



บทที่ 3

กระบวนการโซล-เจลโดยวิธีต่าง ๆ

เชื้อเพลิงแบบเซรามิกรูปสเฟียร์ (ceramic fuel sphere) ที่เตรียมโดยกระบวนการเจเลชันได้รับการพัฒนามากว่า 20 ปีแล้ว ขั้นตอนในการทำรู้จักกันในนามของ "กระบวนการโซล-เจล" ตลอดช่วงเวลาที่ผ่านมาทำให้เกิดกระบวนการในการทำสเฟียร์ขึ้น 3 แบบ ซึ่งแต่ละแบบก็ให้ผล เป็นไมโครสเฟียร์ในลักษณะที่แตกต่างกัน กระบวนการทั้ง 3 ได้แก่

1. วอเตอร์ เอ็กแทรกชัน เจเลชัน ได้รับการพัฒนาที่ ORNL ในสหรัฐอเมริกา
2. เอ็กซ์เทอร์นอล เคมีคอล เจเลชัน ได้รับการพัฒนาที่ SNAM Progetti ในอิตาลี
3. อินเทอร์นอล เคมีคอล เจเลชัน ได้รับการพัฒนาที่ KEMA ในเนเธอร์แลนด์

ขั้นตอนพื้นฐานของกระบวนการเหล่านี้คล้ายคลึงกัน กล่าวคือ การเตรียมโซลหรือบรอต การทำสเฟียร์ เจเลชัน การล้าง (เฉพาะอินเทอร์นอลและเอ็กซ์เทอร์นอลเท่านั้น) การทำให้แห้ง การเผาที่อุณหภูมิสูงและการเผาประสาน อย่างไรก็ตาม ขั้นตอนต่าง ๆ ที่ จะกล่าวถึงในหัวข้อที่ 3.1 ถึง 3.3 นั้น จะใช้วิธีการต่างกันเพื่อให้ได้ผลในแต่ละขั้นตอนเช่น วอเตอร์ เอ็กแทรกชัน เจเลชัน จะใช้ออร์แกนิกแอลกอฮอล์ (organic alcohol) เพื่อดึงน้ำออกจากหยดโซลจนกระทั่งได้เป็นของแข็ง (เจล) ในขณะที่เอ็กซ์เทอร์นอล เคมีคอล เจเลชัน ใช้ก๊าซหรือสารละลายแอมโมเนีย เป็นตัวกลางที่หยดโซลหรือบรอตเคลื่อนที่ผ่านและอินเทอร์นอล เคมีคอล เจเลชัน ใส่สารที่ให้แอมโมเนียในขณะที่ทำให้เกิดหยดโซลลงไป ใน feed solution รายละเอียดของแต่ละกระบวนการมีดังนี้

3.1 วอเตอร์ เอ็กแทรกชัน เจเลชัน (15-16)

กระบวนการโซล-เจล ได้เข้ามาในสหรัฐในปี 1972 แต่ขณะนั้น fast reactor program ของสหรัฐมุ่งความสนใจไปที่เชื้อเพลิงแบบเพลเล็ต รัฐบาลจึงไม่ให้การสนับสนุนกระบวนการโซล-เจล แต่เมื่อหลาย ๆ ประเทศเตรียมการเกี่ยวกับกระบวนการโซล-เจล จึงเกิดความ

สนใจขึ้นและทำให้เกิดการสับสนุนคอลลอยด์ สเฟียร์เทคโนโลยี

กระบวนการโซล-เจล แบบนี้จะเปลี่ยนหยดของของเหลวให้เป็นสเฟียร์ของแข็ง โดยการสกัดน้ำออกด้วยแอลกอฮอล์ อนุภาคคอลลอยด์ (colloidal particle) ของโซลจะเข้มข้นขึ้นจนกระทั่งไม่เสถียรและกลายเป็นเจล น้ำจะถูกดึงออกด้วยการส่งผ่านมวล (mass transfer) ระหว่างผิวของวัสดุ (phase boundary) อัตราการเกิดเจลจะหาได้จาก อัตราการเกิดการส่งผ่านมวล กระบวนการ วอเตอร์ เอ็กซ์แทรกชัน เจลเช็น ใช้ได้โดยตรงกับเครื่องปฏิกรณ์ที่มีความต้องการ เชื้อเพลิงแบบสเฟียร์ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางไม่เกิน 600 ไมโครเมตร

ขั้นตอนทั่วไปของกระบวนการโซล-เจล โดยวิธี วอเตอร์ เอ็กซ์แทรกชัน สำหรับการเตรียมออกไซด์สเฟียร์ที่มีความหนาแน่นสูง มีหลักในการปฏิบัติ 3 ประการคือ

- ก) การเตรียมสารละลายเอควียสออกไซด์ (aqueous oxide)
- ข) การทำโซลให้เป็นหยดลงในออร์แกนิก ฟลูอิด (organic fluid) มักใช้ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล (2-ethyl-1-hexanol) สกัดน้ำออกจากหยดโซล แล้วได้เจลสเฟียร์ที่เป็นของแข็ง
- ค) การทำให้แห้งและการเผาประสาน โดยควบคุมสภาวะเพื่อกำจัดสารที่ระเหยได้ ทำให้มีความหนาแน่นสูงขึ้นและลดหรือเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีเท่าที่จำเป็น

สิ่งสำคัญที่ต้องระลึกไว้เสมอในการทำโซล-เจล ก็คือลักษณะของโซลหรือเจลที่ได้จะขึ้นกับสภาวะที่ใช้ในการเตรียมและเป็นเรื่องยากที่จะคาดคะเนผลที่ได้เมื่อเปลี่ยนแปลงสภาวะ (condition) โซลและเจล ไม่ได้อยู่ในสมดุลทางเทอร์โมไดนามิกและสมบัติของโซลและเจลก็ไม่ได้ขึ้นกับองค์ประกอบของสภาวะที่ทำให้ระบบอยู่ที่สภาวะสมดุลได้

3.1.1 การเตรียมโซล (Sol Preparation)

การเตรียมโซลเป็นขั้นตอนที่สำคัญที่สุดของกระบวนการโซล-เจล โซลไม่มีความเสถียรทางด้านเทอร์โมไดนามิก (thermodynamically unstable) และไม่สามารถ

ระบุให้แน่ชัด (uniquely unspecified) ได้ด้วยการวัดองค์ประกอบทางเคมีและฟิสิกส์ การแปรเปลี่ยนของโซลจะมีผลต่อคุณภาพของสเฟียร์ที่ได้รับ

การทำเจเลชัน โดยการสกัดน้ำออกจำเป็นต้องใช้โซลที่มีการกระจายตัวของผลึกออกไซด์ในน้ำอย่างสม่ำเสมอ มีความเข้มข้นของไนเตรทที่จะเพปไทซ์ (peptize) คำ ส่วนใหญ่สารตั้งต้นที่จะไปทำให้บริสุทธิ์หรือ เชื้อเพลิงที่ได้จากกระบวนการนำเชื้อเพลิงกลับมาใช้ ผลิตภัณฑ์ที่ได้อยู่ในรูปของสารละลายในเตรทและไนเตรทที่อยู่ใน เจลสเฟียร์ จะสลายตัวเมื่อทำการเผาประสานที่อุณหภูมิสูงจึงไม่ทำให้เกิดสารที่ไม่ต้องการหลงเหลืออยู่ในสเฟียร์

กระบวนการเตรียมโซล เริ่มต้นด้วยสารละลายในเตรท ยูเรเนียม และพลูโทเนียมจะต้องถูกปรับให้มีค่าเวเลนซ์ (valence) ที่เหมาะสม ขณะที่ทอเรียมมีเวเลนซ์เป็น 4 เพียงอย่างเดียว โซลได้จากการเกิดและการกระจายตัวของผลึกออกไซด์ที่เป็นคอลลอยด์ (colloid) โซลทุกชนิดจะมีเวเลนซ์เป็น 4 นั่นคืออยู่ในรูปของ ThO_2 PuO_2 และ UO_2 กระบวนการที่เปลี่ยนสารในเตรทเป็นคอลลอยด์ออกไซด์ = โซลที่จะกล่าวถึงนี้ทำได้หลายวิธีและกระบวนการเหล่านี้สามารถประยุกต์ใช้กับ ทอเรียม, พลูโทเนียม (IV) และยูเรเนียม (IV) ได้

1. ตกตะกอนไฮดรอกไซด์ด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ล้างแอมโมเนียมไนเตรทออกแล้วเพปไทซ์ด้วยกรดไนตริก

2. สกัดกรดไนตริกออกด้วยอะมีนที่เป็นของเหลว (liquid amine) และทำการย่อยสาร (hot digestion) เพื่อทำให้เกิดผลึกโดยการควบแน่น (condensation)

3. ใช้ความร้อน (hydrothermal) เปลี่ยนไนเตรทเป็นออกไซด์แล้วทำเพปไทซ์ เซชันของออกไซด์ที่ผสมกับน้ำที่เหลืออยู่หรือ เดิมกรดไนตริกลงไป (วิธีนี้ไม่เหมาะจะใช้ยูเรเนียม (IV) เพราะมันจะถูกออกซิไดซ์เป็นยูเรเนียม (VI))

4. การเติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ลงไปช้า ๆ (เป็นสารสะเทิน) เพื่อทำให้เกิดผลึกออกไซด์กระจายอยู่ทั่วไปที่ pH 2 ถึง 4 ขณะที่โซลที่เสถียรเตรียมได้เมื่อมีแอมโมเนียมไนเตรทอยู่ ในขณะเจเลชันโดยวิธีนี้จะเกิดได้อ้อ เมื่อมีความเข้มข้นของแอมโมเนียมไนเตรทต่ำ

การเตรียมโซลแต่ละวิธีมีข้อดี ข้อเสียแตกต่างกันไป การตกตะกอนทำได้ง่ายเมื่อทำในห้องปฏิบัติการ (lab scale) แต่ทำได้ยากเมื่อขยายสเกลขึ้น การใช้ตัวทำละลายสกัดกรดไนตริกออกได้สารเป็นของเหลว ตลอดกระบวนการจึงไม่ต้องจับต้องตะกอนหรือของแข็ง การทำไฮโดรเทอร์มอลเพื่อไล่ในเตรทจะได้กากในเตรทที่นำไปใช้ประโยชน์ได้คือสารละลายกรดไนตริก การปรับ pH ด้วยแอมโมเนียเป็นการง่ายและไม่มีกากของเสียเกิดขึ้นด้วย การสกัดด้วยตัวทำละลายและการปรับ pH สามารถใช้ในการเตรียมโซลผสม (mixed sols) จากสารละลายทอเรียมไนเตรท-ยูเรนิลไนเตรทหรือทอเรียม-พลูโทเนียมหรือยูเรเนียม-พลูโทเนียม ในเตรทได้ แต่อีก 2 วิธีใช้ไม่ได้ การเตรียมโซลแต่ละชนิดแล้วค่อยนำมาผสมกันเป็นออกไซด์โซลแบบผสมก็อาจทำได้ถ้าคอลลอยด์ที่กระจายอยู่นั้นมีความเสถียรในคอนดิชันผสม

3.1.2 การเตรียมสเฟียร์และเจลเลชัน (Sphere Forming and Gelation)

หลังจากทำให้เกิดหยดโซลขึ้นหยดโซลจะต้องถูกแขวนลอยอยู่ใน 2EH จนกระทั่งน้ำในหยดโซลถูกสกัดออกไปมากพอที่จะแห้งเป็นเจลสเฟียร์ได้ ผิวหน้าของเจลที่อยู่ในสมดุลกับ 2EH ที่ไม่อิ่มตัวด้วยน้ำมักจะเรียบและไม่ติดกัน ดังนั้นเจลสเฟียร์ที่ได้จึงสามารถหลุดออกมาทำให้แห้งหรือเก็บเอาไว้ได้ อัตราเร็วของการตกของสเฟียร์ (settling velocity) จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณน้ำที่ถูกสกัดออกไปการตกของสเฟียร์มีผลมาจากความหนาแน่นของอนุภาคเจลมากกว่าจะเป็นผลต่อการลดขนาดเนื่องจากการกำจัดน้ำออก

ปัญหาที่เกิดขึ้นกับการหยดโซลหรือการเกิด เจลเลชันไม่สมบูรณ์ของสเฟียร์คือ

- 1) การเกาะกัน เป็นกลุ่มได้หยดใหญ่ขึ้น
- 2) การติดข้างคอลัมน์แล้วทำให้เกิดการสะสม เป็นก้อนขนาดใหญ่ที่ผนังคอลัมน์และจะตกลงไปในที่สุด

- 3) การจับ เป็นกลุ่มก้อนกระจายอยู่ทั่วไป

หยดโซลขนาดใหญ่หรือคัสท์ (clump) ที่เกิดจากปัญหาเหล่านี้จะตกลงมาได้เร็วกว่าเจลสเฟียร์ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่เราต้องการจึงนำออกไปจากคอลัมน์ได้ก่อนที่เจลเลชันจะเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์

ปัญหาอีกประการเกี่ยวกับความเหลวของโซลคือหยดโซลจะถูกทิ้งไว้ในคอลัมน์จนกระทั่ง เจ เลชัน เสร็จสมบูรณ์เราไม่อาจทำให้มันมีความเหลวที่เหมาะสมเนื่องจากสภาวะที่ทำให้เกิด เจลสเฟียร์นั้นบางครั้งอาจทำให้เกิด เจลสเฟียร์ที่ไม่สมบูรณ์ขึ้นได้ด้วย โดยเหตุที่อัตราเร็วของการตกชั้นอยู่กับ เส้นผ่าศูนย์กลางของหยดและ เวลาที่ต้องการในการเกิด เจ เลชันจะแปรผกผันกับขนาดของหยด ดังนั้นจึงควรเลือกใช้อุปกรณ์ที่จะทำให้เกิดหยดโซลขนาดเท่า ๆ กัน ถ้าผิวหน้าของอนุภาคกลายเป็น เจลไปแล้วน้ำที่อยู่ภายในแกนกลางอาจแพร่ออกมาสู่ 2EH ได้และจะได้อนุภาค เจลที่มากขึ้นอนุภาคที่ไม่สมบูรณ์มีน้ำอยู่มากพอที่จะกลับไป เป็นหยด โซลหรือมากพอที่จะทำให้ผิวหน้าติดกันได้มันจะติดกันแน่นและทำให้หยด โซลที่มีอยู่ติดกัน

การที่ได้ สเฟียร์ที่ดีจะต้อง เลือกสภาวะที่จะควบคุมการส่งผ่านมวลของน้ำจากสารอินทรีย์ เหลวที่อยู่นอกหยดให้ต่ำกว่าการส่งผ่านมวลของน้ำในหยดโซล ถ้าการส่งผ่านมวลมากเกินไป ด้านนอกของหยดจะเป็น เจลอย่างรวดเร็ว แล้วจะแตกหรือบิดเบี้ยวขณะที่น้ำถูกสกัดออกจากแกนกลางซึ่งยังเป็นของ เหลวอยู่สารอินทรีย์ที่น้ำสามารถละลายได้ดีจะมีความตึงผิวต่อ โซลต่ำและทำให้เกิดการบิด เบี้ยวของหยดโซล สารประกอบ เซอร์เฟสแอกทีฟ (surface active compound) ที่ใส่ไว้ในสารอินทรีย์ สามารถลดการรวมตัวกันและการติดกันแน่นของหยดโซลได้ดีแต่จะทำให้การตึงผิวภายใน (interfacial tension) ต่ำลง

การทำ เจ เลชันโดยสกัดน้ำออกนั้นจำเป็นจะต้องใช้โซลที่มีผลึกดีและมีอัตราส่วนของใน เครทต่อโลหะในปริมาณที่ต่ำ โซลที่มีความเข้มข้นของใน เครทสูงจะเพิ่มปัญหาในเรื่องการบิดเบี้ยว การรวมกัน เป็นก้อนและการเกาะกันติดให้มากขึ้นและยังทำให้ เจลสเฟียร์แตกมากขึ้นในขณะที่ทำให้แห้งและเผาประสาน โซลที่มีขนาดไม่ตึงจะเกิด เป็น เจลได้ความเข้มข้นต่ำกว่า และจะแตกขณะที่การสกัดน้ำ เสร็จสมบูรณ์

3.1.3 การทำให้แห้งและการเผาประสาน (Drying and Sintering)

หลังจากที่สกัดน้ำออกหมดแล้ว เจลสเฟียร์ที่เปียกด้วย 2EH (หรือ สารอินทรีย์อื่น ๆ) จะต้องถูกทำให้แห้งและเผาประสานและน้ำหนักที่ลดลงไปจะมีค่าน้อยกว่า 0.2 กรัมต่อกรัมของออกไซด์โลหะ ($\text{ThO}_2, \text{UO}_2, \text{PuO}_2$) และสารส่วนใหญ่ (แอลกอฮอล์, น้ำ, ใน เครท อีออน) จะถูกกำจัดไป โดยการระเหยที่อุณหภูมิต่ำกว่า 220° เซลเซียสกระบวนการเคมีคอล เจ เลชัน ได้ เจลสเฟียร์ที่ห้องกำจัดสารออกไม่มากกว่า 10 เท่าในขั้นตอนการทำให้แห้งองค์ประกอบ

บางอย่าง เช่น แอมโมเนียมไนเตรท โพลีเมอร์ของสารอินทรีย์ไม่สามารถออกได้

หลังจากสกัดน้ำออก ชั้นแรกที่จะต้องทำกับ เจลสเฟียร์ก็คือ ค่อย ๆ ให้ความร้อนทีละน้อย จากอุณหภูมิห้องจนถึง 1150° เซลเซียส หรือถึง 1550° เซลเซียส แล้วแต่ละองค์ประกอบโดยมีก๊าซฟอก (purge gas) ที่จะไล่ควันและไอออกมา การเพิ่มความหนาแน่นจะเกิดอย่างสมบูรณ์ในระหว่างการเผาที่อุณหภูมิสูงเป็นเวลาหลายชั่วโมง ในทางปฏิบัติ แล้วสภาวะที่จะต้องใช้ค่อนข้างซับซ้อนและจะต้องทำตามสิ่งดังนี้อีกข้อหนึ่งหรือหลาย ๆ ข้อดังนี้

1. จะต้องป้องกันการถูกออกซิไดซ์ของ เจลที่เป็น $U(IV)$ ด้วยก๊าซเฉื่อยจนกว่าจะเพิ่มความหนาแน่นจนเสร็จสิ้นแล้ว
2. ผลิตภัณฑ์ที่มียูเรเนียมจะต้องผ่านก๊าซไฮโดรเจน (ผสมกับอาร์กอนเพื่อความปลอดภัย) ที่อุณหภูมิ 1150° เซลเซียสเพื่อให้เกิดรีดักชันเป็น UO_2
3. เจลที่เกิดใน 2EH ควรจะทำให้แห้งในไอน้ำจนถึง 220° เซลเซียสเพื่อช่วยไล่ 2EH ออก ซึ่งถ้าหากไม่ทำแบบนี้ 2EH จะทำให้ความร้อนเพิ่มขึ้นรวดเร็วและสเฟียร์แตกขณะที่เผาหรือถ้าหากไม่เผาผลิตภัณฑ์ที่ได้ก็จะมีปริมาณคาร์บอนมากเกินไป
4. โดยเหตุที่ไม่ได้ทำการล้างเจลเพื่อไล่ไนเตรทออก การมีไนเตรทมาก ๆ ให้ความร้อนกระจายได้รวดเร็วและเจลจะแตก การที่ $U(IV)$ และสารอินทรีย์อยู่รวมกันในเจลจะทำให้เจลที่มีปริมาณไนเตรทสูง ๆ แห้งได้ลำบากมากขึ้น
5. คาร์บอนที่ยังเหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิสูง จะทำให้เพิ่มความหนาแน่นของสเฟียร์ได้น้อย สำหรับ UO_2 อาจใช้ไอน้ำและหรือก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ไล่คาร์บอนออกไปโดยไม่ทำให้เกิดการออกซิเดชันของยูเรเนียม

3.1.4 การประยุกต์ใช้กับ UO_2

เนื่องจากทั้ง $U(VI)$ และ UO_3 ให้ออกไซด์ของโซลที่ค่อนข้างเสถียร ดังนั้นขั้นตอนเริ่มต้นในการเตรียมโซลของยูเรเนียมที่มีความเข้มข้นของไนเตรทต่ำ เพื่อจะรีดิวซ์เป็น $U(IV)$ มีกระบวนการ 5 อย่างที่สามารถใช้เปลี่ยนยูเรเนต ($U(IV)$) ในเตรทเป็น UO_2

โซลซึ่งมีรากฐานมาจากการตกตะกอนด้วยแอมโมเนียและการสกัดเอากรดไนตริกออกด้วยอะมีนเหลวและปัญหาที่จะต้องพบคือ

1. U(IV) ถูกออกซิไดซ์เป็น U(VI) ด้วยก๊าซออกซิเจน ในเตาหรือออกซิไดซิงเอเจนอื่น ๆ และสมบัติของโซลจะไม่ดี เนื่องจากเศษส่วนของยูเรเนียมที่อยู่ในรูปของ U(IV) ลดลงเหลือเท่ากับหรือน้อยกว่า 0.8

2. การโคเจสต์ (digest) เป็นสิ่งจำเป็นในการเลี้ยงผลึกซึ่งเป็นสิ่งจำเป็นในการทำเสถียรโซล ที่มีความเข้มข้นของยูเรเนียมสูงและความเข้มข้นของไนเตรตต่ำ

3. คุณสมบัติที่ไม่ดีที่เกิดขึ้นในชั้นกลางของการเตรียมโซล การนอนกัน (settling) ที่ไม่ดีและคุณสมบัติที่ยากแก่การกรอง ทำให้การตกตะกอนด้วยสารละลายแอมโมเนียไฮดรอกไซด์และการล้างทำได้ลำบาก ไดออกซิโทโรติก เจล (thioxotropic gel) จะเกิดขึ้นที่ระหว่างการเปลี่ยนความเข้มข้นของไนเตรตเมื่อสกัดไนตริกออกด้วยอะมีน

การแก้ปัญหาในข้อแรก ทำได้โดยใช้ 3 วิธีข้างล่างนี้รวมกัน

1. เติมกรดฟอสฟอริกไปเพื่อให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ U(IV) และทำให้ความว่องไวต่อการเกิดออกซิเดชันด้วยไนเตรตลดลง

2. ทำเครื่องห่อหุ้มทุกชั้นคอนโทอยู่ในบรรยากาศของอาร์กอนหรือไนโตรเจนเพื่อกำจัดออกซิเจน

3. จำกัดอุณหภูมิและเวลาในการโคเจสต์

ปัญหาข้อที่ 2 ทำให้โซลที่ได้จากการทำเป็น batch ดีกว่าโซลของ UO_2 ซึ่งได้จากกระบวนการต่อเนื่อง สภาพของการทำเป็น batch สามารถควบคุมสภาวะที่มีชั้นคอนโทยุ่งยากที่ไม่สามารถทำได้จากกระบวนการแบบต่อเนื่อง การทำเป็น batch ยังสามารถที่จะเลือกใช้สภาวะที่จะลดปัญหาข้อที่ 3 ได้ ผลสุดท้ายของทั้งกระบวนการตกตะกอนและการสกัดด้วยอะมีนจะให้โซลของ UO_2 ที่ดี การสกัดด้วยอะมีนยังใช้ได้กับการขยายสเกลให้ใหญ่ขึ้น และการทำงานในระยะไกล จึงจะกล่าวถึงเฉพาะการสกัดด้วยอะมีน

การเตรียม UO_2 สเฟียร์ด้วยวิธีวอเตอร์ เอ็กซ์แทรกชัน โดยการใช้นอนฟลูอิดิซ คอลัมน์ (nonfluidized column) นั้นมีข้อจำกัด UO_2 สเฟียร์ขนาดใหญ่กว่า จะได้จากการเตรียมในฟลูอิดิซ-เบด คอลัมน์ (fluidized-bed column) ในทางปฏิบัติสเฟียร์ขนาดใหญ่ที่สุดที่ได้มีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 200 ไมโครเมตร

3.1.4.1 การเตรียมโซล

การเตรียม UO_2 สเฟียร์ที่จะกล่าวถึงนี้ เตรียมโดยกระบวนการ Concentrate Urania Sol Preparation (CUSP) (17) ซึ่งจะเกิดผลึกของยูเรเนียมโซลที่มีความเข้มข้น 1.0 ถึง 1.4 โมลาร์ ได้โดยตรงจากการสกัดด้วยตัวทำละลายโดยทั่วไปแล้วโซลที่เตรียมโดยกระบวนการ CUSP สามารถทำได้ง่ายและมีอายุการเก็บมากกว่ายูเรเนียมโซลที่เตรียมจากวิธีสกัดด้วยตัวทำละลายแบบอื่น ๆ

การเตรียมโซลโดยการสกัดเอาในเตาทอกจะต้องระวังอย่าให้ในเตาที่ถูกสกัดออกในครั้งแรกมากเกินไป เพราะอาจทำให้เกิดเจเลนขึ้นในระหว่างการสกัดครั้งที่ 2 มักเกิดออกซิเดชัน (oxidation) เพื่อที่จะลดการออกซิไดซ์ของ U(IV) เป็น U(VI) ในการสกัดนี้ขณะที่ปล่อยให้เวลาไว้นานจนมั่นใจว่าโซลตกผลึกอย่างสมบูรณ์แล้วไม่ควรจะทิ้งไว้ต่อไปโดยไม่จำเป็น

เมื่อโซลและตัวทำละลายออกไปแล้วล้างเครื่องมือที่ใช้ด้วยกรดไนตริกเจือจาง (ความเข้มข้นประมาณ 3 โมลาร์) และด้วยน้ำเพื่อล้างเอายูเรเนียมที่ติดอยู่กับของแข็งซึ่งเกิดอยู่ระหว่างผิวของตัวทำละลายกับโซล ซึ่งติดอยู่ในภาชนะที่ใช้เมื่อโซลเอาโซลและตัวทำละลายออก

3.1.4.2 การเตรียมสเฟียร์

โซลที่เตรียมโดยกระบวนการ CUSP จะถูกทำเป็นสเฟียร์ในนอนฟลูอิดิซ คอลัมน์ ซึ่งมีความสูง 8.5 เมตร และอุณหภูมิของ 2EH เป็น $50-80^\circ$ เซลเซียส (ขณะที่ฟลูอิดิซ คอลัมน์สูง 3.0 เมตร และอุณหภูมิของ 2EH เป็น $25-35^\circ$ เซลเซียส)

การเตรียมสเฟียร์ในนอนฟลูอิดิซ คอลัมน์ ต้องทำให้หยดโซลมีขนาดเล็กพอที่จะเกิดเจเลนก่อนที่ตกลงถึงก้นคอลัมน์ ความยาวของคอลัมน์จะขึ้นกับการสั่ง

ผ่านมวลและขึ้นกับความเร็วของการตกหยดไซล Clinton ได้ศึกษาและหาความสัมพันธ์ของการ
 ส่องผ่านมวล เป็นฟังก์ชันของขนาดของหยดไซลและความผันแปรของตัวทำละลายอินทรีย์ ความ
 เร็วของการตกอาจคำนวณได้จากสมการของ Stoke หรือสัมพันธ์ของความถ่วง ทั้งขนาด
 ของหยดไซลและความหนาแน่นจะแปรผันไปตามเวลาด้วย อย่างไรก็ตามการหาเวลาและระยะ
 ทางของการตกอย่างอิสระ เป็นฟังก์ชันของความผันแปรของหยดไซลและแอลกอฮอล์สามารถ
 คำนวณได้

การให้ความร้อนแก่ 2EH จะให้ทางด้านบนของคอลัมน์
 เนื่องจากการสูญเสียความร้อนให้แก่สิ่งแวดล้อม ด้านล่างของคอลัมน์จึงมีอุณหภูมิที่น้อยลงซึ่งความ
 แดกต่างนี้ให้ผลดี เพราะว่าจะทำให้มีการสกัดน้ำออกมากทางด้านบนของคอลัมน์ ซึ่งไซลยังจะ
 เป็นของเหลวอยู่และการสกัดจะน้อยลงทางด้านปลายคอลัมน์ที่เกิด เจ เลชัน

3.1.4.3 การทำให้แห้งและการเผาประสาน

การทำให้แห้ง

1. อุณหภูมิ 25-110° เซลเซียส เป็นเวลา 1-2 ชั่วโมง โดยผ่านก๊าซอาร์กอน
2. ที่อุณหภูมิ 110-180° เซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยผ่านก๊าซอาร์กอนและไอน้ำ
3. ที่อุณหภูมิ 180° เซลเซียส ตลอดคืน โดยผ่านก๊าซอาร์กอนและไอน้ำ

การเผาประสาน

1. ที่อุณหภูมิ 500° เซลเซียส โดยมีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 100° เซลเซียส/ชั่วโมงในบรรยากาศ
 ของก๊าซอาร์กอน
2. ตลอดช่วง 500°-1150° เซลเซียส โดยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 300° เซลเซียส/ชั่วโมง
 ในบรรยากาศของก๊าซอาร์กอน
3. ที่อุณหภูมิ 1150° เซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในบรรยากาศของก๊าซอาร์กอนผสม
 ไฮโดรเจน 4 เปอร์เซ็นต์
4. ตลอดช่วง 1150° เซลเซียส ถึงน้อยกว่า 100° เซลเซียส เป็นเวลา 36 ชั่วโมง ใน
 บรรยากาศของก๊าซอาร์กอน

การผ่านไอน้ำก็เพื่อไล่สารอินทรีย์ออกและ เป็นการหลีกเลี่ยงไม่ให้คาร์บอน เหลืออยู่ มากเกินไปในสเฟียร์ที่เผาประสานแล้ว แม้ว่าการใช้อุณหภูมิสูงขึ้นจะช่วยกำจัดสารอินทรีย์ออก ได้ดีขึ้น แต่จะทำให้เจสของ UO_2 ทำปฏิกิริยาดีขึ้นและมีความว่องไวในการเกิดออกซิเดชัน ได้มากขึ้น ดังนั้นจึงเลือกใช้อุณหภูมิสูงสุด 180° เซลเซียส เพื่อแก้ปัญหาคาการเกิดออกซิเดชัน ระหว่างการส่งสเฟียร์จากเครื่องมือที่ใช้ทำให้แห้งไปยังเตาเผา ก๊าซอาร์กอนผสมไฮโดรเจน 4 เปอร์เซ็นต์ จะรีดิวซ์ออกไซด์ของยูเรเนียมให้เป็น UO_2 ควรใช้เตาเผาที่มีการเย็นตัวช้า และในระหว่างที่เย็นตัวควรให้อยู่ในบรรยากาศที่ปราศจากก๊าซออกซิเจน เพราะก๊าซออกซิเจน อาจไปออกซิไดซ์ UO_2 ได้ UO_2 สเฟียร์ที่มีความหนาแน่นสูง (dense UO_2 sphere) จะไม่ ทำปฏิกิริยากับอากาศที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100° เซลเซียส

3.1.4.4 ผลที่ได้และ Material Balance

ผลที่ได้จากวิธีหลังนี้หลังจากเผาที่อุณหภูมิสูงแล้วได้สเฟียร์ที่มีการกระจายตัวของขนาดดังแสดงในตาราง 3.1

สมบัติทาง เคมีและฟิสิกส์ของสเฟียร์ที่เผาแล้ว เป็นดังนี้

ความหนาแน่น : 97-100 เปอร์เซ็นต์ของความหนาแน่นตามทฤษฎี

อัตราส่วนของ O/U : 2.003 ถึง 2.005

อัตราส่วนของความกลม (D_{max}/D_{min}) 1.02 ถึง 1.03

คาร์บอน : 24-60 ppm

เหล็ก : 12-46 ppm

ความพรุนที่ผิว : น้อยมาก



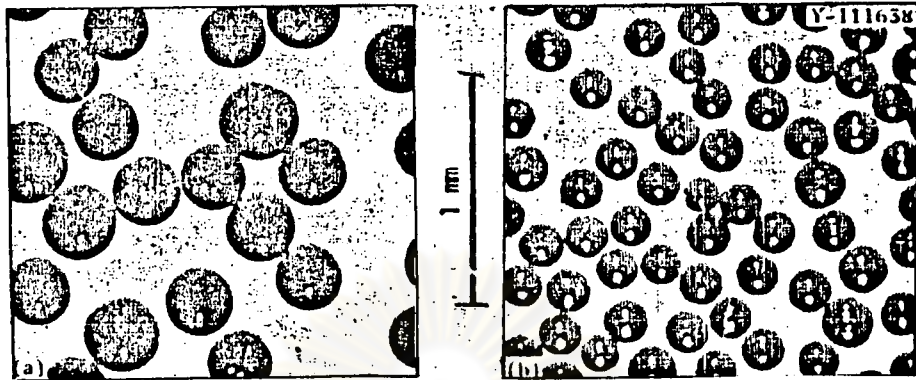
ตัวอย่างที่ 3.1 การกระจายตัวของขนาดของ UO_2 สเฟียร์ ที่ได้จากการสาดด้วยนอนฟลูอิดซ์
คอลัมน์(15)

ตัวอย่างที่	สัดส่วนในแต่ละช่วงขนาดของไมโครสเฟียร์ (ไมโครเมตร)					
	125	125-149	149-177	177-210	210-250	250
1	11.8	6.7	75.8	5.7	0.07	0.03
2	14.7	7.1	73.4	4.5	0.09	0.09
3	14.4	7.4	68.5	9.3	0.3	0.15
4	15.3	9.0	67.5	8.1	0.1	
5	17.9	8.6	65.6	7.6	0.2	0.09
6	10.1	5.4	74.2	10.2	0.1	
7	10.3	7.2	71.6	10.6	0.2	0.07
8	13.3	7.6	67.7	10.3	0.6	0.4
9	11.7	6.6	71.3	9.9	0.5	0.1
10	9.7	7.1	64.6	16.3	0.7	1.6
11	12.4	6.6	70.7	9.8	0.3	0.2
12	14.7	13.5	67.1	4.4	0.1	0.1
13	9.7	7.1	79.1	4.0		
14	10.8	19.1	55.9	13.5	0.8	0.1
	1542.4	1020.2	8356.2	1066.5	35.8	25.2
	12.8	8.5	69.4	8.9	0.3	0.2
			86.8			

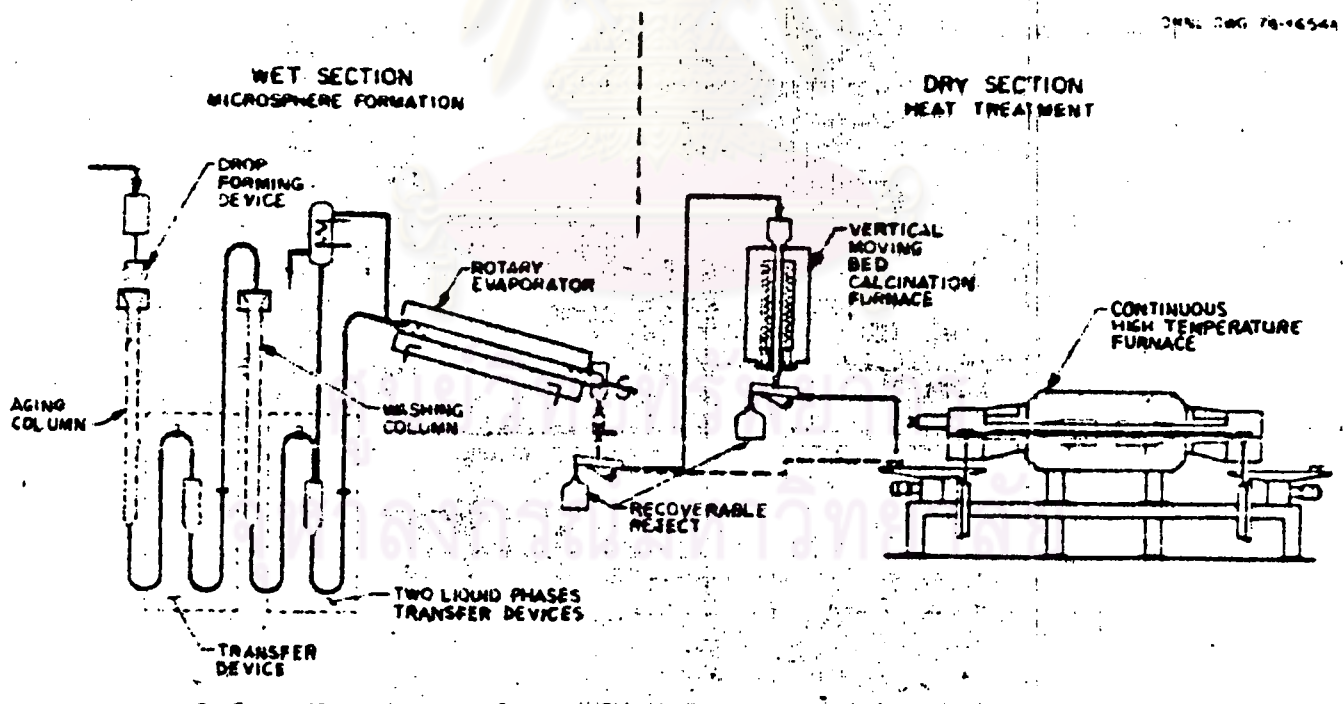
ใช้ 2-ฟลูอิด นอซซัล ที่เป็นแก้ว ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของรูตีบ 0.33 มิลลิเมตร

(0.013 นิ้ว) 1 อัน, อัตราการไหลของโซลประมาณ 7.3 ลูกบาศก์เซนติเมตร/นาที

สเฟียร์ที่ได้หลังการทำให้แห้งและเผาแล้วมีความกลมมาก ดังแสดงในรูป 3.1

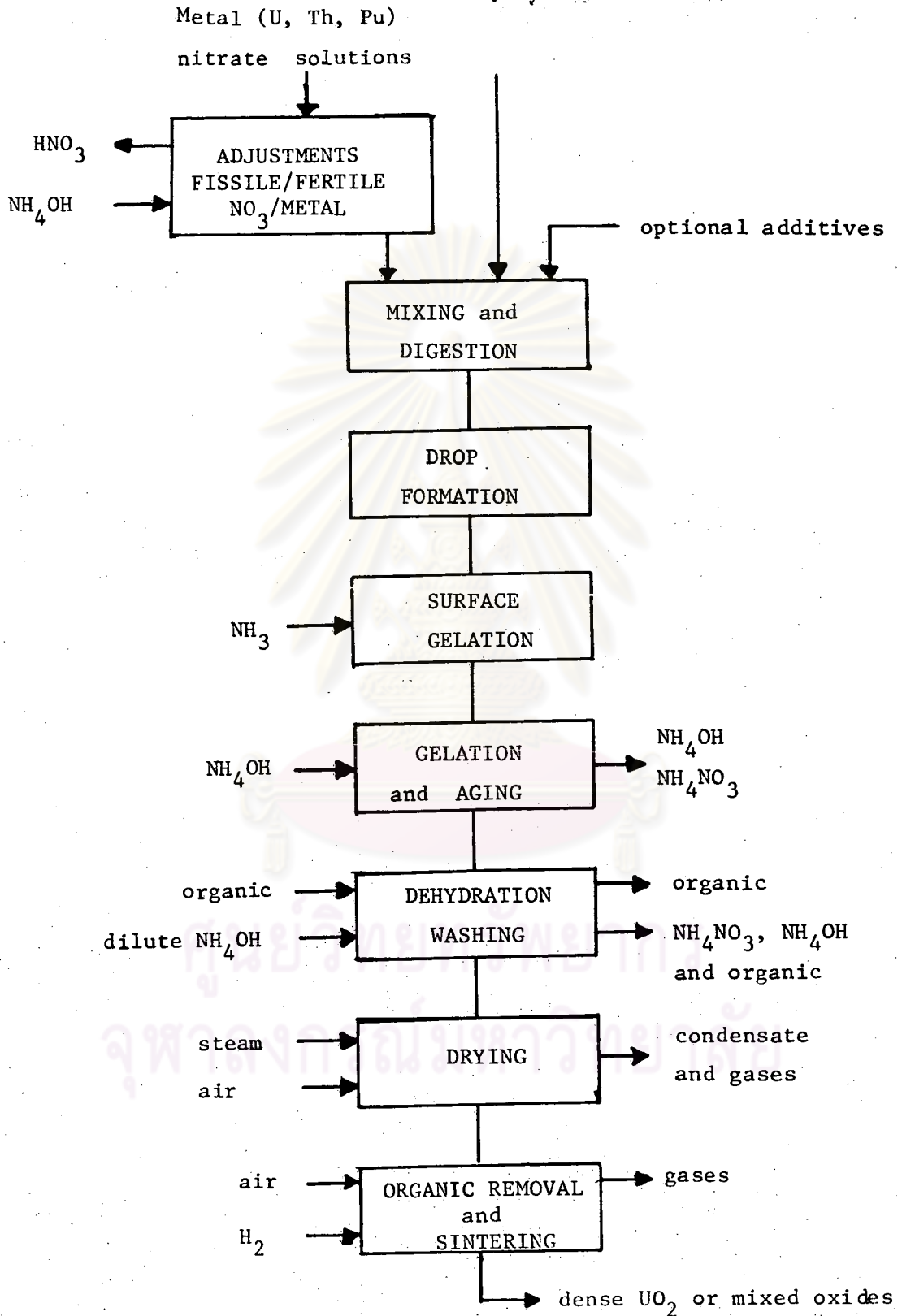


รูปที่ 3.1 UO_2 สเฟียร์ (a) เจลสเฟียร์ทำให้แห้งที่ $170^\circ C$ ในบรรยากาศของอาร์กอน
 (b) สเฟียร์เผาที่อุณหภูมิ $1130^\circ C$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมงในบรรยากาศของ
 $Ar-4\% H_2$ (18)



รูปที่ 3.3 แผนผังกระบวนการเอ็กซ์เทอนอลเคมีคอลเจ เลขันที่ได้รับการพัฒนาด้วย
 กระบวนการ SNAM (18)

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



รูปที่ 3.2 แผนผังอย่างง่าย ๆ ของการทำเอ็กซ์เทอร์นอลเทอริคอล เจลเลชั่น (18)

3.2 เอ็กซ์เทอร์นอล เคมีคอล เจลเจชัน

เทคนิคของการทำเอ็กซ์เทอร์นอล เจลเจชัน เรียกว่า gel-support precipitation technique ซึ่งมีจุดแรกเริ่มจากกระบวนการSNAM(19)ของอิตาลี สิ่งดึงดูดความสนใจของวิธีนี้ก็คือ สารละลายของยูเรเนียมที่จะนำมาใช้ ไม่ต้องผ่านขั้นตอนอะไรมาก่อน ใช้วิธีทางเคมีที่ง่าย ๆ เพิ่มเติมเข้าไป ก็จะทำให้สารละลายยูเรเนียมกลายเป็น เจลรูป 3.2 เป็นแผนผังแสดงถึงกระบวนการเอ็กซ์เทอร์นอล เจลเจชัน อย่างง่าย ๆ และ 3.3 แสดงถึงกระบวนการผลิตที่ทำอย่างค่อเนื่องที่ใช้ในกระบวนการ

การทำโซลหรือบรอตให้เป็นรูสเฟียร์ ได้จากการหยดโซลหรือบรอตผ่านท่อรูคืบ (capillary) หรือให้ไหลผ่านนอซซัล ที่มีการสั่น (vibrating nozzle) ที่อยู่ในอากาศหรือในสารอินทรีย์ ผลจากความตึงผิวทำให้เกิดหยดโซลรูปร่างกลมขึ้น ก่อนที่มันจะหลุดออกไปและเกิดตกตะกอนตามปฏิกิริยาเคมีและอาจเกิดการเสียรูป (deformation) ขึ้นที่ระหว่างผิวของก๊าซกับของเหลว หรือระหว่างผิวของของเหลวกับของเหลว ปัญหาที่สามารถแก้ได้โดยการให้โซลหรือบรอตหยดลงในก๊าซแอมโมเนียหรือสารละลายแอมโมเนีย ด้วยเหตุนี้ผิวของสเฟียร์จึงแข็งประเทศอังกฤษได้พัฒนาเป็นเทคนิคโฟม (foaming technique) โฟมนี้ได้จากการพ่นก๊าซแอมโมเนียให้เป็นฟองในแอมโมเนียไฮดรอกไซด์

ปัญหาทั่วไปของกระบวนการ SNAM คือ มีสารประกอบที่เป็นสารอินทรีย์ติดอยู่ที่เจลสเฟียร์ที่ยังเปียกอยู่ สารอินทรีย์นี้ทำให้สเฟียร์ติดกันในระหว่างขั้นตอนทำให้แห้งและทำให้สเฟียร์แตกระหว่างเผา ปัญหาที่แก้ได้โดยการใช้เซอร์แฟคแตนท์ (surfactant) ระหว่างการล้างและการดึงน้ำออกและใช้การเผาแบบเฉพาะที่จะทำให้สารอินทรีย์สลายตัว อิตาลีได้พัฒนากระบวนการ SNAM ให้ใช้ผลิตได้ทั้งสเฟียร์ขนาดเล็กและใหญ่

3.2.1 การเตรียมโซลและบรอต

โดยทั่วไปแล้วสารตั้งต้นจะเป็นสารละลายในเครทของโลหะหนักหรือจะต้องผ่านขั้นตอนบางอย่างเพื่อทำเป็นโซลก่อนถ้าหากจำเป็น ต่อไปก็เติมโพลีเมอร์และแอดดิทีฟอื่น (organic polymer and additive) การเติมแอดดิทีฟเพื่อปรับความเป็นกรด ค่างปรับความหนืดและเป็นตัวฟิลเลอร์ (filler) นอกจากโพลีเมอร์แล้วยังใส่โมดิไฟเออร์ (modifier) เพื่อช่วยปรับความหนืดและป้องกันโพลีเมอร์จากปฏิกิริยาของกรด คุณสมบัติของโพลีเมอร์ที่จะใช้มีดังนี้

115974659

1. ละลายน้ำได้และสอดคล้องกับความเป็นไอออนิกสูงของสารที่อยู่ในโซลหรือบรอท
2. ทำให้โซลหรือบรอทข้น พร้อม ๆ กับตัวโมดิฟาย เพื่อทำให้เกิดหยดแต่ยังคงมีความเหลวพอที่จะไหลผ่านนอซซิล
3. เกิดเป็นเจลได้เร็วเพื่อต้านทานการกระแทกระหว่างผิวกับน้ำ
4. ทำให้โครงสร้างของเจลมีความแข็งแรงพอที่จะพองไล่หนักให้มีรูปร่างเป็นทรงกลมจนกว่าจะแข็งตัวและสามารถกำจัดออกได้โดยไม่ทำลายโครงสร้างของสารอินทรีย์

การเตรียมสารเริ่มต้นมี 2 วิธีที่ยกเว้นจากที่กล่าวมาแล้วข้างต้น คือ

1. เยอร์มันพวยยามที่จะกำจัดออร์แกนิก แอคติฟ โดยใช้ยูเรียและแอมโมเนียมไนเตรทมากเกินไปและทำให้สะเทินก่อน (preneutralize) โดยการให้ความร้อนแก่ยูเรียให้สลายตัวเป็นแอมโมเนียและคาร์บอนไดออกไซด์ ตัวแปรที่สำคัญก็คือความหนืดและความเป็นกรด ต่าง
2. อังกฤษใช้ยูเรียแอมโมเนียม ฟลูออไรด์ (ซึ่งจะต้องเปลี่ยนกลับไปเป็นยูเรนิล ฟลูออไรด์) เป็นสารละลายตั้งต้น

3.2.2 การทำให้เกิดสเฟียร์และเจ เลชัน

การทำให้เกิดหยด ทำได้โดยหยดผ่านท่อรูตีบหรือเข็ม โดยพุ่งออกมาเป็นลำ หรือด้วยการเขย่านอซซิล รายละเอียดกล่าวถึงในข้อ 2.3 แต่เดิมกระบวนการ SNAM ใช้ 2-ฟลูอิด นอซซิล (2-fluid nozzle) และใช้อากาศดันให้โซลหรือบรอทไหลไปตามนอซซิล โดยมีเส้นผ่าศูนย์กลางของนอซซิล เป็นตัวควบคุม เส้นผ่าศูนย์กลางของหยดโซล อากาศที่ผ่านลงไปจะช่วยป้องกันแอมโมเนียที่จะทำให้อาหารละลาย เกิดเป็น เจลและจุดตันที่ปลายนอซซิล หยดโซลจะเป็นรูปทรงกลมเมื่ออยู่ในอากาศแล้วผ่านไปยังชั้นของก๊าซแอมโมเนีย ซึ่งจะทำให้ผิวนอกแข็ง เป็นรูปร่างแล้วหยดโซลก็จะกระทบผิวของสารละลายแอมโมเนีย ผิวนอกซึ่งแข็งอยู่แล้วจะช่วยรักษารูปร่างให้คงเดิม มันจะกลายเป็น เจลอย่างรวดเร็วขณะที่ตกลงสู่ปลายท่อที่มีสารละลายแอมโมเนีย เข้มข้นอยู่ เพื่อเป็นการเอจิง (aging) อาจลำดับขั้นตอนของกระบวนการ



การ SNAM ได้ดังนี้ การทำเป็นหยด การทำให้ผิวแข็งตัว การกระทบผิวสัมผัส การทำให้เป็นเจลและการเอจิงก์ในแอมโมเนีย ถึงแม้ว่าอังกฤษจะไม่ใช้ 2-ฟลูอิด นอชซิล แต่ก็ยังคงทำให้เกิดหยดโซลในอากาศ ตามด้วยก๊าซแอมโมเนียและแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น นอกจากนี้ยังมีการทำให้เกิดโฟม (foam) ดังได้กล่าวแล้ว เพื่อให้การกระทบเมาลงและช่วยทำให้ผิวแข็งตัว โฟมทำจากการพ่นก๊าซแอมโมเนียให้เป็นฟองในแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นที่เดิม เซอแฟคแตนท์

สำหรับ เยอรมันพัฒนากระบวนการที่ใช้แตกต่างจากกระบวนการ SNAM จะใช้สารอินทรีย์ (เมทิลไอโซพริลคีโตน) ที่มีแอมโมเนียปนอยู่ด้วย (๖.15 โมลาร์) มากกว่าจะใช้ก๊าซแอมโมเนีย ทำให้เป็นหยดโดย 2-ฟลูอิด นอชซิล (แต่ไม่ได้เขย่า) ในคีโตนที่ปราศจากแอมโมเนียผ่านไปยังคีโตนที่ปนแอมโมเนียที่มีผิวของหยดโซลจะแข็ง กระแทกกับผิวของชั้นแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์กลายเป็นเจลในสารละลายแอมโมเนีย

3.2.3 เอจิงก์ การล้าง และการดึงน้ำออก (Aging Washing and Dehydration)

สารละลายที่ใช้เอจิงก์ โดยทั่วไปเป็นชนิดเดียวกับตัวกลาง (medium) ที่ใช้ทำเจล เลขคือ 1-30 เปอร์เซ็นต์ สารละลายแอมโมเนีย เวลาของการทำเอจิงก์จะแปรผันไปตั้งแต่หลายนาที่จนถึงตลอดคืน โดยทั่วไปถ้าเป็นสเกลขนาดใหญ่หรือการผลิตอย่างค่อเนื่อง ใช้เวลา 10-30 นาทีก็นานพอแล้ว

เพื่อเป็นการป้องกันการแตกของสเฟียร์ระหว่างทำให้แห้ง จะต้องล้างแอมโมเนียมไนเตรทออกจากเม็ดเจลที่เปียกก่อน โดยทั่วไปมักใช้สารละลายแอมโมเนียเจือจางเพื่อป้องกันไลเทหนักรจากการเกิดเพปไทซ์ (repeptize) ถึงแม้ว่าจะใช้น้ำกลั่นล้างแล้วก็ตาม การล้างนี้ต้องใช้ เซอแฟคแตนท์ด้วย

เยอรมันใช้ไอโซโพรพานอลล้าง ซึ่งไม่เพียงแต่จะล้างพวกเกล็ดและโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (polyvinyl alcohol, PVA) ออกเท่านั้น แต่ยังช่วยดูดน้ำออกจากเม็ดเจลอีกด้วย

ทางด้านอุตสาหกรรม ใช้การกลั่นเอซีโอโทรป (azeotropic distillation) ก่อนที่จะล้างด้วยน้ำ อาจใช้คาร์บอนแท่งหรือคลอไรด์ก็ได้ เพราะมีสมบัติไม่ติดไฟ อุตสาหกรรมใช้วิธีนี้ในการดึงน้ำออก เพราะสามารถเปิดโครงสร้างที่เป็นรูพรุนให้กว้างขึ้น ซึ่งเป็นสิ่งสำคัญในการเผา วิธีอื่นที่ใช้ได้ดีในการทำให้แห้งคือ ทำให้แห้งในอากาศ (air dry) ที่ $100-120^{\circ}$ เซลเซียส และทำให้แห้งในสุญญากาศ (vacuum dry)

3.2.4 การทำให้แห้ง (Drying)

อุตสาหกรรมใช้วิธีการทำให้แห้งในอากาศและสุญญากาศ ซึ่งเป็นวิธีการที่ใช้ได้ผลดีกับทั้งกรณีที่ต้องการดึงน้ำออก (dehydration) และการทำให้แห้ง (drying)

ที่ KFA ได้พัฒนาโดยใช้ belt dryer เพื่อทำให้แห้งเป็นกระบวนการต่อเนื่อง สเฟียร์จะถูกล้างด้วยเซอร์แพคแคนท์แล้วเกลี่ยให้เรียบเป็นชั้นเดียว ใช้อุณหภูมิ $250-300^{\circ}$ เซลเซียส ต้องรักษามรรยาอากาศของเครื่องทำแห้ง (dryer) ให้มีระดับความชื้นต่ำระดับหนึ่งเป็นการควบคุมการทำให้แห้งนี้ มิฉะนั้นสเฟียร์อาจแห้งเร็วเกินไป ทำให้แตกได้ แม้กระนั้นก็ยังใช้เวลาในการทำให้แห้งเพียง 10 นาทีเท่านั้น หลังจากนั้นสเฟียร์จะถูคน้ำกลับเข้าไปอย่างรวดเร็วและแตกขณะเย็นตัว ด้วยเหตุนี้ขณะที่สเฟียร์มีอุณหภูมิ 160° เซลเซียส จะต้องมีน้ำอยู่ในปริมาณเท่ากับเมื่ออยู่ที่อุณหภูมิห้อง เยอรมันใช้วิธีการต่อเนื่องโดยให้สเฟียร์ผ่านเข้าไปยังเตาเผาโดยตรงทาง belt dryer เพื่อแก้ปัญหาคาการแตก

สำหรับกระบวนการ Hobeg และ Nukem ซึ่งทำการดีไฮเดรตด้วยไอโซโพรพานอล ใช้ความดัน 400 ทอร์อุณหภูมิ 80° เซลเซียส สำหรับ Hobeg และ 500 ทอร์ 100° เซลเซียส สำหรับ Nukem เพื่อไล่อไอโซโพรพานอล ซึ่งวิธีของ Nukem จะต้องใช้เวลามากกว่าชั่วโมงจึงจะทำให้สเฟียร์แห้งจากโพรพานอล

3.2.5 การเผาและการเผาประสาน (Calcining and Sintering)

การให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 500° เซลเซียส จะช่วยกำจัดสารอินทรีย์ที่ยังคงเหลืออยู่ในเจลที่แห้งแล้วให้ออกไปได้ และเป็นการเปลี่ยนโลหะให้เป็นออกไซด์ อุตสาหกรรมที่ 450 ถึง 550° เซลเซียส ในอากาศ Harwell เผาในบรรยากาศ

ของคาร์บอนไดออกไซด์ให้อัตราเร็ว 50° เซลเซียส/ชั่วโมง จนถึง $800-850^{\circ}$ เซลเซียส (เป็นเวลา 4 ชั่วโมง) Hobeg เเผาในอากาศที่ 300° เซลเซียส Nukem เเผาที่ 300° เซลเซียส ในอากาศเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ส่วน belt drier ของ KFA จะรวมเผา ดีไฮเดรท การทำให้แห้งและพรีแคลซิเนชัน ที่ 250° เซลเซียส เป็นเวลา 10-15 นาที เข้าไว้ด้วยกัน

การเผาประสานจะทำที่อุณหภูมิในบรรยากาศที่เป็นตัวรีดิวซิง โดยทั่ว ๆ ไปอนุภาคจะถูกเผาประสานเป็นเวลา 2-3 ชั่วโมงในไฮโดรเจน หรือก๊าซอาร์กอน ผสมไฮโดรเจน 4 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ $1200-2500^{\circ}$ เซลเซียส อัตราการเพิ่มความร้อน เป็น $100-400^{\circ}$ เซลเซียส/ชั่วโมง สภาวะการเผาประสานแบบนี้ทำให้ได้สเฟียร์ที่มีความหนาแน่นมากกว่า 95 เปอร์เซ็นต์ของค่าทฤษฎี

3.2.6 การประยุกต์ใช้กับ UO_2 (Application to UO_2)

กระบวนการ SNAM เริ่มจากสารละลายยูเรนิล ในเตรทโดยไม่ต้องผ่านกระบวนการใดมาก่อน ออร์แกนิก โพลีเมอร์ และแอดดิทีฟอื่น ๆ จะถูกผสมเข้ากับยูเรนิล ในเตรทก่อนที่จะนำมาทำเป็นเจลสเฟียร์ สุดท้ายจะได้สารละลายผสมบรอกที่ประกอบด้วย ยูเรเนียมเข้มข้น 0.5-0.8 โมลาร์ เททราไฮโดรเฟอรูริลแอลกอฮอล์เข้มข้น 50-300 (THFA) กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร เมททีออกซิลเข้มข้น 5-10 กิโลกรัม/ลูกบาศก์เมตร ในตริกเข้มข้น 0.2-1 โมลาร์ THFA จะเพิ่มความหนืดช่วยให้เกิดเจลชันและป้องกันโพลีเมอร์จากการทำปฏิกิริยากับกรด UO_2 สเฟียร์จะถูกเผาประสานในไฮโดรเจนหรือก๊าซอาร์กอนและ 4 เปอร์เซ็นต์ไฮโดรเจน ด้วยอัตรา $200-300^{\circ}$ เซลเซียส/ชั่วโมง จนถึง $1300-1350^{\circ}$ เซลเซียส และทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง เพื่อให้ได้ความแน่น 96 เปอร์เซ็นต์ ของทฤษฎี ความหนาแน่น 98.5 เปอร์เซ็นต์ของทฤษฎีจะได้จากการเผาที่ 1600° เซลเซียส

กระบวนการแบบ Harwell ใช้ Dextran เป็นตัวทำให้สารละลายหนืด อังกฤษเตรียม UO_2 สเฟียร์ได้จาก 2 วิธีคือ

1. บรอกที่ประกอบด้วยยูเรนิล ในเตรท เฮกซะไฮเดรท ($UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 80 กรัม ; เกรเซียม อะซิติกแอซิด 4 มิลลิลิตร สารละลายโพลีเมอร์ 84 กรัม ทำปริมาตร

ให้เป็น 150 มิลลิลิตร เติม Wispofloc P. 15 กรัม บรอตจะถูกหยดลงในสารละลาย แอมโมเนียม ไฮดรอกไซด์ที่ละหยด, เองอีก 1 ชั่วโมง, ล้างด้วยน้ำ, ใส่ถาดทำให้แห้งที่ อุณหภูมิห้อง เเผาที่ 850° เซลเซียส (50° เซลเซียส/ชั่วโมง) ในบรรยากาศของคาร์บอน ไดออกไซด์ เเผาประสานในบรรยากาศของไฮโดรเจนด้วยอัตรา 100° เซลเซียส/ชั่วโมง จนถึง 1450° เซลเซียส สเฟียร์ที่ได้มีการแตกที่ผิวเป็นบริเวณกว้าง

2. เริ่มจาก UO_2F_2 (1 กรัม/มิลลิลิตร) 25 มิลลิลิตร Wispofloc W. 3.75 กรัม และเติมฟอร์มาไมด์ 10 มิลลิลิตร ทำให้เป็น 45 มิลลิลิตร หยดบรอตลงในแอมโมเนียมที่ละหยด เจลสเฟียร์ที่เปียกจะถูกล้างและต้มให้เดือดในน้ำ ทำให้แห้งในถาดในอากาศที่อุณหภูมิห้อง

กระบวนการ KFA แต่เดิมใช้โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (polyvinyl alcohol (PVA)) ทำบรอตและมีโคโตนอยู่เหนือชั้นสารละลายเจเลชัน บรอตประกอบด้วย 502 กิโลกรัม/ลูกบาศก์เมตร ยูเรเนียม 160 กิโลกรัม/ลูกบาศก์เมตร แอมโมเนียมไนเตรท 240 กิโลกรัม/ลูกบาศก์เมตร ยูเรีย 3 กิโลกรัม/ลูกบาศก์เมตร เซอร์แฟคแทนท์ และ 25 กิโลกรัม/ลูกบาศก์เมตร PVA เยอรมันไม่ใช่ PVA และพัฒนาวิธีเป็นยูเรเนียมเข้มข้น 1.5 โมลาร์ 1.1 กิโลกรัม ยูเรีย/1 กิโลกรัมของยูเรเนียม และ 550 กรัม แอมโมเนียมไนเตรท/1 กิโลกรัมของยูเรเนียม สารละลายนี้ถูกทำให้ร้อนเพื่อให้ยูเรียละลายตัว และปรับค่าความเป็น กรด ต่าง ให้เท่ากับ 3.6 ทำให้เกิดหยดโซลในอ่างแอมโมเนีย (Ammonia bath) และ เองอีกในแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 7 โมลาร์ ที่ 60° เซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที สเฟียร์ที่แห้งแล้วถูกเผาที่ $600-700^{\circ}$ เซลเซียส และเผาประสานที่ $1800-2500^{\circ}$ เซลเซียส

บรอตของ Hobeg ประกอบด้วยยูเรนิล ไนเตรท, PVA, แอคติฟอื่น ๆ และน้ำ บรอตจะถูกทำเป็นหยดด้วยอัตรา 1000-2000 หยด/นาที ด้วยเครื่องเขย่า ผ่านลงในก๊าซแอมโมเนีย ระยะทาง 20-30 เซนติเมตร แล้วลงไปรวมอยู่ในสารละลายแอมโมเนียม ไฮดรอกไซด์ สเฟียร์ที่ยังเปียกอยู่จะถูกล้างในสารละลายแอมโมเนีย ดีไฮเดรทด้วย ไอโซโพรพานอล และทำให้แห้งในสุญญากาศที่ 80° เซลเซียส สเฟียร์ที่แห้งแล้วถูกนำไปเผาที่ 300° เซลเซียส ในอากาศแล้วเผาประสานที่ 1700° เซลเซียส ในบรรยากาศของไฮโดรเจน สเฟียร์ที่ได้มีความหนาแน่น 95 เปอร์เซ็นต์ของค่าทฤษฎี

บริษัท เจนเนอรัล อะตอมิก (General Atomic) ใช้กระบวนการของตัวเองในการเตรียม UO_2 สเฟียร์ โดยเติมคอมเพลคซิงและเจอลิง ลงในสารละลายแอมโมเนีย ซึ่งทำให้เป็นหยดและเป็นเจลในคอลัมน์ของก๊าซแอมโมเนีย เจล สเฟียร์จะถูกเก็บไว้ในสารละลาย 10 เปอร์เซ็นต์ แอมโมเนียไฮดรอกไซด์ ล้างในเคาเคอร์เคอเรนท คอลัมน์ (countercurrent column) 6 ชั้น และสกัดน้ำที่ยังเหลืออยู่ในเจลที่ล้างแล้วด้วยแอลกอฮอล์ 4 คอลัมน์ จากนั้นทำให้แห้งในเตาไมโครเวฟ (microwave dryer) ตามด้วยเผาที่อุณหภูมิค่าจนถึง 600° เซลเซียส ในฟลูอิดซ์-เบด-รีแอกเตอร์ (fluidized-bed reactor) จนถึง 1700° เซลเซียส

3.3 อินเทอร์นอล เจเลชัน

กระบวนการโซล-เจล โดยวิธีอินเทอร์นอล เจเลชัน ได้รับความสนใจและได้รับการศึกษาค้นคว้าและพัฒนาขั้นตอนต่าง ๆ เพื่อให้ได้วิธีการที่ดีในการผลิตเม็ดเชื้อเพลิงแบบไมโครสเฟียร์ จากประเทศต่าง ๆ มากมาย ซึ่งขั้นตอนในการผลิตของแต่ละประเทศอาจมีความคล้ายคลึงกันหรือแตกต่างกันไป ดังจะได้ยกตัวอย่างวิธีการของบางประเทศดังต่อไปนี้

3.3.1 กระบวนการโซล-เจล โดยวิธีอินเทอร์นอล เจเลชันที่ KEMA (20-21) (นิยมเรียกว่า KEMA Process)

กระบวนการอินเทอร์นอล เจเลชัน ปกติใช้สารละลาย แอลิด-เคฟิเซียน (acid deficient) ของโลหะหนักที่มีความเข้มข้นประมาณ 3 โมลาร์ผสมกับสารละลายผสมของ 3 โมลาร์ยูเรียและเฮกซะเมทิลีนเทตามีน (Hexamethylene tetramine HMTA) โดยควบคุมอุณหภูมิของสารละลายที่ผสมกันนี้ให้เท่ากับ 0 หรือต่ำกว่านี้ นำของผสมที่ได้ไปหยดผ่าน ดิสเพอร์ชัน ดีไวซ์ (dispersion device) เพื่อให้เป็นสเฟียร์ แล้วทำให้เป็นเจลในออร์แกนิกมีเดียที่ร้อน จากนั้นนำไปล้างออร์แกนิกมีเดียออกด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสม ล้างด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ทำให้แห้ง (dried) เผาที่อุณหภูมิสูง (calcined) และเผาประสาน (sintered) ในบรรยากาศที่เป็นตัวรีดิวซิง (reducing atmosphere) จนได้ไมโครสเฟียร์ที่มีความหนาแน่นเป็น 99 เปอร์เซ็นต์ของความหนาแน่นตามทฤษฎี

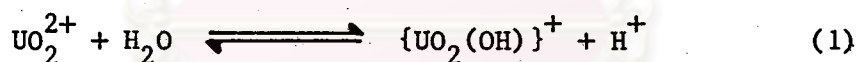
3.3.1.1 เคมีวิทยาของกระบวนการ (21)

หลักการทางเคมีของกระบวนการนี้คือ การตกตะกอน UO_3 hydrate จากสารละลายยูเรนิลไนเตรท ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) โดยใช้แอมโมเนียซึ่งเกิดขึ้นในสารละลายจากการสลายตัวของ HMTA เมื่อถูกความร้อนและเพื่อป้องกันยูเรนิลไอออนตกตะกอนเป็นสารประกอบเชิงซ้อนก่อนถึงเวลาที่ต้องการจะเติมยูเรียลงในสารละลายด้วย ปฏิกริยาที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการนี้อาจแบ่งออกได้เป็น 3 อย่างคือ

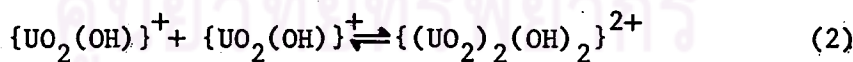
- ปฏิกริยาของยูเรนิล ไอออน (UO_2^{2+})
 - ปฏิกริยาของ HMTA
 - ปฏิกริยาของยูเรีย
- ก. ปฏิกริยาของยูเรนิล ไอออน

ปฏิกริยาที่สำคัญของ U(VI) ก็คือ ไฮโดรไลซิส (hydrolysis) และโพลิเมอร์ไรเซชัน (polymerisation) ของยูเรนิลไอออน

ปฏิกริยาไฮโดรไลซิส



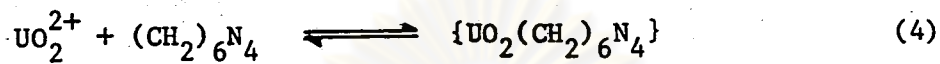
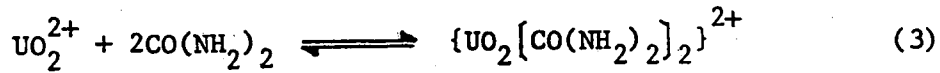
ปฏิกริยาโพลิเมอร์ไรเซชัน



การรวมกันของปฏิกริยา hydrolytic และ polymeric ของยูเรนิลไอออน ขึ้นกับ pH ความเข้มข้นและอุณหภูมิของสารละลาย แต่ส่วนใหญ่จะเกิดเป็นไดเมอร์ไอออน (dimeric ions) มากกว่าการละลายของ UO_3 ในสารละลายอิมตัวของ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ เกิดขึ้นได้โดยกลไกของปฏิกริยาเช่นนี้ที่สมดุลของสารละลายระหว่าง $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ กับ $\text{UO}_2(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่อุณหภูมิสิ่งแวดล้อมและความดันบรรยากาศ มีความเข้มข้นของยูเรเนียมเป็น 3.8 โมลาร์ ที่อัตราส่วนโดยจำนวนโมลของไนเตรทต่อยูเรเนียม เท่ากับ 1.5 ในขณะที่ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ สามารถละลายในน้ำได้เพียง 2.30 โมลาร์เท่านั้น (22)

ยูเรนิลไอออน จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับยูเรียมในอัตราส่วน

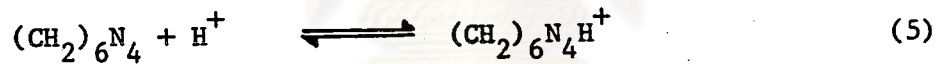
1:2 โดยจำนวนโมลและ HMTA ในอัตราส่วน 1:1 ดังสมการ



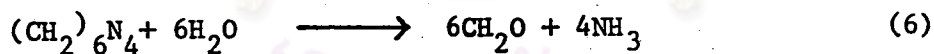
สารประกอบเชิงซ้อนของ HMTA เกิดได้น้อยกว่าของยูเรียม

ข. ปฏิกิริยาของ HMTA

HMTA จะทำหน้าที่เป็นด่างอ่อน ๆ ในสารละลาย โดยมีค่าคงที่ของการแตกตัว (K_d) = 1.4×10^{-9} และเมื่อมี mineral acid จะเกิดเกลือ ดังสมการ



เกิดไฮโดรไลซิส ดังสมการ

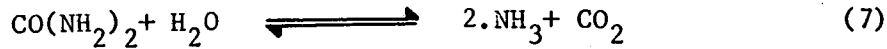


และทำปฏิกิริยากับยูเรนิลไอออน ตามสมการ (4)

5. ปฏิกิริยาของยูเรียม

ปฏิกิริยาแรกของยูเรียม คือการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ

ยูเรนิลไอออน ดังสมการ (3) ยูเรียมสมบัติตรงข้ามกับ HMTA คือไม่เป็นเบส ค่าคงที่ของการแตกตัว = 1.5×10^{-4} ภายใต้สภาวะที่เป็นกรดและที่อุณหภูมิ 90-100^o เซลเซียส จะถูกไฮโดรไลซ์ ตามสมการ



จากการศึกษาของ Hermans พบว่า ยูเรียที่สลายตัวไปตามปฏิกิริยา(7) มีน้อยกว่า 1 เปอร์เซ็นต์

เมื่อมีฟอร์มัลดีไฮด์ (CH_2O) เช่น จากการสลายตัวของ HMTA จะเกิดการรวมตัวของยูเรียกับ CH_2O ครั้งแรกจะเกิดสารประกอบเมทิลอล-ยูเรีย (methylol-urea) โมเลกุลต่ำ ๆ ซึ่งละลายได้ในน้ำ ต่อมาเมื่ออยู่ในสภาวะที่เป็นกรด จะเกิดยูเรีย-ฟอร์มัลดีไฮด์ เรซิน (urea-formaldehyde resins) ซึ่งไม่ละลายน้ำ แต่ในกระบวนการนี้จะเกิดได้แค่สารที่ละลายน้ำได้เท่านั้น

3.3.1.2 รายละเอียดของกระบวนการ

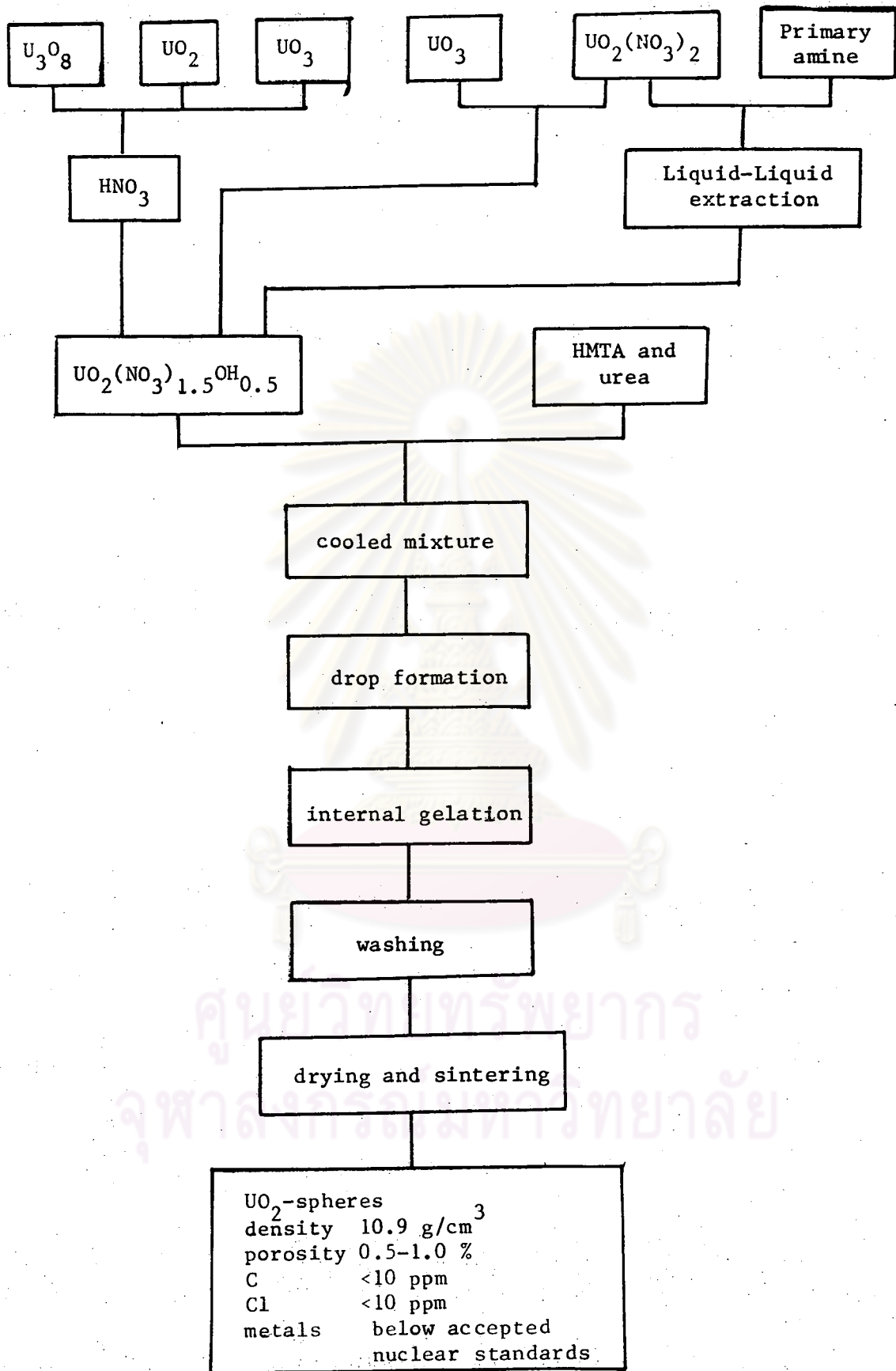
3.3.1.2.1 สารละลายผสมของยูเรนิลในเตรท

HMTA-ยูเรีย

สารตั้งต้นของกระบวนการนี้ คือสารละลายยูเรนิล ในเตรทที่เป็นซับสโตยชิโอเมตริก (substoichiometric) มีความเข้มข้นของยูเรเนียมประมาณ 3 โมล ต่อลิตร และมีอัตราส่วนโดยจำนวนโมลของ NO_3/U ประมาณ 1.5 สารละลายนี้อาจเตรียมได้จากการละลายยูเรเนียม ออกไซด์ ลงในสโตยชิโอเมตริก ยูเรนิลในเตรทหรือในซับสโตยชิโอเมตริก ยูเรนิล ในเตรท ของกรดไนตริกหรือได้จากการสกัดเอากรดไนตริกออกจากสารละลายยูเรนิล ในเตรท โดยการทำให้ลิควิด-ลิควิด เอ็กซ์แทรกชัน (liquid-liquid extraction) ดังแสดงในรูปที่ 3.4

เหตุที่เลือกใช้สารละลายซับสโตยชิโอ

เมตริกหรือ แอซิด-เดฟิซิเอน ยูเรนิล ในเตรท (acid deficient uranyl nitrate (ADUN) เป็นสารตั้งต้น เนื่องมาจากการใช้สารละลาย แอซิด-เดฟิซิเอน จะช่วยลดปริมาณของ HMTA ที่ต้องใช้ในตอนเกิด เจเลชันให้น้อยกว่าเมื่อใช้สารละลายที่เป็นสโตยชิโอ เมตริก ยิ่งไปกว่านี้สารละลาย แอซิด-เดฟิซิเอน ยังช่วยลด pH ของสารตั้งต้นในกรณีที่เรากำลังต้องการเติมสารละลายที่เป็นกรดของฟลูโธเนียมลงในสารตั้งต้น เพราะว่าถ้า pH ของสารผสมต่ำเกินไป จะทำให้เกิดเจเลชันไม่ได้



รูปที่ 3.4 แผนภูมิแสดงการผลิตสเฟียร์ของ UO_2 โดยวิธีอินเทอร์นอลเจลเลชัน(21)

การหดตัวของสารจะขึ้นกับความเข้มข้น

ของยูเรนิล ไนเตรท กล่าวคือ การหดตัวจะน้อยลงเมื่อความเข้มข้นของยูเรนิลสูงขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่ง เมื่อเราเติม HMTA และยูเรียที่เป็นของแข็งลงในสารละลายยูเรนิล แต่การใช้ HMTA และยูเรียในรูปสารละลายจะทำได้สะดวกกว่า

ในกระบวนการที่ว่าจะใช้ 1 ปริมาตรของสารละลาย ADUN ความเข้มข้น 3 โมลาร์ อัตราส่วนโดยจำนวนโมลของ $\text{NO}_3/\text{U} = 1.5$ ผสมกับ 1.4 ปริมาตรของสารละลายผสมระหว่าง 3 โมลาร์ HMTA กับยูเรีย pH ของระบบจะเพิ่มขึ้นจาก 2 เป็น 4 เนื่องจากเกิดปฏิกิริยา (5) การป้องกันการตกตะกอนก่อนเวลาที่ต้องการทำได้ 2 วิธีคือ

ก. นำของผสมไปเก็บไว้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 10° เซลเซียส เพื่อกำจัดความร้อนที่เกิดจากการสะเทิน (heat of neutralisation) ของปฏิกิริยา (5) เพื่อให้อัตราการสลายตัวของ HMTA น้อยที่สุดเท่าที่จะทำได้

ข. การเติมยูเรีย เพื่อให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับยูเรนิลไอออน เป็นการป้องกันยูเรนิลไอออนจากการสลายตัวอย่างช้า ๆ ของ HMTA ที่อุณหภูมิ -5° เซลเซียส ของผสม (broth หรือ sol) จะมีอายุการเก็บ 24 ชั่วโมง อายุการเก็บจะสั้นลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น การผสมสารที่อุณหภูมิสูงกว่า 5° เซลเซียส จะทำให้เกิดการตกตะกอนในเวลาต่ำกว่า 1 ชั่วโมง แม้ว่าหลังจากผสมแล้ว จะนำบรอทไปแช่ให้เย็นก็ตาม อุณหภูมิที่ใช้ผสม ADUN และ HMTA-ยูเรีย ควรต่ำกว่า 5° เซลเซียส และควรแยกกันไว้ เมื่อจะใช้จึงค่อยนำมาผสมกัน

ที่ KEMA เก็บยูเรียและ HMTA ไว้ที่ -5° เซลเซียส และสารละลาย ADUN ที่ 2° เซลเซียส นำมาผสมกัน โดยอัตราส่วน 1.4 โดยปริมาตร จะได้บรอทที่มีความเข้มข้นของยูเรเนียม = 1.25 โมลาร์ อุณหภูมิ -3° เซลเซียส แล้วนำไปทำเจเลชันเป็นสเฟียร์จากขั้นตอนทั้งหมดจนถึงเผาประสานเพื่อให้ได้ความหนาแน่นตามทฤษฎี จะมีการหดตัวของสเฟียร์เป็น 3.2 เท่า

3.3.1.2.2 การเตรียมสารละลายซัลไฟด์ซัลไฟด์ไอโอเมตริก

สารละลายซัลไฟด์ซัลไฟด์ไอโอเมตริกเข้มข้น

3 โมลาร์ มีความเข้มข้นของไนเตรท/ยูเรเนียม 1.5 โดยจำนวนโมล อาจเตรียมได้จากการละลาย UO_2 , U_3O_8 หรือ UO_3 ลงในสารละลาย สดอยซีไอโอเมตริก ของยูเรนิลไนเตรทหรือลงในการคไนเตรทในปริมาณที่เป็นซัลไฟด์ซัลไฟด์ไอโอเมตริก การให้ความร้อนจะมีผลต่อการละลาย การให้ความร้อนขนาดพอเหมาะจะช่วยเพิ่มอัตราการละลายให้สูงขึ้น สำหรับการละลาย UO_3 ลงในสดอยซีไอโอเมตริก ของ ยูเรนิลไนเตรท หรือซัลไฟด์ซัลไฟด์ไอโอเมตริก ของกรคไนเตรทนั้น อุณหภูมิที่เหมาะสมคือ 60° เซลเซียส การให้ความร้อนสูงเกินไปจะทำให้เกิด $UO_3 \cdot 0.8 H_2O$ ตกตะกอนลงมา

สำหรับการเตรียมสารละลายซัลไฟด์ซัลไฟด์ไอโอเมตริก ด้วยไพรมารี อะมีน (primary amine) ควรใช้สารละลายที่มีความเข้มข้นของยูเรเนียมต่ำกว่า 1 โมลาร์ เพื่อป้องกันการสูญเสียยูเรเนียมในระหว่างทำการสกัด หลังจากนั้นจึงค่อยระเหยให้มีปริมาตรน้อยลง จนมีความเข้มข้น = 3 โมลาร์

3.3.1.2.3 เจลेशन (Gelation)

บรอกที่เย็นจะถูกนำมาดีสเพอส์ เป็นหยดตามขนาดที่ต้องการลงในของเหลว สารอินทรีย์ที่ร้อนที่อุณหภูมิ ($85-95^\circ$ เซลเซียส) HMTA สลายตัวให้ก๊าซแอมโมเนียแก่ระบบ ทำให้สารประกอบเชิงซ้อนของยูเรนิล-ยูเรีย เปลี่ยนเป็นสารประกอบเชิงซ้อนยูเรนิล ไฮโดร (uranyl hydro complex) แล้วตกตะกอนเป็น UO_3 hydrate ตามปฏิกิริยา (1) และ (2)

ยูเรียจะทำให้อัตราการสลายตัวของ HMTA สูงขึ้น โดยเกิดปฏิกิริยารวมตัวกันระหว่างยูเรียกับฟอร์มัลดีไฮด์ ดังกล่าวแล้วในเรื่องปฏิกิริยาของยูเรีย จะเห็นได้ว่า ยูเรียเข้ามาเกี่ยวข้องกับกระบวนการใน 2 ลักษณะ

- ก. บัองกันยูเรนิลไอออน ตกตะกอนที่อุณหภูมิต่ำ โดยการเพิ่มอายุการเก็บของสารผสม



ข. เพิ่มอัตราการสลายตัวของ HMTA ที่อุณหภูมิที่เกิดเจลขึ้น

3.3.1.2.4 เทคนิคการดิสเพอซ (Dispersion techniques)

เนื่องจากความแตกต่างของขนาดของสเฟียร์

ลักษณะของการหยดและสารอินทรีย์ที่ใช้จึงแตกต่างกันไป

ก. สเฟียร์ขนาดใหญ่ (เส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 1000 ไมโครเมตร)

ในการผลิตสเฟียร์ขนาด 1000 ไมโครเมตรที่ KEMA ทำโดยใช้อากาศดันบรอต ผ่านท่อรูตีบ โดยให้เกิดการหยดในอากาศ แล้วจึงตกลงในสารอินทรีย์ที่เป็นส่วนผสมของน้ำมันเชลล์ ออนดิรา เบอร์ 33 (Shell Ondira Oil No. 33) 20 เปอร์เซ็นต์ เพอร์คลอโรเอทิลีน (perchloroethylene, perc) 80 เปอร์เซ็นต์และเติม เซอร์แฟคแตนท์ลงไปเล็กน้อย (0.02 เปอร์เซ็นต์) เพื่อกันสเฟียร์ติดกันเอง และติดผนังภาชนะ ความถ่วงจำเพาะของสารผสม = 1.4 อุณหภูมิของสารผสมต้องควบคุมให้อยู่ในช่วง 85-90° เซลเซียส สเฟียร์ที่ได้จากรีตินี้จะมีความเบี่ยงเบนมาตรฐานของการกระจายตัวของขนาด 65 ไมโครเมตร บรอตที่หยดลงมาจะกลายเป็นเจลภายใน 2-3 วินาที แต่หลังจากทิ้งไว้ 2.5 นาที จะเป็นเจลอ่อน ๆ (softly gel)

การเลือกใช้สารอินทรีย์เพื่อ เป็นตัวกลางสำหรับสเฟียร์ มีข้อจำกัดอยู่คือ ต้องใช้ของเหลวที่มีความหนาแน่นสูง ๆ เพื่อลดความแตกต่างระหว่างความหนาแน่นของสเฟียร์กับตัวกลาง เพื่อให้ได้สเฟียร์ที่มีความกลมจริง ๆ และตัวกลางนั้นจะต้องไม่ระเหยมากนัก ที่อุณหภูมิที่เกิดเจลขึ้น ถึงแม้ว่าไตรคลอโรเอทิลีน (TCE) จะมีจุดเดือดแค่ 87° เซลเซียส ก็นำมาใช้เป็นตัวกลางได้ (ที่อุณหภูมิ 65-80° เซลเซียส) เช่นเดียวกับ PERC (จุดเดือด = 121° เซลเซียส) ทั้ง TCE และ PERC ให้สเฟียร์ที่แข็ง ผิวเรียบและเผาประสานได้ดี อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์ที่ดีที่สุดจะได้รับการใช้ TCE TCE และ PERC ใช้ประโยชน์ได้ดีพอสมควร จึงกำจัดออกจากสเฟียร์ได้ง่ายและไม่มีคลอไรด์หลงเหลืออยู่ ข้อเสียประการหนึ่งของ PERC ก็คือ มันมีความหนาแน่นสูง ยูเรเนียมที่ใช้จึงต้องมีความเข้มข้นสูง 1.55 โมลาร์ สเฟียร์จึงจะไม่ลอย

ข. สเฟียร์ขนาดกลาง (เส้นผ่าศูนย์กลาง 100 ไมโครเมตร)

การผลิตสเฟียร์ขนาด 100 ไมโครเมตรที่ KEMA ใช้สเปร์นอชซิล (spray nozzles) หรือสปินเนเรทท์ (spinnerettes) หยดในอากาศที่ความดัน 1.2 บรรยากาศแล้วไหลไปในลำ (stream) ของโดเบน พี ที 12 (DOBANE PT 12 เป็นส่วนผสมของ aryl-substituted branched aliphatic hydrocarbons) ที่ 80-90° เซลเซียส เมื่อใช้สเปร์นอชซิล พร้อมทั้งเขย่า (vibrate spray nozzles) จะมีค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐาน 40 ไมโครเมตร และความเบี่ยงเบนมาตรฐานลดลงเป็น 10 ไมโครเมตร เมื่อใช้ spinnerettes การทำสเฟียร์ขนาดนี้จะใช้น้ำมันพาราฟินที่เป็นสายตรง (straight paraffin oil) ผสมเพื่อให้มีความหนาแน่นค่าพอที่อนุภาคของเจลจะจมลงไปได้

นอกจากนี้ อาจใช้แบบเดียวกับการทำขนาดเม็ดใหญ่ โดยใช้สเปร์นอชซิลหลาย ๆ อันเพื่อให้ได้อัตราการผลิตตามที่ต้องการ แต่ 2-ฟลูออไดนอชซิล พร้อมกับเขย่า จะให้สเฟียร์ที่มีขนาดเดียวกัน

ค. สเฟียร์ขนาดเล็ก (เส้นผ่าศูนย์กลาง 10 ไมโครเมตร)

การผลิตสเฟียร์ขนาดเล็กที่ KEMA ใช้อิมัลชัน เทคนิค (emulsion technique) โดยบรอทจะถูกคนให้กระจายเป็นหยดในฟร็อน 113 (freon) ที่เย็น (0-5° เซลเซียส) ซึ่งมีความหนาแน่นสูงพอที่สเฟียร์จะลอยได้ แล้วนำไปอุ่นจนมีอุณหภูมิ 40° เซลเซียส สเฟียร์ จะเกิดเจลขึ้น จากนั้นจะถูกตกลงไปในคอลัมน์ที่มีสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ฟร็อนจะระเหยไป (จุดเดือดของฟร็อน = 45° เซลเซียส)

ดิสเพอร์เซอร์ (disperser) ที่ใช้อาจเป็นอัลตราโซนิค ไวเบเรเตอร์ (ultrasonic vibrator) ซึ่งจะให้สเฟียร์ขนาดพอเหมาะ แต่จะมีการกระจายตัวของขนาดสูง ความหนืด สารละลายและเทคนิคในการดิสเพอร์ส เป็นปัญหาทั้งหมดในการผลิต สเฟียร์ขนาด 10 ไมโครเมตร การที่ใช้ฟร็อน 113 ก็เพื่อขจัดปัญหาในการล้างสารอินทรีย์ แต่ปัญหาในการล้าง HMTA ยูเรีย แอมโมเนียม ไนเตรทยังมีอยู่

วิธีที่อาจเป็นไปได้ในการผลิตสเฟียร์ขนาดเล็กก็คือ ใช้เทอร์บูเลนต์ เชียร์นอชซิล (turbulent shear nozzle) เพื่อทำสเฟียร์และใช้ 2-EH หรือ TCE เป็นตัวกลาง

3.3.1.2.5 การล้าง (Washing)

การล้าง เป็นขั้นตอนที่สำคัญในการผลิต

ไมโครสเฟียร์ การล้างที่ไม่ดีจะทำให้ไมโครสเฟียร์แตกในระหว่างการทำให้แห้งและการเผา
 ประสานที่ KEMA คิดว่ามี HMTA เพียง 5 เปอร์เซ็นต์เท่านั้นที่สลายตัวไปในขณะเกิดเจลชัน
 เพราะ HMTA ที่ตรวจพบขณะทำการล้างมี 95 เปอร์เซ็นต์ แต่โดยความจริงแล้ว HMTA
 ที่เหลือโดยไม่ได้ทำปฏิกิริยานี้น้อยกว่า 95 เปอร์เซ็นต์ แต่มีบางส่วนเกิดจากการรวมตัวของ
 NH_3 กับ CH_2O (ที่ได้จากการสลายตัวของ HMTA ขณะเกิดเจลชัน) ในขณะที่ทำการล้าง

ภายใต้สภาวะในการทำให้เจลชันที่เหมาะสม

ไมโครสเฟียร์ที่ได้จะมีสีขุ่น ไมโครสเฟียร์สีใสจะมีขนาดของผลึกเล็กมากและเสียสมดุล
 ของความดันออสโมติก (osmotic pressure imbalance) มากจนไม่สามารถล้างก๊าซแอม
 โมเนียที่เหลือ แอมโมเนียม ไนเตรท ยูเรีย และ HMTA ออกไปได้ ทำให้ไมโครสเฟียร์
 แตกขณะที่ทำให้แห้งและเผาประสาน ไมโครสเฟียร์สีทึบจะมีผลึกขนาดใหญ่ที่จะล้าง ยูเรีย
 แอมโมเนียม ไนเตรท และ HMTA ออกได้ง่าย

ที่ห้องปฏิบัติการ KEMA ทำการล้างโดย

ใช้สารละลายแอมโมเนียเจือจาง ($\text{pH} = 8.5$) ผสมเซอร์แฟคแตนท์ (เพื่อกำจัดสารอินทรีย์
 ที่ติดอยู่) อุณหภูมิ 40° เซลเซียส โดยให้ไมโครสเฟียร์และสารละลายที่ใช้ล้างไหลสวนทางกัน
 เวลาที่ใช้ในการล้าง 1-2 ชั่วโมง

การล้างอาจทำโดยใช้คาร์บอนเทระ

คลอไรด์ เพื่อกำจัดสารอินทรีย์ออกก่อนที่จะล้างด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ แล้ว
 จึงล้างด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ โดยควบคุมให้ pH สูงกว่าหรือเท่ากับ 8.5

การล้างไมโครสเฟียร์ขนาดใหญ่ต้องระวัง

เรื่องการควบคุม pH ให้ถูกต้องเพื่อหลีกเลี่ยงการเสียสมดุลของแรงดันออสโมติก อัตราการ
 ล้างจะขึ้นกับการส่งผ่านมวล (mass transfer) ภายในไมโครสเฟียร์ ยิ่งสเฟียร์ขนาดใหญ่
 ก็ยิ่งต้องใช้ เวลาในการล้างนานและไม่ควรล้างสเฟียร์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 40° เซลเซียส เพราะ
 จะทำให้สเฟียร์อ่อนตัวและติดกันได้ง่าย

สำหรับสเฟียร์ขนาดเล็ก เวลาล้าง

จะต้องระวังอย่าให้สารที่ล้างดันโมโครสเฟียร์ไปที่ KEMA ทำการล้างโดยใช้สารละลาย แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ อุณหภูมิ 60° เซลเซียส pH 9.5 แต่จะมีปัญหาในการแยก สเฟียร์จากสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ทำได้ยาก การใช้เครื่องเข็นครีฟ ก็ให้ ผลไม่ดีนักเพราะสเฟียร์จะติดกันแน่น

3.3.1.2.6 การทำให้แห้ง (Drying)

หลังจากผ่านกระบวนการล้างแล้ว สเฟียร์ จะถูกทำให้แห้งในอากาศ ตั้งแต่อุณหภูมิ $70-80^{\circ}$ เซลเซียส ได้เป็น ADU (porosity ประมาณ 54 เปอร์เซ็นต์ โดยการวัดด้วยการ adsorp N_2) ขนาดของผลึกโดยเฉลี่ย 100-150 อังสตรอม องค์ประกอบทางเคมีเป็น $UO_3 \cdot 5/3 H_2O \cdot 1/3 NH_3$ อัตราการหดตัว ตั้งแต่เป็นของ เหลวทยลดลงมาจนถึงขั้นทำให้แห้งมีค่าประมาณ 1.6 เท่า

วิธีที่สะดวกที่สุดที่ใช้ในการผลิตในห้องปฏิบัติการทำได้

2 วิธีคือ

- ก. บรรจุสเฟียร์ลงในภาชนะที่มีฝาปิด แล้วอบค้างคืน ในเตาอบ
- ข. ใช้เครื่องทำสุญญากาศ (Vacuum) ดูดอากาศที่ อุณหภูมิห้อง พ่นลงบนสเฟียร์ตลอดทั้งคืน

3.3.1.2.7 การเผาที่อุณหภูมิสูงและการเผาประสาน (Calcining and Sintering)

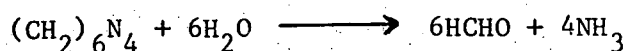
แม้ว่าสารจะถูกรีดิวซ์เป็น dense UO_2 ที่อุณหภูมิค่าสุด 1200° เซลเซียส อย่างไรก็ตามการเผาประสานทุก ๆ กรณีจะใช้อุณหภูมิที่สูง กว่านี้ ซึ่งจะช่วยให้ใช้เวลาในการเผาประสานน้อยกว่า การเผาประสานในกรณีนี้ทำโดยเริ่ม เผาที่อุณหภูมิสูงก่อนในอากาศที่ 450° เซลเซียสเพื่อไล่สารที่ระเหยได้ออก อัตราการเพิ่มความ ร้อน (heating rate) ในขั้นเผาที่อุณหภูมิสูงเท่ากับ $200-300^{\circ}$ เซลเซียส/ชั่วโมง ผลที่ได้

จากการเผาจะเป็นส่วนผสมของ α $\text{UO}_{2.9}$ (สีดำ) และ β UO_3 (สีส้ม) ซึ่งจะถูกนำไปรีดิวซ์ และเผาประสานในบรรยากาศที่เป็นตัวรีดิวซ์ซึ่งด้วยอัตรา $10-65^\circ$ เซลเซียส/นาที่ จนถึงอุณหภูมิ สูงสุด 1600° เซลเซียส ทั้งไว้ในเตาเผาเป็นเวลา 6 ชั่วโมง (เวลามาตรฐานที่ใช้ 16 ชั่วโมง) อัตราการหดตัวจากขั้นทำให้แห้งถึงได้เป็น $\text{UO}_2 = 1.6$ เท่า ผลึกภัณฑ์ที่ได้เป็นสเฟียร์ ที่กลมมีผิวเรียบ และมีความหนาแน่นเท่ากับ 99 เปอร์เซ็นต์ ของค่าทฤษฎี มี C และ Cl ปน อยู่ต่ำกว่า 10 ส่วนในล้านส่วน (ppm)

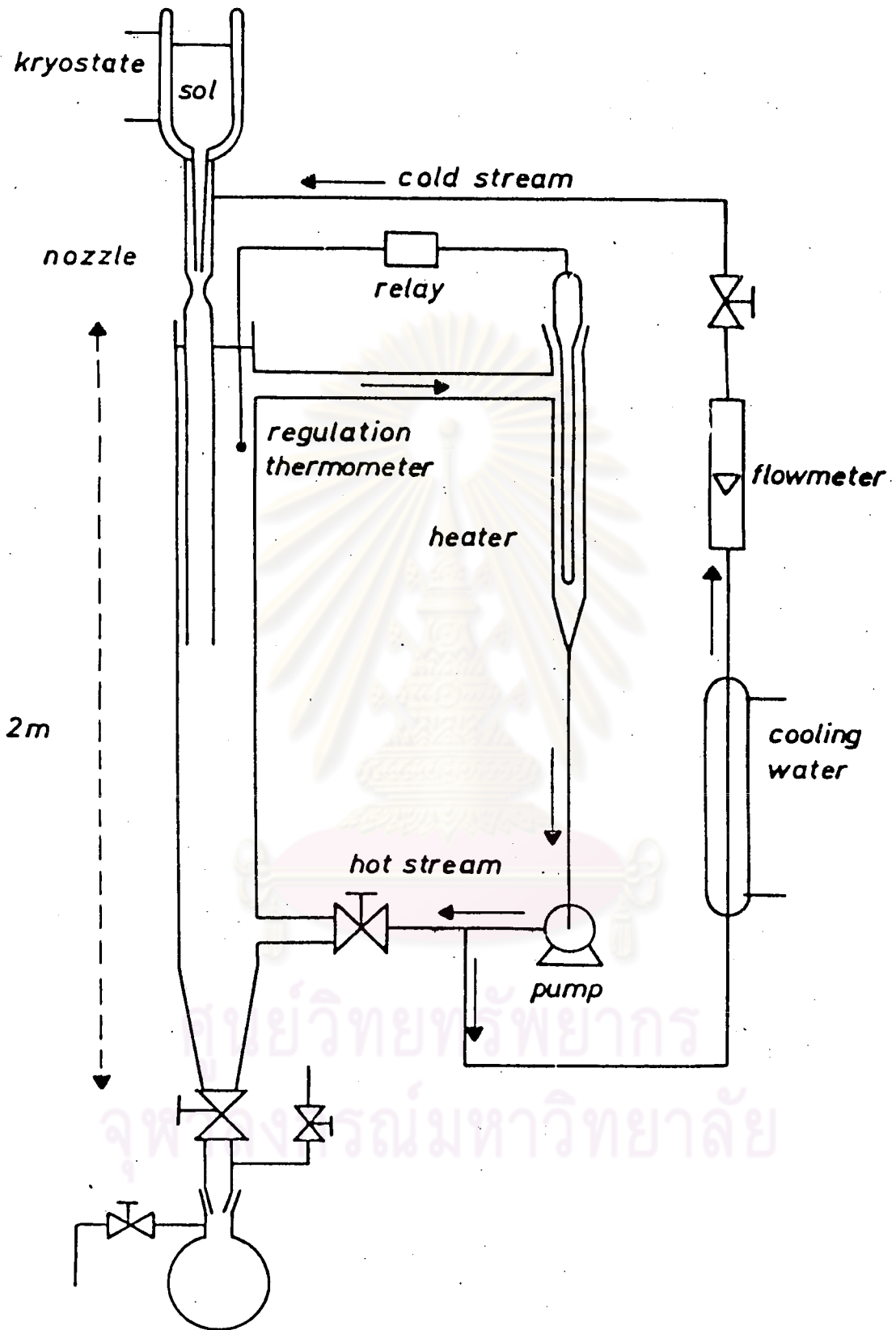
3.3.2 กระบวนการโซล-เจล โดยอินเทอร์นอลเจลเลขันที่ "Kernforschung-sanlage" (KFA)

สืบเนื่องมาจากการพัฒนากระบวนการผลิต เม็ดเชื้อเพลิงที่ใช้ใน เครื่องปฏิกรณ์แบบ HTGR (High Temperature Gas Cooled Reactor) โดยเหตุที่กระบวนการ โซล-เจลแบบอื่นไม่เหมาะกับการเตรียมเม็ดเชื้อเพลิง (kernel) UO_2 ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง มากกว่า 50 ไมโครเมตร จึงมีการศึกษาที่จะนำเอาวิธีอินเทอร์นอลเจลเลขันมาใช้กับ UO_2 โซล นอกจากนี้กระบวนการโซล-เจล โดยวิธีนี้ยังพัฒนาเพื่อใช้ผลิตสเฟียร์ของ UO_3 โดยตรงจากสาร ละลาย U^{+6} แล้วเปลี่ยนเป็น UO_2 ไมโครสเฟียร์ โดยการเผาประสานในบรรยากาศที่เป็นตัว รีดิวซ์

การเตรียม UO_2 ไมโครสเฟียร์ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 500-1000 ไมโครเมตรไม่เหมาะที่จะทำด้วยการทำเจลเลขันของหยดโซลโดยวิธีไฮดรอลิซหรือการสกัดใน เครื่องการทำอินเทอร์นอลเจลเลขันสามารถทำไมโครสเฟียร์ของ ThO_2 หรือ $(\text{U}, \text{Th}) \text{O}_2$ ที่มีขนาด เส้นผ่าศูนย์กลางได้ถึง 2 มิลลิเมตรโดยการเติมสารละลาย HMTA ลงในโซลที่เย็นผสมให้เข้ากัน แล้วทำให้เป็นหยดลงในออร์แกนิกคลิควิดที่ร้อน ที่อุณหภูมิสูงกว่า 50° เซลเซียส HMTA จะสลายตัว ให้แอมโมเนียซึ่งทำให้เกิดเจลเลขันในหยดโซลเนื่องจาก pH สูงขึ้น



เจลเลขันจะเกิดอย่างรวดเร็วและจะเสร็จสมบูรณ์ก่อนที่โซลจะสลายตัว แต่วิธีอินเทอร์นอลเจลเลขัน ไม่สามารถใช้เตรียม UO_2 ไมโครสเฟียร์ขนาดใหญ่จาก UO_2 โซลที่รู้จักกันได้(๓)



รูปที่ 3.5 เครื่องมือที่ใช้ในการสเปียร์ของ KFA(11)

3.3.2.1 การเตรียมโซล

ครั้งแรกทำการเตรียม UO_2 โซลตามวิธีการของ ORNL^{2,3} ซึ่งความพยายามที่จะใช้วิธีอินเทอร์นอลเจเลชันกับโซลนี้ประสบความสำเร็จความล้มเหลว เนื่องจาก pH ที่สูงขึ้น เป็นเหตุให้เกิดกรดฟอร์มิก ($HCOOH$) ในโซลซึ่งมันจะไปกันไม่ให้ pH สูง แต่สิ่งที่จำเป็นในการเกิดเจเลชันคือ pH ที่สูงมาก ๆ การเตรียม UO_2 โซลให้เหมาะสมกับวิธีอินเทอร์นอลเจเลชันจึงไม่ควรใช้กรดฟอร์มิก การทำเพปไทเซชัน (peptisation) ของ $UO_2 \cdot nH_2O$ ทำได้โดยการเติมกรดแก่ เช่น กรดไนตริกหรือกรดเกลือ โดยให้มีอัตราส่วนของกรดต่อยูเรเนียม = 0.2 ก่อนทำเพปไทเซชัน pH มีค่าประมาณ 2.5 ระหว่างเกิดเพปไทเซชันที่อุณหภูมิ 65° เซลเซียส pH จะลดลงเหลือ 1.5-1.8 แล้วทำโซลให้เข้มข้นในเครื่องระเหยสูญญากาศ (Vacuum evaporator) จนได้ UO_2 โซลที่มีความเข้มข้น 3-4 โมลาร์ ความหนืดของโซลนี้มีค่าประมาณ 5 ถึง 10 cP อัตราส่วนของ O/U = 2.05 ถึง 2.10 และผลึกมีขนาด 50 อังสตรอม (A) ยูเรเนียมโซลที่มีความเข้มข้นสูงแต่มี pH ค่านี้จะสามารถทำเป็นเจลสเฟียร์โดยวิธีอินเทอร์นอลเจเลชันได้โดยง่าย

3.3.2.2 การทำเจเลชัน

UO_2 โซลที่มีความเข้มข้น 3-4 โมลาร์จะถูกผสมกับเฮกซะเมทิลซีนเททระมีนที่อุณหภูมิ 10° เซลเซียสและนำไปทำเป็นหยดด้วยฟลูอิดนอซซัล 2 อันที่เย็นลงไป ในน้ำมันพาราฟินร้อน ๆ ที่อุณหภูมิ 95° เซลเซียส เครื่องมือที่ใช้แสดงในรูปที่ 3.5 ขนาดของโซลจะถูกควบคุมโดยเส้นผ่าศูนย์กลางของนอซซัลและความเร็วของการดันฟลูอิด-เจลที่ได้มีเส้นผ่าศูนย์กลางใหญ่ถึง 3 มิลลิเมตรและมีอัตราการหดตัวเนื่องจากการผ่านความร้อนประมาณ 2.5 เท่าไมโครสเฟียร์ที่ได้มีขนาดใกล้เคียงกัน หลังจากเผาประสานแล้ว 90 เปอร์เซ็นต์ของสเฟียร์ที่ได้มีขนาดอยู่ในช่วง ± 10 เปอร์เซ็นต์ของค่าเฉลี่ย

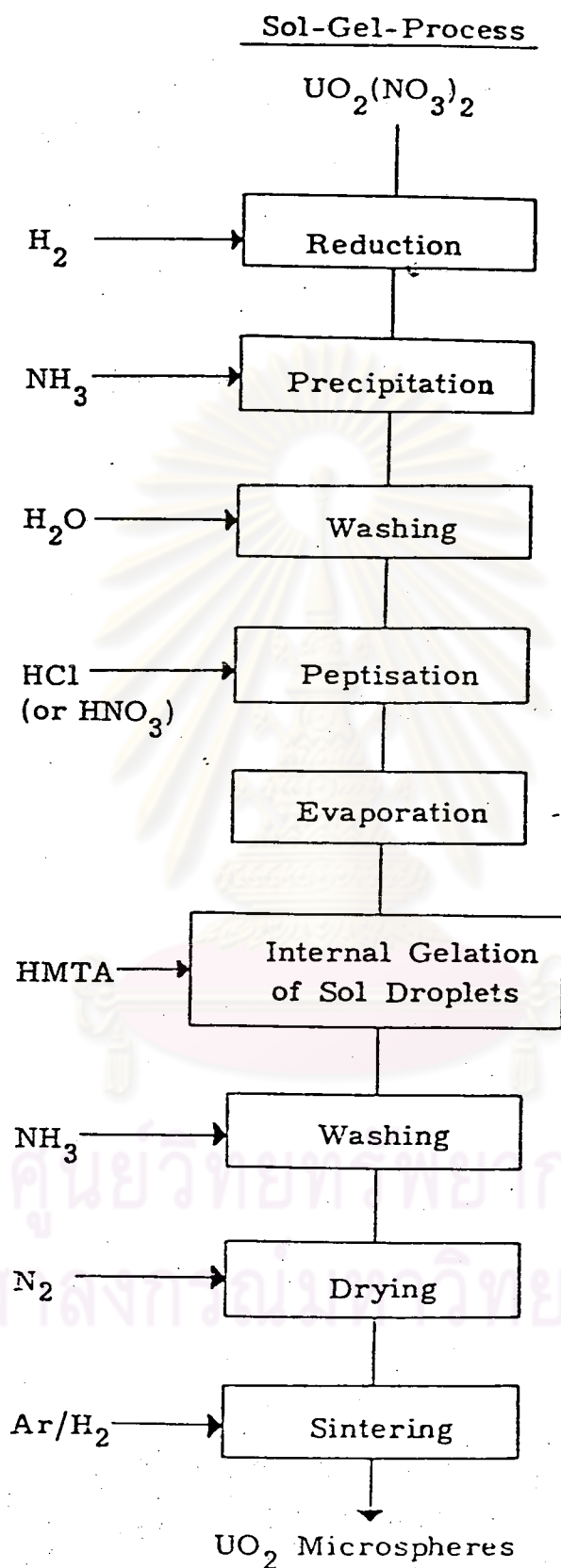
3.3.2.3 การล้าง, การทำให้แห้งและการเผาประสาน

หลังจากทำเจเลชันแล้วจำเป็นต้องล้างสเฟียร์เพื่อกำจัดน้ำมันพาราฟินที่ติดอยู่ที่ผิวและในแคปซูล (หรือคลอไรด์) จากเจลสเฟียร์ เนื่องจากการสลายตัวของแอมโมเนียม ไนเตรท หรือแอมโมเนียม คลอไรด์ ในขณะที่ให้ความร้อนอาจทำให้ไมโครสเฟียร์

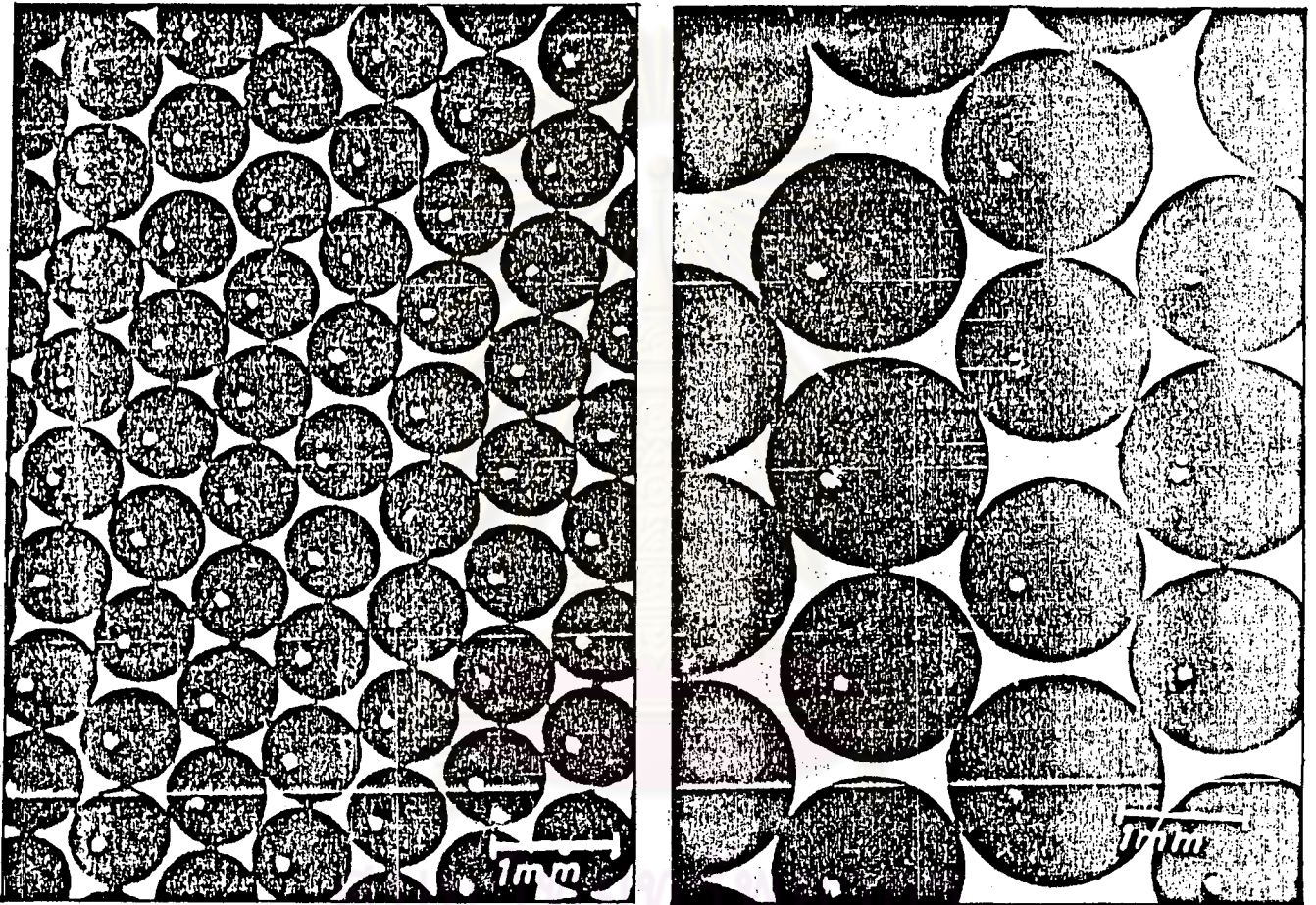
แตกได้ จึงจำเป็นต้องระวังเป็นพิเศษ การล้างแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกล้างด้วยปิโตรเลียมอีเทอร์ (petroleum ether) และตามด้วยแอมโมเนียเข้มข้น สำหรับสเฟียร์เจลที่เตรียมจาก UO_2 โซลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกหลังจากทำการล้างเป็นเวลา 3 ชั่วโมง มีปริมาณคลอไรด์เหลืออยู่น้อยกว่า 10 ppm เจลสเฟียร์ที่ล้างแล้วถูกทำให้แห้งที่อุณหภูมิ $40-50^{\circ}$ เซลเซียส เป็นเวลา 10-15 ชั่วโมง ในบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนนำไปใส่อลูมิเนียมโบท (Aluminum boat) แล้วนำไปเผาในท่อเผา (tube furnace) ในบรรยากาศของก๊าซอาร์กอนผสมไฮโดรเจน 4 เปอร์เซ็นต์เพื่อเผาประสาน สิ่งสำคัญที่จะต้องระวังอย่าทำให้เจลสเฟียร์แห้งยากก่อนที่จะเผา เพราะว่า UO_2 เจลที่แห้งเป็นไพโรฟอริก (pyrophoric) ในอากาศ การเผาประสานใช้อุณหภูมิ $1200-1400^{\circ}$ เซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง แผนผังของกระบวนการแสดงในรูปที่ 3.6 รูปที่ 3.7 แสดงภาพของไมโครสเฟียร์ที่ผลิตได้ในห้องทดลอง

ความหนาแน่นของไมโครสเฟียร์ที่ได้จากวิธีนี้อยู่ในช่วง 94-99 เปอร์เซ็นต์ของค่าทฤษฎี (รูปที่ 3.8) ความพรุนของสเฟียร์ที่ได้ขึ้นกับการให้ความร้อนแก่เจลสเฟียร์ ตัวแปรที่สำคัญก็คือน้ำที่อยู่ในอนุภาคและอัตราส่วนของ O/U ในเจลสเฟียร์ที่ทำให้แห้งแล้วก่อนที่จะเผาประสาน อีกประการหนึ่งก็คือ อัตราการเพิ่มอุณหภูมิจากการเปลี่ยนสภาวะการให้ความร้อนต่าง ๆ กัน ทำให้ได้ UO_2 ไมโครสเฟียร์ที่มีรูพรุนสูงถึง 15 เปอร์เซ็นต์ อัตราส่วนของ O/U ในไมโครสเฟียร์ที่เผาประสานแล้วมีค่าน้อยกว่า 2.006

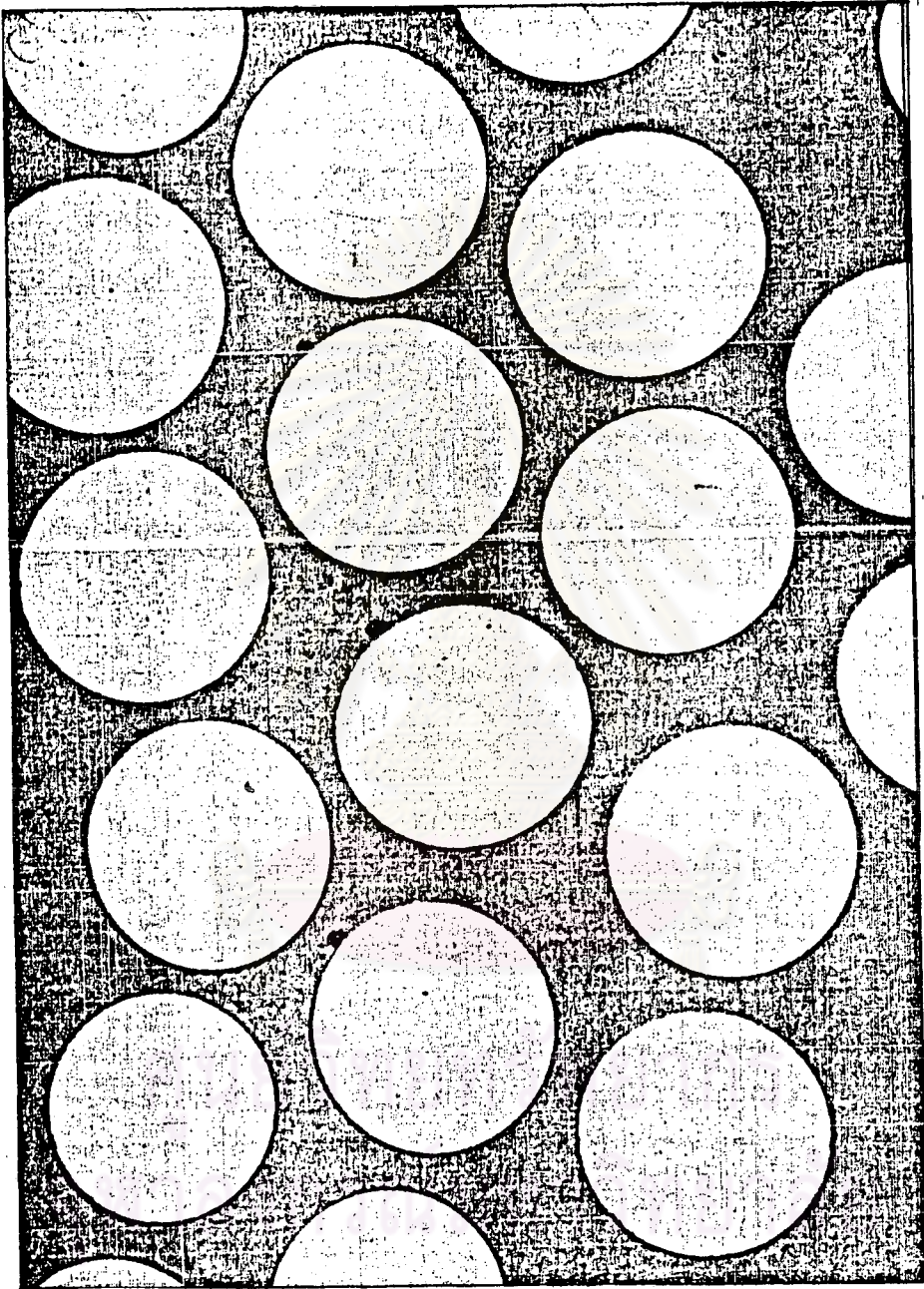
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.6 แผนผังกระบวนการโซล-เจลของ KFA (11)



รูปที่ 3.7 UO_2 ไมโครสเฟียร์ที่เตรียมได้ในห้องทดลองด้วยกระบวนการโซล-เจลของ KFA(11)



รูปที่ 3.8 UO_2 ไมโครสเฟียร์ที่ได้จากการเผาที่ 1250°C ในบรรยากาศของ
 Ar-4 \% H_2 (50X) (11)