

บทที่ 3

เอกซ์เทอร์นัล เจเลชัน

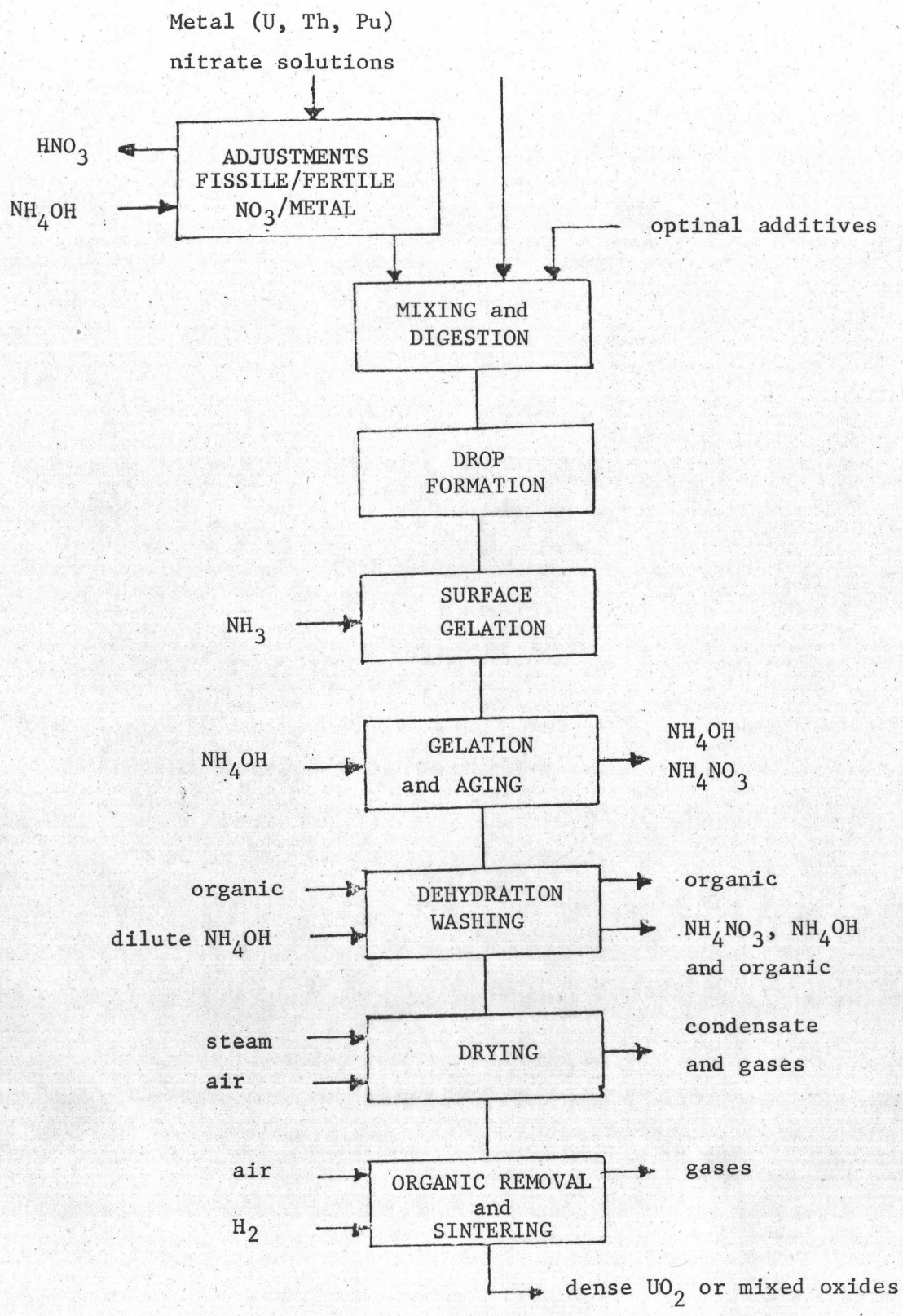
กระบวนการโซล-เจล โดยวิธีเอกซ์เทอร์นัล เจเลชัน ได้มีการศึกษาค้นคว้าและพัฒนารูปแบบต่าง ๆ เพื่อให้ได้วิธีการที่ดีในการผลิตเม็ดเชื้อเพลิงแบบไมโครสเฟียร์จากประเทศต่าง ๆ ซึ่งขั้นตอนในการผลิตของแต่ละประเทศอาจมีความคล้ายคลึงกันหรือแตกต่างกันไป ดังจะได้อธิบายอย่างวิธีการของบางประเทศ ดังต่อไปนี้

3.1 กระบวนการของ SNAM (11,12)

เทคนิคของกระบวนการนี้เรียกว่า Gel-Support precipitation technique ซึ่งวิธีนี้เริ่มจากกระบวนการ SNAM ของอิตาลี โดยได้มีการพัฒนาขึ้นในปี 1962 และได้เผยแพร่ในปี 1970 ลักษณะเด่นของวิธีนี้คือสารประกอบพอลิเมอร์อินทรีย์ (organic polymer) ที่ใช้ละลายน้ำได้ โดยเติมเข้าไปในสารละลายโลหะหนัก (heavy metal) หรือโซล พอลิเมอร์จะเป็นตัวช่วยพยุง (support) รูปร่างของสเฟียร์ขณะที่แอมโมเนียแพร่เข้าไปในเจลเชื้อเพลิงแบบนี้ใช้ได้ทั้ง High Temperature Gas-cooled Reactor และ Reactors with vibrocompacted fuel สิ่งที่ต้องดูความสนใจของวิธีนี้ก็คือสารละลายของยูเรเนียมที่จะนำมาใช้ ไม่ต้องผ่านขั้นตอนอะไรมาก่อน ใช้วิธีทางเคมีง่าย ๆ เพียงเติมเข้าไปก็จะทำให้สารละลายยูเรเนียมกลายเป็นเจล รูป 3.1 เป็นแผนผังแสดงถึงกระบวนการเอกซ์เทอร์นัล เจเลชันอย่างง่าย ๆ

013053

Water soluble polymers
(methyl cellulose derivatives
polyvinyl alcohol) and others



รูป 3.1 แผนผังแสดงกระบวนการเอกซ์เทอร์นัล เจเลชัน (13)

การทำโซลให้เป็นรูปสเฟียร์ ได้จากการหยดโซลผ่านหลอดรูเล็ก (capillary) หรือให้ไหลผ่าน vibrating nozzle ที่อยู่ในอากาศ ผลจากความตึงผิว ทำให้เกิดหยดโซลเป็นรูปร่างทรงกลมขึ้น แต่อาจจะเกิดการเปลี่ยนรูป (deformation) ขึ้นได้ระหว่างผิวของก๊าซกับของเหลว หรือระหว่างผิวของเหลวกับของเหลว ปัญหานี้สามารถแก้ได้โดยการให้โซลหยดลงไปในก๊าซแอมโมเนียหรือสารละลายแอมโมเนีย เป็นผลให้ผิวของสเฟียร์แข็งอย่างรวดเร็ว ก่อนจะตกถึงก้นภาชนะ

ปัญหาทั่วไปของกระบวนการ SNAM คือมีสารประกอบที่เป็นสารอินทรีย์ผสมอยู่ที่เจลสเฟียร์ในขณะที่ยังเปียกอยู่ สารอินทรีย์นี้จะทำให้สเฟียร์ติดกันในช่วงขั้นตอนทำให้แห้งและทำให้สเฟียร์แตกระหว่างเผา ปัญหานี้แก้ได้โดยใช้เซอร์แฟคแตนท์ (surfactant) ระหว่างการล้างและการดึงน้ำออก และใช้การเผาแบบเฉพาะที่จะทำให้สารอินทรีย์สลายตัว อิตาลีได้พัฒนากระบวนการ SNAM ให้ใช้ผลิตสเฟียร์ทั้งมีขนาดเล็กและขนาดใหญ่

3.1.1 การเตรียมโซล (13)

โดยทั่วไปแล้วสารตั้งต้นจะเป็นสารละลายในเตตระไฮโดรฟอสเฟตของโลหะหนัก เดิมพอลิเมอร์อินทรีย์ลงไป เพื่อปรับความเป็นกรด เบส และความหนืด สมบัติของพอลิเมอร์ที่ใช้มีดังนี้

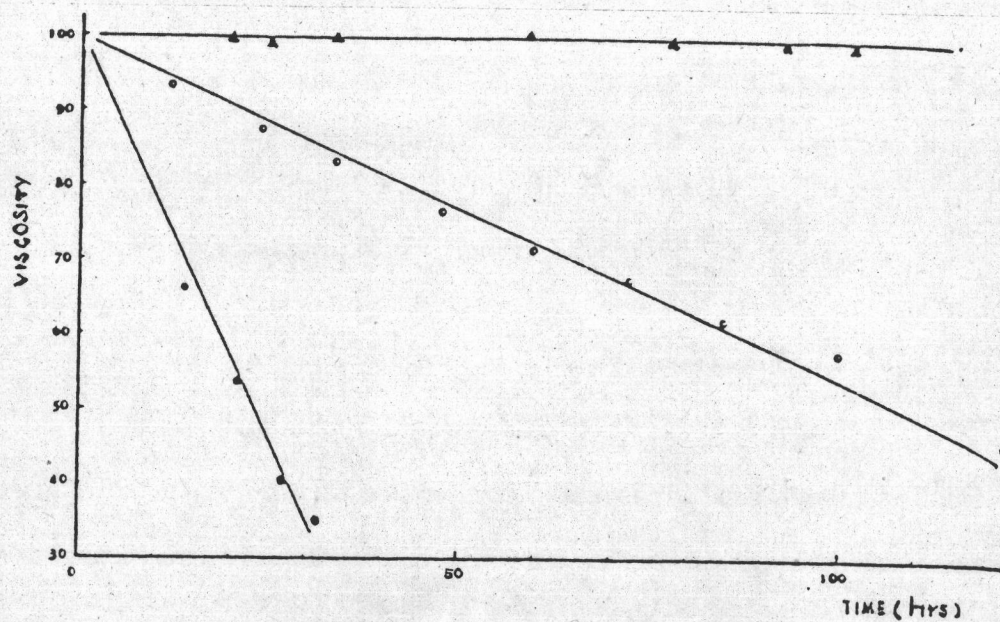
1. ละลายน้ำได้
2. ทำให้โซลข้น แต่ยังคงมีความเหลวพอที่จะไหลผ่านหลอดรูเล็ก
3. เกิดเป็นเจลได้รวดเร็ว เพื่อต้านทานการกระแทกกระท่างระหว่างผิวกับน้ำ
4. ทำให้โครงสร้างของเจลมีความแข็งแรงพอที่จะพองโลหะหนักให้มี

รูปร่างเป็นทรงกลมจนกว่าจะแข็งตัวและสามารถกำจัดออกได้โดยไม่ทำลายโครงสร้างของสารอินทรีย์

พอลิเมอร์ที่ใช้ได้แก่ hydroxypropyl methyl cellulose (methocel), polyvinyl alcohol (PVA), dextran, natural gums, starch derivitive (Wisprofloc) และมีการเติมพวคมอดิไฟเออร์ (modifier) และสารเจือปน (additive) ที่เกี่ยวข้องคือ tetrahydrofurfuryl alcohol (THFA), formamide,

urea, ammonium nitrate, dioxane, autamide, glycine

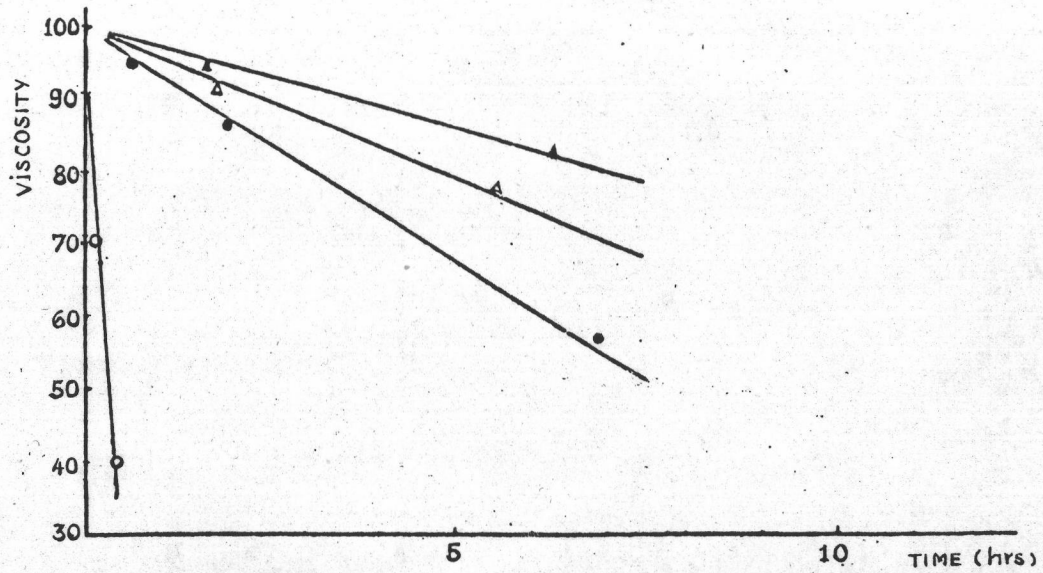
สารพอลิเมอร์อินทรีย์ที่ใช้ในกระบวนการนี้คือ เมทอเซล 90 HG (methocel 90 HG) ซึ่งมีราคาถูกเติมลงไป เพื่อที่จะช่วยทำให้โซลมีความหนืดหรือข้นขึ้น ความหนืดมีค่าประมาณ 60 cst ปัญหาที่สำคัญของเมทอเซล คือ แสงสว่างจะทำปฏิกิริยากับ uranyl ion (UO_2^{++}) ทำให้ความหนืดลดลง ดังรูป 3.2 แต่สามารถแก้ได้โดยเติม เทตระไฮโดรเฟอร์เฟอร์ริล แอลกอฮอล์ (tetrahydrofurfuryl alcohol, 4-HF) ลงไปเพื่อป้องกันการเกิด depolymerise ของเมทอเซลกับ uranyl group ดังรูป 3.3



Methocel degradation by photocatalytic activity of UO_2^{++}

- Methocel (90HG-4000), 0.84% - 0.055 M $UO_2(NO_3)_2$ in daylight
- Methocel (90HG-4000), 0.84% - 0.55 M $UO_2(NO_3)_2$ in daylight
- △ Methocel (90HG-4000), 0.84% - 0.055 M $UO_2(NO_3)_2$ in dark room
- ▲ Methocel (90HG-4000), 0.84% - 0.55 M $UO_2(NO_3)_2$ in dark room

รูป 3.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดกับเวลา (11)



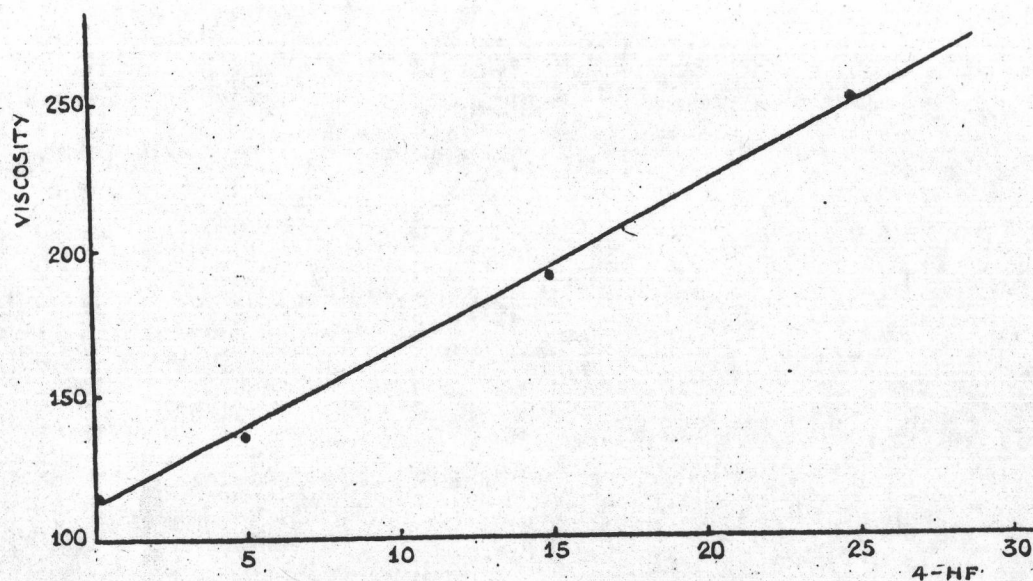
Influence of increasing tetrahydrofuryl alcohol concentration on total viscosity diminution

- Methocel (90HG-4000), 0.84% - UO₂(NO₃)₂ 0.55 M
- Methocel (90HG-4000), 0.84% - UO₂(NO₃)₂ 0.55 M - 5% 4-HF
- △ Methocel (90HG-4000), 0.84% - UO₂(NO₃)₂ 0.55 M - 15% 4-HF
- ▲ Methocel (90HG-4000), 0.84% - UO₂(NO₃)₂ 0.55 M - 25% 4-HF

รูป 3.3 แสดง 4-HF มีผลต่อความหนืดของสารละลาย (11)

จากการศึกษาปฏิกิริยาของเพอร์ไฮโดรเพอร์เฟอริล แอลกอฮอล์ (4-HF)

พบว่า ความหนืดจะเพิ่มขึ้น เมื่อเปอร์เซ็นต์ของ 4-HF เพิ่มขึ้น ดังรูป 3.4



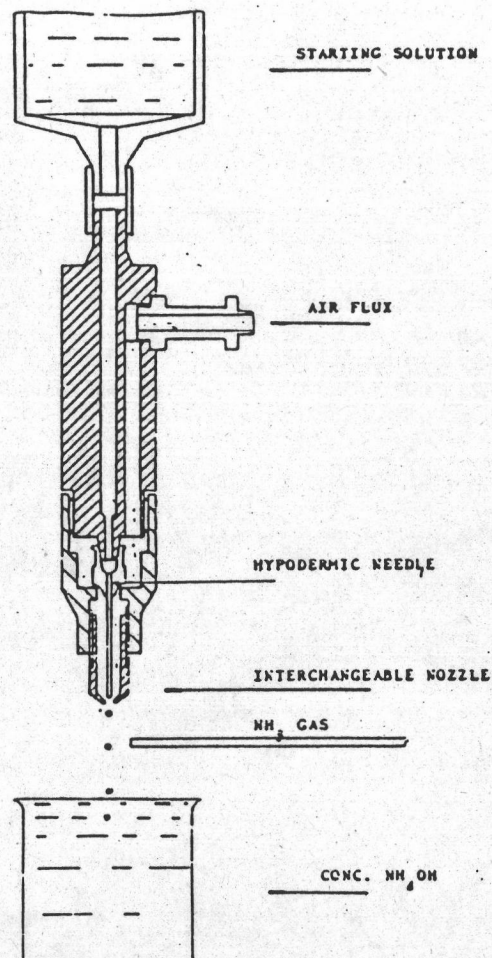
Viscosity values of freshly prepared Methocel (90HG-4000) 0.84% - $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 0.55 M solutions with increasing concentrations of tetrahydrofurfuryl alcohol.

รูป 3.4 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดกับเปอร์เซ็นต์ของ 4-HF (11)

การเตรียมโซลสามารถเตรียมได้ดังนี้ นำสารละลายยูเรนิล ในเตรท 0.5 - 0.7 โมล ผสมกับเมทอเซล 5 - 10 กรัมต่อลิตร และเป็นเทตระไฮโดรฟูร์ฟูเรลแอลกอฮอล์ 5 - 30% v/v และกรดไนตริก 0-1 โมล โซลที่ได้มีอัตราส่วนจำนวนโมลของ NO_3^-/U ประมาณ 1.5 - 3

3.1.2 การทำให้เกิดสเฟียร์และเจลชัน

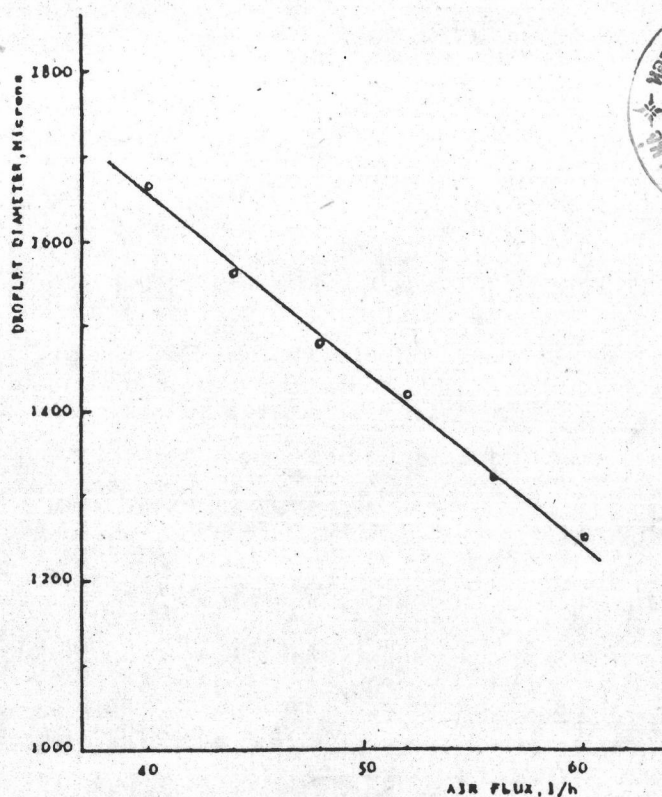
การทำให้เกิดหยด สามารถทำได้โดยเครื่องมือดังแสดงในรูป 3.4 มีลักษณะเป็น two-fluid nozzle ประกอบด้วย inner fluid ซึ่งใช้สำหรับบรรจุโซล ส่วนด้านนอกเป็น outer fluid เพื่อให้อากาศไหลผ่าน และดันให้โซลไหลไปตามนอซซิล อัตราการไหลของอากาศจะเป็นตัวควบคุมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของหยดโซล อากาศที่ไหลผ่านลงไปจะช่วยบดบังก๊าซแอมโมเนียที่จะทำให้อาหารละลายเกิด เป็นเจลและจุดคั่นที่ปลายนอซซิล



รูป 3.5 เครื่องมือทำให้เกิดหยด (11)

หยดไซลจะเป็นรูปทรงกลมเมื่ออยู่ในอากาศเมื่อผ่านไปยังชั้นของก๊าซแอมโมเนีย จะทำให้ผิวของหยดแข็ง และเมื่อหยดกระทบกับผิวสารละลายแอมโมเนีย ผิวนอกซึ่งแข็งอยู่แล้วจะช่วยรักษารูปร่างให้คงเดิมและจะกลายเป็นเจลอย่างรวดเร็วขณะที่ตกลงไปยังก้นภาชนะที่รองรับ ซึ่งบรรจุสารละลายแอมโมเนียไฮดรอกไซด์เข้มข้น

สำหรับการหยดของไซลโดยวิธี two fluid nozzle นี้ขนาดของหยดไซลสามารถเปลี่ยนแปลงตาม air flux ดังรูป 3.6



Droplet diameter vs. air flux.

รูป 3.6 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของหยดโซลกับ air flux (11)

3.1.3 เอจิงก์ การล้าง และการดึงน้ำออก

ในขั้นตอนการตกตะกอนของไมโครสเฟียร์จะต้องให้ก๊าซแอมโมเนียแพร่เข้าไปในหยดโซลอย่างสมบูรณ์ โดยทิ้งไว้ในสารละลายแอมโมเนีย ตลอดคืนที่อุณหภูมิประมาณ 30 องศาเซลเซียส โดยทั่วไปถ้าเป็นสเกลขนาดใหญ่หรือการผลิตอย่างต่อเนื่องใช้เวลา 10 - 30 นาที ก็พอ

หลังจากเอจิงก์ไมโครสเฟียร์แล้วจะให้การกลั่น azeotropic distillation ก่อนที่จะล้างด้วยน้ำ หรืออาจใช้คาร์บอนเตตระคลอไรด์ก็ได้ เพราะมีสมบัติไม่ติดไฟ ในประเทศอิตาลีใช้วิธีนี้ในการดึงน้ำออกเพราะสามารถเปิดโครงสร้างที่เป็นรูพรุนให้กว้างขึ้น เพื่อเป็นการป้องกันการแตกของสเฟียร์ระหว่างการเผา วิธีการดึงน้ำออกนี้ได้มีการออกแบบให้ผลิตได้อย่างต่อเนื่องใน pilot plants ซึ่งสามารถผลิตได้ถึง 30 กิโลกรัมต่อวัน

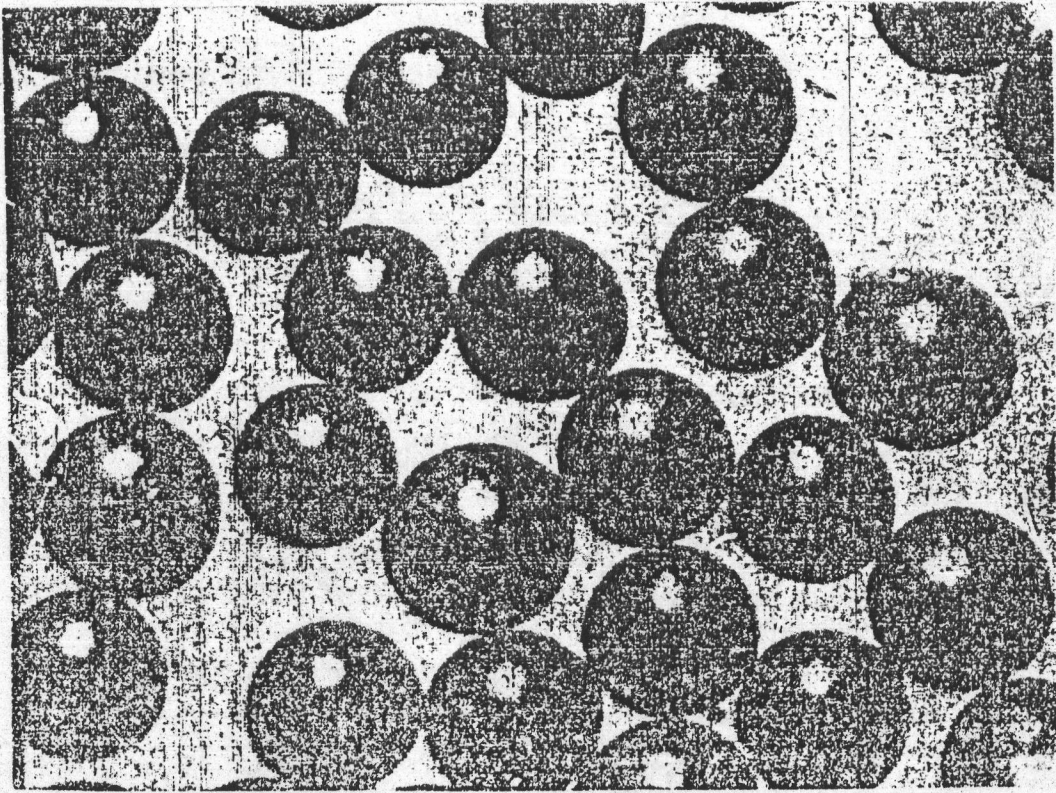
3.1.4 การทำให้แห้ง

หลังจากล้างไมโครสเฟียร์ด้วยน้ำแล้วจะทำให้แห้งในอากาศที่อุณหภูมิ 100 - 120 องศาเซลเซียส หรือในสุญญากาศ ซึ่งเป็นวิธีการใช้ได้ผลดีกับทั้งกรณีที่ต้องการดึงน้ำออก (dehydration) และการทำให้แห้ง ทั้งยังสามารถไล่สารไฮโดรคาร์บอน (เฮกเซน, เฮปเทน, ไซลีน) หรือ คาร์บอนเตตระคลอไรด์ ได้อีกด้วย

3.1.5 การเผาและการเผาประสาน

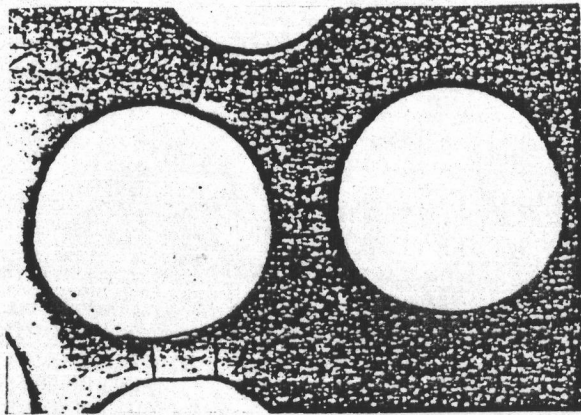
สารอินทรีย์ที่ยังคงเหลืออยู่สามารถกำจัดได้โดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 450 - 550 องศาเซลเซียสในอากาศ และไมโครสเฟียร์ที่ได้มีสูตรโมเลกุลเป็น $UO_3 \cdot 2$ (เปลี่ยนแปลงมาจาก U_3O_8) การเผาประสานจะทำให้บรรยากาศของก๊าซอาร์กอน ซึ่งมีก๊าซไฮโดรเจนผสมอยู่ร้อยละ 4 ด้วยอัตราความร้อนที่ให้ เป็น 200 - 300 องศาเซลเซียส ต่อชั่วโมง จนกระทั่งอุณหภูมิถึง 1300 - 1350 องศาเซลเซียส และทิ้งไว้ที่อุณหภูมินี้ 1 ชั่วโมง เพื่อให้ได้ความหนาแน่น เป็น 96 เปอร์เซ็นต์ของค่าความหนาแน่นตามทฤษฎี (theoretical density, TD) และที่อุณหภูมิสูงถึง 1600 องศาเซลเซียส จะได้ความหนาแน่นเป็น 98.5 ± 0.5 เปอร์เซ็นต์ ของค่าตามทฤษฎี โดยความหนาแน่นตามทฤษฎีมีค่าเท่ากับ 10.96 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

สำหรับ PuO_2 และ $UO_2 - PuO_2$ เผาที่อุณหภูมิสูง 1600 องศาเซลเซียส โดยอัตราความร้อนที่ให้ เป็น 150 - 200 องศาเซลเซียสต่อชั่วโมง จะให้ความหนาแน่นถึง 96 - 98% TD

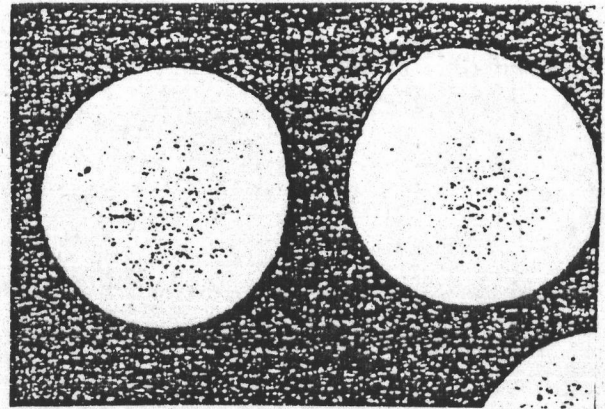


รูป 3.7 PuO₂ ไมโครสเฟียร์เส้นผ่าศูนย์กลาง 150 μm มีความหนาแน่น > 95% TD (14)

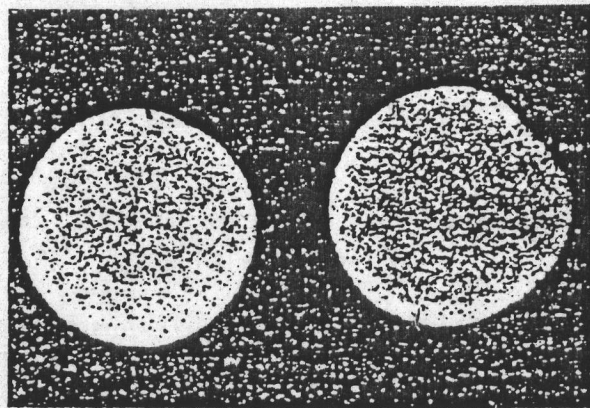
ยูเรเนียม ไดออกไซด์ไมโครสเฟียร์สามารถควบคุมความพรุน (porosity) ให้อยู่ในช่วงระหว่าง 2 - 25 เปอร์เซ็นต์ โดยใช้อุณหภูมิ 700 - 1600 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศของก๊าซ Ar - 4% H₂ จากตัวอย่างของ UO₂ ซึ่งมีเส้นผ่าศูนย์กลาง 750 ไมโครเมตร มีค่าความพรุน เป็น 2, 10, 20% ดังรูป 3.8



(a)



(b)

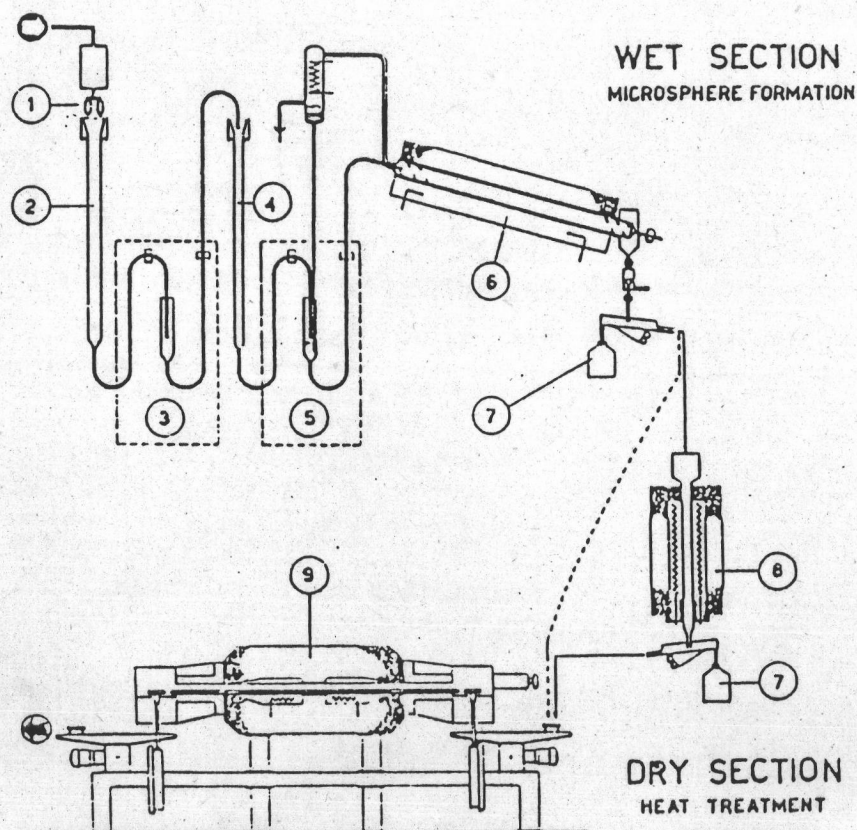


(c)

รูป 3.8 ขนาดของ UO_2 (12) เมื่อ (a) Porosity เป็น 2%
(b) Porosity เป็น 10%
(c) Porosity เป็น 20%

ยูเรเนียม ไดออกไซด์ไมโครสเฟียร์ หลังจากเผาประสานแล้วจะมีขนาด
ในช่วง 50 - 1200 ไมโครเมตร มีค่า crushing strength 5.0, 3.8 และ 2.2 มี
ความหนาแน่น 98, 90 และ 80% TD และมีค่า O/U เท่ากับ 2.005

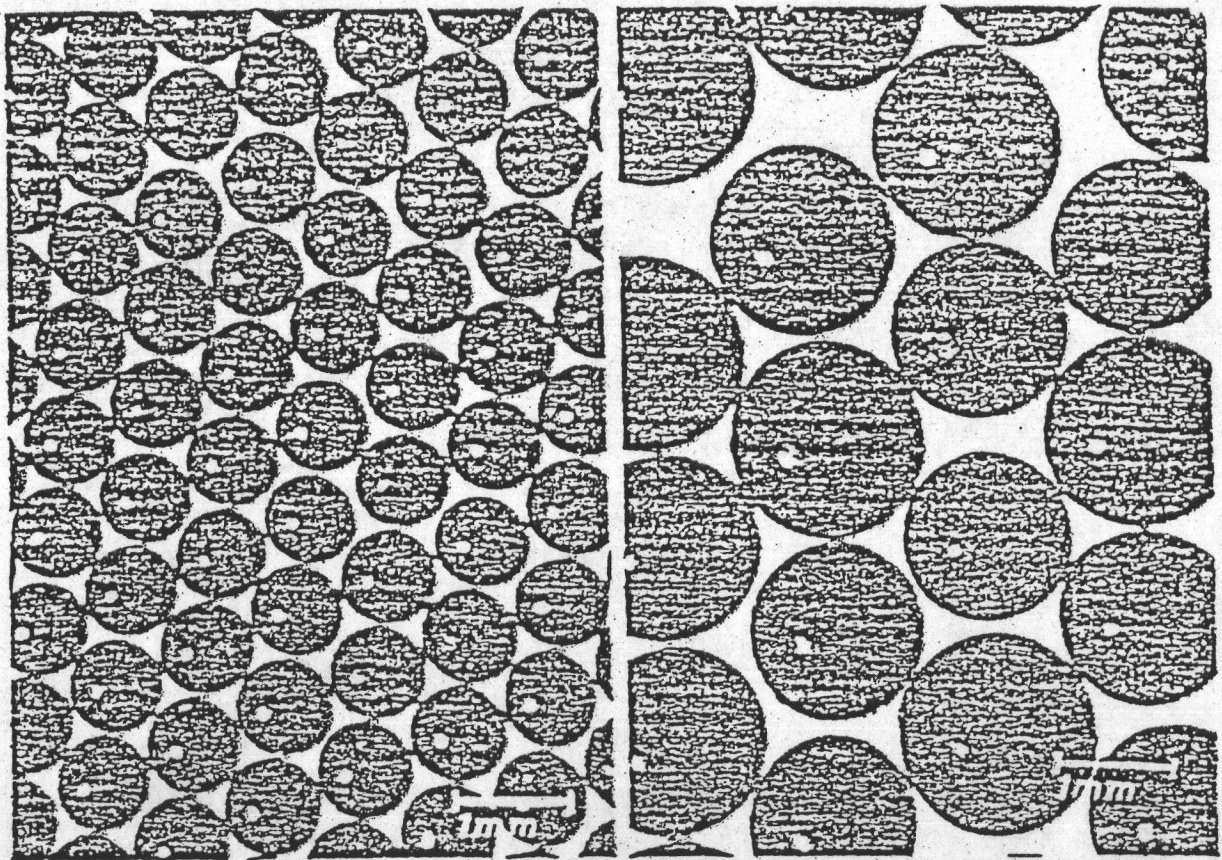
กระบวนการ Gel-Supported precipitation ใช้สำหรับผลิตเม็ด
เชื้อเพลิงยูเรเนียม ไดออกไซด์ไมโครสเฟียร์ แสดงด้วยแผนผังการผลิตอย่างค่อเนื่องประกอบ
ด้วย Wet section และ Dry section ดังรูป 3.9



Flowsheet of the AGIP Nuclear gel-precipitation process: (1) drop forming device; (2) aging column; (3) transfer device; (4) washing column; (5) two liquid phases transfer device; (6) rotary evaporator; (7) reject recovery; (8) vertical moving bed calcination furnace; (9) continuous high-temperature furnace.

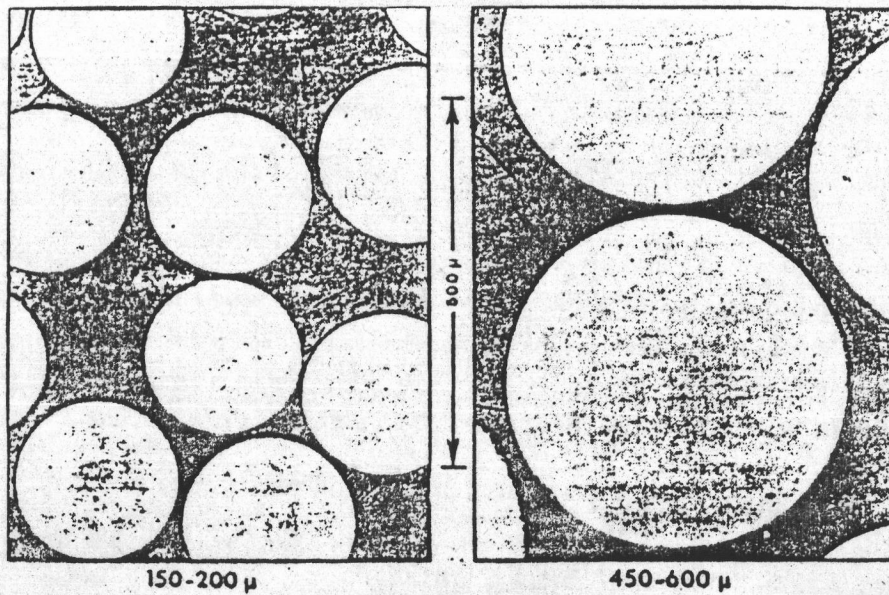
รูป 3.9 ขั้นตอนการผลิตขั้น Wet section และ Dry section (15)

The Wet section เป็นกระบวนการในการเกิดสเฟียร์ประกอบด้วย
 ขั้นตอนดังนี้ การทำให้เกิดหยดของสเฟียร์ เอจิงก์ การล้าง และการทำให้แห้ง สำหรับ
 The Dry section เป็นการให้ความร้อนประกอบด้วยการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส
 ใน vertical moving bed furnace และเผาต่อที่อุณหภูมิสูง 1600 องศาเซลเซียส ใน
 Ar-4% H₂



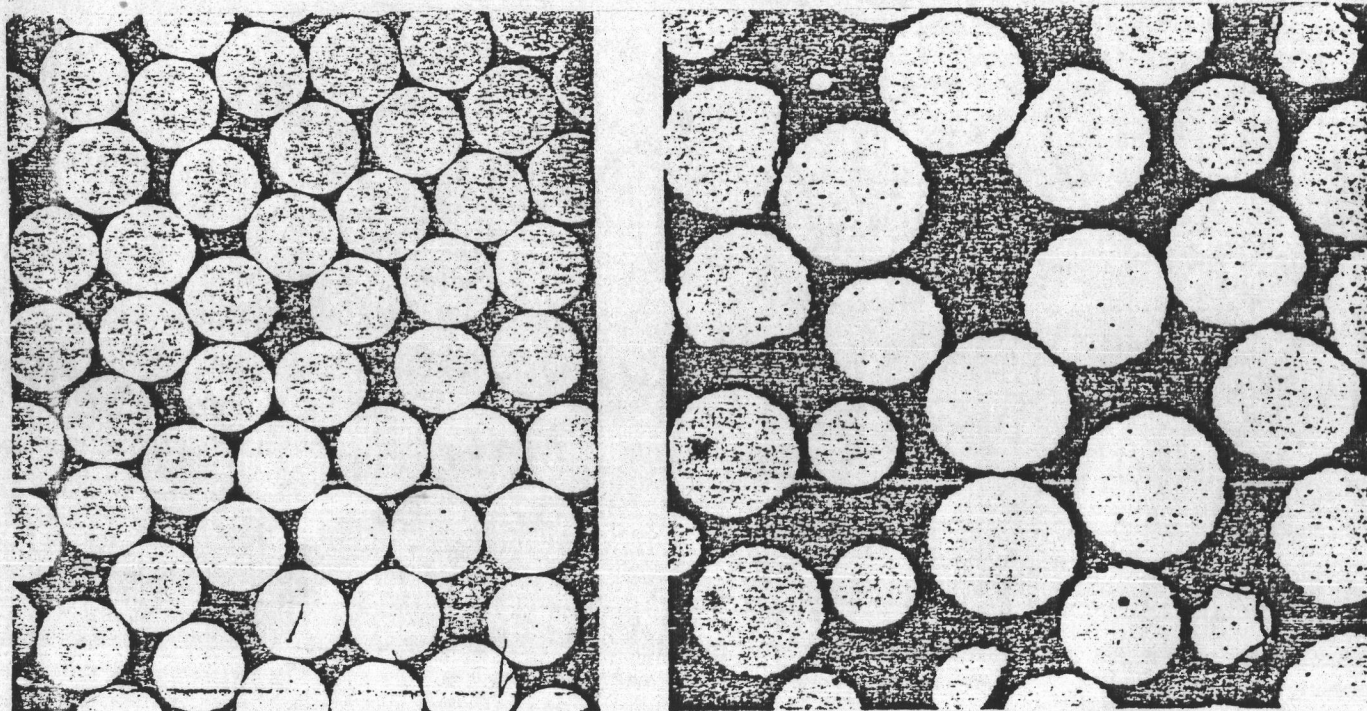
UC₂ Microspheres Prepared by the Sol-Gel Process
 in a Laboratory Scale

รูป 3.10 UO₂ ไมโครสเฟียร์โดยกระบวนการโซล-เจล (10)



PuO_2 sol-gel microspheres calcined at 1200°C .

รูป 3.11 PuO_2 ไมโครสเฟียร์ เเผาที่อุณหภูมิ 1200°C (16)



Ceramographic sections of $(\text{U},30\% \text{Pu})\text{O}_2$: (a) large spheres (15X), and (b) small spheres (250X).

รูป 3.12 $(\text{U},\text{Pu})\text{O}_2$ ไมโครสเฟียร์ขนาด (15x) และ (250x) (9)

3.2 กระบวนการของ KFA* (17)

กระบวนการนี้ได้พัฒนาเชื้อเพลิงที่ใช้กับ High-Temperature Reactor (HTR) วิธีนี้ใช้สารละลายยูเรนิล ในเตรท กับยูเรีย และแอมโมเนียม ในเตรท การผลิตเชื้อเพลิงประเภทนี้ขึ้นกับสมรรถนะของยูเรเนียม (uranium enrichment) โดยสเฟียร์ที่มีขนาดเล็กขึ้นกับ high enrichment (93% ^{235}U) และสเฟียร์ที่มีขนาดใหญ่ขึ้นกับ medium enrichment (20% ^{235}U)

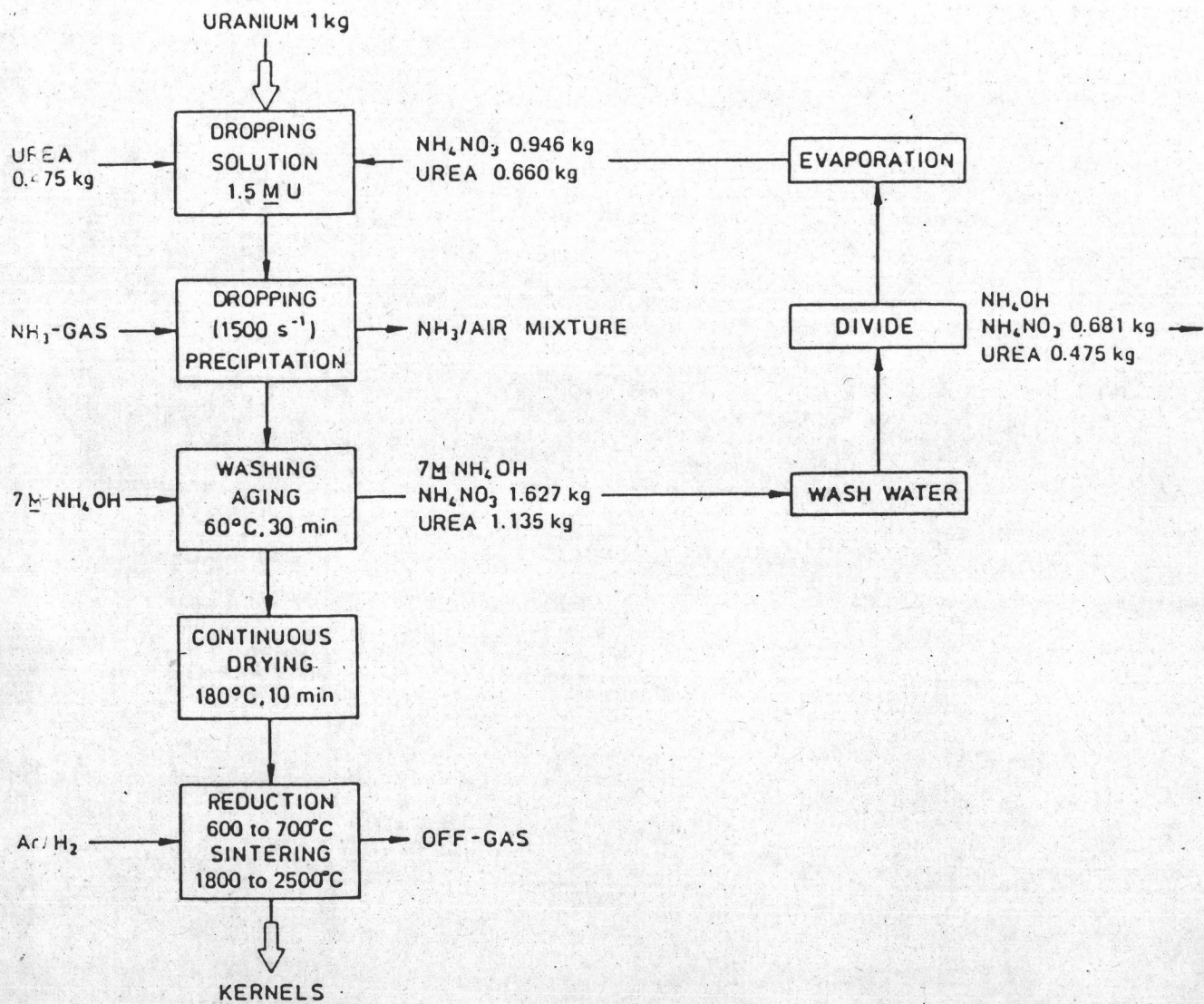
การเกิดเจลไมโครสเฟียร์ ใช้ยูเรนิล ในเตรท ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) ทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียม ไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) ดังสมการ



3.2.1 การเตรียมโซล

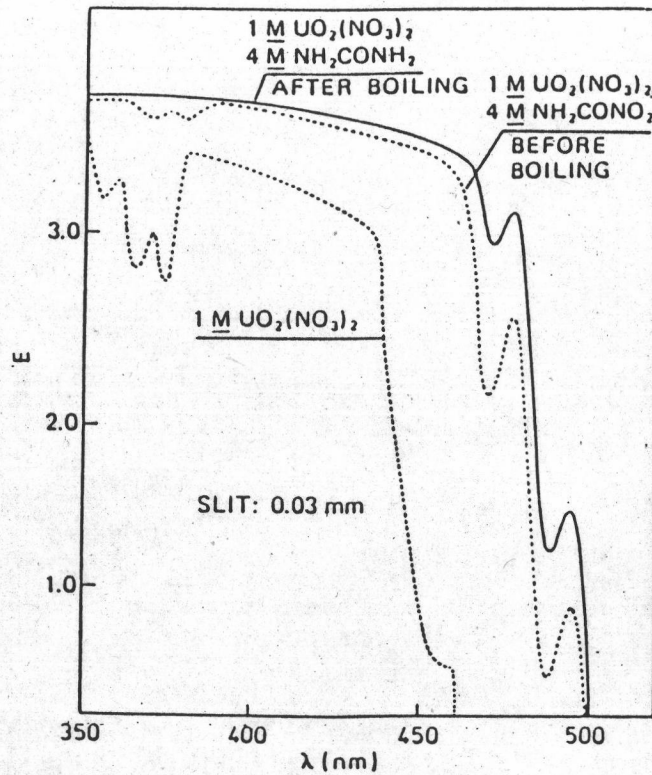
เตรียมโดยใช้ยูเรนิล ในเตรท 1 โมล ผสมกับแอมโมเนียม ในเตรท 2.5 โมล และยูเรีย (urea) 4 โมล ดังรูป 3.10 และควรให้ความร้อนกับสารละลายก่อนนำไปหยด แต่ถ้าไม่นำมาให้ความร้อนก่อน ความเข้มข้นของ free ยูเรีย จะมีค่าสูงทำให้ยูเรียในเตรทตกตะกอน การให้ความร้อนจะทำให้ UO_2^{2+} กับยูเรีย เกิด complexing ทำให้ความเข้มข้นของ free ยูเรียลดลงต่ำกว่าค่าวิกฤติ หลังจากการให้ความร้อน 30 นาที ประมาณ 10 เปอร์เซ็นต์ของยูเรียจะสลายตัว โดยค่า PH ของสารละลาย (วัดที่ 20 องศาเซลเซียส) เป็น 3.2 ถึง 3.5

* KFA = Kernforschungsanlage Julich



รูป 3.13 แผนผังกระบวนการผลิตยูเรเนียม ไดออกไซด์ โดยวิธี KFA (17)

การเกิด complexing อย่างสมบูรณ์ แสดงได้จากการดูดกลืนสเปกตรัม ในช่วงที่ตามองเห็นได้ ดังรูป 3.11



รูป 3.14 การดูดกลืนสเปกตรัมในช่วงที่ตามองเห็น (17)

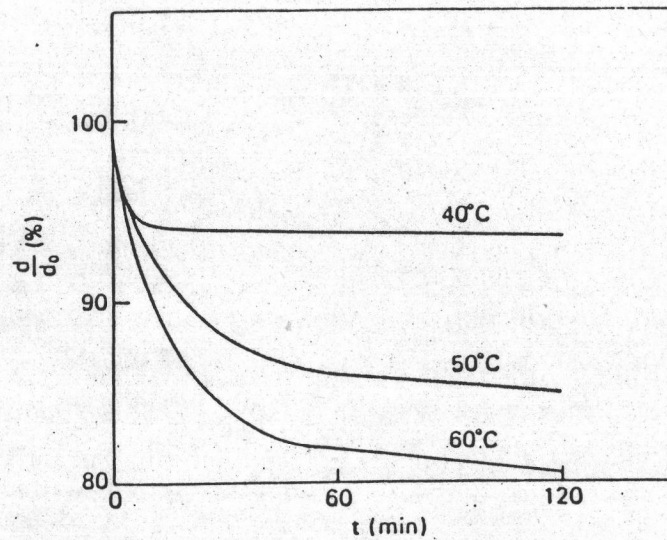
3.2.2 การเกิดหยดและเจลเข็น

การเกิดหยดของสารละลายก่อนที่จะหยดลงในสารละลายแอมโมเนีย จะผ่านไปบนชั้นของก๊าซแอมโมเนียเพื่อให้เกิดการแข็งตัวก่อนที่จะตกกระทบกับผิวสารละลายแอมโมเนีย เพื่อรักษารูปร่างของสเฟียร์ให้กลมอยู่ได้ ความเข้มข้นของสารละลายไม่ควรต่ำกว่า 5 โมลต่อลิตร และที่ความเข้มข้น 7 โมลต่อลิตร จะดีที่สุด ถ้าความเข้มข้นต่ำแล้วจะทำให้การเกิดเจลเป็นไปอย่างช้า ๆ และไมโครสเฟียร์ที่ได้จะเปลี่ยนรูปร่างไป

3.2.3 การล้างและเอจิงก์

หลังจากการตกตะกอนเป็นเจลไมโครสเฟียร์ จะต้องล้างพวก free ของแอมโมเนียม ในเตรท และยูเรีย ด้วย 7M NH_4OH และผลสุดท้ายความเข้มข้นของแอมโมเนียม

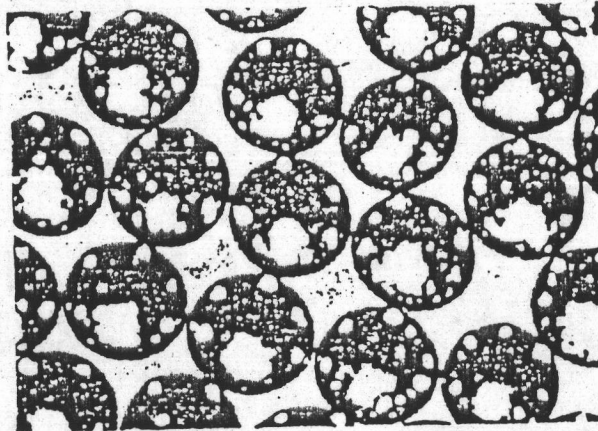
ไนเตรท ในไมโครสเฟียร์อยู่ในช่วง 0.1 - 0.3 โมลต่อลิตร ถ้าความเข้มข้นสูงกว่านี้จะทำให้ผลิตภัณฑ์แต่กระหว่างการเผา ก่อนการทำให้แห้งไมโครสเฟียร์จะต้องแช่อยู่ใน 5M NH_4OH อุณหภูมิประมาณ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที แต่ถ้าความเข้มข้นสูงกว่านี้จะต้องใช้เวลาน้อยลงสำหรับเอจิงก์ ความสัมพันธ์ของเส้นผ่านศูนย์กลางของเจลสเฟียร์ระหว่างเอจิงก์ขึ้นกับเวลาและอุณหภูมิ ดังรูป 3.15



รูป 3.15 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของเจลสเฟียร์กับเวลาและอุณหภูมิ (17)

3.2.4 การทำให้แห้งและการเผาประสาน

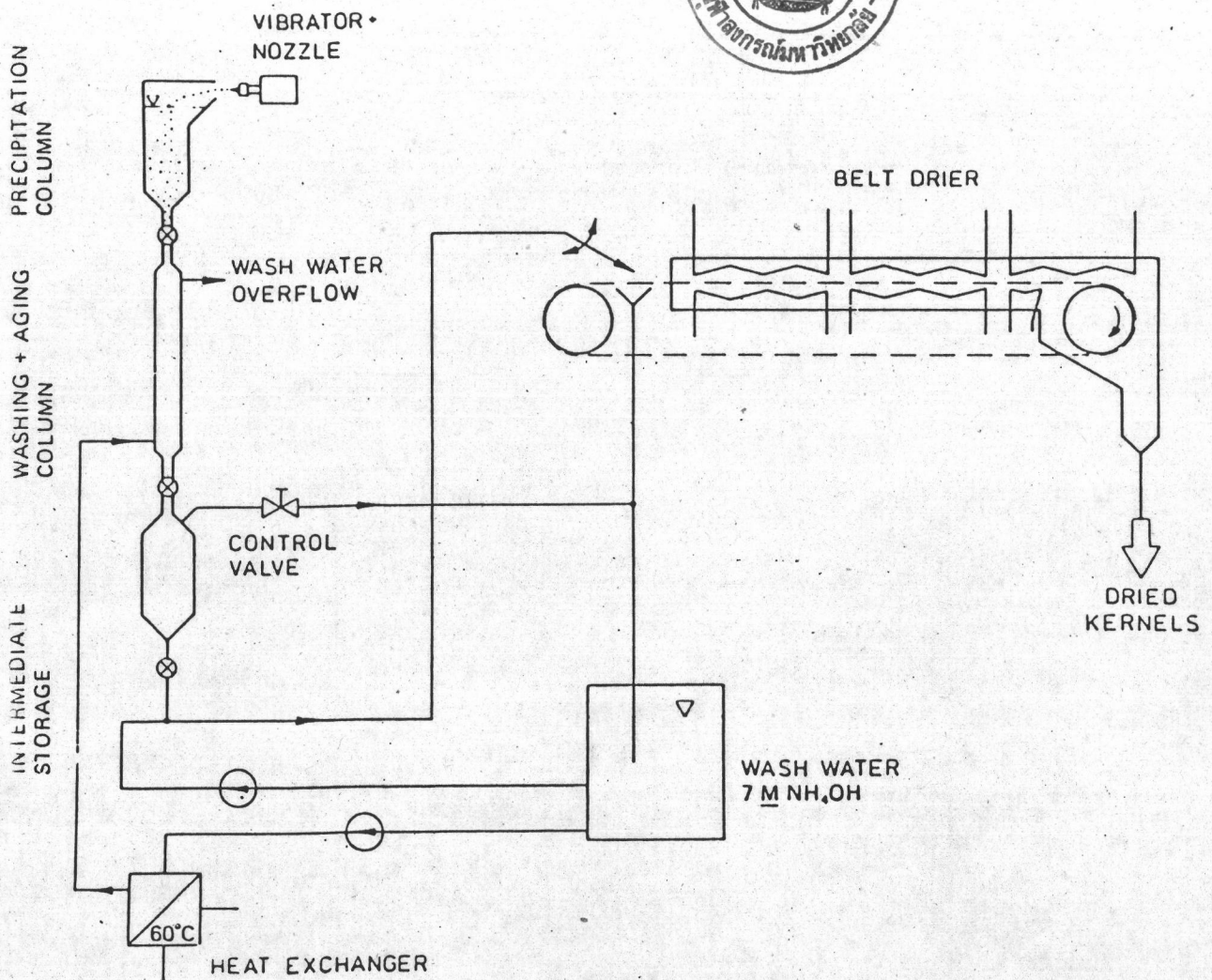
หลังจากที่สเฟียร์ถูกล้างและทำให้แห้งโดยใช้อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส การเผาที่อุณหภูมิสูงจะใช้ Ar/H_2 ที่อุณหภูมิ 600 - 700 องศาเซลเซียส และเผาต่อที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ผลสุดท้ายจะได้ไมโครสเฟียร์ที่มีความหนาแน่น 98 เปอร์เซ็นต์ของค่าตามทฤษฎี



750 μ UO_2 microspheres (98% T.D.).

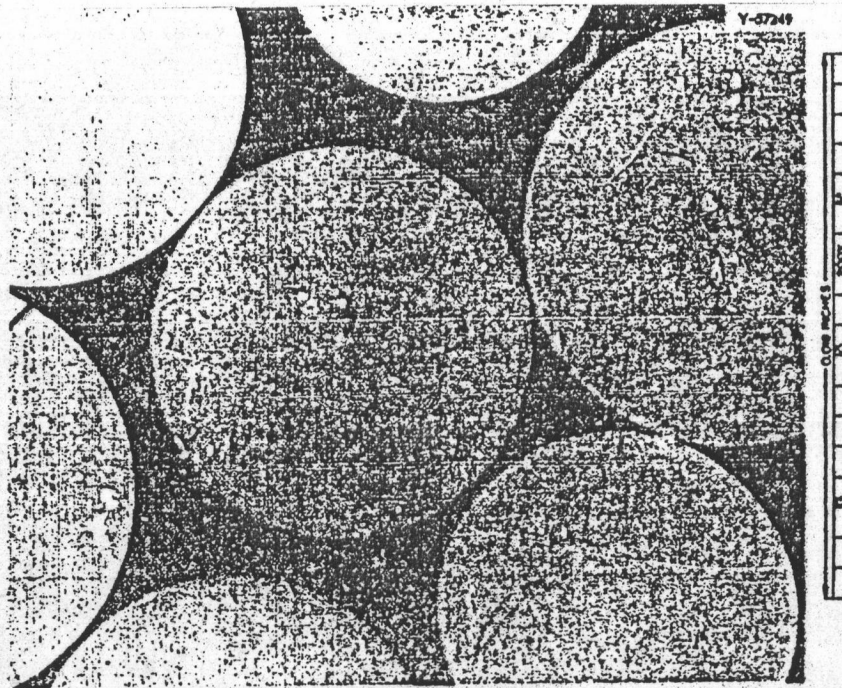
รูป 3.16 UO_2 ไมโครสเฟียร์ 98% TD (11)

การผลิตเม็ดเชื้อเพลิงไมโครสเฟียร์ ดังได้กล่าวไปแล้วในตอนต้นสามารถ
ทำเป็นชั้นตอนอย่างต่อเนื่อง ดังรูป 3.17



รูป 3.17 ขั้นตอนในการผลิตไมโครสเฟียร์ (17)

การเกิดหยดโดยใช้ nozzle สามารถผลิตสเฟียร์ซึ่งมีเส้นผ่าศูนย์กลาง ตั้งแต่ 0.2 - 0.4 มิลลิเมตร โดยมีอัตราการหยด 1500 หยดต่อวินาที สามารถผลิตไมโครสเฟียร์ ได้ 0.24 กิโลกรัมต่อชั่วโมง สำหรับ one nozzle และสำหรับ three nozzles จะผลิตได้ 0.72 กิโลกรัมต่อชั่วโมง หลังจากหยดผ่านชั้นของก๊าซแอมโมเนียแล้วเจลสเฟียร์จะเก็บไว้ใน 7 M NH_4OH หลังจากนั้นจะกำจัดแอมโมเนียในเครื่อง และยูเรียออกจากเจลสเฟียร์โดยใช้ น้ำ การทำให้แห้งใช้เวลา 10 นาที ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส และเผาประสานที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส



100% UO_2

UO_2 Microspheres of About 400 μ Diameter and >98% of Theoretical

รูป 3.18 UO_2 ไมโครสเฟียร์ เส้นผ่าศูนย์กลาง 400 μm (98% TD) (14)

3.3 กระบวนการ Harwell (13)

กระบวนการนี้อังกฤษได้ใช้ dextran เป็นพอลิเมอร์อินทรีย์ (organic polymer) ในการเพิ่มความหนืดของสารละลาย และทยอยลงในสารละลายแอมโมเนียม หรือ โซเดียม ไฮดรอกไซด์ สาร dextran นี้ จะถูกกำจัดออกไปโดยการให้ความร้อน 250 องศาเซลเซียสภายใต้สุญญากาศ กระบวนการนี้ใช้ผลิตเชื้อเพลิง ThO_2 , $(\text{Th,U})\text{O}_2$, $(\text{Pu,U})\text{O}_2$ และ UO_2

3.1.1 การเตรียมโซล

เตรียมโดยใช้ยูเรนิล ไนเตรท 80 กรัม ผสมกับกรดอะซิติก (acetic acid) 4 มิลลิเมตร สารละลายพอลิเมอร์อินทรีย์ (organic polymer) 84 กรัม เติม Wisprofloc P. 15 กรัม และทำปริมาตรให้เป็น 150 มิลลิลิตร

3.3.2 การทำให้เกิดสเฟียร์ และการล้าง

การหยดโซลผ่านหลอดหยด ซึ่งมีเส้นผ่าศูนย์กลาง 1 มิลลิเมตร ในสารละลายแอมโมเนียม ไฮดรอกไซด์ จะได้หยดโซลที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 3 มิลลิเมตร และผลิตภัณฑ์ที่ได้มีขนาด 800 ไมโครเมตร หลังจากนั้นเก็บสเฟียร์ไว้ในแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 1 ชั่วโมง และล้างด้วยน้ำ

3.3.3 การทำให้แห้งและการเผาที่อุณหภูมิสูง

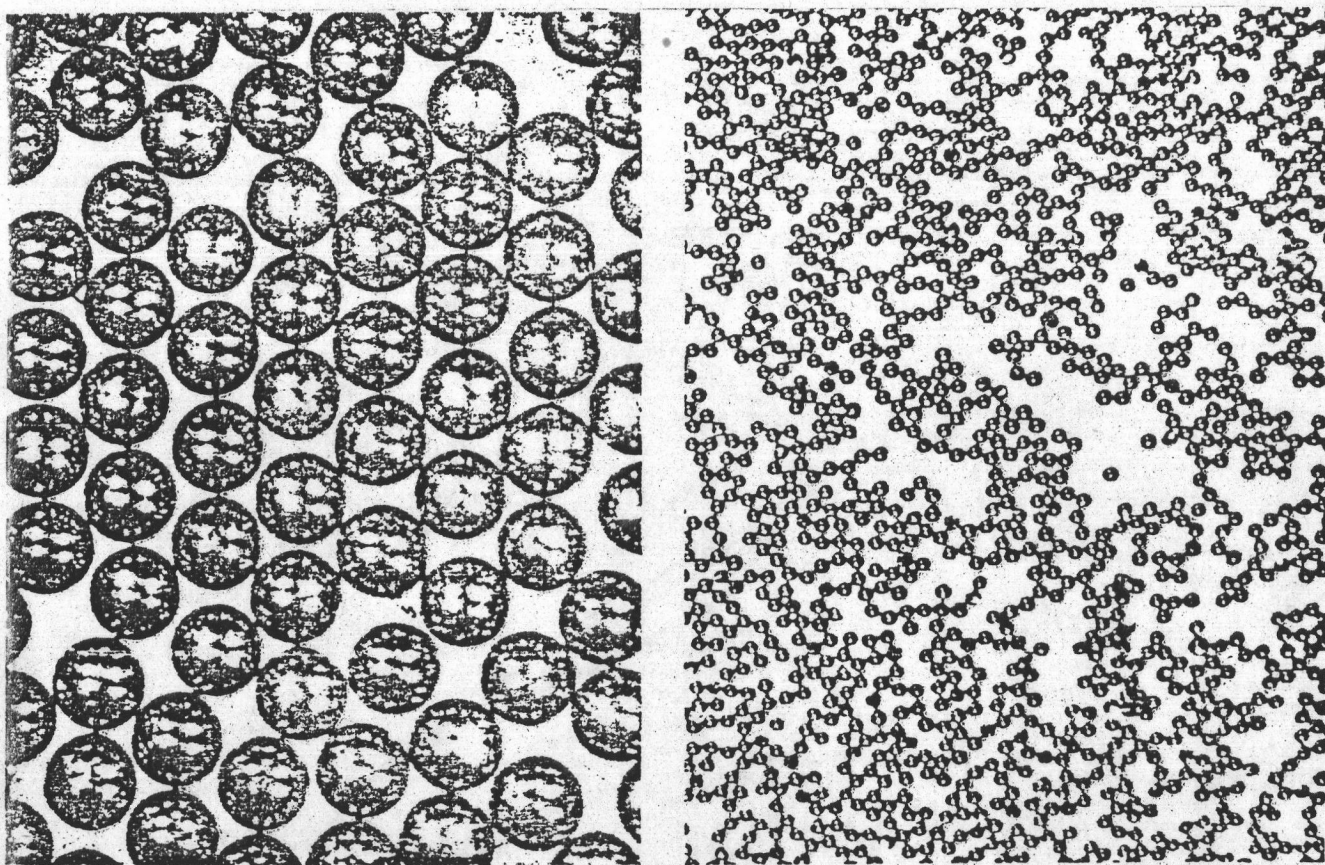
การทำให้แห้งโดยใช้อุณหภูมิห้อง และเผาในคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส ในอัตราความร้อน 50 องศาเซลเซียสต่อชั่วโมง เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และเผาประสานด้วย Ar - 5% H₂ ที่อุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียส ในอัตราความร้อน 100 องศาเซลเซียสต่อชั่วโมง จะได้ความหนาแน่นเป็น 98% TD อย่างไรก็ตามกระบวนการ Harwell นี้ใน pilot plant จะสามารถผลิตไมโครสเฟียร์ทั้งที่มีขนาดเล็ก เส้นผ่าศูนย์กลาง 80 ไมโครเมตร และสเฟียร์ที่มีขนาดใหญ่ 800 - 1100 ไมโครเมตร

ตาราง 3.1 แสดงขนาดและน้ำหนักของ ThO₂ ไมโครสเฟียร์ (14)

Results of Long-Term Continuous ThO₂ Microsphere Production Run

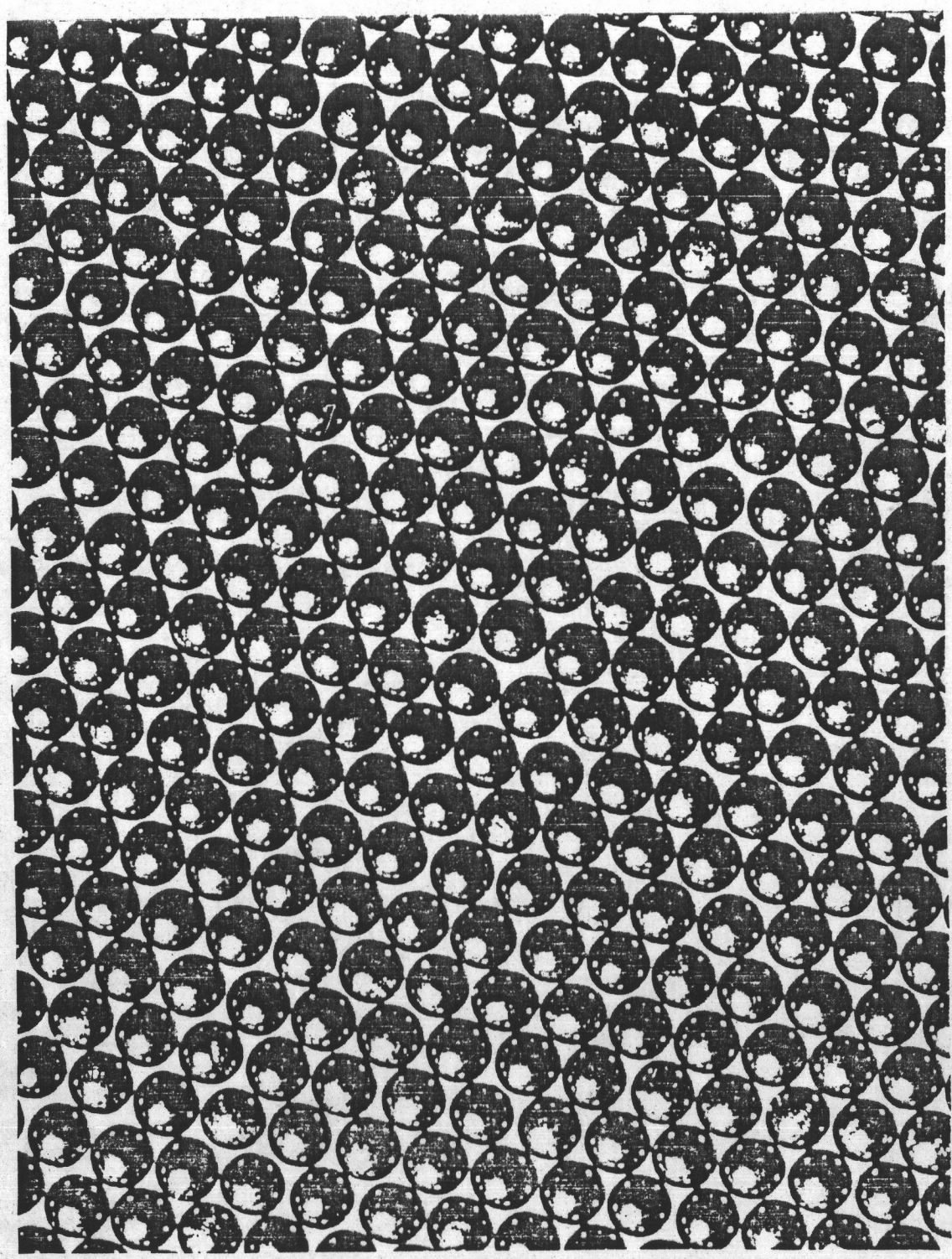
Forming conditions: 3.1 M ThO₂ sol; 2 nozzles used;
2.5 cc/min sol feed rate.

Size Range, μ	Grams Produced	Percent in Range
>297	1094	7.8
250-297	2433	17.3
210-250	7020	49.9
177-210	1215	8.6
149-177	1031	7.3
<149	<u>1276</u>	<u>9.1</u>
	14,069	100.0



External micrographs of $(U,30\%Pu)O_2$: (a) large spheres (15X), and (b) small spheres (30X).

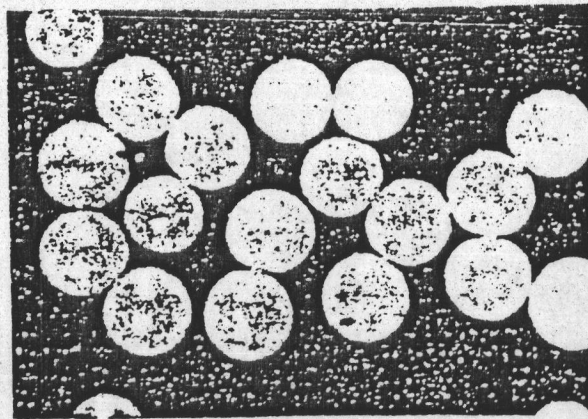
รูป 3.19 $(U,Pu)O_2$ ไมโครสเฟียร์ ขนาด (15X) และ (30X) (9)



รูป 3.20 UO_2 ไมโครสเฟียร์ ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1048 μm (10x) (18)

3.4 กระบวนการของ HOBEG (13)

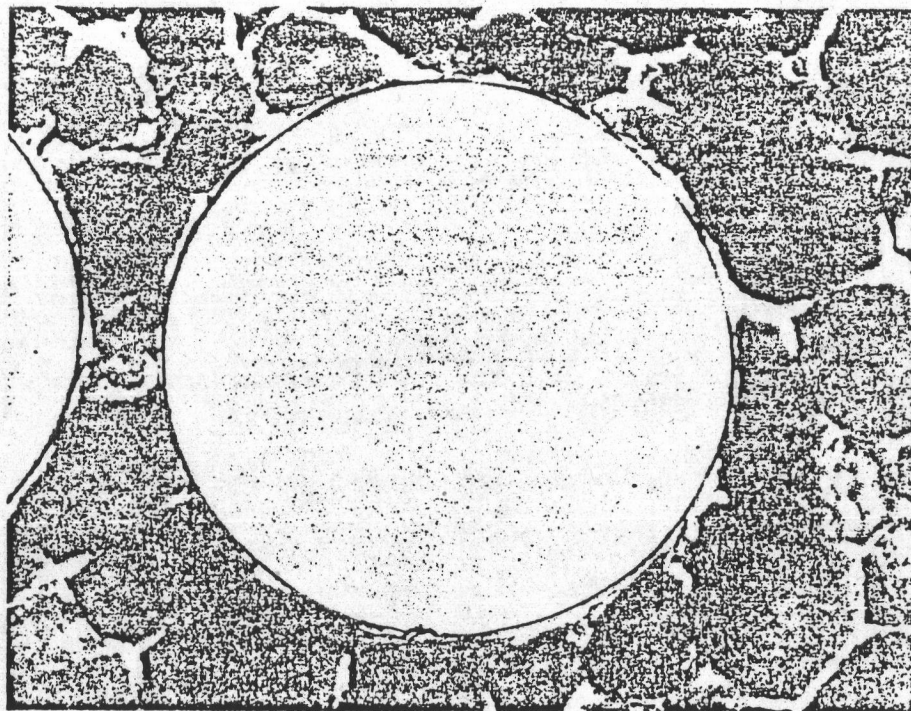
เยอรมันได้ใช้วิธีนี้กับการผลิตเชื้อเพลิง ThO_2 , $(\text{Th,U})\text{O}_2$ และ UO_2 การเตรียมโซลจะใช้ยูเรนิล ไนเตรท, พอลิไวนิล แอลกอฮอล์ (polyvinyl alcohol, PVA) แอดดิทีฟ (additive) อื่น ๆ รวมทั้งเทระไฮโดรเฟอร์เฟอร์ริล แอลกอฮอล์ และน้ำ การไหลของหยดโซลจะใช้อัตรา 1000 ถึง 2000 หยดต่อนาที ด้วยเครื่องเขย่า ผ่านลงในชั้นของก๊าซแอมโมเนีย เป็นระยะทาง 20 - 30 เซนติเมตร และลงในสารละลายแอมโมเนียม ไฮดรอกไซด์ สเฟียร์ที่ยังเปียกอยู่จะถูกล้างในสารละลายแอมโมเนีย และดีไฮเดรต (dehydrate) ด้วยไอโซโพรพานอล (isopropanol) ทำให้แห้งในสุญญากาศที่ 80 องศาเซลเซียส ใช้ความดัน 400 ทอร์ (53kPa) สเฟียร์ที่แห้งแล้วจะถูกนำไปเผาที่ 300 องศาเซลเซียสในอากาศ แล้วเผาประสานที่ 1700 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจน สเฟียร์ที่ได้มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 200 ไมโครเมตร มีความหนาแน่น 95 เปอร์เซ็นต์ของค่าตามทฤษฎี



350 μ ThO_2 microspheres (98% T.D.).

รูป 3.21 ThO_2 ไมโครสเฟียร์ ขนาด 350 μm (98% TD) (11)

* HOBEG = Hochtemperatureaktor - Brennelement Gesellschaft

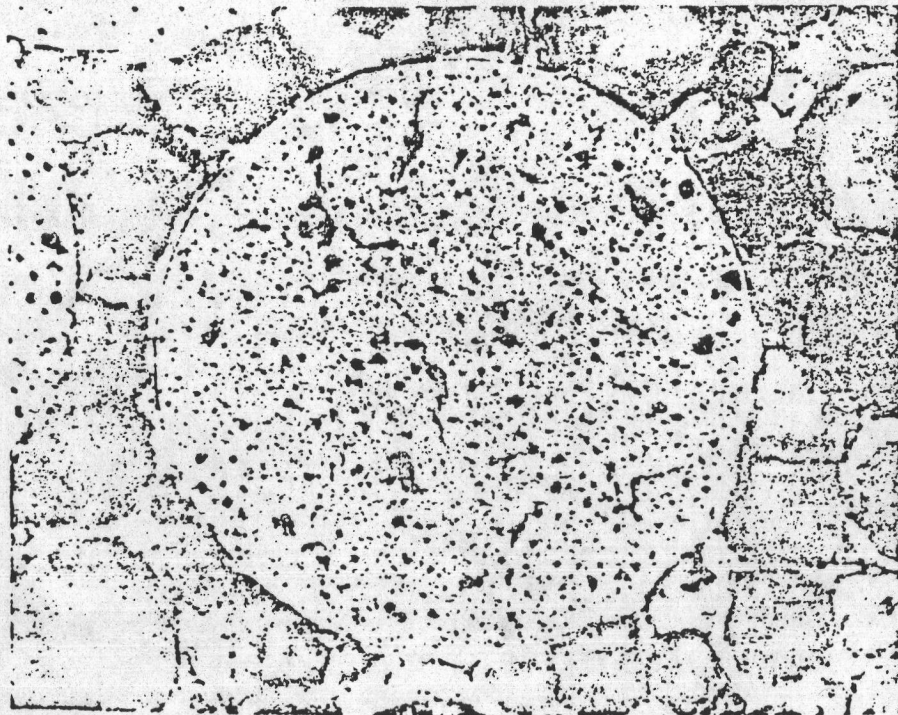
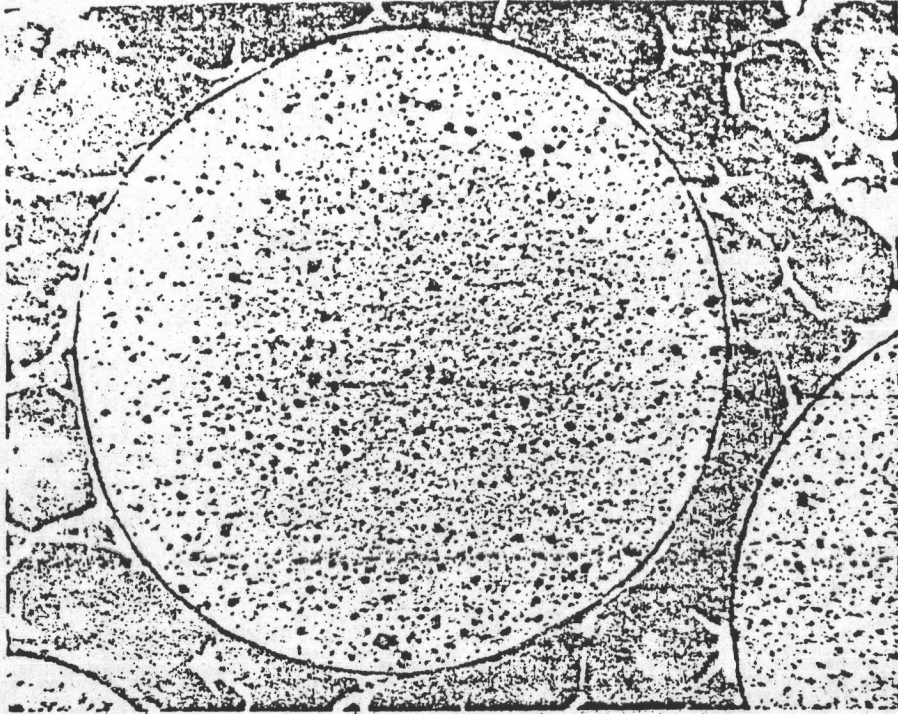


Ungeätzter Schliff eines dichten UO₂-Kerns
(x 150)

รูป 3.22 UO₂ ไมโครสเฟียร์ ขนาด (150x) (19)

3.5 กระบวนการ NUKEM (13)

กระบวนการนี้เออร์มันไดซ์ผลิตเชื้อเพลิงประเภท ThO_2 และ $(\text{Th,U})\text{O}_2$ เตรียมโดยใช้ ทอเรียม ไนเตรท $(\text{Th}(\text{NO}_3)_4)$ ยูเรนิล ไนเตรท $(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2)$ พอลิไวนิล แอลกอฮอล์ (PVA) และน้ำ อัตราส่วนระหว่าง Th/U เป็น 5.0 หรือ 10.76 และความเข้มข้นของธาตุโลหะหนักเป็น 100 ถึง 240 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร การเกิดหยดโซลใช้ vibration nozzle หลังจากนั้นผ่านไปในก๊าซแอมโมเนีย และแอมโมเนียไฮดรอกไซด์สเฟียร์ที่ยังเปียกอยู่ล่างและดีไฮเดรท (dehydrate) ด้วยไอโซโพรพานอล (Isopropanol) ทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ภายใต้สุญญากาศ ที่ความดัน 500 ทอร์ (67 kPa) ต่อจากนั้นเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง และเผาประสานในบรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 1700 องศาเซลเซียส จะได้สเฟียร์ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 354 ถึง 425 ไมโครเมตร ซึ่งสามารถผลิตได้ 60 ถึง 100 กิโลกรัมต่อวัน



(U,Th)O₂-Kerne mit unterschiedlicher Porosität

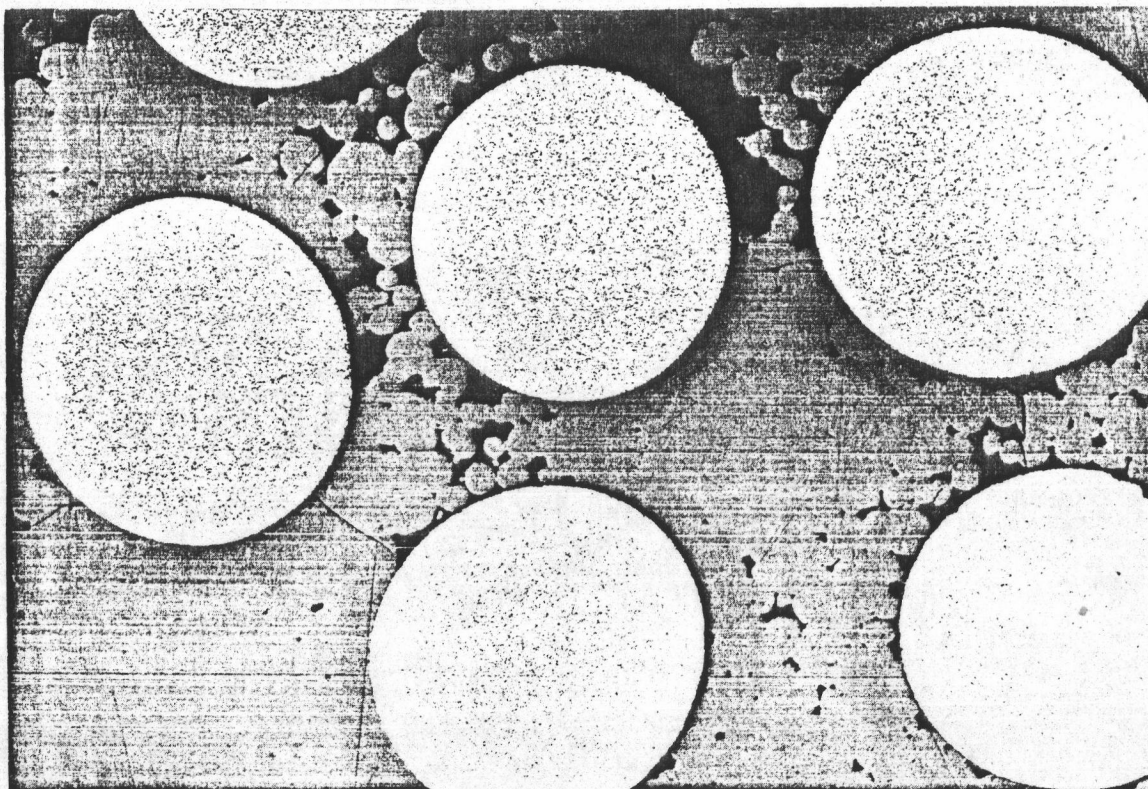
รูป 3.23 (U,Th)O₂ ไมโครสเฟียร์ (19)

3.6 กระบวนการของ GA* (13)

สหรัฐอเมริกาได้ใช้กระบวนการนี้เตรียม UO_2 ไมโครสเฟียร์โดยเดิม complexing และ gelling และทำให้เป็นหยดในคอลัมน์ของก๊าซแอมโมเนีย เจลสเฟียร์จะถูกเก็บไว้ใน 10% NH_4OH ล้างใน countercurrent column และสกัดน้ำที่ยังเหลืออยู่ในเจล ด้วยแอลกอฮอล์ จากนั้นทำให้แห้งในเตาไมโครเวฟ (microwave dryer) และเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ใน fluidized-bed reactor จนถึงอุณหภูมิ 1700 องศาเซลเซียส จะได้สเฟียร์มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางระหว่าง 200 ถึง 350 ไมโครเมตร

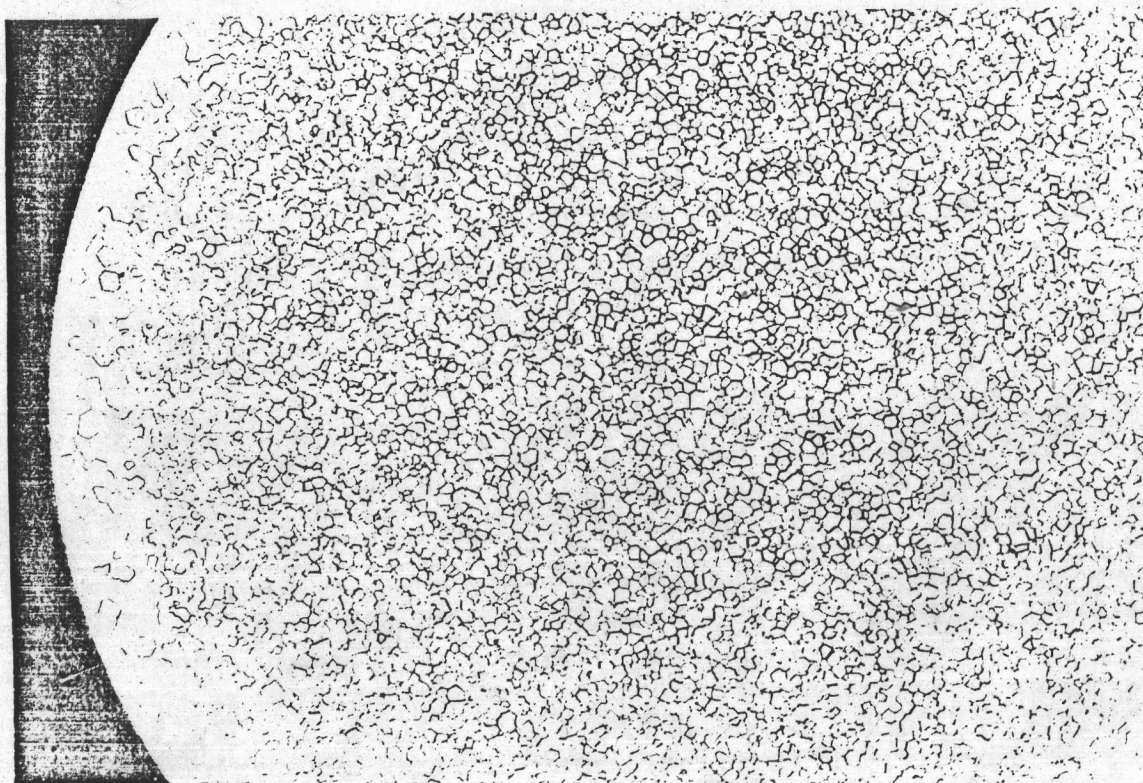


*GA = General Atomic



a.

(50x)

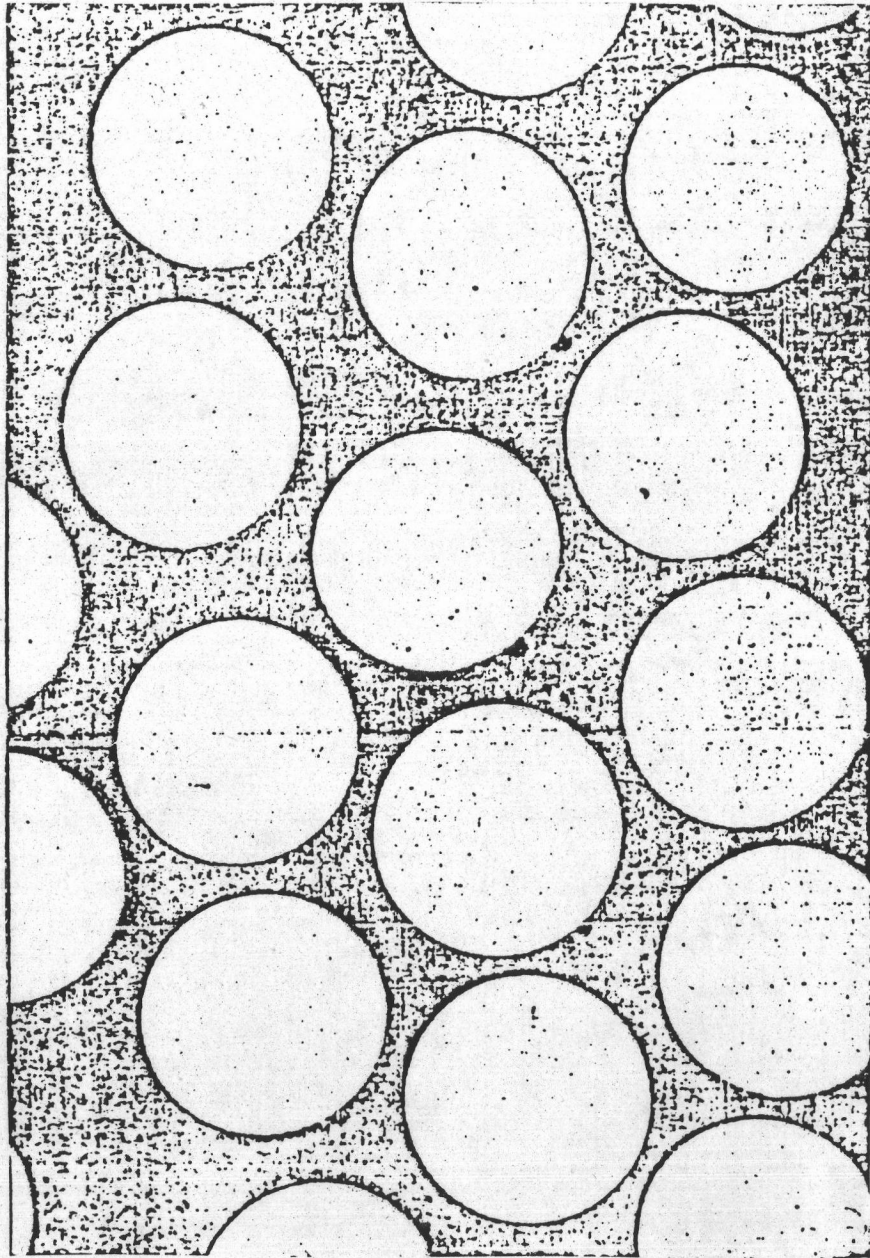


b.

(200x)

รูป 3.24 UO₂ ไมโครสเฟียร์มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1150 μm a) (50x) (18)

b) (20x)



รูป 3.25 UO_2 ไมโครสเฟียร์ เพาที่อุณหภูมิ 1250°C (50x) (10)

กระบวนการผลิตเม็ดเชื้อเพลิงไมโครสเฟียร์ โดยวิธีเอกซ์เทอร์นัล เจเลชัน

ดังได้กล่าวมาแล้ว สามารถสรุปกระบวนการเหล่านั้น ดังตาราง 3.2

ตาราง 3.2 กระบวนการต่าง ๆ ในการผลิตเม็ดเชื้อเพลิง (13)

Process	Site	Kernel Composition	Capacity (kg/d)	Ref.
SNAM	San Donato Milanese Milan, Agip Nucleare	UO ₂ , ThO ₂ , (Th,U)O ₂	10	34
SNAM	Casaccia, Rome, CNEN	PuO ₂ , (U,Pu)O ₂	3	34
SNAM	Springfields, BNFL	UO ₂	20	34
KFA	KFA, Jülich	ThO ₂ , (Th,U)O ₂	12	36
Harwell	Harwell, Berks. AERE	UO ₂ , PuO ₂ , (U,Pu)O ₂	17	23
HOBEG	HOBEG, Hanover	UO ₂ , ThO ₂ , (Th,U)O ₂	18	21
MUKEM		ThO ₂ , (Th,U)O ₂	60-100	20
GA	San Diego, Calif.	ThO ₂	240	27
GA	San Diego, Calif.	UO ₂	24	27