

บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 แร่โมนาไซต์

แร่โมนาไซต์ (Monazite) มีหลายชื่อ คือ เทอร์เนอร์ไรต์ (Ternerite) คริปโตไลต์ (Crytolite) คาร์ราฟเวิท (Kararfveite) โมนาซิโตยด์ (Monazitoid) เอ็ดวาร์ไซต์ (Edwardsite) เออร์ไรต์ (Urdite) และ ฟอสเฟตเซอร์ไรต์ (Phosphocerite) เป็นแร่ทอริียม (Thorium-bearing minerals) ชนิดที่มียูเรเนียมปนอยู่ด้วยจึงจัดว่าเป็นแร่วัสดุนิวเคลียร์ชนิดหนึ่ง โดยอยู่ในรูปของเกลือฟอสเฟตของทอริียม ยูเรเนียม และธาตุหายาก (Rare earths) มีสูตรทางเคมี คือ $(Ce, La, Y, Th)PO_4$ ซึ่งประกอบด้วยธาตุหายาก 60-65% ทอริียม 2-20% และยูเรเนียมน้อยกว่า 0.5% โดยส่วนประกอบดังกล่าวจะเปลี่ยนแปลงตามแหล่งกำเนิดของแร่ ธาตุหายากซึ่งเป็นส่วนประกอบที่สำคัญของ แร่โมนาไซต์ คือ กลุ่มธาตุในอนุกรมแลนทาไนด์ (Lanthanide series) ทั้งหมด 15 ธาตุ และอิตเทรียม (Yttrium) ซึ่งเป็นธาตุที่มีสมบัติคล้ายคลึงกับธาตุอื่นๆ ในอนุกรมนี้ โดยแบ่งธาตุหายากออกเป็น 2 กลุ่มย่อย ได้แก่ ธาตุหายากกลุ่มเบา หรือ กลุ่มซีเรียม หมายถึงธาตุที่มีหมายเลขอะตอม 57-63 (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm และ Eu) และธาตุหายากกลุ่มหนัก หรือกลุ่มอิตเทรียม หมายถึง ธาตุที่มีหมายเลขอะตอม 64-71 รวมทั้งอิตเทรียมด้วย (Tb, Dy, Ho, Gd, Er, Tm, Yb, Lu และ Y) [1]

กระบวนการแปรสภาพแร่โมนาไซต์ เริ่มจากการแยกยูเรเนียมและทอริียมออกเป็นกลุ่มหนึ่ง และธาตุหายากออกเป็นอีกกลุ่ม (Preliminary group separation) เพื่อความสะดวกในการออกแบบกระบวนการ การวางแผนระบบและการควบคุมความปลอดภัยทางรังสี ก่อนที่จะทำให้มีความบริสุทธิ์สูงต่อไป วิธีการแยกนี้มีหลายวิธี ได้แก่ การตกตะกอนทางเคมี (Chemical precipitation) เป็นวิธีการที่ง่ายและสะดวก เหมาะในการใช้กับสารละลายความเข้มข้นสูง แต่วิธีการนี้มีข้อเสียคือ มีค่าการคัดเลือก (Selectivity) ต่ำ วิธีการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) มีประสิทธิภาพและความสามารถในการคัดเลือกสูง เหมาะในการใช้กับสารละลายความเข้มข้นต่ำและต้องการความบริสุทธิ์สูง แต่วิธีการนี้มีข้อเสียคือ มีค่าอัตราการถ่ายเทมวลต่ำ จึงจำเป็นต้องใช้อุปกรณ์ที่มีขนาดใหญ่และใช้เวลาในการปฏิบัติการนาน ทำให้เสียค่าใช้จ่ายในการดำเนินงานที่ค่อนข้างสูง วิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย (Solvent extraction) จึงเป็นวิธีที่น่าสนใจ เพราะสามารถออกแบบเป็นกระบวนการแบบต่อเนื่องได้

ทำให้การสกัดเกิดขึ้นได้ในเวลาอันรวดเร็วและลดขนาดของกระบวนการ และสามารถนำไปประยุกต์เพื่อขยายขนาดกำลังการผลิตให้มากขึ้นได้ (Scale up) ในอุตสาหกรรมเชื้อเพลิงนิวเคลียร์ พบว่านิยมใช้กระบวนการสกัดของเหลวด้วยของเหลวกันมาก ทั้งเครื่องสกัดประเภทหอสกัด (Extraction columns) และเครื่องสกัดประเภทมิกเซอร์เซตเลอร์ (Mixer settlers)

2.1.1 ยูเรเนียม

ยูเรเนียมได้ถูกค้นพบครั้งแรก โดยนักเคมีชาวเยอรมันชื่อ Marten H. Klaproth เมื่อปี ค.ศ. 1789 ต่อมาอีก 53 ปี คือในปี ค.ศ.1842 นักเคมีชาวฝรั่งเศสชื่อ E. Peligot ได้ค้นพบวิธีแยกเอายูเรเนียมออกจากแร่ได้สำเร็จ ในปี ค.ศ.1898 เหมือง Joachimov ในประเทศเชกโกสโลวาเกีย ซึ่งเป็นแหล่งแร่ยูเรเนียมแหล่งแรกที่เปิดทำเหมือง โดยนำเอาแร่พิตช์เบลนด์ (Pitchblend) มาสกัดแยกเอายูเรเนียมออกมาได้เป็นผลสำเร็จ ในปี ค.ศ.1913 ได้ค้นพบแหล่งแร่ยูเรเนียมที่ใหญ่และมีความสมบูรณ์มากที่สุดที่ Shinkolobme ใน Belgium Congo และในปี ค.ศ.1923 คองโกได้ครอบครองตลาดโลกของยูเรเนียมแทนสหรัฐอเมริกา ต่อมาในปี ค.ศ.1930 แคนาดาได้พบแหล่งแร่ยูเรเนียมที่มีความสมบูรณ์มากที่สุดที่ Great Bear Lake แต่เทคโนโลยีในการผลิตยูเรเนียมจากแร่ได้เริ่มต้นอย่างจริงจังในปี ค.ศ.1942 ในโครงการแมนฮัตตัน (Manhattan Project) เนื่องจากอยู่ในระหว่างสงครามและเกี่ยวกับความมั่นคงของสหรัฐอเมริกา งานด้านนี้จึงได้ถูกปกปิดเรื่อยมา จนถึงปี ค.ศ.1954 จึงเริ่มมีการเผยแพร่กันบ้าง ส่วนมากเป็นรายงานของ USEAC[3]

ยูเรเนียมมีสัญลักษณ์ทางเคมีคือ U มีน้ำหนักอะตอม 238.07 เลขอะตอม 92 ความถ่วงจำเพาะ 19.05 มีจุดหลอมเหลว 1123.3 องศาเซลเซียส และมีจุดเดือดประมาณ 3927 องศาเซลเซียส มีวาเลนซ์ 4 ค่า คือ มีค่าออกซิเดชัน 3, 4, 5 และ 6 พบว่ายูเรเนียมที่มีออกซิเดชัน 4 และ 6 เท่านั้นที่ละลายในสารละลายกรดเกลือ, กรดซัลฟูริกและกรดไนตริก ยูเรเนียมอยู่ในกลุ่ม 3B โดยปกติจะเกิดร่วมอยู่กับธาตุอื่นๆ ในรูปของสารประกอบซึ่งเกิดขึ้นในธรรมชาติพอๆ กับดินบุก แต่ยูเรเนียมละลายได้ดี จึงไม่ค่อยพบแหล่งยูเรเนียม ยูเรเนียมเป็นโลหะที่หนัก มีรูปคือ แอลฟา (α), เบตา (β) และแกมมา (γ)

แร่ยูเรเนียมจะมีปนอยู่ในแร่ต่างๆ ประมาณ 150 ชนิด ซึ่งมีอยู่ไม่กี่ชนิดที่มีคุณค่าทางเศรษฐกิจ ยูเรเนียมในธรรมชาติมีอยู่ 3 ไอโซโทป คือ ^{238}U , ^{235}U และ ^{234}U ในสัดส่วน 99.28%, 0.71% และ 0.005% ตามลำดับ มีครึ่งชีวิต 4.5×10^9 , 7.00×10^8 และ 2.35×10^5 ปี ตามลำดับ

การแบ่งแร่ยูเรเนียมตามลักษณะการกำเนิดทางธรณีวิทยาแบ่งออกเป็น 2 พวกใหญ่ ๆ คือ [4]

2.1.1.1 แร่ยูเรเนียมปฐมภูมิ คือแร่ยูเรเนียมที่มี U^{+4} โดยเกิดขึ้นมาจากภายในโลกพร้อมทั้งหินอัคนีในสภาพที่หลอมเหลวเมื่อเย็นลงก็จะแข็งตัวมีลักษณะเป็นสายแร่ แร่พวกนี้จะมีสีค่อนข้างแก่ เช่น สีดำ สีน้ำตาลดำ สีน้ำตาล และสีน้ำตาลเหลือง มีความถ่วงจำเพาะ 4 ถึง 10 ล้วนมีมลทินที่ปนอยู่ในแร่ เช่น แร่ยูเรไนต์มี U_3O_8 ประมาณ 65-85 % แร่พิตช์เบลนด์มี U_3O_8 ประมาณ 50-80 % เป็นต้น

2.1.1.2 แร่ยูเรเนียมทุติยภูมิ คือแร่ที่มี U^{+6} โดยกำเนิดจากการเปลี่ยนแปลงหรือการสลายตัวของแร่ปฐมภูมิ โดยวิธีการผุพังตามธรรมชาติและน้ำใต้ดินรวมทั้งการเกิดออกซิเดชันให้เกิดเป็นแร่ยูเรเนียมชนิดใหม่ซึ่งอาจเกิดอยู่ ณ ที่เดิมหรืออาจถูกพัดพาไปในลักษณะที่เป็นสารละลายรวมกับธาตุอื่นๆ แล้วตกตะกอนเป็นแร่ยูเรเนียม ดังนั้นแร่พวกนี้จึงมีมากมายหลายชนิดและมีสีสดใสมักพบปนอยู่ตื้น ๆ หรือบนผิวดินมีลักษณะเป็นผงละเอียดเคลือบผิวหน้าของหินหรือเม็ดทรายหรือตามรอยแยกต่าง ๆ บางครั้งจะรวมกันอยู่เป็นหย่อมๆ หรือเป็นแผ่นบางๆ ซ้อนกัน

คุณสมบัติทั่วไปของยูเรเนียมอาจจำแนกได้ดังนี้

- ความถ่วงจำเพาะประมาณ 18.85 – 19.05
- จุดหลอมเหลว 1123.3 องศาเซลเซียส
- ถูกออกซิไดซ์โดยอากาศให้ UO , UO_2 , U_3O_8 และ UO_3
- ทำปฏิกิริยากับน้ำให้ UO_2 และ UH_3
- เป็นธาตุกัมมันตรังสี
- ยูเรเนียม 233 และยูเรเนียม 235 ใช้เป็นเชื้อเพลิงปริมาณได้

โลหะยูเรเนียมมีรูปแบบอยู่ 3 รูปแบบคือ

- 1) แอลฟาเฟส จะคงตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่า 663 องศาเซลเซียส โดยมีโครงสร้างแบบอโรมบิก
- 2) เบตาเฟส จะคงตัวที่อุณหภูมิระหว่าง 663-770 องศาเซลเซียส โดยมีโครงสร้างแบบเตตราโกนอล
- 3) แกมมาเฟส จะคงตัวที่อุณหภูมิสูงกว่าแอลฟาเฟสและเบตาเฟส

ตารางที่ 2.1 แสดงไอโซโทปของยูเรเนียมธรรมชาติ [5]

Isotope, mass	Atomic percentage	Half-life, year
238	99.276 ± 0.0005	4.51×10^9
235	0.718 ± 0.0005	7.09×10^8
234	0.0056 ± 0.0005	2.35×10^5

2.1.1.3 ประโยชน์ของยูเรเนียม

ใช้ในการพัฒนาพลังงานนิวเคลียร์ตามเป้าหมายทางการทหาร เช่น การวิจัยและพัฒนาอาวุธนิวเคลียร์ต่างๆ และในด้านอวกาศ เช่น ยานอวกาศ ดาวเทียม เป็นต้น ในทางการค้าที่สำคัญที่สุดคือ ใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์เพื่อผลิตกำลังไฟฟ้าในโรงงานไฟฟ้านิวเคลียร์นำพลังงานความร้อนจากเครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์มาใช้ประโยชน์ในงานอุตสาหกรรมเคมีต่างๆ เช่น โรงงานกระดาษ น้ำตาล ปุ๋ยและอื่นๆ โดยใช้ยูเรเนียมออกไซด์ ใช้กำบังรังสีในเครื่องมือวิทยาศาสตร์ ใช้ในอุตสาหกรรมการสร้างปีกเครื่องบิน ใช้ในอุตสาหกรรมวัตถุระเบิด เพื่อเจาะอุโมงค์และการทำเหมืองแร่ นำพลังงานนิวเคลียร์ไปพัฒนาใช้เป็นตัวขับเคลื่อน

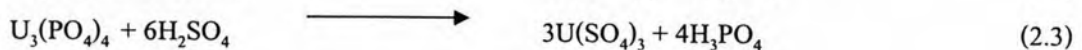
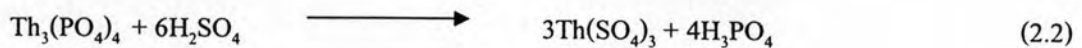
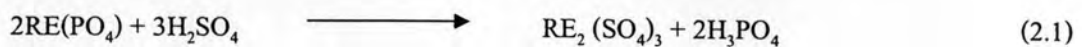
2.1.1.4 กระบวนการย่อยยูเรเนียมจากแร่ [6]

ในการย่อยยูเรเนียมจากแร่ โดยทั่วไป จะทำได้ 2 วิธี คือการย่อยสลายด้วยกรด (Acid leaching) และการย่อยสลายด้วยด่าง (Alkaline leaching) แต่แร่ยูเรเนียมส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปสารประกอบที่ละลายได้ดีในกรดมากกว่าด่าง เราจึงนิยมใช้กรดในการย่อยสลายแร่ ซึ่งพอจะสรุปข้อได้เปรียบ ดังนี้

- 1) สามารถควบคุมอย่างให้ยากกว่าการย่อยด้วยด่าง ทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายน้อยลง
- 2) สามารถใช้สารละลายกรดที่ความเข้มข้นน้อยกว่าสารละลายด่าง
- 3) ใช้เวลาในการย่อยสลายน้อยกว่าใช้ด่าง
- 4) อุณหภูมิที่ใช้ในการย่อยสลายน้อยกว่าใช้ด่าง

การย่อยสลายแร่ยูเรเนียมด้วยกรด (Acid leaching of uranium ores)

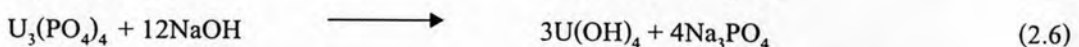
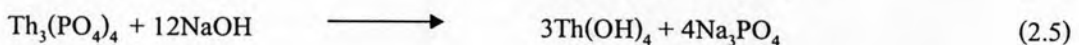
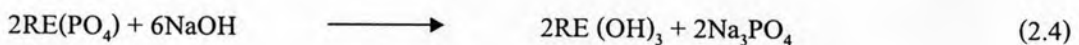
การย่อยสลายแร่ยูเรเนียมด้วยกรด เป็นกระบวนการที่นิยมใช้กันมาก กรดที่ใช้คือกรดซัลฟูริก (H_2SO_4) หรือ กรดไนตริก (HNO_3) ทำปฏิกิริยากับแร่โมนาไซด์ ที่อุณหภูมิระหว่าง 200-220 องศาเซลเซียส ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



หลังจากการทำปฏิกิริยาจะใช้น้ำมาละลายยูเรเนียม ทอเรียมและธาตุหายาก ที่อยู่ในรูปของซัลเฟต แล้วใช้ค่างเจือจางตะกอนแยกยูเรเนียมและทอเรียมออกจากธาตุหายาก ส่วนธาตุหายากจะใช้โซเดียมซัลเฟต ตกตะกอนออกมา

การย่อยสลายแร่ยูเรเนียมด้วยด่าง (Alkaline leaching of uranium ores)

การย่อยสลายแร่ยูเรเนียมด้วยด่าง เป็นกระบวนการที่ใช้ โซดาไฟ (NaOH) เข้มข้นทำปฏิกิริยากับแร่โมนาไซด์ที่อุณหภูมิประมาณ 140 องศาเซลเซียส ดังนี้



หลังจากการทำปฏิกิริยาจะใช้น้ำละลายแยกไตรโซเดียมฟอสเฟตที่เกิดจากปฏิกิริยาออกไป ส่วนตะกอนไฮดรอกไซด์ของยูเรเนียม ทอเรียม และธาตุหายากนั้นจะละลายด้วยกรดแล้วตกตะกอนแยกยูเรเนียมและทอเรียมออกจากธาตุหายาก

2.1.1.5 สภาพะในการย่อยแร่ (Leaching condition)

การย่อยสลายยูเรเนียมออกมาอยู่ในสารละลายได้เล็กน้อย และรวดเร็วเพียงใด ขึ้นอยู่กับสิ่งต่างๆ ดังต่อไปนี้ คือความเข้มข้นของกรด, ออกซิเดชันของยูเรเนียม, อุณหภูมิที่ใช้ในการย่อยสลายแร่, ขนาดของแร่ที่บด, ลักษณะของเนื้อแร่ และองค์ประกอบของแร่

2.1.2 ทอเรียม

2.1.2.1 การค้นพบทอเรียม

ในปี ค.ศ. 1828 J.J. Berzelius นักเคมีชาวสวีเดนค้นพบธาตุทอเรียมจากแร่สีดาชนิดหนึ่งที่มาจากเกาะ Lovo ใกล้ Brevig ในประเทศนอร์เวย์ ความจริง Berzelius ค้นพบธาตุทอเรียมก่อนนี้ คือในปี ค.ศ. 1815 แต่เขาเข้าใจผิดคิดว่าเป็นธาตุฮิตเทรียม (Y) เขาตั้งชื่อออกไซด์ของธาตุนี้ว่า thoria จาก Thor ซึ่งเป็นเทพเจ้าแห่งสงครามของชาวสแกนดิเนเวียโบราณ ต่อมาเขาสามารถเตรียมทอเรียมในรูปธาตุอิสระ (ปี ค.ศ. 1829) จาก การนำโพแทสเซียมทอเรียมฟลูออไรด์มารีดิวซ์ด้วยโลหะโพแทสเซียม ณ อุณหภูมิสูง การใช้ประโยชน์ ความเป็นพิษ

2.1.2.2 คุณสมบัติของทอเรียม [7]

ตารางที่ 2.2 คุณสมบัติของทอเรียม

เลขอะตอม	90 เป็นธาตุที่ 2 ของหมู่ธาตุแอกทิโนออยด์ (actinoids) ซึ่งเป็นหมู่ย่อยของหมู่ III B ในตารางธาตุ จัดเป็นโลหะ
น้ำหนักอะตอม	232.038 amu
จุดหลอมเหลว	1,750°c
จุดเดือด (โดยประมาณ)	3,800°c
ความหนาแน่น (จาก x-ray)	11.72 g/cc
เลขออกซิเดชันสามัญ	4

2.1.2.3 การใช้ประโยชน์ของทอเรียม [8]

การใช้ประโยชน์ที่สำคัญของทอเรียมพอสรุปได้ดังนี้

1. เป็นแหล่งพลังงานนิวเคลียร์ที่สำคัญ ทอเรียมที่ใช้ อาจอยู่ในรูปของโลหะอิสระ ออกไซด์ สารประกอบหรือโลหะเจือ
2. ใช้เตรียม Wel sbach mantle ซึ่งใช้เป็น gas lights, Mantis ประเภทนี้ประกอบด้วยทอเรียม ออกไซด์ ซีเรียมออกไซด์ประมาณ 1 % และองค์ประกอบอื่น ๆ จะเรืองแสงเมื่อได้รับความร้อนจาก เปลวไฟแก๊ส
3. ใช้ผสมกับแมกนีเซียม ทำให้สมบัติทางกายภาพของแมกนีเซียมดีขึ้น
4. ใช้เคลือบหลอดทังสเตน (W) สำหรับใช้ในอุปกรณ์เครื่องไฟฟ้า

2.1.2.4 อันตรายและความเป็นพิษ

ความเป็นพิษจากกัมมันตรังสีของ ^{232}Th จัดอยู่ในเกณฑ์ต่ำ เพราะไอโซโทปนี้มีครึ่งชีวิต ยาวนานมาก อย่างไรก็ตามก็ยังคงต้องใช้ความระมัดระวังสูง โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้าใช้ทอเรียมในปริมาณ มาก ๆ นอกจากนี้แล้วทอเรียมในรูปผงยังสามารถติดไฟโดยตนเองได้ในอากาศ

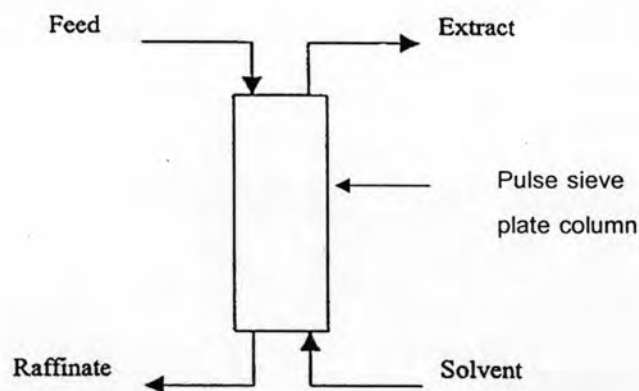
2.2 การสกัดด้วยตัวทำละลาย (Solvent Extraction)

การสกัดด้วยตัวทำละลายเป็นระบบปฏิบัติการเฉพาะหน่วยที่สำคัญหน่วยหนึ่งในสาขา วิศวกรรมเคมี และเป็นกระบวนการที่มีทฤษฎีพื้นฐานรองรับ จะพบระบบปฏิบัติการเฉพาะหน่วยแบบ นี้ได้มากในอุตสาหกรรมสามประเภท ได้แก่ อุตสาหกรรมปิโตรเคมี อุตสาหกรรมการสกัดโลหะจากแร่ และอุตสาหกรรมเชื้อเพลิงนิวเคลียร์ นอกจากนี้ อาจจะได้พบได้ในอุตสาหกรรมยาและอุตสาหกรรมเคมี เป็นต้น

สำหรับอุตสาหกรรมเชื้อเพลิงนิวเคลียร์ การสกัดด้วยตัวทำละลายเป็นระบบปฏิบัติการเฉพาะหน่วยที่มีความเหมาะสมมาก เนื่องจากเหตุผลหลายประการ [6] ได้แก่

- 1) เป็นกระบวนการที่สามารถออกแบบให้มีหลายขั้นตอนได้ (Multistage)
- 2) สามารถออกแบบและสร้างให้ทำการควบคุมระยะไกลได้
- 3) เป็นกระบวนการที่ก่อให้เกิดของเสียน้อย เพราะมีการป้อนเวียนซ้ำได้
- 4) การเสื่อมสภาพของตัวทำละลาย สามารถถูกทดแทนได้ง่ายทั้งในกระบวนการแบบต่อเนื่องและไม่ต่อเนื่อง

การสกัดด้วยตัวทำละลาย หรือการสกัดของเหลวด้วยของเหลว (Liquid-Liquid Extraction) เป็นการแยกสารในรูปของสารละลาย โดยอาศัยหลักการที่สำคัญ คือ “ความสามารถในการละลาย (Solubility) ที่ต่างกันของตัวถูกละลาย ในตัวทำละลายที่ต่างชนิดกัน” ในกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายนั้น สารป้อน (Feed) ที่มีส่วนประกอบของตัวถูกละลาย ละลายอยู่ในตัวทำละลายชนิดหนึ่ง นำมาผสมกับตัวทำละลาย (Solvent) อีกชนิดหนึ่งที่มีความสามารถในการละลายกับตัวถูกละลายได้มากกว่า โดยที่ตัวทำละลายทั้งสองชนิดจะไม่ละลายซึ่งกันและกัน หรือละลายกันได้น้อยมาก ทำให้ภายหลังการสกัดจะเกิดการแยกชั้นของวัฏภาคขึ้น และตัวถูกละลายส่วนใหญ่จะเกิดการถ่ายเทมวลข้ามวัฏภาคตัวทำละลาย โดยตัวทำละลายที่อิมตัวด้วยถูกละลาย เรียกว่าเอกซ์แทรกต์ (Extract) ส่วนสารป้อนที่เหลือจากการสกัดเรียกว่า ราฟฟินาต (Raffinate) ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แผนภาพหอสกัดสำหรับการสกัดด้วยตัวทำละลาย

2.2.1 กระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย (Solvent Extraction Process) [9]

การถ่ายเทมวลของตัวถูกละลายจากวัฏภาคหนึ่งไปยังอีกวัฏภาคหนึ่งในกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย สามารถจำแนกได้ 2 แบบ คือ

1) การสกัดแบบไม่มีปฏิกิริยาเคมี (Extraction without chemical reaction) เป็นการสกัดโดยอาศัยสมบัติการละลายทางกายภาพ (Physical solubility) ที่ต่างกันของตัวถูกละลายในตัวทำละลายต่างชนิดกัน การสกัดในลักษณะนี้เป็นการและเปลี่ยนมวลสารจากวัฏภาคที่มีสารอยู่หลายชนิดไปสู่วัฏภาคที่มีตัวทำละลายที่เลือกละลายเฉพาะสารที่ต้องการหรือละลายสารที่ไม่ต้องการออกได้มากที่สุด

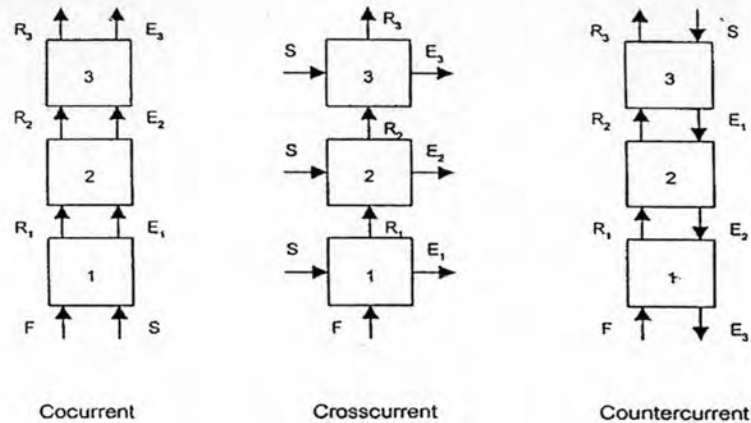
2) การสกัดที่มีปฏิกิริยาเคมี (Extraction with chemical reaction) เกิดขึ้น โดยการเติมสารที่เรียกว่า สารสกัด (Extractant) ในตัวทำละลาย เพื่อเพิ่มอัตราการถ่ายเทมวลและเพิ่มค่าการเลือกสกัด (Selectivity) เฉพาะสารที่ต้องการสกัดเท่านั้น สารสกัดจะทำปฏิกิริยาเคมีกับสารที่ต้องการสกัดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนและถูกสกัดโดยวัฏภาคตัวทำละลาย ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นมี 2 แบบ คือ ปฏิกิริยาเคมีแบบผันกลับไม่ได้ (Irreversible) เช่น การกำจัดสารประกอบซัลเฟอร์ในโรงกลั่นน้ำมันด้วยการสกัดด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และปฏิกิริยาเคมีแบบผันกลับได้ (Reversible) เช่น การสกัดทองแดงจากสารละลายที่มีความเข้มข้นทองแดงมากกว่าไปยังวัฏภาคของน้ำมันก๊าดซึ่งประกอบด้วยสารสกัดชนิดหนึ่งคือ LIX 64N

กระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย เป็นการสกัดแบบหลายขั้นตอนซึ่งสามารถแบ่งตามลักษณะการไหลได้ดังนี้ คือ [10]

1) ขั้นตอนแบบไหลในทิศทางเดียวกัน (Co current) เป็นลักษณะการไหลที่ตัวทำละลายไหลในทิศทางเดียวกันกับสารป้อนในแต่ละขั้นตอนของการสกัด เพื่อเป็นการเพิ่มเวลาในการสกัด (Residence time) แต่ไม่ได้เป็นการเพิ่มปริมาณการสกัดเกินไปกว่าการสกัดขั้นตอนเดียว

2) ขั้นตอนแบบไหลตั้งฉากกัน (Crosscurrent) เป็นลักษณะการไหลที่ตัวทำละลายจะถูกเติมเพื่อให้สกัดในแต่ละขั้นตอนแล้วไหลแยกออกมา ทำให้สามารถสกัดแยกสารออกได้ปริมาณมากกว่าการสกัดแบบขั้นตอนเดียว แต่เป็นการสิ้นเปลืองสารสกัดมาก

3) ขั้นตอนแบบไหลสวนทางกัน (Countercurrent) เป็นลักษณะการไหลที่ตัวทำละลายสวนทางกับสารป้อนในแต่ละขั้นตอนของสารสกัด วิธีนี้เป็นวิธีที่นิยมใช้กันมาก เนื่องจากสามารถใช้กับตัวถูกละลายที่มีอัตราส่วนของการกระจายใกล้เคียงกันมากๆ ได้ ซึ่งทำให้สามารถแยกตัวถูกละลายที่ต้องการสกัดให้มีความบริสุทธิ์สูงได้ และทำให้การสกัดมีประสิทธิภาพสูงขึ้นด้วย



(F = Feed, R = Raffinate, E = Extract และ S = Solvent)

รูปที่ 2.2 แสดงลักษณะการไหลแบบสวนทางกันในกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย

2.2.2 ขั้นตอนของกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย

กระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายอาจสรุปเป็นขั้นตอนได้ดังต่อไปนี้

- 1) นำของเหลวที่เป็นสารป้อนมาผสมกับตัวทำละลายที่เลือกใช้ให้เหมาะสมกับสารที่ต้องการสกัด
- 2) ผสมสารป้อนและตัวทำละลาย ทำให้เกิดการสัมผัสกันเป็นเวลาพอสมควร ปล่อยให้สารผสมแยกออกเป็นสองวัฏภาค
- 3) แยกสารที่สกัดได้และส่วนที่เหลือออกจากกัน
- 4) วิเคราะห์ผลการสกัดและประสิทธิภาพการสกัด
- 5) นำตัวทำละลายที่อยู่ในแต่ละวัฏภาคกลับมาใช้ใหม่

วิธีการข้อ 1) และข้อ 2) อาจรวมกันอยู่ในเครื่องมือที่เป็นหอ (Column) หรือเป็นขั้นตอน (Stage) หลาย ๆ ขั้นตอนต่อกันแบบอนุกรม และในแต่ละขั้นตอนจะมีการกววเพื่อให้วัฏภาคทั้งสองสัมผัสกันได้ดี [11]

2.3 สารสกัด (Extractants)

2.3.1 หลักการเลือกสารสกัด

การเลือกสารสกัดมีหลักการเลือกโดยพิจารณาจากประสิทธิภาพการสกัดและความเหมาะสมกับกระบวนการ ดังนี้

1) ความสามารถในการละลาย ต้องมีความสามารถในการละลายตัวถูกละลายที่ต้องการออกได้สูง เมื่ออยู่ในสภาวะสมดุล ถ้าสารที่ต้องการสกัดเป็นของเหลวสารสกัดต้องไม่ละลายในสารละลายที่ถูกละลาย สารสกัดต้องมีความสามารถในการละลายสูงในขณะที่มีการใช้จำนวนน้อย และต้องสามารถนำกลับมาใช้ใหม่โดยผ่านกระบวนการบำบัดที่ไม่ยุ่งยาก

2) มีความสามารถในการคัดแยกสูง โดยสามารถแบ่งออกได้สองชนิดคือ

2.1) สามารถละลายตัวถูกละลายออกจากสารละลายเดิมได้ดี

2.2) สามารถที่เลือกละลายตัวถูกละลายและทำให้เกิดความแตกต่างสารที่สกัดแล้วกับสารที่ถูกละลายได้

2.3) ความสามารถในการคัดแยกของสารสกัดสามารถวัดค่าได้โดยค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัว ดังสมการ

$$\text{สัมประสิทธิ์การกระจายตัว} = \frac{\text{สัดส่วนโมลของสารในสายสกัด}}{\text{สัดส่วนโมลของสารในสายที่เหลือ}} \quad (2.7)$$

2.3.2 การเลือกสารสกัดที่เหมาะสม [12]

การเลือกสารสกัดที่เหมาะสมที่สุดในกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายเป็นเรื่องที่ยุ่งยากในการพิจารณาสมบัติ โดยสารสกัดที่เหมาะสมในการสกัดด้วยตัวทำละลายนั้นควรมีสมบัติดังต่อไปนี้

1) มีค่าการเลือกสกัดสูง มีความสำคัญมากที่สุดในการเลือกสารสกัดที่เหมาะสมในการสกัดด้วยตัวทำละลาย

2) ง่ายต่อการนำกลับมาใช้ใหม่ มีความสำคัญเกือบเท่ากับค่าการเลือกสกัด เพราะว่าในกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย การแยกตัวถูกละลายออกจากตัวทำละลายมีความจำเป็น ตัวทำละลายจะถูกนำกลับมาใช้ใหม่ เพื่อประโยชน์ทางเศรษฐศาสตร์

3) มีความสามารถละลายซึ่งกันและกันกับสารป้อนค้ำ

4) มีความหนาแน่นที่แตกต่างกับสารป้อนพอสมควร ในกระบวนการสกัดโดยทั่วไปจะผสมของเหลวทั้งสองวัฏภาคเข้าด้วยกัน แล้วปล่อยให้แยกชั้น โดยแรงขับของการแยกชั้นเกิดจากความแตกต่างของความหนาแน่น ซึ่งควรมีความแตกต่างอย่างน้อย 2% และความแตกต่างที่เหมาะสมคือมากกว่า 5% ซึ่งจะทำให้เวลาในการแยกชั้นมีค่าน้อยที่สุดเท่าที่เป็นไปได้

5) มีแรงตึงผิวพอสมควร แรงตึงผิวมีผลกระทบต่อการผสม ในระบบที่มีแรงตึงผิวดำพลังงานที่ใช้ในการกระจายหยดของสารจะมีค่าต่ำ แต่ถ้ามีค่าต่ำมากคือน้อยกว่า 1 dyne/cm จะทำให้เกิดอิมัลชันได้ง่ายซึ่งไม่สามารถแยกชั้นกันได้ในทางกลับกัน ในระบบที่มีแรงตึงผิวสูงมากคือมากกว่า 50 dyne/cm ทำให้ต้องใช้พลังงานมากในการกระจายหยดของสาร และหยดก็มีแนวโน้มที่จะรวมกันใหม่ (Re-coalesce)

6) มีความหนืดต่ำ ในกระบวนการสกัดโดยทั่วไปควรใช้สารที่มีความหนืดน้อยกว่า 10 cp เพื่อให้ง่ายต่อการถ่ายเทมวล ในการเลือกควรเลือกสารที่มีความหนืดต่ำ ๆ เท่าที่จะเป็นไปได้

7) มีการกักคร่อนค้ำ การกักคร่อนของสารป้อนจะถูกกำหนดโดยระบบไว้อยู่แล้ว ถึงแม้ว่าอาจจะมีการเปลี่ยนแปลงโดยการปรับภาวะของระบบทั้งอุณหภูมิและค่าความเป็นกรด - ด่างก็ตาม สิ่งที่พึงกระทำได้คือการเลือกสารสกัดที่กักคร่อนน้อยกว่าสารป้อน

8) มีการติดไฟต่ำและมีความเป็นพิษต่ำ ถ้าไม่สามารถหลีกเลี่ยงสารที่มีการติดไฟได้ การเลือกเครื่องมือและภาวะการทำงานควรพิจารณาเป็นพิเศษเพื่อลดปริมาณของสาร และถ้าสารมีความเป็นพิษสูง จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องคำนึงถึงกระบวนการที่จะแยกสารสกัดออกจากระบบ

9) มีราคาถูกและหาได้ง่าย ในทางอุตสาหกรรมสารสกัดต้องมีราคาถูก และหาได้ง่ายในท้องถิ่น

2.3.3 ชนิดของสารสกัด

สารสกัดที่ใช้ในกระบวนการแยกแผ่นเหลวสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 กลุ่มตามลักษณะของหมู่ฟังก์ชันที่เป็นองค์ประกอบของสารสกัด [13] ดังนี้

1) สารสกัดชนิดเป็นกรด (Acidic Extractant)

สารสกัดชนิดนี้สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ ประเภทกรด (Acidic extractant) เป็นสารสกัดที่มีส่วนทำปฏิกิริยาที่มีฟังก์ชันของ $-\text{COOH}$, $= \text{P}(\text{O})\text{OH}$ หรือ $-\text{SO}_3\text{H}$ และประเภทคีเลต (Chelate extractant) เป็นสารสกัดที่ทำปฏิกิริยาคีเลชัน (Chelation) กับไอออนโลหะ ไอออนโลหะชนิดที่มีประจุบวกสามารถทำปฏิกิริยากับสารสกัดชนิดกรดทั้งสองประเภทเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุกลาง และสามารถละลายได้ดีในวัฏภาคสารละลายอินทรีย์ดังนี้



ปฏิกิริยาข้างต้นแสดงถึงปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนประจุบวก โดยเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างไฮโดรเจนไอออนกับไอออนโลหะ ความสามารถในการสกัดไอออนโลหะขึ้นกับความเป็นกรด – ค่าของวัฏภาคสารละลายป้อน นอกจากนั้นยังขึ้นกับธรรมชาติของไอออนโลหะนั้น ๆ

สารสกัดประเภทกรดที่พบว่ามีการใช้ประโยชน์อย่างมากในการสกัดไอออนโลหะเชิงพาณิชย์ ได้แก่ อนุพันธ์ของกรดอินทรีย์ฟอสฟอรัส อนุพันธ์ของกรดโมโนคาร์บอกซิลิก (Monocarboxylic acids) และอนุพันธ์ของกรดอัลคิลฟอสฟอริก (Alkylphosphoric acids) ซึ่งเป็นสารสกัดที่ถูกนำมาใช้งานมากที่สุด โดยเฉพาะอย่างยิ่ง กรดได-2-เอทิลเฮกซิลฟอสฟอริก (Di-2-ethylhexyl phosphoric acids, D2EHPA)

สารสกัดประเภทคีเลต ได้แก่ สารสกัดที่ประกอบไปด้วย กลุ่มคอนเนอร์ (Donor groups) ซึ่งสามารถที่จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนไบเดนเทต (Bidentate complexes) กับไอออนโลหะได้ สารสกัดประเภทคีเลตเชิงพาณิชย์มีอยู่ 2 ประเภท คือ กลุ่มของ 2-ไฮดรอกซีเบนโซฟีนาออกซิม (2-hydroxy benzophenone oximes) เช่น สารสกัด LIX ของบริษัท Henkel Corporation สารสกัด Acorga ของบริษัท

Imperial Chemical USA และสารสกัด SME ของบริษัท Shell Chemical USA และกลุ่มของ 8-ไฮดรอกซีควิโนไลน์ (8-Hydroxyquinoline) เช่น สารสกัด Kelex ของบริษัท Sherex (Ashland Chemical Company USA)

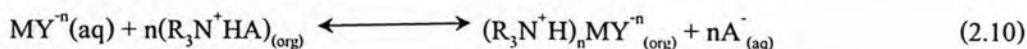
2) สารสกัดชนิดค่าง (Basic Extractant)

เป็นสารสกัดอินทรีย์ที่ทำปฏิกิริยากับสารละลายที่มีสภาพกรดแล้วเปลี่ยนเป็นเกลือ สารสกัดที่ใช้เชิงพาณิชย์จะเป็นพวกเอมีน และแอมโมเนียมเฮไลด์ชนิดจตุภูมิ (Quaternary ammonium halides) และมีการใช้เอมีนของเกลือแอมโมเนียมชนิดต่าง ๆ เช่น ชนิดปฐมภูมิ (Primary, RNH_2) ชนิดทุติยภูมิ (Secondary, R_2NH) ชนิดตติยภูมิ (Tertiary, R_3N) และ ชนิดจตุภูมิ (Quaternary, R_4N^+)

ในการสกัด เอมีนจะทำปฏิกิริยากับกรดแล้วเปลี่ยนเป็นอยู่ในรูปของเกลือเอมีนที่เหมาะสมซึ่งมีขั้ว $\text{R}_3\text{N}^+\text{HA}^-$ ในวัฏภาคสารละลายอินทรีย์ ดังนี้



เมื่อตัวทำละลายอินทรีย์นี้สัมผัสกับสารละลายของน้ำที่ประกอบไปด้วยไอออนโลหะ MY^- จะเกิดการแลกเปลี่ยนประจุดังนี้



ประสิทธิภาพของการสกัด ไอออน โลหะด้วยสารสกัดเอมีนขึ้นอยู่กับความสามารถในการรวมตัวของไอออนโลหะที่อยู่ในวัฏภาคน้ำเกิดเป็นสารที่มีประจุลบ (Anionic species) ที่ถูกสกัดได้ด้วยเอมีน และความสามารถในการรวมตัวของเอมีนที่อยู่ในวัฏภาคสารละลายอินทรีย์ ซึ่งการรวมตัวขึ้นกับสมบัติของตัวทำละลายและธรรมชาติของแอมโมเนียมที่มีประจุบวกและประจุลบ การรวมตัวของเอมีนทำให้เกิดวัฏภาคที่สามขึ้นดังนี้



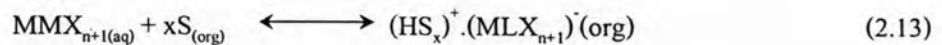
การเกิดวัฏภาคที่สามทำให้วัฏภาคสารละลายอินทรีย์แยกตัวออกเป็นสองส่วนซึ่งเป็นปัญหาสำคัญของ การนำสารสกัดชนิดนี้มาใช้ ซึ่งสามารถแก้ไขได้โดยการเติมสารเติมแต่ง (Modifiers) เช่น พวกลong-chain aliphatic alcohol

3) สารสกัดชนิดโซลเวท (Solvating Extractant)

สารสกัดประเภทโซลเวท (Solvating) หรือสารสกัดประเภทกลาง (Neutral) เป็นสารสกัดที่มีเฉพาะกลุ่มคอนเนอร์ จึงไม่สามารถแตกโปรตอนได้ ดังนั้น สารสกัดประเภทนี้จึงไม่มีกลุ่มของไอออนที่มีประจุบวกหรือไอออนที่มีประจุลบเป็นส่วนประกอบของโมเลกุล ไอออนโลหะในวัฏภาคสารละลายป้อนจะถูกสกัดโดยเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุเป็นกลาง ความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยากับความสามารถของไอออนโลหะในการเปลี่ยนรูปเป็นสารประกอบเชิงซ้อนในวัฏภาคสารละลายป้อนเช่นเดียวกับกรณีของสารสกัดชนิดต่าง การสกัดเป็นการรวมกันของอะตอมที่มีประจุเป็นกลางของสารประกอบเชิงซ้อนหรือเป็นการรวมกับ โปรตอนในกรณีของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของกรด



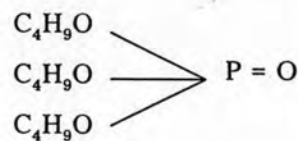
หรือ



เมื่อ S เป็นสารสกัดชนิดโซลเวท ความสามารถในการละลายของสารประเภทอนินทรีย์ในวัฏภาคสารละลายอินทรีย์เพิ่มขึ้นได้โดยการทำปฏิกิริยารวมกันกับสารสกัดชนิดโซลเวท สารสกัดประเภทโซลเวทที่พบว่ามีการใช้ประโยชน์อย่างมากในการสกัดไอออนโลหะเชิงพหุวาเลนซ์ เช่น ไตรบิวทิลฟอสเฟต (TBP) ไตรออกทิวฟอสไฟน์ออกไซด์ (TOPO) เป็นต้น

2.3.4 ไตรบิวทิลฟอสเฟต (Tri-n-butyl phosphate, TBP) [14]

สารสกัด TBP บริสุทธิ์มีลักษณะเป็นของเหลวใสไม่มีสีและไม่มีกลิ่น แต่อาจจะพบว่ามีสีเหลืองน้ำตาลอ่อนได้ใน TBP คุณภาพระดับพาณิชย์โดย TBP ถูกนำมาใช้เป็นสารสกัดอย่างกว้างขวางในการสกัดยูเรเนียมและทอเรียมออกจากแร่ และถูกนำมาใช้ในเชิงพาณิชย์ในกระบวนการ PUREX (Plutonium Uranium Recovery by Extraction) แต่เนื่องจาก TBP มีความหนืดสูงและความหนาแน่นใกล้เคียงกับน้ำทำให้ยากต่อการแยกชั้น ดังนั้นจึงจำเป็นต้องเจือจาง TBP ด้วยตัวเจือจาง (Diluents) ได้แก่ น้ำมันก๊าด (Aliphatic) หรือ สารผสมของพาราฟิน(n-paraffin) เพื่อลดความหนืดและความหนาแน่น โดยทำให้เจือจางลงไปเป็น 5-30% โดยปริมาตร ตามความเหมาะสมของกระบวนการ แม้ว่าความสามารถในการสกัดจะลดลงไป แต่สารเจือปนอื่นๆ ที่จะถูกสกัดออกมาก็จะลดลงด้วยเช่นกัน โดย TBP จะมีสูตร โครงสร้าง ดังในรูป 2.3 และมีสมบัติแสดงในตารางที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แสดงสูตร โครงสร้างของสารสกัด TBP

ที่มา: [1]

TBP เป็นตัวสกัดที่ดีและเหมาะสมในการใช้เป็นสารสกัดในกระบวนการเชื้อเพลิงนิวเคลียร์ที่มีรังสี เนื่องจาก

- 1) อัตราส่วนการกระจาย (Distribution ratio) ของยูเรเนียมและทอเรียมมีค่ามากกว่าธาตุหายาก
- 2) สามารถทำการนำสารสกัดกลับมาใช้ใหม่ได้
- 3) มีความเสถียรต่อสารเคมีและการเสื่อมจากการถูกรังสี
- 4) มีค่าการระเหยและความสามารถในการละลายน้ำน้อย
- 5) จุดวาบไฟมีค่าสูง ทำให้ลดอันตรายที่เกิดจากการเกิดไฟไหม้ได้
- 6) ทำการสังเคราะห์ได้ง่าย หาซื้อได้ง่ายในท้องตลาดและราคาไม่แพง

ตารางที่ 2.3 แสดงคุณสมบัติของ TBP [1]

สูตร โมเลกุล	$C_{12}H_{27}O_4P$
มวล โมเลกุล	266.32
ความหนาแน่น, g/cm^3	0.97
ความหนืด, cP	3.5-4.0
ค่าดัชนีหักเห ที่ $20\ ^\circ C$ (Refractive index, n_D)	
ความสามารถในการละลายน้ำ ที่ $20\ ^\circ C$, g/l	1.425
จุดเดือด, $^\circ C$	6
จุดหลอมเหลว, $^\circ C$	289
จุดวาบไฟ, $^\circ C$	-79
ความดันไอ, hPa	146
	0.008

2.3.5 น้ำมันก๊าด (Kerosene) [15]

น้ำมันก๊าดจัดเป็นตัวทำละลายอินทรีย์ประเภทไม่มีขี้ สามารถแยกชั้นกับน้ำได้ดีหลังจากการสกัด และมีราคาไม่แพง

ตารางที่ 2.4 แสดงคุณสมบัติของน้ำมันก๊าด

ข้อกำหนด	เกณฑ์
ความถ่วงจำเพาะที่ 15.6/15.6 C	ไม่สูงกว่า 0.84
จุดให้ควัน (มม.)	ไม่ต่ำกว่า 22
จุดวาบไฟ (Tag. C)	ไม่ต่ำกว่า 28
ปริมาณกำมะถัน (% น้ำหนัก)	ไม่สูงกว่า 0.20
การกัดกร่อนแผ่นทองแดง (50 C, 3 ชม.)	ไม่สูงกว่า หมายเลข 1
การกลั่น, อนุกรมมิระเหย 10 % (C) จุดเดือดสุดท้าย (C)	ไม่สูงกว่า 205
สี	ไม่สูงกว่า 300 เดิม สีน้ำเงิน, ใสไม่มีสี

2.4 เครื่องมือในการสกัดด้วยตัวทำละลาย

2.4.1 หลักการเลือกใช้เครื่องมือในการสกัด

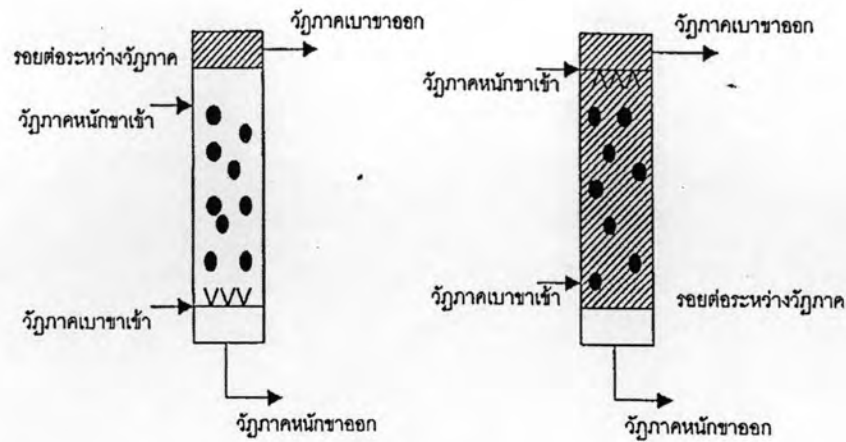
หลักการเลือกใช้เครื่องมือในการสกัดจะพิจารณาจากประสิทธิภาพของการสกัด ความเหมาะสมในการใช้งาน ขนาดและที่ตั้ง ชนิดของสารที่ทำกรสกัด รวมถึงหลักการเลือกทางเศรษฐศาสตร์ความประหยัดและความคุ้มค่า

การเลือกเครื่องสกัดให้เหมาะสม โดยความต้องการพื้นฐานในเชิงอุตสาหกรรม เฉพาะเครื่องสกัดแบบการสกัดของเหลวด้วยของเหลวมีสิ่งสำคัญที่ต้องคำนึงถึง ได้แก่

1. ประสิทธิภาพการสัมผัสกันระหว่างเฟส
2. ประสิทธิภาพการแยกเฟสหลังจากการสกัด
3. ความเหมาะสมกับการใช้งานและสถานที่ตั้ง
4. สามารถควบคุมได้สะดวกและใช้แรงงานน้อย
5. สามารถทำความสะอาดได้ง่าย

2.4.2 หลักการทำงานของเครื่องสกัด

เครื่องสกัดประเภทหอสกัดภายในประกอบด้วยวัฏภาคหนึ่งจะกระจายเป็นหยดของเหลว เรียกว่า “วัฏภาคกระจาย” (Dispersed phase) และไหลสวนทางกับอีกวัฏภาคหนึ่งซึ่งเรียกว่า “วัฏภาคต่อเนื่อง” (Continuous phase) โดยอาศัยแรงโน้มถ่วงและความแตกต่างของความหนาแน่นของทั้งสองวัฏภาค วัฏภาคที่มีความหนาแน่นน้อยกว่าหรือเรียกว่า “วัฏภาคเบา” (Light phase) จะถูกป้อนเข้าทางด้านล่างของหอและไหลไปทางด้านบนของหอ สัมผัสกับวัฏภาคที่มีความหนาแน่นมากกว่าหรือเรียกว่า “วัฏภาคหนัก” (Heavy phase) ซึ่งจะถูกป้อนเข้าทางด้านบนของหอและตกลงมาด้วยแรงโน้มถ่วง โดยภายในหอจะเกิดรอยต่อระหว่างวัฏภาค (Interface) ขึ้น ตำแหน่งของรอยต่อระหว่างวัฏภาคขึ้นกับการกำหนดให้วัฏภาคที่มีความหนาแน่นน้อยกว่าหรือมากกว่าเป็นวัฏภาคกระจาย



รูปที่ 2.4 แสดงลักษณะการไหลและตำแหน่งของรอยต่อระหว่างวฏภาคในหอสกัด
ที่มีมา: [5]

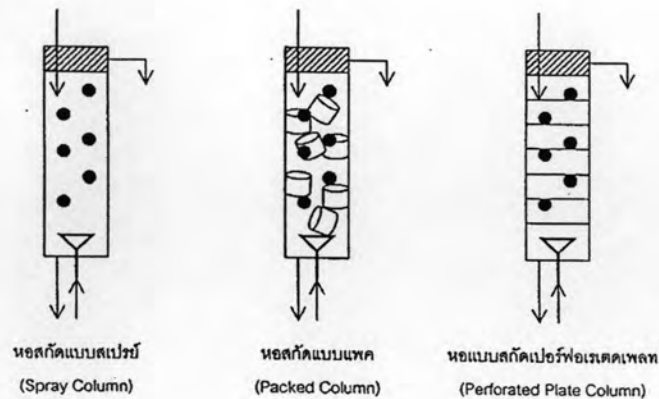
2.4.3 ชนิดของหอสกัด

หอสกัดชนิดต่าง ๆ ที่ใช้ในอุตสาหกรรมสามารถแบ่งชนิดได้ตามลักษณะการใช้พลังงานกลภายนอกได้เป็น 2 ชนิด ดังนี้ [10]

2.4.3.1 ชนิดไม่ใช้พลังงานกลมาเพิ่มอัตราการสกัด

เป็นหอสกัดที่มีประสิทธิภาพในการสกัดต่ำ เพราะการที่ไม่ได้เติมพลังงานกลทำให้มีหยดขนาดโต ทำให้มีพื้นที่การถ่ายเทมวลสารน้อย และอัตราการสกัดย่อมน้อยลงตามไปด้วย ดังนั้นหอสกัดชนิดนี้จึงไม่ค่อยถูกนำมาใช้นัก แต่ทว่าในกรณีที่ต้องการสกัดกระทำได้ง่ายเป็นพิเศษ เช่น การสกัดสารจำพวก Mercaptans ที่อยู่ในวฏภาคอินทรีย์โดยโซดาไฟ ในกรณีเช่นนี้หอสกัดชนิดไม่ใช้พลังงานกลนี้มีความเหมาะสมมาก

หอสกัดชนิดไม่ใช้พลังงานกล ดังแสดงในรูป ได้แก่ หอสกัดแบบสเปรย์ (Spray column) หอสกัดแบบแพค (Packed column) และหอสกัดแบบเปอร์ฟอเรตเตดเพลท (Perforated Plate Column) เป็นต้น [5]



รูปที่ 2.5 แสดงหอสกัดชนิดไม่ใช้พลังงานกล

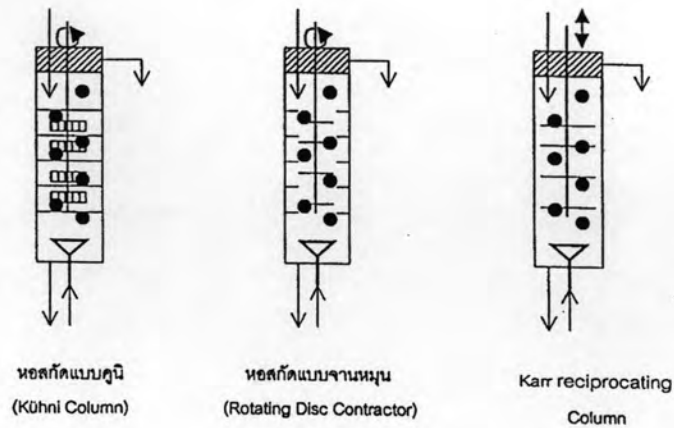
ที่มา: [1]

2.4.3.2 ชนิดใช้พลังงานกลมาเพิ่มอัตราการสกัด

เป็นหอสกัดชนิดที่ใช้กันอย่างกว้างขวาง มีความนิยมใช้กันมากกว่าหอสกัดไม่ใช้พลังงานกล พลังงานกลที่ใช้จะอยู่ในรูปของการกวนหรือการเขย่าซึ่งจะทำให้เกิดการแตกตัวของหยดในหอสกัด ช่วยในการเพิ่มพื้นที่ผิวในการถ่ายเทมวล ดังนั้นประสิทธิภาพการสกัดของหอสกัดนี้จะดีกว่าหอสกัดชนิดไม่ใช้พลังงานกล

1) ชนิดใช้พลังงานกลในรูปแกนหมุน (Rotations)

หอสกัดชนิดใช้พลังงานกลในรูปแกนหมุน จะมีแกนหมุนติดดิสก์หรือจาน (Disc) หรืออิมเพเลเตอร์ (Impeller) หรือเทอร์ไบน์ (Turbine) ทำหน้าที่กวนให้สารกระจายเป็นหยดของเหลว เมื่อสัมผัสกับดิสก์ซึ่งกำลังหมุนอยู่จะถูกเหวี่ยงออกไปทำให้หยดกระจายออกเป็นหยดเล็ก ๆ มีผลให้เกิดการถ่ายเทมวลสารเพิ่มมากขึ้น การปรับความเร็วของแกนหมุนสามารถกำหนดพื้นที่ถ่ายเทมวลสารได้ ทำให้สามารถเพิ่มหรือลดประสิทธิภาพของเครื่องได้ หอสกัดชนิดใช้พลังงานกลในรูปแกนหมุนดังแสดงในรูปที่ 2.6

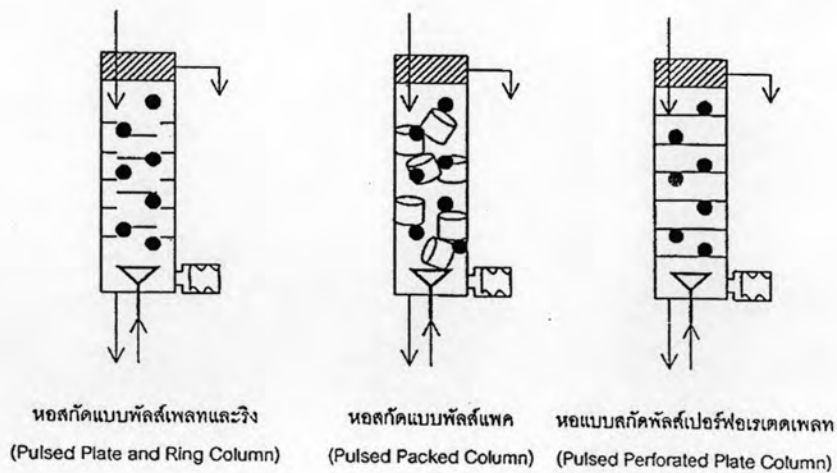


รูปที่ 2.6 แสดงหอสกัดชนิดใช้พลังงานกลในรูปแกนหมุน

2) ชนิดใช้พลังงานกลในรูปของการเขย่า (Pulsation)

หอสกัดชนิดใช้พลังงานกลในรูปของการเขย่ามีการทำงานคล้ายการเขย่าเป็นจังหวะ หอชนิดนี้มีประสิทธิภาพสูงกว่าแบบแกนหมุน แต่ในเวลาเดียวกันก็สิ้นเปลืองพลังงานไฟฟ้าต่อหน่วยมากกว่า โดยประสิทธิภาพที่สูงขึ้นของหอแบบเขย่านี้ทำให้สามารถสร้างหอได้สั้นกว่าหอสกัดแบบแกนหมุน

หอสกัดชนิดใช้พลังงานกลในรูปของการเขย่า ดังแสดงในรูปที่ 2.7 ได้แก่ หอสกัดแบบพัลส์แพค (Pulsed packed column) หอสกัดแบบพัลส์เพลทและริง (Pulsed plate and ring column) และหอแบบสกัดพัลส์เปอร์ฟอเรเตดเพลท (Pulsed plate perforated plate column) เป็นต้น

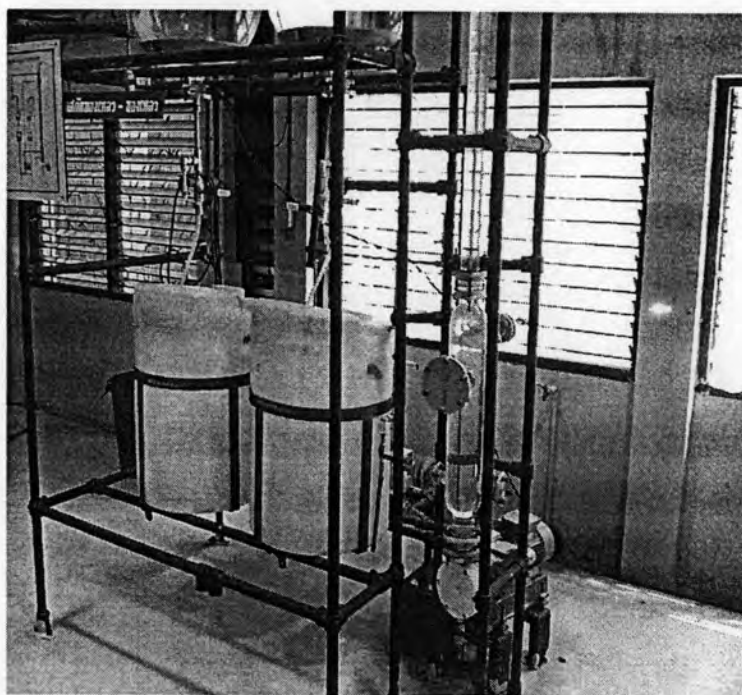


รูปที่ 2.7 แสดงหอสกัดชนิดใช้พลังงานกลในรูปของการเขย่า

นอกจากนี้ยังสามารถแบ่งแยกชนิดของหอกถัน ตามลักษณะการทำงานภายในได้เป็น 2 แบบ คือ เครื่องสกัดแบบดิฟเฟอเรนเชียล (Differential contactor) และเครื่องสกัดแบบขั้น (Staged extractor) โดยที่เครื่องสกัดแบบดิฟเฟอเรนเชียลจะคิดเป็นลักษณะคล้ายกับการดูดซึมของแก๊ส ส่วนเครื่องสกัดแบบขั้นจะขึ้นกับแนวคิดที่พัฒนามาจากหอกถัน

2.4.3.4 เครื่องสกัดสำหรับงานวิจัย

เครื่องสกัดของภาควิชาวิศวกรรมเคมี สถาบันเทคโนโลยีปทุมวัน เป็นประเภทใช้พลังงานกล ในรูปการเขย่า (pulse sieve plate column) หอกถันนี้ภายในประกอบด้วยแผ่นกั้นแบบมีรูเพื่อให้ของไหลสามารถไหลผ่านได้ อีกทั้งยังทำให้ของไหลแตกออกเป็นอนุภาคเล็กๆ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการสกัด รายละเอียดของเครื่องมือสกัดดังกล่าว คือ



รูปที่ 2.8 เครื่องสกัด Liquid-Liquid Extraction แบบ Pulse Sieve Plate Column

รายละเอียดทางเทคนิคเครื่องสกัด Liquid-Liquid Extraction Pulse Sieve Plate Column

1) ลักษณะเฉพาะของคอลัมน์

เส้นผ่านศูนย์กลาง	50	มม.
ความสูงของแต่ละคอลัมน์	1000	มม.
จำนวนคอลัมน์	2	คอลัมน์
จำนวนแผ่นมีรู(plate)	19	ชั้นต่อคอลัมน์
ระยะห่างของแผ่น	50	มม.
เส้นผ่านศูนย์กลางแผ่นมีรู	50	มม.
ขนาดของรูบนแผ่น	2	มม.
จำนวนรูโดยเฉลี่ย	140	รูต่อเพด
พื้นที่ว่างเปล่าเฉลี่ย	25%	

2) ส่วนทำการแยก (Separating chambers)

chamber diameter	100	มม.
chamber height	695	มม.
ปริมาตรโดยประมาณ	5.5	ลิตร

3) ปัมของไหล (Twin Head Metering Pump)

ชนิดของปั๊ม	QVF DN300
Stroke	แบบต่อเนื่อง ปรับค่าได้ 0-20 mm.
ความเร็ว	คงที่ 100 stroke per minute
อัตราการไหล	สูงสุดที่ 44 ลิตรต่อชั่วโมง

4) ส่วนของการเขย่า (Pulse unit)

Stokes	แบบต่อเนื่อง ปรับค่าได้ 0-20 mm.
Speed	แบบต่อเนื่อง ปรับค่าได้ 17-150 mm. stoke per minute
อัตราการไหล	มากที่สุดถึง 300 liters per hour

2.5 สัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวล (Mass Transfer Coefficient) [11]

2.5.1 อัตราการถ่ายเทมวล (Rate of Mass Transfer)

อัตราการถ่ายเทมวล คือ ผลคูณระหว่างสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลกับพื้นที่ที่ตั้งฉาก กับการถ่ายเทมวลและแรงขับ ซึ่งสามารถเขียนในรูปสมการได้ดังนี้

$$N_A = Ak(-\Delta\theta) \quad (2.14)$$

โดยที่ N_A คือ อัตราการถ่ายเทมวลของสาร A
 A คือ พื้นที่ที่อยู่ระหว่างการถ่ายเทมวล
 k คือ สัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวล
 $(-\Delta\theta)$ คือ แรงขับหรือผลต่างของความเข้มข้นของสาร

หมายเหตุ

1. หน่วยของสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลขึ้นอยู่กับหน่วยของความเข้มข้นของสาร, พื้นที่ตั้งฉาก กับการถ่ายเทมวล และหน่วยของอัตราการถ่ายเทมวล
2. ในของเหลว ความเข้มข้นอาจอยู่ในรูปของเศษส่วนโมล (Mole fraction) หรือ โมลต่อ ปริมาตร เป็นต้น ดังนั้นค่า $(-\Delta\theta)$ อาจอยู่ในรูปของ $(-\Delta x)$ $(-\Delta y)$ หรือ $(-\Delta c)$ ก็ได้ โดยที่ x และ y คือ เศษส่วนโมล และ c คือ ความเข้มข้นที่มีหน่วยโมลต่อปริมาตร

ในระบบของการสกัดของเหลวด้วยของเหลวที่ประกอบด้วย 2 วัฏภาคที่ไม่ละลายซึ่งกันและ กัน คือวัฏภาคกระจาย (d) และวัฏภาคต่อเนื่อง (c) สามารถเขียนสมการอัตราการถ่ายเทมวลได้ดังนี้

$$N_A = Ak_d(y_{AG} - y_{Ai}) = Ak_c(x_{AG} - x_{Ai}) \quad (2.15)$$

2.5.2 การหาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลเฉพาะที่ [11]

ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลเฉพาะที่ทั้งในวัฏภาคกระจาย และวัฏภาคต่อเนื่อง สามารถหาได้ โดยการทดลองหรือจากสูตร โดยประสบการณ์ของนักวิจัยหลาย ๆ ท่าน โดยอาศัยข้อมูลการถ่ายเทมวล ในหลาย ๆ ระบบมารวบรวมสร้างสมการขึ้น การเลือกใช้สมการควรใช้สมการที่มีภาวะการทดลองที่ใกล้เคียงกับภาวะของจริงที่จะออกแบบเครื่องมือแยกสาร ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลที่เกิดขึ้นจะหาได้จากการถ่ายเทมวลในภาวะต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นภายในหอสกัด ดังต่อไปนี้

2.5.2.1 การถ่ายเทมวลเนื่องจากการเกิดของหยด (Drop Formation)

จากงานวิจัยของ Skelland และ Minhas ในปี ค.ศ. 1971 ซึ่งได้ทำการวัดอัตราการถ่ายเทมวล ในช่วงระหว่างการเกิดของหยดในระบบที่ควบคุมโดยวัฏภาคกระจาย ดังนี้

$$k_{d,f} = 0.0432 \frac{d_p}{t_r} \left(\frac{d_o^2}{d_p g} \right)^{0.089} \left(\frac{d_p^2}{t_r D_{AB,d}} \right)^{-0.334} \left(\frac{m_d}{(r_d d_p g)^{1/2}} \right)^{-0.601} \quad (2.16)$$

โดยที่

$$t_r = \left(\frac{\pi d_p^3}{6} \right) \left(\frac{N_o}{Q_d} \right) \quad (2.17)$$

และจากงานวิจัยของ Skelland และ Hemler ในปี ค.ศ. 1969 ได้ให้ความสัมพันธ์ของค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลในวัฏภาคต่อเนื่องไว้ ดังนี้

$$k_{c,f} = 0.386 \left(\frac{D_{AB,c}}{t_r} \right)^{0.5} \left(\frac{\rho_c \gamma}{\Delta \rho g t_r \mu_c} \right)^{0.407} \left(\frac{g t_f^2}{d_p} \right)^{0.148} \quad (2.18)$$

(2) การถ่ายเทมวลเนื่องจากการลอยตัวของหยด (Drop Rise)

พฤติกรรมของหยดขณะลอยตัวมีหลายแบบซึ่งจะให้ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลที่แตกต่างกัน ดังต่อไปนี้

1) Rigid Drop

- ในวิภภาคกระจาย

$$k_{d,r} = -\frac{d_p}{6t} \ln \left[1 - \frac{\pi D^{1/2} t^{1/2}}{d_p / 2} \right] \quad (2.19)$$

- ในวิภภาคต่อเนื่อง

$$k_{c,r} = 0.74(d_c/d_p)(N_{Re})^{0.5}(N_{Sc})^{1/3} \quad (2.20)$$

สมการนี้ได้จากงานวิจัยของ Skelland และ Cornish ในปี ค.ศ. 1963

2) Circulating Drop

- ในวิภภาคกระจาย

$$k_{d,r} = 31.4 \frac{D_{AB,d}}{d_p} \left(\frac{4D_{AB,d}t}{d_p^2} \right)^{-0.34} \left(\frac{\mu_d}{\rho_d D_{AB,d}} \right)^{-0.125} \left(\frac{d_p V_s^2 \rho_c}{\gamma} \right) \quad (2.21)$$

- ในวิภภาคต่อเนื่อง

$$k_{c,r} = 0.6(D_c / d_p) N_{Re}^{0.5} N_{Sc}^{0.5} \quad (2.22)$$

สมการนี้ได้จากงานวิจัยของ Garner และ Tayeban ในปี ค.ศ. 1960

$$k_{d,r} = \frac{0.00375V_i}{(1 + \mu_d / \mu_c)} \quad (2.23)$$

สมการนี้ได้จากงานวิจัยของ Handlos และ Bavon ในปี ค.ศ. 1955 ซึ่งเป็นสมการที่ใช้กันมาก

- ในภูมิภาคต่อเนื่อง

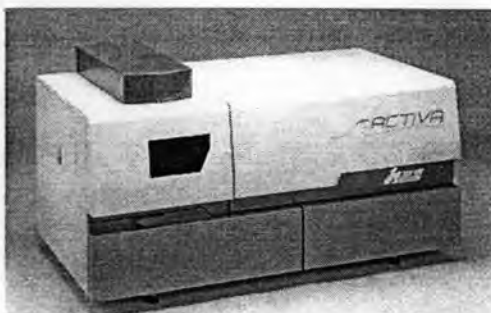
$$k_{c,r} = \left(\frac{D_{AB,C}}{d_p} \right) (50 + 0.0085 N_{Re}^{1.0} N_{Sc}^{0.7}) \quad (2.24)$$

สมการนี้ได้จากงานวิจัยของ Garner และ Tayeban ในปี ค.ศ. 1960

2.6 เครื่องมือวิเคราะห์

2.6.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการอาบรังสีนิวตรอน (Neutron Activation Analysis, NAA)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการอาบรังสีนิวตรอน เป็นวิธีการวิเคราะห์ธาตุโดยการยิงธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ด้วยอนุภาคนิวตรอน ซึ่งจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงภายในนิวเคลียส (Nuclear transformation) ของอะตอมของธาตุนั้น เกิดเป็นไอโซโทปรังสี ซึ่งจะมีสมบัติเฉพาะตัว คือ ครึ่งชีวิต ชนิดของรังสี และพลังงานที่ปลดปล่อยออกมา จากสมบัติเฉพาะตัวนี้ จะทำให้ทราบได้ว่าเป็นไอโซโทปรังสีของธาตุใด และจากปริมาณรังสีที่วัดได้ เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับปริมาณรังสีของสารมาตรฐานของธาตุนั้นๆ ที่ทราบน้ำหนักแน่นอน จะสามารถคำนวณปริมาณของธาตุที่ทำการวิเคราะห์ได้ [8]



รูปที่ 2.9 แสดงเครื่องมือวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP

2.6.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, ICP-AES) [17]

เป็นเทคนิคที่สะดวก รวดเร็ว ได้ค่าถูกต้องแม่นยำ นอกจากนั้นการเตรียมสารตัวอย่างยังทำได้ง่ายและรวดเร็ว ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างจะถูกสูบลัดเป็นฝอยในส่วนที่เป็นนิวบิลไลเซอร์ (Nubilizer) แล้วถูกส่งต่อไปยังส่วนที่เป็นเปลวพลาสมาของอาร์กอนเรียกว่า ไอซีพีทอช (ICP-Torch) ซึ่งถูกสปาร์ก (Spark) ในสนามของคลื่นวิทยุ โดยตัวอย่างจะระเหยและกลายเป็นไอเปลี่ยนเป็นอะตอมและไอออน ทั้งอะตอมและไอออนจะถูกกระตุ้นให้ขึ้นไปอยู่ในภาวะกระตุ้น (Excited state) เมื่ออะตอมคืนกลับสู่สถานะพื้น (Ground state) ก็จะคายพลังงานออกมาในรูปของ Characteristic radiation แสดงในรูปของความยาวคลื่น โดยความเข้มของแสงจะเปลี่ยนเป็นสัญญาณไฟฟ้าและผ่านเข้าเครื่องขยายสัญญาณ (PMT) แล้วจึงผ่านหน่วยประมวลผลต่อไป

2.6.2.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP มีขั้นตอนดังนี้

- 1) เตรียมสารละลายมาตรฐานของธาตุที่ต้องการวิเคราะห์
- 2) เตรียมสารตัวอย่าง

- ถ้าสารตัวอย่างเป็นของเหลว สามารถนำไปวัดได้ทันที

- ถ้าสารตัวอย่างเป็นของแข็ง ให้นำสารตัวอย่างประมาณ 0.1 กรัม ละลายด้วยกรดไนตริกเข้มข้น 2-3 มิลลิลิตร ถ้าไม่ละลายให้นำไปอุ่น แล้วทิ้งให้เย็น ปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร โดยใช้กรดไนตริกเข้มข้น 1%

3) นำสารละลายมาตรฐานและสารว่างไร้สิ่งตัวอย่าง (Blank) ซึ่งเป็นกรดไนตริกเข้มข้น 1% มาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ICP เพื่อทำเส้นโค้งเทียบมาตรฐาน (Calibration curve)

4) นำสารตัวอย่างมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ICP ถ้าหากสารตัวอย่างมีความเข้มข้นมากให้เจือจางด้วยกรดไนตริกเข้มข้น 1% โดยผลที่ได้อยู่ในรูปของความเข้มข้น

2.7 ประสิทธิภาพของการสกัด

2.7.1 ร้อยละของสารที่สกัดได้ (% Extractions)

$$\text{ร้อยละของสารที่สกัดได้ (\%การสกัด)} = \frac{\text{ค่าความเข้มข้นที่สกัดได้} \times 100}{\text{ค่าความเข้มข้นเริ่มต้น}} \quad (2.25)$$

2.7.2 ค่าการคัดเลือก (Selectivity) [13]

ร้อยละหรือเศษส่วนของปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ต้องการต่อปริมาณของผลพลอยได้อื่นๆ ที่ไม่ต้องการ ซึ่งเกิดขึ้นในกระบวนการ

$$\text{ค่าการคัดเลือก (Selectivity)} = \frac{\text{ค่าร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ}}{\text{ค่าร้อยละของปริมาณผลพลอยได้อื่นๆ}} \quad (2.26)$$

2.7.3 ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัว (The Distribution Coefficient: K_A)

ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัวของสาร สามารถบอกได้ว่าสารที่ต้องการสกัด มีการกระจายตัวเข้าสู่สารสกัดได้มากน้อยเพียงใด ถ้าค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัวของสารใดมาก แสดงได้ว่าสารนั้นมีสามารถถูกสกัดออกได้มาก ซึ่งแสดงได้ดังสมการ

$$K_A = \frac{\text{mass fraction of A in extracted phase}}{\text{mass fraction of A in raffinate phase}} \quad (2.27)$$