หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

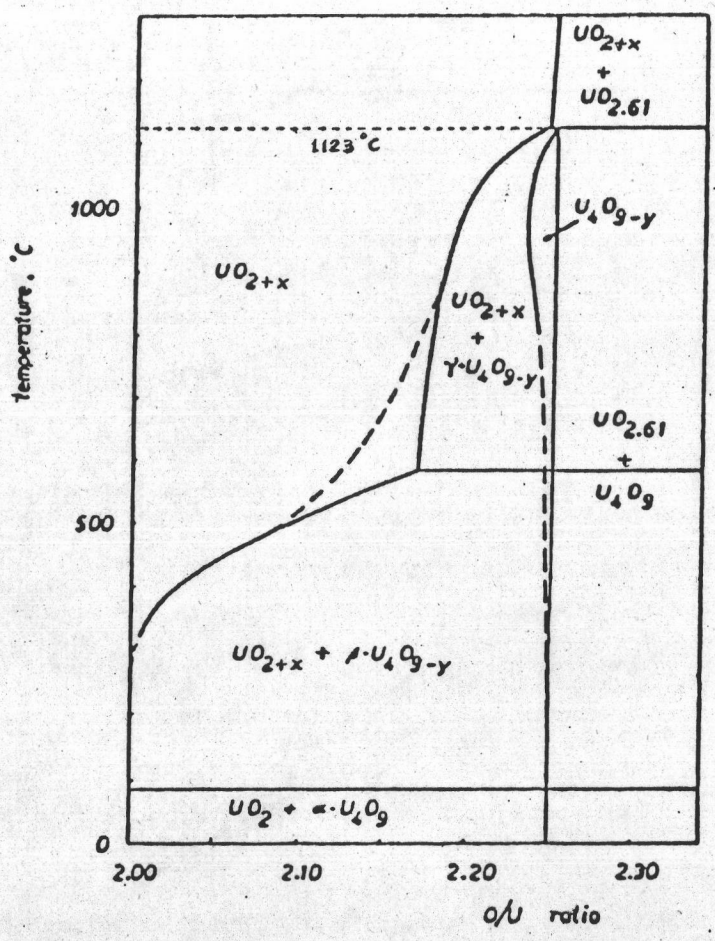
บทที่ 2

การศึกษาทฤษฎีเบื้องต้น

2.1 เรื่องทั่วไปเกี่ยวกับยูเรเนียม (1,2)

ธาตุยูเรเนียมถูกค้นพบครั้งแรกโดยนักเคมีชาวเยอรมัน ชื่อ Marten H. Klaproth ในปี ค.ศ. 1789 เป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่า ยูเรเนียมมีบทบาทสำคัญในเรื่องพลังงานปรมาณูอย่างแท้จริง เนื่องจากไอโซโทปหนึ่งของยูเรเนียมคือ ยูเรเนียม-235 (U-235) ซึ่งมีอยู่ในธรรมชาติ 0.711 เปอร์เซ็นต์ สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับโรงไฟฟ้านิวเคลียร์ได้ ซึ่งเครื่องปฏิกรณ์ส่วนใหญ่ที่ใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้าทั่วโลกในขณะนี้ใช้ยูเรเนียม-235 ที่เพิ่มความเข้มข้นเป็นประมาณ 2 - 4 เปอร์เซ็นต์เป็นเชื้อเพลิง แต่สำหรับประเทศที่กำลังพัฒนา เช่น อินเดีย ปากีสถาน และรูมาเนีย ได้พิจารณาเลือกใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิด Pressurized Heavy Water Reactor (PHWR) ทั้งนี้เนื่องจากเป็นแบบที่เหมาะสมสำหรับประเทศที่ไม่อาจพึ่งตัวเองได้ ในเรื่องการผลิตยูเรเนียมที่เพิ่มความเข้มข้นยูเรเนียม-235 ประเทศไทยเราได้มีการสำรวจแหล่งแร่ยูเรเนียมและได้พบว่ามีอยู่หลายแห่งโดยกระจายกันอยู่ตามที่ต่าง ๆ กัน เช่นที่เหมืองตีนเป็ด จังหวัดพังงา ซึ่งมียูเรเนียมประมาณ 13 เปอร์เซ็นต์ ที่อำเภอบ้านไร่ จังหวัดอุทัยธานีมีแร่ยูเรเนียม 1 - 5 เปอร์เซ็นต์ ที่บ้านขุนทองหลาง จังหวัดสุราษฎร์ธานี มียูเรเนียมถึง 60 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ยังพบแหล่งแร่ยูเรเนียมในรูปหินทรายที่อำเภอภูเวียง จังหวัดขอนแก่น และที่ราบสูงโคราช

ออกไซด์ของยูเรเนียมมีหลายชนิด แต่ที่เสถียรมี 4 สถานะ ได้แก่ UO_2, U_4O_9, U_3O_8 และ UO_3 และสถานที่ไม่เสถียรได้แก่ U_3O_7, U_2O_5 และ UO เป็นต้น ออกไซด์ที่อยู่ในสภาวะสมดุลกับยูเรเนียม คือ UO_2 องค์ประกอบของออกไซด์ยูเรเนียมมีองค์ประกอบเป็น UO_{2+x} ซึ่งค่า x ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ และพื้นที่ผิว (surface area) ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส x มีค่าเท่ากับ 0.17 และที่อุณหภูมิ 1123 องศาเซลเซียส x จะมีค่าเท่ากับ 0.244



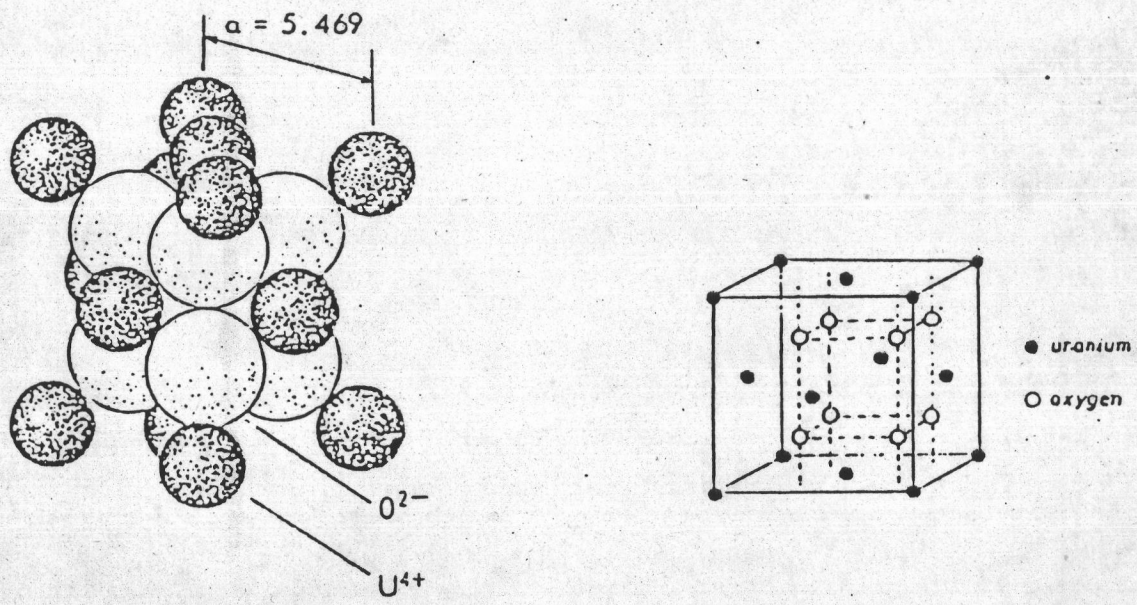
รูป 2.1 เฟสไดอะแกรมของออกไซด์ ยูเรเนียม (3)

สถานะที่มีองค์ประกอบเป็น U_3O_8 มีอัตราส่วนตั้งแต่ 2.667 ที่อุณหภูมิห้องจนถึง 2.61 ที่อุณหภูมิ 1123 องศาเซลเซียส ส่วนออกไซด์ที่มีองค์ประกอบเป็น UO_3 เป็นสถานะที่เสถียรที่ความดัน บรรยากาศ และอุณหภูมิต่ำกว่า 500 องศาเซลเซียส สำหรับ U_3O_7 ได้จากการออกซิไดซ์ UO_2 ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส เมื่อ annealed ที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 องศาเซลเซียส จะได้ U_4O_9 ดังสมการ

$$2U_3O_7 \longrightarrow U_4O_9 + 2UO_{2.61}$$

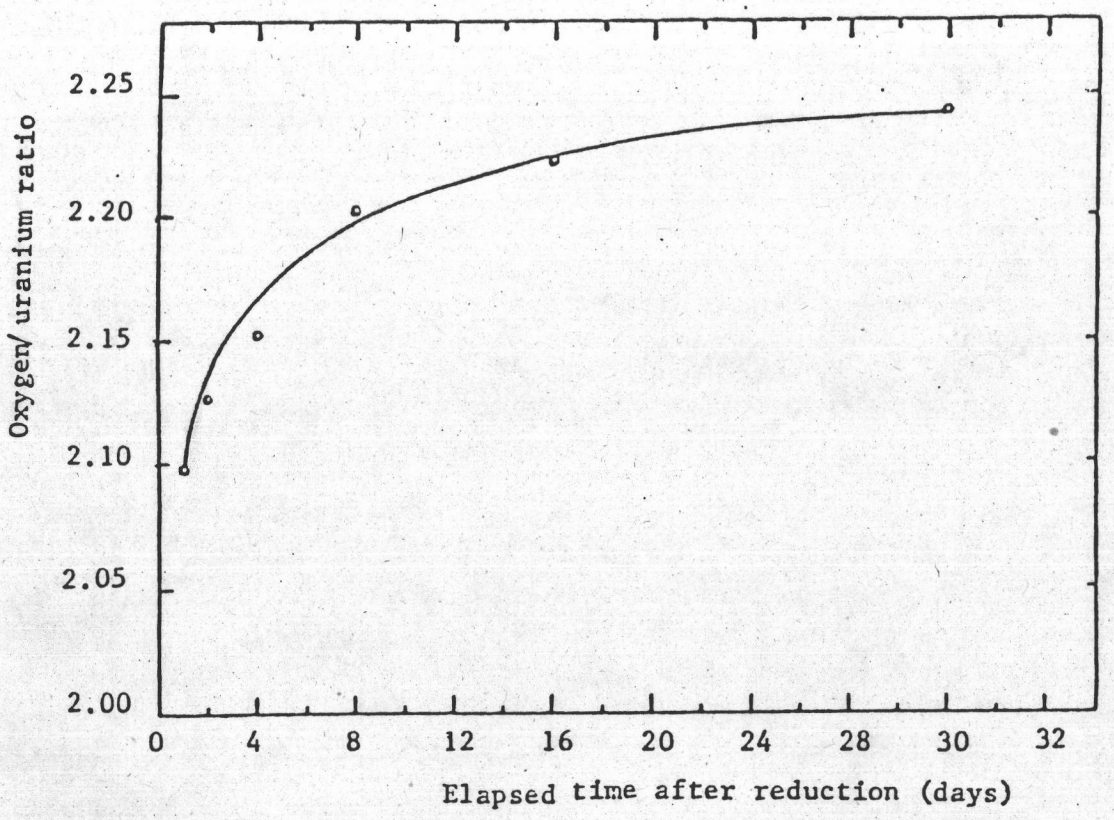
2.1.1 <u>ยูเรเนียม ไดออกไซด์</u> (4,5)

ยูเรเนียม ไดออกไซด์ มีลักษณะเป็นสีน้ำตาลเข้มเกือบดำ มีความหนาแน่นตามทฤษฎี (theoretical density) เป็น 10.952 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ผลึกของ UO_2 เป็น face-centered cubic มี lattice parameter (a) = 5.469 อังสตรอม ดังแสดงในรูป 2.2



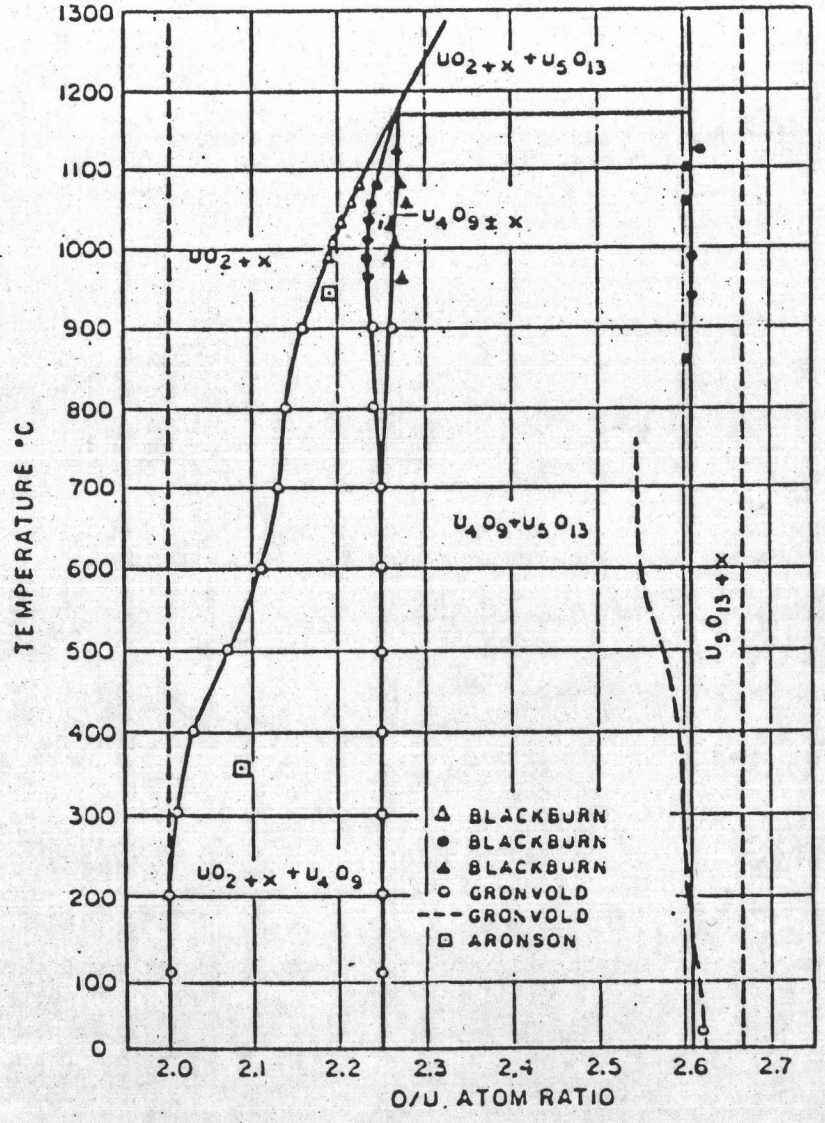
รูป 2.2 หน่วยเซลล์ของ UO_2 (6)

ยูเรเนียม ไดออกไซด์สามารถถูกออกซิไดซ์ในอากาศที่อุณหภูมิห้องเป็น UO_{2+x} และหน่วยเซลล์ (unit cell) ของออกไซด์จะลดลงเรื่อย ๆ ตามค่าของ x ที่เพิ่มขึ้น การเกิดออกซิเดชันขึ้นอยู่กับขนาดและพื้นที่ผิวของ UO_2 รูป 2.3 แสดงการเกิดออกซิเดชันขึ้นเองที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งได้จากการรีดิวซ์ยูเรเนียม ไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส



รูป 2.3 การเกิดออกซิเดชันของ UO_2 ในอากาศ (4)

UO_2 จะถูกออกซิไดซ์จนมีองค์ประกอบเป็น $UO_{2.25}$ หลังจากทิ้งไว้เป็นเวลา 1 เดือน ในอากาศที่อุณหภูมิห้อง สำหรับ UO_2 ที่มีขนาดใหญ่จะถูกออกซิไดซ์ได้ช้ากว่าที่มีขนาดเล็ก



รูป 2.4 เฟสไดอะแกรมของ $UO_2 - U_3O_8$ (7)

เฟสไดอะแกรมของ $UO_2 - U_3O_8$ ซึ่งช่วงที่สนใจคือตั้งแต่ UO_2 ถึง U_4O_9 โดยที่ UO_2 จะถูกออกซิไดซ์เป็น $UO_{2.28}$ ที่อุณหภูมิ 1077 องศาเซลเซียส

U_3O_7 หรือ $U_{2.33}$ ซึ่งมีรูปผลึกเป็นเททระโกนัล (tetragonal) เกิดจากการออกซิไดซ์ UO_2 ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียส เนื่องจากไม่ปรากฏโครงสร้างสมดุล (equilibrium structure) จึงไม่ได้แสดงไว้ในรูป สำหรับองค์ประกอบ

ที่เป็น $UO_{2.00}$ จนถึง $UO_{2.25}$ (U_4O_9) จะมีโครงสร้างผลึกผสมระหว่างคิวบิก กับเททระโกนัล และถูกเปลี่ยนเป็นคิวบิกหลังจากทิ้งไว้ 4 เดือน ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส

ความหนาแน่น $UO_{2.00}$ เท่ากับ 10.96 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร สำหรับ U_4O_9 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นคิวบิก จะมีความหนาแน่นสูงถึง 11.30 กรัมต่อลูกบาศก์-เซนติเมตร แสดงให้เห็นว่าเมื่อปริมาณอะตอมของออกซิเจนเพิ่มขึ้นมีผลทำให้โครงสร้างเปลี่ยนไป UO_2 มีจุดหลอมเหลวที่อุณหภูมิประมาณ 2800 องศาเซลเซียส และจุดหลอมเหลวจะเปลี่ยนแปลงได้ ขึ้นอยู่กับบรรยากาศต่าง ๆ ซึ่งได้มีการทดลองและสรุปผลดังตาราง 2.1

ตาราง 2.1 แสดงจุดหลอมเหลวของ UO_2 ในบรรยากาศต่าง ๆ (4)

Reference	Date	Atmosphere	Melting point°C
Ruff and Geocke	1911	H_2, N_2	2176
Friederich and Sitting	1925	N_2	2500 - 2600
Lambertson and Mueller	1953	Vacuum, He	2878 ± 22
Ackermann	1955	Vacuum	2405 ± 22
Wisnyi and Pijanowski	1956	Vacuum, H_2, He, Ar	2760 ± 30
Ehlert and Margráve	1958	Vacuum	2860 ± 45

การนำแร่ยูเรเนียมมาทำเป็นเชื้อเพลิง ต้องผ่านกระบวนการหลายขั้นตอน คือ (6)

1. การเพิ่มความเข้มข้น (concentration) เป็นการแยกยูเรเนียมออกจากสารอื่น เช่น แคลเซี่ยม โพแทสเซียม และวาเนเดียม เป็นต้น ผลที่ได้จะอยู่ในรูปแอมโมเนียม ไดยูเรเนต (ammonium diuranate, $(NH_4)_2U_2O_7$) ดังสมการ (8)

$$2UO_2(NO_3)_2 + 6NH_4OH \longrightarrow (NH_4)_2U_2O_7 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

2. การทำให้บริสุทธิ์ (purification) ผลที่ได้จะอยู่ในรูปยูเรเนียมไตรออกไซด์ (UO_3)

$$(NH_4)_2U_2O_7 \xrightarrow[\Delta]{350\,^{\circ}c} 2\,UO_3 + 2\,NH_3 + H_2O$$

3. การเสริมสมรรถนะ (enrichment) จะต้องผ่านกระบวนการแปรรูป (conversion) ให้ได้ยูเรเนียมเฮกซะฟลูออไรด์ (UF_6) แล้วจึงทำการแยกไอโซโทป

$$UO_2 + 2HF(g) \longrightarrow UF_4 + 2H_2O$$

หรือ

$$UO_3 + 2\,CCl_2F_2 \longrightarrow UF_4 + CO_2 + COCl_2 + Cl_2$$

$$UF_4 + O_2 \longrightarrow UF_6 + UO_2F_2$$

4. การขึ้นรูปเชื้อเพลิง (fabrication) เครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์ส่วนใหญ่ในปัจจุบันเป็นแบบใช้น้ำธรรมดาเป็นตัวหน่วงนิวตรอน ซึ่งต้องใช้เชื้อเพลิงที่ต้องเสริมสมรรถนะของปริมาณยูเรเนียม-235 โดยขึ้นรูปเป็นแบบเพลเลท (pellet)

จะเห็นว่าการทำเชื้อเพลิงจะต้องผ่านกระบวนการหลายขั้นตอน จึงได้มีการศึกษาค้นคว้าวิธีการใหม่ขึ้นมา คือ กระบวนการโซล-เจล ซึ่งผลิตผลที่ได้จะมีรูปร่างเป็นทรงกลมขนาดเล็ก (microsphere) กระบวนการนี้จะลดขั้นตอนในการขึ้นรูป เพราะผลิตภัณฑ์ที่ได้สามารถนำไปบรรจุแท่งเชื้อเพลิงได้ทันที

2.2 <u>กระบวนการโซล-เจล</u> (9) (Sol-Gel process)

กระบวนการโซล-เจล แบ่งออกเป็นขั้นตอนต่าง ๆ ดังนี้

1. การเตรียมโซล (Sol preparation)
2. เจเลชัน (Gelation)
3. การล้าง (Washing)

4. การทำให้แห้ง (Drying)

5. การเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcining)

<u>การเตรียมโซล</u> (Sol preparation)

การเตรียมโซลเป็นขั้นตอนแรกของกระบวนการโซล-เจล โซลที่ดีจะมีความเข้มข้นสูงโดยไม่ทำให้เกิดเจเลชันขึ้น ซึ่งคุณสมบัติขึ้นอยู่กับตัวแปรหลายอย่างคือ ปริมาณอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) ปริมาณยูเรเนีย อสัณฐาน (amorphous urania) ออกซิเดชันสเตท (oxidation state) และอัตราการเกิดออกซิเดชัน (oxidation rate) ปัญหาเกี่ยวกับออกซิเดชันและการตกผลึกของยูเรเนียมแก้ไขโดยการกำจัดไนเตรทออกให้เหลือน้อยที่สุดเท่าที่จะทำได้ แต่ต้องให้มีอยู่พอที่จะป้องกันการเกิดเจเลชันเท่านั้น กรณีกรดไนตริกเป็นตัวทำให้เกิดออกซิเดชัน แต่เป็นสารป้องกันการ เกิดเจเลชัน

<u>เจเลชัน</u> (Gelation)

การทำโซลให้เป็นเจล มีวิธีการหลายอย่างเช่น การดึงน้ำออก การเปลี่ยนความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ ปฏิกริยาเคมี และการเปลี่ยนอุณหภูมิ การทำเจเลชันโดยการดึงน้ำออกมีข้อดีคือมีสารที่ระเหยได้อยู่ในปริมาณต่ำกว่าโซล เพื่อเป็นการลดความยุ่งยากในการทำให้แห้งและการเผา แต่ข้อเสียคือ การทำเจเลชันวิธีนี้อาศัยวิธีการแพร่ของสารดังนั้นจึงเกิดได้ช้ากว่าการใช้ปฏิกิริยาเคมีและการให้ความร้อน นอกจากนี้ไมโครสเฟียร์ที่ได้ยังมีขนาดเล็กกว่าไมโครสเฟียร์ที่ได้จากวิธีอื่น

<u>การล้าง</u> (Washing)

ขั้นตอนนี้ใช้กับเจเลชันจากปฏิกริยาเคมี เนื่องจากมีสารที่ระเหยได้เหลืออยู่มากในไมโครสเฟียร์ ถ้าล้างไม่ดีก็จะมีสารที่ระเหยได้ปนอยู่ในไมโครสเฟียร์ เป็นเหตุให้ไมโครสเฟียร์แตกขณะที่ทำให้แห้งและเผาที่อุณหภูมิสูง

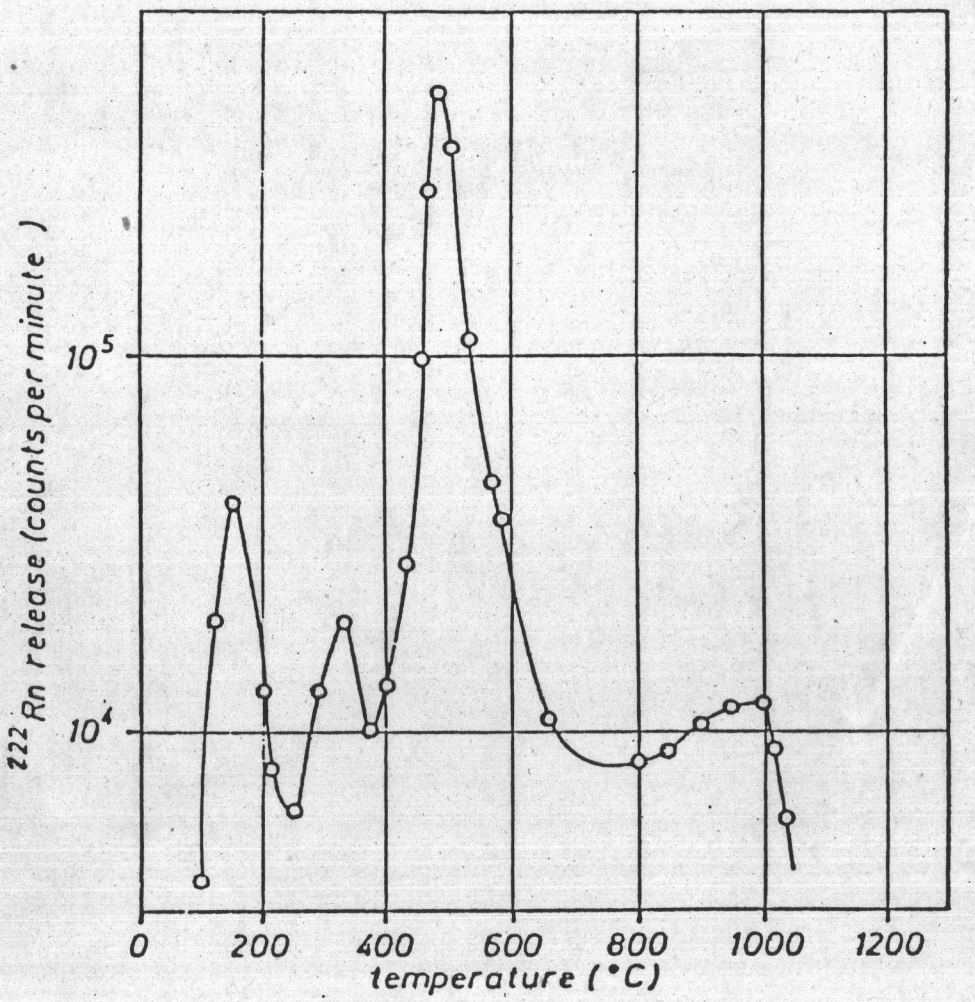
<u>การทำให้แห้ง</u> (Drying)

ขั้นตอนนี้เป็นการกำจัดสารระเหยที่ยังเหลืออยู่จากการล้าง นอกจากนี้ยังเป็นการทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีบางอย่าง เช่น การเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีของไมโครสเฟียร์ และเป็นการ

เพิ่มความหนาแน่นของผลิตภัณฑ์ที่ได้ การให้ความร้อนแก่ไมโครสเฟียร์จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงภายในไมโครสเฟียร์ขึ้น เช่น มีการจัดเรียงตัวใหม่ เปลี่ยนเป็นสารประกอบออกไซด์ ดังนี้

$$(NH_4)_2\ U_2O_7 \xrightarrow{400^\circ c} UO_3$$

ในช่วงการทำให้แห้งความร้อนจะทำให้ไมโครสเฟียร์เกิดการเปลี่ยนแปลง เช่น น้ำหนักลดลงเนื่องจากน้ำและแอมโมเนียถูกกำจัดออกไปในช่วงอุณหภูมิ 150 - 350 องศาเซลเซียส จากการวัดปริมาณ ^{222}Rn ที่ UO_3 ปล่อยออกมาพร้อมกับ ^{228}Th ดังรูป 2.4



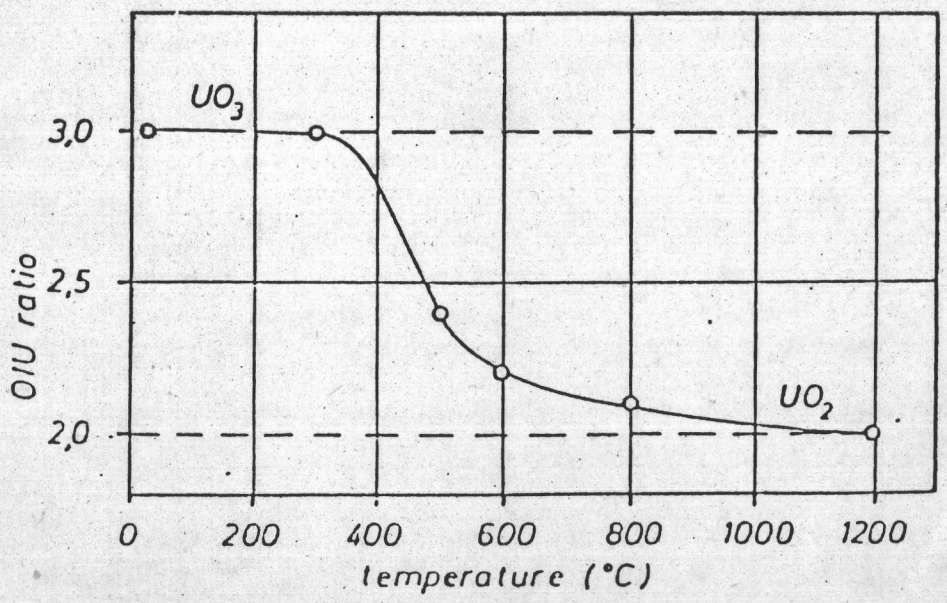
รูป 2.5 พฤติกรรมของ UO_3 ระหว่างให้ความร้อน (10)

การเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcining)

ในขั้นตอนนี้จะมีการหดตัวของไมโครสเฟียร์ เนื่องจากเกิดการจัดตัวใหม่ของเกรน (grain) ในช่วงอุณหภูมิ 750 - 800 องศาเซลเซียส หลังจากให้ความร้อนไมโครสเฟียร์จนอุณหภูมิถึง 1200 องศาเซลเซียส แล้วจะทำให้ขนาดของเกรนใหญ่ขึ้น รูพรุน (porosity) เล็กลง และความหนาแน่นของไมโครสเฟียร์สูงขึ้น จากการรีดิวซ์ที่ อุณหภูมิสูงสามารถแสดง

$$UO_3 \xrightarrow[1200\ c]{H_2} UO_2$$

อัตราส่วน O/U ได้ดังรูป 2.5



รูป 2.5 อัตราส่วน O/U เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ (10)

2.3 สมบัติของไมโครสเฟียร์ (10)

ไมโครสเฟียร์ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 300 ถึง 900 ไมโครเมตร ที่ได้จากการเตรียมในห้องทดลอง มีสมบัติดังนี้

ชนิดของสาร	UO_2
เส้นผ่าศูนย์กลาง	750 ± 50 ไมโครเมตร
ความหนาแน่น	10.89 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
ความเป็นรูพรุน	0.7 เปอร์เซ็นต์
อัตราส่วน O/U	2.001

ความหนาแน่นที่สูงของสเฟียร์เป็นผลมาจากการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิต่ำ 500 - 600 องศาเซลเซียส พร้อมกับการเผาประสานที่ดี หลังจากเผา UO_3 ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ในอากาศแล้วจะได้ U_3O_8 และเมื่อเผาจนถึง 1300 องศาเซลเซียส ในก๊าซอาร์กอนผสมไฮโดรเจน 4 เปอร์เซ็นต์ จะได้ UO_2