

건식 변환 공정에 의한 UO_{2+x} 분말 제조 및 특성

안창모 · 김창규 · 이종용 · 송기영 · 이범재*

한남대학교 물리학과

*한전 원자력 연료(주) 재변환부

Fabrication and Characteristics of UO_{2+x} Powder by a Dry Conversion Process

C. M. An, C. G. Kim, C. Y. Lee, K. Y. Song and B. J. Lee*

Department of Physics, Hannam Univ. Taejon, 300-791, Korea

*Reconversion Department, KEPSCO Nuclear fuel Co, P.O. Box 14 Taejon, Korea

(1999년 5월 17일 받음, 2000년 1월 14일 최종수정본 받음)

초 록 농축 우라늄 UF_6 로 건식법 중의 하나인 DCP법으로 핵연료 UO_{2+x} 분말을 제조하였다. Rotary kiln 내로 수증기를 주입 할 때 일어나는 온도 변화에 따른 UO_{2+x} 분말 특성을 우라늄 분석기, 수분 측정기, SEM 등으로 측정하였다. 그 결과 불소의 함유량은 8ppm을 나타냈고, 수분 함량의 경우 최적화 되었음을 알 수 있었다.

Abstract Nuclear fuel UO_{2+x} powder was produced from concentrated UF_6 by the DCP(Dry Conversion Process). The characteristics of UO_{2+x} powder, prepared with respect to steam flowing conditions and temperature variations in a rotary kiln reactor, have been investigated with a uranium analyzer, water vapor measurement, and SEM. Fluorine content of the powder could be reduced to 8ppm. The moisture content was found to be optimized.

Key words : powder processing, scanning electron microscopy, oxides, oxidation

1. 서 론

화력 발전에 의한 환경 오염을 현저히 줄일 수 있는 대체 에너지로서 원자력 발전으로는 산화물 우라늄(UO_{2+x})이 핵연료로 사용된다. 산화물 우라늄의 제조 방법은 크게 습식법^{1,2)}과 건식법³⁾이 있다. 중수로형 발전로의 핵연료 제조에는 습식법이 사용되며 ADU(Ammonium Di-Uranate)법⁴⁾과 AUC(Ammonium Uranyl Carbonate)법⁵⁾이 있다. 습식법은 분말제조 장치 내에서 우라늄을 다루기가 비교적 수월하다. 그러나 연간 제조되는 양과 소요되는 비용이 건식법에 비하여 효율성이 떨어지며 또한 저준위 폐기물의 발생이 상대적으로 많다.⁶⁾

그러나 건식법은 주로 경수로에서 사용하는 UO_{2+x} 를 제조하는 방법으로서, 저 농축(1.28~5%) UF_6 로부터 중간 생성물없이 직접 UO_{2+x} 를 제조하므로 효율성 면에서 연료의 생산량은 많으면서 아울러 폐기물의 발생량이 현저히 적어지게 된다.⁶⁾ 건식에 의한 변환법은 크게 회전로 법(Rotary Kiln Reactor),⁷⁾ 직접 불꽃 반응법(Direct Flame Reaction)⁸⁾과 유동층법(Fluidized Bed Reactor)^{9,10)}이 있다. 회전로 법에는 1968년 영국의 BNFL사에서 개발한 IDR(Integrated Dry Route)법,⁷⁾ 1980년 프랑스의 Fragema사가 개발한 DCP(Dry Conversion Process)¹¹⁾ 법이 있으며, GE사가 개발한 불꽃 반응법은 전기 스파크를 이용하여 원전 연료용 분말을 제조하는 방법이다. 유동층법은 1971년 미국 Westing House사에 의해 개발된 방법

으로서 4단계 유동층을 이용하여 UO_{2+x} 을 만들고 있다.³⁾

본 연구에서는 건식 변환 공정법 중의 하나인 DCP법을 이용하였다. 이 DCP법은 건식에 의한 회전로(rotary kiln) 법으로서 가수분해 수증기 및 열 가수분해 수증기와 수소 기체를 사용하여 기존의 습식 방법보다 공정 과정을 단순화 시켜 제조 비용을 줄일 수 있도록 개량된 방법이다. 그리고 기체로 증발되는 불소 기체는 치약의 원료로서 재활용이 가능하다. 본 연구에서는 각 단계별 공정 조건들 중 수증기 주입 과정과 UF_6 공급양에 따른 변화에 대하여 관찰하고 kiln에서 제조된 연료분말의 특성을 조사하였다. 이 결과 기존 습식 방법이 지닌 효율성 저하 및 과도한 폐기물의 양과 같은 단점을 건식법으로 단순화시킨 공정 단계로 보완 할 수 있었다. 특히 본 연구는 건식법으로 제조된 분말의 특성을 분석함으로써 고 품질의 핵연료 제조를 위한 체계적인 공정을 개발하는데 목적이 있다.

2. 실험 방법

2-1. 실험

본 실험에서 사용한 Fragema사의 DCP법 핵연료 제조 장치는 그림 1과 같이 kiln reactor와 kiln tube 부분으로 나누어져 있으며, reactor 부에서는 가수분해 수증기와 UF_6 가 공급되고, kiln tube 후반부에서는 열 가수분해 수증기와 수소가 공급된다. 기화기인 autoclave(vaporizer)에서 저 농축 UF_6 를 시간당 78kg으로 변환로인 kiln 내에 250℃의 가수분해 증기(hydrolysis steam)와 함께 공급하

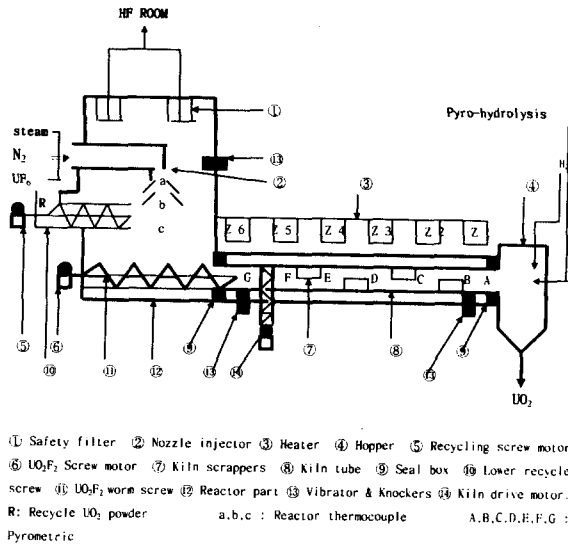


Fig. 1. Schematic of the DCP kiln system.

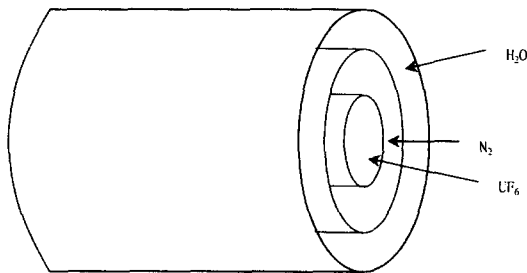


Fig. 2. UF_6 nozzle injector.

고 반응시켜 UO_2F_2 를 만들었다. 이때 공급비율 (feeding rate)을 1.3kg/min으로 주입하면서 제조된 연료의 구성 성분을 측정하였다. 제조된 UO_2F_2 는 kiln tube의 G zone으로 스크류를 이용하여 운반시켰으며 이때의 온도는 $645 \pm 2^\circ C$ 로 유지하였다. F zone에서는 helical scrappers에 의해 UO_2F_2 분말이 원활히 이동되도록 kiln tube를 5° 기울기로 설치하였다. F zone은 예비 탈 불화반응이 되도록 온도를 $685 \pm 5^\circ C$ 로 유지시켰다. E zone에서는 탈 불화 반응이 일어나는 과정으로 U_3O_8 을 만들고 흡열 반응을 해 온도를 $790 \pm 5^\circ C$ 로 유지했다. D zone에서 U_3O_8 을 수소 기체와 반응시켜 UO_{2+x} 가 형성되므로 온도를 $760 \pm 10^\circ C$ 로 조절하였다. C zone에서는 재-탈 불화 과정 및 재환원 반응이 일어나는 과정으로 미반응 물질을 완전히 반응시키며, 열 숙성하여 UO_{2+x} 만들고 $690 \pm 5^\circ C$ 로 유지하였다. 또한 B zone 안으로 숙성된 UO_{2+x} 를 운반하고, 이때 질소기체를 이용하여 냉각시켰다. 그리고 A zone에서는 질소 기체에 의해 냉각된 분말을 hopper로 운반하고 A zone 온도를 $180 \pm 2^\circ C$ 로 유지하였다.

Kiln reactor 내에서 생성된 UO_2F_2 의 경우에는 screw에 의해 kiln tube로 이송하며 kiln tube 후미에서 $350^\circ C$ 과열 (superheat) 된 수증기와 수소 기체를 주입해 튜브 내에서 탈 불화 반응과 환원 반응^{10,13)}이 일어나도록 하였다. 열 가수분해 steam의 양은 20kg/h, 압력은 $3.8kg/cm^2$ 의

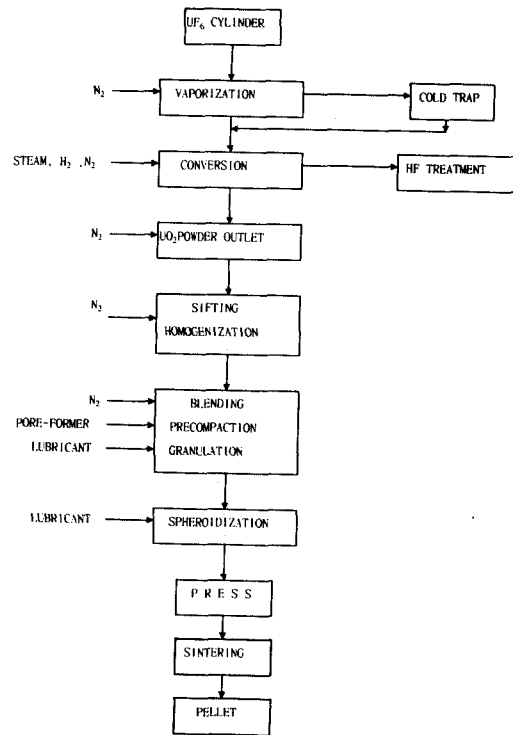


Fig. 3. DCP block diagram.

로 설정하였으며, 수소 기체는 상온에서 $2kg/cm^2$ 압력에 $12m^3/h$ 로 주입하였다. 또한 주 원료인 UF_6 는 $64^\circ C$ 에서 절대 압력이 1.5 bar인 삼중점을 갖으므로 반응 할 때 가장 좋은 조건을 얻기 위하여 삼중점보다 높은 $85^\circ C$ 로 맞추었으며, 이때의 압력은 $1.70kg/cm^2$ 로 유지하였다. Autoclave에서 발생 할 수 있는 잔량의 UF_6 기체의 포집을 위하여 cold trap을 이용하였다. 변환 과정 중 주입기에서 UF_6 가 증기와 반응하지 않도록 하고자 그림 2와 같이 3중관을 이용하여 중간 관에 질소 기체를 주입하였다. 가장 좋은 특성을 가진 UO_{2+x} 를 만들기 위하여 초기 상태인 virgin powder를 체질 및 균질화 시켰다. 본 연구에서는 UO_{2+x} 분말 (virgin powder) 제조와 체질 및 균질화 단계까지 수행하였다.

그림 3은 전식 핵연료 제조 공정을 나타내는 흐름도로서 각 공정의 역할은 아래와 같다 :

- UF_6 CYLINDER : 농축도 1.28~5%인 고체 UF_6 가 2100kg 내외 담겨있는 용기.
- VAPORIZATION : UF_6 를 $85^\circ C$ 로 기화시킨다.
- COLD TRAP : 실린더에 3kg 내외로 남은 잔량의 UF_6 를 포집한다.
- CONVERSION : 변환반응을 통해 분말을 만든다.
- HF TREATMENT : HF gas를 포집 액화 시킨다.
- POWDER OUTLET : 분말을 배출한다.
- SIFTING & HOMOGENIATION : 체질기로 분말을 $250\mu m$ 이하로 체질하고 이를 균질화 한다.
- BLENDING : 첨가제 U_3O_8 , pore-former AZB (Azodi carbonamide, $C_2H_3N_4O_2$), lubricant zinc stearate를

넣고 균일화 한다.

- PRECOMPACTION & GRANULATION : 예비압분을 하고 이를 다시 1.25mm로 파쇄한다.
- SPHEROIDIZATION : 파쇄한 분말을 첨가제 lubricant로 zinc stearate를 넣고 구형화 한다.
- PRESS : 분말을 압분한다.
- SINTERING : 수소 분위기하에서 1500~1700℃로 소결을 한다.
- PELLET : 최종 핵연료인 펠렛으로서 이를 지르코늄 피복관에 넣어 핵연료 다발을 만든다.

2-2. 분말시료분석

2-2-1. 불소함량계산

분말특성 조사시 불소함량의 실험은 디지털 pH/mV meter (EA-940)와 불소이온 선택전극 및 기준전극을 사용하였다.

시료중의 농도 C_x 계산

$$C_x = C_s * V_p [V_s / (V_p + V_s)] [10^{\sigma E} - V_p / (V_s - V_p)]$$

C_x : 시료에서의 결과치 (μgF^{-1})
 C_s : 첨가된 표준용액의 불소이온농도 ($\mu\text{gF}^{-1}/\text{ml}$)
 V_p : 초기부피 (ml)
 V_s : 첨가된 표준용액의 부피 (ml)
 σE : 전위차 (mV) = 초기전압 (mV_p) - 표준액 첨가 후 전압 (mV)
 S : 25℃에서 1가이온의 전위 증가값. $S = 54.2\text{mV} + T(^\circ\text{C}) * 0.19829$

불소함량계산

$$\text{ppmF}^{-1}/\text{g} = C_x / \text{초기}\text{UO}_{2+x}\text{량}$$

2-2-2. 수분함량측정

Vacuum outgassing(독일 gemini社 Desorb 2300A)과 vacorep 060 degassing unit 및 vacuum pump를 이용하여 시료를 시료튜브에 넣고 outgassing 장치에 장착하여 N₂ gas를 시료튜브내에 흘려주면서 heating mantle 또는 heating port로 가열시킨다. 가열에 의해 증발되는 수분은 N₂기체를 흘려주면서 제거되고 증발 전의 시료무게와 증발후의 시료무게 차이에 의하여 수분함량을 계산한다.

수분함량계산

$$\text{H}_2\text{O content (ppm/UO}_2) = (W_2 - W_3) / (W_2 - W_1) * 10^6$$

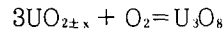
W_1 : 시료튜브 무게
 W_2 : 측정 전 시료 + 시료튜브 무게
 W_3 : 측정 후 시료 + 시료튜브 무게
 시료의 무게단위는 gUO_2

2-2-3. U함량 및 O/U비 측정

1200℃까지 미분조절 ($\pm 5^\circ\text{C}$) 가능한 muffle furnace와 백금용기를 사용한다. 이론적으로 UO₂의 O/U비는 2.00이지만 실제의 O/U비는 정확히 2.00이 아니다. UO₂분말이나 소결체를 일정한 조건하에서 산화 시키면 최종 생성물은 화학양론적으로 안정한 U₃O₈이 된다. 여기에 변환계수F를

이용하여 초기 UO₂의 U함량과 O/U비를 측정한다.

반응식은 아래와 같다 :



U함량계산

$$\text{U content (\%)} = \{0.848 \times [A - (A \times \text{Impurity})] * 100\} / E$$

0.848 : 변환계수 F (U₃O₈에 대한 U비율), 농축도에 따라 변하며 아래와 같이 계산한다.

$$F = 3A_u / (3A_u + 8A_o)$$

A_u : 우라늄의 원자량 ($U_{235} = 235.044, U_{238} = 238.051$)

$$A_u = [U_{235}\% \times 235.044 + (100 - U_{235}\%) \times 238.051] / 100$$

A_o : 산소의 원자량 (15.9994)

U% : U의 무게 백분율 (%)

A : U₃O₈

Impurity : 산화물형태로 바뀐 불순물의 양, 분말에 대해서는 0.000076을 적용한다.

E = UO_{2+x}의 무게

O/U비 계산

$$\text{O/U ratio} = (99.98\% - \text{U}\% - \text{H}_2\text{O}\% - \text{F}\%) \times A_u / (A_o \times \text{U}\%)$$

H₂O% : H₂O의 무게

F% : Fluorine 무게%

99.98% : CO₃⁻, NH₃⁻, Cl⁻의 값으로 평균 200ppm을 가정한다.

따라서 $100 - 0.02 = 99.98\%$

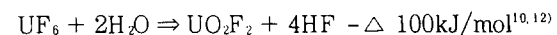
2-2-4. 비표면적 (Surface area)

원리 : UO₂비표면적은 미리 측정된 상대압력에서 저온에 의해 질소가 분말 표면에 평형 흡착이 되게 하여 흡착된 값이 자동적으로 기기판에 표시된다. 흡착은 질소의 비등점 근처에서 일어나고 시료관중의 시료가 찾아하는 공간은 자동적으로 보전된다. 사용기기로서 "Flowsorb II 2300"을 사용하고 부가적으로 outgassing장치가 필요하다.

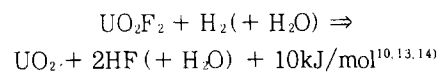
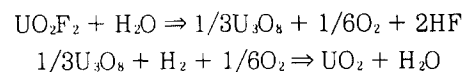
$$\text{계산식 } S (\text{m}^2/\text{g}) = \text{표면적 표시값} (\text{m}^3) / \text{시료무게} (\text{g})$$

3. 결과 및 토의

Autoclave에서 기화된 UF₆를 rotary kiln에 시간당 78kg으로 공급하여 반응로 내부에서 일어나는 화학 반응과 온도 변화를 관찰하였다. 화학 반응은 다음과 같다 :



또한 다음 단계인 kiln tube에서 일어나는 탈 불화 (450kJ/mol) 반응과 수소 재환원 (-420kJ/mol) 반응은 아래와 같이 일어난다 :



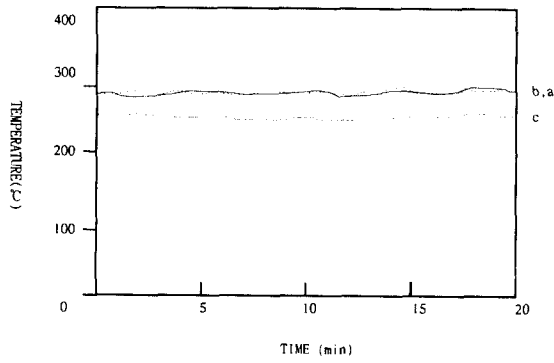


Fig. 4. Kiln reactor temperature.

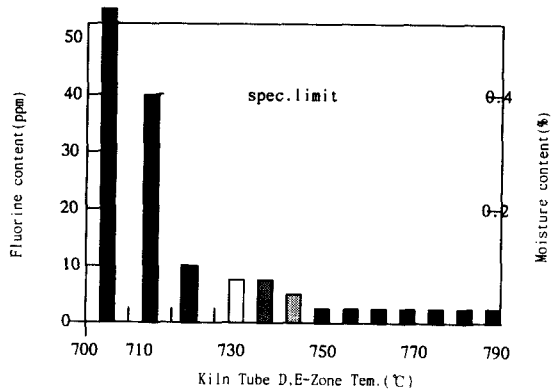


Fig. 5. Fluorine and moisture contents as a function of kiln tube temperature.

그림 4는 가수분해 반응이 일어나며 UO_2F_2 가 생성되는 반응로 내부의 a,b,c(그림 1)에서의 온도변화를 측정된 결과이다. 이때의 온도는 20분간 측정에서도 거의 일정한 값인 $250 \pm 2^\circ C$, $280 \pm 2^\circ C$, $282 \pm 3^\circ C$ 로 각각 유지됨을 확인하였다. 따라서 반응로의 온도는 변화가 없으므로 같은 특성을 지닌 UO_2F_2 가 생성되는 것으로 보인다.

Kiln tube에서 UF_6 의 공급량을 순간적으로 78kg/h 보다 3-4kg/h 더 증가시키면 반응하는 수증기의 양이 상대적으로 줄어 kiln tube의 온도가 변하게 된다. 이때, 탈불화 반응이 일어나는 E zone과 발열반응이 일어나는 D zone에서 온도가 720C 이하로 감소하는 경우, UO_{2+x} 분말 특성을 측정하면 불순물로 나타나는 불소 함유량이 증가되므로 핵연료로서 가능한 허용치를 벗어나게 되었다(그림 5). 한편 반응로의 압력을 일정하게 유지하여야 균일한 반응에 의한 좋은 특성의 연료가 생성되기 때문에 반응로 내의 압력을 $0.13 \pm 0.02 kg/cm^2$ 로 일정하게 유지시켰다. 각 공정 단계를 거치는 동안의 zone과 zone 사이의 분말 이동시간은 kiln tube 회전이 5rpm에서 약 3분 정도 소요되었다. 이동시간에 따라 특성의 변화가 생기므로 kiln tube 회전을 일정하게 유지한 것이다.¹¹⁾

표 1은 본 연구에서 사용된 rotary kiln을 이용한 DCP 법과 기존의 습식법^{15~17)}에 의해 제조된 UO_2 의 물리적 특성을 비교한 결과이다. O/U비를 측정하기 위하여 muffle furnace를 사용하였으며, O/U비는 2.02-2.14로 기존의

Table 1. Comparison of Physical Properties of UO_{2+x} Powder Prepared by DCP and AUC Processes.¹⁵⁾

구 분	DCP	WET(AUC)
Uranium Content(%)	87.7	87.4
Moisture Content(PPM)	800	1000
Fluorine Content(PPM)	8	30-50
O/U Ratio	2.02-2.14	2.09-2.13
B E T area(m ² /g)	2.0-2.1	4.0-6.0
Apparent Density(g/cm ³)	1.8-2.0	2.1-2.2
Flowability	-	6

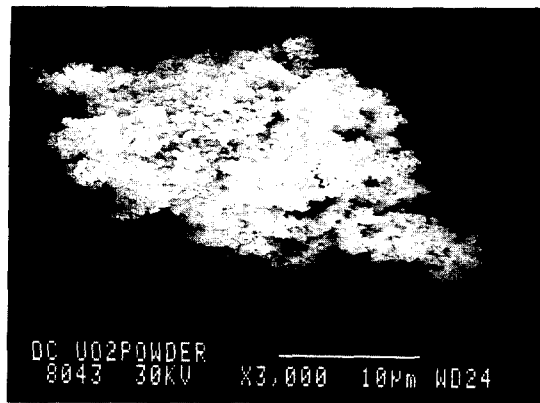


Fig. 6. SEM image of UO_{2+x} powder.

습식법과 큰 차이가 없으나, 수분 함유량은 독일 Gemini사의 Desorp 2300A로 측정하였을 때 전식으로 제조된 연료의 경우가 습식으로 제조된 연료보다 적은 양으로 나타나고 있다. 우라늄 함유량이 87.2% 이상 88.0% 이하인 경우에는 양질의 원전 연료로 간주되고 있으므로 습식이나 전식 방법 모두 좋은 결과라고 판단되지만 핵연료의 수분 함유량에 있어서 DCP법이 수분의 함유량이 적기 때문에 연료 원자로 연소시 pellet을 넣은 지르코늄 피복관에 가스 발생량이 줄어들어 피복관 파손에 대한 안정성이 다소나마 줄어든다.¹⁸⁾

Orion Search사의 불소 측정기인 EA-940으로 측정된 불소 함유량에 있어서는 현저한 차이를 보여 주고 있다. 핵연료의 특성상 주요 불순물로 나타나는 불소의 양은 8ppm으로서 함유량이 적으면 적을수록 연료의 품질이 좋아지기 때문에 기존의 습식법 보다는 양질의 연료를 제조할 수 있게 된다. DCP 법의 경우 불소의 함유량이 적은 이유는 습식법보다 세부적인 공정 단계를 거치는 횟수가 적고, kiln tube에서 불화 수소를 제거하는 단계가 많기 때문으로 해석된다. 특히 양질의 원전 연료를 제조하기 위하여, 산소의 최적 함유량을 $x=0.02$ 에서 $x=0.14$ 로 맞추었으며 체질공정을 통해 크기가 250 μm 이하인 UO_{2+x} 분말을 선택하였다. 그림 6은 체질기를 거쳐 나온 virgin UO_{2+x} 분말에 대한 SEM 사진으로 DCP 법에 의해 제조된 핵 연료 분말의 크

기는 10~50 μ m 정도이다. 습식법으로 제조된 분말¹⁵⁾보다 표면이 거친 것은 UF₆와 부 반응 물질인 수증기와 전조 수소가 직접 반응하고 생성물이 습식법에서와 같이 반응물이 공정내에서 충돌 구형화 되는 시간적 조건이 없기 때문이다.^{1~4)} 이를 보완하기 위해 체질과 균질화 및 첨가제를 넣고 구형화(분말의 알갱이화) 하는 예비분압이 필요하다.

4. 결 론

DCP법에 의해 핵 연료 분말을 제조하고 그 특성을 조사하였다. 제조된 핵연료 분말은 불소 불순물의 농도가 기존의 습식법보다 낮은 8ppm이었으며 수분의 함유량도 습식법보다 낮아 핵연료로서 적합한 특성을 지니고 있었다.

감사의 글

본 연구는 한전 원전연료 주식 회사의 도움과 '98년도 한남대학교 교비에 의하여 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. 장인순, 황성태, 박진호, 도재범, 최운동, 이일희, "변환공정의 비교연구", KAERI/AR-206/83, 한국에너지연구소(現한국원자력연구소), 4 (1983).
2. 장인순, 박진호외, "경수로형 핵연료물질 제조를 위한 AUC 재변환 공정", 한국핵연료(주) (現한전원전연료), 7 (1985).
3. 장인순, 황성태, 박진호, 도재범, 최운동, 이일희, "변환공정의 비교연구", KAERI/AR-206/83, 한국에너지연구소(現한국원자력연구소), 139 (1983).
4. 장인순, 박진호외, "경수로형 핵연료물질 제조를 위한 AUC 재변환 공정", 한국핵연료(주) (現한전원전연료), 17 (1985).
5. Assmann, H. Beeker, V. Mathieu, "UO₂ Fuel Fabrication by Means of the AUC Powder Process", Trans. Am. Nucl. Soc., 31, 147/48 (1979).
6. Dr.P.O. Kim, "Comparison between dry and wet conversion and utilization of its nuclear waste", KNFC, Jul., 1997.
7. T.J. Heal, J.E. Littlechild, "Fabrication of UO₂ Powder and Pellets (IDR Process)", Trans. Am.Nucl. Soc., 28, 326 (1978).
8. J.I. Federer, "Conversion of UF₆ to UO₂ in a Flame Reactor", Nucl. Application, 6, 298 (1968).
9. I.E. Knudsen, "A Fluid Bed Process for the Direction Conversion of UF₆ to UO₂", Nucl. Soc. Eng., 20, 259 (1964).
10. K.C. Radford, W.L. Lyon, and J.E. Hart, "Fluid-Bed Conversion of UF₆ to UO₂", Ceramic. Bull., Vol. 58, No.2, 219 (1979).
11. Framema Com., "PWR Fuel Pellet Characteristics Fabrication", Nuclear Fuel Technology (French), Technological Symposium, Seoul Korea, May 1983.
12. E.H.P. Cordfunke, "The Chemistry of Uranium", Elsevier Publishing Company, 145/50 (1969).
13. Irving E. Knudsen, Norman M. Levitz, and Albert A. Jonke, "Engineering Development of Fluid-Bed Fluoride Volatility Processes part 6", ANL-6902, 11 (1964).
14. I.E. Knudsen, H.E. Hootman, and N.M. Levitz, "A Fluid-Bed Process for the Direct Conversion of Uranium Hexafluoride to Uranium Dioxide", ANL-6606, 6/7 (1963).
15. 박진호, 장인순외, "Characterization of UO₂ Powders PWR and HWR", KAERI/RR-524/86, 한국에너지 연구소(現 한국원자력 연구소), 3-83 (1986).
16. 이신영, 노재성, "PVA-A1(III)착물이 UO₂소결체의 기공형성과 결정립 성장에 미치는 영향", 충남대학교 박사학위논문, 54 (1998).
17. Ho Sik Yoo and Hyung Soo Kim, "Effect of Nb₂O₅ and UO₂ Powder Types on Sintered Density and Grain Size of the UO₂ Pellet", J. Ko. Nuclear Society, Vol.29, Num.3, p. 197 (1996).
18. H. Stehle, h. Assmann and G. Mair, "Review of UO₂ Powder and Pellet Fabrication under the Aspects of In-Reactor Fuel Behavior", IAEA/CNEA, International Semina, 1-36 (1983).