

핵연료분말 제조에서 반응물질의 변화가 분말의 특성에 미치는 영향

정경채 · 박진호 · 황성태

한국원자력 연구소 응용연구그룹

(1996년 2월 12일 접수)

Powder Characteristics by Change of Reacting Material in Nuclear Fuel Powder Preparation

Kyung-Chai Jeong, Jin-Ho Park and Seong-Tae Hwang

Advanced Research Group, Korea Atomic Energy Research Institute

(Received February 12, 1996)

요 약

핵연료 분말 제조공정에서 발생하는 폐 탄산암모늄 용액을 이용하여 핵연료 중간물질인 AUC 분말을 제조하고, 이를 UO_2 분말로 변환하여 기존의 암모니아 및 탄산가스를 사용하여 제조된 분말과 특성을 비교하였다. 용액을 사용하여 제조한 AUC 분말은 기존의 가스를 사용하여 제조한 분말에 비하여 입자의 평균크기는 줄어들었고 응집현상이 많이 발생하였으나, 분말의 입도분포, 입자모양등에서는 유사한 특성을 나타내었다. UO_2 분말의 압분시, 탄산암모늄 용액으로 제조된 분말이 상대적으로 낮은 압분압력(1.45×10^8 N/m²)에서 응집된 입자들의 붕괴현상을 보였으나, 최종 UO_2 pellet의 소결밀도는 10.52 g/cc로 측정되어 핵연료 분말로의 사용가능성은 충분한 것으로 판단된다.

ABSTRACT

The powder characteristics of UO_2 via AUC prepared by precipitation from a UN with AC solutions produced from nuclear fuel powder conversion plant, and that of the existing facility were compared. Mean particle size of AUC powder was decreased and agglomerates were much occurred in case of using the AC solution than that of the gases, but other properties such as particle size distribution and shape of particle are thought to be similarly. In compaction of UO_2 powder, the breaking pressure of agglomerated UO_2 powder and the sintered density of final UO_2 pellet from AC solution were measured 1.45×10^8 N/m² and 10.52 g/cc. These values could be used in nuclear fuel powder fabrication process.

Key words: Nuclear fuel powder, Agglomerate, AC solution

1. 서 론

핵연료 분말을 제조하는 방법은 크게 습식법과 건식법으로 구분되어 있는데, 현재 국내에서는 습식공정중 AUC (Ammonium Uranyl Carbonate, $(NH_4)_2[UO_2(CO_3)_2]$) 제조공정이 사용되고 있다^{1,2)}. 그러나 AUC 제조공정이 습식공정으로 수행되기 때문에, 공정의 특성상 분말을 제조한 후 대량의 폐액이 발생하고, 폐액의 처리로 인한 경제적인 비용뿐만 아니라, 최근에는 환경적인 규제의 대상이 되고 있다. 따라서 발생된 폐액의 조성이 탄산암모늄(Ammonium Carbonate, $(NH_4)_2CO_3$)용액임을 감안하여, 이를 AUC 제조에 재순환시키는 공정을 개발하고

있으며, 폐 용액의 특성에 대한 연구와 더불어 폐 용액을 사용하여 AUC를 제조하는 연구가 함께 진행되고 있다

핵연료 분말은 pellet 형태로 가공되어 원자로에 장전되는데, 양호한 형태의 pellet을 얻기 위해서는 pellet 제조에 사용되는 UO_2 분말의 특성이 양호해야 하며, 이는 UO_2 로 변환되기 전 상태의 원료분말인 AUC 분말이 양호한 특성을 갖고 있어야 할 것파, 또 AUC를 UO_2 로 변환시키면서 분말의 특성을 어떻게 조절할 것인가 하는 조업특성 등이 잘 조화되어야 한다.

기존의 핵연료 분말 제조공정에서는 수용액상에서 우라늄 원료물질(UN 용액, or 저농축 UF_6 가스)과 암모니아 및 탄산가스를 동시에 공급하여 침전반응시킴으로

써 AUC 입자들을 생성하고, 이를 유동층반응기에서 UO_2 분말로 변환한 후 원료물질로 사용하였으나, 본 연구의 경우 가스상의 반응물질 대신 분말제조 공정에서 발생하는 폐 탄산암모늄 용액을 재사용하기 때문에, 제조된 AUC 입자들의 특성도 달라질 것으로 예상된다.

용액상에서 생성되는 침전물들은 일반적으로 반응초기 생성된 입자에 adhesion force 즉, electrostatic force, van der Waals force, liquid bridges 등과 같은 힘들이 상호 작용하기 때문에, 응집체를 형성하려는 경향이 크다⁹⁾. 이러한 경향은 미세입자일 수록 강하게 나타나며 입자의 크기, 모양, 1차 입자의 미세구조와 입자들 상호간에 작용하는 힘, spatial arrangement 특성 등에 영향을 받는 것으로 알려져 있다¹⁰⁾. 본 연구의 폐 탄산암모늄 용액을 사용하여 AUC 분말을 제조하려는 침전 과정에서도 이러한 현상은 기존의 가스 사용시 보다 훨씬 클 것으로 예상되며, 실제 고농도(200~350 g-AC/L)의 탄산암모늄 용액이 반응용액으로 투입되기 때문에, 침전으로 생성된 AUC 입자들 상호간에도 응집이 심하게 나타난다.

한편, 응집된 분말을 압분하는 경우 분말을 구성하고 있는 응집입자들의 응집강도(agglomeration strength)가 압분에 영향을 미치게 되며, 응집강도는 응집된 분말을 압분하여 얻어진 압분체의 밀도(green density) 또는 pore size distribution과 압분 압력과 관계에 의해 경험적으로 결정된다. 일반적으로 압분밀도와 압분압력과의 관계를 plotting 하면 convex 형태의 곡선이 얻어 지는데, 이로부터 기울기가 각기 다른 두 직선을 얻어 두직선이 만나는 곳에서의 압분압력 값을 응집강도로 해석하며, 이는 분말의 압분시 응집분말의 구조붕괴(breaking)에 기인한다.

본 연구에서는 이러한 관점을 기초로 해서, 기존의 AUC 제조 공정에서 발생하는 폐 탄산암모늄 용액을 재사용하여 AUC 분말을 제조한 후, 이를 기존의 가스를 사용하여 제조된 분말과 분말특성을 상호 비교해 보고, AUC 분말을 UO_2 분말로 변환하여 2차적인 분말의 특성을 파악해 봄으로써, 폐 탄산암모늄 용액으로 제조된 최종 AUC- UO_2 분말의 사용가능성을 파악하고자 하였다.

2. 실험 및 분석

본 연구에 사용된 시료분말은 기존의 증수로용 핵연료 변환공장에서 가스를 사용하여 제조된 AUC 및 UO_2 분말들과 Fig. 1에서 재순환된 폐 탄산암모늄 용액을 사용하여 실험 규모로 제조된 AUC 분말과 이를 유동층

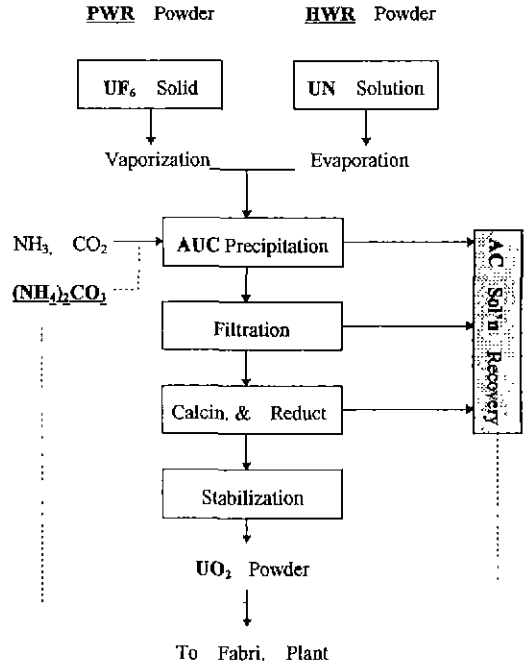
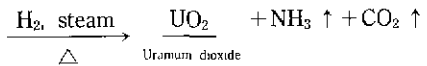
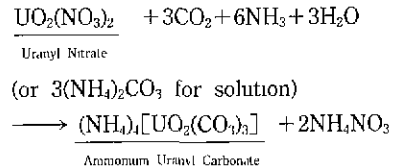


Fig. 1. Block diagram for nuclear fuel powder production.

반응기에서 수소와 스팀으로 배소·환원시킨 후 얻어진 UO_2 분말을 시료로 사용하였다.

분말의 특성을 비교하기 위해 제조된 AUC 및 UO_2 분말은



와 같은 화학방정식에 의해 얻어지며, UO_2 분말로 열분해시 방출되는 암모니아 및 탄산가스를 증류수에 흡수시켜 탄산암모늄 용액이 만들어 지고, 이것이 폐액으로 발생하게 된다(Fig. 1 참조). 한편 AUC 분말의 제조장치 및 제조방법은 기 보고 된 바 있다⁹⁾.

이렇게 제조된 분말의 입자모양은 SEM(JEOL 840A, 일본)을 사용하여 관찰하였고, 분말의 입도분포는 particle size analyzer(Granulometre 715, 프랑스)를 사용하여 확인하였다. 또한 UO_2 분말의 porosity는 porosimeter(Micromeritics 9305, 미국)를 사용하여 측정하였다. 최

중적으로 이러한 분말들을 핵연료제조 공정에서 상용으로 사용하고 있는 pellet press(R53-50C, 벨기에)로 압분하여 압분압력에 따른 입분포도를 측정해 봄으로써 입자의 특성을 해석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 입자의 모양과 입도분포

생성되는 AUC 입자의 모양은 사용된 우라늄 용액의 농도, 반응시스템 내에서의 탄산암모늄 농도 및 pH와 반응온도에 따라 변하며, 일반적으로 반응시스템 내의 $\text{CO}_3^{2+}/\text{UO}_2^{2+}$ 의 비가 7 이상, pH를 8.0~8.5 부근으로 유지하면 monoclinic 형태의 입자가 생성된다. 그러나 반응물로 공급되는 반응가스중 암모니아가 부족하면, 생성된 AUC 입자가 동일한 monoclinic 형태라 하더라도 침상형으로 생성되며, 반대로 탄산가스가 부족하면 amorphous 형태의 ADU(Ammonium Diuranate, $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$) 입자가 생성된다⁹⁾. 본 실험의 경우 상기의 조건을 충족하는 범위내에서 입자들이 제조되었다.

Fig. 2에 기존의 암모니아 및 탄산가스를 사용하여 제조되었던 AUC 분말과 탄산암모늄 용액을 사용하여

제조된 AUC 분말의 SEM 사진을 나타내었다. 그림에서 보는 것처럼 기존의 가스를 사용하여 제조된 AUC 입자는 입자 개개들이 단일입자로 구성된 것들이 대부분인 것을 알 수 있으나, 탄산암모늄 용액을 사용하여 제조된 AUC 입자들의 경우 개개 입자들을 구성하고 있는 입자들이 서로 뭉쳐진 후, 반응시스템을 구성하고 있는 구성물들에 의해 입자들의 corner 및 모서리가 round-off 되어 있는 것을 확인할 수 있다.

이는 기존의 가스를 사용하여 입자를 제조하는 경우, 반응계를 구성하고 있는 bulk 용액 전부분이 균일하게 혼합되어 있어, 부분적인 과포화(supersaturation)를 형성하지 않음으로써 초기 생성된 핵들이 그대로 성장하는 것들이 대부분인 것으로 생각되지만, 용액을 사용하는 경우 고농도의 탄산암모늄 용액이 직접 우라늄용액(UN 용액)과 반응하여 국부적으로 과포화를 형성하고, 이로부터 새로운 핵들이 생성되어 입자들 상호간에 작용하는 adhesion force에 의해 뭉쳐지고, 성장하면서 입자의 corner와 모서리가 마모되는 것으로 해석할 수 있다.

한편, 가스와 용액을 사용하여 제조된 입자들의 입도 분포는 Fig. 3에 간단히 나타내었다. 두 분말이 나타내는 입도분포는 공히 bimodal 형태를 나타내고 있지만, 용

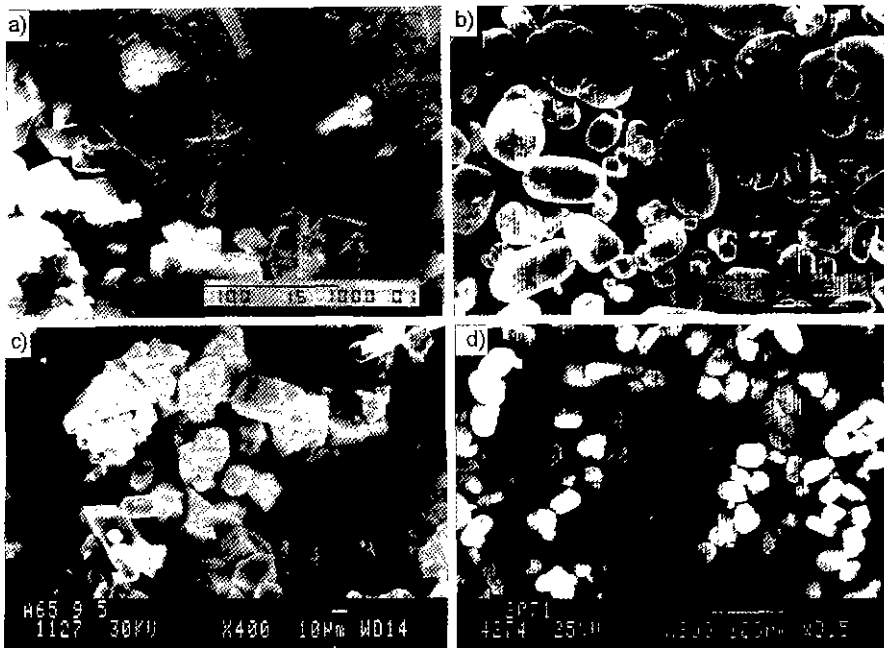


Fig. 2. SEM photographs of AUC particles

a), b): shape of initial and final particles case of gases, c), d): shape of initial and final particles case of AC solution.

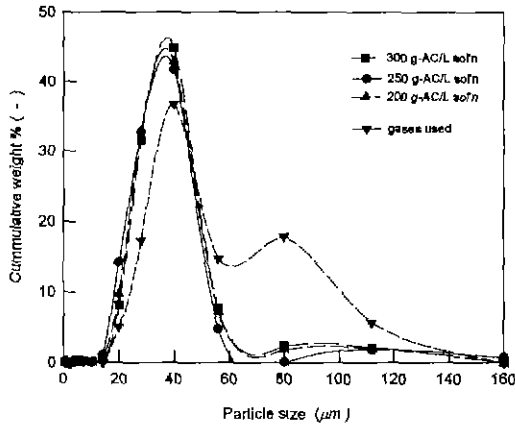


Fig. 3. Particle size distributions of AUC obtained the different reacting materials.

Table 1. Final Particle Size and C.V. (coefficient of variance) of AUC Powder.

items		final particle size	coefficient variance
Concentrations of Ammonium Carbonate Solution	200 g-AC/L	30.8 μm	0.3145
	250 "	32.5 "	0.3313
	300 "	33.7 "	0.3000
	350 "	34.5 "	0.3185
Use the NH ₃ and CO ₂ gases		40.6 "	0.5670

액으로 제조된 분말의 경우 사용된 탄산암모늄 용액의 농도에 무관하게 1차 peak가 강하게 나타나는 반면에, 가스로 제조된 분말의 경우 상대적으로 2차 peak가 많이 나타남을 보여주고 있다. 이는 Fig. 2에서와 같이 두 경우 모두 동일한 형태의 입자들이 생성된다고 하더라도 극부적인 과포화에 의해 새로이 생성된 2차 핵들이, 기존에 성장하고 있던 1차 입자들에 응집되어 성장하던가, 혹은 초기 생성된 1차 핵들끼리 서로 응집되어 성장되는 것으로 예측할 수 있다.

또한, 최종 입자의 크기는 Table 1에서 보는 것처럼 탄산암모늄 용액으로 제조한 경우 농도에 무관하게 가스로 제조된 경우보다 작게 나타났다. 이는 반응용액 내에서의 우라닐 이온(UO₂²⁺)에 대한 암모늄 이온(NH₄⁺)과 카본네이트 이온(CO₃²⁻)의 농도가 기존의 가스를 흡수시켜 제조하는 경우보다 훨씬 높기 때문에 상대적으로 반응용액 내의 과포화도가 높아져 미세 입자들을 많이 생성시키는 경우나, 또는 초기에 생성된 AUC 입자들이 상호 응집과 동시에 성장하면서 반응계를 구성하고 있는

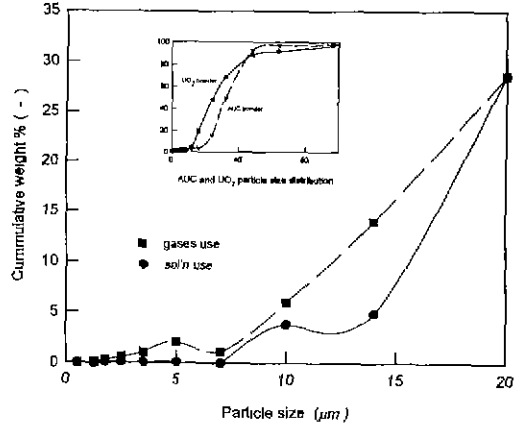


Fig. 4. Particle size distributions of UO₂ powder between 0~20 μm

순환펌프의 impeller, 혹은 반응기의 벽, 입자 상호간의 rubbing 등에 의해 갈려지고 마모되면서 2차 peak를 구성하는 분말의 양을 감소시키는 것으로 예상된다.

한편, 분말의 분산도를 나타내는 c.v 값은 탄산암모늄 용액을 사용한 경우가 가스를 사용한 경우보다 상대적으로 좁은 분포도를 나타내고 있는데 이는 앞서 언급한 순환펌프에 의한 영향이 지배적인 것으로 생각되며, 이러한 현상이 최종 UO₂ pellet 제조에 미칠 영향에 대한 연구도 병행되어야 할 것으로 판단된다.

3.2. 분말의 응집

생성된 AUC 입자의 응집상태를 파악해 보기 위해서, 기존의 가스로 제조된 AUC-UO₂ 분말과 용액으로 제조된 AUC-UO₂ 분말의 입도분포와 pore volume를 측정하였다. 일반적으로 AUC 분말이 열분해 되어 UO₂ 분말로 변환되는 경우, 입자의 크기는 대략 50% 정도 감소되는 것으로 알려져 있으며, 이는 Fig. 4의 내부에 작게 나타낸 입도분포 곡선에서 최종 UO₂ 분말의 입도분포가 전체적으로 동일한 유형을 보이며, 크기에서만 작은 쪽으로 shift 되는 것에서도 추측이 가능하다.

Fig. 4는 각각 가스와 용액을 사용하여 AUC를 제조하고 이를 유동층 반응기에서 UO₂로 변환하여 입도분포를 측정된 그림으로, 곡선중 15 μm 부근을 확대한 그림이다. 용액으로 제조된 AUC-UO₂ 분말이 동일한 입자크기에서 상대적으로 작은 양을 나타내고 있는데 이는 용액으로 제조된 AUC 분말의 경우(Fig. 3 참조) 약 40 μm 부근에서 응집되어 있던 입자들이 UO₂ 분말로 열분해되면서 해체되어 나타나는 현상으로 사료된다. 한편, 이러한 현상을 다른 각도에서 해석하기 위하여, 두 분말의 porosity를 측정하였다.

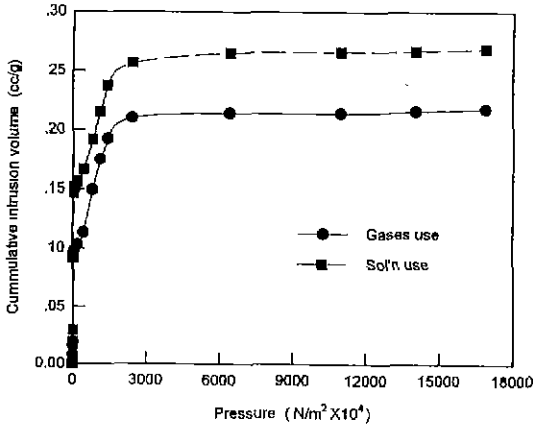


Fig. 5. The relation of intrusion volume and intrusion pressure.

Fig. 5는 두 분말의 porosity를 측정한 결과를 나타낸 그림으로, 동일한 압력의 경우 용액상으로 제조된 분말의 pore volume이 가스상으로 제조된 분말보다 pore 속으로 intrusion 되는 양이 많이 나타나고 있으며, 특히 intrusion 압력이 약 1700 KPa 부근에서 급격한 변화를 보이고 있다. 여기서 1700 KPa 부근은 UO_2 분말 자체가 지니고 있는 pore volume은 아니고, penetrometer 내의 분말들이 형성하는 inter-particle void 특성을 나타내는 것으로 해석되는데, 실제 UO_2 분말들이 나타내는 macro 혹은 micro pore의 부피는 이 압력을 훨씬 상회하는 곳에서 나타나는 것이 UO_2 분말의 일반적인 특성이다.

따라서 Fig. 5에 나타난 부피의 차이로부터 두 공정에서 제조된 입자의 void 특성도 다르다는 것을 유추할 수 있는데, 이는 응집되어 있던 AUC 입자들이 고온의 유동층 반응기에서 열분해되면서 AUC 입자들이 구성하고 있던 암모니아 및 탄산가스등이 방출되면서 비교적 약하게 응집되어 있던 입자들이 해체되면서 UO_2 분말로 변환되면서 상기의 size reduction과 응집분말의 해체등이 복합적으로 일어남으로써 나타나는 현상으로 생각된다.

3.3. 분말의 입분특성

상기에서 제조된 분말들이 핵연료로 사용이 가능한가의 여부는, 앞에서 만들어진 AUC 분말을 UO_2 분말로 변환한 후, 분말의 특성을 확인하여 최종적으로 사용 여부를 결정하게 된다. 일반적으로 핵연료분말 가공공정에서는 분말을 압분하기 전에 UO_2 분말의 비표면적, O/U 비, 유동도등이 측정되며, 분말의 압분 후에는 압분체의 소결밀도와 미세구조등이 확인되는데, 소결밀도

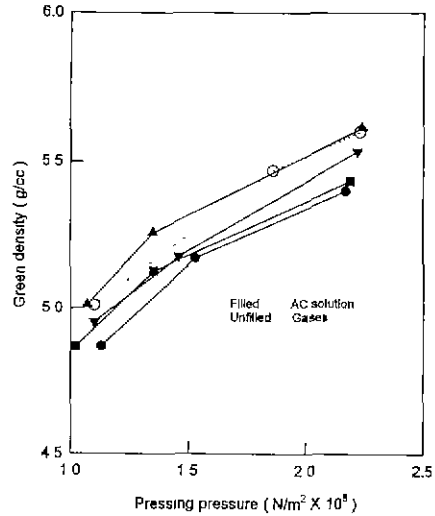


Fig. 6. Plots of green density vs. pressing pressure in UO_2 pellet preparation.

는 제조된 UO_2 분말을 1차 압분하여 제조된 pellet을 고온의 수소분위기 하에서 소결한 후, 후속 공정을 거쳐 만들어진 소결체로 부터 측정된다.

여기서 분말의 비표면적, O/U 비 및 유동도등은 AUC가 UO_2 로 변환될 때 유동층반응기에서 사용되는 수소가스의 양과 반응온도등에 의해 조절이 가능하기 때문에, 최종적으로 pellet의 소결밀도를 더욱 중요하게 취급하며 핵연료 분말 가공의 경우, 분말의 1차 압분밀도가 좋으면 최종 소결밀도도 좋은 경우가 대부분이기 때문에, 본 연구에서는 분말의 압분밀도를 측정하여 분말의 특성을 해석하고자 하였다.

Fig. 6은 각 공정으로 제조된 AUC 분말을 UO_2 분말로 변환한 후, 실제 상용공장에서 수행하고 있는 분말의 압분압력으로 압분하여 얻어진 pellet의 압분밀도(green density)와 압분압(pressing pressure)과의 관계를 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 상대적으로 낮은 압분압력하에서는 가스를 사용하여 제조된 분말이 압분밀도가 높은 반면에, 압분압력이 증가하면서 최종적으로는 압분밀도가 비슷한 값을 보이는 경향을 나타내고 있는데 이는 AUC 분말 제조시 사용되는 반응물질이 변하더라도 최종적으로 제조된 핵연료 분말의 특성에는 큰 영향을 나타내지 않는 것으로 예측된다.

한편, 응집분말이 붕괴되는 breakpoint에서의 압분압력은 기존의 가스로 제조된 경우(약 $1.9 \times 10^8 N/m^2$), 용액으로 제조된 경우(약 $1.45 \times 10^8 N/m^2$)보다 높은 값을 나타내고 있다. 이는 용액상으로 제조된 분말들이 가스상으로 제조된 분말들 보다 응집된 입자들이 많아, 초기

낮은 압분압에서 붕괴됨으로써 나타나는 현상으로 생각되며, 압분밀도가 미세하나마 낮아진 것도 입자의 크기가 상대적으로 가스로 제조된 경우보다 작고, 응집을 이루는 개입자들의 hardness가 서로 다르기 때문으로 사료된다.

그러나, 제조된 UO_2 압분체(green pellet)을 고온의 수소분위기에서 소결한 후 소결체의 최종 소결밀도를 측정된 결과 10.52 g/cc를 나타내었으며, 이는 상용의 핵연료 제조공정에 적용 가능한 값으로 분말의 변환공정에서 조업조건이 최적화되면 개선의 여지는 충분한 것으로 판단되며, 이것으로부터 폐 탄산암모늄 용액을 핵연료 분말 제조공정에 재사용하여도 분말의 제조에는 별 영향을 나타내지 않을 것으로 판단된다.

4. 결 론

핵연료 변환공정에서 발생한 폐 탄산암모늄 용액을 사용하여 AUC 및 UO_2 분말을 제조하여 분말의 특성을 기존의 가스를 사용하여 제조된 분말과 비교해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 탄산암모늄 용액을 사용하여 제조된 AUC 입자들의 모양 및 입도분포는 기존의 가스를 사용하여 제조된 분말과 유사한 특성을 나타냈으나, 입자의 평균크기는 줄어들었고 응집된 입자들이 상대적으로 많이 나타났다.

2. 용액으로 제조된 AUC- UO_2 분말의 porosity 측정에서 상대적으로 많은 양의 void volume을 나타내는데, 이는 AUC가 UO_2 로 변환되면서 나타나는 size reduction 효과와 비교적 약하게 응집되었던 입자들이 해체되면서 나타나는 현상으로 해석된다.

3. UO_2 분말의 압분시 breakpoint에서 나타나는 압분압은, 용액으로 제조된 분말의 경우(약 1.45×10^8 N/m²

부근)가 기존의 가스로 제조된 분말(약 1.9×10^8 N/m² 부근)보다 상대적으로 낮은 쪽에서 나타나는데, 이는 기존의 가스를 사용하여 제조된 핵연료분말의 압분공정에서 나타나는 현상과는 차이를 보이는 것으로, 응집분말의 압분특성에 대한 지속적인 연구가 필수적이다.

REFERENCES

1. 장인순, 박진호 외, "변환공정의 비교연구," KAERI/AR-206/83 (1983).
2. 장인순, 박진호 외, "경수로형 핵연료물질 제조를 위한 AUC 재변환 공정," 한국 핵연료 (주) (1988).
3. H. Rumpf and H. Schbert, "Ceramic Processing before Firing," pp. 357-376, Edited by G. Onoda and L. Hench, Wiley, New York (1978).
4. D.E. Niesz, R.B. Bennet, and M.J. Snyder, "Strength Characterization of Powder Aggregates," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **51**(9), 677-80 (1972).
5. K. Haberko, "Characteristics and Sintering Behavior of Zirconia Ultrafine Powders," *Ceramic International*, **5**, 148-54 (1979).
6. R. Pampuch and K. Haberko, "Ceramic Powders," edited by P. Vincenzini, Elsevier, Amsterdam (1983).
7. D.E. Niesz, L.G. McCoy and R.R. Wills, "Processing of Polycrystalline Ceramics," Plenum, NY. (1978).
8. T.J. Kim, K.C. Jeong, and J.H. Park *et al.*, "Crystallization Characteristics of Ammonium Uranyl Carbonate Carbonate (AUC) in Ammonium Carbonate Solutions," *J. Nucl. Mater.*, **209**, 306-314 (1994).
9. Yi Ming Pan, Che Bao Ma and Nien Han Hsu, "The Conversion of UO_2 via Ammonium Uranyl Carbonate: Study of Precipitation, Chemical Variation and Powder Properties," *J. Nucl. Mater.*, **99**, 137-47 (1981).