

Spherical UO_3 Gel Preparation Using the External Gelation Method

KyungChai Jeong,[†] YeonKu Kim, SeungChul Oh, Moon Sung Cho, YoungWoo Lee, and JongWha Chang

Fuel Technology Development Team, KAERI, Daejeon 305-343, Korea

(Received September 9, 2005; Accepted October 31, 2005)

External Gelation 방법을 이용한 구형 UO_3 Gel 입자제조

정경채[†] · 김연구 · 오승철 · 조문성 · 이영우 · 장종화

한국원자력연구소 수소기술총괄팀

(2005년 9월 9일 접수; 2005년 10월 31일 승인)

ABSTRACT

HTGR (High Temperature Gas-cooled Reactor) is spotlighted to next generation nuclear power plant for producing the clean hydrogen gas and the electricity. In this study, the spherical UO_3 gel particles were prepared by the external gelation process, and the characteristics of these particles were analyzed the particle shape, composition of precipitate, and thermal decomposition characteristics with the Streoscope, FT-IR, and X-ray diffractometer. Raw material of the ADUN (Acid Deficient Uranyl Nitrate) solution, which has $[NO_3]/[U]$ mole ratio = 1.75, was obtained from dissolution of the U_3O_8 powder with concentrated HNO_3 , and its concentration is 3.5 M-U/l. The broth solution is prepared with the ADUN, urea, PVA, and THFA solution. The droplets of the broth solution was made through a nozzle system. From this study, we obtained the following results; 1) an external chemical gelation process is a suitable method in the spherical UO_3 particle production, 2) the particle shape are changed by an urea mixing time, THFA volume, and the viscosity of the broth solution, 3) the amorphous UO_3 particles obtained from these experiments was converted to U_3O_8 and then UO_2 by heat treatment in hydrogen atmosphere at $600^\circ C$.

Key words : Sol-Gel, UO_2 kernel, Nozzle

1. 서 론

현재 원자력에 의한 전력을 생산하기 위해 세계적으로 약 400여기의 원자력발전소가 가동중에 있으며, 세계 총 발전량의 약 17%, 우리나라의 경우 약 40% 이상을 원자력 발전에 의해 전력을 생산하고 있는 실정이다.¹⁾ 이처럼 원자력에 의한 전력생산 비율은 추후에도 지속적으로 증가할 전망이다. 기존의 화석연료에 의한 치명적 약점인 탄산가스 생성에 의한 산성비, 온실효과에 의한 지구환경을 보호하기 위해서 원자력으로 얻은 열(핵분열에 의해 생성되는 열)을 직접 전력생산으로 연결하는 지금까지의 발전방식 외에 합성연료, 메탄올, 수소가스 생산 등 2차 에너지원 생산에 새로이 적용할 필요성이 대두되고 있다.²⁾

이를 위해 경제성 및 안전성을 목표로 제4세대 원자력 시스템 개발이 미국, 일본, 프랑스, 영국, 한국 등 원자력 선진국을 중심으로 활발히 진행되고 있으며, 이와 맞물려 국내에서도 미래 청정에너지원으로 수소연료 생산에 대한 관심이 높아져, 원자력을 이용한 수소생산에 대한 타

당성 조사가 완료되어 이에 대한 기초연구와 더불어 고온가스로(HTGR, High Temperature Gas Reactor)에 대한 관심이 증대되고 있다.^{3,4)}

고온가스로는 1950년대 중반 영국에서 개발이 시작되었으며, 기존의 경수로나 중수로와는 달리 기체상의 He를 냉각재로 사용함으로써, 사용 및 취급이 편리하고, 중성자 흡수단면적이 적을 뿐 만 아니라, 냉각재가 증발될 염려가 없기 때문에 원자로 노심을 저압으로 유지할 수 있는 장점이 있는 반면에, 액체 냉각재에 비해 밀도가 훨씬 작아 열전달 능력이 떨어지므로 효율적인 열교환을 위한 접촉면적을 높일 필요가 있고, 이를 위해서 냉각재를 순환시키는 펌프의 용량이 커지게 되어 발전량의 일부를 펌프 구동에 사용하는 단점이 있는 것으로 보고되고 있으나, 냉각재의 온도를 높여 열효율을 개선시키면 극복이 가능한 것으로 알려져 있다.⁵⁾

현재 국내에서는 차세대 원자로로 몇몇 기종의 원자로에 대한 개발 가능성에 대해 연구가 진행되고 있으며, 몇몇 관련 연구기관이 협력하여 세계 각국에서 활발히 개발 중인 원자력수소생산과 관련된 고온가스로 개발 가능성에 대한 종합적인 연구가 진행되고 있다.

일반적으로 고온가스로에서는 TRISO(TRISOtropic)형태의 핵연료를 사용하고 있으며, 원자로에 장전되는 핵연료

[†]Corresponding author : KyungChai Jeong

E-mail : kcjeong@kaeri.re.kr

Tel : +82-42-868-8014 Fax : +82-42-868-2702

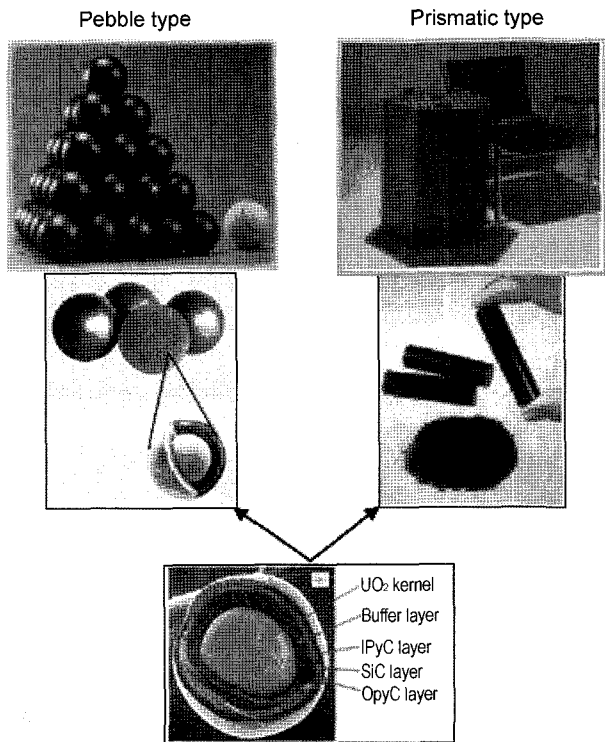


Fig. 1. TRISO coated particle and fuel shapes.⁶⁾

형태는 Fig. 1에서 보는 것과 같이 UO₂ 미세구를 sol-gel 방법을 이용해서 구형으로 제조한 후, 이들 표면에 3중 피복층을 입혀 이를 pebble 형태나 prismatic 형태로 만들어 사용하고 있다.⁶⁾

본 연구에서는 pebble이나 prismatic 형태의 핵연료에 사용되는 TRISO 입자의 핵심인 구형 UO₂ 입자의 제조에 대한 기술조사를 통해, 핵연료 원료물질 제조를 위한 기본 공정으로, 구형 UO₂ 연료핵 미세구 입자 제조를 위한 전처리 공정인 우라늄 산화물(Uranium Oxide)의 용해, 용해된 UN[Uranyl Nitrate, UO₂(NO₃)₂]용액을 이용한 broth 용액의 제조, broth 용액으로부터 external gelation 방법을 이용해서 구형 액적 및 amorphous UO₃ gel 입자의 제조를 통해, so-gel 공정중 external gelation 방법을 통해 구형 연료핵 입자의 제조 가능성을 실험을 통해 확인하고자 하였다.

2. 문헌 조사

고온가스로에 사용되는 핵연료는 상기 Fig. 1에서 보는 것과 같은 연료핵 물질을 다중 피복하여 TRISO라는 구형 연료핵 입자를 만들고 이를 ball (혹은 pebble) 형태, 혹은 prismatic 형태의 집합체로 제조하여 로심에 장전하게 된다. 이러한 형태로 제조되는 핵연료 집합체는 그림에서 보는 것과 같이 초기 제조된 구형의 UO₂ 연료핵 입자를 3중으로 피복하여 이를 pebble이나 block 형태로 제

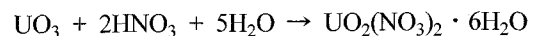
조립하는 방식을 사용한다. 핵연료 제조와 관련된 구형 UO₂ 연료핵 입자는 미국 ORNL에서 1960년대 후반에 고온가스로용 핵연료 미세구 제조를 위해 처음 개발을 시도하였으며, 이는 콜로이드상의 졸로부터 수분을 제거함으로써 겔화시키는 졸-겔 개념을 근거로 하였다.^{7,8)}

졸-겔 공정을 좀 더 세부적으로 나누어 보면 졸-겔 및 겔-구 공정으로 구분되는데, 안정된 졸(액상의 매질 내에 콜로이드상 분산)의 제조와 이에 따른 졸의 겔화 공정을 통합하여 졸-겔 공정이라 한다. 고온가스로에서 연료핵은 우라늄, 토륨, 플루토늄의 산화물 또는 탄화물이 사용되는 것으로 알려져 있으며, 제조방법으로는 건식법과 습식법으로 대별된다. 일반적으로 습식법이 높은 생산성, 구형입자형상, 균일한 입자크기 및 일정한 화학조성을 갖는 연료핵 입자를 제조할 수 있는 장점을 가지고 있다.⁹⁾

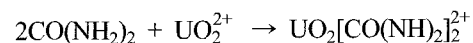
습식법의 대표적인 방법이 졸-겔 방법으로, 유기용매를 사용해서 원료용액을 denitrating하는 졸-겔 방법과 원료용액을 암모니아로 겔화시키는 겔 침전법이 있다. 겔 입자를 제조하는 방법으로는 졸 용액을 출발액으로 하는 경우와 졸이 되지 않는 용액을 출발액으로 하는 경우로 크게 나눌 수 있으며, 졸 용액을 출발액으로 하는 경우는 졸 액적중의 수분을 알콜로 추출하는 방법, 졸 액적중의 NO₃를 아민으로 추출하는 방법, 졸 액적에 암모니아를 작용시키는 방법, 고온 유기 용매속에서 자체 분해되는 암모니아로부터 겔화시키는 방법 등이 있다.

우라늄 용액은 앞에서 언급한바와 같이 졸 형태의 용액이 되지 않는 경우로 내부겔화법과 외부겔화법이 대표적으로 사용되고 있으며, 그 특성을 간략히 요약하면 다음과 같다.

- 내부겔화법^{10,11)} : 출발용액인 질산우라닐 용액은 UO₃ 등을 질산에 용해하여

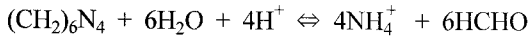


반응에 의해 UNH(Uranyl Nitrate Hexa-hydrate)용액을 제조하는데, UNH 용액중의 [NO₃⁻]/[U]의 mole 비를 정량적인 비율인 2.0보다 낮게 유지하여 ADUN(Acid Deficient Uranyl Nitrate) 용액을 제조하는 기술이 필요하다. ADUN 용액이 제조되면 이를 기본 용액으로 여기에 urea를 첨가한 후 저온으로 유지된 HMTA(Hexa Methylene Tetr Amine, C₆H₁₂N₄)를 첨가하여 broth 용액을 제조하여 사용한다. Urea는 산성용액에서



반응에 의해 uranyl complex 화합물을 형성하고, 여기에 저온으로 유지된 HMTA를 혼합한 후 미세 노즐을 통해

액적을 만들고, 이 액적을 고온으로 유지되어 있는 유기 용매에 적가함으로써 HMTA가 고온에서 다음 반응에 의해



발생시키는 암모니아를 이용, 액적의 pH를 증가시킴으로써 겔화시키는 방법으로 네덜란드 KEMA 공정이 대표적이다.

이 제조방법의 특징은 다양한 크기의 미세구 제조가 가능한 것으로 알려져 있으나, 원료용액으로 사용되는 broth 용액중의 HMTA가 0°C 이상에서는 자체 분해되어 암모니아를 발생시키기 때문에 용액자체를 낮은 온도로 유지해야하는 단점이 있고, broth 용액이 aging됨에 따라 물성이 변하기 때문에 장시간 사용에는 단점을 나타낸다. 겔화 용매로는 silicone oil이나 paraffin oil을 사용한다.

- 외부겔화법^{12,13)} : UO₃를 질산에 용해시킨 ADUN 용액에 urea를 첨가하여 우라늄 용액을 안정화시킨 후 여기에 셀룰로오즈, PVA, 폴리아크릴아미드와 같은 고분자 유기물을 첨가하여 점성 물질을 만든 후, 이를 미세 액적으로 만들어서 암모니아와 반응시키는 방법으로 KFA-EGU 공정이 대표적이다. 이 공정에서는 고분자 유기물을 사용하여 점도성 물질을 제조하는 과정에서 THFA(Tetra Hydro Furfuryl Alcohol)와 같은 구형 제조를 위한 보조제를 사용하기도 한다.

이 공정의 경우 일정크기 이상의 미세구 제조에서는 구형도를 유지하기가 어려우며 비교적 1500 μm 이하의 미세구 제조에 알맞은 방법이며, 내부겔화법에 비해 broth 용액을 장시간 상온에서 사용할 수 있다는 장점이 있다. 각각의 공정에서 연료핵 제조를 위한 기본 단계는 거의 비슷하며, sol(혹은 broth 용액) 제조, 구형 액적 형성과 gelation, 세척(internal 과 external gelation에서), 건조, 하소, 소결 단계를 거친다. 그러나 각 공정 중 각각의 단위 공정들은 처리하는 방법이 조금씩 다른 것으로 알려져 있으며, Fig. 2에 internal chemical gelation 공정과 external chemical gelation 공정에 대한 간단한 block diagram을 나타내었다.

3. 실험 및 분석

3.1. 실험장치

본 연구에서는 졸-겔 공정중 외부겔화법을 이용해서 UO₂ 미세구 제조 가능성을 확인하기 위한 실험을 수행하였다. 미세구 제조 장치는 기존의 내부겔화 장치를 이용하였다. 실험 장치는 broth 용액 저장 겸 구형 액적을 제조할 수 있는 미세 노즐시스템, gelation column, gel 입자 숙성장치 등으로 구성되어 있다. 미세구 형성을 위한 노즐은 φ0.6 × 50 mm stainless steel tube를 사용하였으며, 노

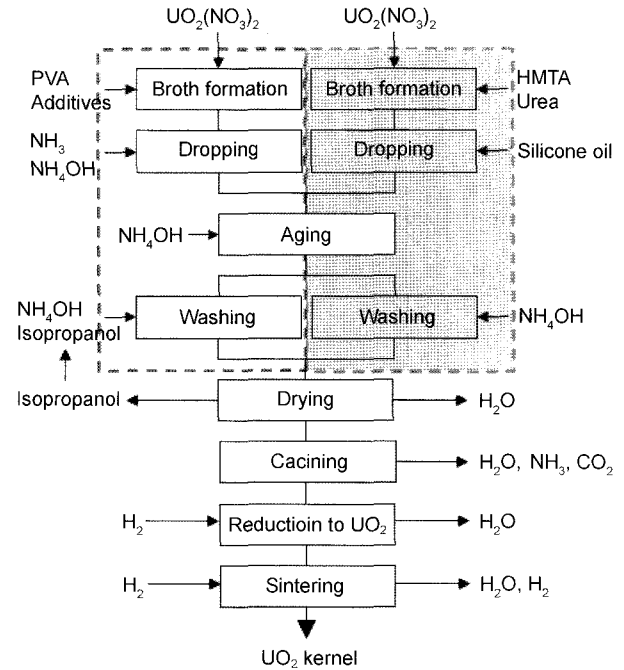


Fig. 2. Internal and external gelation processes.

즐을 진동시키기 위한 vibrator를 별도로 장착하였다.

3.2. 원료용액 및 미세구 제조

3.2.1. ADUN용액

미세구 제조에 사용된 ADUN 용액은 UO₂ 분말을 500°C 이상의 air 분위기에서 24시간 산화시켜 만들어진 U₃O₈ 분말¹⁴⁾을 8 M의 질산에 과량으로 용해시켜 제조하였다. ADUN 용액의 제조는 상기에서 언급한 것처럼 UO₃ 형태의 산화물을 질산에 용해시키는 것이 용이한 것으로 보고하고 있으나, UO₃의 경우 UO₂로부터 변환에 어려움이 있을 뿐만 아니라, 안정한 상태로 유지하기 어렵기 때문에 안정한 화합물로 알려진 U₃O₈ 분말로 변환하여 사용하였다. 먼저 U₃O₈ 분말로부터 ADUN 용액의 제조시에는 용해온도, 용해방법에 따라 [NO₃⁻]/[U] mole ratio를 원하는 비율로 제조할 수 있었으며, 본 연구에서 제조된 UN 용액의 [NO₃⁻]/[U] mole ratio는 1.75 정도를 나타내었다.

3.2.2. 첨가용액 제조

Broth 용액 제조를 위해 ADUN에 들어가는 첨가제로 urea (Sigma-Aldrich)와 THFA(Sigma-Aldrich) 및 PVA(Sigma, M.W.:146000~186000)용액을 제조하였다. Urea 용액은 8 M-Urea/l의 농도로 제조하였으며, PVA는 수용성 PVA를 16 g-PVA/l의 농도로 100°C 온도에서 용해시켜 사용하였다. 미세 구형 액적 형성을 위해 보조제로 사용되는 THFA는 Aldrich사 제품의 원용액을 직접 사용하였다.

3.2.3. 미세구 제조

먼저 UO₃ 미세구 입자를 제조하기 위해서는 미세구를

구성하는 broth 용액의 제조가 중요하다. 알려진 바에 의하면 최종 UO_2 연료핵 입자의 물성을 결정하는 주요인자가 초기 broth 용액의 제조방법과 물성이기 때문에, 선진국에서의 이에 대한 발표 자료는 보고되지 않고 있다. 본 연구에서는 미세구 제조에 대한 초기연구이기 때문에 각종 관련 보고서 자료를 기초로 여러 번의 반복 실험을 통해 나름대로의 제조 방법과 제조시에 나타나는 특성 등을 확보할 수 있었으며, 제조된 ADUN 용액에 적당량의 urea(8-mole 용액 8 ml)를 첨가하여 ADUN 용액중에 있는 UO_2^{2+} 이온을 complex 화합물로 제조하고 여기에 THFA와 적당량의 PVA를 혼합하여 적절한 점도(40 c.P.)를 갖는 broth 용액을 제조한다. 제조된 broth 용액은 노즐 시스템으로 이송되고, 적절한 크기의 노즐을 통해 암모니아수가 들어있는 gelation column으로 낙하시키면서 구형 액적을 만들고 액적과 암모니아와의 반응에 의해 UO_3 gel 입자를 제조한다.

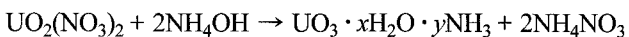
3.2.4. 분석

제조된 ADUN 용액의 경우 우라늄농도는 ICP(JobinYvon Ultima 2C)로, NO_3 의 농도는(양이온 교환 후 NaOH 적정) 방법을 사용하여 분석하였으며 우라늄은 820 g-U//, NO_3 는 110 g- NO_3 //를 나타내었다. 제조된 UO_3 gel의 입자모양은 Streoscope를 이용해서 관찰하였고, 제조된 UO_3 gel 입자의 crystalline 상태를 확인하기 위해 XRD(X-ray Diffractometer, MXP3A-HF, Japan)를 분석하였으며, FT-IR(Bruker Equinox55, Germany) 분석을 통해 gel 입자의 구성성분을 확인하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. Broth 용액 제조특성

Sol-gel 공정중 외부겔화법을 이용해서 구형 UO_2 kernel 입자를 제조하는 과정에서, 초기 broth 용액이 최종 UO_2 미세구 입자의 특성에 영향을 크게 미치기 때문에 용액 제조특성을 확립하는 것이 중요하다. 원료물질인 ADUN 용액은 앞에서 설명한바와 같이 우라늄 농도 약 3.5 M//로 제조되었으며, UN 용액을 ADUN 상태로 제조하는 이유는 아래에서 설명할 broth 용액의 액적 속의 UN 용액이 gelation column 내의 암모니아수 용액과 반응하여



UO_3 에 암모니아와 결정수가 붙어있는 ADU 형태로 침전이 발생하게 되는데,¹⁵⁾ $[NO_3]/[U]$ 의 비율이 화학양론적으로 acid deficient한 상태를 유지함으로써 짧은 시간에 침전반응이 쉽게 일어나기 때문이다.

한편, broth 용액을 제조하기 위해 상기에서 제조한 ADUN 용액을 기본으로 여기에 urea 용액을 혼합하여 약 24시간 혼합한다. ADUN 용액에 urea를 미리 혼합하는 이유는

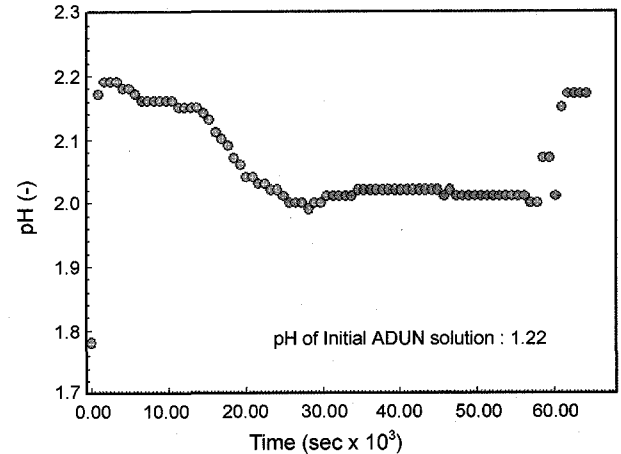


Fig. 3. pH change profile in preparation of broth solution.

ADUN 용액중의 uranyl ion(UO_2^{2+})을 urea가 수용액상에서 용해되며 생성되는 암모늄과 탄산이온과의 반응에 의한 복합화합물 형태¹⁶⁾로 만들어, 우라늄 결정으로 사전에 침전되는 것을 방지하기 위한 것이다.

Broth 용액의 특성을 파악하기 위해 Fig. 3에 ADUN 용액에 urea를 첨가하면서 24시간 동안 pH를 측정된 결과를 나타내었다. 초기 ADUN 용액의 pH는 1.22를 나타내고 있으며, 8 M-urea 용액의 pH는 8.2를 나타낸다. ADUN 용액에 urea를 소량 첨가하면 초기 pH가 높은 urea 용액이 첨가되면서 혼합용액의 pH는 일시적으로 2.20 정도까지 상승하다가 시간이 경과함에 따라 pH 2.0 부근으로 유지된다. Urea 용액 첨가 후 약 90분 정도 경과하면 용액의 pH는 일정하게 유지되며 계속적인 시간의 경과에 따라 용액에서의 물성이 변화하여 최종적으로 약 7시간 정도 지나자 일정한 pH 값을 나타내는 것으로 관찰되었는데, 이는 urea가 수용액상에서 용해되며 내어놓는 암모늄이온과 탄산이온에 의해 broth 용액이 평형을 이루면서 나타내는 것으로 예측된다.

즉 ADUN 용액과 urea 용액의 혼합이 최초로 시작된 후 약 7시간 정도 경과한 용액을 broth 용액의 초기용액으로 사용하는 것이 타당할 것으로 생각되며, 여기에 THFA를 일정량 첨가하면 Fig. 3에서 알 수 있듯이 pH 값이 다시 2.2 부근으로 상승하면서 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있었다. THFA 용액을 첨가하면 broth 용액의 초기 색깔은 초기와 변화가 없으나, pH가 상승함에 따라 용액의 색깔이 진해지는 것을 육안으로 관찰할 수 있다. 즉 용액속에 존재하는 UO_2^{2+} 이온과 NH_4^+ , CO_3^{2-} 이온들 사이에 화학반응이 일어나는 것으로 예측된다.

따라서 본 연구에서는 broth 용액을 제조하기 위한 사전 전처리 과정으로 ADUN 용액과 urea 용액의 혼합은 최소 7시간 이상 유지하고, 여기에 THFA 용액을 혼합하여 약 20분 정도 혼합을 지속하는 것이 초기 broth 용액

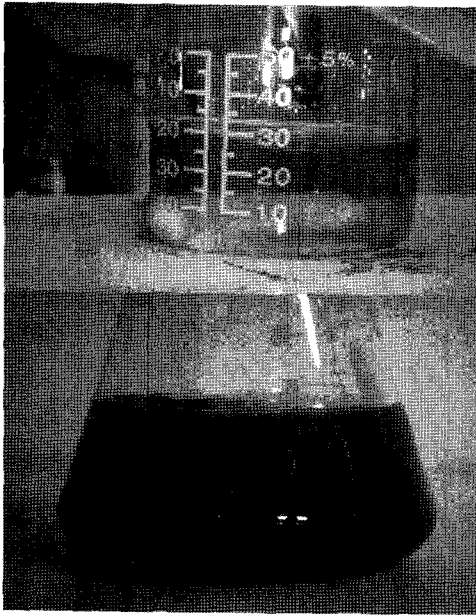


Fig. 4. State of initial broth solution (above: well, below: bad).

의 조건을 만족시키는 것으로 추측하고 있다.

Fig. 4는 broth 용액을 제조하기 위해 ADUN 용액에 urea를 혼합하여 24시간 유지한 후 THFA 용액을 첨가한 후 20분된 broth 용액과 60분 경과된 broth 용액을 나타낸 그림으로 시간이 경과함에 따라 broth 용액의 물성이 변한 것을 색깔 변화로 간접적으로 관찰할 수 있으며, 이는 실제 broth 용액을 육안으로 관찰해 보면 침전물이 형성되어 있음을 확인할 수 있으며, 이런 용액을 사용해서 UO_3 미세구 gel 입자를 제조한 경우 이미 broth 용액 자체에서 침전물이 석출되었기 때문에 미세구 입자의 crystallite는 결정성 입자가 제조된다.

4.2. UO_3 Gel 형성

일반적으로 미세구 액적 제조에 사용되는 노즐의 크기는, 원하는 UO_2 연료핵 입자 크기의 약 3배 정도 크기로 액적을 제조해야 한다. 즉 broth 용액으로부터 제조된 미세구 액적이 gelation column에서 고화되고, 이를 세척 건조하는 과정에서 UO_3 gel 입자가 약 15% 수축하고,¹⁷⁾ 수축된 UO_3 gel 입자를 열처리하여 UO_2 입자로 변환되는 과정을 거치면서, 최종 크기는 초기 액적 크기의 약 1/3로 줄어드는 것이다. Fig. 5에 구형 미세구 액적 제조를 위한 노즐을 자세히 나타내었다. Hass 등¹⁸⁾에 의하면 jet의 길이는 laminar jet stream을 이루는 유로직경의 5배 정도를 유지하는 것이 구형 액적 형성에 최상의 조건이고, 이러한 조건을 만족시키는 경우 노즐 구경의 약 2배 정도의 크기의 액적이 형성되는 것으로 보고하고 있다. 따라서 본 연구에서는 원하는 크기인 약 500 μm UO_2 연료핵 입자를 제조하기 위해서는 broth 용액은 약 1500 μm 크

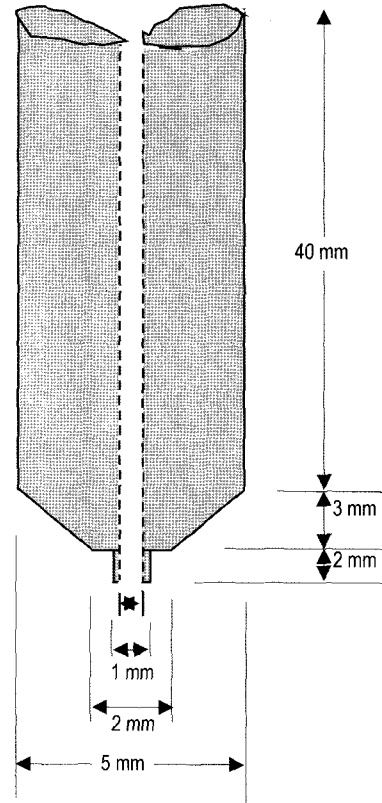


Fig. 5. Nozzle shape and dimension.

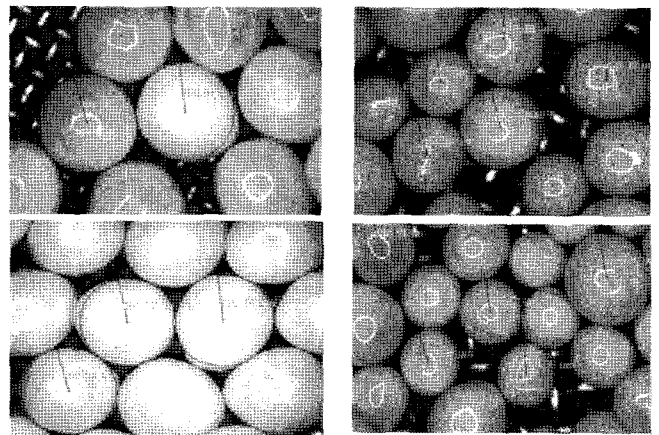


Fig. 6. UO_3 gel particle shapes obtained with external gelation method ($\times 30$).

기의 액적을 가져야 하며, 이는 내경 $\phi 0.7\sim 0.8$ mm의 needle을 사용해야 가능하다. 여기서 $\phi 0.7\sim 0.8$ mm needle을 사용하는 이유는 broth 용액의 점도를 고려해야 하기 때문으로, 실제 동일한 크기의 액적을 만드는 것은 많은 시행착오를 거쳐야 한다.

Fig. 6에 상기 nozzle을 사용해서 제조된 UO_3 gel 입자의 모양을 나타내었다. 3.5 M-U/l의 ADUN 용액에 urea와 PVA 및 THFA 용액을 혼합하여 최종 broth 용액의 우라

높 농도를 1.5 M-U//로 조절한 후, 이를 $\phi 0.6$ mm needle을 사용해서 액적을 만들어 공기, 암모니아 가스층과 암모니아수 column을 통과시킨 후 얻어진 입자의 모양을 나타낸 것이다. Needle의 크기가 일정한 경우 needle에 인입되는 broth 용액의 압력에 따라 생성되는 액적의 크기가 다양하게 생성되기 때문에, 동일한 크기의 입자들을 얻기가 곤란하다. 이를 위해 선진국에서는 needle 부위에 vibrator를 부착해서 일정한 주파수로 진동시켜 일정한 크기의 액적을 제조하고 있다. 그러나 본 연구에서는 vibrator의 사용은 시도되지 않았으며, 공급 압력만을 이용해서 입자를 제조하였으며, 제조된 broth 용액의 점도와 needle로 인입되는 공급압력에 따라 다양한 크기의 미세구 입자들이 생성됨을 알 수 있었다.

Fig. 6에서 볼 수 있듯이 연구 초기인 만큼 완전 구형 입자의 제조는 이루어지지 않았음을 알 수 있었다. 이는 needle tip을 빠져나오는 미세구 액적의 shape이 broth 용액의 특성, 공급압력, needle tip 최말단의 형태 등에 의해 영향을 받아 아직까지 완전 구 형태를 이루지 못한 상태에서 gelation column을 통과하기 때문으로 해석된다.

4.3. UO_3 Gel 입자의 조성

상기 실험으로부터 제조된 amorphous UO_3 gel 입자의 제조 상태를 확인하기 위해서 X-ray를 이용해서 상 분석을 수행하여 Fig. 7에 간단히 나타내었다. UO_2 연료핵 입자 제조를 위한 중간단계에서 생성된 UO_3 gel 입자는 대부분 무정형상태를 나타내고 있으나 Fig. 7의 30° 부근에서 우라늄에서 나타나지 않는 peak가 나타난 것을 알 수 있었다. 이는 UO_3 gel 입자를 형성시킨 후 후속 공정인 암모니아수 세척공정을 거치지 않고 시료를 채취하여 상온에서 건조시킨 결과, UO_3 gel 입자표면에 구형 UO_3 gel 입자를 형성시키기 위해 ADUN 용액과 암모니아의 화학반응에 의해 반응물로 형성된 NH_4NO_3 화합물(Fig. 7의 내부에 나타난 X-ray 분석결과 참조) 이 세척과정을 거치

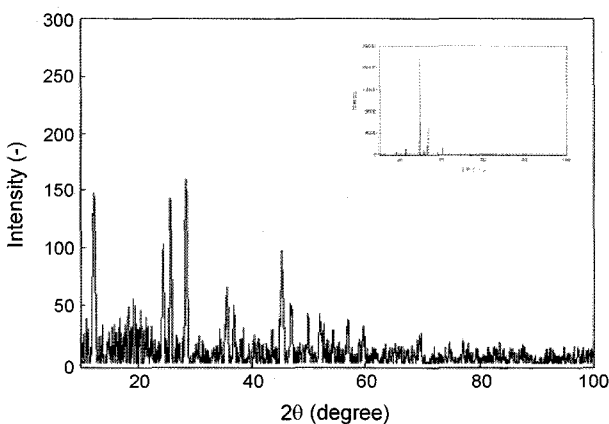


Fig. 7. XRD pattern of an amorphous UO_3 gel particles.

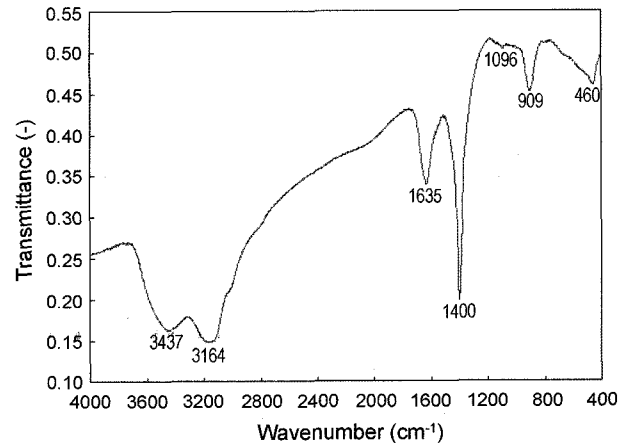


Fig. 8. FT-IR spectrum of an amorphous UO_3 particles.

지 않고 분리되어, 건조되는 과정에서 생성된 것으로 판단된다.

한편, 상기에서 설명한 것처럼 중간 생성물인 UO_3 gel 입자의 결정상태를 점검하는 이유는, 결정상태가 결정성 화합물로 생성되는 경우 후속공정을 거쳐 최종 UO_2 입자로 변환되었을 때 나타내는 밀도 값이 상대적으로 낮아져 이론밀도의 98% 정도를 이루지 못하게 되는 단점이 발생하기 때문으로, 선진국의 보고에 의하면 중간체로 생성된 UO_3 gel 입자는 amorphous 결정을 이루는 것이 유리한 것으로 보고하고 있다.

한편, 중간체로 생성되는 UO_3 gel 입자의 구성 성분을 확인하기 위해 FT-IR 분석을 수행하여 Fig. 8에 나타내었다. UO_3 gel 입자를 제조하기 위해 사용되는 원료용액의 구성성분을 보면, ADUN용액[$UO_2(NO_3)_{1.6}$], H_2O , PVA, THFA, urea, NH_4OH 등으로 구성되어 있다. 반응에 의해 gel 입자가 생성되면 그 입자 내에는 ADUN 용액으로부터 UO_2 와 NO_3 , Urea중의 $CO-NH_2$, PVA중의 CH_2 , THFA와 물중의 OH , 반응으로부터 생성된 NH_4NO_3 중의 NH_4 와 NO_3 등이 존재할 것으로 예측된다.

따라서 상기 Fig. 8의 peak들이 나타내는 구성성분들을 분석해 보면, 먼저 3164 cm^{-1} 와 3437 cm^{-1} 에서 나타난 peak의 경우를 보면 두 가지 가능성을 생각할 수 있다. 즉 일반적으로 $3200\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 OH 신축 진동에 의해 broad하게 나타난 peak로 볼 수 있는 반면에,¹⁹⁾ 3437 cm^{-1} 의 경우 본 연구에서 사용한 urea에 의해 생성된 $-CO-NH_2$ 신축진동에 의해 분리되어 나타난 peak로 생각할 수 있으나, 이러한 peak들은 후속 열처리 공정에서 제거된다. 한편, 1635 cm^{-1} 에서 나타난 peak는 $C=O$ double bond에 의한 신축진동으로, 1400 cm^{-1} 과 900 cm^{-1} 부근에서 나타난 peak의 경우 NO_3 의 신축진동에 의한 것으로 생각된다. 따라서, UO_2 미세구 입자 제조 중간단계에서 제조된 UO_3 gel 입자의 경우 사용되는 알콜인 THFA나

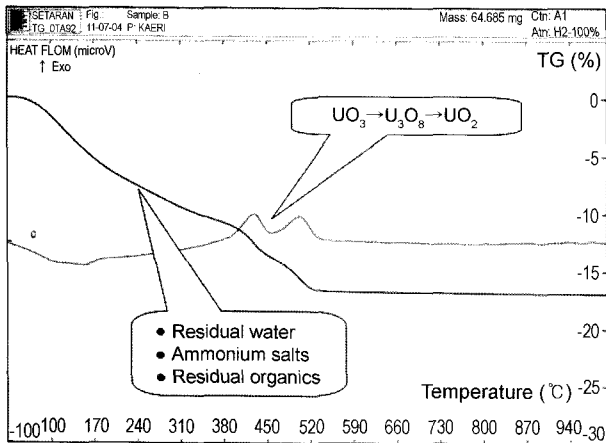


Fig. 9. TG and DTA curves of an amorphous UO_3 particles.

PVA 혹은 반응생성물로 혼입되어 있는 NH_4NO_3 의 제거를 위한 후속 세척 공정이 매우 중요할 것으로 추측된다.

한편, amorphous UO_3 gel 입자의 상변화 특성을 파악하기 위해 수소분위기에서 열처리하여 Fig. 9에 나타내었다. TG분석 결과 $520^\circ C$ 부근까지 무게가 감량되는 것을 알 수 있었으며, 무게 감량은 $400^\circ C$ 부근까지는 gel 입자에 함유되어 있던 수분이나 암모니아 염의 분해 및 유기물의 휘발에 의한 것으로 예측되며, $450^\circ C$ 부근에서의 무게 감량의 경우 우라늄이 환원분위기에서 상변화를 일으키면서 감량되는 것으로 예측되었으며, $600^\circ C$ 까지 열처리한 결과²⁰⁾ $UO_3 \rightarrow U_3O_8 \rightarrow UO_2$ 로 형태로 상변화가 발생하며, 최종 생성물은 전형적으로 UO_2 입자가 생성되는 것을 보여주고 있다.

5. 결 론

차세대원자로로 각광받고 있는 고온가스로 핵연료 입자의 제조에 대한 기술 분석 및 external chemical gelation 방법을 이용하여 구형 UO_3 gel 입자를 제조하는 실험으로부터 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. External chemical gelation 방법을 사용하여 구형 UO_3 gel 입자의 제조 가능성을 확인할 수 있었으나, 완전구형 입자를 얻기 위해서는 broth용액의 제조조건과 구형액적 제조 nozzle에 대한 추가적인 실험이 수행되어야 한다.

2. U_3O_8 분말의 질산 용해로부터 UN용액을 제조하였으며, 제조된 UN 용액의 $[NO_3^-]/[U]$ mole ratio는 1.75를 나타내었다.

3. Broth 용액의 제조시 urea의 첨가량과 혼합시간, THFA의 혼합량에 따라 용액의 물성이 변화되며, 0.5~0.6 mm 직경의 미세 nozzle을 이용해서 UO_3 gel 입자를 제조한 결과, 구형 amorphous 형태의 UO_3 gel 입자가 얻어졌다.

4. 제조된 UO_3 gel 입자를 수소분위기에서 열처리한 결과 amorphous UO_3 는 온도증가에 따라 $UO_3 \rightarrow U_3O_8 \rightarrow UO_2$

로 형태로 상변화가 진행됨을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 연구비 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. W. Chang, "Status of Hydrogen Production by Nuclear Power," KAERI/ AR-600/2001, KAERI (2001).
2. W. S. Park, J. W. Chang, and C. K. Park, "A Study on the Design Concepts of the PMBR and the GT-MHR," KAERI/ AR-701/2004, KAERI (2005).
3. S. Saito, "Present Status of the HTTR Project at JAERI," IAEA-TECDOC-761, 11-19 (1992).
4. R. A. Moore and M. E. Kantor, "HTGR Experience, Programs, and Future Applications," *Nucl. Eng. & Des.*, **72** 153-74 (1982).
5. INEEL/EXT-05-02581, "Next Generation Nuclear Plant Research and Development Program Plan," Idaho National Engineering and Environmental Laboratory (2005).
6. A. W. Mehner, W. Heit, K. Rollig, H. Ragoss, and H. Muller, "Spherical Fuel Elements for Advanced HTR Manufacture and Qualification by Irradiation Testing," *J. Nucl. Mat.*, **1671** 9-18 (1990).
7. P. A. Hass, S. D. Clinton, and A. T. Kleinstueber, "Preparation of Urania and Urania-Zirconia Microspheres by a Sol-Gel Process," *The Can. J. Chem. Eng.*, **44** 348-52 (1966).
8. P. A. Hass, C. C. Haws, Jr. G. Kitts, and A. D. Ryon, "Engineering Development of Sol-Gel Processes at ORNL," ORNL/TM-1978 (1968).
9. P. A. Hass, "Gel Processes for Preparing Ceramics and Glasses," *Chem. Eng. Prog.*, **85** 44-52 (1989).
10. J. B. W. Kanji, A. J. Noothout, and O. Votocik, "The KEMA U(VI)-Process for the Production of UO_2 Microspheres," IAEA-161, IAEA, Vienna (1974).
11. M. H. Lloyd *et al.*, "Crystal Habit and Phase Attribution of U(VI) Oxides in Gelation Process," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38** 1141-47 (1976).
12. G. Brambilla, P. Genontopulos, and O. Neri, "The SNAM Process for the Preparation of Ceramic Nuclear Fuel Microspheres: Laboratory Studies," *Energ. Nucl.(Milan)*, **17** 17-24 (1970).
13. M. Kaduer and J. Baier, "Production of Fuel Kernels for High-Temperature Reactor Fuel Elements," *Kerntechnik*, **18** 413-20 (1976).
14. D. R. McCracken, "Oxidation of UO_2 at 400 to $1000^\circ C$ in Air and Its Relevance to Fission Product Release," AECL-8642, Chalk River Nuclear Lab. (1985).
15. H. D. Ringel and E. Zimmer, "The External Gelation of Thorium Process for Preparation of ThO_2 and $(Th,U)O_2$ Fuel Kernels," *Nucl. Tech.*, **45** 287-98 (1979).
16. I. I. Chernayaev, "Complex Compounds of Uranium," Israel

- Program for Scientific Translations, Jerusalem (1966).
17. J. L. Collins, M. H. Lloyd, and R. L. Fellows, "The Basic Chemistry Involved in the Internal-Gelation Method of Precipitating Uranium as Determined by pH Measurement," *Radiochimica Acta.*, **42** 121-34 (1987).
 18. P. Hass, "Formation of Uniform Liquid Drops by Application of Vibration to Laminar Jets," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31** 959-67 (1992).
 19. R. Kellner, J. M. Mermet, M. Otto, and H. M. Widmer, "Infrared and Raman Spectroscopy, in Analytical Chemistry," Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany (1998).
 20. L. Halldahl and M. Nygren, "Thermal Analysis Studies of the Reaction Occurring during the Decomposition of AUC in Different Atmosphere," *J. Nucl. Mat.*, **138** 99 (1986).