

CHALMERS



Undersökning av processparametrar för optimering av sol-gelprocessen för produktion av kärnbränsle

Kandidatprojekt

SANNA HOFFSTRÖM, TOBIAS JOHANNESSON,
HANNA PERSSON, INA SONNE & DANIEL
VIKNANDER

Handledare: Marcus Hedberg & Christian Ekberg

Examinator: Britt-Marie Steenari

Institutionen för Kemi- och Bioteknik

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

Göteborg, Sverige 2014

KBTX01-14-12

Abstract

The purpose of this project was to find optimal process parameters for a nuclear fuel recycle process called the internal sol-gel process. The process parameters which were studied were the concentration of uranium solution, the ratio of urea/uranium, the ratio of HMTA/uranium, the oil temperature and the amount of added carbon nanopowder. Each parameter was varied while the others were kept constant. The manufactured microspheres were then analyzed with scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive x-ray spectrometry (EDX) and x-ray diffractometry to decide which value of the parameter that gave the best result.

The microspheres were divided into three categories, A, B and C, depending on the quality of the surface of the spheres. A sphere with many cracks and flakes was categorized as C, while a sphere with a smooth surface without any cracks was categorized as A. An optimum was found for four of the parameters; uranium concentration 1.5 M, urea/uranium 1.4, HMTA/uranium 1.5 and oil temperature 60°C. The fifth parameter could not be optimized because of inconclusive results. The parameter optimization could be used in an eventual upscaling of the process, since the microspheres has showed good quality at these optimums. A problem could arise if the microspheres are supposed to be pressed to uranium pellets because the porosity could not be studied thoroughly.

Sammanfattning

Projektet syftar till att optimera den interna sol-gelprocessen, en våtkemisk process där geleerade mikrosfärer bildas från en sol, för återvinning av kärnbränsle. Ett för studien optimalt resultat innebär att de tillverkade mikrosfärerna varken spricker eller flagnar, samt att mikrosfärerna har en porositet lämplig för pressning av kutsar. Optimeringen utfördes med en experimentell studie av fem valda parametrar; urankoncentration, kvoten urea/uran, kvoten HMTA/uran, oljetemperaturen samt mängden tillsatt kolpulver.

Studien har utförts enligt en iterativ metod, som inneburit att en parameter har varierats för att hitta ett optimum medan de andra varit konstanta. När ett parameteroptimum hittats fixeras parametern vid detta värde. För att karaktärisera mikrosfärerna har svepelektronmikroskopi (SEM), energy dispersive x-ray spectrometry (EDX) och röntgendiffraktometri använts. Mikrosfärernas kvalitet bedömdes utifrån bilderna som erhållits med SEM och kategoriserades sedan på en skala A till C. Utifrån detta kunde parameteroptimum för de fyra första parametrarna bestämmas men för den femte parametern, mängd tillsatt kolpulver, kunde inte ett optimum bestämmas. De värden som ansågs vara optimala är urankoncentrationen 1.5 M, urea/uran-kvoten 1.4, HMTA/uran-kvoten 1.5 och temperaturen 60°C. De parameteroptimum som bestämts kan vidare användas till en eventuell uppskalning av den interna sol-gelprocessen, då mikrosfärerna visats hålla en god kvalitet vid dessa optimum. Vid pressning till kutsar kan det dock uppstå problem då porositeten inte kunde undersökas ordentligt i denna studie.

Innehåll

1 Inledning	1
1.1 Problemanalys	2
1.2 Syfte	2
1.3 Projektutformning	2
2 Teori	3
2.1 Intern sol-gelprocess	3
2.2 Val av parametrar	5
2.3 Karaktäriseringsmetoder	6
3 Metod	8
3.1 Förberedning av uranyl-nitratlösning	8
3.2 Tillverkning av mikrosfärer	9
3.3 Analys av mikrosfärer	10
4 Resultat	11
4.1 Variation av urankoncentration	13
4.2 Variation av kvoten urea/uran	13
4.3 Variation av kvoten HMTA/uran	14
4.4 Variation av temperaturen	15
4.5 Undersökning av kristallbildning	16
4.6 Variation av mängden tillsatt kolpulver	17
4.7 Kalcinering av mikrosfärer	19
5 Diskussion	22
5.1 Variation mellan/inom batcher	22
5.2 Utrustning och utförande	23
5.3 Framtida arbete	24
5.3.1 Möjliga förändringar i experimentellt utförande	24
5.3.2 Storskalig process	24
6 Slutsats	26
7 Referenser	27
A Bilaga	I
A.1 Material- och kemikalielista	I

1 Inledning

Sverige har ett generationsmål som säger att vi ska lämna över ett samhälle till nästkommande generation som är miljömässigt hållbart. Detta mål är uppdelat i 16 miljö kvalitetsmål varav ett berör strålsäkerhet:

”Människors hälsa och den biologiska mångfalden ska skyddas mot skadliga effekter av strålning” [Strålsäkerhetsmyndigheten, 2013]

I detta projekt studerades en möjlighet till att komma lite närmare målet, nämligen kärnbränsleåtervinning. I dagens kärnkraftverk används främst nytt kärnbränsle för att producera elektricitet men intresset för återanvändning av kärnbränsle ökar. Den bränsleupparbetningsprocess som används idag är Purexprocessen, vilket är en extraktionsprocess för att separera plutonium och uran från andra fissionsprodukter som finns i använt kärnbränsle [Birkett, 2005]. Purexprocessen har använts under en längre tid och ökat intresset samt kunskapen om bränsleåtervinning. Det som talar emot återanvändning av kärnbränsle är problematiken kring hanteringen av det starkt radiotoxiska materialet, men då teknologin inom området har förbättrats är länder så som Storbritannien, Frankrike och Japan nu mer intresserade [Sood, 2011]. Bränsleåtervinningen möjliggör dock att det plutonium som användes under de gamla kärnvapenprogrammen kan användas som nytt kärnbränsle. Detta, tillsammans med de fördelar ur energisynpunkt som återvinningen medför, utgör också en bidragande orsak till det ökande intresset [Sood, 2011][Vaidya, 2008].

I det här projektet kommer en våtkemisk process, kallad sol-gelprocessen, för produktion av kärnbränsle att studeras. Fördelen med en våtkemisk process är att det upparbetade bränslet aldrig behöver hanteras i pulverform, vilket det idag görs, bland annat av Areva [World Nuclear Association, 2014][AREVA, 2013]. Pulver är svårhanterligt och har hög spridningsrisk vilket medför att detta är något som bör undvikas med tanke på bränslematerialets radiotoxicitet. I sol-gelprocessen används istället för pulver en nitratlösning som startmaterial [Vaidya, 2008]. Ytterligare en fördel med sol-gelprocessen och andra våtkemiska processer är att restprodukterna från upparbetningen av det använda kärnbränslet består av nitratlösningar av uran och plutonium. Dessa nitratlösningar utgör som sagt startmaterialet i sol-gelprocessen vilket medför att ytterligare mellansteg, så som uran- och plutoniumrening, inte är nödvändiga [Cleveland, 2004].

Det finns olika varianter av sol-gelprocesser, till exempel den interna och den externa geleringprocessen. Under det här projektet har det fokuserats på den interna geleringen. I denna process tillsätts urea och hexametyltetraamin (HMTA) till uranlösningar. Urea tillsätts för att hindra geleringen från att starta direkt då geleringsagenset HMTA tillsätts. När lösningen sedan värms i en oljekolonn sönderfaller HMTA till ammoniak vilket gör att pH höjs och geleringen startar. De bildade gelmikrosfärerna tvättas sedan och torkas.

Problemet idag är att de mikrosfärer som tillverkas inte håller tillräckligt hög kvalitet. Till exempel tenderar mikrosfärerna att krackelera och flagna. Det kan även uppstå problem vid pressningen till nya kutsar, då det är svårt att skapa en mikrostruktur som går att kontrollera. Speciellt vid pressning av solida sfärer finns det en risk att det uppstår en så kallad ”blackberry”-struktur, vilket innebär stora hålrum i kutsarna [Zimmer, 1988]. Det finns också studier där möjligheten att skapa reaktorer med bränslestavar fyllda med mikrosfärer, så kallade Sphere-pac-reaktorer, undersöks [Pedicord, 1986]. Där ställs det samma krav på

mikrosfärerna gällande kvalitet, men porositeten är dock inte lika intressant i det fallet eftersom ingen pressning av mikrosfärerna behövs.

1.1 Problemanalys

Att optimera den interna sol-gelprocessen innebär att med hjälp av experimentella tester och analyser finna optimala värden på ett antal olika centrala parametrar. Vid tillverkningsprocessen av mikrosfärerna utgörs dessa parametrar bland annat av koncentrationen av uran i startlösningen, förhållandet mellan urea och uran, förhållandet mellan HMTA och uran samt temperaturen på silikonoljan [Vaidya, 1987]. En optimal process ska resultera i mikrosfärer av god kvalitet som klarar av att tvättas rena från silikonolja utan läckage av uran i form av flagnings.

Mikrosfärerna kan användas för att tillverka bränslekutsar och det är därför också viktigt att ta hänsyn till deras porositet. Porositeten kan regleras genom en process där kol tillsätts solen och sedan bränns bort ur mikrosfärerna för att på så sätt bilda porer. Centrala parametrar vid porbildning är till exempel mängden tillsatt kol, temperaturen under kalcineringen samt temperaturen på reduktionen [Zimmer, 1988]. I denna studie fokuseras det på mängden tillsatt kol.

1.2 Syfte

Syftet med det här projektet är att optimera den interna sol-gelprocessen för återanvändning av kärnbränsle. En optimerad process skulle kunna öka intresset för kärnbränsleåtervinning och dessutom bidra till tillverkningen av specialbränsle för forskningssyften. Sol-gel är även intressant för tillverkning av nya typer av bränslen, till exempel Sphere-pac. För att optimera processen ska olika processparametrar undersökas så att en optimal kvalitet och porositet hos mikrosfärerna uppnås.

1.3 Projektutformning

Detta projekt består av en litteraturstudie och en experimentell studie. Litteraturstudien var ämnad att ge den kunskap kring ämnet som krävs för att bland annat kunna göra en lyckad experimentell studie. Vetenskapliga artiklar och forskning har givit riktlinjer för arbetet vilka redovisas i teoridelen, se kapitel 2. Den experimentella studien var uppdelad i tre delar; förberedande av uranylnitratlösning, tillverkande av mikrosfärer och karaktärisering. Dessa experimentella delar redovisas i metodbeskrivningen, se kapitel 3.

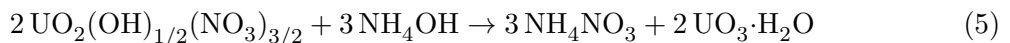
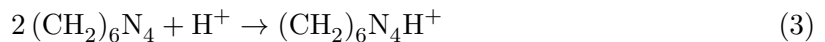
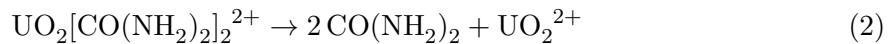
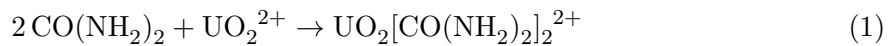
2 Teori

Forskningen kring den interna geleringsprocessen startades av Kanij et al. och Bruggheens et al. i Holland [Aparicio, 2012][Sood, 2011]. De försökte utveckla en metod som resulterade i hydrerade gelpartiklar av urantrioxid (UO_3) som tillverkats utan geleringsadditiv. Dessa skulle senare kunna användas för att tillverka mikrosfärer av urandioxid (UO_2). I det här avsnittet förtydligas denna metod med beskrivning av varje processteg och aktuella reaktionsformler. Dessutom presenteras de karaktäriseringsmetoder som använts i den här studien.

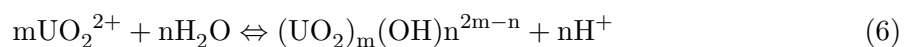
2.1 Intern sol-gelprocess

Kanij et al. och Bruggheens et al. [Aparicio, 2012][Sood, 2011] lyckades med geleringen genom att använda HMTA ($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$) som geleringsagens samt urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) för att förhindra tidig gatering [Sood, 2011]. Både Collins [Collins, 2004] och Sood [Sood, 2011] har presenterat ett förslag på hur reaktionsförloppet kan gå till som beskrivs nedan.

När urea tillsätts till en uranyl-nitratlösning bildas ett uranyl-ureakomplex enligt reaktion 1. Detta komplex stabiliserar uranyljonen vilket tillsammans med en låg temperatur, runt 0°C , medför att det inte sker någon gatering när HMTA tillsätts. Själva geleringen startar istället när lösningen droppas ner i en varm olja som inte är vattenlöslig, Kanji et al. och Bruggheens et al. använde en blandning av paraffinolja och perkloroetylen ($60\text{-}90^\circ\text{C}$). Temperaturhöjningen medför att uranyl-ureakomplexet dekomplexeras samt att HMTA protoneras och därefter sönderfaller till ammoniumjoner, detta enligt reaktion 2 [Collins, 1987], 3 och 4. Ammoniumhydroxid, tillsammans med $2\text{UO}_2(\text{OH})_{1/2}(\text{NO}_3)_{3/2}(\text{aq})$, får sedan geleringen att ske enligt reaktion 5 där ammoniumnitrat (NH_4NO_3) och en gel av urantrioxid ($\text{UO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) bildas [Collins, 2004] [Sood, 2011].



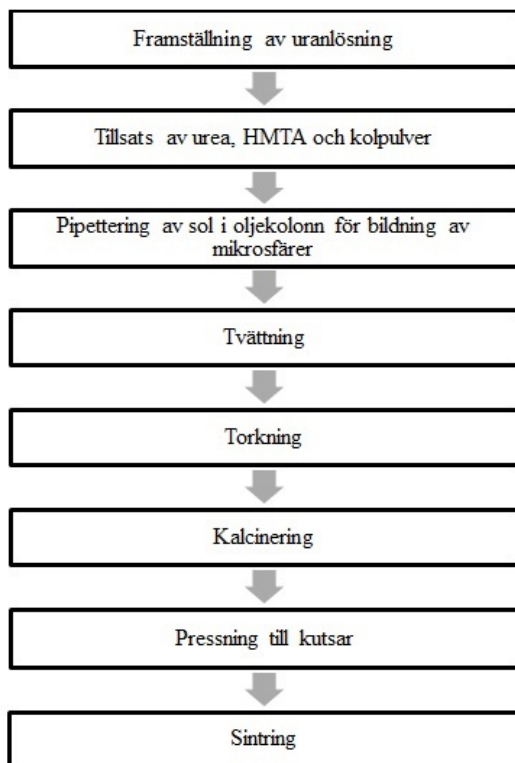
Den uranlösning som brukar användas för att tillverka mikrosfärer är en uranyl-nitratlösning med nitrat/uran-kvot runt 1.5 [Sood, 2011][Vaidya, 1987]. Detta kallas att uranlösningen har ett "syraunderskott" och innebär att man använder en mindre mängd syra än vad som teoretiskt krävs för att lösa upp UO_3 . Detta är möjligt eftersom det bildas H^+ då uranyljonerna hydrolyseras enligt reaktion 6 [Knope, 2010].



Användningen av just uranlösning med "syraunderskott" beror på att det då krävs mindre mängder geleringskemikalier [Sood, 2011]. Ibland tillsätts även kol till uranlösningen för att

på så sätt kunna bilda porer i mikrosfärerna genom att, efter gelering, bränna bort kolet [Zimmer, 1988].

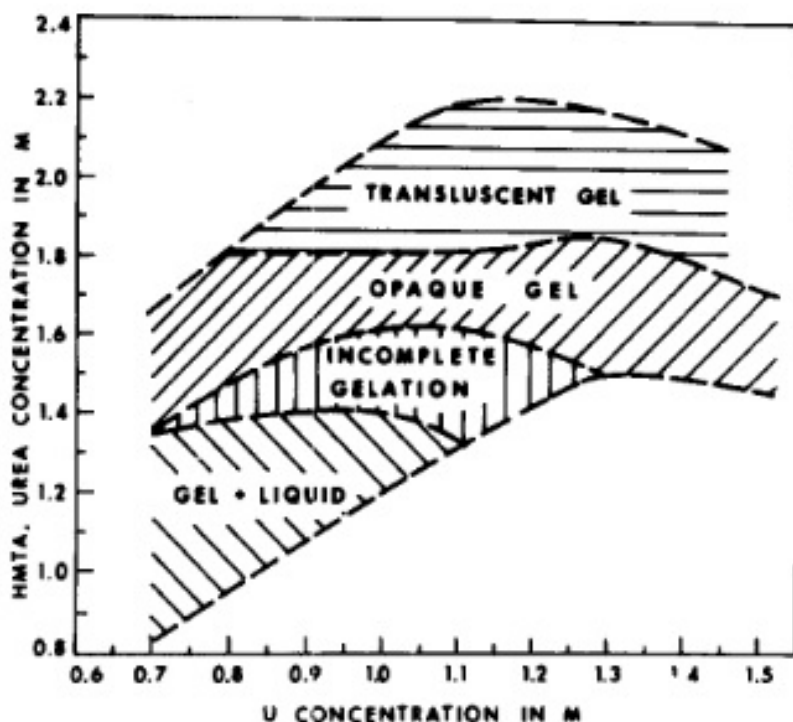
Nästa steg i den interna sol-gelprocessen består av tvättning av mikrosfärerna för att avlägsna restprodukter. För att få bort kvarvarande olja tvättas mikrosfärerna med en organisk förening, här använde Kanji et al. och Brugghe et al. koltetraklorid, och för att få bort ammoniumnitrat samt rester av HMTA och urea tvättas de med ammoniumhydroxid [Sood, 2011]. Tvättningen med ammoniumhydroxid säkerställer också att fullständig gelering har skett, en process som kallas åldring. Efter tvättningen torkas mikrosfärerna antingen vid rumstemperatur eller i ugn vid temperaturer mellan 100-250°C [Suryanarayana,1996][Zimmer,1988][Kumar, 2006]. Sedan kalcineras mikrosfärerna i luft för att konvertera UO_3 -sfärens till triuranoktoxid (U_3O_8) och bränna bort det tillsatta kolet samt rester av gelerings- och tvättkemikalier [Zimmer, 1988]. Därefter reduceras U_3O_8 med hjälp av H_2 till UO_2 [Zimmer, 1988]. I både kalcinerings- och reduceringssteget kan olika apparaturer användas; till exempel elektriska ugnar [Kumar, 2006], roterande ugnar [Suryanarayana, 1996] eller fluidiserade bäddar [Zimmer, 1988]. När mikrosfärerna har reducerats pressas de till kulsar vilka därefter sintras i ugn under hög värme, cirka 1500°C [Zimmer, 1988]. Hela processen sammanställs i figur 1.



Figur 1: Sammanställning av processteg.

2.2 Val av parametrar

I en undersökning av V.N. Vaidya [Vaidya, 1987], där många av de parametrar som undersöks i detta projekt studerades, presenterades ett resultat i form av ett geleringsfältdiagram. En uppdaterad version av detta diagram presenterades även i Suryanarayanas et. al. artikel [Suryanarayana, 1996], se figur 2. Ur diagrammet kunde det avläsas vid vilka parameterintervall mikrosfärerna uppvisat god kvalitet. Det har gjorts fler undersökningar som baserats på Vaidyas [Vaidya, 1987] studie vilkas resultat också pekar på en god kvalitet på mikrosfärerna vid dessa förhållanden [Zimmer, 1988].

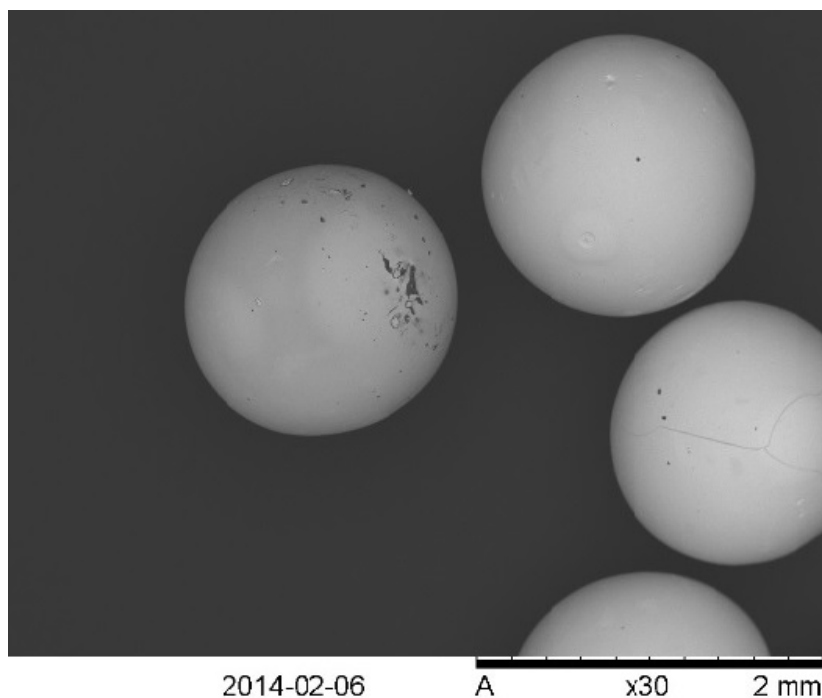


Figur 2: Geleringsdiagrammet visar vid vilka koncentrationer och förhållanden som kvalitén på urangelen förändras [Suryanarayana, 1996]. En god kvalitet på gelen var det då den var ogenomskinlig.

I de studier som tidigare gjorts kring den interna geleringsprocessen har oljetemperaturen varierats beroende på om åldring varit ett efterföljande steg eller inte. Då åldring inte varit ett efterföljande steg har temperaturen legat kring 90°C [Vaidya, 1987]. I de fall då åldring varit ett efterföljande steg har istället en oljetemperatur på omkring 60-70°C använts [Sood, 2011]. För vissa förhållanden mellan komponenterna i solen kan gelering starta vid en temperatur på 50°C [Vaidya, 1987]. Vid tidigare undersökningar av porositeten, med den externa geleringsprocessen, har kol använts som porbildare [Zimmer, 1988]. Det tillsattes då olika mängder kol, varierande mellan 25-30 g/l.

2.3 Karaktäriseringsmetoder

En av de karaktäriseringsmetoder som använts i analyssteget är svepelektronmikroskopi (SEM). Detta fungerar på så sätt att den yta som ska undersökas bestrålas med elektroner vilka interagerar med atomerna på materialets yta. När detta sker sänds olika typer av signaler, till exempel bakåtspridda och sekundära elektroner, ut från provets yta. Elektronerna detekteras och genom att studera hur intensiteten av dessa varierar mellan olika punkter på provet fås en bild av det studerade materialets yta, se figur 3 [Nationalencyklopedin, 2014, a]. I SEM kan ett flertal olika detektorer användas. De vanligast förekommande detekterar sekundära eller bakåtspridda elektroner för att åskådliggöra ett materials ytstruktur. Det finns även detektorer som analyserar sammansättning, vilket beskrivs mer utförligt i nästkommande stycke. Med sekundära elektroner menas de elektroner som emitteras från provet då det bestrålas med de primära elektronerna medan de bakåtspridda elektronerna istället är de reflekterade primära elektronerna [Michler, 2008]. I den utrustning som använts i detta projekt är det de bakåtspridda elektronerna som detekteras. Denna karaktäriseringsmetod används för att se om mikrosfärerna har en helt sfärisk form samt se om de tenderar att flagna. Eftersom flera mikrosfärer kan studeras samtidigt kan en uppfattning om homogeniteten i varje batch uppskattas.

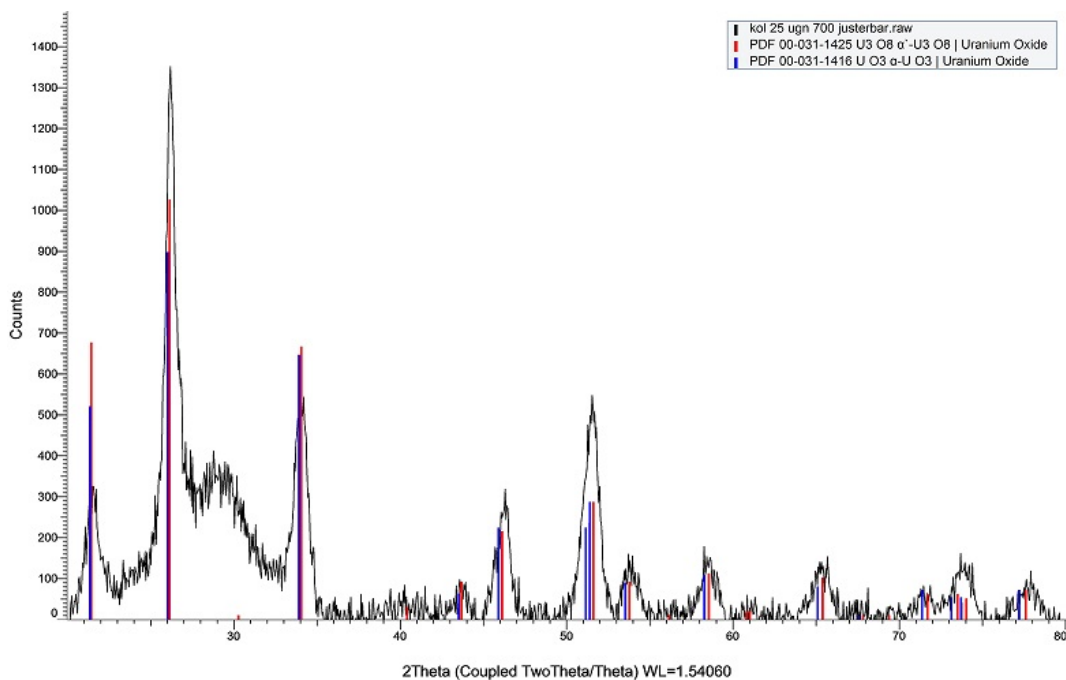


Figur 3: Bild tagen med SEM på mikrosfärer. En liten spricka kan antyd på den högra mikrosfären.

Information om materialets sammansättning kan fås med hjälp av en funktion kallad Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDX) som ofta är inkluderad i en SEM. Detta system baseras på interaktionen mellan den infallande elektronstrålningen och elektroner i de inre skalerna hos provets atomer. Om den infallande strålningen har tillräckligt hög energi kan den excitera och i vissa fall slå ut elektroner i de inre atomskalerna. När den exciterade elektronen, eller någon

annan elektron i något av de yttre skalerna, sedan återgår till sitt grundtillstånd sänds energi ut i form av röntgenstrålning. Eftersom elektronerna befinner sig i diskreta energinivåer kan den strålning som sänds ut endast anta diskreta värden. Vilka energinivåer som är möjliga för elektronerna att befinna sig i är ämnesberoende vilket leder till att den röntgenstrålning som sänds ut är karaktäristisk för olika ämnen [Goldstein, 1975]. Den inbyggda funktionen EDX mäter energin och intensiteten (antalet counts) hos den genererade röntgenstrålningen vilket ger information om provets sammansättning samt hur ämnena är fördelade [Carlton, 2011]. Denna information kan bland annat användas för att avgöra om det finns spår av olja (kisel) kvar på mikrosfärernas yta samt vilka andra grundämnen dessa innehåller, till exempel uran.

För att vidare ta reda på hur mikrosfärerna är uppbyggda kan de studeras med hjälp av en pulverdiffraktionsmetod i en röntgendiffraktometer. Med röntgendiffraktion erhålls ett diffraktogram, se figur 4, vilket med vidare analys visar om det studerade ämnet är amorft eller kristallint (kombinationer av dessa två strukturer är vanligt förekommande). När röntgenstrålningen träffar materialet som studeras kommer delar av strålningen att reflekteras. Om det finns kristallina delar i materialet kan de reflekterade strålarna interferera konstruktivt vid vissa vinklar hos röntgenstrålarna, något som kan detekteras av en detektor i diffraktometern. [Nationalencyklopedin, 2014, b]. Det erhållna diffraktogrammet jämförs sedan med ämnesunika pulverdiffraktionsmönster som finns tillgängliga via databaser för att avgöra vilka kristallstrukturer som eventuellt bildats [Nationalencyklopedin, 2014, c].



Figur 4: Bild över utslaget från diffraktometern. De blå och röda pikarna representerar kända värden från olika kristaller. Topparna jämfört med de blå och röda pikarna indikerar att sfären är kristallin av någon grad.

3 Metod

För att få en inledande förståelse för tillverkningsprocessen och för att inhämta data för processdetaljer, exempelvis uppehållstid i kolonn och tvättid, tillverkades en batch mikrosfärer innan parameteroptimeringen inleddes. Studien utfördes sedan enligt en metod där en parameter varierades i varje försök medan de övriga hölls konstanta. Efter varje försök bestämdes ett optimalt värde för den studerade parametern, baserat på hur denna påverkade kvalitén på mikrosfärerna. De redan undersökta parametrarna hölls sedan konstanta vid det optimala värdet då resterande parametrar undersöktes. Denna process fortsatte tills alla parametrar uppvisat ett optimum. Vilka parametervärden som studerades bestämdes utifrån de studier som tidigare utförts kring mikrosfärens kvalitet av Vaidya [Vaidya, 2008], Zimmer [Zimmer, 1988] och Sood [Sood, 2011], dessa värden presenteras i tabell 1. Värdet 23.5 g kol/l var egentligen tänkt att vara 25 g kol/l, men på grund av en felvägning blev koltillsatsen istället 23.5 g/l. Innan parametrarna optimerats hölls de konstanta på ett medianvärde. De kemikalier och material som använts under studien redovisas i Bilaga, se tabell A.1

Tabell 1: Parametrar och vilka värden på dessa som undersöktes

Parameter	Värden								
Urankoncentration (mol/dm ³)	0.7	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	
Urea/uran	1.0	1.2	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	2.1	2.3
HMTA/uran	1.0	1.2	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	2.1	2.3
Oljetemperatur (°C)	50	60	70	80	90				
Kolmängd (g kol/l lösning)	23.5	26	27	28	29	30			

3.1 Förberedning av uranyl nitratlösning

Tre metoder för förberedande av uranyl nitratlösning undersöktes; en då uranyl nitrat ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) löstes tillsammans med UO_3 , en då UO_3 löstes i salpetersyra (HNO_3) och en då U_3O_8 löstes i HNO_3 . För att kontrollera koncentrationen på lösningarna användes en standardkurva [Botts, 1978] vilken relaterar densiteten hos lösningen till en koncentration uppmätt från standardlösningar.

I den första metoden, då uranyl nitrat ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) löstes tillsammans med UO_3 , vägdes UO_3 samt $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ upp och blandades med milli-Q-vatten till en nitrat/uran kvot på 1.5. Den dispergerade lösningen sattes under omrörning och värmning (60°C) för att allt fast material skulle lösas upp. Efter två dygn kunde en vit fällning urskiljas och för att avlägsna denna fällning prövades två olika metoder. Detta gjordes genom att två små prover av lösningen togs ut; till det ena provet tillsattes HNO_3 och till det andra saltsyra (HCl). Efter tillsatsen av syra fick proverna stå under ett dygn och därefter studerades proverna på nytt. Då det visade sig att fällningen lösts upp i båda proverna bestämdes det att det fortsättningsvis skulle användas tillsats av HNO_3 då denna inte introducerade nya joner till uranyl nitratlösning.

Vid tillverkning med den andra metoden, då UO_3 löstes i salpetersyra (HNO_3), vägdes UO_3 upp och blandades med HNO_3 samt milli-Q-vatten. För att allt UO_3 skulle lösas upp fick dispersionen stå under ett dygn. I den tredje metoden, då U_3O_8 löstes i HNO_3 , blandades U_3O_8 med HNO_3 och milli-Q-vatten. Även denna dispersion fick stå under ett dygn. Efter ett dygn hade det mesta av UO_3 lösts upp, medan U_3O_8 inte alls lösts upp, varför metoden med U_3O_8 inte användes igen under denna studie.

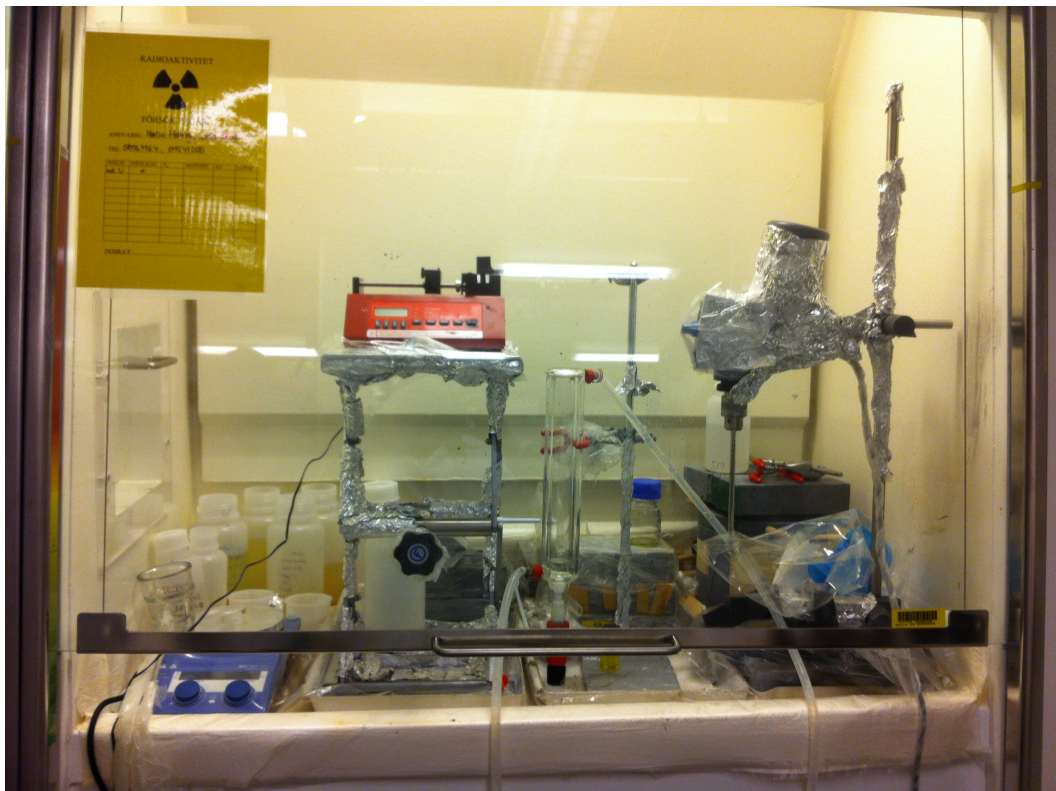
Under den fortsatta studien användes både den första och andra metoden. Efter att ha tillverkat en större volym lösning med den första metoden noterades det att det fanns fällning kvar i lösningen. Efter att ha tillverkat en större volym lösning med den andra metoden noterades det att det fanns fast UO_3 kvar i lösningen. Fällningen och den fasta urantrioxiden filtrerades bort från båda lösningarna innan soltillredning.

3.2 Tillverkning av mikrosfärer

Mikrosfärerna tillverkades i batcher utgående från metoder som Vaidya [Vaidya, 2008] beskriver i artikeln "Status of sol-gel process for nuclear fuels". Standardprover av den uranyl-nitratlösning som tillverkats späddes till önskad koncentration och hölls sedan i en bägare som stod under omrörning och kylning. För att minimera risken för tidig gelering hölls soltemperaturen konstant vid 2°C . Därefter vägdes urea och HMTA upp och löstes i denna ordning i uranyl-nitratlösningen, då HMTA är mer svårslösligt tillsattes detta lite i taget. Lösningen fick sedan stå under omrörning och kylning ett par minuter varefter den droppades manuellt med 2 ml pipetter till kolonnen innehållande uppvärmd olja. Geleringen av dropparna skedde då dessa sjönk genom oljan och de bildade gelmikrosfärerna lade sig sedan på botten av kolonnen. I denna studie har en silikonolja använts som värmemedium i oljekolonnen istället för en blandning av paraffinolja och perkloroetylen. Den laborationsuppställning som använts illustreras i figur 5.

I nästa steg separerades oljan manuellt från mikrosfärerna. Då all olja inte kunde avlägsnas på detta sätt tvättades mikrosfärerna med petroleumeter, istället för koltetraklorid, tre gånger å 15 minuter. För att få bort kvarvarande HMTA, urea och ammoniumnitrat (NH_4NO_3) samt för att vara säker på att mikrosfärerna gelerats fullständigt tvättades dessa sedan med ammoniak löst i vatten, också detta tre gånger å 15 minuter. De tvättade mikrosfärerna placerades därefter på ett urglas och kvarvarande lösning pipetterades bort. Enligt Vaidya [Vaidya, 2008] och Sood [Sood, 2011] ska mikrosfärerna torka i minst ett dygn, vilket de lämnades att göra.

Vid tillverkningen av porösa mikrosfärer tillsattes kolvulver till solen och den bildade dispersionen stabiliserades med hjälp av tensiden Triton X-100 (t-octylphenoxypolyethoxyethanol). Det tillverkades även några mikrosfärer utan tillsats av tensid. Själva tillverkningsprocessen följde samma procedur som tidigare, men efter att mikrosfärerna torkat kalcinerades de i en ugn. Ugnens temperatur ökades med en hastighet av $7^\circ\text{C}/\text{min}$ tills en temperatur på 700°C uppnåts. Vid detta värde hölls temperaturen konstant under fyra timmar varefter ugnen stängdes av. Mikrosfärerna fick stå kvar i ugnen tills de återfått rumstemperatur.



Figur 5: Experimentell uppställning vid tillverkanen av mikrosfärer.

3.3 Analys av mikrosfärer

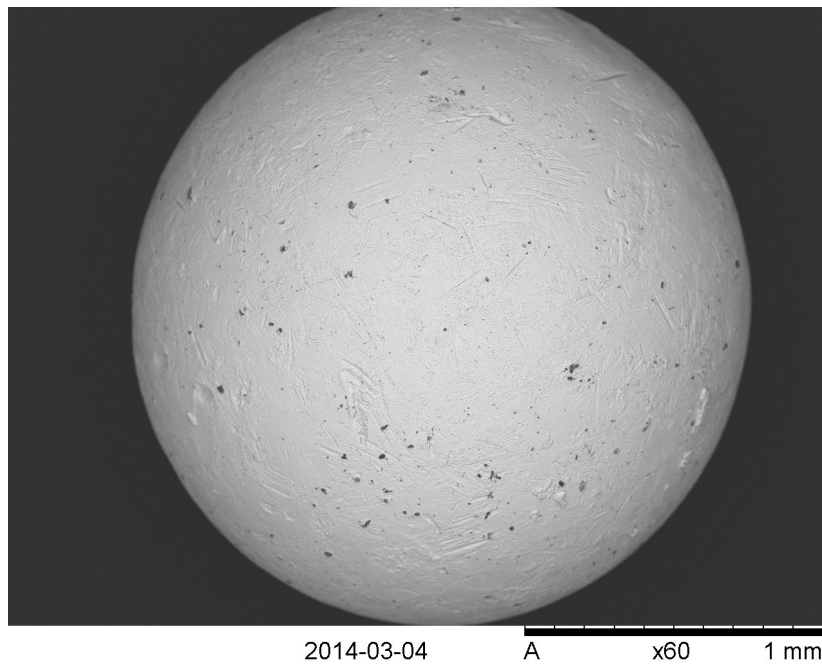
För att analysera de tillverkade mikrosfärerna användes SEM och diffraktionsanalys. Vid användning av SEM placerades ett stickprov på ungefär 4-5 mikrosfärer från varje batch på ett elektriskt ledande underlag, i detta fall dubbelhäftande koltejp, och sattes därefter in i svepelektronmikroskopet. Mikrosfärerna analyserades först som "grupp" för att avgöra om det fanns stora variationer inom varje batch. Om mikrosfärerna uppvisade en likartad kvalitet studerades sedan ytstrukturen mer ingående för en av dem. I de fall då kvalitén skiljde sig mycket åt inom varje batch studerades flera mikrosfärer mer ingående. Med EDX-funktionen gjordes också en analys av mikrosfärernas atomära sammansättning för att på så sätt kunna se om eventuella föroreningar kvarstod efter tvättningen, samt att se om andelen kol förändrats efter kalcinering.

För ett flertal av mikrosfärerna som ansågs avvika färgmässigt från de övriga utfördes också en diffraktionsanalys. Denna analysmetod användes dessutom till tre av batcherna där kol varit tillsatt för att studera dessa efter kalcinering. Vid diffraktionsanalys lades ungefär 10 hela mikrosfärer på en hållare i plast vilken placerades i diffraktometern. De infallsvinklar vid vilka röntgendiffraktionen studerades var i området 10-40 grader. Diffraktogrammen som erhöles analyserades sedan med hjälp av en databas över kända kristallstrukturer för att se om de studerade materialen uppvisade kristallinitet.

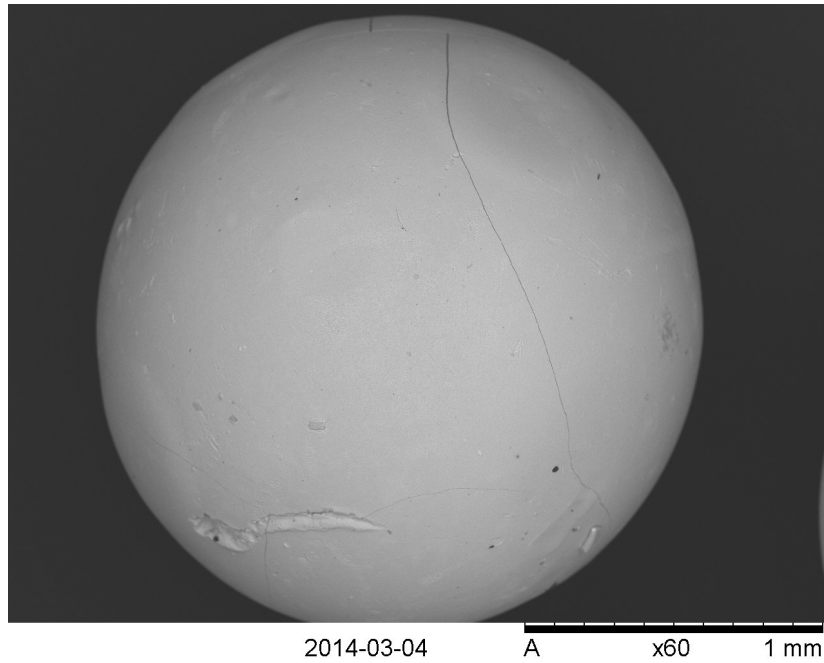
4 Resultat

Utifrån den inledande laborationen kunde det fastställas att tre tvättningar med petroleumeter följt av tre tvättningar med ammoniumhydroxid, med en uppehållstid i tvättvätskan varande runt 15 minuter, var lämpligt. Detta kunde konstateras med EDX-analys, då kiselhalten på sfärernas yta var otillfredsställande hög (2.36 mol%) när mikrosfärerna tvättades två gånger med petroleumeter. När antalet tvättar ökades till tre minskade kiselhalten till en nivå som ansågs vara godtagbar (0.18 mol%).

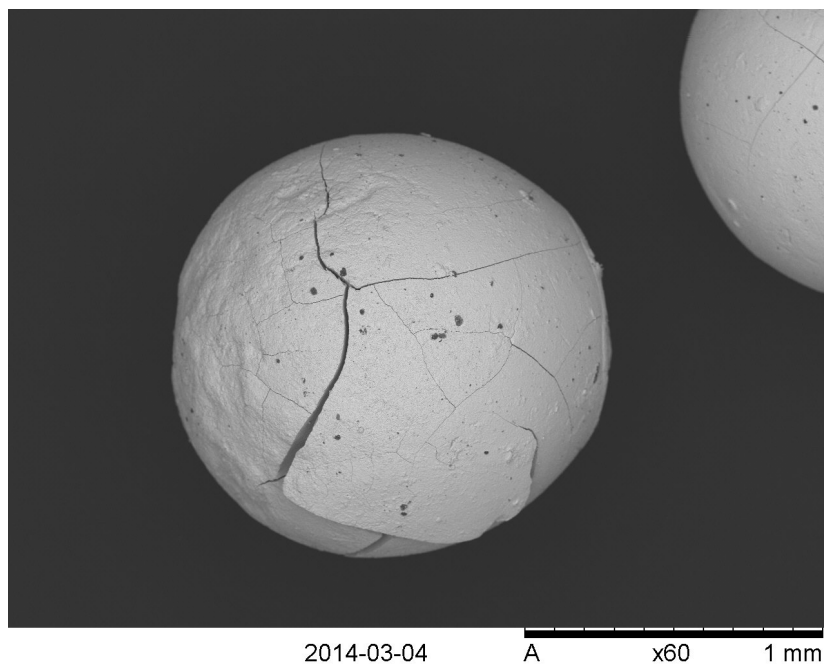
Kvalitén på mikrosfärerna kategoriserades på en skala A till C. De olika nivåerna baserades på de resultat som eftersöktes med särskild hänsyn till påvisad sprickbildning. Mikrosfärerna i kategori A uppvisade en god kvalitet i alla avseenden, se figur 6, de i kategori B uppvisade i viss utsträckning en godkänd kvalitet, se figur 7, medan kategori C representerar mikrosfärer av inte godkänd kvalitet, se figur 8. Kategoriseringen utfördes utifrån de resultat som erhöles från analys med hjälp av SEM.



Figur 6: Mikrosfär tillhörande kategori A. Inga tydliga sprickor kan observeras.



Figur 7: Mikrosfär tillhörande kategori B. En tydlig spricka kan observeras.



Figur 8: Mikrosfär tillhörande kategori C. Mikrosfären uppvisar tydliga sprickor och flagor.

4.1 Variation av urankoncentration

I det första försöket varierades urankoncentrationen inom intervallet 0.7-1.5 M med resultat enligt tabell 2. Koncentrationerna 1.3 M och 1.5 M uppvisade bäst resultat men då enstaka sprickbildning kunde antydast på mikrosfärerna med koncentration 1.3 M valdes 1.5 M som optimalt värde.

Tabell 2: Variation av urankoncentration

Parameter	1	2	3	4	5	6	7	8
Urankoncentration (mol/dm ³)	0.7	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
Urea/uran	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
HMTA/uran	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Oljetemperatur (°C)	70	70	70	70	70	70	70	70
Resultat	C	C	B	B	B	A	B	A

4.2 Variation av kvoten urea/uran

Med urankoncentrationen fixerad vid det optimerade värdet varierades kvoten mellan urea och uran i intervallet 1.0-2.3 i den andra försöksserien. Utifrån resultatet av detta, som återfinns i tabell 3, valdes urea/uran-kvoten 1.4 som optimalt värde. De andra mikrosfärerna som uppvisade högsta kvalitet, kategori A, valdes bort på grund av enstaka sprickbildningar (1.7), många delade mikrosfärer (2.3) samt skrovlig yta (1.5 och 1.0).

Tabell 3: Variation av kvoten mellan urea/uran

Parameter	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Urankoncentration (mol/dm ³)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Urea/uran	1.0	1.2	1.4	1.5	1.6	1.7	1.9	2.1	2.3
HMTA/uran	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Oljetemperatur (°C)	70	70	70	70	70	70	70	70	70
Resultat	A	B	A	A	B	A	C	C	A

4.3 Variation av kvoten HMTA/uran

I det tredje försöket varierades kvoten mellan HMTA och uran i intervallet 1.0-2.3, med optimala värden på urankoncentrationen och urea/uran-kvoten. Resultatet av detta försök presenteras i tabell 4. Med de resultat som fanns tillgängliga efter analys med SEM kunde inte ett motiverat beslut gällande vilken av kvoterna 1.5 och 2.3 som resulterade i mikrosfärer av högst kvalitet tas. Här valdes kvoten 1.5 framför 2.3 men det andra alternativet hade med tillgänglig information varit ett lika välgrundat val. Kvoten 1.7 valdes bort då sprickbildning kunde urskiljas på dessa mikrosfärer. Då det lägsta värdet, 1.0, användes hann mikrosfärerna inte gela innan de nådde botten på kolonnen där de klumpade ihop sig, se figur 9, och därför utfördes ingen vidare analys av dessa.

Tabell 4: Variation av kvoten mellan HMTA/uran

Parameter	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Urankoncentration (mol/dm ³)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Urea/uran	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
HMTA/uran	1.0	1.2	1.4	1.5	1.6	1.7	1.9	2.1	2.3
Oljetemperatur (°C)	70	70	70	70	70	70	70	70	70
Resultat	✘	C	C	A	B	A	B	B	A



Figur 9: Vid HMTA/uran-kvot 1.0 gelerade inte mikrosfärerna tillräckligt fort, vilket ledde till att de klumpade ihop sig.

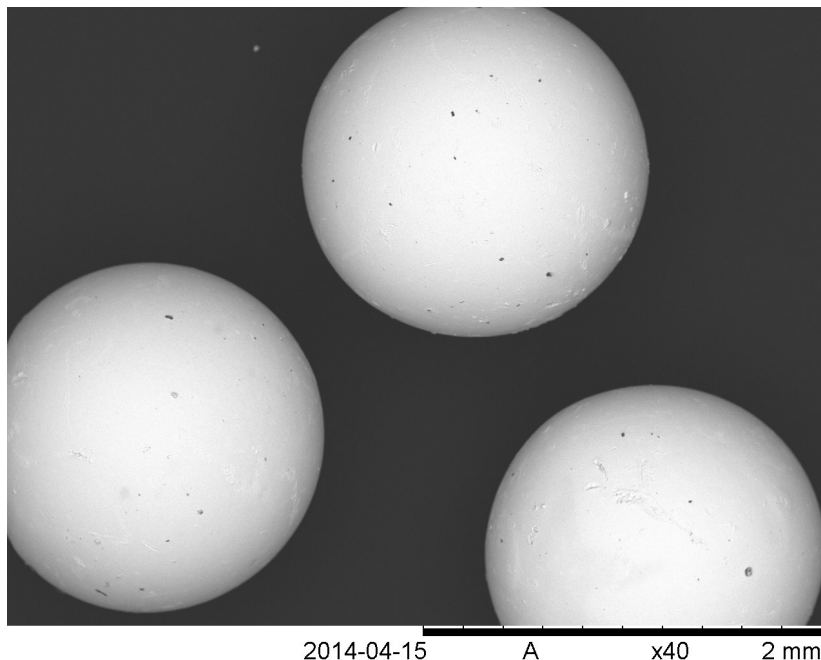
4.4 Variation av temperaturen

I det fjärde försöket varierades temperaturen inom intervallet 50-90°C medan övriga parametrar var fixerade vid de optimerade värdena. Det noterades att gelering skedde lite längre ner i kolonnen vid 50°C jämfört med andra temperaturer. Utifrån resultaten, som presenteras i tabell 5, valdes 60°C som optimalt värde. Varför 70°C, som också tillhör kategori A, inte valdes berodde på att mikrosfärernas yta inte var lika slät.

Tabell 5: Variation av temperaturen

Parameter	1	2	3	4	5
Urankoncentration (mol/dm ³)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Urea/uran	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
HMTA/uran	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Oljetemperatur (°C)	50	60	70	80	90
Resultat	C	A	A	B	C

De värden på parametrar som utifrån de fyra parametervariationerna ansågs vara optimala är urankoncentrationen 1.5 M, urea/uran-kvoten 1.4, HMTA/uran-kvoten 1.5 och temperaturen 60°C. Mikrosfärer med dessa parametervärden visas i figur 10, där det tydligt ses att en bra kvalitet, utan varken flagor eller sprickor, uppnåtts på mikrosfärerna. Denna uppsättning av parametervärden användes sedan då kolpulver tillsattes.



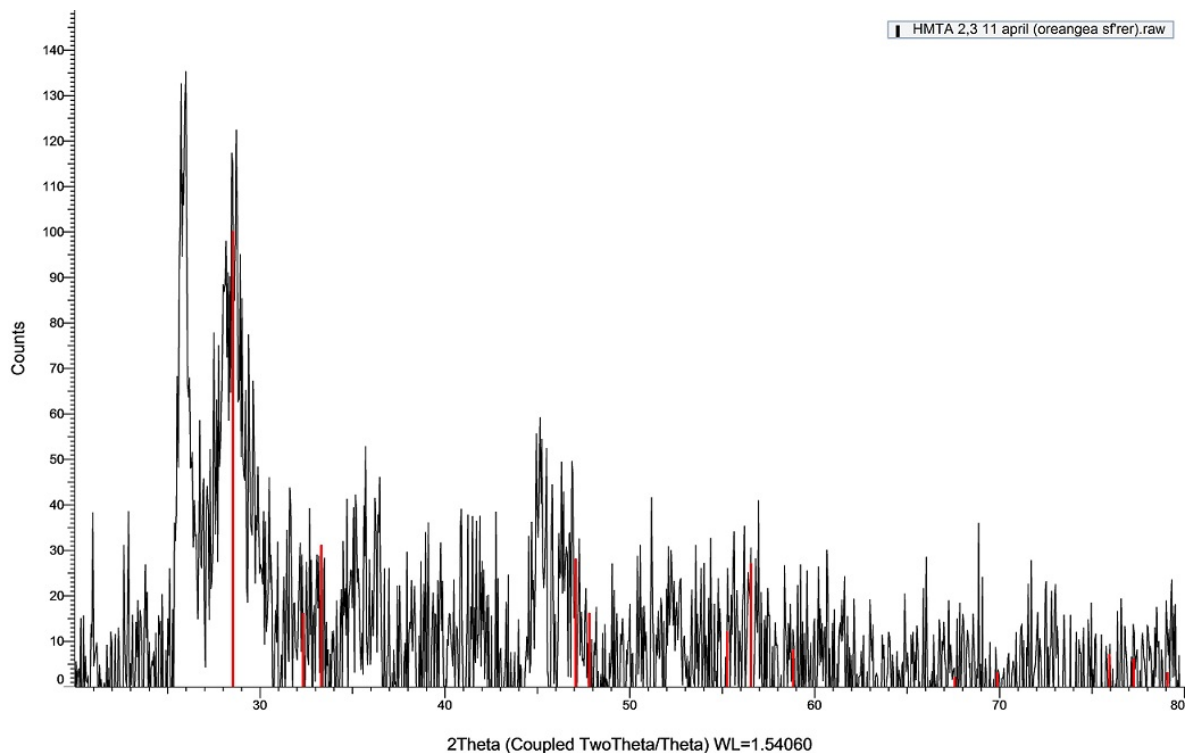
Figur 10: Mikrosfärer med optimerade parametrar.

4.5 Undersökning av kristallbildning

Under studien observerades det att de tillverkade mikrosfärerna uppvisade många olika variationer av färg, storlek och sfäricitet, se figur 11. Färgskillnaderna uppstod först efter att mikrosfärerna torkat. En teori som uppkom om dessa färgskillnader var att strukturen i mikrosfärerna skiljde sig åt och att detta på något sätt påverkade färgen. Därför studerades och jämfördes kristallstrukturen hos mikrosfärer från olika parameterundersökningar med bland annat diffraktometri. Efter att ha analyserat de erhållna diffraktogrammen kunde det sägas att någon kristallstruktur inte bildats i några av mikrosfärerna, se figur 12.



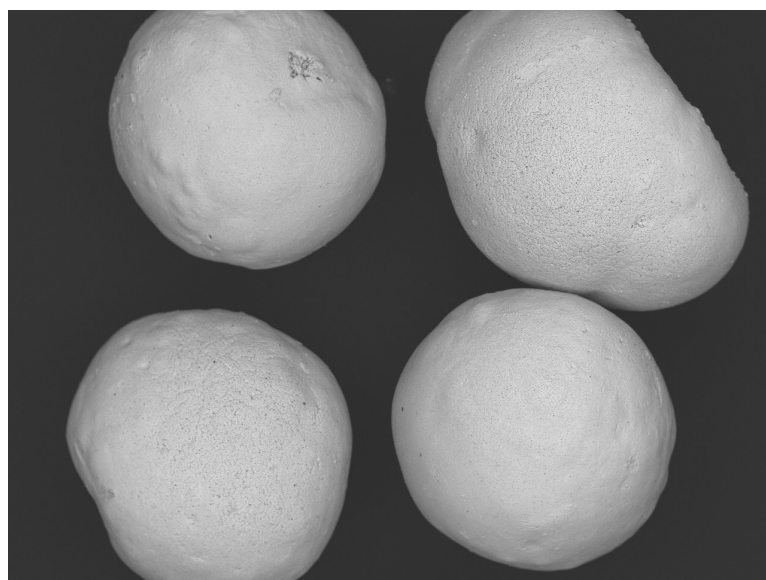
Figur 11: Många mikrosfärer blev av olika färg, sfäricitet och storlek. Här visas en batch med många olika färg- och storleksvariationer.



Figur 12: Diffraktogram över inte kalcinerade mikrosfärer utan tillsats av kolpulver. De röda pikarna matchar inte topparna och alltså kan slutsatsen om att det inte bildats kristallint material dras.

4.6 Variation av mängden tillsatt kolpulver

När uransolen droppades i kolonnen noterades det att många droppar slogs samman och bildade större mikrosfärer, varför storlek och form varierade kraftigt bland de färdiga mikrosfärerna, se figur 13 och 14. Det noterades också att gelyering skedde längre ner i kolonnen jämfört med de tidigare fallen (även då oljetemperaturen var 50°C). Dessutom kunde det ses att dropparna föll med olika hastighet i större grad jämfört med de fall då kolpulver inte var tillsatt. Fallhastigheten hos dropparna såg även ut att minska då de gelyerats. Mängden tillsatt kolpulver varierades vid de optimala parametervärdena. Kvalitén på samtliga mikrosfärer utom en uppfyllde A-kvalité, vilket tyder på att de optimerade parametervärdena stämmer, se tabell 6. Att kvoten då kolpulvret 30 g kol/l lösning användes kategoriserades som B-kvalité beror på att dessa mikrosfärer var av väldigt olika kvalitet, några bra men andra mindre bra. Jämfört med mikrosfärerna som inte hade kol tillsatt kunde det antydans en ojämna yta på de mikrosfärer till vilka kol var tillsatt, se figur 13.

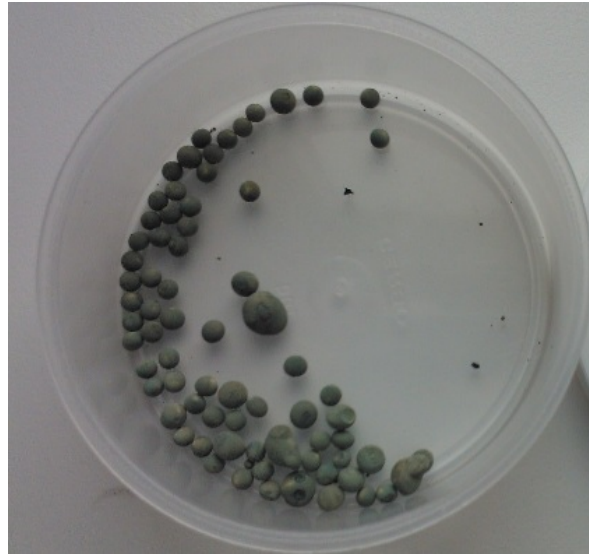


Figur 13: Mikrosfärer med 26 g kol/l tillsatt. De är inte sfäriska i den utsträckning som mikrosfärer utan koltillsats.

Tabell 6: Variation av kolpulvertillsats

Parameter	1	2	3	4	5	6
Kolmängd (g kol/l lösning)	23.5	26	27	28	29	30
Urankocentrering (mol/dm ³)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Urea/uran	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
HMTA/uran	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Oljetemperatur (°C)	60	60	60	60	60	60
Resultat	A	A	A	A	A	B

Försök gjordes även utan tensid tillsats. I de mikrosfärer som tillverkades på detta sätt blev kolpulvret inte jämnt fördelat i mikrosfärerna, se figur 15. Mikrosfärerna analyserades även i SEM och på de bilder som erhöles kunde det tydligt ses att kvalitén inte blev bra då många sprickor syntes, se figur 16. Alltså kan det sägas att tensid eller annat dispersionsmedel är en viktig tillsats till uransolen vid tillsats av kol.



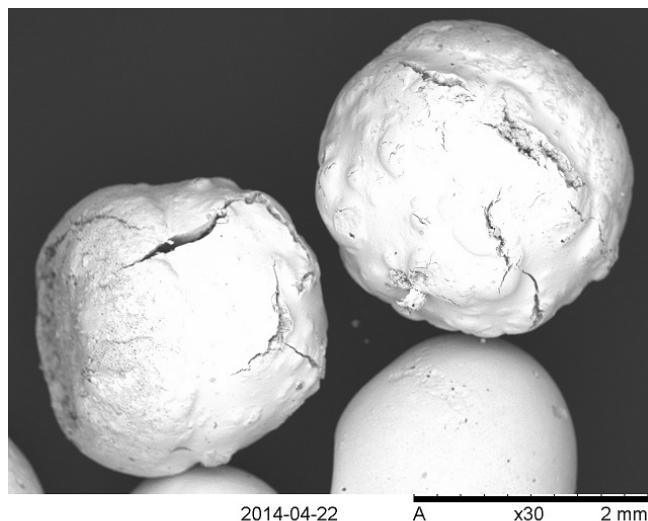
Figur 14: Mikrosfärer med 29 g kol/l tillsatt. Storleken skiljer sig mellan mikrosfärerna och även sfäriciteten varierar.



Figur 15: Den övre mikrosfären innehåller tensid, den under gör det inte. En tydlig skillnad ses.

4.7 Kalcinering av mikrosfärer

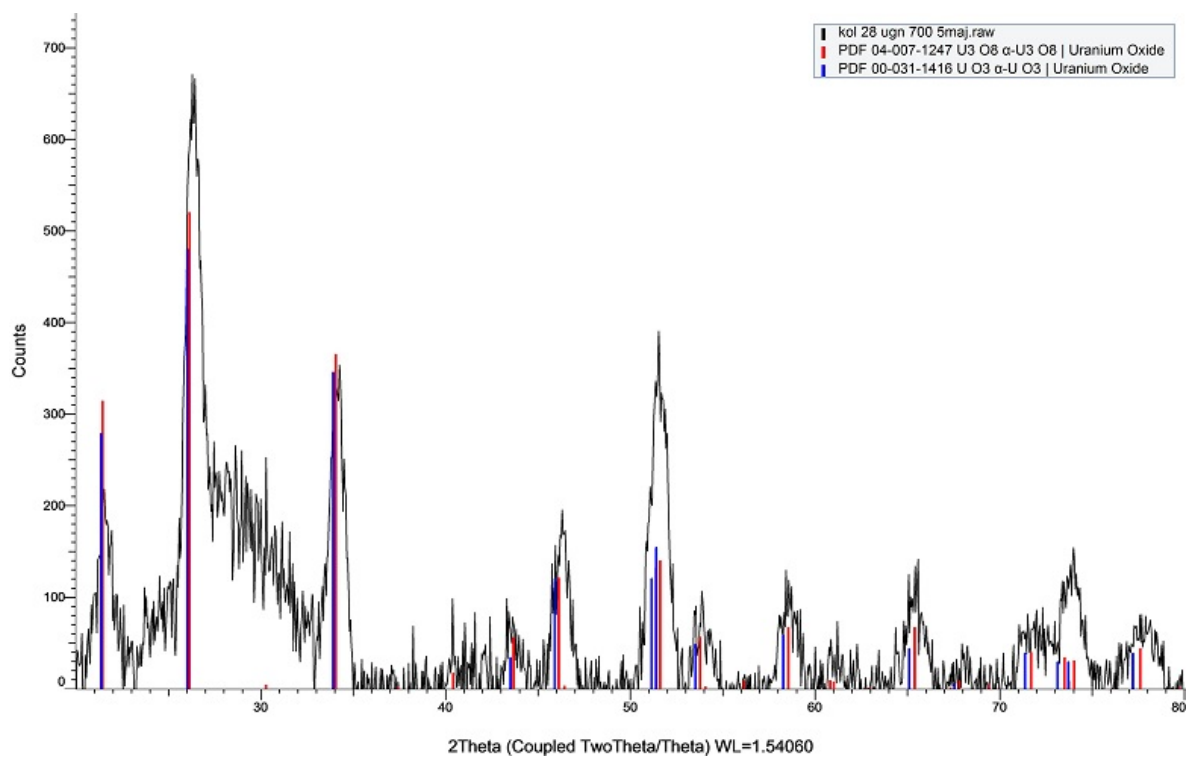
Efter kalcineringen undersöktes de olika mikrosfärerna med SEM, EDX och diffraktometer. När bilderna tagna med SEM före och efter kalcinering jämfördes kunde inga stora skillnader noteras. Inte heller kunde någon skillnad mellan de olika koltillsatserna noteras, varför ett parameteroptimum inte kunde fastställas. Analys med EDX visade på att andelen kol i mikrosfärerna minskat, se tabell 7, vilket innebär att en del kol bränts bort och troligtvis bildat porer. Även vikten hade minskat efter kalcineringen, vilket också tyder på att ämnen förångats eller bränts bort från mikrosfärerna under kalcineringen. Det kan vara både kol, vatten, gelerings- och tvättkemikalier som bränts eller förångats bort. Diffraktionsanalys gjordes endast av mikrosfärerna med 23,5, 26 och 28 g kol/l tillsatt på grund av att diffraktionsmönstret var så lika varandra för de olika värdena. Utifrån dessa kunde det sägas att kristaller av både UO_3 och U_3O_8 bildats i de flesta proverna, se figur 17.



Figur 16: När tensid inte tillsattes till uransolen med kolpulver tillsatt blev mikrosfärerna spruckna och uppvisade inte alls den kvalité som tidigare uppvisats då parametrarna optimerats. Notera att det inte ses någon tydlig kontrast mellan den gula och svarta sidan av mikrosfärerna.

Tabell 7: Vikt och procenthalt kol före och efter kalcinering

Kolmängd (g kol/l lösning)	Före kalcinering		Efter kalcinering	
	Massa (mg)	Procenthalt kol (mol%)	Massa (mg)	Procenthalt kol (mol%)
25	292.8	26.98	224.8	20.82
26	374.3	28.94	285.6	21.07
27	277.9	33.34	200.5	19.35
28	317.7	29.09	245.3	21.37
29	341.3	28.36	231.8	20.76
30	332.3	40.06	217.9	20.16



Figur 17: Diffraktogram över calcinerade mikrosfärer med 28 g kol/l tillsatt. Kristaller av UO_3 och U_3O_8 har bildats.

5 Diskussion

Syftet med den här studien var att optimera den interna sol-gelprocessen för återvinning av kärnbränsle. Genom att utföra en rad experimentella försök har olika parametrar undersökts. Ett parameteroptimum för mikrosfärer med eftersökta egenskaper har uppnåtts för parametrarna oljetemperatur, urankoncentration, HMTA/uran-kvot samt urea/uran-kvot. Ett parameteroptimum för tillsats av kol kan inte sägas ha uppnåtts, eftersom analysen av dessa mikrosfärer inte givit ett avgörande resultat.

5.1 Variation mellan/inom batcher

Den utrustning som använts för att genomföra studiens experimentella undersökningar har medfört en del manuellt arbete. Ett exempel är geleringssteget där uransolen pipetterats för hand i kolonnen. Här kan skillnader i utförandet, exempelvis olika droppfrekvens vid pipetteringen, vara en orsak till att mikrosfärerna uppvisat skiljaktigheter i storlek och sfäricitet. Vid analysarbetet noterades även att hanteringen av mikrosfärerna efter geleringen kunde påverka dess form. Det observerades exempelvis att mikrosfärerna deformerades om de låg för tätt inpå varandra under torkningen.

Då kolpulver var tillsatt noterades det att variationer i storlek och sfäricitet var ännu tydligare mellan mikrosfärerna inom samma batch, se figur 14. Detta orsakades troligtvis av att fallhastigheten varierade och att geleringen skedde långsammare. Skillnaden i fallhastighet mellan dropparna gjorde att droppar kunde kollidera och då slås samman innan de gelerats, speciellt då geleringshastigheten var långsam. Långsam gelering kan även ha orsakat mikrosfärernas oregelbundna sfäricitet. Om två droppar höll på att slås samman och geleringen skedde innan sammanslagningen fullbordats blev resultatet osfäriskt.

Den varierande fallhastigheten orsakades troligtvis av två fenomen; sänkt ytspänning i uransolen och ökad friktion mot mikrosfärernas yta. Ytspänningen i uransolen sänktes som en följd av att tensid tillsattes. Detta medförde att pipetteringen blev mer svårhanterlig och att det då blev olika stora droppar, som när de föll genom oljan fick olika fallhastighet. En ökad friktion mot ytan på mikrosfärerna kan ha uppstått vid geleringen, eftersom det syntes på SEM-bilderna att ytan på mikrosfärerna blivit ojämnare. Det kan vara av denna anledning som dropparna såg ut att falla långsammare efter gelering.

Orsaken till en långsammare gelering kan vara den skillnad i värmeledningsförmåga som uppstått då kol var tillsatt. Ett lägre värde på värmeledningsförmågan hos uransolen skulle medföra att det tar längre tid för värmen att transporteras i droppen och att geleringen som ett resultat av detta sker långsammare. Det måste dock tas i beaktning att det är en liten mängd kol tillsatt (endast ~2.5 mass-%), vilket alltså inte borde påverka den totala ledningsförmågan i någon större utsträckning.

Eftersom det inte hade bildats kristaller i några mikrosfärer som inte blivit kalcinerade kan det slås fast att kristallbildning inte är anledningen till att mikrosfärerna blev olikfärgade, varken olika batcher emellan eller mikrosfärer i samma batch emellan. Varför de blev olikfärgade är svårt att bestämma. En av anledningarna kan vara att mikrosfärerna spenderade en varierande tid i oljekolonnen innan tvättning. Även olika torktid kan ha påverkat. Färgskillnader beror av väldigt många parametrar varför det är svårt att säga exakt vad som påverkat resultatet.

5.2 Utrustning och utförande

I denna studie har det använts silikonolja som värmemedium i oljekolonnen istället för en blandning av paraffinolja och perkloroetylen, samt petroleumeter istället för koltetraklorid i de första tvättstegen. Silikonoljan valdes då den har rätt egenskaper vad det gäller temperaturstabilitet, densitet och viskositet samt att den inte är vattenlöslig. Det värmemedium som använts i tidigare studier innehåller också dessa egenskaper, men perkloroetylen är skadlig för vattenlevande organismer samt misstänks orsaka cancer [Sigma-Aldrich, 2014, a]. Det är en liknande anledning till varför petroleumeter använts i den här studien istället för koltetraklorid, då koltetraklorid är toxiskt, skadligt för vattenmiljöer, cancerogent och ozonskiktsnedbrytande [Sigma-Aldrich, 2014, b]. Bytet av organiskt lösningsmedel tros inte ha påverkat resultatet eftersom kiselhalten på mikrosfärernas yta ändå var låg.

Den analysmetod som genom den här studien har haft en avgörande betydelse i valet av optimum för varje batch är svepelektronmikroskopi. Metoden har givit en tydlig bild av mikrosfärernas ytstruktur, men det bör dock beaktas att endast ena sidan av mikrosfären har visats på bilderna. Detta kan ha påverkat resultatet genom de val som gjorts, med tanke på att avgörande beslut som tagits baserat sig till stor del på antalet sprickor på mikrosfärernas yta. Eventuella sprickor och dylikt på mikrosfärernas "baksida" finns det alltså ingen vetskap om. De mikrosfärer som analyserades var ett stickprov på ungefär 4-6 stycken och dessa valdes med ambitionen av att få med en så rättvis bild som möjligt av respektive prov. Det innebar också en risk att ta mikrosfärer som var bättre/sämre än vad som kan anses representativt för hela batchen.

Vid diffraktionsanalysen användes hela sfärer istället för pulver, något som kan ha medfört mindre tydliga resultat då det med en plan yta är lättare att få ett diffraktogram av god kvalitet. Då de erhållna diffraktogrammen kunde utvärderas genom jämförelse med kända diffraktogram från databaser bedömdes de vara av tillfredsställande kvalitet. Vid utvärderingen av diffraktogrammen med databasen erhålls flera möjliga ämnen och kristallstrukturer av dessa som kunde vara relaterade till topparna i diffraktogrammen. Av dessa ämnen och strukturer ansågs endast ett fåtal av dem vara av sådan samstämmighet med diffraktogrammets toppar att de kunde anses representativa med vad som verkligen fanns. De uranföreningar som var mest representativa var UO_3 och U_3O_8 . Detta är ett resultat som visar på att kalcineringen inte skett fullständigt, då det är U_3O_8 som eftersöks med tanke på att det är från denna förening som UO_2 vidare kan bildas genom reduktion. Det bör dock nämnas att ämnesspecificeringen utförts från diffraktoranalysen till viss del genom en subjektiv bedömning vid den grafiska tolkningen.

Bilderna som erhöles från SEM, vid analys av porositeten i mikrosfärerna, visade inga tydliga tecken på att det hade skett en förändring under kalcineringen. Den ojämnheter som syns innan kalcineringen var fortfarande kvar efter och därför kan inte detta säkert sägas vara porer. De uteblivna resultaten kan ha berott på att de kolpartiklar som hade tillsatts varit för små (endast $0.2 \mu\text{m}$ i diameter) för att urskiljas vid den förstoring som användes och vid ökad förstoring hittades inget fokus. Dock visar resultaten från EDX-detektorn, som presenteras i tabell 7, att andelen kol i mikrosfärerna har minskat efter kalcinering, vilket i så fall tyder på att kol bränts bort och då möjligen bildat porer. Densitetsmätningar tros kunna ge ett tydligare resultat om mikrosfärernas porositet och skulle kunna utgöra en del i en eventuell fortsättning av studien.

5.3 Framtida arbete

Studien som genomförts har utförts med vissa begränsningar. För att få ett mer säkerställt resultat skulle studien kunna utvidgas och även förändras till viss del. Eftersom det är meningen att processen ska kunna användas på industriell skala är det också intressant att se vilka implikationer som studiens resultat ger.

5.3.1 Möjliga förändringar i experimentellt utförande

Den iterativa metoden som använts i studien, att testa en parameter i taget för att finna ett optimum och sen låsa den för att gå vidare med nästa parameter, har inneburit en del avgörande val. Valen har bestått av att utifrån analysbilder kategorisera mikrosfärerna på en skala A till C samt att avgöra vilken av de batcher som kategoriserats A som skall sägas vara det optimala. Ett annorlunda val av optimum hade kanske resulterat i ett annorlunda slutresultat. En alternativ metod som hade varit mer fullständig, hade varit att testa alla möjliga kombinationer av parametrar och sedan utifrån det bedöma vilken kombination som är optimal. Parameterintervallen kunde också ha utvidgats och även antalet undersökta parametrar utökats, till exempel kunde uran/nitrat-kvoten också varierats. Det borde även göras repeterade försök för att säkerställa datans validitet. Detta var inte möjligt i denna studie då tidsramen inte tillät detta.

Det är viktigt att notera att det som i studien ansetts som bra kvalitet grundas på mikrosfärytans struktur, där ett gott resultat bedömts vara en yta utan sprickor. Det hade varit intressant att studera huruvida denna kvalitetssyn på mikrosfärerna också varit tillräcklig för att de ska kunna användas vidare i den kärnbränsleåtervinningsprocess där kutsar pressas. Resultatet kan ifrågasättas just av denna anledning.

Huruvida porositeten varit bra eller dålig är dock svårare att bedöma. För att kunna göra en bedömning av porositetens funktion och kvalitet i mikrosfärerna hade i så fall en jämförelse mellan pressade kutsar tillverkade av mikrosfärer utan och med kol tillsatt behövts. Porositeten är också svårbedömd av den anledningen att det inte har kunnat uttydas några porer från SEM-bilderna. För att få tydliga porer hade kanske kolpartiklar med större diameter kunnat tillsättas till solen. Kolpartikeldiametern skulle också kunna undersökas som en parameter, likt i denna studie, för att finna ett optimum. Detta optimum skulle då kunna ge den optimala porstorleken.

5.3.2 Storskalig process

Målet med forskningen kring användandet av sol-gelprocessen vid kärnbränsleåtervinning är att processen ska fungera på industriell skala. Resultatet från denna studie kan dock endast användas för att ge en antydning till vilka parametervärden som ger bra kvalitet på mikrosfärer. Detta eftersom det upparbetade kärnbränsleavfallet som skall användas vid en storskalig process inte endast består av uran, utan också av plutonium.

Under studiens gång har det varit en batchprocess som undersökts, något som troligtvis inte hade fungerat lika väl vid större skala. De mängder mikrosfärer som en storskalig batchprocess innebär, kan då medföra deformation och destruktion av mikrosfärerna vid hanteringen efter

geling. Detta eftersom de nyligen gelerade och inte torkade mikrosfärerna fortfarande är formbara. En sol-gelprocess på industriell skala hade alltså fungerat bättre om den varit en kontinuerlig process, där mindre mängder mikrosfärer kontinuerligt hanteras. Det finns dock problem även med detta, speciellt vid tillsats av kol. Eftersom mikrosfärerna under studien inte uppvisat storlekshomogenitet sinsemellan kan detta medföra problem då torkningstiden blir varierande, vilket då påverkar processhastigheten. I en kontinuerlig, storskalig process är tillverkningen med största sannolikhet automatiserad. Detta möjliggör en kontrollerad droppfrekvens vilket minskar risken för storleksvariation.

Både tvättning och torkning är något som är viktigt sett till en framtida industriell process, då de båda är separationssteg. Separationssteg är generellt sett energikrävande processer, vilket gör dem intressanta i frågor om effektivisering [Energimyndigheten, 2009]. Dock är inte tvättningen i denna process av stor betydelse energimässigt eftersom lösningsmedel endast har använts för att extrahera restprodukter från mikrosfärerna. Effektivisering av tvättprocessen är dock möjlig genom att till exempel använda kontinuerlig omrörning, då tidsåtgången troligen minskats. Åtgången av tvättkemikalier hade även kunnat minskas genom återanvändning, till exempel genom att separera silikonolja och petroleumeter med destillation. Torkningen av mikrosfärer, genom avdunstning utan någon värmekälla, hade kanske kunnat effektiviseras tidsmässigt genom att använda just en värmekälla. En sådan process hade dock varit mer energikrävande.

6 Slutsats

Ett av den interna sol-gelprocessens användningsområden är återanvändning av kärnbränsle och i det här projektet har parametrar i denna process studerats i ett försök till optimering. Efter genomförd studie kan följande parametervärden antas vara optimala; urankoncentrationen 1.5 M, kvoten urea/uran 1.4, kvoten HMTA/uran 1.5 och temperaturen 60°C. Dessa värden resulterade i mikrosfärer av god kvalité. En del i projektet bestod av att studera hur porositeten hos mikrosfärerna kan regleras genom tillsats av kolpulver. Otydliga resultat i denna delstudie, då porositet inte kunde urskiljas, medför att ett optimalt värde på koltillsats inte kunnat bestämmas. En teori till varför färgskillnader mikrosfärerna emellan uppkom, var skillnader i kristallstruktur. Denna teori kunde motbevisas, då mikrosfärerna inte innehöll något kristallint material innan kalcinering.

Syftet med forskningen kring den interna sol-gelprocessen för kärnbränsleåtervinning är att processen tillslut ska kunna användas industriellt. De processoptimeringar som bestämts under denna studie kan dock endast ge en antydning om vilka parametervärden som är optimala, eftersom studien inte utförts med upparbetat kärnbränsleavfall. En eventuell uppskalning av processen skulle utifrån vad som observerats i den här studien bäst fungera om processen vore kontinuerlig, istället för satsvis som i denna studie. Problem med en kontinuerlig process på industriell skala skulle dock sannolikt också uppstå, till exempel vid torkning. Studien visar dock inga avgörande hinder för en processuppskalning.

7 Referenser

APARICIO, M., JITIANU, A., KLEIN, L. C., NAGARAJAN, K. VAIDYA, V. N. 2012. Sol-Gel Processes for Nuclear Fuel Fabrication. Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy. Springer US.

AREVA (2013) The fabrication of MOX fuel: recycled nuclear power - AREVA
<http://www.aveva.com/EN/operations-1173/the-fabrication-of-mox-fuel-recycled-nuclear-power.html> (2014-05-16)

BIRKETT, J. E., CARROTT, M. J., FOX, O. D., JONES, C. J., MAHER, C. J., ROUBE, C. V., TAYLOR, R. J. & WOODHEAD, D. A. 2005. Recent Developments in the Purex Process for Nuclear Fuel Reprocessing: Complexant Based Stripping for Uranium/Plutonium Separation. CHIMIA International Journal for Chemistry, 59, 898-904.

BOTTS, J.L., RARIDON, R.J., COSTANZO, D.A. 1978. Density, Acidity, and Conductivity Measurements of Uranyl Nitrate/Nitric Acid Solutions. The International Nuclear Information System, 9, 5.

CARLTON, R.A. 2011 Pharmaceutical Microscopy. Springer Science+Business Media New York.

CLEVELAND, C. J. 2004 Encyclopedia of Energy, Volumes 1 - 6. Elsevier.

COLLINS, J. L., M. H. LLOYD and R. L. FELLOWS. 1987. The Basic Chemistry Involved in the Internal-Gelation Method of Precipitating Uranium as Determined by pH Measurements. Radiochimica Acta. 42(3): 103-158.

COLLINS, J.L. HUNT, R.D. DEL CUL, G.D. WILLIAMS, D.F. 2004. Production of Depleted UO₂ Kernels for the Advanced Gas-Cooled Reactor Program for Use in TRISO Coating Development. UT-BATTELLE LLC for the U.S. department of energy, Oak Ridge National Laboratory

Energimyndigheten, 2009. Programbeskrivning för programmet Effektivisering av industrins energianvändning - forskning och utveckling
<https://www.energimyndigheten.se/Global/Forskning/Industri/Industriprog/Programbeskrivning%20-%20Industriprog.pdf>

GOLDSTEIN, J.I. YAKOWITZ, H. NEWBURY, D.E. LIFSHIN, E. COLBY, J.W. COLEMAN, J.R. 1975 Practical Scanning Electron Microscopy. Plenum Press New York.

KNOPE, K. E. CAHILL, C. L. 2010. Room temperature assembly of a uranyl carboxyphosphate: Synthesis, characterization and UO₂²⁺ hydrolysis. Inorganic Chemistry Communications, 13, 1040-1042.

KUMAR, N., PAI, R. V., JOSHI, J. K., MUKERJEE, S. K., VAIDYA, V. N. & VENGOPAL, V. 2006. Preparation of (U,Pu)O₂ pellets through sol-gel microsphere pelletization technique. Journal of Nuclear Materials, 359, 69-79.

MICHLER, G.H. 2008. Scanning Electron Microscopy (SEM). Electron Microscopy of Polymers. Springer Berlin Heidelberg, 5, 87-120.

- Nationalencyklopedin a. (2014) Elektronmikroskop, <http://www.ne.se/elektronmikroskop/svepelektronmikroskop> (2014-02-08)
- Nationalencyklopedin b. (2014) Röntgendiffraktion, <http://www.ne.se/lang/r%C3%B6ntgendiffraktion> (2014-02-08)
- Nationalencyklopedin c. (2014) Kristallografi, <http://www.ne.se/lang/kristallografi> (2014-05-12)
- PEDDICORD, K. L., STRATTON, R. W., THOMAS, J. K. 1986. Analytical and experimental performance of sphere-pac nuclear fuels. *Progress in Nuclear Energy*, 18, 265-299.
- Sigma-Aldrich a. (2014) Säkerhetsdatablad, tetrachloroethylene, <http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=SE&language=sv&productNumber=371696&brand=SIAL&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Finterface%3DProduct%2520Name%26term%3DTetrachloroethylene%26N%3D0%2B%26mode%3Dmode%2520matchpartialmax%26focus%3Dproduct%26lang%3Den%26region%3DSE> (2014-05-07)
- Sigma-Aldrich b. (2014) Säkerhetsdatablad, koltetraklorid, <http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=SE&language=sv&productNumber=289116&brand=SIAL&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Finterface%3DProduct%2520Name%26term%3DCarbon%26tetrachloride%26N%3D0%2B%26mode%3Dmode%2520matchpartialmax%26focus%3Dproduct%26lang%3Den%26region%3DSE> (2014-05-07)
- SOOD, D. D. 2011. The role sol-gel process for nuclear fuels-an overview. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 59, 404-416.
- Strålsäkerhetsmyndigheten (2013) Säker strålmiljö, <http://www.stralsakerhetsmyndigheten.se/Om-myndigheten/Saker-stral miljo/>. (2014-02-07)
- SURYANARAYANA, S., KUMAR, N., BAMANKAR, Y. R., VAIDYA, V. N. & SOOD, D. D. 1996. Fabrication of UO₂ pellets by gel pelletization technique without addition of carbon as pore former. *Journal of Nuclear Materials*, 230, 140-147.
- VAIDYA, V. N. 2008. Status of sol-gel process for nuclear fuels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 46, 369-381.
- VAIDYA, V. N., MUKHERJEE, S. K., JOSHI, J. K., KAMAT, R. V. & SOOD, D. D. 1987. A study of chemical parameters of the internal gelation based sol-gel process for uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, 148, 324-331.
- World Nuclear Association (2014) Processing of used nuclear fuel, <http://www.world-nuclear.org/info/Nuclear-Fuel-Cycle/Fuel-Recycling/Processing-of-Used-Nuclear-Fuel/> (2014-05-19)
- ZIMMER, E., GANGULY, C., BORCHARDT, J. & LANGEN, H. 1988. SGMP — an advanced method for fabrication of UO₂ and mox fuel pellets. *Journal of Nuclear Materials*, 152, 169-177.

A Bilaga

A.1 Material- och kemikalielista

Tabell A.1: Material- och kemikalielista

Kemikalier	Kvalité och renhet	Tillverkare
Ammoniaklösning	Analytical reagent grade	Fisher
HMTA	99 %	Aldrich
HNO ₃	Puriss	Acros organics
Kolpulver	0.2 µm i diameter	Supelco
Milli-Q-vatten	18.2 MΩ	-
Petroleumeter	Puriss	Sigma–Aldrich
Silikonolja ¹	47 V 1000 cSt	VWR
Triton X-100 ²	Laboratory grade	Sigma–Aldrich
Triuranoktoxid (U ₃ O ₈)	-	Framställd på avdelningen
Urantrioxid (UO ₃)	-	Framställd på avdelningen
Uranylnitrat	-	Fluka Analytical
Urea	>99 %	Sigma–Aldrich

¹ Rhodorsil Silicone Oil

² t-octylphenoxypolyethoxyethanol