

การพัฒนากระบวนการผลิตเม็ดเชื้อเพลิงยูเรเนียม ไดออกไซด์ไมโครสเฟียร์

โดยวิธี เอกซ์เทอร์นัล เจเลชัน



นายสุพจน์ ภูชวานา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชานิวเคลียร์เทคโนโลยี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2530

ISBN 974-568-441-4

ลิขสิทธิ์บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

013053

1029644x

DEVELOPMENT OF UO_2 MICROSPHERE PRODUCTION PROCESS
BY EXTERNAL GELATION METHOD

Mr. Supod Poochaona

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering

Department of Nuclear Technology

Graduate School

Chulalongkorn University

1987

ISBN 974-568-441-4

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การพัฒนากระบวนการผลิต เม็ด เชื้อเพลิงยูเรเนียม ไดออกไซด์ไมโครสเฟียร์
โดยวิธีเอกซ์เทอร์นัล เจ เลชัน

โดย นายสุพจน์ ภูชานา

ภาควิชา นิวเคลียร์เทคโนโลยี

อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ชยากริต ศิริอุปถัมภ์



บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาโทบัณฑิต

.....
(ศาสตราจารย์ ดร.ถาวร วัชรภักย์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....
(ศาสตราจารย์สุวรรณี แสงเพชร)

.....
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ชยากริต ศิริอุปถัมภ์)

.....
(ศาสตราจารย์ ดร.เผด็จ สิทธิสุนทร)

.....
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ศิริวัฒนา ไทรสมบูรณ์)

สุพจน์ ภูชานา : การพัฒนากระบวนการผลิตเม็ดเชื้อเพลิงยูเรเนียม ไดออกไซด์-
ไมโครสเฟียร์ โดยวิธีเอกซ์เทอร์นัล เจเลชัน (DEVELOPMENT OF UO_2 MICROSPHERE
PRODUCTION PROCESS BY EXTERNAL GELATION METHOD) อ.ที่ปรึกษา :
ผศ.ชยากริต ศิริอุปถัมภ์, 106 หน้า.

ได้ทำการทดลองผลิตเม็ดเชื้อเพลิงยูเรเนียม ไดออกไซด์ไมโครสเฟียร์ โดยวิธีเอกซ์เทอร์นัล
เจเลชัน วิธีนี้ใช้โซลซึ่งประกอบด้วยสารละลายยูเรนิล ในเตรท เมทอเซล เทตระไฮโดรเฟอร์เฟอร์ริล
แอลกอฮอล์ และกรดไนตริกผ่านหลอดรูเล็ก เพื่อให้เกิดเป็นเจลไมโครสเฟียร์ ได้มีการศึกษาถึงขนาด
ของเจลไมโครสเฟียร์จากหลอดรูเล็กที่มีขนาดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้นของโซลหนึ่ง การทำให้แห้งและ
การเผาที่อุณหภูมิสูง ปริมาณคาร์บอน อัตราส่วน O/U และความหนาแน่นของไมโครสเฟียร์หลังจาก
การเผาที่อุณหภูมิสูง และการเผาประสาน

ผลการทดลองได้ความเข้มข้นของโซลเป็น 0.86 โมลของยูเรเนียมต่อลิตร ผ่านหลอดรูเล็ก
เส้นผ่าศูนย์กลาง 0.6 - 1.0 มิลลิเมตร หยดลงในสารละลายแอมโมเนียเข้มข้น ซึ่งบรรจุอยู่ใน
คอลัมน์แก้วขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 3 เซนติเมตร สูง 100 เซนติเมตร จะได้หยดโซลที่มีขนาดระหว่าง
2.1 - 3.0 มิลลิเมตร หลังจากการล้าง การทำให้แห้ง และการเผาที่อุณหภูมิสูง และสุดท้ายเผา
ประสานในบรรยากาศของก๊าซอาร์กอนผสม 4 เปอร์เซ็นต์ของก๊าซไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 1200
องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 - 3 ชั่วโมง ได้ไมโครสเฟียร์มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางอยู่ในช่วง
0.8 - 1.1 มิลลิเมตร ปริมาณคาร์บอนเฉลี่ยลดลงจาก 1.251% ก่อนการเผาเป็น 0.164% อัตราส่วน
ของ O/U มีค่าระหว่าง 2.00 - 2.19 และความหนาแน่นอยู่ในช่วง 73.18% ถึง 85.86% ของ
ความหนาแน่นตามทฤษฎี



ภาควิชา นิวเคลียร์ เทคโนโลยี
สาขาวิชา นิวเคลียร์ เทคโนโลยี
ปีการศึกษา 2530

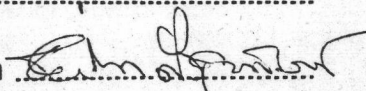
ลายมือชื่อนิติต สุพจน์ ภูชานา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ศ.ดร. ชยากริต ศิริอุปถัมภ์

SUPOD POOCHAONA : DEVELOPMENT OF UO_2 MICROSPHERE PRODUCTION
PROCESS BY EXTERNAL GELATION METHOD. THESIS ADVISOR : ASSO. PROF.
CHYAGRIT SIRI-UPATHUM, 106 PP.

Experiments on production of uranium dioxide microspheres by external gelation method were conducted. This method, gel microspheres were formed by compressing sol prepared by using uranyl nitrate solution, methocel, tetrahydrofurfuryl alcohol and nitric acid through a capillary nozzle. The studies included : Gel microsphere size distribution from various pore sizes of capillary nozzles and sol concentration, method of drying and sintering of microspheres, carbon contents, O/U ratio and density of the microsphere products after calcining and sintering.

The results revealed that for the sol concentration of 0.86 mole U/litre, capillary nozzle diameter of 0.6 - 1.0 mm dropped sol into concentrated ammonium hydroxide solution in a glass column of 3 cm diameter, 100 cm high, sol drop size between 2.1 - 3.0 mm were obtained. After washing drying and finally sintering in Ar-4% H_2 at 1200 c, 2 - 3 hrs, the microspheres sizes obtained were 0.8 - 1.1 mm in diameter, the average carbon contents of microspheres were reduced from 1.251% before sintering to 0.164%, the ratio of O/U were 2.00 - 2.19 and densities were in the range of 73.18% to 85.86% of theoretical density.

ภาควิชา นวัตกรรมเทคโนโลยี
สาขาวิชา นวัตกรรมเทคโนโลยี
ปีการศึกษา 25๕๑

ลายมือชื่อนิติต นิติต นพรัตน์
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา 



กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณศาสตราจารย์สุวรรณ์ แสงเพชร รองศาสตราจารย์ ดร.อัครชัย
สมิทร ที่ได้กรุณาให้การสนับสนุนในงานวิจัยเรื่องนี้ ขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์
ชยากริต ศิริอุบลรัตน์ อาจารย์สุพิชชา จันทร์โยธา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ศิริวัฒนา ไทรสมบูรณ์
ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และแก้ปัญหาในการทำวิทยานิพนธ์จนสำเร็จสมบูรณ์ ขอขอบคุณ
ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความช่วยเหลือ
ในด้านการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอน และขอขอบคุณนาวาอากาศโทหญิง เจือจันทร์ วิมลโย
จากกองวิทยาการ กรมช่างอากาศ ที่ให้ความช่วยเหลือในเรื่องการวัดค่าความหนืด

ขอขอบคุณ ดร.ธงชัย ชิวปรีชา คุณสมนึก บุญพาไสว คุณสุจิตรา กิจประเสริฐ
และคุณอรุณี อาจขำ ที่ให้การสนับสนุนในงานวิจัยเรื่องนี้

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณบัณฑิตวิทยาลัยที่ให้ทุนอุดหนุนการวิจัยในครั้งนี้



สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูปประกอบ.....	ฎ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ประวัติความเป็นมา.....	1
1.2 แนวเหตุผลทฤษฎีที่สำคัญหรือสมมุติฐาน.....	1
1.3 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.4 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.5 การดำเนินการวิจัย.....	3
2 การศึกษาทฤษฎีเบื้องต้น.....	4
2.1 เรื่องทั่วไปเกี่ยวกับยูเรเนียม.....	4
2.2 กระบวนการไซล-เจล.....	10
2.3 สมบัติของไมโครสเฟียร์.....	13
3 เอกซเทอร์นัล เจเลชัน.....	15
3.1 กระบวนการของ SNAM.....	15
3.1.1 การเตรียมไซล.....	17
3.1.2 การทำให้เกิดสเฟียร์และเจเลชัน.....	20
3.1.3 เอจิงก์ การล้าง และการดึงน้ำออก.....	22
3.1.4 การทำให้แห้ง.....	23
3.1.5 การเผาและการเผาประสาน.....	23

สารบัญ (ต่อ)

บทที่		หน้า
3.2	กระบวนการ KFA.....	29
3.2.1	การเตรียมโซล.....	29
3.2.2	การเกิดหยดและเจ เลชั่น.....	31
3.2.3	การล้างและ เอจิงก์.....	31
3.2.4	การทำให้แห้งและการเผาประสาน.....	32
3.3	กระบวนการ Harwell.....	35
3.3.1	การเตรียมโซล.....	35
3.3.2	การทำให้เกิดสเฟียร์และการล้าง.....	36
3.3.3	การทำให้แห้งและการเผาที่อุณหภูมิสูง.....	36
3.4	กระบวนการ HOBEG.....	39
3.5	กระบวนการ NUKEM.....	40
3.6	กระบวนการ GA.....	43
4	สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	47
4.1	สารเคมี.....	47
4.2	อุปกรณ์และวัสดุ.....	48
5	การดำเนินการทดลอง.....	50
5.1	การเตรียมโซล.....	50
5.2	การทำให้เกิดหยด.....	50
5.3	การล้าง.....	52
5.4	การทำให้แห้ง.....	52
5.5	การเผาที่อุณหภูมิสูง.....	52
5.6	การวิเคราะห์หาปริมาณคาร์บอนในไมโครสเฟียร์.....	52
5.7	การวิเคราะห์หาความหนาแน่นของไมโครสเฟียร์.....	53

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
5.8 การวิเคราะห์หาความเข้มข้นของยูเรเนียมในโซล.....	55
5.9 การคำนวณหาเส้นผ่าศูนย์กลางโดยเฉลี่ยของหยดโซล.....	59
5.10 การวิเคราะห์อัตราส่วนออกซิเจนและยูเรเนียม (O/U ratio)....	59
6 ผลการทดลอง.....	62
7 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	75
7.1 ขั้นการเตรียมโซล.....	75
7.2 ขั้นการทำให้เกิดสเฟียร์.....	75
7.3 ขั้นการล้าง การทำให้แห้ง และการเผาประสาน.....	76
7.4 ขั้นการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอน.....	77
7.5 ขั้นการวิเคราะห์หาความหนาแน่น.....	77
7.6 ขั้นการวิเคราะห์อัตราส่วน O/U.....	77
7.7 ขั้นการวิเคราะห์ขนาดของไมโครสเฟียร์.....	77
7.8 ข้อดีและข้อเสียของกระบวนการต่าง ๆ.....	78
7.9 ข้อเสนอแนะ.....	79
เอกสารอ้างอิง.....	81
ภาคผนวก.....	85
ประวัติผู้เขียน.....	106

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	แสดงจุดหลอมเหลวของ UO_2 ในบรรยากาศต่าง ๆ.....	9
3.1	แสดงขนาดและน้ำหนักของ ThO_2 ไมโครสเฟียร์.....	36
3.2	กระบวนการต่าง ๆ ในการผลิตเม็ดเชื้อเพลิง.....	46
6.1	ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของหลอดครูลึกขนาด เส้นผ่าศูนย์กลางของ หอยดโซล.....	62
6.2	อัตราการไหลของหอยดโซล เมื่อผ่านหลอดครูลึกขนาดต่าง ๆ.....	62
6.3	แสดงความสัมพันธ์ของขนาด เส้นผ่าศูนย์กลางของหอยดโซลจำนวน เท่าของ การหดตัว และความหนาแน่น.....	64
6.4	ความสัมพันธ์ระหว่าง เส้นผ่าศูนย์กลางของหอยดโซลกับ เส้นผ่าศูนย์กลาง ของไมโครสเฟียร์หลังจากทำให้แห้งและเผาที่อุณหภูมิสูง.....	64
6.5	ค่าความหนาแน่นของ UO_2 ไมโครสเฟียร์โดยการแทนที่น้ำ.....	65
6.6	ค่าอัตราส่วน O/U ที่อุณหภูมิ $1000^{\circ}C$	66
6.7	ปริมาณร้อยละของคาร์บอนในตัวอย่างไมโครสเฟียร์.....	66
6.8	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดและเวลาที่ใช้ เมื่อใช้เมทอเซล 100% และยูเรนิล ในเครท 0.5 ไมล.....	67
6.9	ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ของ THFA และค่าความหนืด เมื่อใช้ เมทอเซล 1.0% และยูเรนิล ในเครท 0.5 ไมล.....	69
1-ข	แสดงอัตราของการเกิดหอยด	95
2-ข	ความสามารถในการละลายของยูเรนิลในเครท	96
3-ข	คุณสมบัติของยูเรเนียมในการทำให้แห้งที่อุณหภูมิ $85^{\circ}C$	97
4-ข	คุณสมบัติของยูเรเนียมระหว่างเผาที่อุณหภูมิ 450 และ $550^{\circ}C$	97
5-ข	คุณสมบัติของ UO_2 ไมโครสเฟียร์ที่มีความหนาแน่นสูง	98
6-ข	คุณสมบัติของ UO_2 ไมโครสเฟียร์ที่มีความหนาแน่นต่ำ	98
7-ข	ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับความหนาแน่น	99

สารบัญรูปประกอบ

รูปที่	หน้า
2.1 เฟลโคอะแกรมของออกไซด์ ยูเรเนียม.....	5
2.2 หน่วยเซลล์ของ UO_2	6
2.3 การเกิดออกซิเดชันของ UO_2 ในอากาศ.....	7
2.4 เฟลโคอะแกรมของ $UO_2 - U_3O_8$	8
2.5 พฤติกรรมของ UO_3 ระหว่างให้ความร้อน.....	12
2.6 อัตราส่วน O/U เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ.....	13
3.1 แผนผังแสดงกระบวนการเอกซ์เทอร์นัล เจเลชัน.....	15
3.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดกับเวลา.....	18
3.3 แสดง 4-HF มีผลต่อความหนืดของสารละลาย.....	19
3.4 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดกับเปอร์เซ็นต์ของ 4HF.....	20
3.5 เครื่องมือทำให้เกิดหยด.....	21
3.6 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของหยดโซลกับ air flux.....	22
3.7 PuO_2 ไมโครสเฟียร์เส้นผ่าศูนย์กลาง 150 μm มีความหนาแน่น > 95% TD	24
3.8 ขนาดของ UO_2 เมื่อ (a) Porosity เป็น 2%, (b) Porosity เป็น 10% และ (c) Porosity เป็น 20%.....	25
3.9 ขั้นตอนการผลิตชั้น Wet section และ Dry section.....	26
3.10 UO_2 ไมโครสเฟียร์โดยกระบวนการโซล-เจล.....	27
3.11 PuO_2 ไมโครสเฟียร์ เเผาที่อุณหภูมิ 1200°C	28
3.12 $(U,Pu)O_2$ ไมโครสเฟียร์ขนาด (15x) และ (250x)	28
3.13 แผนผังกระบวนการผลิตยูเรเนียม ไดออกไซด์ โดยวิธี KFA	30
3.14 การดักกลืนสเปกตรัมในช่วงที่ตามองเห็น.....	31
3.15 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของ เจลสเฟียร์กับ เวลาและอุณหภูมิ.....	32

สารบัญรูปประกอบ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.16 UO ₂ ไมโครสเฟียร์ 98% TD	33
3.17 ขั้นตอนในการผลิตไมโครสเฟียร์.....	34
3.18 UO ₂ ไมโครสเฟียร์ เส้นผ่าศูนย์กลาง 400 μm (98% TD).....	35
3.19 (U,Pu)O ₂ ไมโครสเฟียร์ขนาด (15x) และ (30x)	37
3.20 UO ₂ ไมโครสเฟียร์ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1048 μm (10x).....	38
3.21 ThO ₂ ไมโครสเฟียร์ขนาด 350 μm (98% TD)	39
3.22 UO ₂ ไมโครสเฟียร์ขนาด (150x)	40
3.23 (U,Th)O ₂ ไมโครสเฟียร์.....	42
3.24 UO ₂ ไมโครสเฟียร์มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1150 μm (a) 50x (b) 20x	44
3.25 UO ₂ ไมโครสเฟียร์ เเผาที่อุณหภูมิ 1250° c (50x)	45
5.1 เครื่องมือวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอน.....	53
5.2 เตาเผาไมโครสเฟียร์ในบรรยากาศของ Ar-4% H ₂	60
5.3 เตาเผาประสานไมโครสเฟียร์เพื่อเพิ่มความหนาแน่น.....	60
5.4 เครื่องมือที่ใช้หยดโซล.....	61
5.5 กล้องจุลทรรศน์.....	61
6.1 ความสัมพันธ์ของอัตราการไหลของโซลกับเส้นผ่าศูนย์กลางของหลอดรูเล็ก	63
6.2 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดและเวลาที่ใช้ เมื่อใช้เปอร์เซ็นต์ของ THFA ต่าง ๆ กัน.....	68
6.3 ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ของ THFA และค่าความหนืด.....	70
6.4 ไมโครสเฟียร์ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1100 ไมโครเมตร.....	71
6.5 ไมโครสเฟียร์ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1000 ไมโครเมตร.....	71
6.6 ไมโครสเฟียร์ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 850 ไมโครเมตร.....	72
6.7 ไมโครสเฟียร์ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 800 ไมโครเมตร.....	72

สารบัญรูปประกอบ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
6.8 ไมโครสเฟียร์ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 750 ไมโคร เมตร.....	73
6.9 ไมโครสเฟียร์ที่ยังไม่ได้เลือกขนาด.....	73
6.10 ไมโครสเฟียร์ที่ยังไม่ได้เลือกขนาด.....	74
6.11 ไมโครสเฟียร์ที่แตกระหว่างการเผาที่อุณหภูมิสูง.....	74
1-ก แผนผังการเตรียมยูเรเนียมไดออกไซด์ ไมโครสเฟียร์โดยกระบวนการ วอเตอร์ เอกซ์เทรคชัน เจเลชัน.....	87
2-ก แสดงเครื่องมือโดยใช้ พูลูอิด นอชชัล.....	88
3-ก UO_2 ไมโครสเฟียร์ โดยวิธีวอเตอร์ เอกซ์เทรคชัน เจเลชัน ขนาดเส้นผ่า ศูนย์กลาง 150 μm	90
4-ก แผนผังการเตรียมยูเรเนียม ไดออกไซด์ ไมโครสเฟียร์ โดยกระบวนการ อินเทอร์นัล เจเลชัน.....	92
5-ก UO_2 ไมโครสเฟียร์ โดยวิธีอินเทอร์นัล เจเลชัน ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1250 μm (50x)	94
1-ข การเปลี่ยนแปลงของ O/U ratio ระหว่างการเผาที่อุณหภูมิสูง	100
2-ข การเปลี่ยนแปลงของ grain size	100
3-ข พฤติกรรมของ Methocel 90 HG	101
4-ข ความสัมพันธ์ระหว่าง 4-HF กับ ยูเรนิล ในเตรท	102
5-ข UO_2 ไมโครสเฟียร์ที่แตกระหว่างการเผาที่อุณหภูมิสูง a) 24x b) 48x	103
1-ค การเกิดไมโครสเฟียร์โดยใช้เครื่องมือแบบ vertical jetting.....	104
๑-ค การเกิดไมโครสเฟียร์โดยใช้เครื่องมือแบบ horizontal jetting ...	105