Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 44, No. 8, pp. 437~444, 2007.

UO_2 Kernel Particle Preparation for HTGR Nuclear Fuel

Kyungchai Jeong†, Yeonku Kim, Seungchul Oh, and Moonsung Cho
HTGR Nuclear Fuel Technology Development Division, KAERI
(Received July 11, 2007; Accepted July 18, 2007)

고온가스로용 핵연료 UO_2 Kernel 입자제조

정경채† · 김연구 · 오승철 · 조문성
한국원자력연구원 입자연료개발부 피복입자 핵연료기술개발과제
(2007년 7월 11일 접수; 2007년 7월 18일 승인)

ABSTRACT

The broth solution was prepared by the mixing of an uranyl nitrate, THFA, PVA, and water. The uranium concentration of the broth solution was 0.5~0.8 mole-U/L and the viscosity of it was 30~80 cSt. The droplets of this broth solution were formed in air and ammonia by the vibrating nozzle with the frequency of 100 Hz at the amplitude of 100~130 V. The diameter of the droplet was about 1900 μm from using the nozzle diameter of 1 mm. The diameter of the aged gel was about 1400 μm after aging in ammonia solution at 60~80°C, and the dried gel with the diameter of about 900 μm was obtained after drying at room temperature or partially vacuum condition. The diameter of the calcined UO_3 microsphere after calcination at 600°C appeared about 800 μm in air atmosphere. Although the droplets of the same sizes were formed, the calcined microspheres of different sizes were manufactured in the case of the broth solutions of the different uranium concentration. The droplets of the desired diameters were obtained by the change of the nozzle diameters and the broth flow rates.

Key words : UO_2 Kernel, Sol-Gel, Liquid droplet, Vibration

1. 서 론

지구환경의 보전과 세계경제의 지속적인 발전을 위해 지구온난화의 주범인 이산화탄소의 배출없는 에너지원 개발의 중요성이 날로 증대됨에 따라, 최근 원자력을 이용한 청정 수소가스 생산에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 가운데, 원자력에 대한 막연한 불안감의 해소와 경제성 및 안전성을 목표로 제4세대 원자력시스템 개발이 미국, 일본, 프랑스, 영국, 한국 등 원자력 선진국들을 중심으로 활발히 진행되고 있다.[1-3]

원자력발전에 의해 에너지 담체로써 수소가스를 생산하는 기본 구상은 이미 1970년대부터 제창되어, 석유파동 이후 특히 열화학법에 의한 수소가스 생산 공정개발이 검토되었고, 이 방법이 원자로에 의해 발생될 수 있는 고온의 열을 이용해야 하는 점 때문에, 연구의 주 관심이 고온가스로에 대한 것으로 초점이 맞추어져 있었으며, 그 결과의 하나로 원자력을 이용한 수소생산에 대한 기술전망이 1999년 IAEA에 의해 보고서로 정리된 바 있다.[4]

고온가스로에 대한 전반적인 연구와 더불어 고온가스로에 사용되는 핵연료에 대한 연구도 활발히 진행되어, 원자력 선진국에서는 이미 핵연료 제조에 대한 기술개발이 거의 완료단계에 있었으나, 체르노빌 원전사고 이후 원자력에 대한 불안감이 증가되면서 원자력산업이 일시적인 침체기에 들어서면서 연구개발이 부진하게 진행되어 오다가, 최근 세계적으로 인구가 점진적으로 증가하고, 개도국들의 에너지 사용량이 폭발적으로 증가됨과 동시에 원자력에 대한 불안감이 점차 해소됨에 따라, 원자력 발전에 의한 에너지생산이 르네상스기에 접어들고 있다.[5]

일반적으로 고온가스로에서 사용되는 핵연료 입자(Fig. 1 참조)는 고온에서 핵분열 생성물의 누출을 근원적으로 방지할 수 있는 구조로 만들어져 있다. 기존의 중수로나 경수로에 사용되는 핵연료 대신에 구형의 UO_2 연료핵 입자를 제조한 후, 제조된 입자의 표면에 pyrolytic carbon (PyC)과 SiC를 사용해서 다층으로 피복(coating)하여 TRISO(TRI-iSOtropic)라는 입자를 만들므로써, 연료핵 입자가 원자로 속에서 고온으로 연소 시 발생되는 핵분열 생성물이 외부로 방출되는 것을 방지하는 구조를 만드는 것이다.[6,7]

여기에서 만들어진 TRISO 입자는 탄소분말과 적절한 혼합비로 혼합한 후 pebble 혹은 prismatic 형태의 핵연료 집합체로 가공하여 원자로 로심에 장전하게 되는데,[8]

†Corresponding author : Kyungchai Jeong
E-mail : kcjeong@kaeri.re.kr
Tel : +82-42-868-8014 Fax : +82-42-868-4826

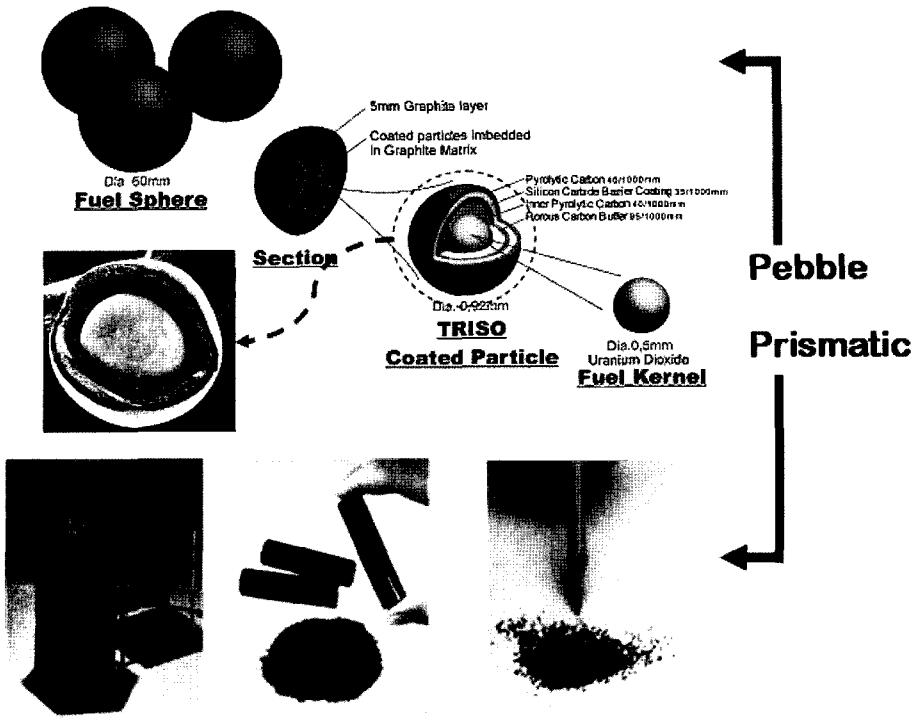

Fig. 1. HTGR TRISO coated particle and fuel shapes.

TRISO 입자의 핵심에 있는 UO_2 연료핵 입자는, 앞에서 설명한 로심의 형태에 관계없이 공통으로 들어가게 되며, 동일한 크기인 구형 UO_2 연료핵 입자의 특성이 핵연료의 최종성능 유지를 위한 필수조건이기 때문에, 핵연료 연구의 핵심중 한 부분을 이루고 있다.

일반적으로 구형 UO_2 연료핵 입자 제조에는 습식 화학공정으로 잘 알려진 sol-gel법을 이용하는데,[9,10] 산화우라늄 분말을 질산에 용해한 질화우라늄 용액에 여러가지 첨가제를 혼합한 공급용액(broth)을 미세노즐에 공급시키면서 적절한 진동수와 세기로 진동시키면서 구형의 액적을 형성시키고, 형성된 액적을 특정 매질속에서 겔화(gelation)시킨 후에 숙성, 세척, 건조 및 하소와 소결공정을 거쳐 균일한 크기를 갖는 고밀도의 연료핵 입자를 제조한다.[11,12]

본 연구에서는 동일 크기의 구형 UO_2 연료핵 입자를 제조하기 위해 우라늄 산화물을 질산에 용해시켜 얻은 UN(Uranyl Nitrate) 용액에 각종 첨가물질을 혼합하여 broth 용액을 제조한 후, 이를 vibrating nozzle system을 이용하여 구형 액적으로 제조하고, 적절한 매질에서 gelation 시켜 핵연료 중간체인 구형 ADU(Ammonium di-uranate) gel 입자를 제조하고, 제조된 ADU gel입자의 물성분석 및 제조특성 해석을 통해 입자 제조공정에 대한 공정개선을 이루고, 제조된 ADU gel입자의 열처리 과정으로부터 구형 UO_2 입자로의 변환시 열분해 특성을 해석함으로써 최적조건의 공정변수를 찾고자 하였다.

2. Sol-gel 공정을 이용한 UO_2연료핵 입자 제조

일반적으로 고온가스로 핵연료 TRISO입자 중 core물질인 UO_2 연료핵 입자의 제조는 습식공정인 sol-gel 공정을 이용해서 제조되는데, 연료핵 입자는 높은 구형도와 균일한 입자크기 및 동일한 화학적 조성을 가져야 한다. UO_2 연료핵 입자 제조 공정을 자세히 구분해 보면[13,14]

- 우라늄 산화물인 U_3O_8이나, UO_3분말을 질산에 용해시켜 우라늄 원료용액인 UN용액을 제조하는 용해공정,
- 제조된 UN용액을 사전 전 처리한 후 각종 첨가물질을 공급하여 완전 혼합하여 구형 액적제조를 용이하게 하기 위한 broth용액 제조공정,
- Broth용액을 적절한 방법으로 미세 nozzle로 공급하면서, 공급되는 용액을 vibrating nozzle system을 이용해서 동일한 크기의 구형액적으로 제조하는 dropping 과정,
- Drop으로 제조된 구형액적을 적절한 매질하에서 구형으로 원형 복원시키면서 액적 표면을 pre-hardening 시키는 구형화 과정,
- 구형화된 우라늄용액이 포함된 구형액적이 액상의 반응물질과 화학반응하여 ADU형태의 gel입자를 제조하는 gelation과정.
- Gelation된 ADU 입자의 완전 반응을 위해 숙성시키는 aging과정,
- Aging이 완료된 ADU gel입자에 포함된 반응생성물

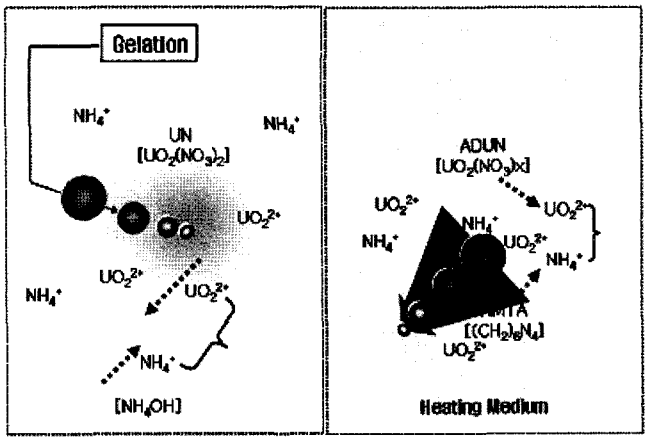

Fig. 2. Reaction mechanism of internal and external gelation processes.

인 NH_4NO_3를 완전 제거하기 위한 증류수를 이용한 1차 세척공정,

- 고·액 분리후 얻어진 ADU gel 입자의 원활한 건조를 위해 추가로 수행되는 알콜을 이용한 2차 세척공정,
- 세척 후 얻어진 ADU gel 입자의 건조공정,
- 건조된 ADU gel 입자의 열처리 공정으로부터 $UO_3 \rightarrow UO_2$ 산화물로 변환시키는 과정과 이를 최종 TRISO 입자 core물질로 소결시키는 공정

등으로 단위공정들을 구분할 수 있으며, 각 단위공정에는 또다시 세부적으로 각 공정 특성에 맞게 추가되는 상세 공정들이 추가된다.

각 단위 공정중에 액상의 원료물질인 UN용액이 ADU gel로 변화되는 과정에 따라 외부겔화법과 내부겔화법으로 구분하는데, 이를 간략히 Fig. 2에 나타내었다. 내부겔화법[15]에 의한 ADU gel 입자의 형성은 액적자체에 UN 용액과 HMTA(Hexa-Methylene Tetra-Amine,$C_6H_{12}N_4$)와 같은 암모늄 이온 방출물질이 함께 혼재되어 있어, 이를 silicone oil과 같은 고온의 매질에 액적상태로 dropping시킴으로써, UN용액으로부터 UO_2^{2+} 이온과 HMTA로부터 배출된 NH_4^+ 이온이 반응하여 ADU gel 입자로 gelation 시키는 메커니즘으로 입자가 제조되며, 외부겔화법[16]의 경우는 UN용액과 각종 첨가물이 함유된 broth용액의 액적이 암모니아수 용액에 직접 dropping됨으로써 액적속의 UO_2^{2+} 이온과 gelation column속의 암모니아수 용액중의 NH_4^+ 이온이 화학반응을 이루면서 ADU gel입자가 형성되는 메커니즘을 갖는다.

내부겔화법의 경우 입자의 크기가 큰 경우에 많이 이용하는 것으로 알려져 있으며, 높은 구형도, 고순도로 제조될 수 있는 장점이 있는 반면에, 입자제조공정이 매우 복잡하고 공정제어를 정밀하게 조절해야 하는 단점이 있다. 반면에 외부겔화법은 원료용액인 broth용액의 제조가 용이하고, 안정성 있게 제조할 수 있으나, 입자제조에 사용되는 우라늄의 농도가 내부겔화법으로 제조하는 것 보다 높게 올릴 수 없다는 단점이 있다. 현재 선진국 중에 미국을 제외한 독일, 중국, 남아공화국, 일본 등은 정통적인 외부겔화법 혹은 외부겔화법을 변형한 공정을 자체적으로 개발하여 사용하고 있다. 위에서 설명한 연료핵입자 제조를 위한 각각의 단위공정에 대한 흐름도를 간략히 Fig. 3에 나타내었다.

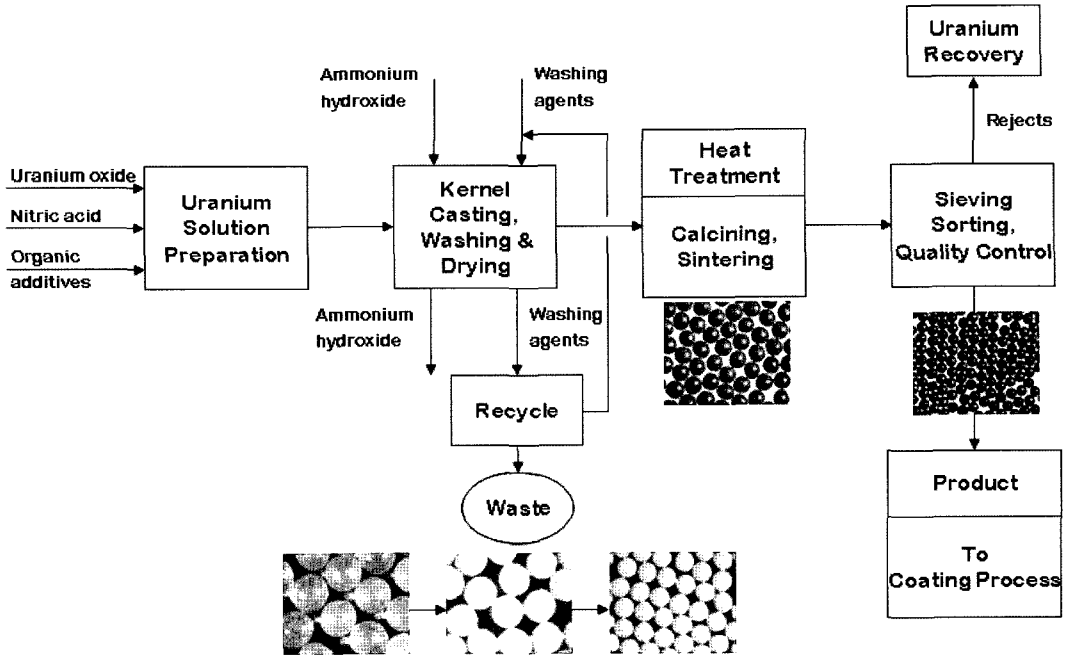

Fig. 3. Simple processes flow diagram for a UO_2 kernel particle.

3. 실험 방법

본 연구에서는 원료용액을 제조하기 위해 UO_2 분말을 muffle furnace에서 약 600°C의 공기분위기로 가열하여 얻어진 U_3O_8 분말을 질산에 용해시켜 UN용액을 제조하고, 여기에 각종 첨가물을 혼합하여 적절한 특성을 갖는 broth 용액을 제조하였다. U_3O_8 분말의 질산 용해는 사용되는 질산의 농도와, 용해온도 및 교반여부에 따라 용해되는 우라늄의 양과 상태가 달라진다.

본 연구에서는 여러 유형의 용해 방정식 중에

$$3U_3O_{8(s)}+20HNO_3 \rightarrow 9UO_2(NO_3)_2+2NO+10H_2O$$

반응식을 사용하여 이산화우라늄 분말을 용해시켰으며, 용해조는 이중관 형태의 pyrex용기로 구성한 후, 항온조에서 일정한 온도로 유지된 고온의 열매체가 용해조 바깥쪽 자켓으로 공급되면서 U_3O_8 분말의 용해가 용이하도록 구성하였으며, 용해속도를 증진시키기 위해 상부에 교반기를 작동하였다. 일반적으로 U_3O_8 분말의 질산 용해는 발열반응이기 때문에, 초기 용해속도 증진시외에는 일정한 온도를 유지하기 위해 냉각을 수행한다.

이렇게 제조된 UN용액 속의 우라닐 이온은 6가 상태로 존재하게 되고, 이경우 졸 형태를 제조할 수 없기 때문에, 약 7 mole의 암모니아수 용액을 이용해서 산성의 UN용액을 예비중화한 후, 우라닐 이온과 착화합물(complex compound)을 형성할 수 있도록 tetrahydrofurfuryl alcohol (THFA)를 사용하여 혼합한 후, 적당량의 polyvinyl alcohol (PVA)을 첨가하여 점도의 상승과 함께 우라닐이온과 각종 첨가제들이 구형 액적을 제조할 때 고분자구조를 형성하게 함으로써 구형 미세입자의 강도를 높이게 된다.[17]

이렇게 제조된 broth용액은 Fig. 4의 실험장치에서 보는 것 처럼 공급용기로 이송되고, 압축공기로 가압되어 유량조절을 거친 후 진동노즐 시스템으로 공급된다. 진동노즐

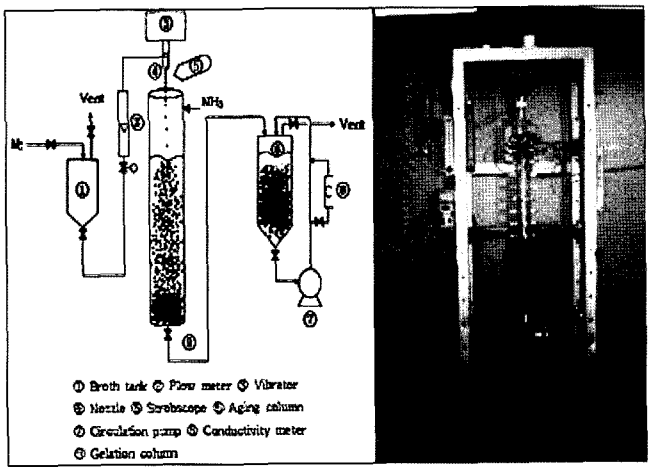

Fig. 4. Experimental apparatus for a ADU gel particle preparation.

에서 laminar jet 형태[18]로 분사된 broth용액은 공기층, 암모니아 가스층을 지나면서 표면장력에 의해 미세한 구로 형성되고, 암모니아 가스층을 지나면서 액적 표면이 겔화되어 grlation column 내부의 암모니아수 용액 계면에 떨어질 때 변형되는 것을 방지시킨다.

Gelation column에서 만들어진 우라늄화합물은 고·액분리후 약 60~80°C로 유지된 숙성용액에서 유동화시키면서 숙성시키며 액적 내부를 완전히 겔화시킨다. 이 과정에서 액적 내부의 우라닐 이온과 암모니아의 반응에 의해 생성된 질산암모늄은 후속공정인 열처리(하소, 환원, 소결)공정에서 균열을 일으키는 원인이 되기 때문에 세척하여 완전 제거한다. 완전세척 여부를 확인하기 위해 세척수(1차는 암모니아수 용액, 2차는 증류수)에 전기전도도를 측정하여 세척 정도를 판단하고, 최종적으로 water-isopropanol의 공비화합물(azotropic mixture)과 순수 isopropanol을 이용해서 미세구 내부의 수분을 제거하고 건조과정을 수행한다.

한편 상기에서 제조된 UN용액의 우라늄 농도와 NO_3농도는 한국원자력연구원 화학분석부에서 분석하였으며, pH는 Orion 150 A로, 점도는 Brookfield사의 DV-II Pro 점도계, 전기전도도는 Orion 520 A를 사용하여 측정하였다. 한편 생성된 액적 및 숙성,세척,건조 및 하소된 미세구의 크기와 형태는 Nikon사의 SMZ1500 streoscope로 관찰하였다.

4. 결과 및 고찰

Sol-gel 공정을 이용해서 구형 UO_2 kernel입자를 제조하는 과정에서, 초기 broth용액의 출발물질인 UN용액을 제조해야 한다. UN용액은 일반적으로 UO_2나 U_3O_8 분말을 질산에 용해시켜 얻는데, 본연구에서는 U_3O_8 분말을 질산에 용해시켜 우라늄농도 2.9 mole/L인 UN 용액을 제조하였으며, 제조된 UN용액에 용해된 PVA를 적정량 첨가하여 완전 분산되도록 혼합한 후 THFA를 투입하여 UN용액과 PVA 및 THFA가 완전 균일하게 유지되도록 하고, 증류수를 사용하여 broth용액의 우라늄 농도와 점도를 조절하였다.

제조된 broth용액은 상기에서 기술한 방법에 의해 구형 액적으로 제조하여 얻어진 ADU gel 입자의 외형을 관찰하였다. 연구초기 broth용액 제조에 사용된 PVA물질은 시약급의 Aldrich A(분자량 186,000)를 사용하였으나, 제조된 ADU gel입자의 내부가 완전 gelation을 이루지 못하고 표면만 겔화되는 현상이 발생하여, PVA물질을 상표명 Mowiol(분자량 195,000)로 대체하여 반복실험을 수행하였다.

Fig. 5에 broth용액 제조시 PVA물질에 따라 제조된 ADU gel 입자를 cutting하여 gelation상태를 관찰한 결과를 나타내었다. Aldrich시약을 사용하여 제조한 경우보다 (그림의 좌측) Mowiol의 경우 ADU gel 입자의 겔화상태가 호전되어 있음을 알 수 있었다. 이는 각 제조회사마다

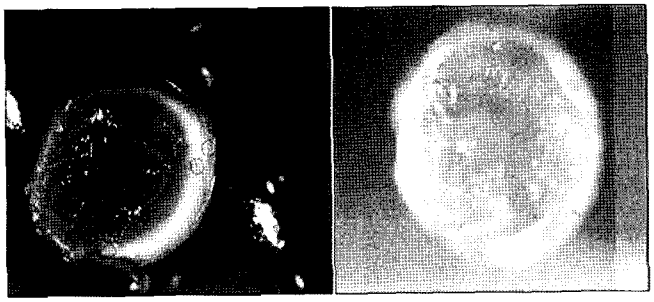

Fig. 5. Inside shapes of an ADU gel particle.

PVA를 제조하는 방법과 반응물질이 상이하고, 제조된 PVA 입자의 분자량과 수화물에서 큰 차이를 나타내기 때문으로 생각된다.

한편, 진동 노즐을 통한 구형액적 제조에서 discrete한 액적의 제조가 매우 중요하다. 노즐로 유입되는 broth용액의 유량과 vibrator의 진동수 및 진동세기에 따라 노즐 tip에서 형성되는 유체의 흐름상태가 매우 달라지게 되는데, 일반적으로 natural laminar jet 흐름을 형성하는 경우 균일하고 discrete한 액적이 제조되는 것으로 알려져 있다.[19]

본 연구에서는 구형액적 제조를 위한 laminar jet 형성 실험을 상기 Fig. 4의 액적 제조장치에서 직접 수행하였으며, 형성된 jet의 길이는 vibration frequency와 amplitude를 동일하게 고정하고, 일정한 압력으로 용액을 가압한 후 동일한 유량이 nozzle을 통과하면서 구형 액적이 제조될 때 형성되는 jet 길이와 액적이 형성되는 모양을 디지털 카메라로 촬영한 결과와 이로부터 제조된 ADU액적의 모양을 현미경의 관찰하여 Fig. 6에 간단히 나타내었다.

상기에서 설명한 broth용액이 제조되면, 이를 broth용액 저장조로 이송한 후, 이를 외부에서 가압하여 유량계를 통해서 vibrating nozzle system으로 공급하면서 구형 액적을 제조하게 되는데, 이때 broth용액의 점도와 유량 및 vibrator의 주파수와 진폭의 크기, 액적을 제조하는 nozzle의 크기와 모양에 따라 제조되는 구형 액적의 크기와 구형도가 달라진다.[19] 일반적으로 UO_2연료핵 입자 제조공정에서 가장 중요한 공정으로 취급되고 있으며, 앞에서도 잠시 언급한 바와 같이 선진국들의 자료들에서는 이 부분에 대한 언급이 전혀 없어, 공정의 핵심임을 알 수 있다.

본 연구에서는 UN용액의 사전 전처리 방법, 사용되는 PVA용액의 농도, 동일 크기의 구형 액적제조를 위한 유량, vibrator의 주파수와 진폭의 크기 및 nozzle의 특성에 따라 여러 차례 구형액적 제조실험을 수행하였으며, 각 단계에서의 실험변수에 대해 잠정적으로 그 방법과 범위 등에 대한 자료를 결정하고 있다.

PVA용액의 농도 및 유량, 진동시스템의 진동모드 변경을 변경하는 등 여러 차례의 구형액적 제조 simulation실험과 UN용액을 사용한 본 실험으로부터 제조된 액적이나 ADU gel입자의 경우 구형도가 양호하고 각 액적의 분리가 확실히 구분되는 제조 조건을 확보하였다.

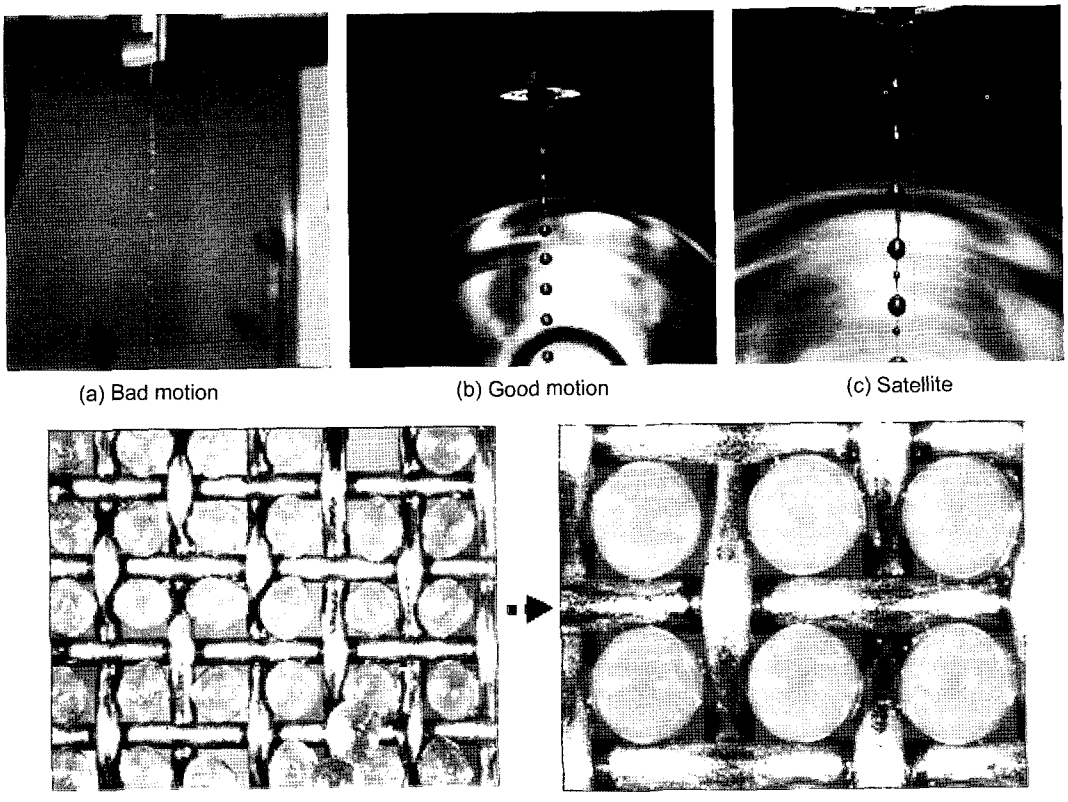

Fig. 6. Formation of droplets and prepared ADU gel particles.

일반적으로 ADU화합물은 반응용액속에 존재하는 $[NO_3^-]/[UO_2^{2+}]$의 농도비가 2.0인 uranyl nitrate($UO_2(NO_3)_2$용액에 암모니아 이온을 직접 반응시켜 ADU($(NH_4)_2U_2O_7$) 화합물을 제조하는 것으로 알려져있으나,[20] 본연구에서 제조되는 ADU gel입자는 uranyl 이온과 암모니아 이온의 직접반응에 의한 것이 아니라, UN용액을 사전 전처리하여 $[NO_3^-]/[UO_2^{2+}]$의 농도비가 다르게 제조된 용액에 각종 첨가물질이 혼합된 화학적으로 매우 복잡한 성분으로 구성된 용액과의 반응이기 때문에, ADU gel입자의 결정구조가 완전 무정형으로 제조되는 것이 아니라 부분적으로 결정성 물질이 혼합된 혼합물 형태를 나타내는 것으로 예상된다.

이상에서 기술한 바와 같이 UN용액에 THFA(Aldrich)와 PVA(Mowiol) 수용액과 증류수를 사용하여 제조한 broth용액의 우라늄 농도는 0.5~0.8 mole-U/L, 점도는 30~80 cSt로 하여 진동주기는 100 Hz, 진동세기는 100~130 V로 변화시키며 직경 1 mm의 노즐을 사용하여 실험을 수행한 결과 약 1900 μm 크기의 액적이 생성되었으며, 이를 숙성하면 약 1400 μm로 수축되고, 상온 건조 또는 550 mmHg의 진공 건조에 의해 약 900 μm로 되고 600°C의 온도에서 하소하면 약 800 μm의 미세구가 제조되었으며, 대표적인 실험 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 한편, 노즐 직경 및 broth용액의 공급유량 변화에 따라 원하는 크기의 미세구를 제조할 수 있었으며, 그 결과를 Table 1에 요약하였다.

한편, broth용액으로부터 제조된 액적의 크기는 숙성, 세척, 건조과정을 거치면서 거의 일정한 비율로 감소하는데, 이는 broth용액을 구성하는 용액상의 우라늄물질이 gelation column에 있는 반응물과 화학반응하여 고상으로 침전되

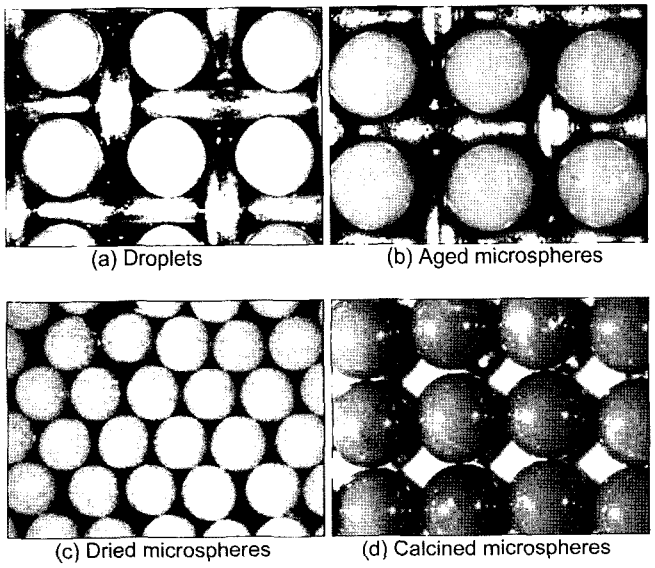

Fig. 7. Microspheres prepared from UN-THFA-PVA broth solutions.

Table 1. Effect of Nozzle Diameter on Microspheres

Diameter of nozzle (mm)		0.7	1.0	1.2
Broth	U conc. (M-U/L)	0.62	0.62	0.62
	Density (g/cc)	1.226	1.220	1.226
	Viscosity (cSt)	37	37	37
Vibration (frequency/amplitude)		100/150	100/110	100/110
Flow rate (cc/min)		39	23	13
Diameter of microspheres	Droplets (μm)	1500	1900	2000
	Aging (μm)	1200	1400	1750
	Drying (μm)	750	900	1100
	Calcining (μm)	650	800	900

는 과정에서 1차적으로 부피감용이 일어나며, 고상으로 침전된 1차입자의 경우 숙성과정을 거치면서 결정조직이 치밀화되면서 2차 부피감용이 연이어 발생하게 되고, 건조과정에서 gel입자 속에 존재하는 수분이 방출되면서 최종적으로 건조 gel입자를 구성하는 부피로 결정된다. 건조 ADU gel입자는 후속 열처리공정을 통해 UO_3입자로 변환되며, 소결공정을 거쳐 최종적으로 TRISO입자 연료핵입자인 UO_2연료핵입자로 제조되는 것이다.

일반적으로 broth용액으로부터 제조되는 구형 액적은 nozzle 크기에 따라 다양하게 제조되는 것으로 알려져 있으며, 약 1 ϕ mm의 노즐을 사용할 경우 제조되는 액적은 약 2000 μm 크기로 제조되며, 이것이 숙성 및 세척과정을 거치면서 약 1000 μm로 줄어들고, 건조과정을 거치면서 약 700~800 μm로 재차 줄어들면서, 열처리 및 소결공정을 거치면서 최종적으로 약 500 μm의 크기로 제조되는 것으로 보고되고 있다.

본 연구에서도 이러한 현상을 확인하기 위하여 다양한 종류의 nozzle을 사용하여 구형액적을 제조한 후 후속되는 처리공정을 거쳐 얻어진 ADU gel입자 및 열처리 후 제조된 UO_3입자의 크기를 Streoscope를 이용하여 측정하였으며 Fig. 8에 나타내었다.

한편, Table 2에 수록한 바와 같이 진동노즐에 의해 생성된 구형의 액적은 숙성, 건조, 하소 및 소결 공정을 거치며, 미세구의 직경이 수축된다. 습식 화학공정에 의해 무정형 겔 구조를 가지고 침전된 미세구는 고밀도의 연료핵 입자로 변환시키는 열처리 과정에서 구형을 유지할 수 있는 반면에, 결정 구조를 가지고 침전된 미세구는 열처리 과정에서 불균일하게 수축되어 구형의 연료핵을 제조할 수 없다.[19]

생성된 액적은 겔화 column에서 일정 시간 방치하면 겔화가 진행되어 1차 수축되며, 숙성조에서 미세구 내부까지 겔화되며 수축된다. 건조 공정 후에는 미세구의 직경이 처음에 생성된 액적의 1/2 정도로 수축되며, 이때 건조 공정 전의 세척 공정이 매우 중요하다. 세척 공정에서는 미세구 내부에 암모니아와 UN용액중의 우라닐이온과

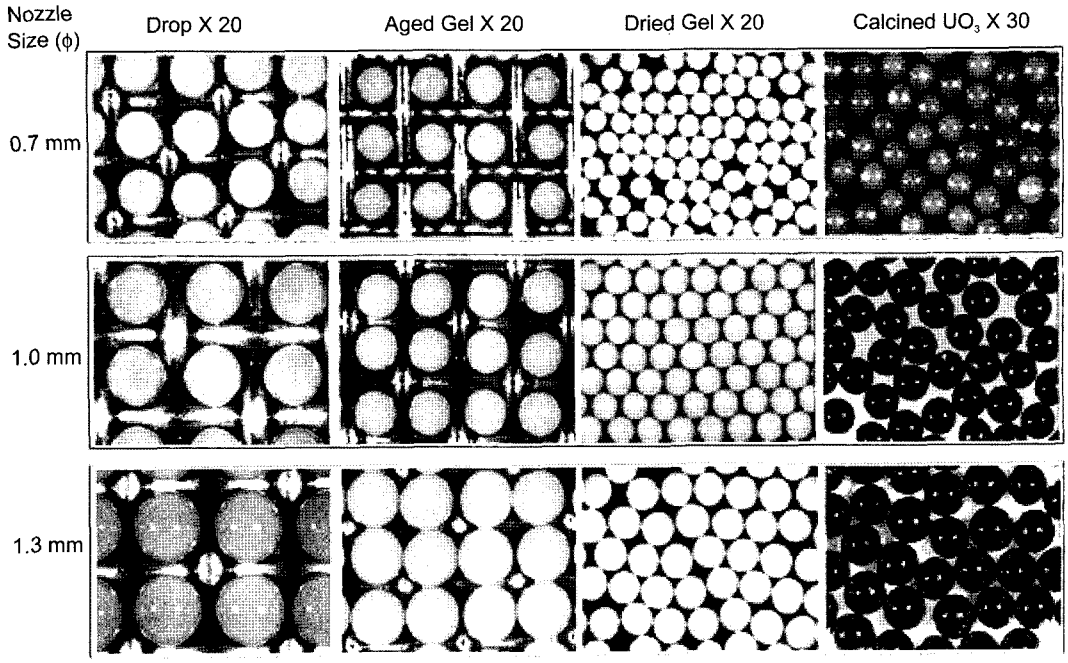

Fig. 8. Droplets, aged ADU gels, dried ADU gels and UO_3 particles shapes according to nozzle size.

반응후 질화암모늄과, 암모니아 및 첨가된 유기고분자의 일부를 제거하는 후속의 하소 공정에서 이들 물질이 급격히 열분해되어 발생되는 발열에 의해 미세구 입자가 파손되는 것을 방지하여야 하며, 하소 공정에서는 첨가된 유기고분자가 열분해되기 시작하는 분해온도부터 온도제어가 매우 중요하다.

생성된 액적으로부터 고밀도의 연료핵 입자를 제조할 때의 수축율은, 제조하고자 하는 최종 연료핵의 직경 및 초기 broth용액의 우라늄 농도에 의해 결정되며, 다음 식에 의해 계산된다.

$$\frac{\pi}{6}\cdot D_k^3\cdot\rho_k=\frac{\pi}{6}\cdot D_d^3\cdot c_b\cdot W_{UO_2}$$

$$\frac{D_d}{D_k}=\left(\frac{\rho_k}{c_b\cdot W_{UO_2}}\right)^{\frac{1}{3}}$$

이 식에서 D_d는 액적의 직경(μm), D_k는 연료핵의 직경(μm), ρ_k는 연료핵의 밀도(10.96 g/cm^3), W_{UO_2}는 UO_2의 분자량(270 g-UO_2/mole-U), c_b는 broth용액의 초기농도(mole-U/L)를 나타낸다.

Table 2. Effect of Uranium Concentration of Broth on Shrinkage Factor

U concentration of broth solution (mole-U/L)	Shrinkage factor	Diameter of droplet (μm)
0.50	4.330	2,165
0.60	4.075	2,037
0.70	3.871	1,935
0.80	3.702	1,851

직경이 500 μm인 고밀도의 연료핵을 제조하기 위한 초기 broth의 우라늄 농도에 대한 수축율 및 초기에 생성되어야 하는 액적의 직경을 Table 4에 요약하였다. 표에서 보는 바와 같이 broth용액의 초기농도가 증가함에 따라 수축율은 감소하기 때문에, 원하는 직경의 연료핵 입자를 얻기 위해서는 초기에 생성되는 액적의 직경을 변화시켜야 하며, 액적의 직경 변화는 액적을 제조하기 위해 사용되는 노즐의 직경 및 broth용액의 공급유량을 변경함으로써 상기 Fig. 8에서 보는 것과 같은 원하는 크기의 액적을 제조할 수 있었다.

5. 결 론

UN용액에 THFA와 PVA 수용액 및 증류수를 사용하여 제조한 broth용액의 우라늄 농도는 0.5~0.8 M-U/l, 점도는 30~80 cSt, 진동주기는 100 Hz, 진동세기는 100~130 V로 변화시키며 직경 1 mm의 노즐을 사용하여 실험을 수행한 결과 약 1900 μm 크기의 액적이 생성되었으며, 이를 60~80°C의 온도에서 숙성시키면 약 1400 μm로 수축되고, 상온 건조 또는 550 mmHg의 진공 건조에 의해 약 900 μm로 되며, 600°C의 온도에서 하소하여 약 800 μm의 UO_3 미세구가 제조되었다. 한편, broth용액의 우라늄 농도에 관계없이 초기에 생성되는 액적의 크기는 동일하게 제조할 수 있었으나, 하소된 UO_3 미세구의 크기는 초기 broth용액의 농도에 따라 변화되었다. 동일한 크기의 UO_3 미

세구를 제조하기 위해서는 노즐의 직경과 broth용액의 공급유량을 적절히 조절함으로써 원하는 크기의 구형 액적을 제조할 수 있었다.

Acknowledgement

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 연구비 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. INEEL/EXT-05-02581, "Next Generation Nuclear Plant Research and Development Program Plan," Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, 2005.
2. J. W. Chang, "Status of Hydrogen Production by Nuclear Power," KAERI/AR-600/2001, KAERI, 2001.
3. ORNL/TM-2004/1004, "Status of Preconceptual Design of the Advanced High-Temperature Reactor(AHTR)," 2004.
4. IAEA-TECDOC-1085, "Hydrogen as an Energy Carrier and Its Production by Nuclear Power," 1999.
5. GIF-002-00, "A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems," 2002.
6. K. Minato, H. Kikuchi, T. Tobita, and K. Fukuda, "Improvements in Quality of As-manufactured Fuels for High-Temperature Gas-Cooled Reactors," *J. Nucl. Sci. & Tech.*, **34** [3] 325-33 (1997).
7. P. A. Hass, J. M. Begovich, A. D. Ryon, and J. S. Vauska, "Consolidated Fuel Recycle Program-Refabrication, Chemical Flowsheet Conditions for Preparing Urania Spheres by Internal Gelation," ORNL/TM-6850, (1979).
8. R. E. Bullock, "All-Ceramic Fuel Elements for the High Temperature Gas-Cooled Reactor(A Review)," *High Temperature-High Pressure*, **12** 593-98 (1980).
9. C. J. Brinker and G. WScherer, "Sol-Gel Science (The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing)," Academic Press Inc., NewYork, 1990.
10. L. C. Klein, "Sol-Gel Technology for Thin Film, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Sphere," Noyes, Park Ridge, N.J., (1988).
11. P. A. Hass, F. G. Kitts, and H. Beutler, "Preparation of Reactor Fuels by Sol-Gel Processes," *Chem. Eng. Prog. Symposium Series*, **63** [80] 16-27 (1979).
12. 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).
13. P. G. Alfredson, "Development of Processes for Pilot Plant Production of Purified Uranyl Nitrate Solution," AAEC/E-334, Australia, 1975.
14. B. Stinger, P. J. Russell, B. W. Davis, and K. A. Danso, "Basic Aspects of the Gel-Precipitation Route to Nuclear Fuel," *Radiochimica Acta*, **36** 31-6 (1984).
15. J. L. Collins, M. H. Lyoyd, and R. L. Fellows, "The Basic Chemistry in the Internal Gelation Method of Precipitating Uranium as Determined by pH Measurement," *Radiochimica Acta*, **42** 121-34 (1987).
16. 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).
17. L. Wolf, G. Ballensiefen, and W. Frohling, "Fuel Elements of the High Temperature Pebble Bed Reactor," *Nucl. Eng. & Des.*, **34** [10] 93-108 (1975).
18. P. Hass, "Formation of Uniform Liquid Drops by Application of Vibration to Laminar Jets," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31** 959-67 (1992).
19. P. Naefe and E. Zimmer, "Preparation of Uranium Kernels by as External Gelation Process," *Nucl. Tech.* **42** [2] 163-71(1979).
20. J. Jannov, P. G. Alfredson, and V. K. Vilkaitis, "Pilot Plant Development of Processes for the Production of Ammonium Diuranate," AAEC/E-333, 1975.