณหภูมิ 900°C แล้วชั่งน้ำหนักของแองค้ำ นำ filtrate ที่ได้ส่วนหนึ่งไปตกตะกอนทอเรียม ยูเรเนียม และแอมโมเนีย ด้วยสารละลาย 20% NaOH ที่มีพีเอช 11 กรอง ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลานาน 2 ชม. นำตะกอนที่ได้ไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบเปรียบเทียบกับสารเริ่มต้น (feed) และแองค้ำ ฟิลเตรตอีกส่วนหนึ่งนำไปตกยูเรเนียมและทอเรียมก่อน ที่มีพีเอช 4.5-5.0 หลังจากกรองตะกอนออกแล้ว นำสารละลายที่ได้ ไปตกตะกอนแอมโมเนียอีกครั้งหนึ่งที่มีพีเอช 11 เผาตะกอนที่ได้ แล้ววิเคราะห์หาองค์ประกอบ

เนื่องจาก hydrous metal oxide cake มีปริมาณความเข้มข้นของซีเรียมสูงถึงประมาณ 30% และซีเรียมนี้เมื่อแห้งไว้ จะถูกออกซิไดซ์โดยอากาศ เป็น Ce(IV) ซึ่งละลายในกรดไคยาก ดังนั้น จึงใช้ทำการทดลองเติม H_2O_2 ปริมาณต่าง ๆ ลงไปขณะทำการละลายเปรียบเทียบกับอีกควย

2.2 วิธีะล้าง

ซึ่ง hydrous metal oxide cake ที่อบให้แห้งแล้ว 100 กรัม ในบีกเกอร์ เติมน้ำกลั่น 500 มิลลิลิตร แล้วกวนให้เป็นเนื้อเดียวกัน คอย ๆ เติม 4 % HCl ลงไป ปริมาณแปรผันระหว่าง 1-1.2 ลิตร เพื่อปรับพีเอชให้อยู่ระหว่าง 4-5 หลังจากนั้น เติมไฮโครเจนเปอร์ออกไซด์ ลงไป 20 มิลลิลิตร แล้วกวนสารละลายต่อไปอีกประมาณ 1-1 $\frac{1}{2}$ ชั่วโมง กรอง แล้วนำสารละลายที่ได้ ไปตกตะกอนแตรเอิร์ทไฮดรอกไซด์ด้วย 20 % NaOH ที่พีเอช 11 (ตะกอนที่ได้ คือ mixed rare earth from leaching ใน Table 3.3.1) นำตะกอนที่ไม่ละลายถ่ายใส่บีกเกอร์ใหม่ เติมน้ำกลั่น 500 มิลลิลิตร แล้วคอย ๆ เติมกรดไฮโครคลอริกเข้มข้นลงไป 300 มิลลิลิตร ตามด้วยไฮโครเจนเปอร์ออกไซด์อีก 10 มิลลิลิตร กวนสารละลายนี้ต่อไปเป็นเวลานานประมาณ 1 $\frac{1}{2}$ - 2 ชม. เพื่อละลายยูเรเนียม ทอเรียม และแตรเอิร์ท ที่เหลือออกจากแกนที่เหลือ หลังจากนั้น กรองเอาแกนออก แล้วนำสารละลายที่ได้ ไปตกตะกอนที่พีเอชแปรผันระหว่าง 4.6-6.0 กรองแยกตะกอน (ตะกอน Th-U cake ใน Table 3.3.1) ออก แล้วนำสารละลายที่ได้ ไปตกตะกอนแตรเอิร์ทไฮดรอกไซด์ที่พีเอช 11 อีกครั้งหนึ่ง (ตะกอน mixed rare earth after separation of Th-U ใน Table 3.3.1) นำตะกอนที่ได้ทั้งหมดไปเผาที่อุณหภูมิประมาณ 900°ซ เพื่อเปลี่ยนให้เป็นรูปของออกไซด์ แล้ววิเคราะห์หาองค์ประกอบ

2.3 การวิเคราะห์แตรเอิร์ทและยูเรเนียม

การวิเคราะห์หาแตรเอิร์ทและยูเรเนียม ทำด้วยวิธี instrumental neutron activation analysis เนื่องจากรอยละเก้ายับของแตรเอิร์ทที่มีอยู่ในโมนาไซต์ เป็นแตรเอิร์ทกลุ่มเบา อันได้แก่ ซีเรียม แลนทานัม เพอร์ซีโอคิเมียม และ นีโอคิเมียม ดังนั้น ในการหาส่วนประกอบของแตรเอิร์ท จึงใช้วิเคราะห์หาปริมาณของธาตุทั้งสี่เท่านั้น ในการวิเคราะห์ ใช้ปริมาณตัวอย่างประมาณ 50 มิลลิกรัม บรรจุในชวคโพลีเอทิลีน เพื่อออบ

รังสีนิวตรอนในเครื่องปฏิกรณ์ปรมาณู ปปว-1/M1 ในครั้งแรก ได้วิเคราะห์ปริมาณยูเรเนียม ทอริียม และ นีโอดิเมียม ก่อน ด้วยการอาบรังสีเป็นเวลา 5 นาที ด้วยอิพิเทอร์มัลนิวตรอน (epithermal neutron) ในห้องซึ่งหุ้มด้วยแผ่นแคดเมียม โดยในตำแหน่งที่อาบรังสีมี เทอร์มัลนิวตรอนฟลักซ์ (วัดโดยไม่มีแผ่นแคดเมียม) ประมาณ 1×10^{12} นิวตรอน/ตารางเซนติเมตร-วินาที และ cadmium-ratio ของห้อง มีค่าเท่ากับ 4.6^[3] หลังจากทิ้งไว้ 1 วัน จึงนำตัวอย่างไปอาบรังสีในตำแหน่งเดิม เป็นเวลานาน 20 นาที เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณ แลนทานัม และ เพอร์ซีโอเนียม

สำหรับซีเรียม นั้น เนื่องจากมีค่า resonance integral ค่า ที่นั้นจึงได้เตรียมตัวอย่างเฉพาะเพื่ออาบรังสีเทอร์มัลนิวตรอนในห้อง ซึ่งมีค่าเทอร์มัลนิวตรอนฟลักซ์ประมาณ 1×10^{12} นิวตรอน/ตารางเซนติเมตร-วินาที^[3] เวลาที่อาบรังสีนาน 10 นาที การวัดรังสีแกมมา ซึ่งมีพลังงานต่ำกว่า 200 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ กระทำโดยใช้หัววัดแบบ Intrinsic Germanium (Ortec 1000 series) ซึ่งมีความสามารถในการแยกพลังงาน 515 eV ที่ 122 keV ของ โคบอลต์-57 และเทียบกับเครื่องวิเคราะห์สัญญาณชนิดแคสแคดของ Nuclear Data (ND-62) ในกรณีรังสีแกมมาพลังงานสูงกว่า 200 keV วัดโดยใช้หัววัด Ge(Li) ซึ่งมีประสิทธิภาพ 12 % มีความสามารถในการแยกพลังงาน 2.01 keV ที่ 1332 keV ของ โคบอลต์-60 หัววัดนี้ ต่อเข้ากับเครื่องวิเคราะห์สัญญาณ ND-62 เช่นกัน

รายละเอียดการทดลอง สรุปไว้ใน Table 2.3.1 การวิเคราะห์ต่าง ๆ ที่ทำในการทดลองนี้ อาจผิดพลาดได้ประมาณ 10% ซึ่งเป็นสาเหตุทำให้ material balance ที่แจกแจงไว้ในตารางต่าง ๆ เบี่ยงเบนจาก 100 % ได้

3. ผลการทดลอง

3.1 ส่วนประกอบสำคัญของสารเริ่มต้น

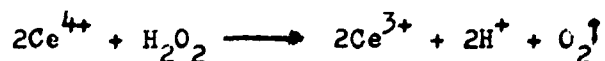
ส่วนประกอบสำคัญของแร่โมนาไซต์ที่ใช้ในการทดลอง และ hydrous metal oxide cake ที่ได้จากการย่อยสลายแร่ควยค่าง มีอัตราส่วนระหว่าง ซีเรียม และแร่อิธิตต่าง ๆ ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ดังปรากฏใน Table 3.1.1 แสดงว่า ในกระบวนการย่อยสลายแร่ ตลอดจนการแยกเอาโครโซเนียมออกสเฟตออกนั้น ไม่ได้มีการเกิด

fractionation ของธาตุโคบอลต์ เมื่อนำ hydrous metal oxide cake ที่อบแห้งแล้ว จำนวน 100 กรัม ไปเผาที่อุณหภูมิ 900°ซ เป็นเวลานาน 2 ชม. น้ำหนักของตะกอนที่ได้ จะหายไปประมาณ 15 % ทั้งนี้ เนื่องจากได้มีการเปลี่ยนรูปจาก ไฮดรอกไซด์ เป็น ออกไซด์ นั่นเอง

3.2 วิธีทำละลายและตกตะกอนใหม่

จากผลการทดลองละลาย hydrous metal oxide cake 4 ครั้ง โดยเติม ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาณต่าง ๆ ดังปรากฏใน Table 3.2.1

ก. ในการทำละลายนั้น ถ้าเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลงไป 30-60 มิลลิลิตร แกงคที่โคบอลต์ จะมีแรเอิร์ทกลุ่มเบา รวมทั้งยูเรเนียมและทอเรียมประมาณ 20 % เท่านั้น ส่วนประกอบที่เหลือส่วนใหญ่ จะเป็นแรหนักอื่น ๆ ที่ปนอยู่ในโมนาไซต์ รวมทั้งซิลิกาด้วย การที่มีแรเอิร์ทในแกงคน้อยเช่นนี้ แสดงว่า การย่อยสลายแรเกิดได้สมบูรณ์ดีมาก เมื่อลคปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เป็น 20 มิลลิลิตร ปริมาณแรเอิร์ทกลุ่มเบาจะสูงขึ้น และจะสูงถึง 36 % ในกรณีที่ทำละลายโดยไม่เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เลย แรเอิร์ทที่เพิ่มมานี้ ส่วนใหญ่จะเป็นซีเรียม ซึ่งจะเห็นได้จากความเข้มข้นของซีเรียมออกไซด์ในแกงคของการทดลองที่ 1 ว่าสูงถึง 24 % การที่เป็นเช่นนี้ เนื่องจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในกรณีคุณสมบัติเป็นทรีควิส (reducing agent) ทำให้ซีเรียมอยู่ในสภาพ +3 ซึ่งละลายได้ดี ทั้งสมการ



อย่างไรก็ตาม การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลงไป จะทำให้ยูเรเนียมบางส่วนตกตะกอนใหม่ ทั้งสมการข้างล่าง ซึ่งจะมีผลทำให้ความเข้มข้นของยูเรเนียมในแกงคสูงขึ้น



ข. ปริมาณร้อยละเจ็ดสิบของแรเอิร์ททั้งหมด จะเป็นแรเอิร์ทกลุ่มเบา ทั้งนี้ ผลจากการวิเคราะห์ hydrous metal oxide cake สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ mixed rare earth ทั้ง 4 ครั้ง

เมื่อนำสารละลายที่ได้จากการทำละลาย hydrous metal oxide cake ควบกรตไฮโดรคลอริก โดยมีกำการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เพื่อให้การละลายของซีเรียมสมบูรณ์ มาตกตะกอนที่พีเอชต้น ๆ ระหว่าง 4.4 - 4.9 ยูเรเนียมและทอเรียมตกตะกอนร่วมกันก่อนเป็นหนึ่งกลุ่ม แรเอิร์ทที่เหลือตกตะกอนร่วมกันเป็นอีกกลุ่มหนึ่ง เมื่อปรับพีเอชของสารละลายให้สูงขึ้นเป็น 11 ดังปรากฏใน Table 3.2.2 สรุปได้ว่า การตกตะกอนขั้นต้นดังกล่าวนี้ ทำให้ได้กลุ่มแรเอิร์ทซึ่งมียูเรเนียม-ทอเรียมปนอยู่ในปริมาณที่ต่ำมาก อย่างไรก็ตาม เมื่อพีเอชของการตกยูเรเนียม-ทอเรียมสูงขึ้น โอกาสที่ยูเรเนียมจะตกพร้อมกับแรเอิร์ท จะมามากขึ้น ส่วนแรเอิร์ทที่ได้จากการตกที่พีเอช 11 หึ่งสามครั้ง จะมีส่วนประกอบของแรเอิร์ทใกล้เคียงกัน ดังนั้น หากต้องการผลิตซีเรียมออกไซด์เพื่อนำไปใช้ในการป้อนเลนซ์ ซึ่งโดยทั่วไปต้องมีซีเรียมออกไซด์มากกว่า 45 % ขึ้นไป จะต้องนำแรเอิร์ทออกไซด์ที่ได้นี้ ไปเข้ากระบวนการทำให้ซีเรียมเข้มข้นอีกครั้งหนึ่ง ส่วนตะกอนยูเรเนียม-ทอเรียม มีความเข้มข้นของทอเรียมสูงประมาณ 20 % ยูเรเนียมประมาณ 1 % เมื่อนำเข้าสู่กระบวนการสกัดด้วยของเหลว (solvent extraction) จะทำให้ได้ยูเรเนียมและทอเรียมที่บริสุทธิ์ ต่อไปได้

3.3 วิเคราะห์ล่าง

ผลการทดลอง ดังปรากฏใน Table 3.3.1 และ 3.3.2 สรุปได้ดังนี้

ก. ปริมาณร้อยละของ ซีเรียม แลนทาเนียม นีโอดิเมียม และ เพรซีโอดิเมียม ที่ถูกชะล้างออกมาจาก hydrous metal oxide cake เมื่อใช้พีเอชซึ่งแปรผันระหว่าง 4.1 ถึง 5.0 จะมีค่าใกล้เคียงกัน ตัวอย่าง เช่น ปริมาณซีเรียม (ในรูปซีเรียมออกไซด์) จะถูกชะล้างออกมาร้อยละ 58, 54 และ 55 เมื่อใช้พีเอช 4.1, 4.6 และ 5.0 ตามลำดับ ในขณะที่แลนทาเนียมจะถูกชะล้างออกมาประมาณร้อยละ 73 เป็นต้น

อนึ่ง ปริมาณรวมของแรเอิร์ทกลุ่มเบา (Ce, La, Nd, Pr) จะเพิ่มสูงขึ้นจากร้อยละ 78 เป็นร้อยละ 85 เมื่อพีเอชสูงขึ้นจาก 4.1 เป็น 5.0 น้ำหนักส่วนที่หายไปเป็นของแรเอิร์ทกลุ่มหนัก

ข. ตะกอน thorium-uranium crude cake ซึ่งตกที่พีเอช 4.8 จะมีความเข้มข้นของทอเวียมและยูเรเนียมสูงสุด คือ 48 ٪ และ 1.2 ٪ ตามลำดับ เมื่อตกตะกอนที่พีเอชสูงขึ้น เช่น ที่พีเอช 6.0 ตะกอนที่ได้จะมีความเข้มข้นของทอเวียมและยูเรเนียมลดลงเป็น 25 ٪ และ 0.6 ٪ ตามลำดับ การตกตะกอนที่พีเอช 4.8 นี้ จะทำให้ร้อยละ 90 ของยูเรเนียมและทอเวียม ตกตะกอนออกนารวมกัน อย่างไรก็ตาม เนื่องจากเวลาทำลายสายตะกอน ใ้มีการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลงไปด้วย จึงทำให้ยูเรเนียมส่วนหนึ่งตกตะกอนใหม่ก็อยู่ในแกงค์ ดังจะเห็นได้ว่า แกงค์ที่ได้จากการทดลองทั้งสาม มีความเข้มข้นของยูเรเนียมสูงกว่าของ hydrous metal oxide cake และของโมนาไซต์เอง

ค. พีเอชที่ใช้ในการแยกกลุ่มยูเรเนียม-ทอเวียม มีผลอย่างมากต่อความเข้มข้นของซีเรียมในตะกอนที่เหลือ (mixed rare earth after separation of Th-U cake) ซึ่งตกตะกอนที่พีเอช 11 ในกรณีที่แยกยูเรเนียม-ทอเวียมที่พีเอช 4.8 จะได้แรเอิร์ทผสมที่เหลือ มีความเข้มข้นของ CeO_2 สูง 47 ٪ และปริมาณ 41 ٪ ของซีเรียมทั้งหมดจะอยู่ในตะกอนนี้ แต่ถาตกตะกอนยูเรเนียม-ทอเวียมที่พีเอช 5.3 แรเอิร์ทผสมที่เหลือ จะมีความเข้มข้นของซีเรียมสูง 68 ٪ และประมาณร้อยละ 18 ของซีเรียม จะตกตะกอนในส่วนนี้ เมื่อพิจารณาถึงการใส่ประโยชน์ซีเรียมออกไซด์ในการฟลักซ์ จะเห็นได้ว่า ตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนทั้งสองการทดลอง (exp.2 และ exp.3 ใน Table 3.3.1) สามารถนำไปใช้ในการฟลักซ์ได้ อย่างไรก็ตาม ถ้าใช้วิธีของการทดลองที่ 2 (exp.2) จะทำให้สูญเสียแรเอิร์ทตัวอื่น ๆ ไปในการฟลักซ์ ด้วย

ง. น้ำหนักของธาตุทั้งหก (Ce, La, Pr, Nd, U, Th) ในแกงค์ รวมแล้วมีประมาณ 20 ٪ ของน้ำหนักแกงค์ทั้งหมด แสดงว่าในแกงค์นี้ นอกจากมีโมนาไซต์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาแล้ว ยังมีแรหนักอื่น ๆ ปนอยู่ การที่แรเอิร์ทในแกงค์มีปริมาณน้อยเช่นนี้ เป็นการแสดงว่า การย่อยสลายแร่ เกิดขึ้นสมบูรณ์ดี สอดคล้องกับผลการทดลองในหัวข้อ 3.2

จ. เนื่องจากน้ำหนักรวมของออกไซด์ทั้งหก (Ce, La, Pr, Nd, U, Th) ในตะกอน Th-U crude cake ของทั้ง 3 การทดลอง รวมทั้งตะกอนแรเอิร์ทผสมที่ได้หลังจากแยกทอเวียม-ยูเรเนียมออกแล้ว (mixed rare earth after separation of Th-U) ของการทดลองที่สอง มีปริมาณร้อยละค่อนข้างต่ำ ดังนั้น จึงได้ทำการวิเคราะห์หาสิ่งแปลกปลอมในตะกอนดังกล่าว จากผลการวิเคราะห์ เห็นได้ว่า ตะกอนเหล่านี้มีโซเดียม

และเหล็กเจือปนอยู่มาก การที่เป็นเช่นนี้ เนื่องจากใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ในการตกตะกอน และหลังจากกรองแล้ว ทำการชะล้างตะกอนไม่ทั่วถึง ส่วนเหล็กที่เจือปนอยู่นั้น เกิดขึ้นเนื่องจากใช้ลูกเหล็กบดแร่และภาชนะต่าง ๆ ที่ใช้ในการแปรสภาพแร่ ทำด้วยเหล็กทั้งสิ้น อย่างไรก็ตาม สิ่งเจือปนทั้งสองจะถูกกำจัดออกไปค่อนข้างง่ายดาย ในขั้นตอนต่อไปของการแปรสภาพแร่

4. สรุป

จากการเปรียบเทียบทั้งสองวิธี สรุปได้ว่า การแยกแรเอิร์ท ยูเรเนียม และทอเรียม ออกจาก hydrous metal oxide cake ซึ่งได้จากการย่อยสลายแร่ด้วยค่าง เพื่อเข้าสู่กระบวนการแยกธาตุแต่ละตัวให้บริสุทธิ์ต่อไปนั้น วิธีชะล้างจะดีกว่าวิธีทำละลายแล้วตกตะกอนใหม่ เนื่องจากวิธีชะล้างสามารถแยกกลุ่มธาตุออกเป็นสามกลุ่มใหญ่ กลุ่มที่หนึ่ง เป็นกลุ่มแรเอิร์ทเฉพาะ โคบอลต์ทอเรียมและยูเรเนียมเจือปนอยู่ในปริมาณที่ต่ำมาก กลุ่มที่สอง เป็นกลุ่มซึ่งมีปริมาณทอเรียมสูงระหว่าง 40-50 % ยูเรเนียมประมาณ 1 % เหมาะที่จะเป็นสารเริ่มต้นสำหรับเข้าสู่กระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย เพื่อผลิตทอเรียมที่บริสุทธิ์และเค้กเหลือ (โซเดียมโคยูเรเนต) ต่อไป ส่วนกลุ่มที่สาม จะเป็นกลุ่มที่มีความเข้มข้นของซีเรียมสูง สามารถนำไปผลิตของซัลเฟตโค โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการทำให้เข้มข้นอีกทีหนึ่ง สำหรับวิธีทำละลายนั้น จำเป็นต้องเพิ่มไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลงไปเล็กน้อย จึงจะสามารถละลายซีเรียมได้หมด ในการนี้ จะมีผลทำให้ส่วนหนึ่งของยูเรเนียมตกตะกอนใหม่ เป็นเหตุให้แรงแคที่ไคมีความเข้มข้นของยูเรเนียมสูงกว่าปกติ นอกจากนี้ เมื่อนำสารละลายที่ได้ไปตกตะกอนที่ค่าพีเอชต่าง ๆ ระหว่าง 4-5 พบว่า ส่วนที่ตกตะกอน มีความเข้มข้นของทอเรียมประมาณ 20 % ซึ่งต่ำกว่าที่ได้โดยวิธีชะล้างมาก ดังนั้น ในการเตรียมสารละลายเพื่อเข้าสู่ระบบสกัดทอเรียมด้วยตัวทำละลาย จึงต้องใช้ crude cake จำนวนมากขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพการสกัดลดลง เนื่องจากการรบกวนจากแรเอิร์ทที่ปนอยู่มากนั้นเอง นอกจากนี้ ตะกอนแรเอิร์ทรวมที่ได้จากการตกตะกอนที่พีเอช 11 จะมีความเข้มข้นของซีเรียมออกไซด์ ไม่เกิน 40 % ดังนั้น ต้องนำแรเอิร์ทผสมนี้เข้าสู่กระบวนการทำให้ความเข้มข้นของซีเรียมสูงขึ้นก่อน จึงจะนำไปใช้ในอุตสาหกรรมผลิตโค

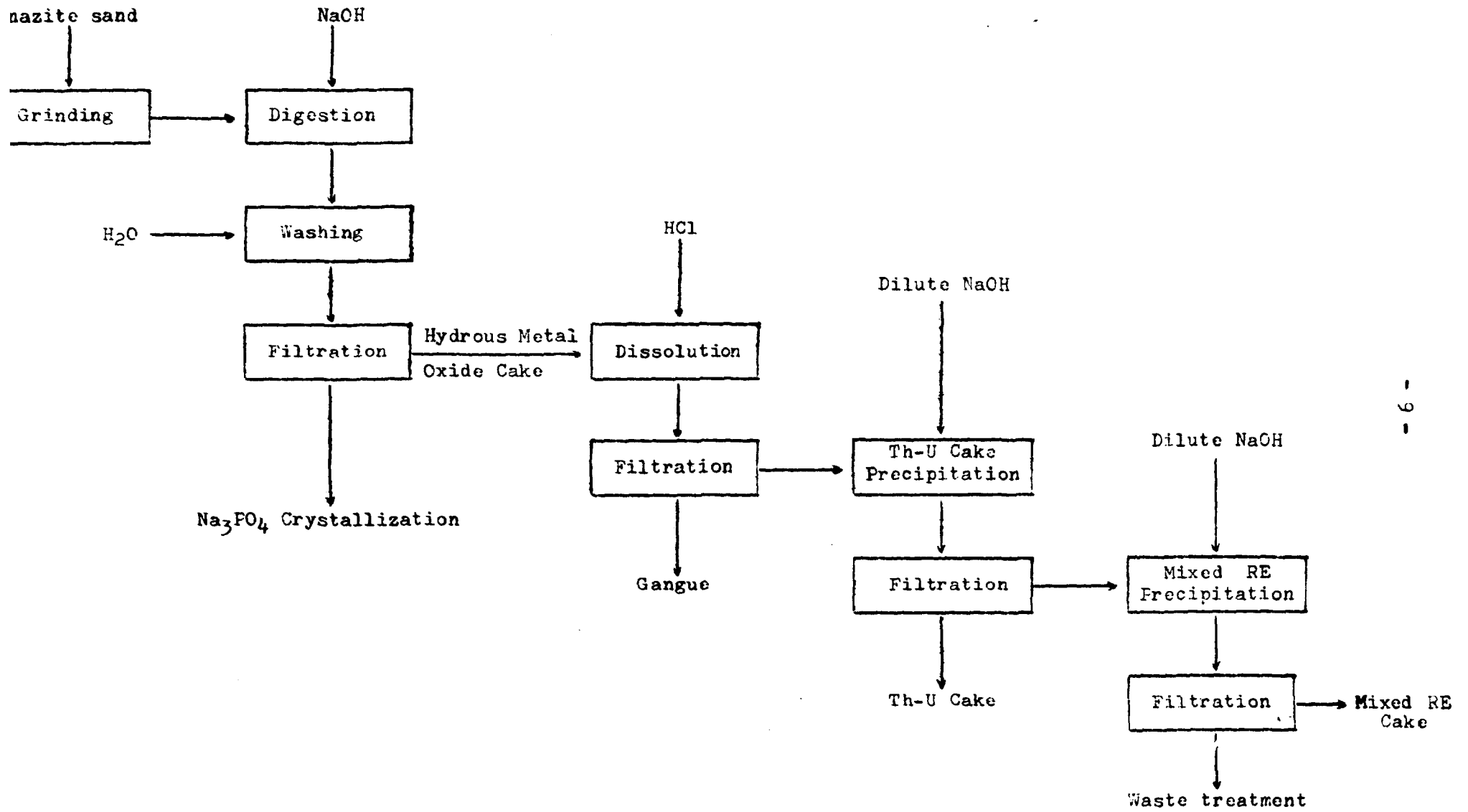


Figure 1.1 Flowchart of the dissolution and gradient precipitation method.

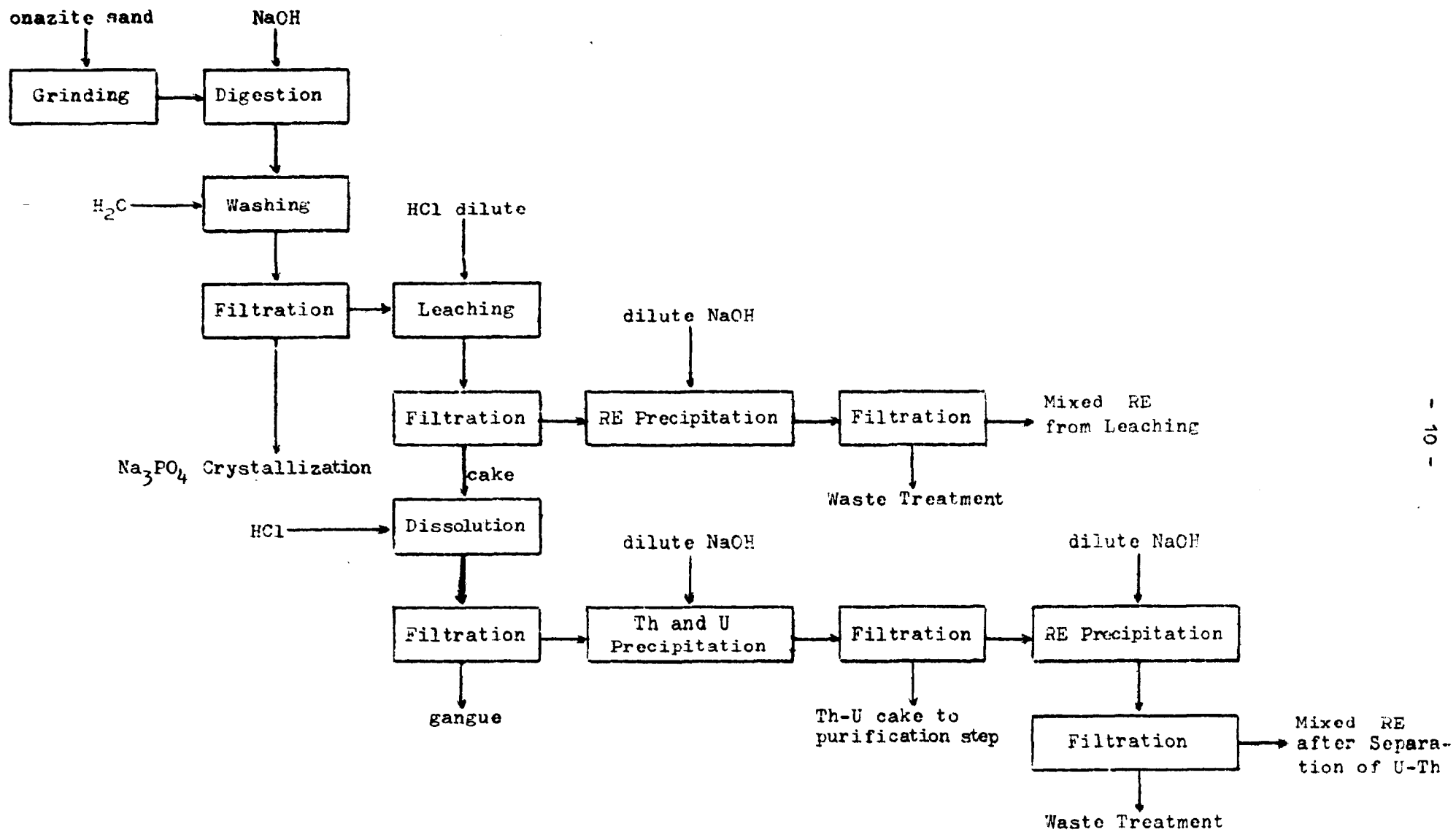


Figure 1.2 Flowchart of the leaching method.

Table 1.1 Composition of monazite from different countries in comparison to the domestic ore.

Composition	Brazil ^[1] %	India ^[1] %	USA ^[1] %	Domestic ^[1] %
Thorium oxide (ThO ₂)	6.8	9.9	3.4	4.5-10.6
Uranium oxide (U ₃ O ₈)	0.18	0.27	0.15	0.24-0.79
Total rare-earth oxide	60.5	59.8	40.1	47-58
Cerium oxide (CeO ₂)	25.9	27.5	19.5	19-23
Lanthanum oxide (La ₂ O ₃)	-	-	-	7-15
Neodymium oxide (Nd ₂ O ₃)	-	-	-	6-11
Praseodymium oxide (Pr ₆ O ₁₁)	-	-	-	1.6-3.4
Samarium oxide (Sm ₂ O ₃)	-	-	-	0.7-1.6
Gadolinium oxide (Gd ₂ O ₃)	-	-	-	1.0-1.4
Dysprosium oxide (Dy ₂ O ₃)	-	-	-	0.4-1.9

- No data

* Results from the analysis of 20 samples

Table 2.3.1 Irradiation time, cooling-time, counting-time and analytical peaks of analyzed nuclides.

Nuclide	Half-life	Analytical peak (keV)	Time		
			Irradiation	Cooling	Counting
Ce-141	32.51 d	145	10 min	1 week	5 min
La-140	40.2 h	1596	20 min	24 hours	10 min
Pr-142	19.2 h	1576	20 min	24 hours	10 min
Nd-151	12.4 m	117	5 min	10 min	100 sec
U-239	23.5 m	74	5 min	10 min	100 sec
Th-233	22.3 m	87	5 min	10 min	100 sec

Table 3.1.1 Major compositions of monazites and their hydrous metal oxide cakes used in the present investigation.

sample	composition								
	CeO ₂	La ₂ O ₃		Pr ⁶³ 11		Nd ₂ O ₃		U ₃ O ₈ (%)	ThO ₂ (%)
		%	Ce/La	%	Ce/Pr	%	Ce/Nd		
Monazite-1	24.5±0.8	11.7±0.5	2.0	3.1±0.4	7.7	11.4±0.7	2.0	0.261±0.010	7.5±0.7
Monazite-2	24.7±0.1	11.3±0.5	2.1	2.9±0.2	8.4	11.1±0.2	2.1	0.252±0.006	7.1±0.1
Hydrous metal oxide cake-1	27.9	14.1	1.9	3.3	8.4	14.3	1.9	0.218	8.7
Hydrous metal oxide cake-2	32.0	13.8	2.2	3.2	10.0	14.0	2.2	0.208	9.5

- ± 1 S.D. (n = 2)

- hydrous metal oxide cake-1 obtained from alkaline digestion of monazite-1

- hydrous metal oxide cake-2 obtained from alkaline digestion of monazite-2

Table 3.2.1 Results on the dissolution of hydrous metal oxide cake with and without addition of hydrogenperoxide.

Experiment	Total wt. (g)	CeO ₂			La ₂ O ₃			Pr ₆ O ₁₁			Nd ₂ O ₃			U ₃ O ₈			ThO ₂			Light RE + C.	
		Conc. (%)	Weight (g)	Dist. (%)	Conc. (%)	Weight (g)	Dist. (%)	Conc. (%)	Weight (g)	Dist. (%)	Conc. (%)	Weight (g)	Dist. (%)	Conc. (%)	Weight (g)	Dist. (%)	Conc. (%)	Weight (g)	Dist. (%)	Weight (g)	Fract. (%)
1 (addition of H ₂ O ₂ : 0 ml)																					
hydrous metal oxide cake-2	166.0	32.0	53.1		13.8	23.0		3.2	5.3		14.0	23.2		0.208	0.34		9.5	15.8		121.0	73
aque	25.0	24.3	6.1	11	3.7	0.9	4	0.7	0.2	4	3.7	0.9	4	0.299	0.07	20	3.6	0.9	6	9.1	56
used rare earth	166.0	28.3	46.4	87	14.1	23.1	100	3.4	5.6	100	15.0	24.6	100	0.188	0.31	91	9.2	15.1	95	115.0	70
2 (addition of H ₂ O ₂ : 20 ml)																					
hydrous metal oxide cake-2	166.0	32.0	53.1		13.8	23.0		3.2	5.3		14.0	23.2		0.208	0.34		9.5	15.8		121.0	73
aque	22.0	10.0	2.2	4	4.4	1.0	4	1.2	0.3	6	4.3	0.9	4	0.314	0.07	20	4.0	0.9	6	5.4	24
used rare earth	169.0	32.7	55.3	100	14.8	25.0	100	3.2	5.4	100	14.5	24.5	100	0.174	0.29	85	8.6	14.5	92	125.0	74
3 (addition of H ₂ O ₂ : 30 ml)																					
hydrous metal oxide cake-1	170.0	27.9	47.4		14.1	24.0		3.3	5.6		14.3	24.3		0.218	0.37		8.7	14.8		116.0	68
aque	14.0	6.9	1.0	2	3.0	0.4	2	0.8	0.1	2	3.2	0.4	2	0.387	0.05	14	2.7	0.4	3	2.4	17
used rare earth	169.0	27.3	46.1	97	13.4	26.0	100	3.6	6.1	100	13.1	23.9	100	0.158	0.27	73	8.7	14.7	99	119.0	70
4 (addition of H ₂ O ₂ : 60 ml)																					
hydrous metal oxide cake-1	170.0	27.9	47.4		14.1	24.0		3.3	5.6		14.3	24.3		0.218	0.37		8.7	14.8		116.0	68
aque	13.0	7.4	1.0	2	2.7	0.3	1	0.7	0.1	2	2.8	0.4	2	0.444	0.06	16	2.9	0.4	3	2.2	17
used rare earth	174.0	26.1	45.4	96	14.6	23.4	100	3.4	5.9	100	13.8	23.5	100	0.185	0.32	86	9.2	16.0	100	120.0	69

Table 3.2.2 Major compositions of U-Th, and mixed rare earth crude cakes obtained by precipitation at different pH- value.

sample	composition (%)					
	U	Th	CeO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ C ₁₁
separation pH : 4.4						
U-Th cake	0.824	19.8	20.4	7.2	7.9	1.2
RE cake (pH 11)	0.0056	N.D.	34.9	16.0	14.2	4.1
separation pH : 4.5						
U-Th cake	0.901	20.3	24.2	3.7	5.8	1.2
RE cake (pH 11)	0.0061	N.D.	39.6	18.7	18.2	4.7
separation pH : 4.9						
U-Th cake	0.852	17.2	21.0	8.8	10.1	3.1
RE cake (pH 11)	0.0079	N.D.	38.5	19.1	15.6	5.3

- N.D. = Non-detectable

Table 3.3.1 Content and distribution of four major rare earth components together with uranium and thorium in different fractions obtained by the leaching of hydrous metal oxide cake.

Experiment	Input		Composition																							
			CaO ₂				La ₂ F ₃				Pr ₆ O ₁₁				Nd ₂ O ₃				U ₃ O ₈				ThO ₂			
	Weight (g)	Distri- bution (g)	Input		Output		Input		Output		Input		Output		Input		Output		Input		Output		Input		Output	
			Total wt. (g)	Conc. (%)	Total wt. (g)	Dist. (%)	Total wt. (g)	Conc. (%)	Total wt. (g)	Dist. (%)	Total wt. (g)	Conc. (%)	Total wt. (g)	Dist. (%)	Total wt. (g)	Conc. (%)	Total wt. (g)	Dist. (%)	Total wt. (g)	Conc. (%)	Total wt. (g)	Dist. (%)	Total wt. (g)	Conc. (%)	Total wt. (g)	
1: Leaching pH 4.7 hydrous metal oxide cake-1	100																									
total metal oxide cake-1	85	24			12			2.8			12			0.187								7.4				
leached RE from leaching	44		32.3	14.2	59		20.3	8.9	74		6.0	2.6	93		19.1	8.4	70			.002	.0009	0.48		0.017	0.037	
U-O crude cake precipitation at pH 6.0)	28		29.1	7.9	33		3.5	1.0	8		1.2	0.3	10.7		5.9	1.7	14			.59	0.16	86		24.7	6.92	
leached RE after operation of U-O sludge	3		2.9	0.1	0.4		46.4	1.4	12		6.2	0.2	7.1		24.6	0.7	6			.003		20		0.066	0.002	
	7		9.0	0.6	2.5		3.2	0.2	2		0.6	0.04	1.4		3.4	0.2	2			.53	0.037	0.066		2.9	0.2	
	62(96.5%)		22.8	94.9			11.5	96			3.1	112.2			11	92				0.198	106.5				7.1	
2: Leaching pH 4.6 hydrous metal oxide cake-1	100																									
total metal oxide cake-1	85	24			12			2.8			12			0.187								7.4				
leached RE from leaching	41		31.7	13.0	54		21.5	8.8	73.3		6.7	2.7	96		20.3	8.3	69			.003	0.001	0.5		.0007	.0003	
U-O crude cake precipitation at pH 4.8)	14		8.0	1.1	4.6		0.2	0.03	0.2		ND				1.3	0.2	2			1.21	0.169	90.4		47.8	6.7	
leached RE after operation of U-O sludge	21		46.7	9.8	41		4.6	1.0	8.3		1.4	0.3	11		5.2	1.1	9			0.005	0.001	0.5		0.011	0.002	
	6.6		9.0	0.6	2.5		3.0	0.2	2		0.6	0.04	1.4		3.0	0.2	2			0.52	0.034	18.2		3.1	0.2	
	82.6(97.2%)		24.5	102.1			10.0	83.8			3.0	108.4			9.8	82				0.205	109.6				6.9	
3: Leaching pH 5.0 hydrous metal oxide cake-2	100																									
total metal oxide cake-2	83	26			11.6			2.6			11.6			0.208								7.9				
leached RE from leaching	39		37.1	14.5	56		21.4	8.3	72		6.1	2.4	92		20.9	8.2	71			0.003	.002	1		0.03	0.01	
U-O crude cake precipitation at pH 5.3)	20		19.3	3.9	15		0.2	0.04	0.3		0.1	0.02	0.7		1.0	0.2	1.7			0.85	0.17	82		33.1	6.62	
leached RE after operation of U-O sludge	6.8		68.1	4.6	18		6.9	0.5	4.3		2.1	0.14	3.4		6.1	0.4	3.4			0.006	.0004	0.2		0.2	0.01	
	8.5		11.9	1.8	4		4.7	0.4	3.4		1.1	0.09	3.3		4.9	0.4	3.4			0.498	0.04	19		3.8	0.32	
	74.2(89.4%)		24	93			9.2	80			2.6	108.6			9.2	79.3				0.212	102.2				7.8	

Table 3.3.2 Major impurities in some fractions obtained from the leaching of hydrous metal oxide cake analysed by atomic absorption spectrophotometry.

sample	composition (%)			
	Na ₂ O	Fe ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃	MnO ₂
Th-U crude cake from exp. 1	4.2	4.3	0.06	0.09
Th-U crude cake from exp. 2	8.6	6.8	0.12	0.02
Mixed RE after separation of Th-U from exp. 2	17.0	0.05	-	-
Th-U crude cake from exp. 3	16.0	6.1	0.06	0.05

- Not Determined

เอกสารอ้างอิง

1. Cuthbert, F.L. (1958) Thorium Production Technology,
First printing, No. 58-12570, p.53, Addison-Wesley
Publishing Co. Inc., Massachusetts.

 2. Unpublished Data
Chemistry Division
Office of Atomic Energy for Peace.

 3. Private Communication
Physics Division
Office of Atomic Energy for Peace.
-