

Study on an Intermediate Compound Preparation for a HTGR Nuclear Fuel

Yeon Ku Kim, Dong Soo Suhr*, Kyung Chai Jeong[†], Seung Chul Oh, and Moon Sung Cho

HTGR Nuclear Fuel Technology Development Division, KAERI, Daejeon 305-353, Korea

*Department of Material Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received September 24, 2008; Revised October 9, 2008; Accepted October 13, 2008)

고온가스로용 핵연료 중간화합물 제조에 대한 연구

김연구 · 서동수* · 정경채[†] · 오승철 · 조문성

한국원자력연구원 피복입자 핵연료기술개발과제

*충남대학교 재료공학과

(2008년 9월 24일 접수 ; 2008년 10월 9일 수정 ; 2008년 10월 13일 승인)

ABSTRACT

In this study the preparation method of the spherical ADU droplets, intermediate compound of a HTGR nuclear fuel, was detailed-reviewed and then, the characteristics on an ageing and a washing steps among the wet process and the thermal treatment process on the died-ADU→UO₃ conversion with the high temperature furnaces were studied. The key parameters for spherical droplets forming are a precise control of feed rate and a suitable viscosity value selection of a broth solution. Also, a harmony of vibrating frequency and amplitude of a vibration dropping system are important factor. In our case, an uranium concentration is 0.5~0.7 mol/l, viscosity is 50~80 centi-Poise, vibration frequency is about 100 Hz. In thermal treatment for no crack spherical UO₃ particle, the heating rate in the calcination must be operated below 2°C/min, in air atmosphere.

Key words : UO₂ kernel, Sol-gel, Liquid droplet, Vibration

1. 서 론

전 세계적으로 다편자원의 고갈과 화석연료 사용으로 발생하는 탄산가스인 인한 지구온난화 문제 등 기후변화 협약에 대처하기 위하여 화석연료를 대체할 수 있는 미래의 청정에너지로 수소가스가 각광을 받고 있다.^{1,2)} 원자료를 이용해서 수소를 생산하고자 하는 연구는 1970년대부터 원자력 선진국에서는 활발히 전개되었다.^{3,4)} 특히 1970년대 말 제 1차 석유파동 이후, 원자력에서 발생하는 고온열을 사용해서 열화학공정으로 수소가스를 생산하는 방법이 제안되어 활발한 연구활동이 진행되다가,^{5,6)} 화석연료 사용의 편이성 등 에너지 사용 주체로 석탄, 석유, 천연가스 등이 각광을 받게 되자, 미국을 비롯한 원자력 선진국들에서의 원자력연구는 하강곡선을 그치게 되었고, 우리나라 역시 원자력의 위험성에 대한 이익단체들의 반발로 침체를 맞았다.

그러나 최근 들어 화석연료 자원의 고갈에 대한 우려, 화석연료 사용에서 방출되는 탄산가스인 인한 지구온난화, 청정 수소가스 사용에 대한 사회적인 관심 등이 집중

되면서 원자력 선진국에서는 차세대 에너지 원으로 온실가스의 배출이 없는 청정 가스인 수소가스를 에너지원으로 생각하게 되었고, 원자력분야의 고온가스로를 이용해서 대량 생산하는 방안이 선진국을 중심으로 다시 한번 각광을 받게 되었다.⁷⁾ 1999년 IAEA에 의해 발간된 각종 보고서에서 초고온가스로를 이용한 수소생산에 대한 활발한 논의, 기술보고 등에 대한 자료가 정리되어 보고된 바 있고,⁸⁾ 우리나라도 2005년을 수소 경제시대 원년으로 선언하고 에너지 안보와 기술개발에 주력하는 등 원자력분야가 또 한번의 중흥기를 맞고 있다.

고온가스로는 일반 중수로나 경수로와 같이 원자력에서 핵분열로 발생하는 고온의 열을 He 가스를 사용해서 냉각하는 가스냉각로 개념으로, 원자로 내부에 핵분열 물질을 이용하여 산화물을 이용하는데, 고온가스로에 들어가는 산화물의 구조는 기존에 많이 활용되고 있는 중수로나 경수로에서와는 전혀 다른 형태를 띠게 된다.

일반적으로 고온가스로에서 사용되는 핵연료 입자(Fig. 1 참조)는 고온에서 핵분열 생성물의 누출을 근원적으로 방지할 수 있는 구조로 만들어져 있다. 기존의 중수로나 경수로에 사용되는 pellet 형태의 UO₂ 핵연료 대신에, 구형의 UO₂ 연료핵 입자를 제조한 후, 제조된 UO₂ 입자의 표면에 열분해 탄소(PyC, pyrolytic carbon)와 SiC(Silicon

[†]Corresponding author : Kyung Chai Jeong
E-mail : kejeong@kaeri.re.kr
Tel : +82-42-868-8014 Fax : +82-42-868-4826

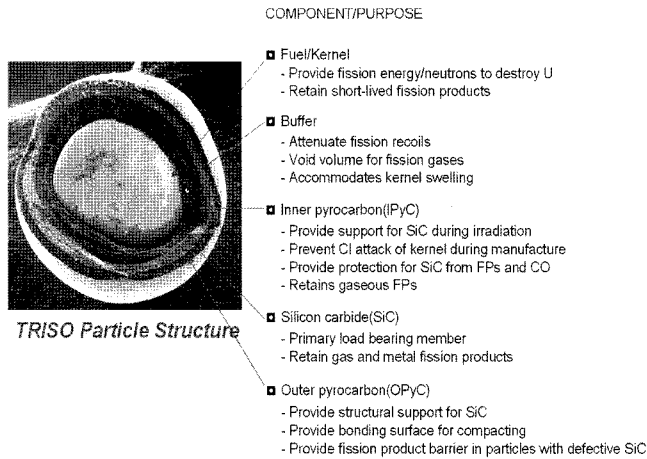


Fig. 1. Structure of a TRISO coated particle.

Carbide)를 이용해서 다층으로 피복(coating)하여 TRISO (TRi-ISOTropic)라는 입자를 만들고, 이를 또다시 흑연분말로 감싸줌으로써, UO_2 연료핵 입자가 원자로 속에서 핵분열하여 고온으로 유지되는 동안 핵분열시 발생하는 핵분열 생성물이 외부로 방출되는 것을 방지하는 구조를 만드는 것이다.^{9,10)}

이처럼 만들어진 TRISO 형태의 입자는 원자로 로심의 형태에 따라 pebble¹¹⁾ 혹은 prismatic¹²⁾ 형태의 핵연료집합체로 가공되는데, TRISO 입자의 core부분에 있는 UO_2 연료핵 입자는 로심의 형태에 관계없이 공통으로 들어가게 되고, 이 UO_2 연료핵 입자의 특성이 고온가스로 핵연료의 성능을 유지하기 위한 필수적인 조건이기 때문에 핵연료 부분에서는 연구의 핵심을 이루고 있다.^{13,14)}

일반적으로 고온가스로 핵연료 TRISO 입자 중 core 물질인 UO_2 연료핵 입자의 제조는 습식공정인 sol-gel 공정¹⁵⁾을 이용해서 제조되는데, 연료핵 입자는 높은 구형도와 균일한 입자크기 및 동일한 화학적 조성을 가져야 한다.

본 연구에서는 동일 크기의 구형 UO_2 연료핵 입자를 제조하기 위해 중간화합물인 구형 ADU(Ammonium Di-Uranate)화합물 액적제조, 제조된 액적을 숙성, 세척 및 건조시켜 건조ADU gel 입자를 얻고, 이를 2단계 열처리 하여 최종 구형 UO_2 연료핵 입자를 제조하는 과정에서 발생하는 구형 유지방법과 이의 열처리 과정에 대해서 발생하는 입자의 cracking 현상을 방지할 수 있는 열분해 방법을 찾아보고, 이를 개선시키기 위한 연구를 수행하였다.

2. 연료핵입자 제조공정

고온가스로 핵연료 TRISO 입자 중 core 물질인 UO_2 연료핵 입자의 제조 방법은 건식공정과 습식공정으로 크게 구분할 수 있는데, 일반적으로 습식공정인 sol-gel 공정을 이용해서 제조하는 것을 원자력 선진국에서 채택하고 있다. 구형의 금속산화물을 제조하는 분야는 공정에 따라

- sol-gel 공정

- 임시로 binder 물질을 원료용액에 첨가하고 이를 분산시켜 중간화합물을 제조한 후 이를 후속으로 처리하는 공정

- 위 두 공정을 혼합한 sol-gel and suspension 공정 등으로 크게 대별할 수 있는데,¹⁶⁾ 제조되는 입자의 특성이나 요구사항 등에 따라 공정을 약간씩 변형하여 사용하거나, 복합하여 사용할 수 있다.

UO_2 연료핵 입자도, sol-gel 공정을 기초로 한 gel-supported precipitation이라고 불리는 액상공정으로 제조하는 것이 가능한데, 원료물질인 금속염 용액(우라늄 용액)에 필요한 additives를 첨가하여 완전 혼합한 후, 구형이 형성되기 쉬운 상태로 원료물질의 조성을 조절하여, 이를 적절한 구형 제조장치에 공급하여 구형 액적을 제조하고, 액적 속의 금속염 물질과 반응용기에 담겨있는 반응물과 화학 반응시킴으로써, 금속염 화합물의 중간물질을 제조하게 된다. 후속으로 이렇게 제조된 금속염 화합물은, 제조 방법에 따라 적절한 처리과정을 거쳐 건조시킨 다음, 열처리 과정을 거쳐 최종적으로 금속 산화물 입자를 얻는 것을 기본으로 하고 있다.

이 과정은 각종 세부 단위공정으로 구성되어 있는데,

Table 1. Process Classification and Experimental Parameters

Broth Solution Preparation	Experimental Parameters
- $U_3O_8(UO_3)$ Powder Dissolution	- Concentration of Uranium and Nitric acid
- PVA Selection and Dissolution	- PVA Selection and concentration
- Pre-Neutralization	- Neutralization method, pH
- THFA Mixing Sequence	- Ratio of [U]/THFA, Method
- Viscosity	- Viscosity Range
Spherical Liquid Droplets Preparation	
- Nozzle	- Nozzle diameter and shape
- Broth Injection Method	- Flow rate, pressure, Method
- Vibrating System	- Frequency, Amplitude
- NH_3 and Air Layer	- NH_3 and Air feeding method
- Gas Layer Distance	- Distance
AWD Processes	
- Aging Solution	- Concentration, Temperature
- Washing Solution	- Method, Sequence
- Drying	- Method, Atmosphere, Temperature
Thermal Treatment	
- Calcination	- Temperature, Heating Rate, Atmosphere
- Sintering	- Temperature, Heating Rate, Atmosphere

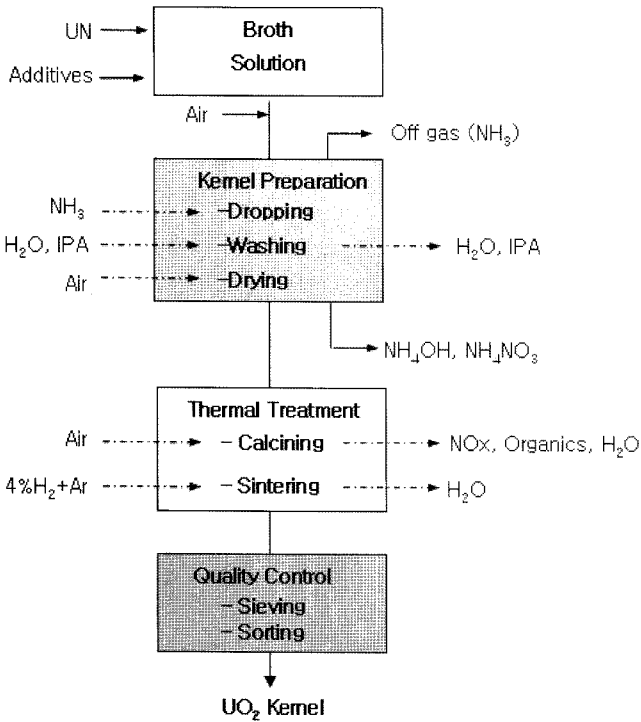


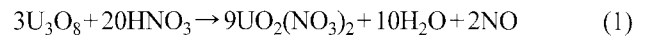
Fig. 2. Simple flow diagram for UO₂ kernel particle preparation.

각 세부 단위공정에서 수행되는 각종 변수들이 최종입자의 물성에 영향을 주기 때문에, 입자제조 초기부터 공정 운전 변수들의 정확한 파악과 조절이 매우 중요하다. 본 연구에서 수행하고 있는 구형 UO₂ 연료핵 입자 제조과정

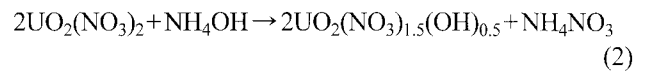
에서 수행되고 있는 간단한 공정흐름과 각종 공정변수들을 Fig. 2와 Table 1에 간단히 나타내었는데, 이러한 과정에서 밝혀지는 각종 자료들은 원자력 선진국에서는 기술적인 노하우로 취급하여 논문이나, 기술보고서에서 자세히 언급되어 있는 곳은 전무하다.

상기 Table 1에서 보는 것처럼 UO₂ 연료핵 입자 제조 공정은 크게 4개의 단위공정으로 구성되고 각 단위공정에는 다양한 종류의 세부공정들이 추가되는데, UO₂ 연료핵 입자 제조와 관련하여 우리나라물질의 반응과 관련된 화학반응은 다음식 (1)~(5)와 같다.

- 우라늄 원료용액 제조과정



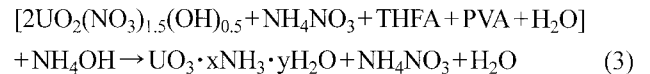
- 원료용액으로부터 Pre-neutralization 과정



Broth용액 제조과정(용액 혼합과정)



- ADU gel 침전과정



- UO₃ calcination 공정

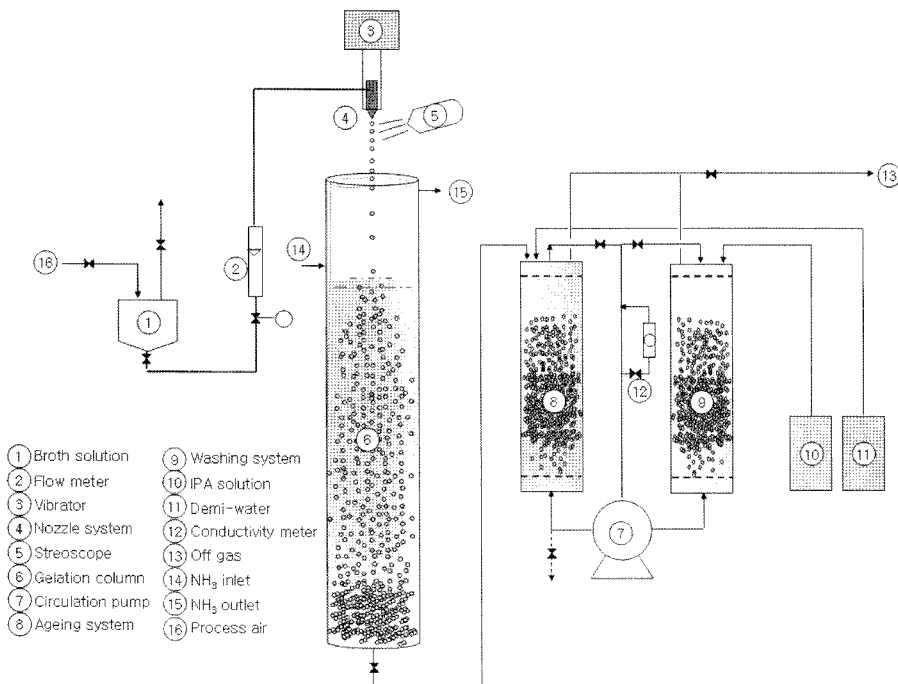
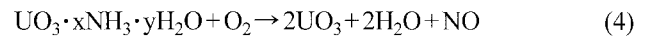


Fig. 3. Experimental apparatus for liquid droplets and ADU-gel preparation.

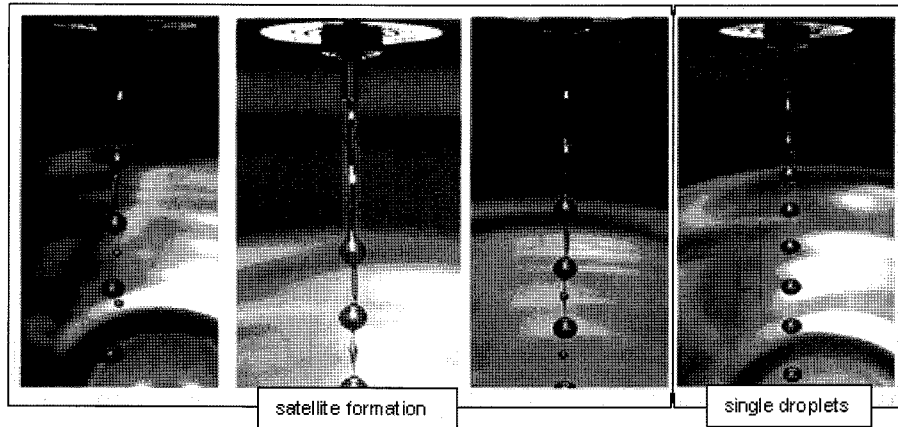


Fig. 4. Liquid droplets formation using by vibrating nozzle system. (1) : X20 (2) : X30 (3) : X30

- UO_2 sintering 공정



이와 같은 물질 흐름속에는 방사성물질의 안전취급이라는 안전성이 확보되어야 하며, 각종 화학물질들이 복잡하게 사용되는 복합공정으로 실험에 매우 주의가 필요하기 때문에 제한된 구역에서 연구가 수행되고 있다.

3. 실험 방법

본 연구에서는 원료용액을 제조하기 위해 UO_2 분말을 muffle furnace에서 약 $600^\circ C$ 의 공기분위기로 가열하여 산화시킨 U_3O_8 분말을 진한 질산에 용해시켜 UN(Uranyl Nitrate)용액을 제조하고(상기 화학반응식 중의 (1)), 이를 실험 용도에 맞게 적절한 농도로 조절한 다음, THEA (TetraHydroFurfurylAlcohol)와 PVA(Poly VinylAlcohol)와 물을 적절한 양 첨가한 후, 완전 혼합시켜 구형 액적을 제조하기 위한 원료용액을 제조하였다. 이렇게 제조된 원료 용액은 Fig. 3에 보는 것과 같은 실험장치로 이송하여 적절한 가압방법과 유량조절 및 구형 액적 제조를 위한 vibration dropping system에 공급하면 Fig. 4에서 보는 것과 같은 동일 크기의 ADU 구형 액적이 제조된다.

동일한 크기 및 완전 구형을 유지하기 위해서는 vibration dropping system에서 원료용액을 일정하고 아주 정밀하게 제어되는 유속으로 공급하고, 진동기에서 적절한 주파수로 진동시킴으로써 떨어지는 액적이 natural laminar jet 형태로 분사되어야 한다.^{17,18)} 이 역시 기술적인 노하우로 기술보고나 문헌 등에는 자세히 보고된 바 없다.

한편, 위에서 언급한 것처럼, 분리된 단일의 액적들은 공기층을 통과하면서, 원료용액 속에 혼합되어 있는 PVA 물질이 갖고 있는 표면장력에 의해 구형으로 복원되고, 후속 암모니아 가스층을 통과하면서 액적 표면이 원료용액중의 우라닐 이온과 암모니아 가스중의 암모늄 이온과

반응하여 우라늄화합물로 pre-hardening되어, gelation column의 암모니아수 용액으로 떨어지게 된다. 이때 떨어지는 액적은 구형을 이루기 위한 공간적인 거리가 중요한 변수로 작용하는 데, 거리가 너무 짧으면, 액적이 구형을 이루지 못하게 되고, 너무 길면 높이차이가 커져 암모니아수 용액으로 떨어질 때 구형입자의 표면이 변형되는 현상이 발생된다.

표면이 약간 경화되어 떨어지는 구형 액적은 gelation column 속의 암모니아수 용액과 반응하여 액상상태의 ADU가 완전히 고체상으로 변화되며, 여기서 적절한 숙성과정을 거친 후, 고/액 분리, 세척과 건조 과정을 거치게 되면 건조된 구형의 ADU gel 입자가 얻어진다. 건조된 ADU gel 입자는 하소로에서 조심스럽게 UO_3 로 열분해(상기 화학반응식 (4))시킨 후, 소결로에서 최종적으로 UO_2 입자로(상기 화학반응식 (5)) 변환시킨다.

한편 상기에서 제조된 UN 용액의 우라늄 농도, NO_3 농도, pH, 점도 등이 측정되어 실험변수로 활용되며, 얻어진 ADU, UO_3 및 UO_2 입자의 크기 및 구형도 등은 Streoscope로, 입자의 구성 성분은 FT-IR, 열분해 특성은 TG-DTA를 이용하여 관찰하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 구형 액적 제조 특성

앞에서 간략히 언급한 것처럼 고온가스로 핵연료에 사용되는 구형 UO_2 입자를 제조하기 위해서는 원료용액을 사전에 적절히 전처리 한 후 원료용액과 반응물간의 화학반응을 통해, 우라늄이 함유된 중간화합물인 ADU 입자를 구형으로 제조하고 이를 효율적으로 열처리해야 한다. 이를 위해 본 연구에서는 우라늄산화물을 질산에 용해시킨 강산성의 UN 용액에 적절한 농도를 가진 암모니아수 용액을 첨가하여 인위적으로 상기 (2)의 반응에서 만들어진 UN 용액에서 $[NO_3]/[U]$ 의 비를 1.5~1.9 정도로 조절하여

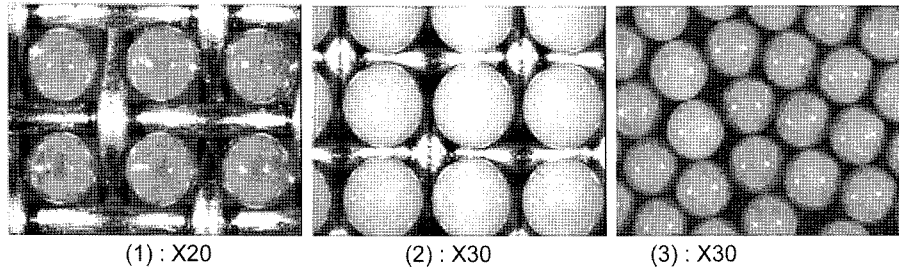
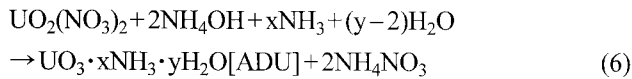


Fig. 5. Liquid-ADU(1), Aged-ADU(2), and Dried ADU(3) gel particles.

NO₃⁻이온이 부족한 상태로 제조하고,¹⁹⁾ 여기에 각종 유기 화합물을 첨가하여 완전 혼합한 소위 “broth 용액”을 원료물질로 사용하였다.

일반적으로 핵연료용으로 사용되는 원소들 중 질산염 용액으로 존재하는 중금속 염의 경우, 중금속 이온이 존재하는 수용액을 어떤 임계치 이상으로 pH에 변화를 주게 되면 (예: 암모니아수 공급) 수화물 형태로 침전이 발생하게 되는데, 침전물의 형태가 Th(OH)₄와 같이 gel과 유사한 비정질 형태로 떨어지는 경우가 있는 반면에, 우라늄의 경우 우라닐 이온(UO₂²⁺)이 암모니아와 반응하여 아래와 같이 소위 ADU라고 하는 결정성 수화물로 떨어져



이럴 경우 ADU를 함유하는 구형 액적은 물을 함유할 수 없게 되기 때문에, 동일한 크기로 수축될 수 있는 조건을 만들어 주거나, gel과 유사한 구조를 갖는 침전물로 만들기 위해서는 보조제를 첨가하여야 한다. 본 연구의 경우에는 PVA와 같은 유기화합물을 첨가하여 구형 액적이 형성될 수 있도록 도와주고, THFA와 같은 유기보조제를 첨가하여 구형입자의 수축을 도와주도록 하였다.

한편 Fig. 5에 각 단계에서 제조된 ADU gel 입자의 모양과 그 크기를 측정하여 비교해 보았다. 입자의 모양은 전형적인 구형을 나타내고 있으며, 입자 제조 초기의 투명한 상태의 액적에서 시간이 경과함에 따라 우라닐 이온이 암모니아와 반응하면서 노랑색과 주황색의 구형 입자로 변함을 알 수 있다. 투명한 상태에서 점점 진한 주황색으로 변화되는 과정에서 ADU gel 입자의 숙성이 이루어짐을 알 수 있고, 일부 보고에 따르면²⁰⁾ 제조된 ADU gel 입자의 색깔에 따라, 입자를 구성하고 있는 gel 구조의 기공 구성상태나 입자의 밀도 및 결정 구조를 간접적으로 나타낸다는 보고도 있다.

일반적으로 gel 상태로 구성된 미세구 입자에는 매우 큰 결정입자들과 기공들이 많이 함유되어 있기 때문에 구조상 매우 약한 힘으로 구형을 이루고 있어서, gel 화합물을 제조한 후 후속으로 진행되는 세척과정에서 gel 입자 표면의 leaching 혹은 erosion이 발생할 수 있다. 또한

gel 미세구 입자는 비정질 형태로 구성되는 경우가 많고, 이 경우 불순물과의 반응으로 세척과정에서 이를 제거하기가 대단히 어렵다. 따라서 본 연구에서도 역시 gel입자 및 숙성과정 후 진행되는 세척과정이 대단히 중요하며, ADU gel 입자 제조시 반응부산물로 생성되는 NH₄NO₃를 완전 제거하는 것이 후속으로 진행되는 건조, 하소, 소결 과정에서 crack을 없애는 중요한 요인으로 작용함을 알 수 있었다. Fig. 6은 ADU gel 입자 제조과정 중 건조과정과 배소과정에서 발생된 crack 발생의 예를 간단히 보여주고 있다.

한편, Fig. 7은 ADU gel 입자 제조과정에서 각 단계별로 시료를 채취하여 stereoscope현미경으로 입자 크기를 측정 한 후 그 크기를 그림으로 나타낸 것이다. 구형입자의 제조에는 1 mmΦ의 노즐을 사용한 경우로 실험조건에 따라 다르지만 제조되는 초기 구형 액적의 크기는 약 2 mm 부근을 나타낸다. 각 단계에서 측정된 입자 크기는 공정이 진행될수록 입자의 크기는 줄어드는 현상이 나타나지만, 그 경향은 직선적이지는 않다. 초기 액적에서 숙성단계에 이르는 동안 입자의 크기가 줄어드는 경향은 숙성후 건조단계에서 줄어든 경향과 크게 차이를 나타내는데, 이는 ADU gel 입자를 구성하고 있는 각 성분들 중 수분과 반응생성물로 형성된 NH₄NO₃ 등이 세척과정에서 거의 모두 빠져나갔기 때문이다.

한편, 그림의 초기단계인 dropping 과정에서 액적 크기가 약 1650 μm 부근을 나타낸 것은 액적 제조장치(dropping nozzle)를 떠날 때 측정된 크기가 아니라, 액적이 만

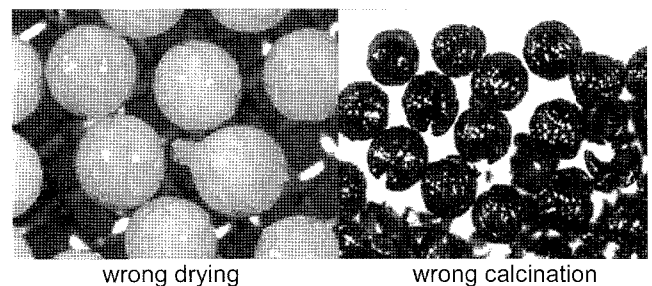


Fig. 6. Cracked particles prepared by wrong drying and calcining (average diameter, left : 1405 μm, right : 550 μm).

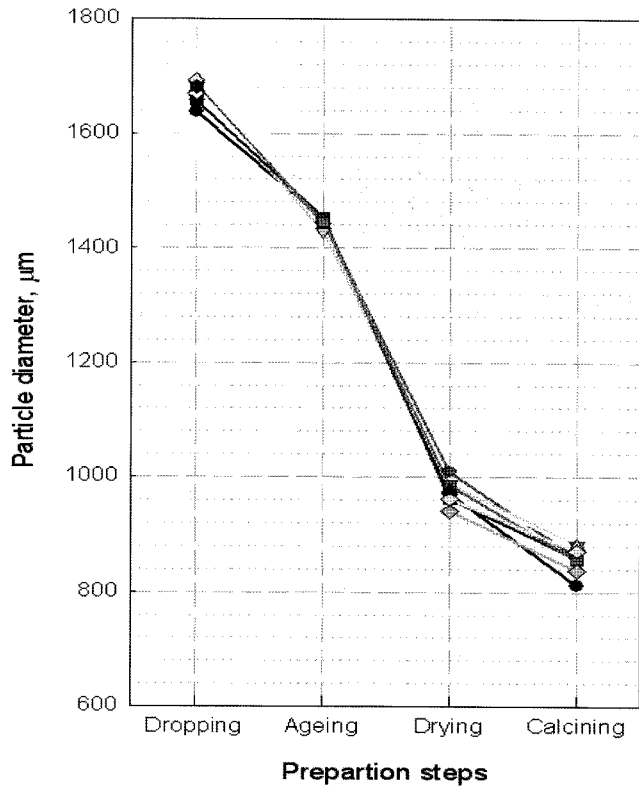


Fig. 7. Particle sizes of dropped, aged, and dried ADU particles.

들어지고 난 후 공기층, 암모니아 가스 층 및 gelation column 내의 암모니아수 용액과 접촉한 후 시료를 채취한 것이기 때문에, 이 과정을 경과하면서 액적에서 수축이 일부 진행된 상태이기 때문이다.

4.2. Gel 입자의 구성성분

ADU gel 입자는 UO_2 입자 제조의 중간화합물로 제조되는데, 제조되는 ADU gel 입자의 특성이 최종 UO_2 입자의 특성으로 그대로 전환된다. 일반적으로 경수로나 중수로에서 사용되는 ADU 입자는 본 연구에서 제조되는 ADU gel 입자와는 다른 방법으로 제조된다. 즉 원료물질인 UN 용액에 암모니아수를 직접 반응시켜 약 2~3 µm 되는 결정성 침전물을 만들고, 이 결정성 침전물들이 응집되어서 무정형 특성을 갖는 복잡한 형태의 화합물로 제조된다.²¹⁾ 본 연구에서도 UN 용액에 암모니아를 반응시키는 메커니즘은 유사하나, 먼저 원료용액인 UN 용액을 사전 전처리 하고, 여기에 PVA와 THFA를 첨가하여 완전 혼합한 용액을 원료물질로 사용하기 때문에, 제조되는 ADU 화합물의 물성도 약간 차이를 나타낼 것으로 예측된다.

먼저 ADU 화합물 제조에 공통으로 사용되는 UN 용액과 본 연구에서 사용하는 혼합용액(UN+PVA+THFA)의 물성 특성을 파악하기 위하여 FT-IR 분석을 수행하였다. Fig. 8에 UN 용액, 혼합용액과 ADU gel 입자 제조 후

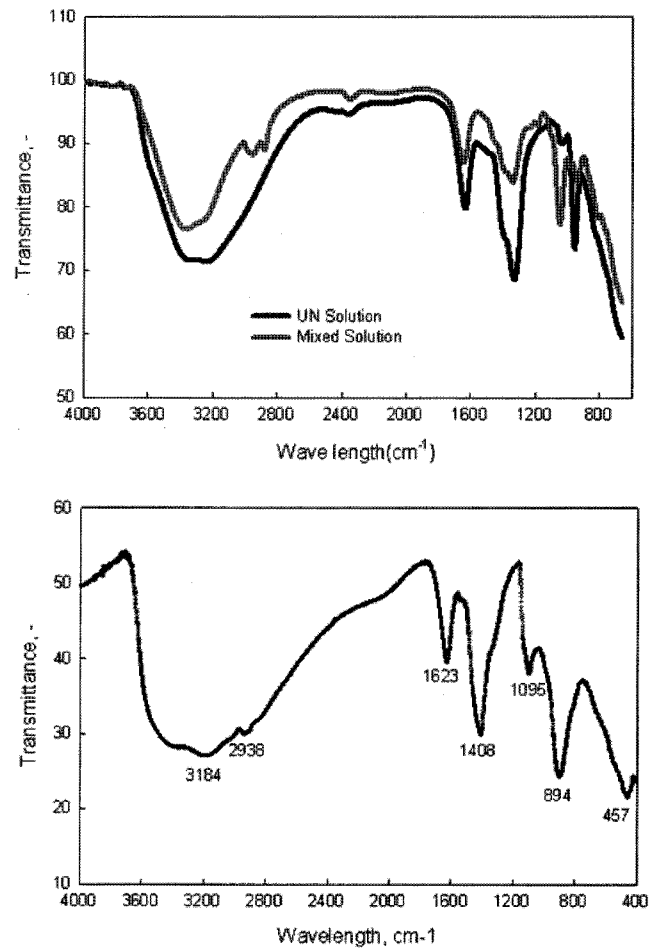


Fig. 8. FT-IR spectra for UN and mixed solutions (upper) and ADU gel particle (below).

ADU 입자의 시료를 채취하여 FT-IR로 분석한 결과를 간단히 나타내었다. 순수 UN 용액의 경우에는 UO_2^{2+} , NO_3^- , OH^- , H^+ , H_2O 등으로 구성되는데 반해, 혼합용액의 경우 UN 용액의 구성성분에 유기물인 PVA와 THFA를 동시에 함유하고, 이와 더불어 UN 용액 사전 전처리시 사용되는 암모니아까지 혼합되어 있기 때문에 매우 복잡한 물질로 구성되었을 것으로 예측되었으나, 실제 Fig. 8의 위 그림에서 보는 것처럼 2850 cm^{-1} 부근에서 나타나는 복잡한 2중 피크 이외에는 UN 용액과 혼합용액의 차이점은 크게 나타나지 않고 있다.

이는 두 용액이 구성하고 있는 구성 성분중 혼합 용액에 첨가된 PVA나 THFA의 경우 알코올 종류로 C-H 결합을 갖는 CH_3 기 이외에는 동일한 성분으로 구성되기 때문인 것으로 추측되며, 2850 cm^{-1} 부근에 나타난 피크는 전처리 과정에서 들어간 암모니아 중 NH_4^+ 이온과 우라닐 이온의 결합에 의한 U-N, N-H 혹은 U-O의 결합구조에 의한 것으로 추정은 되나 확인하지 못했으며, 이는 추후 계속 규명할 과제이다.

한편, 건조된 ADU gel 입자를 분석한 Fig. 8의 하부 그림에서, 3184 cm^{-1} 와 2938 cm^{-1} peak는 두 가지 가능성을 생각할 수 있다. 즉 일반적으로 $3200\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 에 나타나는 H-O-H의 stretching과 bending vibration에 의해²²⁾ 넓게 나타난 피크이거나, ADU 화합물에 결정수로 수화되어 있는 O-H 피크로 해석된다. 그러나 2938 cm^{-1} 피크의 경우는 일반적으로 나타나는 H_2O 혹은 OH에 의한 피크와는 차이가 나는 만큼 추후에 다시 규명되어야 할 것으로 사료되며, 1408 cm^{-1} 과 1095 cm^{-1} 에서 나타난 피크는 NH_4^+ 안에 있는 N-H의 stretching vibration과 U-O bending vibration, 457 cm^{-1} 에 있는 피크는 U-O 혹은 U-N의 stretching, 1623 cm^{-1} 피크의 경우는 완전 건조가 이루어지지 않아 미세하지만 물이 존재하거나 혹은 NH_3 그룹의 변형 주파수에 의한 것으로 사료된다. 또한 894 cm^{-1} 피크의 경우 NH_3 rocking에 의한 경우나 혹은 $(\text{UO}_2^{2+} + \delta_{\text{OH}})$ 의 stretching 가능성이 있을 것으로 예측된다.

이처럼 ADU 화합물은 우라늄을 함유한 단순 결정성 화합물이 아니라, 각종 functional group들이 복잡하게 얽혀있고, 건조가 완전하게 이루어지지 않아 발생할 수 있는 수분 혹은 ADU생성시 부산물로 형성된 불순물(NH_4NO_3)들이 완전 제거되지 못해 잔존함으로써 성분 분석이 매우 어렵기 때문에 추후 FT-IR을 비롯한 각종 정량분석을 통해 그 구조식을 밝혀야 할 과제가 남아있다.

4.3. ADU gel 입자의 열분해

상기 실험으로부터 제조된 건조 ADU gel 입자의 열분해 특성을 파악하기 위해 TG-DTA를 이용해서 공기분위기에서 450°C 까지 열분해를 수행하였다. 먼저 열분해 특성을 파악하기 위해 사전에 TG-DTA를 이용해서 건조된 ADU gel 입자의 무게 감량과 발열반응 여부에 대한 특성을 파악하여 Fig. 9에 간단히 나타내었다. 그림에서 보는 것처럼 0°C 정도부터 200°C 까지 무게감량과 함께 200°C 부근에서 급격한 발열 피크가 나타나는 것을 볼 수 있다.

이는 건조된 구형 ADU gel 입자에는 구형을 유지하기 위해 원료용액 제조 초기에 첨가되었던 PVA가 존재하게 되고, 이 물질이 후속공정을 거치면서 계속 존재하다가 열분해 공정에서 분해되면서 급격히 열을 발생시키면서 분해되기 때문인데, 열분해속도를 적절히 조절하지 못할 경우 구형으로 제조되었던 ADU 입자가 상기 Fig. 6의 우측에서 보는 것처럼 완전 파쇄되는 것을 볼 수 있다. 일반적으로 PVA의 열분해 시작온도는 대략 150°C 부근으로 gel 입자 내부를 구성하고 있던 PVA가 서서히 분해되면서 발열을 일으킨 후, 그 발열의 여파에 의해 약 200°C 까지 영향을 미치다가 서서히 소멸하는 형태를 보이고 있기 때문에 상온에서 200°C 까지는 아주 조심스럽게 열분해를 수행하는 것이 필수적이다.

그 외에 390°C 부근에서 나타나는 작은 발열 피크는, 건조된 ADU gel 입자 속에 반응 부산물로 생성되었던 소량의 NH_4NO_3 와 미세구 내부에 있는 잔여 PVA가 열분해되면서 발열시키는 것으로 판단된다.

한편, 균열없이 하소를 수행하기 위해 TG-DTA 가열 방식을 변경해가면서 열분해 실험을 수행한 후 최적 하소 조건을 찾아 보고자 하였다. 이를 위해 상기 TG-DTA에서 수행된 열분해 특성을 기초로 상온에서 120°C 부근까지는 $0.5\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 속도로, PVA가 분해되는 $150^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ 구간에서는 $0.5\sim 2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 가열 속도를 갖도록 가열 방식을 조절하는 실험을 수행하였다. ADU gel 입자의 열분해 실험을 수행한 후 얻어진 UO_3 입자의 모양을 관찰한 후 균열이 발생되지 않은 가열 방식 중 최적 조건을 찾아 Fig. 10에 간단히 나타내었으며, 열분해 실험으로부터 얻어진 UO_3 입자의 모양을 관찰하여 Fig. 11에 나타내었다. 사진에서 보는 것처럼 완전 구형을 유지하면서 파손됨 없이 초기 ADU gel 입자가 UO_3 입자로 변환되었음을 알 수 있었다.

한편, 입자의 구형도는 입자의 건전성 유지에 중요한 요소이다. 열처리 공정에서 초기 제조되었던 구형 액적이

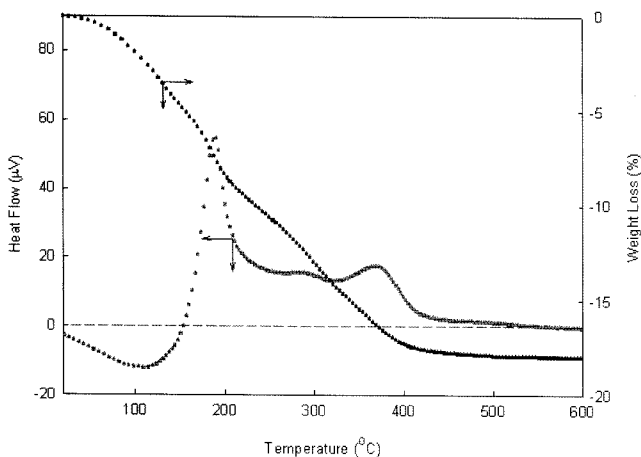


Fig. 9. TG-DTA curve on dried-ADU thermal decomposition.

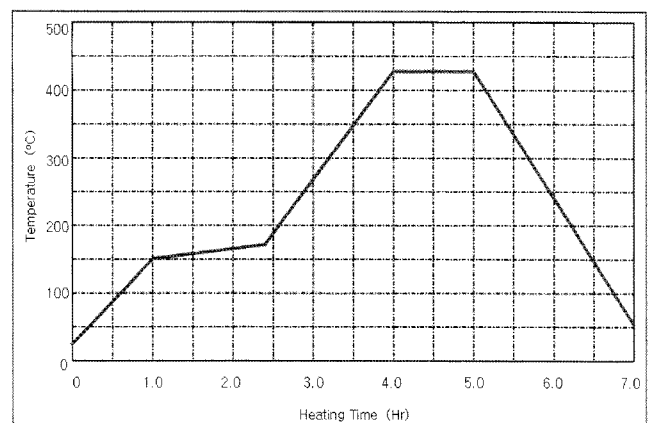


Fig. 10. Optimum heating mode in calcination step.

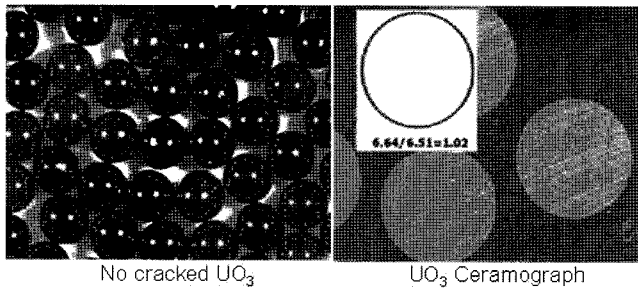


Fig. 11. No cracked UO_3 particles and its ceramography (average diameter : 860 μm).

gelation → 숙성 → 세척 → 건조 → 열처리 과정을 거치면서 변형되었는지 여부를 판단하기 위해서 최종 열처리 후 UO_3 입자의 ceramography를 수행한 후 stereoscope로 촬영한 사진이 상기 Fig. 11의 우측에 나타난 것으로, 입자의 가로축과 세로축의 길이를 측정하여 그 비를 계산한 결과 +1.06 정도의 구형도를 나타내는 것으로 계산되었다. 이는 기존의 외국자료들과 비교해서 구형도가 매우 좋은 결과로, 본 연구에서 제조되는 구형 액적 제조장치가 안전성을 갖고 있으며, 상기에서 설명한 것처럼 초기 구형의 액적 제조가 최종 핵연료 제조에까지 그대로 전환되는 것을 확인 할 수 있었다.

5. 결 론

고온가스로 핵연료 TRISO 입자의 core 물질인 구형 UO_2 연료핵 입자 제조를 sol-gel 방법의 일종인 gel-supported precipitation 방법을 이용해서 제조하였다. 입자 제조에서 초기 공정인 구형 액적 제조 공정에서의 구형도 유지가 중간화합물 및 최종 UO_2 입자 제조에까지 영향을 미치는 것으로 관찰되었으며, 균열없는 입자의 제조를 위해서는 세척공정이 매우 중요함을 알 수 있었다. 또한 구형 액적 제조를 위해 직경 1 mm Φ 의 노즐을 사용하여 UN + PVA + THFA + H_2O 혼합용액으로 액적을 제조한 경우 약 1900 μm 크기의 액적이 생성되었으며, 이를 숙성, 세척, 건조 및 하소하면 약 800 μm 의 UO_3 미세구를 얻을 수 있었다. 본 연구에서의 구형 액적을 제조하기 위한 조건으로 broth 용액에서의 우라늄 농도는 0.6 mol/l 부근, 점도는 80 centi-Poise 이하, 주파수는 100 Hz 부근으로 조절한 경우 좋은 결과를 나타내었다. 한편, 건조 ADU gel 입자의 열분해시 입자에 함유된 PVA가 완전 열분해가 완료되는 약 200°C까지는 매우 조심스러운 열분해 속도를 유지해야 균열없는 UO_3 입자를 얻을 수 있었으며, 본 연구를 통해 구형 액적 제조공정, 세척공정, 건조공정 및 열분해 과정에 대한 최적조건을 얻을 수 있었다.

Acknowledgment

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. C.W.Forsberg, "Hydrogen, Nuclear Energy, and the Advanced High-Temperature Reactor," *Int. J. of Hydrogen Energy*, **28** 1073-81 (2003).
3. 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).
4. P.Naefe and E.Zimmer, "Preparation of Uranium Kernels by as External Gelation Process," *Nucl. Tech.* **42** [2] 163-71 (1979).
5. A.Midilli and I.Dincer, "Key Strategies of Hydrogen Energy Systems for Sustainability," *Int. J. Hydrogen Energy*, **32** 511-24 (2007).
6. S.Kasahara, S.Kubo, R.Hino, K.Onuki, M.Nomura, and S.Nakato, "Flowsheet Study of the Thermochemical Water Splitting Iodine-Sulfur Process for Effective Hydrogen Production," *Int. J. Hydrogen Energy*, **32** 489-96 (2007).
7. ORNL/TM-2004/1004, "Status of Pre-conceptual Design of the Advanced High-Temperature Reactor (AHTR)," *Int. J. Hydrogen Energy*, **32** 489-96 (2004).
8. GIF-002-00, "A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems," *Int. J. Hydrogen Energy*, **32** 489-96 (2002).
9. 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).
10. 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).
11. 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. Material*, **171** 9-18 (1990).
12. K.Sawa, T.Tobita, H.Mogi, S.Shiozawa, S.Yoshimuta, S.Suzuki, and K.Deushi, "Fabrication of the First Loading Fuel of the High Temperature Engineering Test Reactor," *J. Nucl. Sci. & Tech.*, **36** [8] 683-90 (1999).
13. X.Fu, T.Liang, Y.Tang, Z.Xu, and C.Tang, "Preparation of UO_2 Kernel for HTR-10 Fuel Element," *J. Nucl. Sci. & Tech.*, **41** [9] 943-48 (2004).
14. 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).
15. 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).

16. E.Brandau, "Microsphere of UO_2 , ThO_2 and PuO_2 for the High Temperature Reactor," Proceedings of the Conference on High Temperature Reactors, Petten, NL, April 22-24, (2002).
17. P.Hass, "Formation of Uniform Liquid Drops by Application of Vibration to Laminar Jets," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31** 959-67 (1992).
18. K.C.Jeong, Y.K.Kim, S.C.Oh, M.S.Cho, Y.W.Lee, and J.H.Jang, "Spherical UO_3 Gel Preparation Using the External Gelation Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** 729-36 (2005).
19. 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.
20. A.M.Deane, The Infrared Spectra and Structures of Some Hydrated Uranium Trioxides and Ammonium Diuranates, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **21** 238-252 (1961).
21. J.Jannov, P.G.Alfredson, and V.K.Vilkaitis, "Pilot Plant Development of Processes for the Production of Ammonium Diuranate," AAEC/E-333 6-13 (1975).
22. R.A.Nyquist and R.O.Kagel, "Infrared Spectra of Inorganic Compounds," pp. 7-18, Academic press Inc., New York, 1971.