졸-겔 방법으로 제조된 Ammonium Diuranate 핵연료 분말의 공정장치 변수에 따른 특성

김연구* · 정경채 · 엄성호 · 조문성

한국원자력연구원 차세대핵연료개발부

Characteristics of the Ammonium Diuranate Powders Prepared with Different Experimental Apparatus in Sol-gel Process

Yeon-Ku Kim*, Kyung-Chai Jeong, Sung-Ho Ueom and Moon Sung Cho

Advanced Fuel Technology Development Division, KAERI, Daejeon 305-353, Korea

(Received September 24, 2012; Revised October 10, 2012; Accepted October 23, 2012)

Abstract This paper describes the spherical ammonium diuranate gel particles which are the intermediated material of the UO_2 microsphere for an VHTR(very high temperature reactor) nuclear fuel. The characteristics of the intermediate-ADU gel particles prepared by AWD(ageing, washing, and drying) and FB(fluidized-bed) apparatus were examined and compared in a sol-gel fabrication process. The electrical conductivity of washing filtrate from the FB treating and the surface area of dried-ADU gel particles were higher than those of AWD treating. Also, an internal pore volume in dried-ADU gel particles showed a more decrease in AWD treatment than FB treatment because of decomposition of PVA affected by the washing time. However, the internal microstructures of ADU gel particles were similar regardless of the process variation.

Keywords: Ammonium diuranate, UO_3 Microsphere, UO_2 Kernel

1. 서 론

최근 일본의 후쿠시마 원전사고를 계기로 원자로의 안전성에 대한 검토가 주류를 이루는 가운데 미국을 중심으로 원전 선진국들이 차세대원자로(GEN-4)에 관한 연구를 진행하고 있다. 기존의 중수로형 원자로(HWR, Heavy Water Reactor)와 경수로형 원자로(PWR, Pressurized Water Reactor)들은 주로 전력생산용으로 이용하고 있으며, 이러한 원자로들에서 사용되는 핵연료는 이산화우라늄(UO_2) 분말을 펠렛 형태로 성형하고, 고온에서 소결하여 핵연료 specification에 맞도록 가공한 후, 지르코늄(Zr) 피복관에 장입시켜 원자로의 핵연료로 사용하고 있다. 여기서 지르코늄 피복관은 핵연료가 분열하면서 생성되는 핵분열성 가스(Fission gas)의 대기 누출을 막는 역할을 한다.

이와는 달리 현재 활발히 개발 중인 초고온가스로에 사

용되는 핵연료는 구형의 이산화우라늄 연료핵 입자를 제조한 후 표면에 열분해 탄소 및 탄화규소를 이용해서 TRISO(TRi-ISOtropic) 형태로 코팅을 하여 사용함으로써, 핵분열 과정에서 생성되는 핵분열성 물질이 외부로 누출되는 것을 방지하는 것으로 알려져 있다. 또한, 기존 원자로에서 사용되는 지르코늄 피복관으로부터 발생될 수 있는 수소가스 문제도 원천적으로 막을 수 있어 원자로의 운전 안전성을 크게 높이는 장점을 가지고 있다[1-4].

연료핵 입자의 제조방법은 건식공정과 습식공정으로 크게 구분할 수 있으나, 건식공정은 방사성 먼지 축적에 의한 피폭과 원격조작의 어려움이 있어 주로 습식공정인 졸-겔 방법을 채택하여 제조하고 있다. 졸-겔 방법에서는 겔화방법에 따라 내부겔화 방법(internal gelation)과 외부겔화 방법(external gelation)으로 구별되는데, 이중 외부겔화 법인 GPP공정(Gel Precipitation Process)은 고밀도와 원격

*Corresponding Author : Yeon-Ku Kim, TEL: +82-42-868-8011, FAX: +82-42-868-4826, E-mail: ykkim@kaeri.re.kr

조작의 용이성 및 입자 균일성 등에서 유리하여, 대부분 이 공정을 적용하고 있다[5]. 이 공정의 특징은, 구형의 우라늄 입자를 형성시키기 위해서 적절한 농도를 가진 우라늄 질산용액과 용액의 점도를 조절하기 위한 PVA(polyvinyl alcohol) 및 우라늄 용액의 안정성과 세척시 겔상태의 구형입자 내에 유로를 만들어 주는 역할을 하는 THFA(Tetrahydrofurfuryl alcohol) 첨가제를 넣은 혼합물을 출발 물질로 하는 것이다.

졸-겔 공정을 이용한 핵연료 미세구(microsphere)를 제조하기 위해서는 출발 물질인 UNH(Uranyl nitrate hexahydrate) 용액으로부터 혼합용액(broth) 제조과정, 겔화과정, 세척·건조과정, 하소과정, 환원 및 소결과정 등 다단계의 단위공정을 이용해야 한다. 이러한 과정에서 제조되는 중간물질은 ADU(ammonium diuranate)로서, 높은 비표면적($50\sim100\text{ m}^2/\text{g}$)과 균일한 크기($500\text{ }\mu\text{m}\pm10\text{ }\mu\text{m}$) 및 우수한 구형도(sphericity: ≤1.2)를 가져야 하는데, 이러한 특성은 숙성공정과 세척공정 및 건조공정에서 이루어진다. 이와 같이 복잡한 공정을 거치게 됨으로 중간생성물들을 처리하는 장치 특성에 따라 최종 UO_2 kernel의 내부구조가 다양하게 나타날 수 있으며, 궁극적으로 최종 UO_2 kernel의 품질에도 영향을 미친다.

본 연구는 초고온가스로용 고밀도 UO_2 kernel 제조에서 UNH 용액의 농도와 FB(fluidized-bed) 및 AWD(ageing, washing, drying) 통합장치를 이용해서 숙성과 세척 및 건조공정을 통하여 제조된 ADU(ammonium diuranate)입자의 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

구형의 우라늄입자를 제조하기 위한 공정을 그림 1에 나타내었다. 우라늄 혼합용액(Broth)과 구형의 액적 제조를 위해서 먼저 감손 UO_2 분말을 산화분위기의 전기로를 사용하여 500°C 에서 12시간 동안 산화시켜 U_3O_8 분말을 제조 하였다. 제조된 U_3O_8 분말은 온도 조절이 가능한 이중밀폐(double jacket) 유리용기에 장입하고 고농도 질산을 첨가하여 12시간 동안 용해하였다. 용해된 우라늄 용액을 여과하여 불순물을 제거하고 우라늄 용액을 희석하여 0.5 M, 0.6 M, 0.7 M 농도의 우라늄 용액으로 조제하였다. 각각의 농도를 가진 우라늄용액을 7 M- NH_4OH 용액으로 사전 전처리(pre-neutralization)한 후, THFA(Tetrahydrofurfuryl alcohol)와 PVA(Polyvinyl alcohol)를 첨가하여 우라늄 혼합용액을 제조하였다.

일정한 점도를 가진 우라늄 혼합용액을 $2000\text{ }\mu\text{m}$ 크기의 구형액적이 되도록 그림 2와 같이 겔화장치의 진동 노즐을 사용하여 분사시켰다. 분사된 구형의 액적(droplet)을

Fig. 1. Block diagram of the sol-gel process (gel precipitation process).

Fig. 2. Experimental apparatus for liquid droplets and ADU-gel preparation.

먼저 암모니아 가스층을 통과시켜 액적표면을 미세하게 사전 경화시키는데, 이것은 액적이 gelation column 속의 암모니아수 용액으로 떨어질 때, 액적표면이 변형되는 것

Fig. 3. Experimental apparatus for ageing and washing and drying of ADU particles; (a) FB(fluidized bed), (b) AWD(ageing, washing and drying).

을 막기 위함이다. 암모니아 가스층을 통과한 구형의 액적은 암모니아수 용액으로 채워진 칼럼으로 들어가서 다음 식과 같은 겔화반응을 일으킨다[6].

상기 반응은 상온의 암모니아수 용액 속에서 완전하게 이루어지지 않으므로 액적 중심부까지 암모늄이온을 확산시키기 위하여 각각의 실험에서 제조된 액적을 그림 3과 같은 FB와 통합 AWD 장치로 이송시켜 후속 단위공정을 수행하였다. FB를 사용한 숙성공정은 펌프를 이용하여 60°C~70°C의 암모니아수를 칼럼내로 순환시키면서 우라늄 액적의 숙성을 진행시켰다. 숙성이 완료된 우라늄 미세구의 불순물과 미반응 물질들을 제거하기 위하여 동일한 칼럼에서 2 L의 증류수와 이소프로필 알콜을 사용하여 세척하였다. 세척의 정도를 평가하기 위하여 FB 장치에서 순환된 세척용액을 세척 시간별로 채취하였으며, conductivity meter(Orion 520A+)를 사용하여 세척용액의 전기전도도를 측정하였다. 세척이 끝난 미세구들은 진공 데시케이터에서 약한 진공을 유지하여 진공건조를 수행하고 대기 중에서 24시간 건조시켜서 불투명한 ADU 입자를 얻었다.

한편, AWD를 사용한 숙성공정은 우라늄 액적을 숙성과 세척 및 건조를 하나의 장치에서 수행하도록 제작된 장치에서 이루어졌으며, 숙성과 세척공정의 실험 조건은 FB와 동일하게 하였다. FB와 AWD에서 얻어진 ADU 입자를 소량 채취하여 시차열분석(DTA:Differential Thermal analysis) 장치를 이용하여 열분해 실험을 하였다. 또한, 온도에 따른 ADU 입자의 특성분석을 위하여 200°C, 300°C, 450°C, 600°C에서 배치(batch) 형태로 열처리를 하였고, 4% 수소

가스를 사용하여 600°C까지 환원시킨 후 1500°C에서 소결하여 UO_2 kernel을 얻었다. 각 단위공정에서 제조된 입자의 특성은 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 내부구조를 관찰하였고, 하소공정과 소결공정을 거친 시료의 상변화는 XRD(X-ray Diffractometer)를 사용하여 관찰하였으며, 비표면적과 기공크기 및 기공분포는 비표면적법(BET)을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 4는 우라늄 혼합용액(broth)에서 우라늄의 농도 0.5 M, 0.6 M, 0.7 M로 제조된 우라늄 액적을 AWD 장치를 통하여 숙성·세척·건조시킨 것과 0.6 M 우라늄 농도로

Fig. 4. Changes of surface area of dried-ADU particles treated with AWD and FB, and under different thermal treatment conditions.

Fig. 5. Variations of conductivity of washing solutions treated with AWD and FB as a function of washing time.

제조된 액적을 FB장치에서 처리한 시료를 각각 열처리하여 열처리 온도에 따른 건조 ADU gel 입자의 비표면적을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 ADU gel 입자의 비표면적은 우라늄 농도와 관계없이 비슷한 경향을 나타내고 있으나, 0.6 M 우라늄 농도를 가진 입자의 경우 AWD에서 처리한 것보다 FB를 이용하여 숙성과 세척 및 건조공정을 거친 입자가, 비교적 큰 비표면적을 가지는 것으로 확인되었다.

ADU gel 입자의 세척은 ADU gel입자 내부를 구성하고 있던 THFA와 우라늄 원료물질인 UN용액과 암모니아와의 반응에서 반응부산물로 형성된 NH_4NO_3 를 제거하는 공정으로 0.1 M~0.5 M NH_4OH 를 세척액으로 사용하였으며, gel입자의 세척 정도는 nitrate에 대한 전도도(conductivity)를 측정하여 판단하였다(그림 5). 세척되는 gel에 대한 물질 전달은 이온교환수지에서 일어나는 현상과 유사하며, 세척수의 양과 세척시간이 주요변수이므로 세척수의 양은 액적의 양을 고려하여 2 L로 고정하고, 세척 중에 측정된 전도도가 0.001 M이하로 떨어졌을 때를 기준으로 하여 완료하였다. 이와 같이 세척액의 전도도를 기준으로 세척을 하였을 때, FB장치를 이용한 세척과정이 AWD를 이용한 세척보다 세척시간이 2~3배 정도나 짧았다. 이는 FB보다 상대적으로 긴 세척시간이 소요되는 AWD 장치에서 얻어진 ADU gel 입자의 경우 gel 입자 내부에 형성된 기공들이, 세척과정에서 오랜 시간 동안 머무르게 되면서, 네트워크 구조를 이루는 수용성의 PVA가 팽윤(swelling)되어 미세 기공을 소멸시킴으로 ADU gel 입자의 비표면적이 줄어드는 것으로 판단된다.

또한, 하소과정 중 200°C에서 열처리된 우라늄 중간화합물인 경우에 BET 값이 상승하는 것으로 나타나는 것은, 팽윤된 PVA가 분해되어 탄소화가 되면서 미세기공이 형

Fig. 6. DTA curves on thermal decomposition of ADU particles.

성되는 것으로 판단된다. 이것은 그림 6에서 보는 바와 같이 시차열분석기를 통한 ADU 입자의 열분해 과정에서도 확인되었는데, AWD를 사용하여 70°C에서 건조된 gel 입자들은 열분해 초기에 분해 생성물이 없었으나, 200°C부터 400°C까지는 지속적으로 발열반응이 이루어지는 것으로 나타났다. 이 과정에서 PVA의 탄소화가 진행되어 BET 값이 증가하였고, 고온으로 가면서 기공을 형성하였던 PVA가 제거되면서 BET 값이 감소된 것으로 판단된다. 반면에 FB에서 세척된 ADU gel 입자는 저온의 열처리과정에서 흡열반응을 일으키는 것으로 나타났는데, 이것은 세척 과정에서 ADU gel 입자의 내부 기공로(pore path)를 만들어 주는 THFA 등이 세척과정에서 완전히 제거되지 않은 채 수분과 함께 저온에서 분해되는 것으로 판단되었으며, 70°C에서 건조가 이루어지는 AWD와의 차이에서 오는 것으로 생각된다. 열분해 곡선에서 150°C부터 200°C 사이에서 급격하게 발열반응이 일어나고, 350°C에서 다시 한 번 큰 열분해가 진행되는 것으로 나타났는데, 이것은 우라늄 액적을 구형으로 유지하기 위해 첨가한 PVA와 반응 부산물인 NH_4NO_3 등이 1차열분해에 이어 다시 2차열분해반응으로 이어지는 것으로 보인다. 이와 같이 AWD에서 처리된 ADU gel 입자와 FB에서 처리된 ADU gel 입자의 열분석 특성이 다르게 나타나는 것은 BET 값에서도 나타났듯이, FB에서 세척된 ADU 입자는 팽윤 없이 열린 기공을 유지함으로써 첨가제인 PVA와 부산물들의 휘발에 영향을 미쳐 열분해에서도 큰 반응곡선으로 나타난 것으로 사료된다.

그림 7은 우라늄 중간화합물의 흡·탈착 곡선으로 기공 형태의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와같이, FB에서 건조된 미세구(dried sphere)와 200°C에서 하소시킨 시료에서 나타난 곡선을 De Boer의 이력곡선으로 해석하

Fig. 7. Adsorption-desorption isotherms under various heat treatments of ADU particles treated by AWD and FB: (a) 0.5M(AWD), (b) 0.6M(AWD), (c) 0.7M(AWD), and (d) 0.6M(FB).

여 보면, type B와 유사하나 정확하게 일치하지 않는 것으로 보인다[7]. 반면에 300°C와 450°C의 이력곡선은 type C로 분류되며 기공형태는 wedge 형으로 판단된다[7]. 또한, 하소온도 600°C에서는 전체 기공부피도 크게 줄고 기공크기도 작아졌으며 이력곡선은 type C를 유지하고 있는 것으로 나타났다. 그러나 AWD에서 세척된 ADU gel 입자는 대부분이 type C와 wedge 형 기공으로 생각되며, 팽윤된 PVA 때문에 열처리에 대한 흡착곡선의 경향을 확인할 수가 없었다. 이것은 DTA 열분석에서도 PVA의 분해반응이 다르게 이루어지는 원인이라고 판단된다.

한편, 그림 8에 각각의 장치에서 세척된 ADU gel 입자를 각기 다른 하소온도에서 기공분포를 측정하여 BJH 식으로 기공분포를 나타내었다. 기공의 크기는 모두 2 nm~100 nm 범위의 중간세공(mesopore)을 가지고 있는 것으로 나타났으며, 여기에서도 AWD에서 세척된 ADU gel 입자는 우라늄 농도에 따라 기공분포가 일정한 경향을 가지지 못한 것으로 나타났다. 마찬가지로 각 하소 온도에서도 기공의 크기 변화가 다양하게 나타나는 것으로 조사되어 AWD에 의한 세척이 매우 불안정한 공정 상태를 가지

는 것으로 판단된다. 그러나 FB를 사용한 ADU gel 입자의 경우는 0.6M 우라늄 농도에 국한되기는 하지만 각 하소 온도에서 일정한 경향을 갖는 기공분포를 나타내어 세척공정에 AWD 장치를 사용하는 것보다는 FB 장치를 사용하는 것이 ADU gel 입자의 내부구조를 제어하는데 유용한 것으로 판단된다.

그림 9는 전자현미경을 통하여 건조된 ADU gel 입자의 열린 기공의 형상을 파악하고자 ADU gel 입자의 파단면을 고배율에서 관찰하였으나, ADU gel 입자의 기공 크기가 너무 작아서 농도와 세척방법에 따른 내부구조의 변화를 관찰하기가 어려웠다.

그림 10은 ADU gel 입자의 하소와 소결공정에서 일어나는 상변화를 나타낸 것이다. 건조된 ADU gel 입자는 $3\text{UO}_3(\text{NH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 로 조사되었으며, 하소온도가 450°C에 이르면 UO_3 상을 가지나 500°C 이상이 되면 UO_3 상과 U_3O_8 상이 함께 생성되는 것으로 나타났다. 입방정 구조의 UO_3 상과 층상구조를 이루고 있는 U_3O_8 상은 밀도와 격자상수가 다를 뿐만 아니라 최종 소결공정이 끝나도 O/U 비가 다르게 나타난다. 그러므로 화학양론적 조성(stoichiometric

Fig. 8. Pore size distributions of particles obtained from the changes of U concentration in broth solution and various heat treatments: (a) 0.5M(AWD), (b) 0.6M(AWD), (c) 0.7M(AWD), and (d) 0.6M(FB).

Fig. 9. SEM photographs on inner side structure of ADU particles prepared with U concentration changes in broth solution (a) 0.5M(AWD), (b) 0.6M(AWD), (c) 0.7M(AWD), and (d) 0.6M(FB).

JCPDS Cards of the crystalline compounds

Id	Compound	JCPDS No.
A	Ammonium uranranium oxide hydrate- $3\text{UO}_3(\text{NH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	43-366
B	Uranium oxide- UO_3	71-2124
C	Uranium oxide- $\text{UO}_{3.01}$	46-0947
D	Uranium oxide- $\text{UO}_3 \cdot \text{O}_8$	47-1493
E	Uraninite- UO_2	41-1422

Fig. 10. XRD patterns of calcined and sintered particles at each heat treatment condition.

composition)의 UO_2 미세구조를 제조하기 위해서는 주로 UO_3 상을 가지도록 500°C 이하에서 하소 공정이 이루어져야 한다[8].

본 연구에서는 초고온가스용 핵연료의 제조 중간과정에서 숙성(ageing), 세척(washing), 건조(drying)공정을 batch 형의 유동층(fluidized bed)장치를 사용할 경우와 통합형 AWD 장치를 사용할 경우, 공정에서 중간물질로 만들어지는 ADU gel 입자에 미치는 영향에 관한 조사를 1차적으로 완료하여 공정개선에 반영하였으며, 향후 AWD 장치와 FB 장치를 사용한 공정에서 결함없이 제조된 ADU gel 입자에 관한 환원·소결공정에 대한 연구를 추가적으로 진행할 예정이다.

4. 결 론

초고온가스용 핵연료인 UO_2 kernel 제조에서 우라늄 액적에 대한 숙성, 세척, 건조공정을 AWD와 FB 장치에서

수행하여 중간물질인 ADU gel 입자의 특성에 미치는 영향에 대하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. AWD에서 ADU gel 입자를 세척했을 경우 FB에 비하여 세척 종결점의 전도도가 약 28%나 낮게 나타났다. 이것은 FB에서 처리했을 경우보다 세척시간이 길어져 겔화된 액적내부의 기공을 형성하는 PVA의 구조를 팽윤시키는 요인으로 확인되었다.

2. AWD에서 처리된 우라늄 농도 0.6 M의 경우 $63 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 나타내었으나, 같은 우라늄 농도의 액적을 FB에서 처리했을 경우는 $90 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 나타내어 AWD의 처리과정에서 많은 양의 기공이 소멸되는 것으로 추측되었다. 또한, AWD와 FB에서 처리된 시료의 기공 크기는 mesopore로 분류되는 $20 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ 였으며, 기공의 형태는 wedge 형으로 판단되었다.

3. AWD에서 우라늄 농도 0.5 M~0.7 M의 시료를 숙성, 세척, 건조를 하여 열처리를 하였을 경우 우라늄 농도에 대한 내부 특성의 차이를 발견하지 못하였으며, 최종 소결과정에서 균열이 발생되었다. 향후 AWD 장치에 대한 설계 변경과 추가실험이 요구되어 FB보다 공정운전이 어려운 것으로 사료되었다.

감사의 글

이 논문은 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국과학재단의 원자력기술개발사업으로 지원받았습니다.

참고문헌

- [1] J. W. Chang: KAERI/AR-600, (2001).
- [2] C. W. Forsberg: Int. J. Hydrogen Energy, **28** (2003) 1073.
- [3] H. D. Ringel and E. Zimmer: Nucl. Tech., **45** (1979) 287.
- [4] P. Naefe and E. Zimmer: Nucl. Tech., **42** (1979) 163.
- [5] G. Brambilla, P. Genontopulos and O. Neri: Energ. Nucl. (Milan), **17** (1970) 217.
- [6] K. Verfondern, H. Nabielek and J. M. Kendall: Nucl. Eng. Tech., **39** (2007) 603.
- [7] J. H. De Boer: The Structure and Properties of Porous Materials, Butterworth, London, (1958) 68.
- [8] J. Williams, E. Barnes, R. Scott and A. Hall: J. Nucl. Mater., **1** (1959) 28.