

การศึกษาทฤษฎีเบื้องต้น

2.1 เซรามิก

ในความหมายของคำว่า เซรามิก คนส่วนใหญ่จะเข้าใจถึงพวกเครื่องปั้นดินเผา ความจริงแล้วเซรามิก หมายถึง สารอนินทรีย์ (inorganic) หรือ ของแข็งที่ไม่ใช่โลหะ (nonmetallic solid) ที่ทนต่ออุณหภูมิสูง ๆ ได้ เซรามิกส่วนใหญ่จะประกอบด้วยธาตุ 2 ชนิดหรือมากกว่า ธาตุที่ใช้กันมากได้แก่พวก คาร์บอน ไบรอน ซิลิคอน ซึ่งจะทำอยู่ในรูปของ ออกไซด์ คาร์ไบด์ ไนไตรด์ ไบไรด์ ซิลิไซด์

จากการศึกษาคูสมบัติต่าง ๆ ของเซรามิกพบว่า มันมีคุณสมบัติพิเศษที่จะใช้เป็นวัสดุทางนิวเคลียร์ เช่น มีคุณสมบัติในการเป็นสารทนความร้อนสูง (refractory, heat-resistant) และทนต่อการสึกกร่อน (corrosion resistance) ในการศึกษาทางด้านเชื้อเพลิงนิวเคลียร์นั้น จะต้องมีการพิจารณาถึงสภาพทางเคมีของสารที่จะนำมาใช้ทำเป็นเชื้อเพลิง เชื้อเพลิงที่เป็นโลหะ (metal fuel) มีความสามารถในการจับนิวตรอนสูง (good neutron economy) นำความร้อนดี (good thermal conductivity) และทนต่อเฮมัลช็อก (thermal shock) สูง แต่ไม่เหมาะที่จะนำมาทำเป็นเชื้อเพลิงของเครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์แบบ high-temperature เนื่องจากที่อุณหภูมิสูง ๆ โลหะจะมีความแข็งแรงต่ำลง (low strength) และเกิดวิฤตการเปลี่ยนแปลง (phase transformation) ของโครงสร้าง แต่สำหรับเชื้อเพลิงชนิดที่เป็นเซรามิก (ceramic fuel) มีความแข็งแรงพอเพียงสำหรับอุณหภูมิสูง ๆ มีสัมประสิทธิ์การขยายตัวต่ำ (low thermal expansion) ทนต่อการสึกกร่อนได้ดี (good corrosion resistance) ตารางที่ 2.1 แสดงคุณสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุเซรามิก และจากตารางที่ 2.2 แสดงคุณสมบัติของสารประกอบยูเรเนียม จะเห็นว่า UO_2 เหมาะสำหรับการนำเอามาทำเป็นเชื้อเพลิงในเครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์แบบ high temperature

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติของวัสดุเซรามิก

Material	Melting point, °C	Density, g/cm ³		Thermal conductivity, cal/cm-sec-°C			Specific heat, cal/g-°C	Linear expansion coefficient, 10 ⁻⁴ /°C	Young's modulus, 10 ⁸ psi	Tensile strength, psi		Macroscopic absorption (2200 m/s neutrons), cm ² /cm
		Theo.	Bulk	100°C	600°C	1200°C				20°C	0-1000°C	
Al ₂ O ₃	2015	3.96	3.79	0.069	0.021	0.013	0.19	7.5	52	35,000	20,000	0.0101
BeO	2520	3.0	2.86	0.500	0.107	0.039	0.25	8.5	45	14,000	1,000	0.0074
MgO	2800	3.58	3.58	0.082	0.026	0.014	0.22	13	12	2,000	--	0.0032
ThO ₂	3220	10.0	9.6	0.020	0.008	0.0076	0.058	9.0	21	5,000	--	0.160
UO ₂	2880	10.95	10.02	0.028	0.010	--	0.057	11.2	25	5,000	--	0.165
ZrO ₂ (+5% CoO)	2600	6.27	5.32	0.004	0.004	0.005	0.14	7.2	36	18,000	--	0.00571
Be ₂ C	2100 (d)	2.44	--	0.056	--	--	--	10.8	45	--	--	0.0010
SiC	2200 (d)	3.2	--	0.08	0.05	--	0.15	4.5	--	~2,000	~2,000	0.00647
SiC-Si	1400 (m) 1500 (d)	--	3.1	0.5	--	~0.05	~0.2	3.5	35.8	10,000	20,000	0.00659
Al ₂ O ₃ -Cr	1300 (m)	--	5.95	~0.04	--	--	--	5.85	47	39,000	24,000	0.147
TiC-Ni	1200 (m)	--	5.8	~0.08	--	--	--	4.7	56.7	90,000	40,000	0.311

d = dissociates
m = max long time service

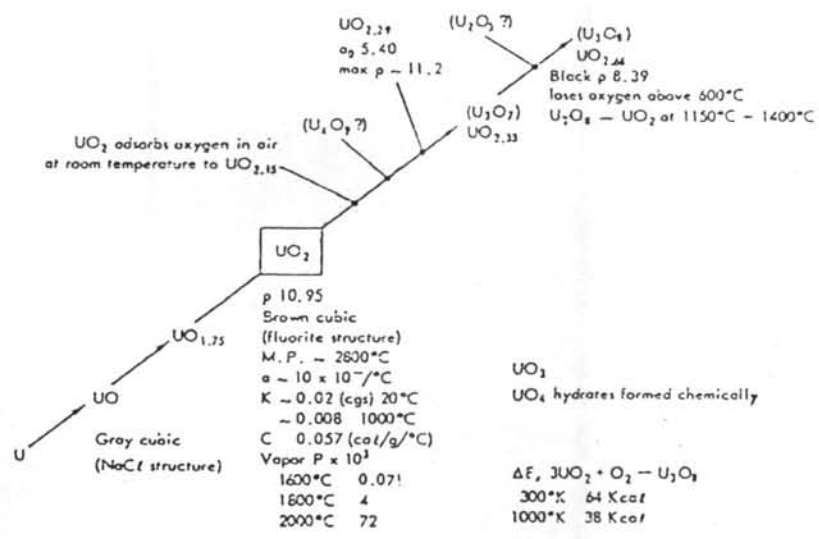
ตารางที่ 2.2 คุณสมบัติของสารประกอบยูเรเนียม

Compound	Structure Type	Dimensions, A	Molecules per struc. cell	Melting point, °C	X-ray density, g/cm ³	Uranium content		Nuclear properties, 100% density (natural uranium)		fast fission neut. per thermal neut. absorbed
						a/o	w/o	Macroscopic cross section (2200 m/s neutrons), cm ² /cm	Fission	
UO ₂	FCC (CaF ₂ type)	a = 5.469	4	2880	10.95	33.3	88.15	0.102	0.187	1.34
U ₃ O ₈	Orthorhombic	a = 6.70 b = 11.94 c = 4.14	2	~2000	8.39	27.2	73.61	0.065	0.120	1.34
UC	FCC (NaCl type)	a = 4.961	4	~2300	13.63	50	95.19	0.137	0.252	1.34
U ₂ C ₃	BCC	a = 8.088	8	1775 ^(d)	12.88	40	92.97	0.127	0.233	1.34
UC ₂	BC Tet. (CaC ₂ type)	a = 3.524 c = 5.999	2	~2400	11.68	33.3	90.83	0.112	0.207	1.34
UN	FCC (NaCl type)	a = 4.880	4	2650	14.32	50	94.44	0.143	0.327	1.08
U ₃ Si	BC Tet.	a = 6.029 c = 8.697	4	930 ^(e)	15.58	79	96.21	0.159	0.293	1.34
USi	Orthorhombic	a = 5.66 b = 7.66 c = 3.92	4	~1600	10.40	50	89.44	0.098	0.184	1.32
αUSi ₂	BC Tet.	a = 3.98 c = 13.74	4	~1600	8.98	33.3	80.91	0.077	0.146	1.30

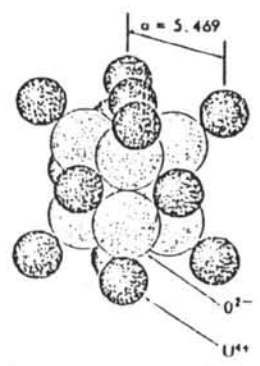
d - decomposes
e - peritectoid temperature

UO₂ สามารถทำให้มีรูปร่างต่าง ๆ ได้โดยใช้วิธีการทางเซรามิก (ceramic method) เช่น ทำเป็นเพลเลต (pellet), ท่อ (tubes), แท่ง (rod) UO₂ ที่เผาในบรรยากาศของแก๊สเฉื่อยหรือรีดิวซ์แก๊ส (reducing gas) จะได้ผลตามรูปที่ 2.1 U₃O₇ จะเกิดที่อุณหภูมิ 150^oซ. U₃O₈ จะเกิดที่อุณหภูมิประมาณ 375^oซ. ที่อุณหภูมิสูงกว่า 500^oซ. U₃O₈ จะไม่เสถียรและจะเปลี่ยนเป็น UO₂ อย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิ 1100-1300^oซ.

คุณสมบัติทางฟิสิกส์ของ UO₂ มีสีน้ำตาลดำ (dark brown) มีรูปยูนิตเซลล์ดังรูปที่ 2.2 ซึ่งเป็นแบบ FCC (ชนิด CaF₂) มีจุดหลอมเหลวที่ 2750^oซ.

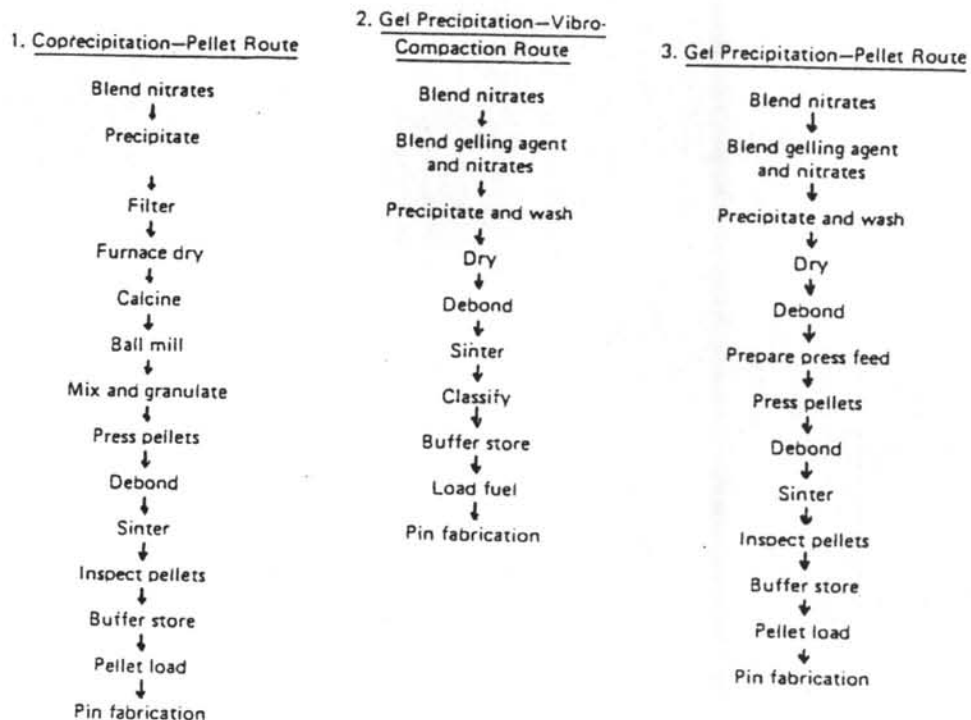


รูปที่ 2.1 คุณสมบัติของยูเรเนียมเมื่อได้รับความร้อน



รูปที่ 2.2 ยูนิตเซลล์ของยูเรเนียมไดออกไซด์

การนำแร่ยูเรเนียมมาทำเป็นเชื้อเพลิง ต้องผ่านกระบวนการหลายขั้นตอน ขั้นแรกคือ การเพิ่มความเข้มข้น (concentration) เป็นการแยกยูเรเนียมออกจากวัสดุอื่น เช่น วาเนเดียม แคลเซียม โพแทสเซียม ผลที่ได้จะเป็นยูเรเนียมไดออกไซด์ (UO_2) โซเดียม ไดยูเรเนท ($Na_2U_2O_7$) แอมโมเนียม ไดยูเรเนท [$(NH_4)_2U_2O_7$, ADU] กระบวนการขั้นที่ 2 คือ การทำให้บริสุทธิ์ (purification) ผลที่ได้จะเป็นยูเรเนียมไตรออกไซด์ (UO_3) ไตรยูเรเนียมออกไซด์ (U_3O_8) ซึ่งสามารถนำออกจำหน่ายในรูปของยูเรนิลในแคปซูล ขั้นที่ 3 คือ การเสริมสมรรถนะ (enrichment) จะต้องผ่านกระบวนการแปรรูป (conversion) จะได้อูเรเนียมเฮกซะฟลูออไรด์ (UF_6) ขั้นสุดท้ายคือการขึ้นรูปเชื้อเพลิง (Fabrication) เครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์ส่วนใหญ่ในปัจจุบันเป็นแบบใช้น้ำธรรมดาเป็นตัวหน่วงนิวตรอนซึ่งต้องใช้เชื้อเพลิงที่ต้องเสริมสมรรถนะของปริมาณยูเรเนียม-235 ซึ่งขึ้นรูปเป็นแบบเพลเล็ต (pellet) จะเห็นว่าการทำเชื้อเพลิงจะต้องผ่านกระบวนการหลายขั้นตอน จึงได้มีการศึกษาค้นคว้าวิธีการใหม่ๆ ขึ้นมา วิธีการหนึ่งที่คิดขึ้นคือ กระบวนการโซล-เจล ซึ่งผลิตผลที่ได้จะมีรูปร่างแบบทรงกลมขนาดเล็ก (microspheres) กระบวนการนี้จะลดขั้นตอนในการขึ้นรูป เพราะผลิตภัณฑ์ที่ได้สามารถนำไปบรรจุแท่งเชื้อเพลิงได้ทันที และสามารถควบคุมกระบวนการในระยะห่างได้ ทำให้ผู้ปฏิบัติงานได้รับรังสีน้อยกว่าจึงมีประโยชน์สำหรับกระบวนการที่นำเอาเชื้อเพลิงที่ใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่ (recycle) ซึ่งมีรังสีสูงมาก



รูปที่ 2.3 การเปรียบเทียบขั้นตอนการทำของกระบวนการโซล-เจล และกระบวนการ

2.2 กระบวนการโซล-เจล (Sol-Gel Processes) (R.L. Beatty 1979)

กระบวนการโซล-เจล สามารถแบ่งเป็น 3 ขั้นตอน ดังนี้

- 1) การเตรียมโซล (sol preparation)
- 2) เจลเลชัน (gelation) ของหยดโซล
- 3) การทำให้แห้ง (drying) และการเผาที่อุณหภูมิสูง (calcination)

ขนาดของไมโครสเฟียร์ที่ใช้ทำเชื้อเพลิงมี 3 ขนาด ซึ่งมีสัดส่วนของเส้นผ่าศูนย์กลาง (diametral ratio) ดังนี้ 40:10:1 หรือขนาด 1200:300:30-50 ไมโครเมตร

2.2.1 การเตรียมเชื้อเพลิงชนิดเซรามิคสเฟียร์โดยกระบวนการเจล (preparation of ceramic fuel spheres by gel process) (R.L. Beatty 1979)

การเตรียมเชื้อเพลิงด้วยกระบวนการนี้สามารถเตรียมได้ 3 วิธีด้วยกัน คือ

- วอเตอร์ เอกแทรกชัน เจลเลชัน (water extraction gelation) วิธีนี้ได้พัฒนาขึ้นโดย Oak Ridge National Laboratory (ORNL) ในสหรัฐอเมริกา

- เอกซ์เทอนัล เคมีคัล เจลเลชัน (external chemical gelation) วิธีนี้ได้พัฒนาโดย SNAM progetti ในอิตาลี

- อินเทอนัล เคมีคัล เจลเลชัน (internal chemical gelation) วิธีนี้ได้ถูกพัฒนาโดย Keuring van Electrotechnische Materialen at Arnhem (KEMA) ในเนเธอร์แลนด์

ขั้นตอนเบื้องต้นของแต่ละกระบวนการคล้าย ๆ กัน คือ เริ่มจากการเตรียมโซล การเกิดเจลเลชัน การล้าง (สำหรับ external และ internal เท่านั้น) การทำให้แห้ง การเผา กระบวนการทั้ง 3 มีข้อแตกต่างทางเคมีดังนี้

- วอเตอร์เอกซเทรคชัน เจเลชัน ใช้สารอินทรีย์ คือ แอลกอฮอล์ เป็นตัวกลางที่หยดเคลื่อนที่ผ่าน ซึ่งจะดูคือน้ำออกจากหยดไซลจนกระทั่งกลายเป็นเจล
- เอกเทอร์นัล เคมีคัล เจเลชัน ใช้แก๊ส (gaseous) หรือสารละลายอัมโมเนีย เป็นตัวกลางที่หยดไซลเคลื่อนที่ผ่าน อัมโมเนียจะแพร่เข้าไปในหยดไซลทำให้โลหะหนักตกตะกอนกลายเป็นเจล
- อินเทอร์นัล เคมีคัล เจเลชัน ใช้ผลของแอมโมเนียที่เกิดจากการสลายตัวของตัวภายในหยดไซล ทำให้โลหะหนักตกตะกอนกลายเป็นเจล

ได้มีการพัฒนากระบวนการวอเตอร์เอกซเทรคชัน สำหรับเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้เม็ดเชื้อเพลิงที่มีขนาดไม่ใหญ่กว่า 600 ไมโครเมตร (μm) และเป็นวิธีที่ใช้เตรียมสเฟียร์ที่มีขนาดเล็กกว่า 100 ไมโครเมตร (fine) ในปี 1960 ORNL ได้เตรียมสเฟียร์ของธอเรีย (thoria) และยูเรเนีย (urania) ที่มีขนาด 600 ไมโครเมตร ได้สำเร็จ แต่จากการศึกษาพบว่า การเตรียมสเฟียร์ของยูเรเนียที่มีขนาดใหญ่มากกว่า 600 ไมโครเมตรทำได้ยาก

สำหรับกระบวนการอีก 2 กระบวนการนั้น เหมาะสำหรับการเตรียมสเฟียร์ขนาดกลาง (medium-coarse spheres-pac fraction) กระบวนการทั้ง 2 นี้ ทางยุโรปได้ใช้แอมโมเนียช่วยให้เกิดเจเลชันเร็วขึ้นโดยการตกตะกอนอัมโมเนียม ไดยูเรเนท (ammonium diuranate) และวิธีทั้ง 2 นี้ ยังสามารถเตรียมยูเรเนียและยูเรเนีย-พลูโตเนีย (urania-plutonia) ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางมากกว่า 1200 ไมโครเมตร

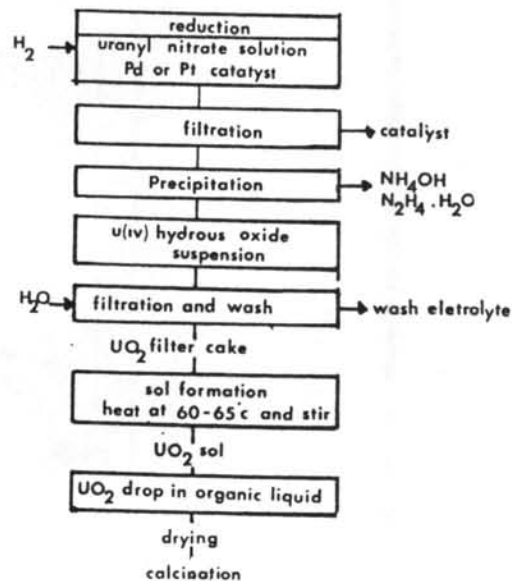
2.2.1.1 วอเตอร์ เอกซเทรคชัน เจเลชัน (R.G. Wymer 1965, R.L. Beatty 1979)

หลักการของกระบวนการไซล-เจล ที่ทำด้วยวิธีนี้ มีดังนี้ หยดของไซลจะถูกเปลี่ยนเป็นเจลเมื่อน้ำถูกดูดออกไปโดยสารละลายอินทรีย์ (organic solution) น้ำจะถูกดูดออกด้วยกระบวนการ แอสทรานสเฟอร์ (masstransfer) (S.D. Clinton 1968) ขั้นตอนต่าง ๆ ของกระบวนการมีดังนี้

- ก. การเตรียมออกไซด์ของโซล (aqueous oxide sol)
- ข. การกระจายโซล (dispersing of sol) ให้เป็นหยดในสารละลายอินทรีย์ ที่เคลื่อนที่สวนทางกับหยดของโซล สารละลายอินทรีย์ที่ใช้คือ 2 ethyl-hexanol (2EH) ซึ่งจะสกัดน้ำออกจากหยดโซลจนกระทั่งเป็นเม็ดกลมที่ค่อนข้างแข็ง (solid gel spheres)
- ค. การทำให้แห้ง (drying) และการเผา (calcination) โดยการควบคุมภาวะต่าง ๆ เป็นการกำจัดสารที่ระเหยได้ (volatiles) และเพื่อให้ได้ความหนาแน่นมากขึ้น (densification) วัสดุหรือเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีที่จำเป็น

การเตรียมโซลเป็นส่วนสำคัญที่สุดสำหรับกระบวนการนี้ โซลที่ใช้จะต้องเป็นของเหลวที่เสถียร (stable aqueous) และต้องมีการกระจายของผลึกออกไซด์ (crystalized oxide) ที่ดี จะต้องมีค่าความเข้มข้นของปริมาณในเดครต่า ซึ่งจะถูกลลายไปในระหว่างการเผาที่อุณหภูมิสูง

ขั้นตอนของกระบวนการแสดงในรูปที่ 2.4 ส่วนรายละเอียดเกี่ยวกับกระบวนการนี้จะกล่าวในบทที่ 3



รูปที่ 2.4 แผนผังของการเตรียมยูเรเนียมไดออกไซด์ไมโครสเฟียร์ ด้วยกระบวนการ วอเดอร์เอกซ์เทรคชัน (R.G. Wymer 1965)

2.2.1.2 เอกซเทอร์นัล เคมีคัล เจเลชัน (R.L. Beatty 1979)

เทคนิคของกระบวนการนี้เรียกว่า gel-support precipitation technique วิธีนี้ได้ศึกษาโดย SNAM ลักษณะของวิธีการนี้คือ จะมีการเติม water-soluble organic polymer ลงไปในสารละลายของโลหะหนัก (heavy metal solution) หรือโซล โพลีเมอร์ (polymer) นี้จะพอง (support) อนุภาคที่มีรูปร่างทรงกลม (particle spherical shape) ไว้ในขณะที่อิมโมเนียจะแพร่เข้าไปในเจลและโลหะหนักจะตกตะกอน ซึ่งมีขั้นตอนต่าง ๆ ในการทำดังนี้

การเตรียมโซล

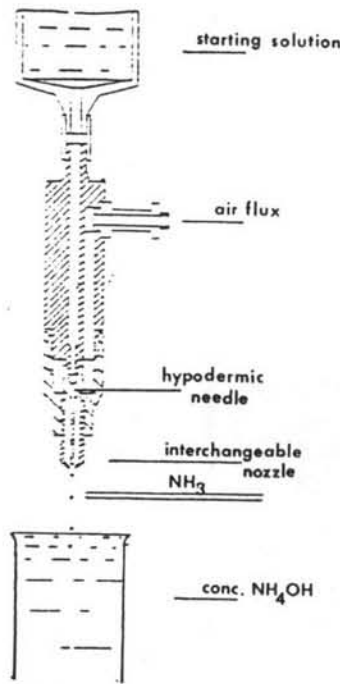
โดยทั่ว ๆ ไปจะเริ่มจากสารละลายของโลหะหนัก (heavy metal) เช่น Th, U, Pu จากนั้นจะเติมสารอินทรีย์โพลีเมอร์ (organic polymer) ซึ่งโพลีเมอร์ที่ใช้ควรมีคุณสมบัติดังนี้

- จะต้องละลายน้ำได้ (water soluble) และต้องสอดคล้องกับไอออนิก (ionic) ที่มีอยู่ในโซล
- มีคุณสมบัติทำให้โซลข้นขึ้น เพื่อที่จะเปลี่ยนให้เป็นหยด
- มีคุณสมบัติทำให้เกิดเจลอย่างรวดเร็วเพื่อบังคับการรวมกันของหยดโซล
- มีคุณสมบัติทำให้เกิดโครงสร้างของเจลที่แข็งแรงพอที่จะพองโลหะหนักให้มีรูปร่างเป็นทรงกลมอยู่จนกระทั่งแข็ง

โพลีเมอร์ที่ใช้ได้แก่ hydroxypropyl methyl cellulose (methocel), polyvinyl alcohol (PVA), dextran, natural gums, starch derivative (Wisprofloc) และมีการเติมพวก โมดิไฟเออร์ (modifier) และสารเจือปน (additive) ที่เกี่ยวข้องคือ tetrahydrofuryl alcohol (TFHA), formamide, urea, ammonium nitrate, dioxane, autamide, glycine

การทำให้เป็นหยดจะใช้ท่อเล็ก ๆ (capillary) หรือเข็ม (needle) ครั้งแรก SNAM ใช้ทูลูอิดคอนอสซิล (two-fluid nozzle) และอากาศ ดังรูปที่ 2.5 อัตราการไหลของอากาศ

จะเป็นตัวควบคุมขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของหยด การเกิดเป็นหยดจะเกิดในอากาศ และตกผ่านชั้นของแก๊สแอมโมเนีย ซึ่งจะทำให้ผิวของหยดแข็ง และเมื่อหยดกระทบกับผิวสารละลายแอมโมเนีย หยดจะเกิดเป็นเจลอย่างรวดเร็วในระหว่างที่มันตกลงไปถึงก้นภาชนะที่รองรับ ซึ่งบรรจุสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น นำสเฟียร์ที่ได้นี้ไปล้าง ทำให้แห้ง และทำการเผาเพื่อให้ได้ความหนาแน่นที่ต้องการ



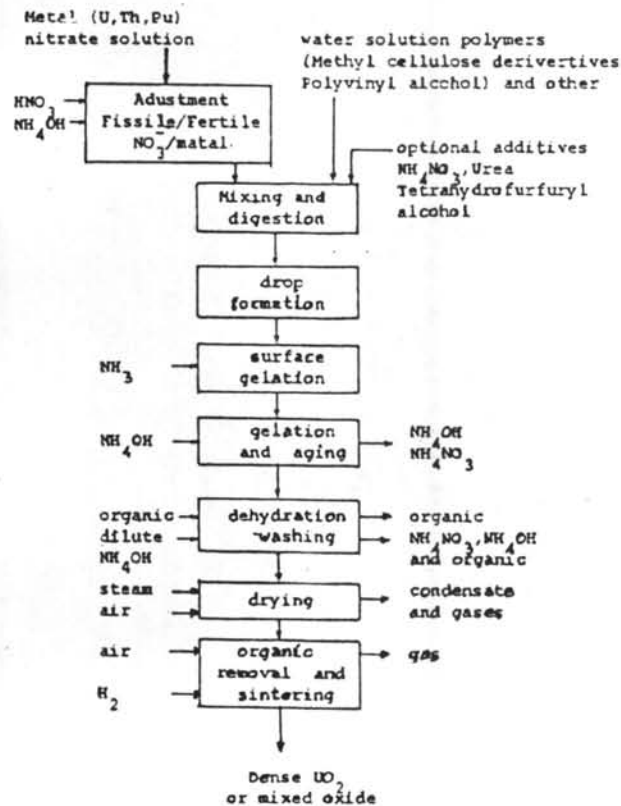
รูปที่ 2.5 เครื่องมือของ SNAM ที่ใช้ในการเกิดหยด

ตัวอย่างการเตรียม UO_2 โดยกระบวนการ SNAM นำยูเรนิลไนเตรท (uranyl nitrate) มาเติมโพลีเมอร์และสารเจือปนลงไป ส่วนประกอบของโซลที่ได้เป็นดังนี้ U 0.5-0.8 โมลาร์, THFA 50-300 กก./ m^3 , Methocel 5-10 กก./ m^3 และ NH_3 0.2-1 โมลาร์ THFA จะเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย เพิ่มการเกิดเจลเลชัน และป้องกันโพลีเมอร์จากกรด จากนั้นทำเป็นหยดจะได้ UO_2 ไมโครสเฟียร์ทำการล้างและทำให้แห้ง นำไปเผาประสานในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอนซึ่งมีแก๊สไฮโดรเจนผสมอยู่ร้อยละ 4 ด้วยอัตราความร้อนที่ให้เป็น $200-300^\circ C./ชม.$ จนกระทั่งอุณหภูมิถึง $1300-1350^\circ C.$ บดลงไว้ที่อุณหภูมิ 1 ชม. เพื่อที่จะได้ความหนาแน่น 96 % ของความหนาแน่นตามทฤษฎี (theoretical density, TD) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 10.96 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (R.D. spence 1979)

สำหรับประเทศอังกฤษ มีวิธีการทำ 2 วิธีด้วยกัน ดังนี้

ใช้ยูเรนิลไนเตรท $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 80 กรัม กรดอะซิติก 4 ลบ.ซม. สารละลายโพลีเมอร์ 84 กรัม ที่สารละลายโพลีเมอร์ใช้ Winsprofloc P. 15 กรัมแล้วทำให้มีปริมาตร 150 ลูกบาศก์เซนติเมตร โซลที่ได้จะหยดลงในสารละลายอัมโมเนีย นำมาล้างด้วยน้ำ ทำให้แห้งในอากาศที่อุณหภูมิห้อง เเผาที่อุณหภูมิ $850^{\circ}C$. ($50^{\circ}C./ชม.$) ในบรรยากาศของ CO_2 และเผาในบรรยากาศของ H_2 จนกระทั่งถึงอุณหภูมิ $1450^{\circ}C$. ($100^{\circ}C./ชม.$)

อีกวิธีหนึ่งใช้ (1 กรัม $UO_2F_2/ลบ.ซม.$) 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร, Wisprofloc P. 3.75 กรัม, formamide 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร จะมีปริมาตรสุดท้าย 45 ลูกบาศก์เซนติเมตร จะเกิดหยดลงในอัมโมเนีย นำเจลสเฟียร์ที่ยังเปียกมาล้างและคัมในน้ำ ทำให้แห้งในอากาศที่อุณหภูมิห้อง ขั้นตอนของกระบวนการโดย SNAM แสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แผนผังขั้นตอนกระบวนการเอกซเทอร์นัล เคมีคัล เจเลชัน ของ SNAM

(R.L.Beatty 1979)



2.2.1.3 อินเทอร์นัล เคมีคัล เจเลชัน (R.L. Beatty 1979)

การทำให้เกิดสเฟียร์โดยกระบวนการนี้ใช้สารเคมีที่ละลายได้ในน้ำ (water soluble chemical) เพื่อทำการคกตะกอนโลหะหนักให้เกิดเป็นเจลโดยใช้ความร้อนทำให้ แอมโมเนียระเหยออกมา เนื่องจากอัมโมเนียและอ็อกซิเจนของโลหะหนักละลายอยู่ในสารละลาย เดียวกัน การเกิดเจลจะเกิดอย่างรวดเร็วและเป็นหยดสม่ำเสมอ อัตราของการเกิดเจลขึ้นกับ ความเข้มข้นของสารละลาย และความร้อนที่ส่งผ่าน (mass transfer) จาก immisible liquid เข้าไปในหยดโซล

กระบวนการนี้บางทีเรียกว่า กระบวนการเคมา (KEMA process) เป็น กระบวนการที่จะต้องใช้สารละลายของโลหะหนักที่ขาดกรด (acid deficient solution of heavy metal) สารละลายที่ใช้เป็นของผสมระหว่าง โลหะหนักที่มีความเข้มข้น 3 โมลาร์ กับ สารละลายอัมโมเนียที่มีความเข้มข้น 3 โมลาร์ ซึ่งสารละลายอัมโมเนียนี้มีส่วนผสมของยูเรีย และเฮกซามะทีลีน เททรามิน (hexamethylenetetramine, HMTA) และอุณหภูมิของสาร ผสมที่ประมาณ 0°C . อาจจะอยู่ระหว่าง -5° ถึง $+5^{\circ}\text{C}$. แล้วนำไปทำให้เกิดเป็นหยดในดัวกลาง อินทรีย์ที่ร้อน (hot organic medium) ไมโครสเฟียร์ที่ได้จะถูกนำไปล้างเอาดัวกลางอินทรีย์ ออกด้วยสารละลายอัมโมเนีย โซโครอกไซด์ แล้วนำไปทำให้แห้งด้วยอากาศ เมาเพื่อให้ได้ความ หนาแน่นประมาณ ร้อยละ 99 ของความหนาแน่นตามทฤษฎี

ในสภาวะที่เป็นกรด HMTA จะถูกสลายให้เป็นอัมโมเนียและฟอร์มัลดีไฮด์ (formaldehyde) ดังนั้นต้องมีการป้องกันการเกิดเจลก่อนกำหนด ซึ่งควรทำดังนี้

1. จะต้องทำให้สารละลายมีอุณหภูมิค่าระหว่าง -5° ถึง $+5^{\circ}\text{C}$. เพื่อลดการ แยกตัวของ HMTA
2. เติมนูเรียเข้าไปในสารละลายประกอบเชิงซ้อนของ ยูเรนิลอ็อกซิเจน (UO_2^{2+}) เพื่อป้องกันการเกิดเจลจากการแตกตัวอย่างช้า ๆ ของ HMTA

ที่อุณหภูมิ -5°C . โพลจะมีอายุ (shelf life) ประมาณ 24 ชม. อายุนี้จะสั้นลง ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้น เช่นที่ 15°C . จะมีอายุไม่กี่นาที และที่ 60°C . สามารถอยู่ได้ไม่กี่วินาที เนื่องจากอัตราการสลายตัวของ HMTA สูงกว่าสารประกอบเชิงซ้อนของ ยูเรีย-ยูเรนิลอิออน ซึ่งเป็นสาเหตุของการเกิดเจล หน้าที่ของยูเรียคือ จะเปลี่ยนเป็น ยูเรีย-ฟอร์มาดีไฮด์โพลีเมอร์ ซึ่งจะเสริมอัตราการแตกตัวของ HMTA และอัตราการเกิดเจล ขนาดของสเฟียร์ที่ได้ขึ้นกับอุณหภูมิและสารอินทรีย์ที่ใช้

สำหรับกระบวนการนี้สามารถผลิตสเฟียร์ได้ 3 ขนาด คือ ขนาดใหญ่ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 800-1500 ไมโครเมตร ขนาดกลางที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 100-400 ไมโครเมตร ขนาดเล็กที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 10-70 ไมโครเมตร ซึ่งการทำมีวิธีแตกต่างกันดังนี้

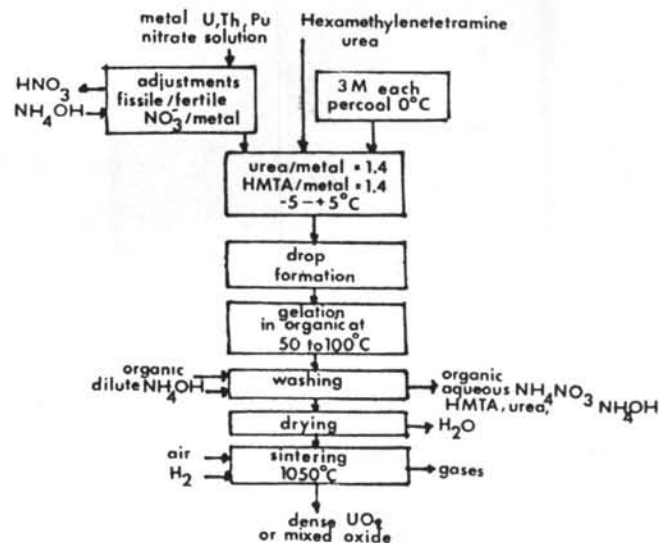
สำหรับสเฟียร์ขนาดใหญ่ KEMA ใช้ความดันของอากาศเพื่อใช้เป็นแรงดันให้โพลไหลผ่านท่อรูตีบและเกิดเป็นหยดในอากาศอย่างอิสระตกลงไปในส่วนผสมของน้ำมันพาราฟินและเพอคลอโรเอทิลีน (perchloroethylene, Perc.) ที่มีอุณหภูมิอยู่ระหว่าง 85°C - 90°C . มีการเติมเซอร์แฟคแทนต์ลงไป เพื่อป้องกันการจับกลุ่มกัน (clustering) และการติดกัน (sticking) ความเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation) ของวิธีนี้เป็น 65 ไมโครเมตร การเลือกใช้สารอินทรีย์ในคอลัมน์จะเลือกสารที่มีความหนาแน่นสูง เพื่อให้มีความแตกต่างของความหนาแน่นระหว่างสเฟียร์และสารอินทรีย์น้อยและสารอินทรีย์นี้จะต้องไม่ระเหยในขณะที่เกิดเจล เช่น ถ้าเลือก ไตรคลอโรเอทิลีน (trichloroethylene, TCE) ซึ่งมีจุดเดือด 87°C . เป็นของเหลวอินทรีย์ จะต้องใช้อุณหภูมิในการทำอยู่ในช่วง 65°C - 85°C . แต่ส่วนใหญ่แล้วสารอินทรีย์ที่เลือกใช้คือ Perc. ซึ่งมีจุดเดือด 121°C . ทำการระเหยออกได้ง่าย จึงไม่มีปัญหาการหลงเหลือของคลอไรด์ ข้อเสียของ Perc. คือ มีความหนาแน่นสูง ดังนั้น ความเข้มข้นของยูเรเนียมที่ใช้สารละลายผสม จะต้องมีความเข้มข้นมากกว่า 1.55 โมลาร์ จึงทำให้สเฟียร์ที่ได้ไม่ลอยอยู่บนของเหลวอินทรีย์

สำหรับการทำสเฟียร์ขนาดกลาง KEMA ใช้หัวฉีด (spray nozzle) เป็นตัวทำให้เกิดหยดในอากาศ ซึ่งมีการควบคุมการไหลของ DOBANE PT 12 (เป็นส่วนผสมระหว่าง aryl-substituted branched aliphatic hydrocarbon) ในแนวนอน อุณหภูมิที่ใช้ 80°C - 90°C .

และใช้เครื่องสั่นช่วยที่หัวฉีด ความเบี่ยงเบนมาตรฐานเป็น 40 ไมโครเมตร ส่วนขั้นตอนที่ใช้เหมือนกับการทำสเฟียร์ขนาดใหญ่

สำหรับการทำสเฟียร์ขนาดเล็ก KEMA ใช้เทคนิคทางอิมัลชัน (emulsion technique) โพลจะถูกกวนให้แตกเป็นหยดใน ฟร็อน 13 (Freon 13) ซึ่งมีอุณหภูมิระหว่าง 0 ถึง 5 ช. และมีความหนาแน่นสูงพอที่จะทำให้สเฟียร์ลอยอยู่ได้ ฟร็อนจะถูกทำให้ร้อนขึ้นจนกระทั่งมีอุณหภูมิ 40 ช. จะเกิดเจลขึ้น นำส่วนผสมนี้ส่งไปยังปลายคอดัมน์ที่มีสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งมี pH 9.5 และมีอุณหภูมิ 60 ช. ฟร็อนจะระเหยออกไป (จุดเดือดของฟร็อน 40 ช.) เครื่องมือที่ใช้กวนคือ เครื่องสั่นแบบอุลตราโซนิค (ultrasonic vibrator) นำสเฟียร์ที่ได้ไปล้างด้วยสารละลายอิมโมเนียมเจือจางที่มี pH = 8.5 ซึ่งเติมเซอร์แฟคแตนท์ลงไป อุณหภูมิที่ใช้ล้าง = 40 ช. ใช้เวลาในการล้าง 1-2 ชั่วโมง เพื่อไล่สารอินทรีย์ที่มีอยู่ อาจจะใช้คาร์บอนเตตราคลอไรด์ (CCl_4) ล้างพวกสารอินทรีย์ก่อน แล้วจึงใช้อิมโมเนีย ไฮดรอกไซด์ล้างตาม นำสเฟียร์ที่ล้างแล้วไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 170 ช. ในอากาศ ในการปฏิบัติในห้องทดลอง อาจใช้ 2 วิธีนี้ คือ ทิ้งไว้ค้างคืนในเตาอบ หรือมีอากาศที่มีอุณหภูมิเท่าอุณหภูมิห้องให้ไหลเข้าทางด้านล่างเป็นเวลา 1 คืน นำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 ช. ในบรรยากาศของไฮโดรเจนและไนโตรเจน และเพิ่มอุณหภูมิจนกระทั่งถึง 1500 ช. ในบรรยากาศของไฮโดรเจนและไนโตรเจนเช่นกัน

ขั้นตอนการทำของกระบวนการอินเทอร์นัล เคมีคัล เจเลชัน แสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 แผนผังขั้นตอนกระบวนการอินเทอร์นัล เคมีคัล เจเลชัน โดย KEMA

2.2.2 การทำให้เกิดหยด (drop formation) (R.L. Beatty 1979)

เนื่องจากผลผลิต (product) ของกระบวนการโซล-เจล มีรูปร่างเป็นทรงกลม (spheres) ดังนั้น จึงต้องหาวิธีการที่จะทำให้เหมาะสม นั่นคือ การทำให้เกิดเป็นหยดกลม ๆ ซึ่งทำได้โดยการให้โซลไหลผ่านช่องเล็ก ๆ (small orifices) หรือท่อรูคืบ (capillary) การทำให้เกิดหยดแบบนี้สามารถทำได้หลายวิธีแตกต่างกัน วิธีการที่ใช้มี 4 วิธี คือ

- กลไกการหยดของโซลโดยน้ำหนักของมันเอง (drop weight mechanism)
- การแตกเป็นหยดของลำโซลในลักษณะลามินาร์ (laminar break up of jets)
- การแตกเป็นหยดของลำโซลในลักษณะเทอร์บูเลนต์ (turbulent break up)
- ด้วยหัวฉีดแบบทวู-ฟลูอิดนอสส์ล (two-fluid nozzle)

2.2.2.1 กลไกการหยดของโซลโดยน้ำหนักของมันเอง

เป็นการทำให้เกิดหยดอย่างช้า ๆ ออกจากปลายท่อรูคืบ ที่เปียก (wetted capillary tip) หรือปลายท่อที่แห้ง (non wetted orifice) การที่หยดแต่ละหยดแยกออกจากกันที่ปลายท่อนั้นเกิดได้เมื่อ ความถ่วง (gravity) เท่ากับ แรงตึงผิวที่เส้นขอบเปียก (interfacial tension at wetted parameter) อัตราของการเกิดหยดอาจจะแปรผันได้เพราะ

- แรงตึงผิวของการเกิดเป็นหยดขึ้นกับเวลา และปริมาณของเซอร์แฟคแตนท์ที่เติม
- พลังงานจลน์ (kinetic energy) หรือโมเมนตัม (momentum) ของโซลที่จะเพิ่มน้ำหนักให้เกิดเป็นหยด
- การไหลอย่างคั่งเนื่องของโซล เพื่อที่จะให้เกิดหยดอันใหม่ขึ้นในขณะที่หยดอันก่อนหลุดออกไป

การทำให้เกิดหยดด้วยวิธีนี้มีข้อจำกัด คือ

1. ใช้ในการเตรียมสเฟียร์ขนาดใหญ่เท่านั้น สเฟียร์ที่มีขนาดเล็กกว่า 300 ไมโครเมตรไม่สามารถเตรียมได้ จากทฤษฎีที่ว่าเส้นผ่าศูนย์กลางของหยดจะเป็นสัดส่วนกับกำลังที่หนึ่งส่วนสาม

(one-third power) ของ เส้นผ่าศูนย์กลางของท่อที่ทำให้เกิดหยด

2. ในทางปฏิบัติจะต้องพยายามทำให้ค่าของ pressure drop และค่าอัตราการไหลของไหลที่ผ่านท่อค่า การใช้ท่อหลายๆอันจะง่ายในการเกิดหยด แต่ไม่สามารถแก้ปัญหาเรื่องการอุดตันได้ ซึ่งมีผลทำให้ อัตราการไหลของไหลในท่อที่ไม่อุดตันสูงขึ้นและมีผลต่อขนาดของหยด

3. การควบคุมขนาด เส้นผ่าศูนย์กลางของหยดไม่ขึ้นกับ เส้นผ่าศูนย์กลางของท่ออย่างเดียว ยังขึ้นกับแรงดึงผิวซึ่งยากต่อการควบคุม

4. จากการเปรียบเทียบอัตราการไหลที่เท่ากันระหว่าง ทูฟลูอิด นอสส์ (two fluid nozzle) ซึ่งใช้การสั่นช่วย กับท่อหลาย ๆ อัน (multi orifice) พบว่า ทู-ฟลูอิด นอสส์ จะให้ขนาดของหยดที่สม่ำเสมอ และง่ายต่อการควบคุมขนาดมากกว่า สมการของกลไกการเกิดเป็นหยดด้วยน้ำหนักของมันเอง เป็นดังนี้

$$D = (6\gamma/\Delta\rho g)^{\frac{1}{3}} \dots\dots\dots (2.1)$$

เมื่อ D = เส้นผ่าศูนย์กลางของหยด (drop diameter)

d = เส้นขอบเปียกของท่อหรือปลายท่อ (wetted perimeter of orifice or tip)

γ = แรงดึงระหว่างผิว (interfacial tension)

$\Delta\rho$ = ความแตกต่างของความหนาแน่น

g = ความถ่วง (gravity)

โดยปกติแล้วค่า D ที่ได้จากสมการจะมีค่าประมาณ 80-120 % ค่าเส้นขอบเปียกควรจะ ต้องมีค่าจำกัด เช่น สำหรับปลายท่อที่เปียก (wetted capillary tip) เส้นขอบเปียกจะมีค่าเท่ากับเส้นผ่าศูนย์กลางรอบนอก (outside diameter) ของท่อที่อัตราการเกิดหยดค่า ๆ ส่วน อัตราการเกิดหยดสูง ๆ นั้น จะมีค่าเท่ากับเส้นผ่าศูนย์กลางภายในของท่อ ความสามารถสูงสุดของการเกิดหยดด้วยวิธีนี้ มีค่าระหว่าง 0.3 ลบ.ซม. ต่อนาที (สำหรับหยดที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 1000 ไมโครเมตร) กับ 10 ลบ.ซม. ต่อนาที (สำหรับหยดที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 3000 ไมโครเมตร) หรือ ประมาณ 10 หยดต่อวินาที

2.2.2.2 การแตกเป็นหยดของโซลในลักษณะลามินาร์

ของเหลวที่พุ่งออกมาจากช่องเปิดเล็ก ๆ ด้วยความหนืดหรือด้วยภาวะการไหลแบบลามินาร์จะแตกออกเป็นหยดในช่วงสั้น ๆ ทั้งนี้เนื่องจาก พลังงานที่ผิว (surface energy) หรือแรงตึงระหว่างผิว (interfacial tension) ซึ่งจะทำให้ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของหยดเป็น 2 เท่าของเส้นผ่าศูนย์กลางของลำฉีด (jet) และจะเกิดเป็นหยดที่ระยะทางเท่ากับ 5 เท่าของเส้นผ่าศูนย์กลางของลำฉีด

การเตรียมสเปียร์ด้วยวิธีนี้ควรจะทำดังต่อไปนี้ เพื่อเป็นการลดปัญหาที่จะเกิดขึ้น

- 1) การแตกเป็นหยดด้วยวิธีนี้ขึ้นกับเซอร์แฟคแตนต์ และตำแหน่งการแตกเป็นหยด ซึ่งควรจะให้หยดที่มีขนาดสม่ำเสมอ
 - 2) ถ้าโซลมีความหนืดมากจะทำให้การแตกเป็นหยดทำได้ช้า เพราะฉะนั้นจึงต้องใช้เวลาและระยะทางมากขึ้นในการทำให้เกิดเป็นหยด
 - 3) ภาวะที่เกิดจากการรวมตัวกันของหยด จะทำให้ได้หยดที่มีขนาด 1.26 เท่าของเส้นผ่าศูนย์กลางของหยดเริ่มต้น
 - 4) ถ้าใช้เส้นผ่าศูนย์กลางของหัวฉีดเป็นตัวแปรสำหรับการควบคุมขนาดของหยดจะควบคุมลำบาก ซึ่งอาจจะต้องมีการเปลี่ยนหัวฉีดเป็นจำนวนมาก
 - 5) การทำให้เกิดหยดในของเหลวอินทรีย์ จะทำให้โซลที่พุ่งออกมาช้าลง เนื่องจากความเร็วของของเหลวอินทรีย์ที่ด้านไว้ ทำให้เส้นผ่าศูนย์กลางของลำฉีดเพิ่มขึ้น
แต่ถ้าทำให้เกิดหยดในแก๊ส จะมีข้อยุ่งยากเกี่ยวกับการกระจัดกระจาย (splattering) และการเกาะติดกัน (coalescence) ของหยดที่ผิวของของเหลวอินทรีย์
 - 6) อาจมีข้อยุ่งยากเกี่ยวกับการอุดตัน (plugging) ของหัวฉีด
- อาจจะต้องมีการนำเอาเทคนิคอื่น ๆ มาใช้แก้ปัญหาเหล่านี้ เช่น การใช้เครื่องสั่น (vibrator) ทำให้เกิดการสั่นอย่างสม่ำเสมอของลำโซลที่พุ่งออกมา และยังควบคุมการแตก

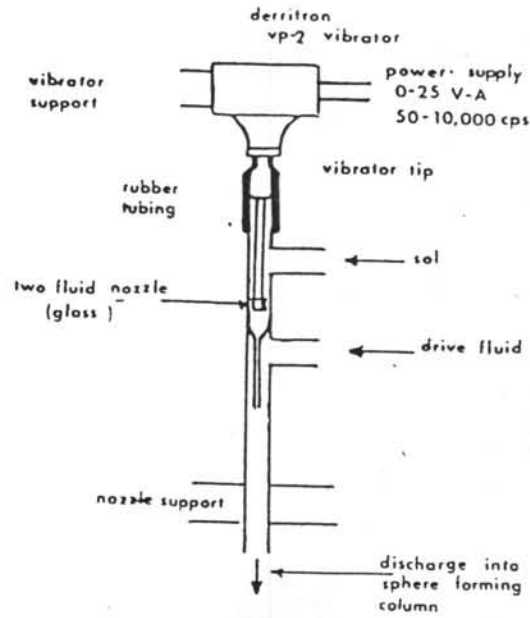
เป็นหยดด้วย การสั่นนี้อาจจะสั่นที่หัวฉีดหรือเป็นการดันของเหลวให้พุ่งเข้าสู่หัวฉีด ความถี่ (frequency) ของการสั่นที่โซ่จะใกล้เคียงกับความถี่ธรรมชาติของการแตกเป็นหยด (natural frequency of break up) การใช้เครื่องสั่นช่วย จะเป็นการช่วยแก้ปัญหาที่อาจเกิดขึ้นดังข้อที่ 1, 2, 4 ข้างต้น การที่จะประมาณความถี่ธรรมชาติของการแตกเป็นหยดได้จะต้องรู้อัตราการไหลของโซลและเส้นผ่าศูนย์กลางของหัวฉีด ส่วนการดันให้โซลไหลผ่านหัวฉีดจะเป็นการช่วยแก้ปัญหาของการอุดตันให้น้อยลง (ข้อ 6)

เทคนิคอีกวิธีหนึ่งที่ใช้คือ ทำให้การเคลื่อนที่ของของเหลว (drive fluid) เป็นรูปวงแหวนรอบหัวฉีดที่เป็นแบบทู-ฟลูอิด นอสสัล ซึ่งควรมีความเร็วการไหลไม่แตกต่างกันมากนัก

การใช้ของเหลวที่เคลื่อนที่นี้จะเป็นการช่วยควบคุมและแก้ปัญหาข้อที่ 3 และ 5 ได้ ถ้ามีการขยายท่อ (channel) หรือคอลัมน์จะลดปัญหายุ่งยากเล็กน้อย จากข้อ 1 และ 2 ขนาดของลำโซลอาจจะเปลี่ยนแปลงได้โดยการเพิ่มความเร่ง (acceleration) หรือทำให้ช้าลง (decelerating) ซึ่งเป็นการควบคุมขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของหัวฉีดและเส้นผ่าศูนย์กลางของหยด (มีผลต่อค่า D) ได้โดยไม่ต้องมีการเปลี่ยนหัวฉีด

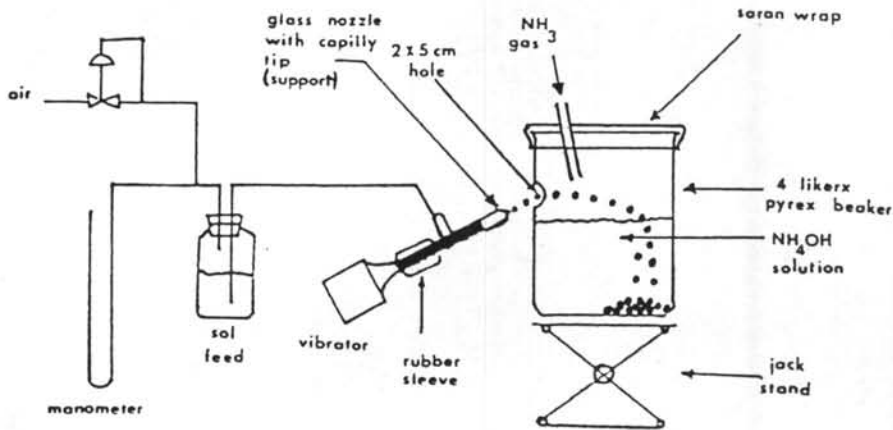
เครื่องมือที่ทำให้แตกเป็นหยดในลักษณะลามินาร์ (laminar jet break up apparatus)

การทำให้เกิดเป็นหยดในลักษณะลามินาร์ ทำได้หลายวิธี ซึ่งอาจจะใช้การสั่นช่วยการทำให้เกิดเป็นหยดทำได้ทั้งในอากาศและของเหลว เครื่องมือต่าง ๆ แสดงดังในรูปที่ 2.8 รูปที่ 2.8(ก) เป็นการใช้เครื่องสั่นช่วยในการเกิดการสั่นที่หัวฉีดและยังช่วยให้โซลไหลไปยังหัวฉีด รูปที่ 2.8(ข) เป็นอีกวิธีหนึ่งที่ทำให้เกิดหยดในอากาศโดยไม่มีการเคลื่อนที่ของสารละลายอินทรีย์ และใช้เครื่องสั่นช่วยสั่นในแนวรอบแกน (axial motion) รูปที่ 2.8(ค) ทู-ฟลูอิด นอสสัล ที่ไม่ใช่เครื่องสั่นช่วย รูปที่ 2.8(ง) แสดงการสั่นในแนวขวาง (transverse to the axis) รูปที่ 2.8(จ) การเกิดหยดแบบอิสระ ส่วนรูป 2.8(ฉ) เป็นการใช้ไฟฟ้าสถิต (electrostatic potential) วิธีการเหล่านี้จะได้หยดที่สม่ำเสมอ แต่สำหรับการเกิดเจเลชันที่สมบูรณ์นั้น วิธีการแบบทู-ฟลูอิด นอสสัล จะเกิดเจเลชันได้สมบูรณ์ในขณะที่หยดตกลงไปในของเหลว ส่วนวิธีอื่น 2.8(ข) 2.8(จ) 2.8(ฉ) จะเกิดไม่สมบูรณ์



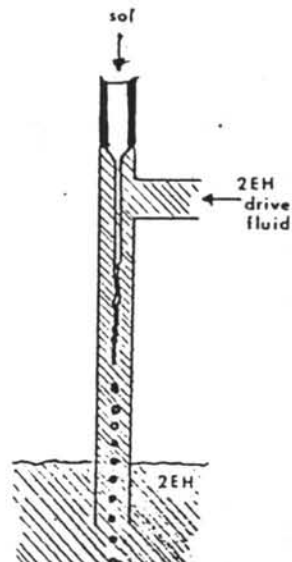
TWO FLUID NOZZLE WITH VIBRATOR

ก) ทู-ฟลูอิด นออสซิล ที่ใช้เครื่องสั่นช่วยในการทำให้เกิดหยด

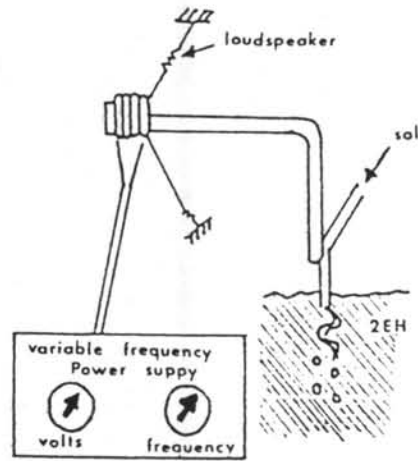


ข) การทำให้เกิดหยดโดยอิสระในอากาศ

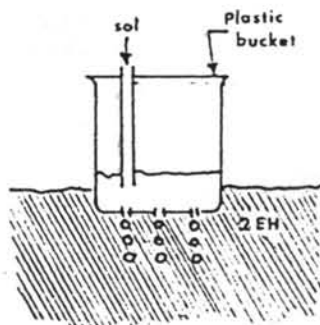
รูปที่ 2.8 แสดงเครื่องมือต่าง ๆ ที่ใช้ในการทำให้เกิดหยดในลักษณะลาร์มินาร์



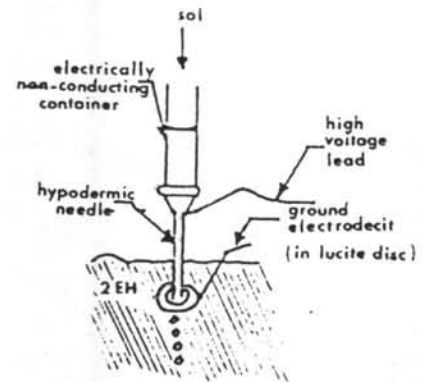
ก) TWO-FLUID NOZZLE



ข) VIBRATING CAPILLARY



จ) FREE-FALL OR "BUCKET" WITH MULTIPLE ORIFICES



ฉ) NOZZLES WITH ELECTRICAL POTENTIAL

รูปที่ 2.8 (ต่อ) แสดงเครื่องมือต่าง ๆ ที่ใช้ในการทำให้เกิดหยดในลักษณะลามินาร์

การคำนวณหาความถี่ธรรมชาติของการแตกเป็นหยด สามารถคำนวณได้จากการทราบค่าของอัตราการไหลเชิงปริมาตร (volume flowrate) และขนาดของเส้นผ่าศูนย์กลางกลาง สำหรับการทำให้เกิดเป็นหยดในรูปที่ 2.8(ก) เส้นผ่าศูนย์กลางกลางของลำไหลจะเท่ากับเส้นผ่าศูนย์กลางของปลายท่อ สำหรับการเกิดหยดในรูปที่ 2.8(ง) ลำของไหลจะถูกเร่งให้ผ่านท่อลงไปยังของเหลวที่เคลื่อนที่ด้วยความเร็ว (drive fluid velocity) ดังนั้น เส้นผ่าศูนย์กลางจะถูกคำนวณจากความเร็วนี้และอัตราการป้อนไหลเข้าไปในตัวฉีด (feed flow rate) ความเร็วที่จุดศูนย์กลาง (centerline velocity) แบบลามินาร์จะเป็น 2 เท่าของความเร็วเฉลี่ย ความถี่ธรรมชาติของการแตกเป็นหยดจะสัมพันธ์กับระยะทางของลำไหลที่พุ่งออกมา คือประมาณ 5 เท่าของเส้นผ่าศูนย์กลางของท่อ ดังนั้นจะได้ว่า

$$\text{ความถี่ของธรรมชาติของการแตกเป็นหยด} = \frac{\text{ความเร็วของไหล}}{5 \times \text{เส้นผ่าศูนย์กลางของท่อ}} \quad (2.2)$$

สำหรับทุ-ฟลูอิด นอสส์ล จะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$\text{เส้นผ่าศูนย์กลางของหยด} = 1.4 ID (R)^{\frac{1}{2}} \quad (2.3)$$

ID = เส้นผ่าศูนย์กลางภายในของคอลัมน์ หน่วย มิลลิเมตร

R = อัตราส่วนของอัตราการไหลระหว่างไหลกับสารละลายอินทรีย์ที่ไหลสวนทาง หรือจะใช้ความสัมพันธ์

$$D = k \sqrt{\frac{4f}{\pi V_{\max}}} = \frac{2k}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{f}{V_{\max}}} \quad (2.4)$$

เมื่อ D = เส้นผ่าศูนย์กลางของหยดไหล หน่วย ไมโครเมตร

f = อัตราเร็วของการป้อนไหล หน่วย เซนติเมตรต่อนาที

V_{\max} = ความเร็วของสารละลายอินทรีย์ หน่วย เซนติเมตรต่อนาที

k = ค่าคงที่ไร้มิติ (dimentionless constant) = 2.4

และสำหรับทู-ฟลูอิด นอสลัด ที่ใช้เครื่องสั้นช่วยจะมีความสัมพันธ์ดังนี้

$$D_I = 2500 (F/f)^{\frac{1}{3}} \quad (2.5)$$

เมื่อ F = อัตราการไหลของโซล ในหน่วย ลูกบาศก์เซนติเมตร/นาที

f = ความถี่ของการสั้น ในหน่วย รอบ/วินาที

D_I = เส้นผ่าศูนย์กลางของหยด ในหน่วย ไมโครเมตร

2.2.2.3 การแตกเป็นหยดของลำโซลในลักษณะเทอร์บูเลนต์ด้วยหัวฉีดแบบ

ทู-ฟลูอิด นอสลัด

การที่จะหาวิธีที่เหมาะสมสำหรับการทำสเปย์ขนาดเล็ก ๆ ที่มีอัตราการทำให้เกิดเป็นหยดสูง ๆ นั้น จะใช้กลไกที่มีการไหลของของเหลวที่เคลื่อนที่แบบเทอร์บูเลนต์ในทู-ฟลูอิด นอสลัด วิธีนี้โซลจะถูกกระจาย (dispersed) ให้เป็นหยด ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของหยด ที่ได้ถูกควบคุมโดยอัตราการไหลของของเหลว

จะได้ความสัมพันธ์ของการเกิดหยดแบบเทอร์บูเลนต์ ดังนี้

$$\frac{D_s}{D_n} = \frac{3.4}{(W_e)^{0.6}} = 3.4 \frac{\sigma}{D_N V^2 \rho} \quad (2.6)$$

เมื่อ D_s = เส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของหยดโซล

D_n = เส้นผ่าศูนย์กลางภายในของนอสลัด

V = ความเร็วภายในนอสลัดขึ้นกับการไหลทั้งหมด (ของสารอินทรีย์บวกโซล)
หน่วย ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที

W_e = เวบเบอนัมเบอร์

ρ = ความหนาแน่นของสารอินทรีย์ หน่วย กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

σ = แรงดึงผิวในเวลาเกิดเป็นหยด หน่วย มิลลินิวตันต่อเมตร

ค่าของแรงตึงผิวขึ้นกับเซอร์แฟคแทนท์ที่เดิม ซึ่งส่วนใหญ่จะใช้ Span 80 เราจะใช้
ค่าของแรงตึงผิวของหยดที่ทำให้เกิดหยดในสารอินทรีย์ต่าง ๆ ดังนี้

45 mN/m	สำหรับ	TCE
15 mN/m	สำหรับ	2EH
4 mN/m	สำหรับ	Isoamyl alcohol

mN/m คือ มิลลินิวตันต่อเมตรหรือเท่ากับ ไดน์/เซนติเมตร (dyne/cm)

ถ้าโซลมีความหนืดมากเส้นผ่าศูนย์กลางของโซลจะใหญ่ขึ้น ดังนั้น ความสัมพันธ์จะเปลี่ยน
ไป โดยการแทนที่ค่าคงที่ 3.4 ด้วย $3(\mu_s/\mu_o)^{0.2}$ เมื่อ μ_s และ μ_o เป็นค่าความหนืดของ
โซลและสารอินทรีย์ตามลำดับ

การทำให้เกิดหยดด้วยเครื่องมือต่าง ๆ ที่กล่าวมาข้างต้นจะได้ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง
ของหยดขนาดต่าง ๆ กัน แล้วแต่วิธี และคุณสมบัติของโซล ตารางที่ 2.3 แสดงเครื่องมือที่ใช้ใน
การทำให้เกิดหยด ซึ่งให้ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางขนาดต่าง ๆ และแสดงคุณสมบัติของโซลที่ใช้สำหรับ
เครื่องมือแต่ละชนิดว่าควรมีลักษณะอย่างไร

ตารางที่ 2.3 เครื่องมือที่ใช้ในการทำให้เกิดหยดโซลที่ให้ขนาดต่างกัน
ตามคุณสมบัติของโซล

Device	Mechanism and force	Product Mean Diameter (μ)	Capacity (cm ³ /min)	Sol Properties Allowable
Orifices in plastic bucket	Free fall drop, gravity	> 400	Any	Must be fluid and uniform
Multiple nozzle with electrical potential	Electrostatic plus gravity	> 250	Any	Must be fluid
Vibrating capillary	Interfacial tension and inertia	> 200	< 25	Must be fluid
Two-fluid nozzle	Varicose, interfacial tension	100 to 300	< 5	Variable
Two-fluid nozzle	Modified free fall, gravity and drag	200 to 600	< 10	Variable
Multiple two fluid nozzle	Either varicose or modified free fall	200 to 600	< 50	Must be fluid
Two-fluid nozzle	Turbulent, fluid shear and drag	< 100	Any	Variable

2.2.3 การทำให้แห้งและการเผาไมโครสเฟียร์ (drying and calcination of microspheres) R.L. Beatty 1979.

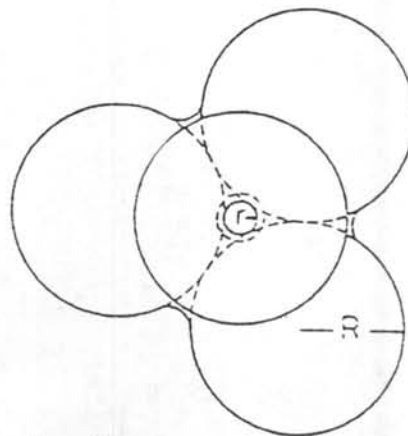
เนื่องจากไมโครสเฟียร์ที่ดีจะต้องมีความหนาแน่นสูง ใกล้เคียงกับความหนาแน่นทางทฤษฎี ดังนั้น ในทางปฏิบัติที่จะให้ได้ไมโครสเฟียร์ที่มีความหนาแน่นเป็นที่ยอมรับได้นั้น ต้องอาศัยเทคนิคในการให้ความร้อน (heat treatment technique) ซึ่งแบ่งเป็นขั้นตอนดังนี้

1. การทำให้แห้ง (drying)
2. การเผา (calcination) เพื่อกำจัดสารที่ระเหยได้
3. การเผาประสานเพื่อที่จะได้ความหนาแน่นตามต้องการ
4. การเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction)

จากการให้ความร้อนแก่ไมโครสเฟียร์จะทำให้มีการเปลี่ยนแปลงภายในขึ้น เช่น ทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของผลึกใหม่ (crystallite rearrangement) ทำให้เกิดเป็นผลึกใหญ่ขึ้น (crystal growth) ขั้นตอนต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นจะเกิดอย่างต่อเนื่อง การกำจัดพวกสารที่ระเหยได้ จะใช้การวิเคราะห์ทางความแตกต่างของอุณหภูมิ (differential thermal analysis) วิเคราะห์ทางเทอร์โมกราวิเมตริก (thermogravimetric) และเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (x-ray diffraction)

ในขั้นการทำให้แห้ง ความร้อนที่ให้จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง คือ น้ำหนักจะลดลง เนื่องจากน้ำถูกกำจัดออกไป ตามปกติแล้วสำหรับยูเรเนียมไดออกไซด์จะเกิดในช่วงอุณหภูมิ 80° - 220° ซ. (R. Forthmann et al. 1970) และที่ 350° - 450° ซ. ส่วนแอมโมเนียจะระเหยออกไปที่อุณหภูมิที่อยู่ระหว่างนี้ (intermediate temperature) ส่วนสารอินทรีย์ที่เหลืออยู่นั้นจะสามารถกำจัดออกไปด้วยอัตราต่าง ๆ กันที่อุณหภูมิของการเผา ในการให้ความร้อนนี้จะต้องเลือกบรรยากาศของแก๊สที่ใช้ เพื่อที่จะไม่ทำให้ออกซิเดชันสเตต (oxidation state) และรูพรุน (pore) ของยูเรเนียมเปลี่ยนไป

Lanspersky และ Spitzer (R.L. Beatty 1979) ได้ศึกษาถึงความเป็นรูพรุน (porosity) ของสเฟียร์และยังแสดงให้เห็นว่าเจสเฟียร์บางชนิดมีรูพรุนขนาดใหญ่ ซึ่งมันจะดูดซึมสารที่ระเหยได้ไว้ บางชนิดมีขนาดเล็ก ซึ่งสเฟียร์ทั้ง 2 ชนิดนี้ ต้องการความร้อนต่างกัน เพื่อหลีกเลี่ยงการแตก (cracking) ในขณะที่ทำการเผา อย่างไรก็ตามควรระมัดระวังความร้อนที่ใช้ในการกำจัดพวกสารที่ระเหยได้นี้ ซึ่งควรทำที่อุณหภูมิต่ำกว่า 600°C . และต้องควบคุมบรรยากาศที่ใช้ด้วย รูปที่ 2.9 แสดงโครงสร้างของรูพรุนที่อยู่ระหว่างเกรนและแสดงการเชื่อมของเกรน



The solid circle at center represents the minimum section of connecting channel and dotted circle around it the size of the central pore.

รูป 2.9 แสดงโครงสร้างของรูพรุน (pore) ที่อยู่ระหว่างเกรน (grain)
(Hiroshige Zuzuki 1973)

สำหรับการเผาประสานครั้งแรกได้ทำการศึกษาขึ้นโดย Bannister (M.J. Bannister 1975) โดยศึกษามาจากท่อเรียบไดออกไซด์ ส่วนยูเรเนียมไดออกไซด์นั้นได้ทำการศึกษาโดย Suzuki et.al. (H. Suzuki 1974) Lanspersky et.al. (H. Lanspersky 1976) และ Breschi et.al. (R. Breschi 1976) ซึ่งผลของการศึกษามีดังนี้

Bannister พบว่า ฮอเรียมไดออกไซด์ เจล (ที่ทำโดย ORNL ใช้เทคนิคแบบ วอเตอร์อิเล็กโทรลีส) ในตอนแรกจะมีการหดตัวในแนวตรง (linear shrinkage) ประมาณ 4 % เป็นการกำจัดพวกสารที่ระเหยได้ ที่อุณหภูมิ 900°C . จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของผลึก แต่จะมีการจัดเรียงตัวของผลึกให้มีลักษณะเหมือนกันจึงทำให้ผลึกใหญ่ขึ้น (crystal growth) เช่น 0.6 มิลลิเมตร เป็น 30 มิลลิเมตร

Suzuki ได้ศึกษาการเผายูเรเนียมไดออกไซด์ ซึ่งสามารถแบ่งเป็นขั้นตอนได้ 2 ขั้นตอน ดังนี้

- เมื่ออุณหภูมิสูงถึง 675°C . (ในบรรยากาศของไฮโดรเจน) การหดตัวจะเป็นสัดส่วนกับเวลา คือจะมีการจัดเรียงตัวของเกรน (grain boundary) โดยเลื่อนไปข้าง ๆ (sliding) หรือมีการเลื่อนตัวแบบพลาสติก

- ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 750°C - 800°C . จะเกิด volume diffusion ขึ้น

ที่อุณหภูมิสูงกว่า 800°C . จะเกิดการจัดเรียงตัวของผลึกในแต่ละเกรนให้เหมือนกันจึงทำให้เกรนใหญ่ขึ้น (grain growth) จนกระทั่งอุณหภูมิถึง 1080°C . ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและรูปร่างของเกรนจะเปลี่ยนจากรูปทรงกลมไปเป็นโพลีอีกรัลที่อุณหภูมินี้ ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1080°C . ยังคงเกิดการรวมตัวของเกรนอย่างต่อเนื่อง

Breschi ได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของแอมโมเนียมโพลียูเรเนต (ammoniapoly-uranate) ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน ซึ่งมีไฮโดรเจนผสมอยู่ร้อยละ 4 ในช่วงอุณหภูมิ 500°C - 600°C . พบว่า มีการเปลี่ยนไปเป็นยูเรเนียมไดออกไซด์อย่างสมบูรณ์ ซึ่งตรงกับของ SNAM การเกิดการรวมตัวของเกรน จะเริ่มที่อุณหภูมิสูงกว่า 700°C . ซึ่งสอดคล้องกับรายงานของ Suzuki ส่วนที่อุณหภูมิต่ำกว่าจะเกิดการรวมกลุ่มกันของเกรน (grain agglomerated) เท่านั้น

Landsperky's ได้ศึกษาการเผายูเรเนียมไดออกไซด์ที่ทำโดยกระบวนการ KEMA และกระบวนการของ KFA-Julich's H-process อุณหภูมิที่ใช้กำจัดสารที่ระเหยได้ในช่วง

200°-250° ซ. โดยเผาในอากาศ ในช่วงอุณหภูมินี้เป็นจุดวิกฤติ (critical range of crack formation) ที่จะทำให้เกิดการแตกของสเฟียร์ ถ้าในช่วงนี้ไม่มีการแตกเกิดขึ้น ในขั้นการเผาที่อุณหภูมิสูงก็ จะไม่มีการแตกเกิดขึ้น สเฟียร์ที่ได้จากกระบวนการทั้ง 2 นี้ พบว่าจะมี UO_3 เกิดขึ้น หลังจากให้ความร้อนในช่วง 360°-450° ซ. และในอากาศ UO_3 จะเสถียรที่อุณหภูมิ 510°-570° ซ. การเพิ่มอัตราความร้อนอย่างรวดเร็วจะทำให้โครงสร้างของรูพรุน (pore structure) กั้นไม่ให้สารที่ระเหยได้ออกไป ดังนั้น จะเกิดเซลล์ฟริดกซ์ (self reduction) ขึ้น การเผาที่ทำภายใต้บรรยากาศอาร์กอนซึ่งมีไฮโดรเจนผสมอยู่ร้อยละ 4 จะทำให้มีการสูญเสียน้ำหนัก (weight loss) มากที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับรายงานของคนอื่น และพบว่า การกำจัดสารที่ระเหยได้จะสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 600° ซ. การเผาประสานจะเริ่มจากอุณหภูมิ 600°-800° ซ. จะเกิดการเชื่อมกันของผิวของเกรน (neck growth) และที่อุณหภูมิสูงกว่า 800° ซ. จะเกิดปิดของรูพรุน (pore closure) ซึ่งสอดคล้องกับรายงานของคนอื่น และ Landsperaky ยังได้ศึกษาถึงผลของการทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้องและที่อุณหภูมิ 220° ซ. เพื่อเปรียบเทียบกัน เขาพบว่า สเฟียร์ที่ทำให้แห้งด้วยอากาศที่อุณหภูมิ 220° ซ. และนำไปเผาภายใต้บรรยากาศของอาร์กอนและมีไฮโดรเจนผสมอยู่ร้อยละ 4 ยูเรเนียมที่มีวาเลนซ์ 6 จะเปลี่ยนเป็นยูเรเนียมที่มีวาเลนซ์ 4 ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 280° ซ. แต่ถ้านำไปเผาในอากาศหรือบรรยากาศของแก๊สเฉื่อยจะเกิดเป็น U_3O_8 ก่อนการรีดักชันและจะมีความแตกต่างกันของโครงสร้างที่เกิดขึ้น ซึ่งจะเห็นได้ชัดที่อุณหภูมิสูงประมาณ 600° ซ. ซึ่งจะมีทั้ง UO_2 และ U_3O_8 ใน UO_2 ขนาดของรูพรุนและเส้นผ่าศูนย์กลางจะไม่เปลี่ยนแต่ปริมาตรของรูพรุนจะลดลง ในทางตรงกันข้ามขนาดรูพรุนใน U_3O_8 จะกระจาย (distribution) คือ บางรูจะมีเส้นผ่าศูนย์กลางใหญ่ขึ้นในขณะที่รูพรุนที่เล็กมาก ๆ จะหายไป มีนักวิชาการหลายคนให้เทคนิคอันนี้ในการเตรียมไมโครสเฟียร์ (ที่ควบคุมความเป็นรูพรุน) โดยการแปรค่า อุณหภูมิในการเผาเพื่อที่จะดูการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ U_3O_8

ปัญหาที่เกิดขึ้นในขณะที่ทำการเผามี 2 อย่างคือ

- การควบคุมความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic reaction) ในขณะที่ทำการเผาทำได้ลำบาก
- การควบคุมให้อุณหภูมิสม่ำเสมอทำได้ลำบากและเป็นการยากที่จะทำให้บรรยากาศของแก๊สที่ใช้ไหลวน (circulation) ผ่านเนื้อของสเฟียร์ได้อย่างทั่วถึง