

# การสกัดยูเรเนียมจากน้ำทะเลโดยใช้แผ่นพอลิเอธิลีนความหนาแน่นต่ำ และความหนาแน่นสูงที่กราฟต์ด้วยหมู่ฟังก์ชันเอมีดอกซิม

## Uranium Recovery from Seawater Using Low-Density and High-Density Polyethylene Sheets Grafted with Amidoxime Functional Group

วรีภรณ์ รัตนิสสัย<sup>1\*</sup> และ ดุลยพงศ์ วงศ์แสง<sup>2</sup>

Vareeporn Ratnitsai<sup>1\*</sup> and Doonyapong Wongsawaeng<sup>2</sup>

<sup>1</sup> สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และคณิตศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลตะวันออก

<sup>2</sup> สาขาวิชาวิศวกรรมนิวเคลียร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

<sup>1</sup> Science and Mathematics Department, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Tawan-ok

<sup>2</sup> Nuclear Engineering Department, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University

Received : 19 April 2016

Accepted : 21 December 2016

Published online : 10 January 2017

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการสกัดยูเรเนียมจากน้ำทะเลโดยใช้แผ่นฟิล์มพอลิเอธิลีนที่มีหมู่ฟังก์ชัน Amidoxime เป็นตัวดูดจับ การเตรียมตัวดูดจับที่มีหมู่ฟังก์ชัน Amidoxime ทำโดยนำแผ่นฟิล์มพอลิเอธิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (Low density polyethylene: LDPE) และชนิดความหนาแน่นสูง (High density polyethylene: HDPE) ที่ความหนาแน่นต่าง ๆ กัน มากราฟต์กับมอนอเมอร์ที่ประกอบด้วยอะคริโลไนไตรล์และกรดเมธะคริลิก แล้วฉายรังสีแกมมาแบบ Simultaneous irradiation ที่ความแรงรังสีรวม 40 กิโลเกรย์ จากนั้นเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชัน Cyano ที่กราฟต์อยู่บนผิวของแผ่นฟิล์มให้เป็นหมู่ฟังก์ชัน Amidoxime โดยทำปฏิกิริยากับ Hydroxylamine hydrochloride ผลการทดลองพบว่าค่า Degree of cografting ของแผ่นฟิล์มที่หนา (200  $\mu\text{m}$ ) มีค่าต่ำกว่าแผ่นฟิล์มที่บาง (100  $\mu\text{m}$ ) อยู่ 14% และค่า Degree of cografting ของแผ่นฟิล์ม LDPE มีค่าสูงกว่า HDPE โดยค่า Degree of cografting ที่สูงจะส่งผลให้มี Amidoxime group density มากและมีความสามารถในการดูดจับยูเรเนียมจากน้ำทะเลได้ดี ดังนั้นแผ่นฟิล์ม LDPE ที่บางจึงเหมาะสมที่จะเป็นวัสดุตั้งต้นเพื่อสังเคราะห์เป็นตัวดูดจับยูเรเนียม หลังจากแช่แผ่นฟิล์ม Amidoximated LDPE ที่หนา 100  $\mu\text{m}$  ในน้ำทะเลในห้องปฏิบัติการวิจัยเป็นเวลา 1 เดือน พบว่าประสิทธิภาพการดูดจับยูเรเนียมจากน้ำทะเลเท่ากับ 0.42 กรัมต่อกิโลกรัมตัวดูดจับ

**คำสำคัญ :** การสกัดยูเรเนียม, น้ำทะเล, หมู่ฟังก์ชันเอมีดอกซิม, การกราฟต์ด้วยการฉายรังสี, แผ่นพอลิเอธิลีน

\*Corresponding author. E-mail : v\_vareeporn@yahoo.com

## Abstract

This research studied uranium recovery from seawater using polyethylene sheets grafted with amidoxime functional group to adsorb uranium. Low density polyethylene (LDPE) and high density polyethylene (HDPE) sheets with different thicknesses were grafted with acrylonitrile and methacrylic acid monomers using simultaneous irradiation technique with the gamma ray dose of 40 kGy. The cyano group grafted onto the film surface was converted into the amidoxime functional group by reaction with hydroxylamine hydrochloride. Results revealed that the degree of cografting of a 200- $\mu\text{m}$  thick film was 14% lower than that of a 100- $\mu\text{m}$  thick film, and that the degree of cografting of LDPE film was higher than that of HDPE film. Because a high degree of cografting results in a high amidoxime group density and an enhanced uranium adsorption from seawater, a thin LDPE film is suitable as a substrate to synthesize the uranium adsorbent. After submerging the 100- $\mu\text{m}$  thick amidoximated LDPE film in seawater in a laboratory for 1 month, the uranium adsorption capacity was evaluated to be 0.42 g/kg adsorbent.

**Keywords** uranium recovery, seawater, amidoxime functional group, radiation grafting, polyethylene sheet

## บทนำ

ยูเรเนียมจากธรรมชาติเป็นวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องปฏิกรณ์ปรมาณูวิจัย และเครื่องปฏิกรณ์ปรมาณูกำลัง ซึ่งทรัพยากรยูเรเนียมโดยทั่วไปได้มาจากการทำเหมืองแร่ยูเรเนียมรวมถึงเป็นหางแร่จากเหมืองแร่ประเภทอื่นๆ ด้วย และหากใช้สมมติฐานว่าความต้องการยูเรเนียมในโลกมีค่าคงที่ต่อไปในอนาคต คาดว่าจะมีทรัพยากรยูเรเนียมใช้ได้อีกประมาณ 80 ปี อย่างไรก็ตามเนื่องจากมีการประมาณว่ามียูเรเนียมมากถึง 4.5 พันล้านตันละลายอยู่ในน้ำทะเลทั่วโลก จึงมีนักวิจัยทำการศึกษาวิจัยมากมายเพื่อสกัดยูเรเนียมจากน้ำทะเล ซึ่งหากสามารถสกัดยูเรเนียมได้เพียงครึ่งหนึ่งของปริมาณดังกล่าว จะมียูเรเนียมสำหรับอุตสาหกรรมนิวเคลียร์เป็นเวลานานถึง 6,500 ปี โดยใช้สมมติฐานว่าการผลิตกระแสไฟฟ้าจากโรงไฟฟ้านิวเคลียร์ทั่วโลกเพิ่มขึ้นเป็น 8 เท่า (ประมาณ 3,000 กิโลวัตต์) ของค่าปัจจุบัน ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่ายูเรเนียมในน้ำทะเลเป็นทรัพยากรธรรมชาติที่มีอยู่อย่างไม่จำกัด

น้ำทะเลประกอบด้วยแร่ธาตุเป็นจำนวนมาก ซึ่งสามารถตรวจพบแร่ธาตุได้มากกว่า 80 ชนิด อย่างไรก็ตามคุณสมบัติทางเคมีของน้ำทะเลถูกควบคุมโดยไอออนหลักๆ อยู่ 6 ชนิด คือ  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ , และ  $\text{SO}_4^{2-}$  ซึ่งมีปริมาณที่มากกว่า 99.5% ของไอออนทั้งหมดที่มีอยู่ในน้ำทะเล (Klaus, 1984) ยูเรเนียมที่อยู่ในน้ำทะเลมีความเข้มข้นเฉลี่ยประมาณ 3.3 ส่วนในล้านส่วน (ต่ำกว่าความเข้มข้นเฉลี่ยในแผ่นเปลือกโลกอยู่ประมาณ 1,000 เท่า) และส่วนใหญ่อยู่ในรูปของ Tricarbonate uranyl anion,  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$  ดังแสดงในตารางที่ 1 นอกจากนี้ความเข้มข้นของยูเรเนียมในน้ำทะเลมีค่าคงที่ในเกือบทุกบริเวณของมหาสมุทรและในทุกระดับความลึก (Ku *et al.*, 1997; Gideon *et al.*, 2003; Ratnitsai *et al.*, 2015). Ratnitsai *et al.* (Ratnitsai *et al.*, 2015) ตรวจวัดความเข้มข้นของยูเรเนียมในทะเลอินเดียและอ่าวไทย พบว่ามีอยู่ประมาณ 3 ส่วนในล้านส่วน ในทุกบริเวณตั้งแต่ผิวน้ำจนถึงที่ระดับความลึก 150 เมตร

ตารางที่ 1 ความเข้มข้นของยูเรเนียมในรูปแบบเคมีต่างๆ ที่ละลายอยู่ในน้ำทะเลธรรมชาติ ที่อุณหภูมิ 25°C และ pH 8.1

(Klaus, 1984)

รูปทางเคมี	ความเข้มข้น (mol/L)	สัดส่วนโดยน้ำหนัก (%)
$\text{UO}_2^{2+}$	$1.53 \times 10^{-17}$	$0.01 \times 10^{-5}$
$\text{UO}_2(\text{OH})_2$	$1.53 \times 10^{-12}$	0.01
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$	$5.46 \times 10^{-11}$	0.39
$[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^-$	$2.43 \times 10^{-10}$	1.75
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$	$1.37 \times 10^{-8}$	98.82

ได้มีการศึกษาการสกัดยูเรเนียมจากน้ำทะเลครั้งแรกตั้งแต่ปี ค.ศ. 1953 และมีการศึกษาที่ประสบความสำเร็จเป็นจำนวนมาก โดยตัวดูดซับยูเรเนียมที่ทำการศึกษาที่ผ่านมา แบ่งออกได้เป็น 4 ประเภท คือ แผ่นเมมเบรนที่มีรูพรุน พอลิเมอร์ สารประกอบอินทรีย์ (เช่น Lead naphthalene tetracarboxylate, lead pyrophosphate, lead stannate, lead sulfide, hydrous titanium oxide และ basic zinc carbonate) และหมู่ฟังก์ชันเคมีที่ต่อกิ่งบน Substrate โดยหมู่ฟังก์ชันที่สามารถดูดซับยูเรเนียมในน้ำทะเลโดยใช้หลักการแทนที่ของไอออนคาร์บอเนตที่อยู่ในรูปของ  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$  แสดงในตารางที่ 2 โดยหมู่ฟังก์ชัน Amidoxime เป็นหมู่ฟังก์ชันที่มีประสิทธิภาพสูงสุดในปัจจุบันซึ่งจะนำมาศึกษาและใช้ประโยชน์ในงานวิจัยนี้

**ตารางที่ 2** หมู่ฟังก์ชันที่สามารถดูดซับยูเรเนียมในน้ำทะเลโดยใช้หลักการแทนที่ของไอออนคาร์บอเนตที่อยู่ในรูปของ  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$  (Klaus, 1984)

Functional groups	Structure
Oximes	
Amidoximes	
Hydroxamic acids	
Hydroxylamines	
1, 3-Diketones	
Dithiocarbaminates	
o-Dihydroxyaromatics	
o-Diaminoaromatics	
o-Hydroxyazoaromatics	

Tamada (Tamada, 2009) ได้รายงานความก้าวหน้าที่สำคัญในเรื่องการสกัดยูเรเนียมจากน้ำทะเลโดยนักวิจัยชาวญี่ปุ่น ซึ่งได้ศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการกราฟต์ด้วยการฉายรังสีแกมมาเพื่อให้เกิดหมู่ฟังก์ชัน Amidoxime บนพื้นผิวของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE) ทั้งแบบแผ่นและแบบเส้นใย ซึ่งพบว่าตัวดูดซับแบบแผ่นที่ผ่านการแช่ในน้ำทะเลที่ Okinawa เป็นเวลานาน 30 วันที่อุณหภูมิ 30°C สามารถดูดซับยูเรเนียมได้ประมาณ 1.5 มิลลิกรัมต่อกรัมตัวดูดซับและตัวดูดซับแบบแผ่นที่แช่ในน้ำทะเลที่ Aomori เป็นระยะเวลาเท่ากันซึ่งน้ำทะเลมีอุณหภูมิ 20°C สามารถดูดซับยูเรเนียมได้เพียง 0.5 มิลลิกรัมต่อกรัมตัวดูดซับเท่านั้น ซึ่งสรุปได้ว่าความแตกต่างของอุณหภูมิ น้ำทะเลที่ 10°C ส่งผลให้การดูดซับ

ยูเรเนียมต่างกันถึง 1.5 เท่า และผลของเส้นใย LDPE ซึ่งมีพื้นที่ผิวมากกว่าแผ่น LDPE ส่งผลให้การดูดซับยูเรเนียมมากกว่า 2 เท่า ทำให้เมื่อรวมผลทั้ง 2 ประการแล้ว การแช่เส้นใยตัวดูดซับในน้ำทะเลที่มีอุณหภูมิสูงกว่า สามารถดูดซับยูเรเนียมได้มากกว่าถึง 3 เท่าเมื่อเทียบกับการแช่แผ่นตัวดูดซับในน้ำทะเลที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า

จากผลที่กล่าวมา จะเห็นได้ชัดว่าพื้นที่ผิวของตัวดูดซับมีบทบาทสำคัญต่อประสิทธิภาพการดูดซับยูเรเนียมมาก Ratnitsai *et. al.* (Ratnitsai *et. al.*, 2015) ได้ศึกษาเรื่อง การเพิ่มประสิทธิภาพของการสกัดยูเรเนียมจากน้ำทะเลโดยใช้เส้นใย Amidoxime ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดโครมิก ซึ่งกรดโครมิกถูกนำมาใช้เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวของพอลิเมอร์ (Wang *et. al.*, 2009) ผลการวิจัยพบว่าเมื่อเส้นใย LDPE ถูกปรับปรุงด้วยกรดโครมิกเป็นเวลานาน 20 นาที และจุ่มในมอนอเมอร์อะคริไนด์ไนไตรล์ (Acrylonitrile) : กรดเมธะคริลิก (Methacrylic acid) ที่อัตราส่วน 60 : 40 โดยปริมาตร และฉายรังสีแกมมาที่ความแรงรังสี 40 กิโลเกรย์ จะได้ประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุดที่ประมาณ 90% ซึ่งมีค่าสูงขึ้น 30% เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่นที่ได้ค่าเพียง 70% (Kawai *et. al.*, 2000) จากนั้นนำเส้นใยที่สังเคราะห์ได้ไปแช่ในน้ำทะเลที่ชายฝั่งทะเลอันดามันเป็นเวลา 4 สัปดาห์ พบว่าสามารถดูดซับยูเรเนียมได้ถึง 2.06 กรัมต่อกิโลกรัมตัวดูดซับ ซึ่งมีค่าสูงกว่างานวิจัยอื่นถึง 37% (Tamada, 2009) โดยค่าการกราฟต์และประสิทธิภาพการดูดซับยูเรเนียมที่เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญนี้ เป็นผลมาจากการเพิ่มพื้นที่ผิวของเส้นใย LDPE โดยการกัด้วยกรดโครมิก

ถึงแม้ผลการวิจัยแสดงให้เห็นว่าเส้นใย LDPE มีประสิทธิภาพการดูดซับยูเรเนียมได้ดีกว่า LDPE แบบแผ่นมาก อย่างไรก็ตามเส้นใย LDPE ไม่ได้ถูกนำมาใช้กันอย่างกว้างขวางในเชิงพาณิชย์ซึ่งหาซื้อได้ยาก ในทางตรงกันข้าม LDPE และพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE) แบบแผ่น ถูกนำมาใช้งานอยู่ทั่วไป เช่น บรรจุภัณฑ์และถุงพลาสติก จึงจัดหาซื้อได้ง่าย นอกจากนี้ ถุงพลาสติกยังไม่สามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ (ยกเว้นชนิด Biodegradable plastic) จึงกลายเป็นสิ่งปฏิกูลอยู่ในสิ่งแวดล้อมเป็นระยะเวลาหลายปี การนำสิ่งเหล่านี้ไปใช้เป็นวัสดุตั้งต้นเพื่อใช้ในการสกัดยูเรเนียมจากน้ำทะเลเป็นการใช้ซ้ำทรัพยากรเหล่านี้และยังช่วยลดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาประสิทธิภาพของแผ่นฟิล์ม LDPE และ HDPE ที่ความหนาต่างๆ กัน โดยนำมาใช้เป็นวัสดุตั้งต้นแล้วกราฟต์กับมอนอเมอร์ด้วยการฉายรังสีแกมมา เพื่อผลิตเป็นแผ่นฟิล์มสำหรับดูดซับยูเรเนียมจากน้ำทะเล

## วิธีดำเนินการวิจัย

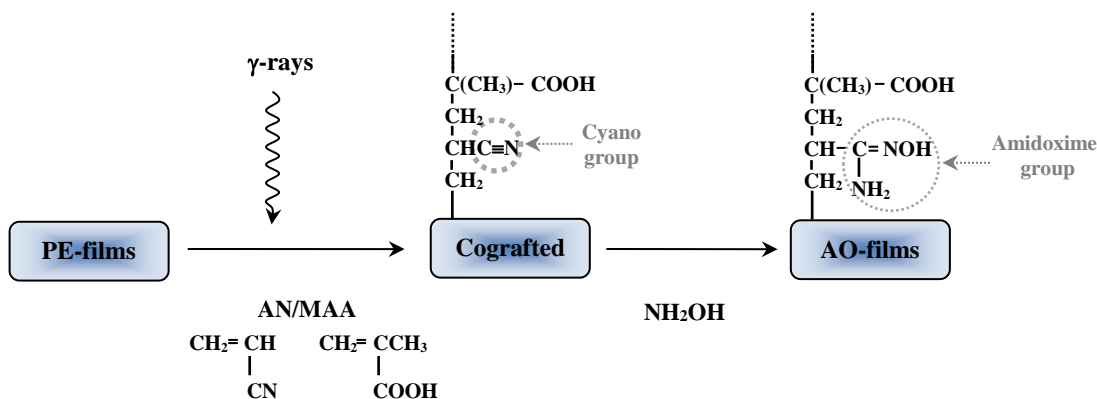
### 1. วัสดุและอุปกรณ์

แผ่นฟิล์ม LDPE และ HDPE ผลิตจากบริษัท พีรีแพค ประเทศไทย จำกัด ความหนาของแผ่นฟิล์มที่ใช้ในงานวิจัยคือ 100, 150 และ 200  $\mu\text{m}$  ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์เพื่ออุปโภคขึ้นอยู่กับการใช้งาน แผ่นฟิล์มสำหรับวัสดุตั้งต้นมีขนาด 3×3 เซนติเมตร และการสังเคราะห์แผ่นฟิล์มที่มีหมู่ฟังก์ชัน Amidoxime ใช้สารเคมีดังนี้ Acrylonitrile (AN), Methacrylic acid (MAA), Dimethyl sulfoxide (DMSO), N,N-dimethylformamide (DMF), Hydroxylamine hydrochloride ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ), Methanol และ Potassium hydroxide (KOH) สารเคมีเหล่านี้เป็นชนิด Analytical grade จัดซื้อจากบริษัท Merck-Shuchardt ส่วน Deionized water (DI water) จัดซื้อจากบริษัท อาร์เอชเค กรุ๊ป จำกัด (ประเทศไทย) นอกจากนี้ยังมีสารละลาย Tricarbonate uranyl,  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$  และน้ำทะเลจากทะเลอันดามัน

2. วิธีการสังเคราะห์

2.1 การก่อให้เกิด Graft copolymerization โดยใช้รังสี

ในช่วงแรกของการสังเคราะห์นี้ได้ดำเนินขั้นตอนตามงานวิจัยของ Ratnitsai et. al. (Ratnitsai et. al., 2015) ดังแสดงในภาพที่ 1



ภาพที่ 1 การเตรียมแผ่นฟิล์ม Amidoxime

งานวิจัยนี้ทำการกราฟต์ด้วยวิธีการฉายรังสีแบบ Simultaneous irradiation ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้ นำแผ่นฟิล์ม LDPE และ HDPE จุ่มในภาชนะที่มีสารละลายมอนอเมอร์ AN : MMA ที่ 60 : 40 โดยปริมาตร เมื่อ MMA ถูกฉายรังสีพร้อมกับวัสดุ จะทำให้วัสดุนั้นมีคุณสมบัติเพิ่มความชอบน้ำ และอัตราส่วนผสมของสารละลายมอนอเมอร์ที่เหมาะสมนั้นนำมาจากงานวิจัยของ Kawai et. al. (Kawai et. al., 2000) ซึ่งศึกษาความแตกต่างของอัตราส่วนผสมและสารเคมี และสรุปได้ว่า AN : MMA ที่อัตราส่วนผสมนี้มีความเหมาะสมที่สุดในการดูดซับยูเรเนียม จากนั้นนำภาชนะดังกล่าวไปฉายรังสีแกมมาจากโคบอลต์-60 (เครื่องฉายรังสี Gammacell 220 Excel ที่สำนักงานปรมาณูเพื่อสันติ ประเทศไทย อัตราปริมาณรังสี 6.21 กิโลเกรย์ต่อชั่วโมง) โดยปริมาณรังสีที่เหมาะสมคือ 40 กิโลเกรย์ (Ratnitsai et. al., 2015) หลังจากการฉายรังสีแล้ว นำแผ่นฟิล์มที่ผ่านการกราฟต์มาล้างด้วย DMF เพื่อชะล้าง Homopolymer ที่ยังเหลือตกค้างออกจากพื้นผิวของแผ่นฟิล์ม แล้วนำแผ่นฟิล์มมาอบแห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้ได้น้ำหนักที่คงที่ และนำน้ำหนักของแผ่นฟิล์มมาคำนวณหาค่า Degree of cografting จากสมการ

$$\text{Degree of cografting} = \frac{(W_1 - W_0)}{W_0} \times 100 (\%) \tag{1}$$

โดยที่  $W_0$  คือ น้ำหนักของแผ่นฟิล์มเริ่มต้น และ  $W_1$  คือ น้ำหนักของแผ่นฟิล์มที่ผ่านการกราฟต์ จากนั้นทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของหมู่ฟังก์ชัน Cyano บนแผ่นฟิล์มโดยใช้เทคนิค Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy

## 2.2 การ Amidoximation ของหมู่ฟังก์ชัน Cyano

หมู่ฟังก์ชัน Cyano ที่เกิดการกราฟต์อยู่บนผิวของแผ่นฟิล์ม ถูกเปลี่ยนให้เป็นหมู่ฟังก์ชัน Amidoxime โดยการนำแผ่นฟิล์มที่ผ่านการกราฟต์แล้วมาแช่ในสารละลาย 3 (w/v)%  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  (50/50 (v/v)% น้ำ/Methanol และทำให้เป็นกลางที่ pH เท่ากับ 7 โดยเติมสารละลาย KOH) ที่อุณหภูมิ  $80^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากทำปฏิกิริยาแล้ว ล้างแผ่นฟิล์มด้วยสารละลาย Methanol ผสมกับน้ำ และจุ่มแผ่นฟิล์มลงใน 1 M HCl ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 15 นาที ต่อจากนั้นล้างแผ่นฟิล์มด้วย DI water ซ้ำหลาย ๆ ครั้ง แล้วนำแผ่นฟิล์มมาอบแห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ  $50^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้ได้น้ำหนักที่คงที่และคำนวณหาค่า Amidoxime group density จากสมการ

$$\text{Amidoxime group density} = \frac{(W_2 - W_1)}{69.5 W_2} \times 1000 \quad (\text{mol/kg}) \quad (2)$$

โดยที่  $W_2$  คือ น้ำหนักของแผ่นฟิล์ม Amidoxime ที่สังเคราะห์ได้ จากนั้นทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของหมู่ฟังก์ชัน Amidoxime บนแผ่นฟิล์มโดยใช้เทคนิค FTIR ในขั้นตอนสุดท้าย ทำการปรับสภาพของแผ่นฟิล์มให้เป็นอัลคาไลน์ โดยจุ่มแผ่นฟิล์มลงในสารละลาย 2.5 (w/v)% KOH ที่อุณหภูมิ  $80^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (Zhang *et. al.*, 2003; Seko *et. al.*, 2005; Zhang *et. al.*, 2005) ซึ่งหากแผ่นฟิล์มไม่ผ่านกระบวนการปรับสภาพให้เป็นอัลคาไลน์นี้แล้ว จะทำให้การดูดซับยูเรเนียมมีประสิทธิภาพต่ำมาก (Zhang *et. al.*, 2003; Seko *et. al.*, 2005; Zhang *et. al.*, 2005) ก่อนที่จะทำการทดลองดูดซับยูเรเนียม ล้างแผ่นฟิล์มด้วย DI water ซ้ำหลาย ๆ ครั้ง (Kawai *et. al.*, 2000)

## 2.3 การชะล้างยูเรเนียมออกจากแผ่นฟิล์ม Amidoximated LDPE และ Amidoximated HDPE

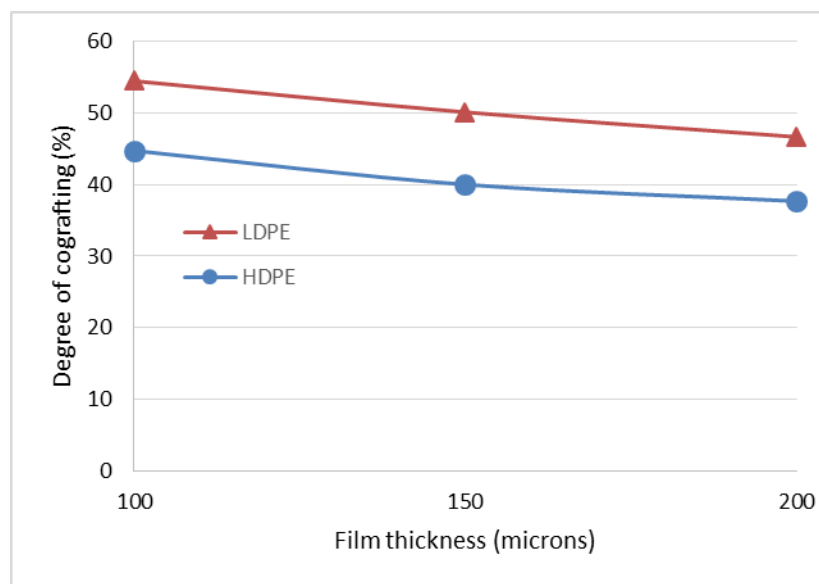
การสกัดยูเรเนียมจากน้ำทะเลโดยใช้แผ่นฟิล์ม Amidoximated LDPE และ Amidoximated HDPE นี้ดำเนินการภายในห้องปฏิบัติการวิจัย โดยจุ่มแผ่นฟิล์มที่สังเคราะห์ได้ในน้ำทะเลที่เก็บมาจากทะเลอันดามัน น้ำทะเลบรรจุในภาชนะขนาด 100 ลิตร แล้วเติมสารละลาย  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$  ลงไปในน้ำทะเลเพื่อให้มีความเข้มข้นของยูเรเนียมที่ 500 ppb เพื่อให้มีปริมาณยูเรเนียมเพียงพอต่อการดูดซับ และติดตั้งเครื่องปั้มน้ำที่ใช้ในตู้เลี้ยงปลาที่ตำแหน่งล่างสุดของภาชนะเพื่อทำให้น้ำทะเลมีการไหลเวียนอย่างต่อเนื่อง

หลังจากทำการแช่ตัวดูดซับเป็นเวลา 1 เดือน นำแผ่นฟิล์มขึ้นมาจากในน้ำทะเล แล้วล้างด้วย DI water ต่อจากนั้นจุ่มแผ่นฟิล์มในสารละลาย 1 M HCl ที่อุณหภูมิ  $50^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อชะล้างโลหะที่ถูกดูดซับไว้ (Ratnitsai *et. al.*, 2015) ปริมาตรของ HCl ที่ใช้ชะล้างต่อตัวอย่างคือ 200 มิลลิลิตร HCl ถูกต้มจนเดือดอย่างช้าๆ จนกระทั่งของเหลวระเหยหมด สิ่งที่เหลืออยู่ด้านล่างของบีกเกอร์คือแร่ธาตุต่างๆ ซึ่งมีลักษณะสีขาวและบางบริเวณมีสีเหลืองอ่อนๆ ต่อจากนั้นเติมสารละลาย 2% Nitric acid ลงในบีกเกอร์เพื่อละลายแร่ธาตุทั้งหมด และทำการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของยูเรเนียมโดยใช้ Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer (ICP-AES)

## ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล

### 1. Degree of cografting ของ AN/MAA บนพื้นผิวของแผ่นฟิล์ม LDPE และ HDPE

รังสีแกมมาส่งผลให้เกิดกราฟต์มอนอเมอร์ AN และ MAA บนพื้นผิวของแผ่นฟิล์ม ภาพที่ 2 แสดงค่า Degree of cografting ที่ความหนาต่างๆ ของแผ่นฟิล์มทั้ง 2 ชนิด



ภาพที่ 2 ผลการคำนวณ Degree of cografting

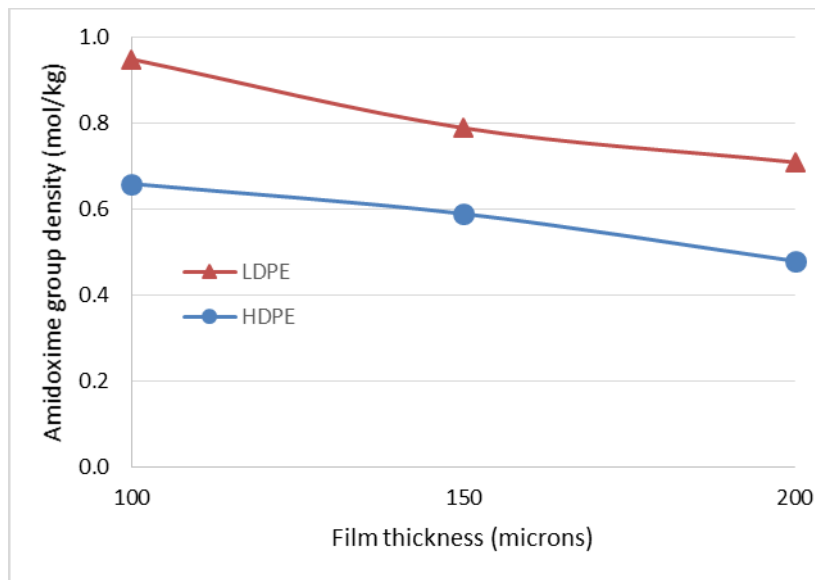
จะเห็นได้ว่าทั้ง LDPE และ HDPE ที่มีความหนาของแผ่นฟิล์มมาก จะมีค่า Degree of cografting ต่ำกว่าแผ่นฟิล์มบาง ทั้งนี้เนื่องจาก Degree of cografting คำนวณได้จากน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของแผ่นฟิล์มที่ถูกกราฟต์ เนื่องจากระหว่างกราฟต์ด้วยการฉายรังสีนั้น ในแต่ละชนิดของแผ่นฟิล์มจะเกิดการกราฟต์ของมอนอเมอร์บนพื้นผิวของแผ่นฟิล์มที่เท่ากันโดยประมาณ ทำให้แผ่นฟิล์มที่หนามีร้อยละของน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นที่ต่ำกว่าแผ่นฟิล์มที่บาง ส่งผลให้ได้ค่า Degree of cografting ที่ต่ำกว่า อย่างไรก็ตามค่า Degree of cografting ที่ลดลงนั้น ไม่ได้มีนัยสำคัญมากนัก เนื่องจากเมื่อความหนาของแผ่นฟิล์มเพิ่มขึ้นจาก 100 ไมโครเมตร เป็น 200 ไมโครเมตร ค่า Degree of cografting ลดลงเพียง 14% เท่านั้น

ค่า Degree of cografting ของแผ่นฟิล์ม HDPE มีค่าต่ำกว่า LDPE เนื่องจากห่วงโซ่พอลิเมอร์ของ HDPE อยู่ชิดกันมากกว่า LDPE ดังนั้นจึงมีพื้นที่ว่างไม่มากนักระหว่างห่วงโซ่พอลิเมอร์เพื่อทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ ส่งผลให้ประสิทธิภาพการเกิดกราฟต์มีค่าต่ำกว่า อย่างไรก็ตามค่า Degree of cografting ของ HDPE ไม่ได้ต่ำกว่าค่าของ LDPE มากนัก เนื่องจากที่มีค่าประมาณ 80% ของ LDPE

### 2. Amidoxime group density

หมู่ฟังก์ชัน Cyano ถูกเปลี่ยนเป็นหมู่ฟังก์ชัน Amidoxime โดยปฏิกิริยาของสารละลาย  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  ภาพที่ 3 แสดงค่า Amidoxime group density ที่ความหนาต่างๆ ของแผ่นฟิล์มทั้ง 2 ชนิด



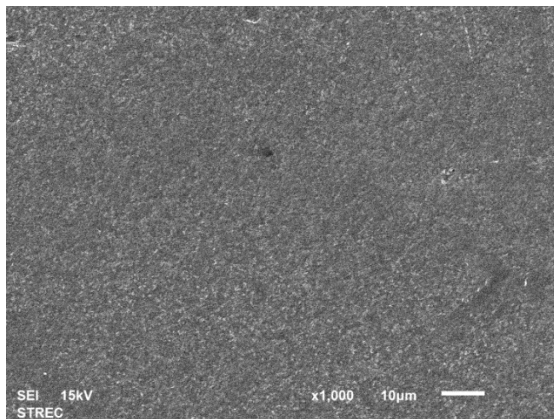


ภาพที่ 3 ผลการคำนวณ Amidoxime group density

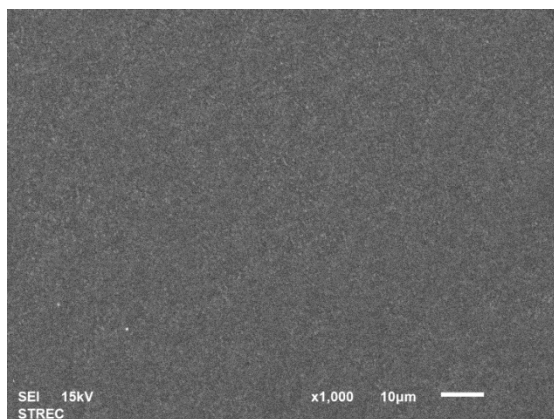
สามารถสังเกตได้ว่า ภาพที่ 3 มีแนวโน้มใกล้เคียงกับภาพที่ 2 เนื่องจากการคำนวณ Amidoxime group density อาศัยร้อยละความแตกต่างของมวลก่อนและหลังกระบวนการ Amidoximation ทำให้วัสดุตั้งต้นที่มีความหนาแน่นมากกว่าจะมีค่า Amidoxime group density ที่ต่ำกว่าวัสดุตั้งต้นที่มีความหนาแน่นน้อยกว่า ซึ่งเป็นเหตุผลเดียวกับกับค่า Degree of cografting ของ HDPE ที่ต่ำกว่า LDPE นั่นเอง

### 3. ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

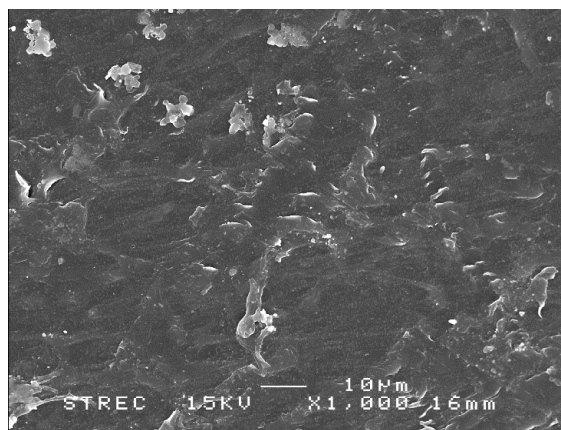
ภาพที่ 4(a) และ 4(b) แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของแผ่นฟิล์ม HDPE ก่อนการกราฟต์ และ LDPE ก่อนการกราฟต์ ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าพื้นผิวของ HDPE มีความขรุขระมากกว่าพื้นผิวของ LDPE ถ้าหากพิจารณาผลของความขรุขระของพื้นผิวพอลิเมอร์เพียงอย่างเดียวแล้ว อาจส่งผลให้ Degree of cografting ของแผ่นฟิล์ม HDPE มีค่าสูงกว่า LDPE แต่อย่างไรก็ตาม ผลที่ได้จากการวิจัยนั้น Degree of cografting ของแผ่นฟิล์ม LDPE มีค่าสูงกว่า HDPE จึงแสดงให้เห็นว่า ผลอันเนื่องมาจากห่วงโซ่พอลิเมอร์ของ HDPE ที่อยู่ชิดกันมากกว่า LDPE มีความสำคัญมากกว่าผลอันเนื่องมาจากความขรุขระของพื้นผิวพอลิเมอร์



4(a)



4(b)



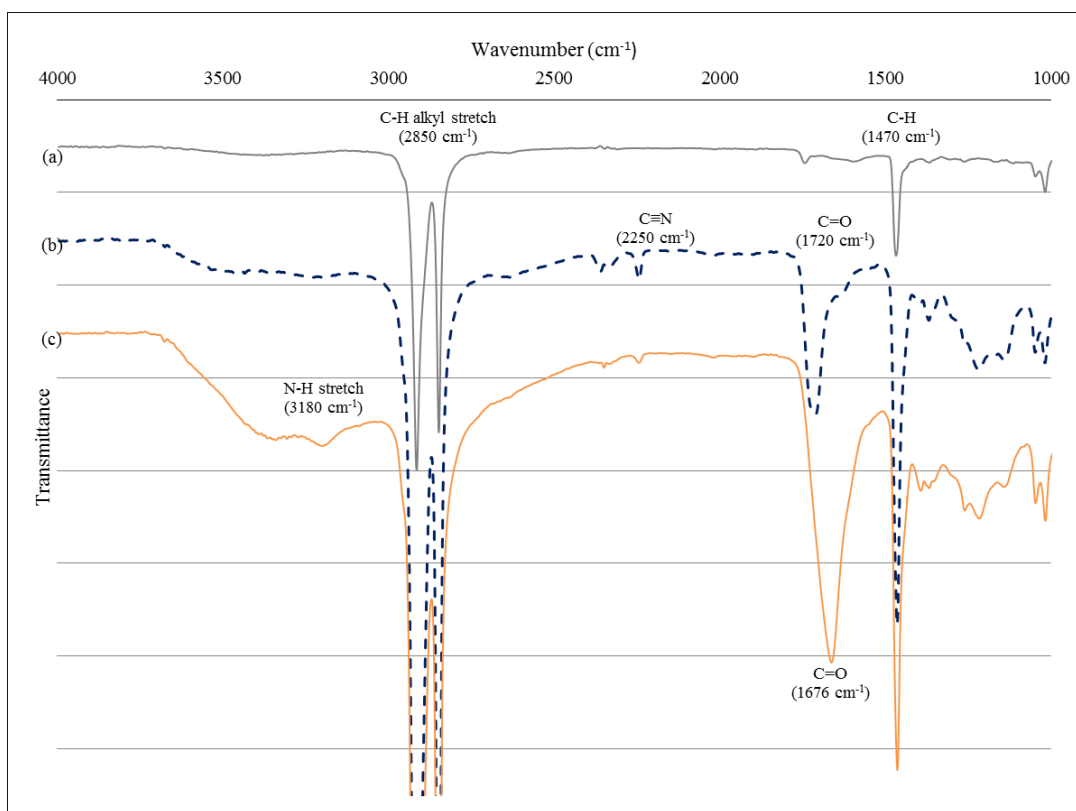
4(c)

**ภาพที่ 4 :** 4(a) ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของแผ่นฟิล์ม HDPE ก่อนการกราฟต์  
 4(b) ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของแผ่นฟิล์ม LDPE ก่อนการกราฟต์  
 4(c) ผลการวิเคราะห์แผ่นฟิล์ม Amidoximated LDPE ที่สังเคราะห์ได้ที่มีหมู่ฟังก์ชัน Amidoxime อยู่บนพื้นผิว

ภาพที่ 4(c) แสดงผลการวิเคราะห์ของแผ่นฟิล์ม Amidoximated LDPE ที่สังเคราะห์ได้ที่มีหมู่ฟังก์ชัน Amidoxime อยู่บนพื้นผิว สามารถเห็นได้อย่างชัดเจนว่าแผ่นฟิล์ม Amidoximated LDPE ที่สังเคราะห์ได้ มีวัสดุเคลือบเกาะติดอยู่บนพื้นผิว ซึ่งมีลักษณะแตกต่างจากแผ่นฟิล์ม LDPE ก่อนการกราฟต์ ซึ่งวัสดุที่เคลือบเกาะนี้ จะทำการวิเคราะห์ในลำดับต่อไปด้วยเทคนิค FTIR เพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ของหมู่ฟังก์ชันเพื่อยืนยันว่าเป็นหมู่ฟังก์ชัน Amidoxime

#### 4. การพิสูจน์เอกลักษณ์ของหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR

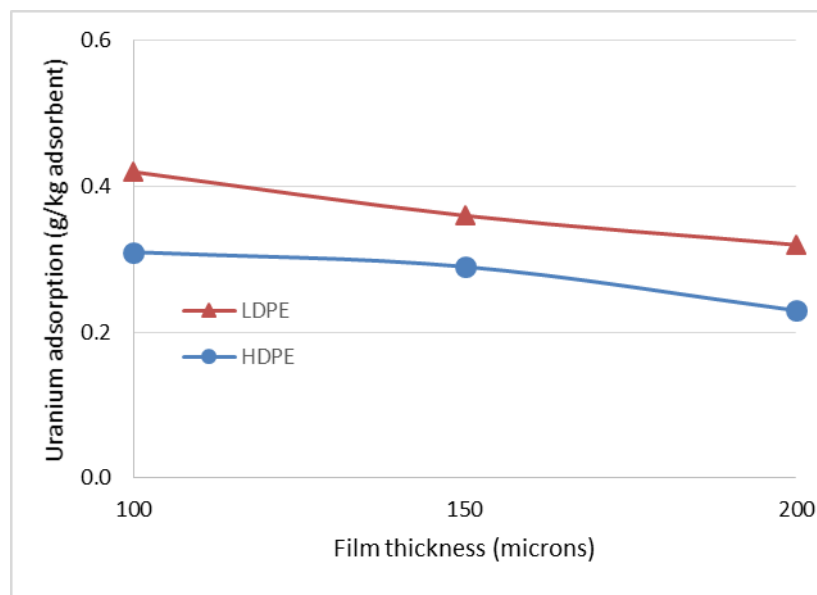
ภาพที่ 5 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR ดังนี้ (a) เป็นสเปกตรัมของแผ่นฟิล์ม LDPE ซึ่งแสดงพีค C-H alkyl stretch และ C-H ของพอลิเอทิลีนที่เลขคลื่น 2850 และ 1470  $\text{cm}^{-1}$  ตามลำดับ หลังจากกราฟต์ด้วยการฉายรังสีจะได้เป็นแผ่นฟิล์ม LDPE ที่กราฟต์ด้วย AN/MAA ดังสเปกตรัม (b) ที่เลขคลื่น 2250 และ 1720  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงหมู่ฟังก์ชัน  $\text{C}\equiv\text{N}$  ของ poly(acrylonitrile) และ  $\text{C}=\text{O}$  ของ poly(methacrylic acid) ตามลำดับ ในสเปกตรัม (c) พบว่าหมู่ฟังก์ชัน Cyano ( $\text{C}\equiv\text{N}$  ที่ 2250  $\text{cm}^{-1}$ ) หายไปเกือบทั้งหมด และเกิดพีคของ N-H stretch และ  $\text{C}=\text{O}$  ของหมู่ฟังก์ชัน Amidoxime ที่เลขคลื่น 3180 และ 1676  $\text{cm}^{-1}$  ตามลำดับขึ้นมาแทนที่ ผลเหล่านี้ยืนยันถึงการเปลี่ยนจากหมู่ฟังก์ชัน Cyano เป็นหมู่ฟังก์ชัน Amidoxime อย่างไรก็ตามหมู่ฟังก์ชัน Cyano ไม่ได้ถูกเปลี่ยนไปทั้งหมด เนื่องจากในสเปกตรัม (c) ยังสามารถสังเกตเห็นพีคของ  $\text{C}\equiv\text{N}$  ที่เลขคลื่น 2250  $\text{cm}^{-1}$  อยู่เล็กน้อย



ภาพที่ 5 สเปกตรัม FTIR ของ (a) แผ่นฟิล์ม LDPE, (b) แผ่นฟิล์มที่กราฟต์ด้วย AN/MAA และ (c) แผ่นฟิล์ม Amidoxime

## 5. ประสิทธิภาพในการดูดซับยูเรเนียม

ภาพที่ 6 แสดงประสิทธิภาพในการดูดซับยูเรเนียมหลังจากแช่แผ่นฟิล์ม Amidoximated LDPE และ Amidoximated HDPE ในน้ำทะเลในห้องปฏิบัติการวิจัยเป็นเวลา 1 เดือน



ภาพที่ 6 ประสิทธิภาพการดูดซับยูเรเนียมหลังจากแช่แผ่นฟิล์มในน้ำทะเลเป็นเวลา 1 เดือน

แผ่นฟิล์ม Amidoximated LDPE ที่หนา 100  $\mu\text{m}$  สามารถดูดซับยูเรเนียมได้สูงสุดถึง 0.42 กรัมต่อกิโลกรัมตัวดูดซับ และค่าการดูดซับยูเรเนียมของแผ่นฟิล์ม Amidoximated LDPE สูงกว่าแผ่นฟิล์ม Amidoximated HDPE ที่ทุกความหนาของแผ่นฟิล์ม นอกจากนี้แผ่นฟิล์มที่หนาจะมีประสิทธิภาพการดูดซับยูเรเนียมที่ต่ำกว่าแผ่นฟิล์มที่บาง ซึ่งผลเหล่านี้เป็นไปในแนวทางเดียวกับค่า Degree of cografting และ Amidoxime group density ที่คำนวณได้ เนื่องจากประสิทธิภาพนี้มีหน่วยเป็นมวลของยูเรเนียมที่ดูดซับได้ต่อมวลตัวดูดซับ สำหรับแต่ละชนิดของ PE ที่ศึกษาในมวลตัวดูดซับที่หนากว่าจะมีค่ามากกว่ามวลตัวดูดซับที่บางกว่า แต่ปริมาณยูเรเนียมที่ดูดซับได้จะมีค่าเท่ากันโดยประมาณเนื่องจาก Amidoxime group ที่มีบนผิวมีปริมาณเท่ากันโดยประมาณ เนื่องจากเตรียมโดยกระบวนการเดียวกัน ดังนั้นเมื่อนำปริมาณยูเรเนียมที่ดูดซับได้ซึ่งมีค่าเท่ากันโดยประมาณมาหารด้วยมวลตัวดูดซับที่ต่างกัน ค่าประสิทธิภาพจึงต่างกัน และสำหรับการที่ค่าการดูดซับยูเรเนียมของแผ่นฟิล์ม Amidoximated LDPE สูงกว่าแผ่นฟิล์ม Amidoximated HDPE ในทุกความหนา เนื่องจากค่า Degree of cografting และ Amidoxime group density ที่สูงกว่าจึงดูดซับยูเรเนียมได้มากกว่า ท้ายสุดแล้วยังพบว่าหลังกระบวนการชะล้างยูเรเนียมออกจากตัวดูดซับ แผ่นฟิล์มมีลักษณะทางกายภาพคงเดิม ดังนั้นจึงสามารถนำแผ่นฟิล์มกลับมาใช้เป็นตัวดูดซับยูเรเนียมจากน้ำทะเลได้อีก

## สรุปผลการวิจัย

การสังเคราะห์ตัวดูดซับยูเรเนียมจากน้ำทะเลโดยใช้แผ่นพอลิเอธิลีนที่ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชัน Amidoxime มีขั้นตอนดังนี้ นำแผ่นฟิล์ม LDPE และ HDPE ที่ความหนาต่างๆ กัน กราฟต์ด้วยวิธีการฉายรังสีแกมมาแบบ Simultaneous irradiation กับสารละลายมอนอเมอร์ AN : MAA ที่ 60 : 40 โดยปริมาตร ด้วยความแรงรังสีรวม 40 กิโลเกรย์ ทำให้เกิดหมู่ฟังก์ชัน Cyano เกาะบนพื้นผิวของแผ่นฟิล์ม แล้วจุ่มลงในสารละลาย Hydroxylamine hydrochloride ที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชัน Cyano ให้เป็นหมู่ฟังก์ชัน Amidoxime ซึ่งจะได้แผ่นฟิล์มสำหรับดูดซับยูเรเนียม จากผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการพิสูจน์เอกลักษณ์ของหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR ยืนยันได้ว่ามีหมู่ฟังก์ชัน Amidoxime เกาะบนพื้นผิวของแผ่นฟิล์มที่สังเคราะห์ได้นี้อยู่จริง ผลการทดลองพบว่าค่า Degree of cografting ของแผ่นฟิล์ม HDPE มีค่าต่ำกว่า LDPE และการที่แผ่นฟิล์มมีความหนาเพิ่มขึ้นจาก 100  $\mu\text{m}$  เป็น 200  $\mu\text{m}$  ส่งผลให้ค่า Degree of cografting ลดลง 14% หลังจากนำแผ่นฟิล์มที่สังเคราะห์ได้แช่ในน้ำทะเลในห้องปฏิบัติการวิจัยเป็นเวลา 1 เดือน พบว่าประสิทธิภาพการดูดซับยูเรเนียมของแผ่นฟิล์ม Amidoximated LDPE สูงกว่าแผ่นฟิล์ม Amidoximated HDPE ที่ทุกความหนาของฟิล์ม และแผ่นฟิล์มที่บางจะมีประสิทธิภาพการดูดซับยูเรเนียมที่สูงกว่าแผ่นฟิล์มที่หนา โดยแผ่นฟิล์ม Amidoximated LDPE ที่หนา 100  $\mu\text{m}$  สามารถดูดซับยูเรเนียมได้ 0.42 กรัมต่อกิโลกรัมตัวดูดซับ ดังนั้นแผ่นฟิล์ม LDPE ที่บางจึงมีความเหมาะสมที่จะเป็นวัสดุตั้งต้นเพื่อสังเคราะห์เป็นตัวดูดซับยูเรเนียมจากน้ำทะเล ถึงแม้ว่าประสิทธิภาพการดูดซับยูเรเนียมจากน้ำทะเลโดยใช้แผ่นฟิล์มจะมีค่าน้อยกว่า เมื่อเทียบกับงานวิจัยของ Ratnitsai *et. al.* (Ratnitsai *et. al.*, 2015) ซึ่งใช้เส้นใยเป็นตัวดูดซับยูเรเนียมจากน้ำทะเล อย่างไรก็ตาม ข้อดีของการใช้แผ่นฟิล์มเป็นตัวดูดซับยูเรเนียมจากน้ำทะเล คือแผ่นฟิล์มสามารถหาซื้อได้ง่าย หรืออาจนำวัสดุพลาสติกเหลือใช้แล้วมาสังเคราะห์เป็นตัวดูดซับยูเรเนียมจากน้ำทะเล ซึ่งเป็นการช่วยลดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ ลักษณะทางกายภาพของแผ่นฟิล์มยังมีความคงทน เมื่อนำแผ่นฟิล์มมาทดลองแช่ในน้ำทะเลเป็นระยะเวลาสั้น

## กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ชยากริต ศิริอุปถัมภ์ สำหรับคำแนะนำต่างๆ เกี่ยวกับการสกัดยูเรเนียมจากน้ำทะเล ผู้เขียนขอขอบคุณ สำนักงานปรมาณูเพื่อสันติ (ปส) ที่อนุเคราะห์ให้ใช้เครื่องฉายรังสีแกมมาเพื่อสังเคราะห์ตัวดูดซับยูเรเนียม ผู้เขียนขอขอบคุณ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลตะวันออก ที่อนุเคราะห์ให้ใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ทางวิทยาศาสตร์

## เอกสารอ้างอิง

- Henderson, G., & Anderson, R. (2003). The U-series toolbox for paleoceanography. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 52, 493-531.
- Kawai, T., Saito, K., Sugita, K., Katakai, A., Seko, N., Sugo, T., Kanno, J., & Kawakami, T. (2000). Comparison of amidoxime adsorbents prepared by cografting MAA and 2-hydroxyethyl methacrylate with AN onto polyethylene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, 2910-2915.

- Kawai, T., Saito, K., Sugita, K., Kawakami, T., Kanno, J., Katakai, A., Seko, N., & Sugo, T. (2000). Preparation of hydrophilic amidoxime fibers by cografting AN and MAA from an optimized monomer composition. *Radiation Physics and Chemistry*, 59, 405–411.
- Ku, T., Knauss, K., & Mathieu, G. (1997). Uranium in open ocean: concentration and isotopic composition. *Deep-Sea Research*, 24, 1005–1017.
- Ratnitsai, V., Wongsawaeng, D., & Chankow, N. (2015). Enhancement of uranium extraction from seawater using chromic-acid-treated amidoxime adsorbent prepared by simultaneous irradiation grafting technique. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 52, 1151–1161.
- Schwochau, K. (1984). *Inorganic Chemistry*. Heidelberg: Springer.
- Seko, N., Tamada, M., & Yoshii, F. (2005). Current status of adsorbent for metal ions with radiation grafting and crosslinking techniques. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B*, 236, 21–29.
- Tamada, M. (2009). Current status of technology for collection of uranium from seawater. In *42<sup>nd</sup> Session of the International Seminar on Nuclear War and Planetary Emergencies*. Italy: Erice.
- Wang, H., Chen, S., & Zhang, J. (2009). Surface treatment of LLDPE and LDPE blends by nitric acid, sulfuric acid, and chromic acid etching. *Colloid and Polymer Science*, 287, 541–548.
- Zhang, A., Asakura, T., & Uchiyama, G. (2003). The adsorption mechanism of uranium(VI) from seawater on a macroporous fibrous polymeric adsorbent containing amidoxime chelating functional group. *Reactive and Functional Polymers*, 57, 67–76.
- Zhang, A., Uchiyama, G., & Asakura, T. (2005). pH effect on the uranium adsorption from seawater by a macroporous fibrous polymeric material containing amidoxime chelating functional group. *Reactive and Functional Polymers*, 63, 143–153.