

고온가스로 UO_2 연료핵 제조를 위한 Sol-Gel 기술

Sol-Gel Technology for the Preparation
of UO_2 Fuel Kernel for HTGR

KAERI

2005. 9

한국원자력연구소

제 출 문

한국원자력연구소장 귀하

본 보고서를 “고온가스로 UO_2 연료핵 제조를 위한 Sol-Gel 기술”의 기술현황분석보고서로 제출합니다.



2005. 9.

주 저 자 : 오 승 철

공 저 자 : 정 경 채

김 연 구

조 문 성

이 영 우

요 약 문

고온가스냉각로에서 사용되는 TRISO 핵연료 제조에 요구되는 미세한 구형의 연료핵 입자 제조기술 중에서 습식 화학공정에 대한 기술현황을 조사하였다. 습식 화학공정은 높은 구형도와 균일한 입자크기 및 화학적 조성을 가지는 연료핵을 제조할 수 있으며, 1) 원료용액(졸 또는 broth) 제조공정, 2) 원료용액의 액적을 적절한 매체를 사용하여 겔화시키는 공정, 3) 겔 입자의 세척 및 건조, 4) 하소 및 소결 과정을 통해 고밀도의 구형 연료핵(kernel) 제조공정의 4 단계 공정으로 구성된다. 원료용액은 적절한 분사장치에 의해 액적으로 생성되며, 생성된 액적의 겔화 방법에 따라 수분 추출 방법과 암모니아 겔화 방법으로 구분하고, 암모니아 겔화 방법은 또다시 암모니아의 공급 방법에 따라 내부 겔화법과 외부 겔화법으로 구분된다. 본 보고서에서는 일반적인 졸-겔 공정에 대해 고찰하고, 수분 추출 방법, 내부 겔화법 및 외부 겔화법의 세 가지 겔화 방법의 구체적인 공정 조건 및 공정에 따른 연료핵 제조 기술현황 분석으로부터 각 공정에 대한 장단점을 파악하고자 하였다.

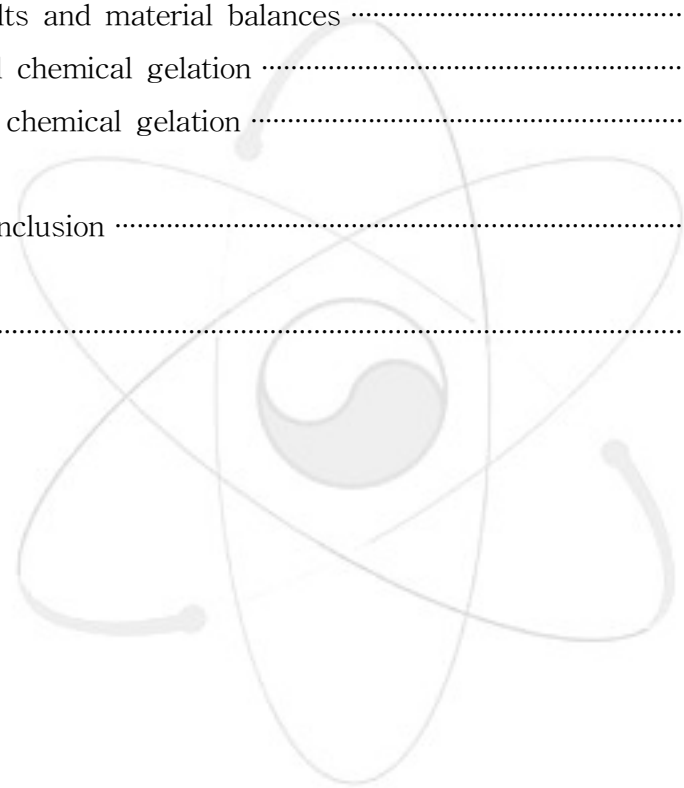
SUMMARY

Technologies for the fuel kernel preparation for HTGR by wet process have been reviewed. Kernel with good sphericity, uniform size and chemical composition can be prepared by wet process. Sol-gel preparation is based on four major steps: (1) preparation of a sol or of a special solution(broth), (2) gelation of droplets of sol or broth to give semi-rigid spheres, and (3) washing and drying of gel droplets, (4) calcination and sintering of these spheres to a high density. After sol drop is formed, gelation may be accomplished by water extraction or ammonia gelation. Ammonia gelation can be accomplished either externally, via ammonia gas and ammonium hydroxide solution, or internally, via an added ammonia donor such as hexamethylenetetramine. Review of general sol-gel process and of specific process conditions in the three different processes have been conducted, to establish the basic knowledge and to compare the advantages and disadvantages of the processes.

CONTENTS

Chapter 1. Introduction	1
Chapter 2. Sol-gel process	3
1. General consideration of sol-gel processes	3
2. Preparation of kernel by sol-gel processes	5
1) Preparation of Acid-Deficient Uranyl Nitrate(ADUN) solution	8
(1) Requirements	8
(2) ADUN solubility and solution properties	9
(3) Dissolution of uranium oxides	12
(4) Formation and decomposition of nitrites	13
(5) Other procedures to give acid-deficient feed	14
2) Gel sphere properties vs. gel conditions	15
3) Gel washing process	16
4) Wet aging and drying process	17
5) Calcining and sintering process	20
3. Procedures of kernel preparation	20
1) Water extraction gelation	22
(1) Sol preparation	23
(2) Sphere forming and gelation	24
(3) Drying and sintering	25
2) External chemical gelation	26
(1) Broth preparation	28
(2) Sphere forming and gelation	29
(3) Aging, washing, and dehydrating	30
(4) Drying	30
(5) Calcining and sintering	31
3) Internal chemical gelation	31
(1) Broth preparation	33

(2) Sphere forming and gelation	34
(3) Washing	36
(4) Drying	37
(5) Calcining and sintering	37
4. Preparation of UO ₂ kernel	37
1) Water extraction gelation	37
(1) Sol preparation	38
(2) Sphere forming and gelation	39
(3) Drying and sintering	40
(4) Results and material balances	40
2) External chemical gelation	42
3) Internal chemical gelation	44
Chapter 3. Conclusion	46
References	54



목 차

제 1 장 서론	1
제 2 장 졸-겔 공정	3
1. 졸-겔 공정의 일반적 분류	3
2. 연료핵 제조를 위한 졸-겔 공정	5
가. Acid-Deficient Uranyl Nitrate(ADUN) 용액의 제조	8
1) 요구사항	8
2) ADUN 용액의 용해도와 물성	9
3) 우라늄 산화물의 용해	12
4) Nitrites의 형성과 분해	13
5) ADUN 용액의 다른 제조 방법	14
나. 겔화 조건에 대한 겔 특성	15
다. 세척 공정	16
라. 숙성 및 건조 공정	17
마. 하소 및 소결 공정	20
3. 연료핵 제조방법	20
가. 수분 추출 겔화 공정	22
1) 졸 제조	23
2) 액적 형성 및 겔화	24
3) 건조 및 소결	25
나. 외부 겔화 공정	26
1) 공급용액 제조	28
2) 액적 형성 및 겔화	29
3) 숙성, 세척 및 탈수	30
4) 건조	30
5) 하소 및 소결	31
다. 내부 겔화 공정	31
1) 공급용액 제조	33
2) 액적 형성 및 겔화	34

3) 세척	36
4) 건조	37
5) 하소와 소결	37
4. UO ₂ 연료핵 제조	37
가. 수분 추출 껍화 공정	37
1) 졸 제조	38
2) 미세구 제조	39
3) 건조 및 소결	40
4) 결과 및 물질수지	40
나. 외부 껍화 공정	42
다. 내부 껍화 공정	44
제 3 장 결론	46
참고문헌	54

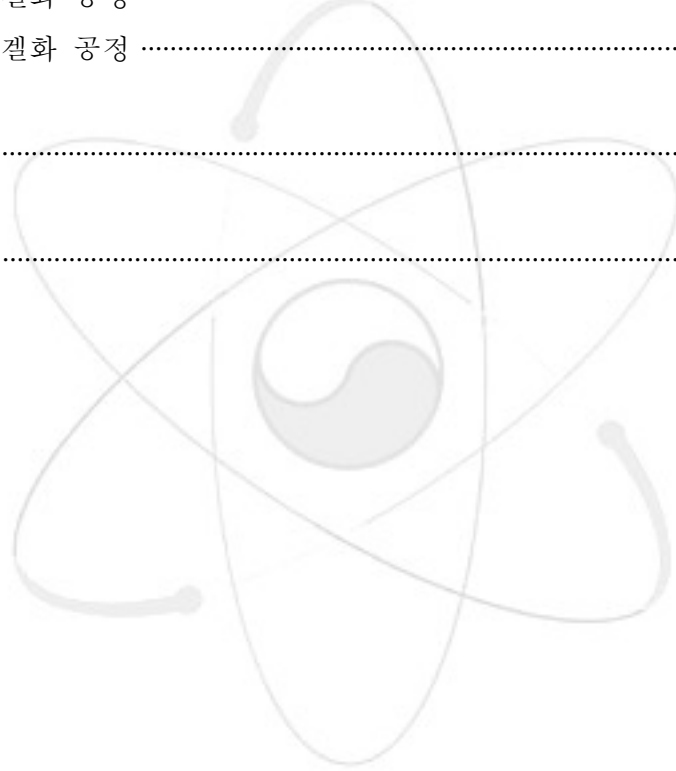


그림 목 차

Fig. 1. Types of Gel Processes	5
Fig. 2. Application of Gel-Sphere Technology to Fuel Rod Fabrication	7
Fig. 3. Coated Fuel Particle	8
Fig. 4. Solubility of Uranium(VI) vs. NO_3^-/U Mole Ratio	10
Fig. 5. The pHs of Acid-Deficient Uranyl Nitrate Solutions	11
Fig. 6. Schematic Diagram of Batch Dissolution Arrangement for Preparation of ADUN Solution	13
Fig. 7. Simplified Flowsheet for External Chemical Gelation Process	27
Fig. 8. Simplified Flowsheet for Internal Chemical Gelation Process	32

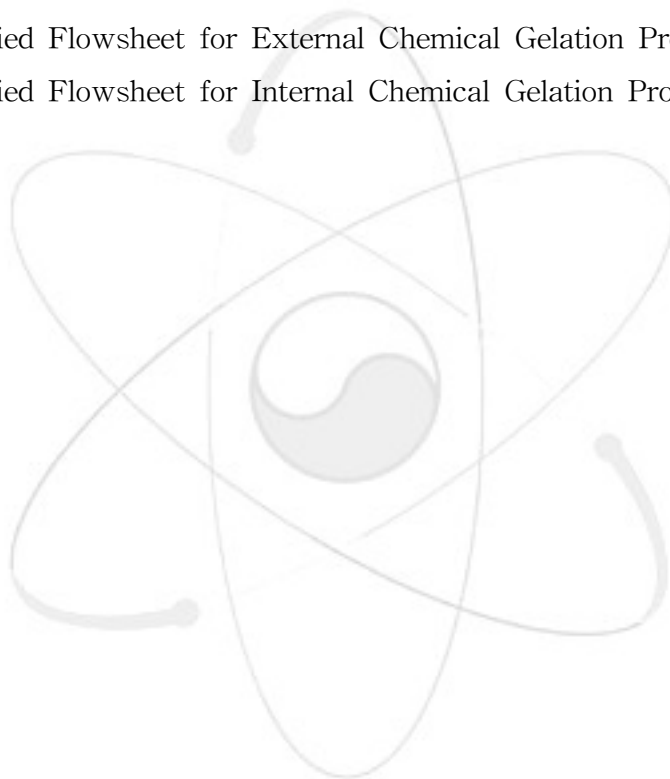


표 목 차

Table 1. Status of Development for HTGR	2
Table 2. Characteristics of Gel Processes	6
Table 3. Typical Results of the Chemical Characterization of the UO ₂ Kernel	21
Table 4. Size Distribution of UO ₂ Spheres Produced during Nonfluidized Column Demonstration Run	41
Table 5. Pilot Plants of External Chemical Gelation Process	44
Table 6. Characteristics of the Kernel Fabrication by Internal Chemical Gelation	48
Table 7. Characteristics of the Kernel Fabrication by External Chemical Gelation	49
Table 8. Characteristics of the Kernel Fabrication in U.S. and Germany	50
Table 9. Characteristics of the Kernel Fabrication in Germany	51
Table 10. Characteristics of the Kernel Fabrication in China	52
Table 11. Characteristics of the Kernel Fabrication in Japan	53

제 1 장 서 론

1960~1980년대에 광범위하게 연구되었던 고온가스냉각로(High Temperature Gas-cooled Reactor, HTGR)에 대한 관심이 세계적으로 재차 주목을 받고 있다. 이는 HTGR 기술을 이용하여 소형의 경쟁력 있는 일체형 원자로(100-300 MWe)의 건설이 가능하고, 수소 생산에 요구되는 고온의 열원을 생산할 수 있기 때문이다[1].

이와 관련하여 유럽 및 미국에서 활발하게 연구되어 현재까지 개발된 고온가스냉각로를 정리하여 표 1에 수록하였다[2]. 한편, 고온가스냉각로에 사용되는 TRISO 핵연료의 제조 경험이 있는 나라는 독일, 미국, 영국, 프랑스, 벨기에, 러시아 등 과거 HTGR 프로그램을 추진하여 이를 위한 핵연료 수급을 해 온 나라와 현재 HTGR 프로그램을 수행 중에 있는 일본과 중국으로 각각 HTTR 및 HTR-10 프로그램의 일환으로 TRISO 핵연료 제조 연구를 수행하고 있다[3-5].

미국은 자국의 원자력 활성화를 위해 제 4 세대 원전개발 계획(Generation-IV)을 국제협력으로 추진, 우리나라를 비롯한 11 개국이 참여하고 있다. 이 계획에는 수소 생산에 적합한 초고온가스로(VHTR)도 포함되어 있으며, 이러한 노형의 핵연료 역시 HTGR 핵연료 형태를 근간으로 하고 있다.

본 보고서에서는 고온가스냉각로에서 사용되는 TRISO 핵연료 제조에 요구되는 미세한 구형의 연료핵 입자 제조기술 중에서 습식 화학공정에 대한 기술현황을 조사하였다[6]. 습식 화학공정은 높은 구형도와 균일한 입자크기 및 화학적 조성을 가지는 연료핵을 제조할 수 있으며, 1) 원료용액(줄 또는 broth) 제조공정, 2) 원료용액의 액적을 적절한 매체를 사용하여 겔화시키는 공정, 3) 겔 입자의 세척 및 건조, 4) 하소 및 소결을 통해 고밀도의 구형 연료핵(kernel) 제조공정의 4 단계 공정으로 구성된다. 원료용액은 적절한 분사장치에 의해 액적으로 생성되며, 생성된 액적의 겔화 방법에 따라 수분 추출 방법과 암모니아 겔화 방법으로 구분하고, 암모니아 겔화 방법은 또다시 암모니아의 공급 방법에 따라 내부 겔화법과 외부 겔화법으로 구분된다. 본 보고서에서는 일반적인 줄-겔 공정에 대해 고찰하고 세 가지 겔화 방법의 구체적인 공정 조건 및 공정에 따른 연료핵 제조 기술현황 분석으로부터 각 공정에 대한 장단점을 파악하고자 하였다.

Table 1. Status of Development for HTGR

	AVR	Peach bottom	Dragon	Fort St. Vrain	THTR	HTTR	HTR-10
Country	Germany	U.S.A.	UK	U.S.A.	Germany	Japan	China
Test period	1967-88	1967-74	1968-75	1976-89	1986-89	1998-	2000-
Fuel type	pebble bed	tube elements	tube elements	prismatic	pebble bed	prismatic	pebble bed
Fuel elements	(Th,U)C ₂ , (Th,U)O ₂ , UO ₂	(Th,U)C ₂	UO ₂	(Th,U)C ₂ / ThC ₂	(Th,U)O ₂	UO ₂	UO ₂
Thermal power (MW)	46	115	20	842	750	30	10
Power density (MW/m ⁻³)	2.6	8.3	14	6.3	6	2.5	-
Helium pressure (MPa)	1	2.5	1	4.5	3.9	4	3
Inlet/outlet temp.(°C)	270/950	377/750	350/750	405/784	270/750	395/950	300/900

제 2 장 졸-겔 공정

1. 졸-겔 공정의 일반적 분류[7]

세라믹 혹은 유리질 물질을 생산하기 위한 화학공정은 일반적으로 함수 산화물 겔과 같은 무기질 겔의 제조 및 성질에 좌우된다. 많은 기술보고서에서는 이러한 공정을 “졸-겔 공정”이라 부르고 있다. 통상적인 특징 및 장점은 종종 명확하게 구분되지 않으며, 콜로이드상의 졸과 같은 별개의 공정 단계가 항상 필수적이지는 않다. 대체적으로 6 가지의 대표적인 겔 제조공정이 있으며, 겔 제조공정에서 발생하는 화학반응은 매우 복잡하고, 진행경로에 따라 제조되는 겔 입자의 특성이 결정된다. 그러므로 겔 제조공정은 고가의 비용이 요구되며, 규모가 큰 공정에 적용하기에는 쉽지 않다.

1920 ~ 1940년대에 SiO_2 겔에 대한 제법, 성질 및 사용처에 대한 연구가 활발히 진행되었다. SiO_2 겔의 제조를 위한 공정은 산 혹은 산성염과 함께 sodium silicate 용액을 혼합하여 사용한다. 겔의 성질에 관한 초기의 지대한 관심사는 수증기, 유기물의 증기, CO_2 등에 대한 다공성 흡착제에 관한 것이었다. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 혹은 AlCl_3 용액을 단독으로, 또는 산과 함께 sodium silicate와 혼합한 용액을 silica-alumina 겔을 제조하는데 사용하였다. 탄화수소 오일 매질에서 즉시 생성된 액적은 sodium silicate와 산 용액을 지속적으로 혼합함에 의해 구형의 겔 입자로 형성된다. 이때 액적은 탄화수소 오일 내에서 부유되어 고체상으로 겔화된다.

1930년대 말부터 겔 공정의 주요한 관심사는 고체 촉매 제조에 관한 것이었다. Alumina, silica-alumina, silica 및 금속산화물 혹은 금속을 첨가한 silica는 촉매로서 많은 분야에 응용된다. 촉매 겔의 전형적인 표면적은 $100 \sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로, 이는 대부분의 표면적이 내부의 기공율에 의한 것이다. 겔 공정은 촉매로서의 중요한 성질(기공율, 조성, 강도, 형태 등)을 제어하는데 있어 적합한 공정이다.

1950년대 말부터는 원자로 연료를 제조하기 위해 겔 공정이 개발되었다. 제조된 겔 입자의 주요한 장점 중의 하나는 소결온도를 낮출 수 있다는 것으로, 이는 U, Th, Pu 산화물의 밀도를 높게 제조할 수 있다. 고온가스냉각로(High Temperature Gas-cooled Reactor)의 연료로서 미세구 제조가 요구되었다. 이러한 연료들은 통상적으로 열분해 탄소 또는 다른 세라믹에 의해 코팅되어 핵분열

생성물의 방출을 방지하며, 이로부터 생성되는 압력 증가 관점에서 다른 어떤 형태의 모양보다도 구형이 적합하다.

핵연료에 대한 졸-겔 공정은 ORNL에서 처음 개발하였으며, 이는 콜로이드상의 졸로부터 수분을 제거함으로써 겔화시키는 개념을 근거로 하였다. 한편, 다수의 유럽 연구실험실에서는 핵연료 제조를 위해 유기 고분자를 포함하는 용액 또는 졸을 암모니아에 의해 겔화시키는 졸-겔 공정을 개발하였다. 이러한 졸-겔 공정은 ThO_2 제조에는 우수한 성능을 보이나, U과 Pu에 대해서는 제한적이다. ORNL에서는 졸-겔 공정에 의한 핵연료 제조에 있어 네덜란드에서 처음으로 개발된 졸-겔 공정을 채택하고 있다.

졸-겔 공정은 두 가지의 일반적인 특성을 가진다. 금속염 용액이 고체상의 세라믹으로 전환되며, 겔 구조 및 성질은 고체상 세라믹 생성물의 제조 및 성질에 영향을 미친다.

기본 입자가 어떤 크기를 갖는 콜로이드상이라면, 콜로이드상 입자의 겔 형태는 전단력(shearing force)에 의해 저항을 받는다. 겔은 단단한 혹은 고체 형태의 콜로이드로 기술되기도 한다. 콜로이드상 일부분의 표면적 및 상태는 그대로 유지되나, 겔은 겔화가 진행되기 전에 존재하던 분산된 액상을 포함하거나 기상물질로 채워진 높은 기공율을 가진 단단한 물질이다.

“졸-겔” 및 “겔-구” 공정은 좀 더 일반적인 겔 공정으로 세분화된다. 안정된 졸(액상의 매질 내에 콜로이드상 분산)의 제조에 따른 겔화 공정의 경우에는 전체적인 공정을 “졸-겔” 공정이라 하며, 금속염 용액(broth)을 사용하는 공정은 “졸-겔” 공정이라 하지 않는다. “겔-구” 공정은 용액 또는 졸에 의한 액적으로부터 겔이 아주 작은 구슬과 같은 고체상의 구를 형성하는 것을 의미한다.

일반적인 세라믹 제조공정과 비교하여 졸-겔 공정에 의해 제조된 건조된 겔의 특성은 많은 장점을 나타낸다. 건조된 겔은 높은 표면적을 가지는 다공성 고체로써, 같은 화학적 조성을 갖는 겔화되지 않은 고체와 비교할 때 높은 화학적 반응성과 높은 세라믹 소결성을 갖는다. 졸-겔 공정은 쉽게 혼합되는 균일한 조성의 고순도 용액으로부터 시작되며, 액적 혹은 액상 필름의 겔화 공정은 구형의 세라믹, 세라믹 필름 및 다른 형태의 고체를 제조하는 데 용이하다. 졸-겔 공정의 다른 장점으로는 분진의 발생이 없고 낮은 온도에서 조업할 수 있는 점이다.

고온가스로 핵연료 제조에서 사용되는 졸-겔 공정을 이용한 미세구 제조에서 외부 겔화법은 두 번째 상으로의 물질전달을 포함하는 반면에, 내부 겔화법은 물질전달이 일어나지 않는다. 내부 겔화는 제어가 용이하지 않으며, 외부 겔화법에

서는 물질전달로 인해 불균일 및 구형이 아닌(shell-like) 구조를 가질 수 있고 겔화 속도에 영향을 미친다.

앞에서 언급한 바와 같이 일반적으로 구분되는 6 가지의 겔 공정을 그림 1 및 표 2에 나타내었다. 금속염 용액, 낮은 농도의 다른 용질을 포함하는 고체 겔 및 세라믹 생산물은 모든 공정에 공통적으로 적용되나, 원료물질의 제조 및 겔화 방법은 매우 큰 차이를 보인다. 4 가지의 공정에서 액체폐기물이 발생하는 세척 공정이 포함되어 있으며, 열처리 전의 겔 성질과 요구되는 생성물의 성질에 따라 매우 다르다.

2. 연료핵 제조를 위한 졸-겔 공정

구형-겔 제조기술은 그림 2에서 보는 바와 같이 여러 가지 방법으로 연료봉 가공에 적용할 수 있는 기술이다. 졸-겔 공정에 의해 제조된 산화물 미세구는 충전에 의해 경수로나 고속로 연료봉의 제조에 직접 사용될 수 있으며, 구를 가공하는 과정에서 탄소를 첨가함으로써 고속로의 차세대 연료에 사용되는 탄화물 미세구로 제조할 수 있다. 제조는 전통적인 겔 구 제조 절차로 가능하며, 그림에서 보는 바와 같이 펠렛 가공에 대한 적용성 연구도 수행되었다.

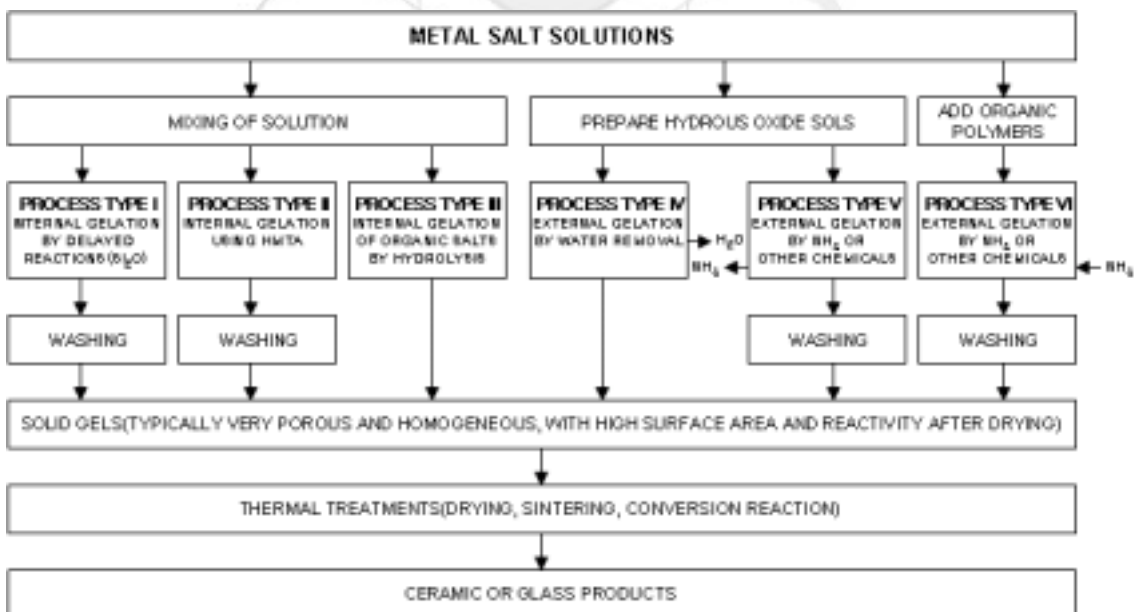


Fig. 1. Types of Gel Processes.

Table. 2. Characteristics of Gel Processes

Characteristics	Process					
	I	II[8]	III	IV	V[9]	VI
Type of gelation	Internal	Internal	Internal	External	External	External
Feed to gelation	Sodium silicate + acidic solution	Metal salt solution + HMTA and urea	Metal alkoxides in organic liquids	Aqueous sols (hydrous oxides)	Aqueous sols (hydrous oxides)	Aqueous solution with organic polymers
Gelation mechanism	Slow formation of silicate gels	Reactions of HMTA	Hydrolysis of metal alkoxides	Removal of H ₂ O	Reaction with NH ₄ OH	Reaction with NH ₄ OH
Difficult or troublesome process steps	Control of gelation	Washing; Disposal of liquid wastes	Preparation (or cost) of feed; Drying	Preparation of sol	Preparation of sol; Washing	Washing; Thermal decomposition of organic polymer
Typical example	Sodium silicate mixed with Al ₂ (SO ₄) ₃ -H ₂ SO ₄ solution	UO ₂ (NO ₃) ₂ -HMTA-urea solution drops into hot trichloroethylene	Si(OC ₂ H ₅) ₄ in ethyl alcohol + H ₂ O	ThO ₂ sol drops in 2-ethyl-1-hexanol	ThO ₂ sol drops in NH ₃ gas over NH ₄ OH solution	Solutions drops of UO ₂ (NO ₃) ₂ -polyvinyl alcohol with NH ₃ over NH ₄ OH solution
Product composition	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	UO ₃ or UO ₂ spheres	SiO ₂ glasses	ThO ₂ spheres	ThO ₂ spheres	UO ₂ spheres

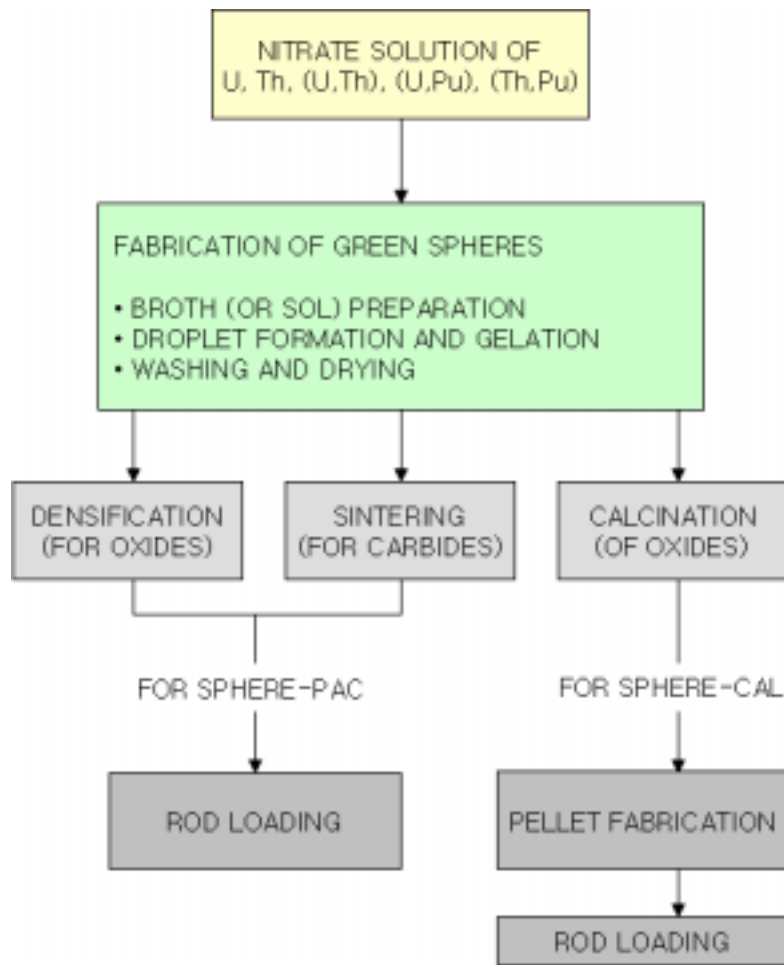


Fig. 2. Application of Gel-Sphere Technology to Fuel Rod Fabrication.

산화물 및 탄화물 미세구는 고온가스로의 연료로도 적절하며, 그림 3에서 보는 바와 같이 미세구의 표면에 pyrolytic carbon(PyC) 및 SiC 피막을 입힌 후 기저 흑연에 분산, 충전하여 가공하는데 이러한 적용을 위해서는 구형 입자가 요구된다.

구형 겔 입자의 제조는 1) 원료용액(졸 또는 broth) 제조공정, 2) 원료용액의 액적을 적절한 매체를 사용하여 겔화시키는 공정, 3) 겔 입자의 세척 및 건조, 4) 하소 및 소결을 통해 고밀도의 구형 연료핵(kernel) 제조공정의 4 단계로 나눌 수 있다.

원료용액은 적절한 분사장치에 의해 액적으로 생성되며, 생성된 액적의 겔화 방법에 따라 수분 추출 방법과 암모니아 겔화 방법으로 구분하고, 암모니아 겔화

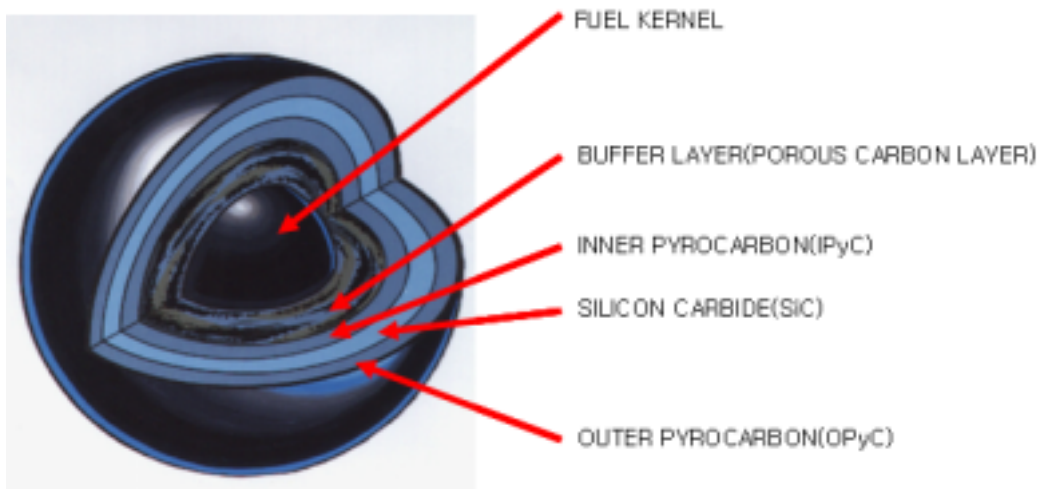


Fig. 3. Coated Fuel Particle.

방법은 암모니아 가스층 및 암모니아 수용액상에서 액적의 겔화가 외부로부터 내부로 진행되는 외부 겔화법과 HMTA와 같은 시약을 미리 공급용액에 첨가하여 액적을 생성시키고 HMTA의 분해에 의해 생성되는 암모니아를 이용하여 액적 내부로부터 겔화시키는 내부 겔화법이 있다.

가. Acid-Deficient Uranyl Nitrate(ADUN) 용액의 제조[10]

졸-겔 공정으로부터 핵연료 제조에 요구되는 입자를 얻기 위해서는 UN 용액의 초기 농도와 조성을 결정하여야 한다. 고체상태의 $\text{UNH}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 를 용해하거나 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$ 용액의 단순한 증발을 사용해서는 필요한 조성을 만들 수 없다. 공급용액의 제조공정은 전체 공정 중의 가장 중요한 공정이다.

1) 요구사항

ADUN 용액은 NO_3^-/U 의 몰 비가 1.5 ~ 1.7의 범위로 만들어야 하고, 우라늄의 농도를 2.9 M 이상으로 해야 된다. $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 의 NO_3^-/U 몰 비는 화학양론적으로 2.0 이기 때문에 산 결핍 상태의 UN 용액을 얻기 위해서는 $\text{UO}_2(\text{OH})_x(\text{NO}_3)_{2-x}$ 에 의해 표현되는 낮은 비율로 UN 용액을 제조할 필요가 있으며, 여기서 $x = 0.3 \sim 0.5$ 이다. ADUN 용액을 사용하는 가장 중요한 이유는 좀 더 양호한 겔 특성을 갖는 분말을 얻기 위함이며, 이는 다음에 언급하고자 한다.

또한 산 결핍 상태는 고농도의 우라늄을 위해서도 필요한데, 상온에서 우라늄의 용해도는 NO_3^-/U 의 몰 비가 2.0, 즉, 화학반응식 상의 x 값이 0인 경우 2.4 M로부터, $x = 0.4$ 인 경우 3.6 M까지 증가된다.

우라늄 농도를 고농도로 유지하는 것은 온도에 민감한 초기용액의 연속적인 혼합을 위해서도 실질적으로 필요하다. 내부 껍화법의 경우에 고체 상태의 HMTA를 정량적으로 공급하기는 대단히 어려우며, HMTA의 혼합 및 용해열에 의해 일부 껍화가 진행되기 때문에 공급용액의 제조를 위해서는 두 용액의 정량 공급과 예비냉각, 혼합 등을 아주 세심하게 운전해야한다.

HMTA-ADUN 용액의 부피 비율은 약 1.0이고, ADUN의 우라늄 농도는 혼합 용액의 농도보다 2 배를 유지해야 하는 것으로 보고되어 있다.

2) ADUN 용액의 용해도와 물성

ADUN 용액은 $\text{UO}_3+\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}$ 혹은 $\text{UO}_3+\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2+\text{H}_2\text{O}$ 의 삼성분계로 나타낼 수 있다. ADUN 용액은 $\text{HNO}_3+\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2+\text{H}_2\text{O}$ 계의 일부분으로 생각할 수 없는데, 이는 이러한 계에서는 NO_3^-/U 의 몰 비가 2.0 미만으로 유지될 수 없기 때문이다. Gibbs의 상변화 법칙으로부터 고체상이 아닌 ADUN 용액은 온도와 압력의 2 개의 자유도를 갖는다. 따라서 용액은 서로 다른 변수들인 온도와 압력이 측정되거나 고정되면 완전히 특정한 용액이 되며, 일반적으로 ADUN 용액을 구체화하기 위한 두 가지 변수로 우라늄의 몰 농도와 NO_3^-/U 몰 비를 사용한다.

실제적인 운전을 위해서는, ADUN 용액의 조성을 완전히 결정하거나 구체화하기 위해서 밀도나 pH를 측정할 수 있어야 하나, 이를 위해서는 용액의 온도와 압력이 평형을 유지하고 있어야 한다. UO_2^{2+} 의 수화반응은 매우 느리고, pH가 평형에 접근하기 위해서는 주어진 온도와 농도 조건에서 몇 분 혹은 몇 시간 정도 필요하다. 온도와 농도의 평형상태를 유지하기 위해서 암모니아, NH_4OH , $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, urea와 같은 4 가지 조성과 더불어 자유도를 고려해야 하고, 용액의 물성을 결정하기 위해서는 추가적인 세밀한 측정이 요구된다.

ADUN 용액의 제조 및 사용에 대한 제한조건 및 요구조건은 온도에 대한 우라늄의 용해도와 NO_3^-/U 몰 비로부터 쉽게 알아볼 수 있다. 그러나 이것은 상온에서의 상세자료만이 알려져 있으며, 이를 그림 4에 나타내었다.

ADUN 용액의 밀도는 주로 우라늄 농도에 의해 결정된다. Botts, Raridon, Costanzo 등은 ADUN 용액에 대한 실험적인 측정을 통해서 아래와 같은 상관관

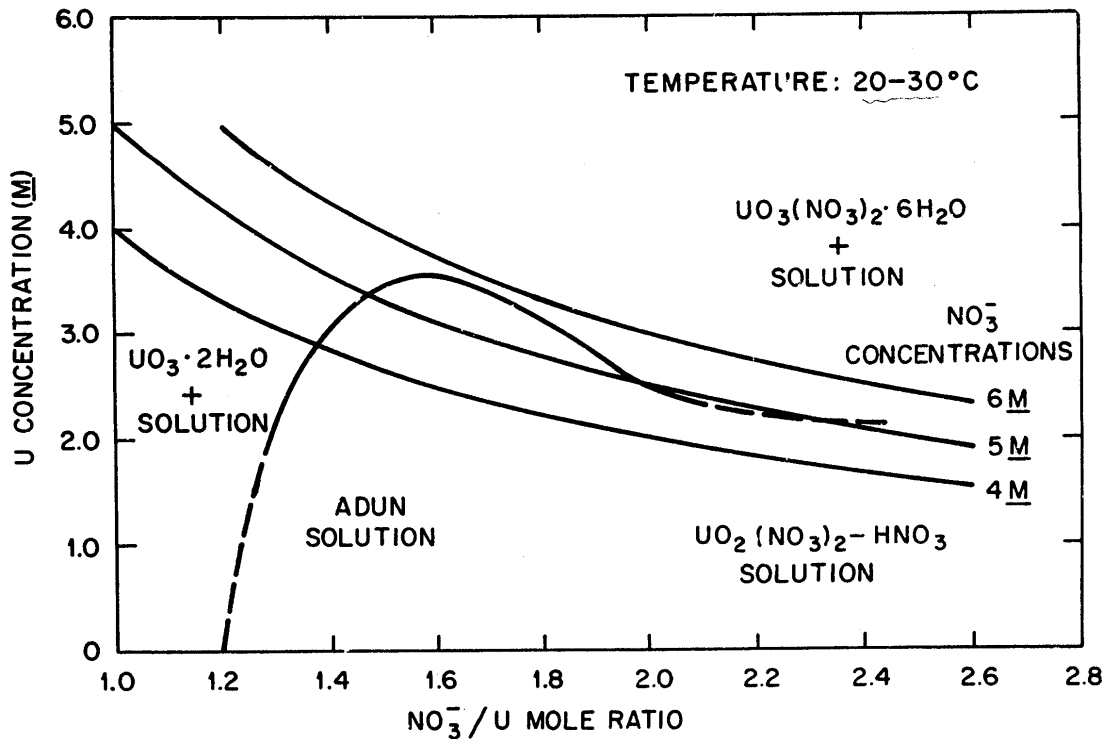


Fig. 4. Solubility of Uranium(VI) vs. NO₃⁻/U Mole Ratio.

계식을 제시하였다[11].

$$\rho(ADUN) = \rho(H_2O) + 0.2659[U] + 0.0282[NO_3]$$

여기서, $\rho(H_2O)$ = 동일온도에서 H₂O의 밀도, g/cm³

[U] = 우라늄의 molarity

[NO₃] = NO₃⁻의 molarity

이다. 이 식에 의하면 1.5 ~ 1.7의 NO₃⁻/U 몰 비에 대해 NO₃⁻의 영향은 우라늄 농도로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\rho(ADUN) = \rho(H_2O) + 0.31[U]$$

$$[U] = 3.22[\rho(ADUN) - \rho(H_2O)]$$

반면에, 1.4 M 이하의 우라늄 농도에 대해 얻어진 실험자료들에서는 상관관계식에 의한 값이 실험결과로부터 얻어진 값들보다 좀 더 높은 값을 나타내었다.

ADUN 용액의 pH는 NO_3^-/U 몰 비와 우라늄 농도에 의존한다. 산 결핍 조건과 높은 우라늄 농도에서 우라늄의 수화반응들은 느리게 일어나고, pH의 측정을 위해서도 서서히 시도되어야 한다. 그림 5에 우라늄 농도 0.5 ~ 2.0 M 용액에 대한 문헌 자료들로부터 ADUN 용액의 pH를 외삽하여 나타내었다. 그림 5의 빗금 친 부분에 있는 자료들은 외삽한 경우와 잘 일치하고 있다.

상온에서 우라늄의 최대 용해도는 1.5 ~ 1.7 NO_3^-/U 안에서 나타나고, 2.05 M 이상의 높은 용액밀도를 갖는 최적의 산 결핍 상태를 보여준다. ADUN 용액은 물로 희석하면 좀 더 신속히 pH를 측정할 수 있고 NO_3^-/U 몰 비와 정확한 상관관계를 가질 수 있다.

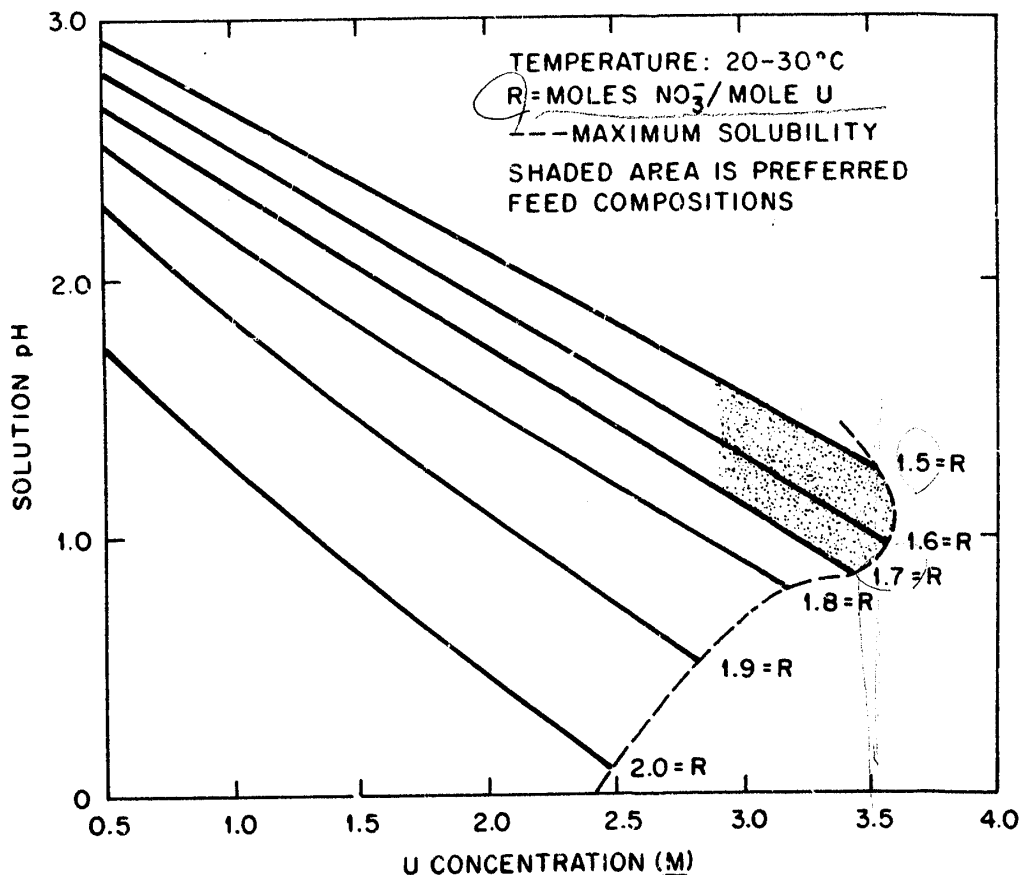


Fig. 5. The pHs of Acid-Deficient Uranyl Nitrate Solutions.

3) 우라늄 산화물의 용해

원료용액을 제조하기 위해서 사용되는 ADUN 용액은 U_3O_8 혹은 UO_3 를 질산에 용해하여 제조한다. U_3O_8 분말은 UO_2 펠렛 혹은 UO_2 분말을 $500^\circ C$ 에서 산화하거나, U 금속 부스러기의 산화, 또는 UO_3 의 하소를 통해 얻어진다. UO_3 혹은 U_3O_8 의 용해는 UNH 용액을 농축하거나 탈질화시키는 것보다 훨씬 간단하고 쉽다. 원하는 ADUN 농도를 얻기 위한 용해는 정확한 제조 조건에서는 쉽게 제조되지만, 조건이 변경되면 불가능하다.

이는 우라늄 용해도의 특성에 의해서 설명될 수 있다. 예를 들어 우라늄의 용해도는 정량적인 UNH에서 보다 최적의 산 결핍 상태에서 거의 50% 이상 크다. 그림 4에서 보는 바와 같이 3.5 M 우라늄과 5.6 M NO_3^- 용액(NO_3^-/U mole ratio of 1.6)이 안정하지만, 높은 농도의 nitrate(질산을 첨가)인 경우에는 우라늄이 침전된다. ADUN 용액으로부터 침전으로 얻어지는 우라늄은 $UO_2(OH)NO_3 \cdot xH_2O$ 형태를 갖는다. 이러한 침전물들은 서서히 용해되고 결국 UO_2^{2+} 와 NO_3^- 의 몰 비가 같아져서 사용 가능한 ADUN 용해도 범위가 좁아질 것이다.

작은 양의 U_3O_8 이나 UO_3 은 산화물의 벌크보다도 항상 반응성이 약하고 용해되기 힘들다. 그러므로 잔류된 분말의 용해에 의해 최대 우라늄 농도를 얻기는 매우 어렵다. 그러한 경우 포화용액에 과량의 UO_3 , 혹은 U_3O_8 분말을 용해시키면 효과적으로 용해할 수 있으며, 용해되지 않은 과량의 산화물은 분리해 내면 된다.

그림 4에서 보는 바와 같이 최종 용액의 최적 NO_3^- 농도는 대략 5.6 M 정도이다. 만약 U_3O_8 을 사용한다면 U_3O_8 이 U(VI)로 산화되기 위해서 질산이 추가적으로 소모될 것이다. 반응속도는 온도에 따라 증가하지만 $70^\circ C$ 이상에서는 우라늄 용해도가 감소하기 때문에 피해야 하며, 반응열의 제거를 위해서 냉각하여야 한다. UO_3 나 U_3O_8 분말에 진한 질산을 첨가할 때 과열을 방지하여야 하며, 맨 마지막에 농도 조절을 위해서 소량의 물을 이용할 수 있다.

상기와 같은 U_3O_8 을 용해시키는 방법을 이용하여 ADUN 용액을 제조할 수 있으며, 제조 방법에 대한 흐름도를 그림 6에 나타내었다. 장치는 교반기가 장착된 용해조, 온도조절 시스템, 침강조, 혼합탱크 등으로 구성된다.

100 kg의 UO_2 를 3 시간 동안 $500^\circ C$ 에서 산화시켜 U_3O_8 분말을 만들고, 5 일 동안 4 배치로 용해한다. 과량의 U_3O_8 분말을 사용하며, 온도는 $50 \sim 60^\circ C$ 를 유지한다. 4 배치를 섞어서 약 3.2 M 우라늄 농도의 NO_3^-/U 몰 비가 1.49 인 용액이 얻어진다. 용해 후 약 1,000 ppm의 NO_2^- 가 존재하지만 urea와의 반응에 의해

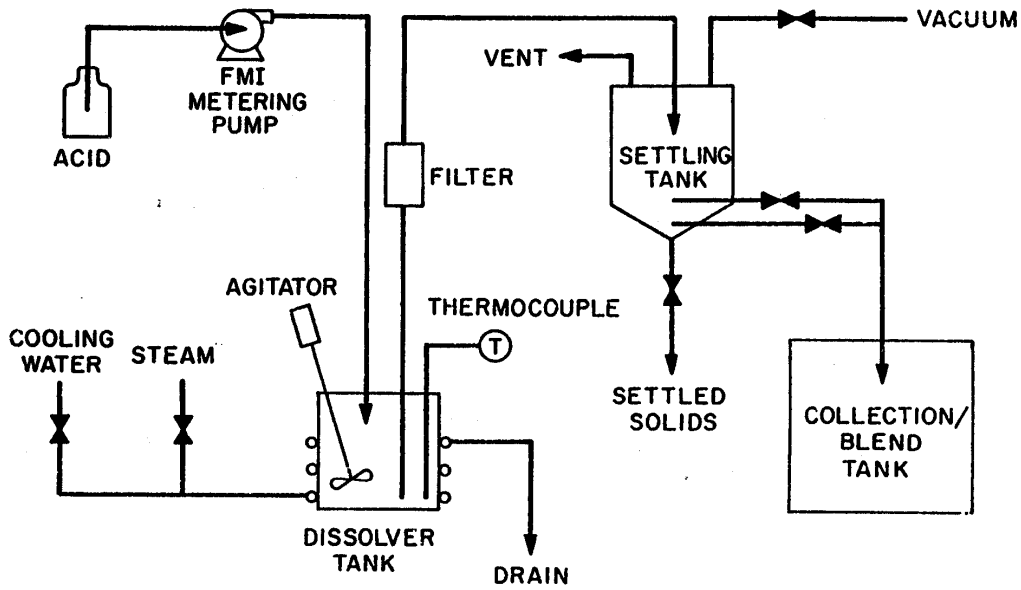


Fig. 6. Schematic Diagram of Batch Dissolution Arrangement for Preparation of ADUN Solution.

소모된다. 이 용액을 질산과 물을 사용해서 2.6 M 우라늄 농도, 1.5 몰 비의 NO_3^-/U 를 갖는 용액으로 조절하여 사용한다.

4) Nitrites의 형성과 분해

질산에서 U_3O_8 이 용해될 때 우라늄 1 M 당 약 0.28 M의 nitrate가 소모된다. 60°C 이하의 온도에서 제조된 ADUN 용액은 약 1000 ppm의 nitrite(NO_2^-)를 포함하는데, 이는 산성 용액 하에서 urea와의 반응에 의해 질소나 이산화탄소 가스로 제거된다. 내부 껍화법을 사용하는 공정의 경우에 ADUN과 urea + HMTA 용액과 혼합되어 유기용매 안으로 분산될 때 생성되는 가스 상의 생성물이 액적의 균열 원인이 되기 때문에, nitrites는 액적을 형성하기 전에 반드시 제거하여야 한다.

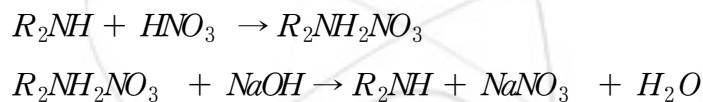
대략 80°C 용해 온도에서는 nitrite 농도가 10 ppm 미만으로 감소하여 이는 어느 정도 허용되며, NO_3^-/U 몰 비가 1.6 ~ 1.7로 증가하며 껍화가 진행된다. 50°C 에서 24 시간 동안 urea와 우라늄의 몰 비를 1.25로 맞추어 교반하면서 ADUN 용액을 제조하면, 1 ppm 이하로 nitrite를 제거할 수 있다. ADUN 용액에 urea를

첨가하는 것은 0°C에서 ADUN의 결정화를 방지할 수 있는 추가적인 장점이 있다.

5) ADUN 용액의 다른 제조 방법

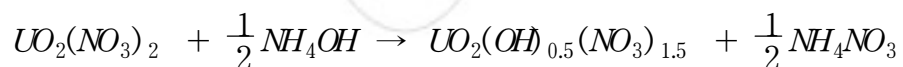
만약 우라늄 산화물이 초기물질로 주어지면, 산 결핍 금속질산염 용액을 얻기 위한 전처리가 필요하다. 만약 재처리 공정에서 나오는 nitrate 용액과 미사용 우라늄을 사용하는 재가공 공정이라면, 미사용 우라늄은 U_3O_8 이나 UO_3 형태로 공급될 수 있으며, 산 결핍 용액을 얻기 위해서 금속 nitrate - 질산 용액에 용해시켜야 한다. 그러나, 이러한 접근 방법이 실질적인지는 연료 재처리 과정과 재순환에 대한 상세한 공정이 밝혀지기 전까지는 결정할 수 없다.

유기용매 amine에 의한 용매추출법이 ADUN 제조를 위한 방법으로 시연되었다[12]. 추출과 재생반응은 다음과 같은 반응식에 의한다.



여기서, R_2NH 는 Amberlite secondary amine을 나타낸다. 높은 농도의 nitrate와 우라늄시스템에서 과량의 우라늄은 음이온 착염으로 추출된다. 따라서, nitrate는 <0.4 M 중간 정도의 우라늄 농도에서 제거될 수 있다. ADUN 용액이 100°C 이상으로 가열되면 우라늄이 침전물을 형성하기 때문에, 60°C의 진공증발공정을 이용해서 ADUN 용액을 제조해야 한다.

UNH 용액에 NH_4OH 나 암모니아를 첨가하면 산 결핍 용액을 제조할 수 있는데, 그 반응식은 다음과 같다.



여기서, NH_4NO_3 는 UO_3 gel의 물성에 바람직하지 않은 효과를 나타낸다. 우라늄 농도는 $UO_2(NO_3)_2$ 의 초기 용해도, NH_4NO_3 에 존재하는 NO_3^- 의 염침가 석출과 공동이온효과에 따라 제한된다. 그럼에도 불구하고, 암모니아의 첨가에 의한 산 결핍 용액의 제조는 단순한 방법이지만, 만약 $UO_2(NO_3)_2$ 공급용액을 사용하려고 한다면 좀 더 연구가 필요하다.

진공증류방법은 $UO_2(NO_3)_2 \cdot Pu(NO_3)_3 \cdot HNO_3$ 용액으로부터 공급용액을 제조하

기 위해 개발되었다. 수증기 탈거 공정은 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 에 대한 산 결핍 용액을 만드는데 잘 알려진 방법으로 NO_3^-/Th 몰 비를 4 이하로 제조한다. $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 용액의 부분적 탈질화 방법은 성공적이지 못한 것으로 나타났다.

나. 겔화 조건에 대한 겔 특성

겔의 특성에 영향을 미치는 겔화 조건은 매우 복잡하다. 겔 특성이 달라지는 영향은 종종 건조 과정에서 명백히 나타난다. NH_4OH 에 의한 질화우라늄 용액으로부터 우라늄 산화물로 침전 생성물의 결과는 물성 특성이 불확실하고 항상 동일한 결과를 나타내지 않는다. 침전 반응에 있어 NO_3^-/U 몰 비는 매우 중요한 변수이며, 우라늄 이온과 착염을 형성하는 urea는 침전 거동을 변화시키는 것으로 알려져 있다. 단지 좁은 범위의 겔화 조건에서 실험이 수행되기 때문에 우수한 특성을 가진 겔 입자들을 제조하기 위한 공급용액의 액적 생성에 대한 고화 조건 역시 제한적일 수밖에 없다. 양호한 겔을 제조하지 못한 조건에서는 다음과 같은 결과가 나타나는 것으로 알려져 있다. 1) 구형의 액적 형성에 있어 너무 빠른 고화, 2) 우라늄 산화물로 침전되기에 불충분한 NH_4OH 의 공급, 3) 균질한 고체상 대신에 2 상으로 우라늄 산화물이 침전, 4) 겔 자체의 무게 또는 계면에서의 충격으로 인해 변형 혹은 파열되는 너무 연한 겔 형성 등이다.

$\text{UO}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 계에서 침전물의 조성 및 구조는 중요한 논쟁의 대상으로 침전물은 $\text{UO}_3 \cdot x\text{NH}_3 \cdot (2-x)\text{H}_2\text{O}$ 의 조성을 가진 복잡한 혼합화합물이다. $x=1$ 인 ammonium diuranate는 실제로 존재하지는 않는다. Cordfunke에 의하면 x 값이 0, 1/3, 1/2, 2/3의 4 가지 형태로 존재한다고 발표하였으며[13], Stuart와 Whateley는 x 값이 불연속의 고정된 값을 가지는 것이 아니라 연속적으로 변화하고, 암모니아는 NH_4^+ 형태로 존재한다고 발표하였다[14]. 두 가지 경우 공히 실제적인 분자 구조는 수화된 uranyl hydroxides 형태이다. Stuart와 Whateley는 암모니아가 포함되지 않은 $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 고체로부터 시작되는 양이온 교환 기구를 제안하였다. 상기 2-가 절에서 기술한 바와 같이 ADUN 용액을 제조할 때 기본적인 nitrate 화합물은 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_y(\text{OH})_{2-y} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 형태로 침전되며, y 는 약 1의 값을 가진다. ADUN 용액은 통상적으로 $[\text{UO}_2(\text{OH})]^+$ 와 $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+}$ 와 같은 가수분해된 형태로 나타낸다. $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_y(\text{OH})_{2-y} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 세척하여 희석된 NH_4OH 와 평형을 이루면 세척액에서 NO_3^- 가 OH^- 로 치환되고 $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 가 침전된다. 세척을 계속하면 x 가 1/3 혹은 그 이하의 값을 갖는 $\text{UO}_3 \cdot x\text{NH}_3 \cdot (2-x)\text{H}_2\text{O}$ 가 생성된다. 높은 농도의 NH_4OH 에서 x 값은 커질 수 있으나 졸-겔

공정 조건에는 적용되지 않는다.

Urea를 첨가하는 1차적인 목적은 uranyl 이온과 착염을 형성하여 우라늄이 미리 침전되는 것을 방지하기 위함이다. Urea 착염은 NH_4OH 에 의한 우라늄 침전 속도 및 침전물의 특성에 영향을 준다. 2-가-4) 절에서 기술한 바와 같이 urea는 nitrite와 반응하여 기상 물질을 생성하며, 산성 조건에서 가수분해되어 암모니아와 CO_2 가 생성된다. 이러한 가수분해 반응은 HMTA의 가수분해에 비해 매우 느린 속도로 진행되나 궁극적으로 ADUN-urea 용액의 안정성에 영향을 미친다.

다. 세척 공정

겔의 세척은 겔화 용매와 NH_4NO_3 및 NH_4OH 와 반응할 수 있는 물질을 제거하여 건조 및 소결 공정 과정 중에 조성과 구조를 개선하기 위한 공정이며, 0.1 ~ 0.5 M NH_4OH 를 사용한다. 세척 용액의 부피와 세척 시간은 겔로부터 세척용액에 용해될 수 있는 물질의 양에 의해 결정된다. 유기 용매 및 NH_4OH 와 반응할 수 있는 물질은 짧은 시간에 적은 양의 부피로 제거할 수 있다. 건조 및 소결 공정에서 겔의 균열을 발생시키는 NH_4NO_3 는 필히 제거되어야 하며, 세척 용액에 대한 nitrate의 농도는 계속 측정하여야 한다.

세척되는 겔에 대한 물질전달은 이온교환수지에서 일어나는 현상과 유사하며, 일반적으로 수지의 충전 정도는 물질전달과 반비례한다. 많은 유량의 세척수를 사용하는 경우에는 겔 내부의 물질전달(확산속도)에 의해 세척 속도가 결정되며, 적은 유량의 세척수를 사용하는 경우에는 겔과 세척수가 평형을 유지하여 두 가지 물질 사이의 평형 계수에 의해 세척수의 양 또는 세척 시간이 결정된다.

겔과 세척수 사이에 농도비가 평형에 있을 때 UO_3 겔에 대한 NH_4NO_3 의 확산 계수 및 평형상수 값이 요구되며, 이 값은 시간에 대한 용액 내의 nitrate의 농도를 실험적으로 측정하여 알 수 있다. 침전된 UO_3 는 nitrate와 거의 친화력이 없으며, 세척된 UO_3 겔은 90 vol% 이상의 물을 포함하고 있다. NH_4NO_3 의 확산계수는 $0.66 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이고, 물에 의해 무한대로 희석된 이론값은 $1.93 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이다. 물질수지로부터 95% 이상의 nitrate는 쉽게 세척된다.

이상의 결과로부터 많은 양의 세척수에 대한 최소의 세척 시간은 세척 가능한 nitrate를 1/100로 줄이는데 45 분, 1/1000로 줄이는데 70 분이 소요되며, 세척수의 부피는 겔 부피의 4 배에서 6 배에 해당된다. 세척 과정에서 고정층에 불균일한 흐름이 형성되면 더 많은 양의 세척수가 요구될 수 있으며, 평형 분배가 유지될 경우에는 겔의 부피에 대한 세척수의 부피는 2 ~ 3 배면 충분하다.

제조된 겔로부터 용매는 스크린을 통해 배출되고, 수 분간 공기를 주입한 후 진공 상태에서 용매를 완전히 제거한다. 세척수는 0.5 M NH_4OH 를 사용하며, 중간 크기의 입자를 처음 세척할 때 우라늄에 의해 노란 색으로 변색된다. 수 분간 세척 후에는 변색된 것이 사라지나, 75°C에서는 변색된 것이 없어지지 않으며, 4 시간 경과 후에는 우라늄의 농도가 1500 ppm이 되었다. 50°C에서는 50 ppm의 우라늄 농도를 나타내었다. 큰 크기의 입자를 세척할 경우에는 4 시간 경과 후의 우라늄 농도가 1 ppm 이하를 나타내며, 하루 밤이 경과되면 50 ppm으로 증가되었다.

세척 정도는 전도도를 측정하여 알 수 있으며, 주로 nitrate 이온에 의한 것이다. 600 g의 큰 입자의 우라늄에 대해 30 분 경과 후 최대값의 전도도를 가지며, 2 시간 후에 감소하기 시작하였다. 중간 크기 입자의 경우에도 역시 30 분 세척 후 최대값을 가지며, 1 시간 경과 후에 감소하기 시작하였다. Nitrate의 농도가 0.01 M 이하에서는 전도도가 순수한 세척수에 대한 값이 되며, nitrate의 농도는 0.001 M 이하로 지속적으로 떨어진다.

직경이 1200 μm 및 300 μm 의 미세구는 18 l/hr의 유량으로 겔 부피에 대해 10 배의 세척수가 요구된다. 중간 크기의 미세구의 경우에는 세척수의 편류 현상을 방지하기 위해, 교반하여 입자들 사이의 공기를 제거하여야 한다. 세척되는 입자들은 처음에는 세척수 표면에 뜨는 현상을 보이나 곧 세척수 내부에 잠기게 되며, 작은 크기의 미세구 입자 세척의 경우에는 큰 크기의 미세구 세척에 비해 고정층 내의 불균일한 흐름 때문에 세척이 매우 어렵다.

라. 숙성 및 건조 공정

겔화된 미세구는 매우 조심스럽게 건조하여야 한다. 건조된 겔의 성질은 건조 조건에 의해 결정되며, 이것은 하소와 소결까지도 영향을 미친다. 미세구의 과열, 구형의 변형, 합체에 의한 클러스터화 또는 점결성(caking) 등이 소결 후까지 영향을 미치게 되며, 바람직하지 못한 결과를 초래하는 것이다. 건조된 겔의 밀도는 하소하는 동안에 무게가 감소하며, 겔의 색상은 검게 변한다.

젖어있는 겔의 수분은 열이 공급되는 속도에 의해 증발속도가 결정되며, 수증기에 의한 건조의 경우에 오븐의 가장 높은 온도(일반적으로 225 ~ 250°C)에서 열전달되어 100°C에서 수분이 증발된다. 미세구는 단일층의 소량일 경우에는 수분, 4 l 배치의 경우에는 24 시간 이상의 건조시간이 소요된다. 공기 중 건조의 경우에는 많은 양의 건조된 공기(dry air)를 흘리며 습구 온도에서 수분이 증발

된다. 상온에서 공기를 공급할 때는 14℃에 해당되며, 열교환기에서 낮은 압력의 수증기에 의해 60 ~ 80℃로 가열된 공기를 공급하면 20℃의 온도가 유지된다. 진공 오븐 내에서 수증기에 의한 건조의 경우에는 중간 온도를 사용하며, 공기 중 건조의 경우에는 높은 온도의 공기를 주입한다.

질량분광 측정법에 의해 방출되는 기체의 조성을 측정한 결과, 물은 100℃에서 증발하고, 250℃에서는 $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \rightarrow \text{UO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 의 반응이 진행되며, 330℃에서 유기물질의 분해 및 U(VI)의 자체 환원된다. 암모니아는 200 ~ 250℃의 넓은 범위에서 관찰되었다[15].

1) 균열

일부 균열 현상에 대해서는 설명이 힘든 것도 있으나, 대부분의 경우에 미세구의 직경이 커짐에 따라 균열 정도가 증가되며, 균열이 발생하는 원인은 다음과 같다.

세척 전에 용매 내에서 겔화되는 시간이 충분하지 않은 경우로, 용매 내에서 체류되는 최소 시간은 약 20 분이다. 큰 입자 크기의 미세구 경우에 4 분의 숙성 시간을 가진 경우 대부분의 미세구가 균열되었으며, 8 분의 숙성 시간에서는 50%의 미세구가 균열되었다. 회분식 세척 공정을 적용하면 세척 시간을 단축할 수 있으며, 추가적인 복잡한 공정 단계도 요구되지 않는다. 연속 세척의 경우에는 겔화 컬럼과 세척 시스템 사이에 추가적인 용기가 요구된다.

NH_4OH 에 의한 세척이 불충분한 경우에 균열이 발생되며, 세척수와 겔의 부피비, 세척의 균일성, 세척 시간 등이 적당하여야 한다. 건조된 겔이 물에 의해 다시 젖는 경우에 균열이 발생할 수 있으며, 많은 양의 미세구를 오븐 내에서 수증기로 건조할 때 표면층에서 생성된 수증기가 차가운 겔에 접촉하여 응축되고 건조된 겔을 다시 적시는 현상이 발생된다. 겔 미세구가 변형을 일으킬 정도의 과도한 숙성 및 80℃의 공기로 건조한 뒤 바로 상온에 노출될 경우에도 균열되며, 5 ~ 6 시간 경과 후에 미세구들은 파손되었다. 이 형태의 균열 현상은 냉각을 하지 않은 상태로 오븐에서 225℃로 완전히 건조하면 방지할 수 있다. 젖어있는 겔이 건조하는 동안에 미세구를 취급하는 용기와 접촉하는 경우에도 균열이 발생되며, 단일층 미세구의 경우에는 균열 발생 정도를 상당히 줄일 수 있다. 미세구에 대한 온도구배가 크면 균열이 발생되며, 교반에 의한 기계적 충격, 과도한 압력감소에도 균열이 발생된다.

2) 변형

미세구를 숙성하는 동안에 변화가 일어나면 건조된 후 구형을 유지하지 못하고 변형된다. 이러한 변형은 미세구가 주름진 형태의 거친 표면을 갖도록 하며, 타원형이 된다. 이러한 현상은 상온에서 느리게 진행되나, 100°C에서는 빠르게 진행된다. NH₄OH로 세척한 후 1 ~ 3 일간 상온에서 숙성하면 2 ~ 10%의 미세구가 변형된다. 대기압에서 수증기로 건조할 때 100°C의 열을 가하여 수분을 증발시킨다. 4 l 용기에 미세구를 주입하고 건조하면 50 ~ 100%의 미세구가 변형되는데 이러한 결과는 건조 전의 숙성, 열전달, 건조오븐의 과부하 등에 의해 발생된다.

젖어있는 겔은 시간에 따라 변형되며, 변형 속도는 온도에 매우 민감하다. 이러한 변형은 15 ~ 30°C의 공기 중이거나 100°C의 수증기 중의 젖어있는 겔의 경우에 같다. 중간 크기의 미세구의 경우에는 숙성에 대해 덜 민감하며, 작은 크기의 미세구는 변형이 관찰되지 않았다.

3) 클러스터 및 점결성(caking)

클러스터 및 점결성은 작은 크기의 미세구에서만 발생하며, 이들은 공정 흐름도를 결정하기 위한 제어 인자이다. 넓은 입도분포를 가진 작은 크기의 미세구는 균일한 크기의 미세구에 비해 클러스터 및 점결성 정도가 심하다. 큰 크기의 미세구에서 변형을 일으키는 원인도 표면이 무른 점결성을 가지기 때문으로 클러스터나 점결성을 최소화하기 위한 공정 조건이 고려되어야 한다.

겔의 표면은 탈수되어 단단한 겔이 형성되어 점성을 덜 가지기 때문에 최적의 겔을 제조하기 위해서는 48 ~ 55°C에서 겔화되어야 하며, 작은 크기의 미세구 제조에서 열전달이 매우 빠르게 일어난다.

4) 건조된 겔의 밀도

겔의 밀도는 건조 조건에 따라 매우 다양한 값은 보이나, 소결된 UO₂의 밀도는 겔의 밀도에 영향을 받지 않는다. 겔은 약 38 vol%의 공극(void)을 가지며, 겔의 밀도는 $(1-0.38)^{-1}$ 또는 총괄밀도(bulk density)의 1.61 배에 해당된다.

수분이 증발하는 동안에 100°C의 온도에서 수증기로 건조하면 밀도가 0.7 ~ 1.0 g/cc가 되며, 14 ~ 20°C의 온도로 공기 중에서 건조하면 1.3 ~ 1.6 g/cc의 밀도를 가진다. 건조된 겔 입자에 변형을 일으키는 숙성 효과는 밀도를 떨어뜨린다.

5) 건조된 겔의 다른 특성

건조 시의 최대 온도에 따라 건조되는 겔의 색상 및 소결 시 잔류하는 휘발성 물질 또는 무게 감소량 등이 결정된다. 이러한 겔의 성질 변화는 소결된 UO_2 의 성질에 영향을 주지 않는다. 건조된 UO_3 겔의 색상은 $100^\circ C$ 이하에서 불투명한 밝은 노란색, $250^\circ C$ 에서 불투명한 오렌지색으로 변하고 건조된 겔은 투명하지 않으며, 붉은색을 띠지도 않는다.

$200^\circ C$ 이상에서 건조된 겔은 검은 색을 보이기도 하는데, 이는 유기물질의 분해에 의한 결과로 사료된다. 작은 크기의 미세구를 제조한 몇 가지 경우에 진회색 또는 거의 검은색으로 제조된 경우도 있었으며, 이를 현미경으로 관찰하면 황색을 띤 검은색으로 나타났다. 공기 중에서 건조하고 오븐에서 $225 \sim 250^\circ C$ 로 가열하면 배치의 표면에서는 오렌지색, 중앙에서는 진회색을 나타내었다. 큰 입자의 경우에는 표면에 점 또는 반원형을 가지고 있으며, 검은색으로부터 회색, 짙은 갈색, 자줏빛의 다양한 색상을 나타내었다. 이러한 색상의 다양성은 소결 조건 및 제조되는 UO_2 미세구의 특성에 영향을 주지 않는다.

세척된 겔에는 $1\text{ g } UO_3$ 에 대해 3 g 의 휘발성 물질을 포함하고 있으며, 휘발성 물질의 대부분은 물이고, 소량의 암모니아와 nitrate 및 미량의 다른 물질로 구성된다. 휘발성 물질의 95%가 제거되면 겔에는 약 15 wt%의 휘발성 물질이 잔류하게 되며, 겔의 중요한 성질들이 결정된다. $225 \sim 250^\circ C$ 에서 건조하면 98 ~ 99%의 휘발성 물질이 추가로 제거되며, 색상이 변한다.

마. 하소 및 소결 공정

$800 \sim 900\text{ g}$ 의 건조된 미세구를 깊이 1 inch의 스테인레스 스틸 트레이에 넣고 $Ar-4\% H_2$ 의 혼합가스를 흘리며 $100^\circ C/hr$ 의 가열속도로 $450^\circ C$ 까지 가열하고 $450^\circ C$ 에서 1 시간을 유지하여 미세구에 잔류된 물, 암모늄 염, 유기물질 등을 제거한다. 미세구들은 깊이 1 inch의 몰리브덴 트레이에 옮겨담은 후에 수소가스 분위기에서 소결한다. 3 시간 동안에 $1600^\circ C$ 로 가열하여 이 온도에서 4 시간을 가열하고 상온으로 냉각시킨다. 이 단계에서 휘발성 물질을 완전히 제거하고 UO_3 가 UO_2 로 환원되며, 높은 밀도의 입자가 제조된다. ORNL에서 내부 겔화 공정을 이용하여 제조된 UO_2 연료핵의 물리화학적 성질을 표 3에 수록하였다.

3. 연료핵 제조 방법

졸-겔 공정을 이용한 핵연료 미세구 제조는 거의 40년 이상 개발이 진행 중인

Table 3. Typical Results of the Chemical Characterization of the UO₂ Kernel

Uranium	88.2 wt%
Oxygen/uranium ratio	1.98 ~ 2.00
Density	>99% of theoretical density
Carbon	4 ~ 7 ppm, by weight
Metallic impurities	<100 ppm total; <10 ppm individual
Chlorine, fluorine	<5 ppm each
Gas release at 1600°C	<0.085 cc per gram of uranium
Moisture content	<0.004 wt%

공정이다. 이 공정의 개념은 원래 미국에서 유래된 공정으로 1972년도까지 의욕적으로 개발이 진행되었다. 그 당시 미국에서는 펠렛 연료에 관한 고속로 프로그램에 집중되어 있어 졸-겔 공정에 대한 정부의 지원이 중단되었다. 그러나 다른 나라에서는 겔 제조를 계속 진행시켜 이 분야에서 괄목할 만한 성과를 나타내었다. 겔 공정 개발은 3 가지 기본 공정으로 나타났는데, 각각 다른 접근방식을 이용해서 구형 겔 입자를 제조하였다.

- (1) 수분 추출 겔화 공정(water extraction gelation): 미국 ORNL
- (2) 외부 겔화 공정(external chemical gelation): 이탈리아 SNAM Progtti
- (3) 내부 겔화 공정(internal chemical gelation): 네덜란드 KEMA

으로 나뉘어 개발이 진행되었으며, 각각의 공정들에서 기본 단계는 거의 동일하다. 공급용액 제조, 구형 액적 형성과 겔화, 세척(외부 및 내부 겔화 공정), 건조, 하소, 소결 단계를 거치는 것이다. 그러나 각각의 공정에서 각 단위공정을 처리하는 방법은 조금씩 다른 방법을 사용하고 있다.

수분 추출 겔화 공정은 졸이 고형의 겔로 될 때까지 액적의 탈수화를 위해 유기 알코올을 사용한다. 반면에 외부 겔화 공정에서는 공급용액의 액적으로부터 겔을 만들기 위해 외부적으로 암모니아 가스나 암모니아 용액을 이용하며, 내부 겔화 공정은 공급용액에 포함된 HMTA의 분해로부터 생성되는 암모니아에 의해 내부적으로 겔화시키는 방법을 사용한다.

수분 추출 겔화 공정에서는 600 μm 이하의 미세구를 필요로 하는 원자료를 위

해 개발되었으며, 800 μm 이상의 미세구에 대한 공정의 개발은 극히 일부분만 개발한 경험이 있으나, 이 공정은 600 μm 이상의 구형 입자를 생산하기에는 실용적이지 못하다. 따라서 이 공정은 100 μm 이하의 미세구를 제조하는 데는 장점이 있는 공정이다.

한편, 외부 및 내부 겔화 공정은 비교적 입자 크기가 큰 미세구를 만드는데 장점을 보이고 있다. 3 가지 공정 모두 200 ~ 350 μm 크기의 미세구를 제조하는데 사용할 수 있는 공정들이다.

가. 수분 추출 겔화 공정(water extraction gelation)

이 형태의 졸-겔 공정은 유기용액을 사용해서 액적 내의 물을 추출함으로써 구형의 미세구를 제조하는 방법이다. 졸 상태의 콜로이드 입자들은 불안정한 겔을 형성할 때까지 농축한다. 이 공정은 미국의 ORNL에서 제안되고 개발된 공정이다[16,17]. 물은 상 경계를 통한 물질전달에 의해 제거되고, 겔화속도는 물질전달 속도에 의해 결정된다. 외부 겔화 공정은 암모니아와 같은 화학약품의 물질전달이 요구되기 때문에 외부 겔화 공정과 수분 추출 공정은 유사한 부분이 있지만 물질전달이 일어나지 않는 내부 겔화 공정과는 차이점이 있다. 수분 추출 공정에 대한 대부분의 개발은 600 μm 이하의 미세구를 필요로 하는 원자로의 연료핵 제조와 관련이 있다.

고밀도의 산화물 미세구를 제조하기 위한 수분 추출 겔화 공정은 다음과 같은 3 가지 단위공정들이 필요하다.

(1) 수용성 산화물 졸 제조

(2) 유기용매에 졸 액적으로 분산(2-ethyl-1-hexanol과 같은 유기용매를 사용하여 액적으로부터 수분을 추출해서 고체상의 겔로 변화시킴)

(3) 건조, 하소(휘발성 물질의 제거, 고밀도 입자 제조)

(Th,U)O₂를 위한 졸의 연속 제조공정이 개발되었지만, 다른 물질에 대한 졸 제조 공정은 회분식 개념으로 개발되었다. 구형의 겔은 연속식 컬럼 계에서 제조되는 반면에, 건조와 하소 공정은 회분식 공정으로 진행된다. 졸 및 겔의 특성은 그것을 제조하는 조건에 의존하며 조건이 변화되면 특성을 예측하기 매우 어렵다. 졸 및 겔은 열역학적으로 평형상태를 이루고 있는 것이 아니기 때문에 그들의 물성은 평형상태에서 어떤 고정된 시스템들이 조합되어서 졸이나 겔을 제조한다고 할지라도 일정해 지지 않는다. 비평형 상태에서 반응이 진행되기 때문에 원하는 생산물을 제조하기 위해서는 알맞은 처방이 있어야만 한다.

일반적으로 졸-겔 공정 중 겔 미세구 형성 과정은 다음과 같이 세분화된다.

- (1) 액적 내부에 있는 졸의 분산(소결된 미세구에서 요구되는 산화물을 함유)
- (2) 유기용매에 졸 액적 분산(2-ethyl-1-hexanol에 의해 물이 추출되며 겔화)
- (3) 유기용매로부터 겔 미세구를 분리
- (4) 재사용을 위해 유기용매를 회수

이상 기술한 4 단계의 겔 미세구 제조는 연속공정으로 수행할 수 있다. (1)번과 (3)번 공정은 미세구를 제조하는 다른 졸-겔 공정들과 매우 유사하다.

1) 졸 제조

졸-겔 공정에서 가장 중요한 변수는 졸이다. 졸은 열역학적으로 불안정하고 다른 어떠한 화학-물리적인 조합에 의해서도 명확하게 표현할 수 없다. 따라서 발표된 여러 논문이나 기술 자료에서도 졸에 대한 정량적인 언급은 전혀 없다. 여기서도 이러한 점들을 감안하여 졸-겔 공정의 이해에 한계가 있음을 고려해야 한다.

물의 추출에 의한 겔화는 수화된 산화물의 결정입자가 안정되게 분산된 졸을 필요로 한다. Nitrate의 농도가 낮은 핵연료 물질들은 용액 내에서 콜로이드 상으로 된다. 재처리 공정이나 정제공정에서 제공되는 용액은 대부분 nitrate 용액으로 nitrate 성분은 겔 미세구가 고온 소결되는 동안에 열 분해된다.

다음에 언급될 모든 졸 제조공정은 nitrate 용액을 출발물질로 사용한다. 우라늄과 플루토늄은 적절한 원자가를 갖도록 조정해야 하며, 토륨의 경우에는 4 가용액이다. 실제적인 졸은 콜로이드 상의 산화물 미세결정의 성장과 분산으로부터 얻어질 수 있으며, ThO₂, PuO₂, UO₂처럼 모두 4 가를 유지한다. Nitrate 용액으로부터 콜로이드 상의 산화물 졸로 변화되는 과정은 다음과 같다.

(1) NH₄OH에 의한 hydroxide 형태로의 침전, 세척에 의한 NH₄NO₃의 제거, HNO₃로 콜로이드 상 제조

(2) 액상 amines를 이용해서 HNO₃를 추출, 응축에 의한 미세결정 성장을 위한 가열 침지(digestion)

(3) 열수력학적인 탈질화에 의해 산화물을 생성하고, 잔류물 혹은 질산의 첨가에 의해 물과 혼합된 산화물의 콜로이드 상 제조

(4) pH 2 ~ 4에서 분산된 산화물 미세결정의 성장을 위해 NH₄OH를 서서히 첨가하며 침지함으로써 부분 중화한다. NH₄NO₃ 존재 하에서 안정한 졸이 제조되는 반면에, 낮은 NH₄NO₃ 농도에서는 물의 추출에 의한 겔화가 일어난다.

각각의 졸 제조공정들은 장단점을 갖고 있다. 실험실 규모에서는 침전공정이 제일 간단하지만 대형화하기에는 어려움이 따른다. 질산의 용매추출은 침전물, 고체, 슬러리가 없는 액상에서 수행되며, 열수력학적 탈질화 공정에서는 불필요한 질산이 생성된다. 암모니아로 pH를 조절하면 폐기물을 발생시키지 않고, 간단히 처리할 수 있지만 후속되는 NH_4NO_3 의 제거공정으로부터 폐기물이 발생하는 문제가 있다. 용매추출과 pH 조절 공정들은 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 용액으로부터 시작하여 혼합 졸을 제조할 수 있으나, 다른 두 공정으로부터는 혼합 졸을 제조할 수 없다.

2) 액적 형성 및 겔화

졸의 액적이 형성된 후 그것이 비교적 건조한 구형의 겔화가 진행될 때까지 충분히 물을 추출해 주어야 한다. 불포화 2-ethyl-1-hexanol과 거의 평형상태에 있는 겔의 표면은 일반적으로 매끄럽고 끈적거리지 않는 상태를 이루기 때문에 이를 분리, 건조하여 취급할 수 있다. 미세구의 침강속도는 물이 추출되면 증가하며, 이는 침강속도가 물이 제거되면서 입자 크기가 줄어드는 것보다는 겔 입자의 고밀도화에 의해서 더 영향을 받기 때문이다. 유동층 겔화 컬럼의 연속조작에서의 높은 침강속도는 생성된 겔 입자들을 컬럼으로부터 제거하는데 유용하게 이용된다.

유동화에 관련된 문제점은 졸 액적 또는 불완전한 겔 입자가 생성되었을 때 만나게 되는데 (1) 액적들이 합체되어 큰 액적을 만드는 경우, (2) 컬럼의 벽면에 붙어서 크게 뭉치거나 큰 덩어리로 떨어지는 경우, (3) 합체 없이 클러스터가 덩어리를 이루는 경우 등을 들 수 있다. 이러한 문제들로 인해 큰 액적이 형성되거나 덩어리들이 생성되면 정상적인 겔 입자의 침강속도 보다 높은 침강속도를 나타내어 결과적으로 겔화가 완전히 진행되기 전에 컬럼으로부터 배출되게 된다.

유동화에서 또 다른 문제는 졸 액적이 깨져서 겔화가 완결될 때까지 컬럼에 잔류하는 것이다. 완전한 유동화는 불가능하며, 이로부터 완전히 겔화된 미세구와 함께 겔화가 완결되지 않은 불완전한 겔 입자들도 함께 배출된다는 것이다. 침강속도는 부분적으로 액적의 크기에 의존하기 때문에 겔화에 요구되는 평균체류시간은 입자 크기에 따라 반비례하며, 균일한 크기의 졸 액적을 형성하기 위한 분산장치가 선택되어야 한다. 겔화가 완결되지 않은 입자의 소량 방출은 허용된다. 입자의 표면이 겔화되면 입자 내의 물은 2-ethyl-1-hexanol로 확산되어 건조된 겔 입자가 될 것이다. 만약 불완전하게 겔화된 입자들이 재차 졸 액적을 형성

하거나 끈적거리는 표면을 가질 정도의 충분한 물을 함유하고 있으면 그들은 서로 부착되어 인접한 입자들을 파괴시킨다.

양호한 미세구를 형성하기 위해서는 유기용매에서 물의 물질전달 속도를 조절하여 졸 액적 내부에서 물의 물질전달 속도보다 느리게 하는 조건을 선택하여야 한다. 만약 유기용매 상에서의 물질전달이 너무 빠르면 액적의 외부는 신속하게 겔화되고 액적 내부로부터 물이 추출되면서 균열이나 변형을 일으킨다. 물에 대한 용해도가 높은 유기용매를 사용하면 졸이 낮은 계면장력을 갖는 경향을 갖기 때문에 졸 액적이 변형된다. 유기용매에 계면활성제를 첨가하면 액적들의 합체나 끈적거리는 현상을 감소시킬 수 있으나, 계면장력이 낮아진다.

물 추출에 의한 겔화는 일반적으로 낮은 nitrate/금속 비를 갖는 졸이 요구된다. 졸의 nitrate 농도가 높으면 변형, 클러스터화, 끈적거림 현상 등이 증가되어 겔 입자들을 건조하거나 소결할 때 균열이 일어나며, 결정화가 좀 안된 졸의 경우에는 낮은 농도에서 겔화되는 경향이 있고 물이 완전히 제거되면 균열을 발생시킨다.

3) 건조 및 소결

물의 추출이 완전히 종료되면 2-ethyl-1-hexanol과 함께 겔 입자는 건조하고 소결한다. ThO_2 , UO_2 , PuO_2 와 같은 금속산화물은 1 g당 0.2 g 보다 적은 양의 무게 감소를 나타내는데, 알코올, H_2O , NO_3^- 가 220°C 이하에서 휘발되면서 제거되기 때문이다. 화학적 겔화 공정에서는 겔 미세구로부터 많은 물질들이 제거되는데 NH_4NO_3 , 유기 고분자 같은 물질들은 건조과정에서 제거할 수 없다. 물 추출에 따른 겔 미세구 입자의 처리는 먼저 조성에 따라 상온으로부터 $1150 \sim 1550^\circ\text{C}$ 까지 서서히 가열하면서 가스를 공급하여 연무 및 증기를 제거한다. 최종 온도에서 대여섯 시간 동안 진행하면 입자의 고밀도화가 완료된다. 실제 공정에서 요구되는 조건은 매우 복잡하고 다음과 같은 요구사항의 하나 또는 그 이상의 조건을 만족하여야 한다.

(1) U(IV)를 포함하는 겔 입자들은 고밀도화가 완료될 때까지 불활성 분위기를 유지하여 산화를 방지하여야 한다.

(2) 우라늄을 포함한 생성물들은 1150°C 의 수소분위기(일반적으로 H_2 -Ar 혼합 분위기)에서 환원을 수행하여 순수한 UO_2 입자를 제조하여야 한다.

(3) 2-ethyl-1-hexanol에서 형성된 겔 입자는 2-ethyl-1-hexanol의 제거를 촉진시키기 위해서 220°C 의 수증기 분위기에서 건조하여야 한다. 만약 이 처리 단

계가 생략되면 화학적으로 결합된 2-ethyl-1-hexanol은 공기와 함께 태우면 급격히 가열되어 균열의 원인이 되고, 공기와 같이 태우지 않으면 생성물 속에 과도한 탄소가 남는다.

(4) Nitrate를 제거하기 위해 겔을 세척하지 않기 때문에 졸 내부의 nitrate는 급격한 열이 발생되어 겔의 균열을 초래한다. 겔 내부에 유기물과 U(VI)이 동시에 존재하면 높은 농도의 nitrate를 가진 겔의 건조는 매우 어렵다.

(5) 소결된 생성물 속에 탄소가 남아있으면 고밀도화가 완전히 일어나지 않는다. 따라서 탄소는 220°C 이상의 온도에서 공기를 흘리며 태워야 한다. U(IV) 졸 및 UO_2 겔에 대해, 수증기 또는 이산화탄소의 공급은 우라늄의 과도한 산화없이 탄소를 제거하는데 도움이 된다.

나. 외부 겔화 공정

외부 겔화 기술은 겔 침전 기술로 불리기도 한다. 겔 침전 방법은 이탈리아에서 개발된 SNAM 공정으로 1962년에 착수되어 1970년에 처음으로 보고되었다[18,19]. 이 공정의 특징은 수용성의 유기고분자 물질을 중금속 용액이나 졸에 첨가한다는 것이다. 고분자 물질은 구형의 겔 내부로 암모니아가 확산되면서 중금속으로 침전되는 동안 입자를 구형으로 유지시키는 역할을 한다. 원래 제조방법에서 가장 매력적인 사양 중의 하나는 우라늄용액의 전처리가 필요하지 않는 것이다. 필요한 화학약품을 단지 우라늄 용액에 첨가해서 구형으로 겔화시킨다. 외부 겔화 공정에 대한 흐름도를 그림 7에 나타내었다.

이탈리아에서 개발된 SNAM 공정은 독일의 HOBEG와 KFA-Julich, 영국 Harwell의 연구진에 의해 개선되었으며[20,21], 네덜란드 KEMA의 연구진들도 외부 겔화 공정을 사용하였지만 100 μm 이상의 직경을 갖는 미세구의 제조에는 어려움을 겪었다[22]. 또한, KFA 연구진들은 수용성 고분자 유기물의 제거에 대한 연구도 수행하였으며, 미국 GA(General Atomic)에서의 연구자들은 독자적인 외부 겔화 공정을 사용해서 미세구를 제조하였다.

SNAM 공정에 대한 운전 결과, 환원이나 탈질화되지 않는 공급용액을 사용하며, 150 ~ 1100 μm 의 입자크기, 70 ~ 98%의 이론밀도의 높은 분쇄강도를 갖고 O/U 비가 2.005 이하인 UO_2 입자를 제조하였으며, 중금속의 손실량은 미미하였다.

구형 액적의 형성은 모세관으로부터 공급용액을 떨어뜨리거나 진동 노즐을 통해 공기나 유기용매 속으로 용액을 공급함으로써 가능하다. 구형을 갖는 액적은

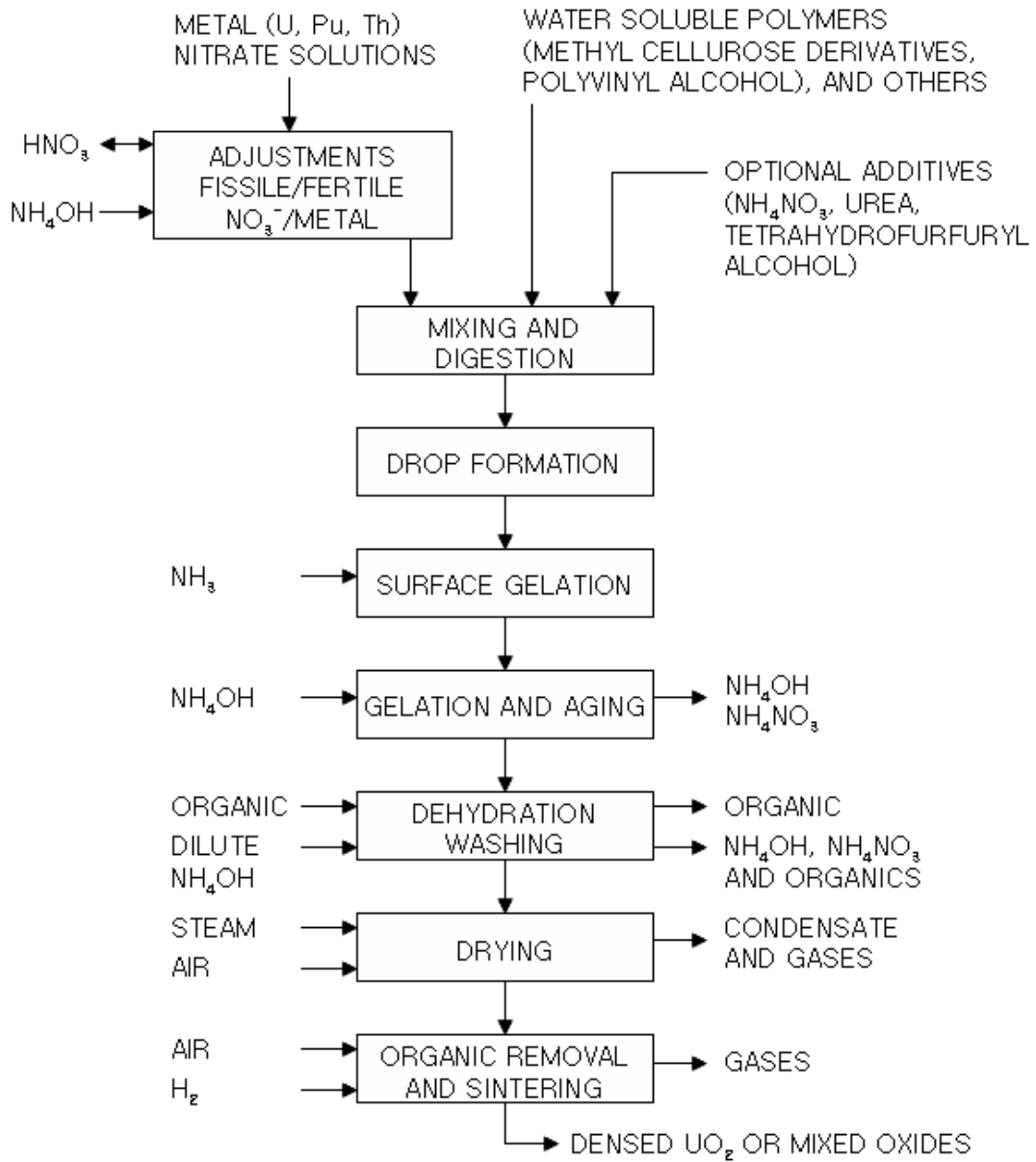


Fig. 7. Simplified Flowsheet for External Chemical Gelation Process.

침전제에 노출되기 전에 표면장력의 효과를 이용해서 형성한다. 기체-액체, 액체-액체 계면에서 변형이 발생할 수 있으나, 이 문제는 암모니아 가스나 암모니아 용액에 액적을 노출시켜 구의 표면을 강화함으로써 성공적인 취급이 가능하다. 영국에서는 기포를 이용하여 공정을 개발한 예도 있다. 암모니아 용액 내부에 암모니아 가스를 공급하면 액체 암모니아 용액에서 기포가 발생되는데 이들 기포들의 영향으로 낙하하는 액적에 대해 완충 역할을 하고 단단한 구의 형성에 도움을 준다.

최초로 개발된 SNAM 공정에서는 일반적으로 구형도, 합체, 파쇄 문제가 있었지만[23,24], 이탈리아 연구자들에 의해 합체와 파쇄 문제는 해결되었으며, 구형도도 1.03으로 개선되었다. 또 다른 문제는 건조 전의 겔 미세구 내에 유기화합물이 존재한다는 것이다. 유기화합물은 건조공정에서 서로 달라붙는 현상을 유발하며 소결공정에서는 균열을 일으키는 원인이 된다. 이러한 문제는 세척이나 탈수공정 중에 계면활성제를 사용하거나[25], 하소공정에서 유기물의 분해[26-28], 세척공정에서의 용해 등에 의해 유기화합물을 제거함으로써 해결할 수 있다.

1) 공급용액 제조

앞서 기술한 바와 같이 우라늄 공급용액을 제조하기 위해서는 아무런 사전 전처리가 필요하지 않다. 그러나 토륨의 경우에는 졸을, 플루토늄의 경우에는 플루토늄의 양이 적을 때는 단분자 형태도 가능하나, 일반적으로 Pu(IV) 고분자 형태로 공급해야 한다. 일반적으로 초기 용액은 중금속 nitrate이며, 필요에 따라 nitrate 용액을 졸로 제조하는 사전 처리가 요구되기도 한다. 유기고분자와 다른 첨가제들은 용액 형태로 첨가하며, 첨가제의 역할은 pH나 용액의 점도를 조절하고 충전제 역할을 한다. 고분자 물질 이외에 개질제를 첨가하여 점도 조절을 돕고 산(acid)으로부터 고분자를 보호하는 역할을 한다. 고분자 물질로서 갖추어야 할 항목은 다음과 같다.

(1) 수용성이고, 용액 내의 이온화 경향이 큰 물질과 호환성이 있어야 한다.

(2) 공급용액을 농후하게 하여야 하나, 노즐을 통해 적절한 유량으로 배출되어야 한다.

(3) 액상 계면에서 충격을 견딜 정도로 신속하게 겔 구조를 형성시켜야 한다.

(4) 액적이 고화될 때까지 구형을 유지할 수 있도록 중금속을 지지하기에 충분한 겔 구조로 형성시킬 수 있어야 하며, 이때 무기 구조의 손상을 방지할 수 있어야 한다.

고분자 물질로는 hydroxypropyl methyl cellulose(Methocel), polyvinyl alcohol(PVA), dextran, natural gums, starch derivatives(Wisprofloc) 등이다. 개질제와 첨가제로는 tetrahydrofurfuryl alcohol(THFA), formamide, ammonium nitrate, urea, dioxane, acetamide, glycine 등이 사용되었다. SNAM 공정에서는 Methocel과 THFA를 사용하였으며, 독일 연구자들은 urea 와 THFA를 포함하는 여러 종류의 첨가제에 PVA를 첨가하는 방법에 대한 연구를 수행하였다.

독일에서 유기 첨가제를 제거하기 위한 연구가 진행되었다. 독일에서의 공정에서는 과량의 urea와 ammonium nitrate를 사용하였으며, 가열에 의한 urea의 열분해로부터 발생하는 암모니아와 이산화탄소 가스에 의해 예비 중화하였다. 용액의 pH와 점도는 안정한 줄 제조의 매우 중요한 인자이다.

2) 액적 형성 및 겔화

액적은 모세관을 사용하여 자유낙하에 의한 자연적인 분기(breakup)로부터 생성되거나 진동노즐에 의해 생성된다. SNAM 공정에서는 공급용액과 공기의 두 가지 유체를 이용하는 이중-유체 노즐을 사용하였으며, 노즐의 직경 및 공기의 유량에 의해 액적의 직경이 조절된다. 여기서 공기를 액적과 동시에 사용하는 이유는 공급되는 용액이 암모니아에 의해 노즐 출구에서 겔화되어 노즐의 막힘을 방지하는 역할을 하기 때문이다. 공기 분위기에서 구형으로 형성된 액적은 암모니아 가스층을 지나면서 액적의 표면이 겔화된다. 이 미세구는 암모니아 용액으로 공급될 때 용액 계면에서 충격을 받으나, 표면이 겔화된 입자이기 때문에 구형을 유지한다. 암모니아 용액 속으로 들어온 이 미세구는 급속히 겔화되면서 용기 하부로 침강되어 숙성된다. 외부 겔화에 의한 모든 공정은 이러한 기본적인 방법인 액적 형성, 표면 겔화, 계면에서의 충격, 농축된 암모니아 용액 내에서 겔 형성 및 숙성단계를 거치면서 단단한 겔이 제조된다.

영국에서는 이중-유체 노즐을 사용하지는 않았지만 공기 분위기에서 액적을 형성시키고, 암모니아 가스층을 통과시킨 후 암모니아 용액에서 겔화시키는 방법은 SNAM 공정과 동일하다. 이와 더불어 암모니아 용액 하부에서 암모니아 가스를 주입하여 기포를 형성함으로써 계면에서의 충격을 완화시켰으며, 암모니아 용액에는 계면활성제를 첨가하였다.

독일에서는 원래의 SNAM 공정에서 약간 변형된 공정을 개발하였다. 암모니아 용액과 암모니아 가스층을 사용하는 대신에 0.15 M의 암모니아를 포함하는 유기화합물(methyl isobutyl ketone)을 사용하였다. SNAM 공정과 비슷한 운전을

통해 이중-유체 노즐을 사용해서 암모니아가 없는 ketone 속에서 액적을 형성하였으며, 진동을 가하지 않았다. 액적은 암모니아를 포함하는 ketone을 통과하면서 표면이 단단해져 용액 계면을 지나고 암모니아 용액 속에서 신속히 겔화된다. 또한 독일에서는 수평 진동노즐을 사용해서 연속제조공정을 개발하였다. 공기 중에서 액적이 형성되고 암모니아 가스층을 통과한 후 수직 거리가 약 30 mm인 하부의 암모니아 용액으로 떨어뜨려 높이차에 의한 액적의 파손 형상을 방지하는 방법을 채택한 것이다.

3) 숙성, 세척 및 탈수

숙성 용액은 일반적으로 겔화 용액과 동일한 용액으로 1 ~ 30% 정도의 암모니아 용액을 사용한다. 숙성 시간은 수 분에서 하루 이상까지 다양하며, 일반적으로 규모가 크거나 연속공정인 경우 10 ~ 30 분 정도를 고려하고 있다.

건조공정에서 균열을 방지하기 위해서 염(ammonium nitrate)을 젖어있는 겔 미세구로부터 세척해내야 한다. 중금속이 다시 콜로이드상으로 되는 것을 방지하기 위해 희석된 암모니아 용액을 사용한다. 독일에서 최종적으로 보고된 바에 의하면 겔화 공정에서와 마찬가지로 1% 암모니아를 세척공정에서 사용하는 것으로 나타나 있다.

세척공정에서는 계면활성제를 도입한다. HOBEG와 NUKEM(독일) 공정에서는 isopropanol을 사용해서 세척하는데 염과 PVA를 세척해낼 뿐만 아니라 젖어있는 겔 미세구의 수분이 탈수되기도 한다. 이탈리아에서는 물을 사용해서 세척한 후 미세구를 탈수하기 위해 공비 증류시키며, CCl_4 가 인화성이 없는 관개로 추천되는 물질이다. 이 방법은 30 kg/day 규모의 연속공정에서도 도입되었는데[18]. 이 방법이 선호되는 이유는 좀 더 다공성의 미세구가 제조되어 소결공정에 유리하기 때문이다. 또한, 유기용액 속에서 탈수하는 동안 서로 달라붙지 않는다.

4) 건조

본래의 SNAM 공정에서는 소결하기 전에 공비 증류로부터 유기용액 건조에 대한 세부적인 사항은 주어지지 않았다. 미세구는 CCl_4 에 의해 젖지 않기 때문에 공기분위기에 노출시키는 것만으로도 배수되고 열처리공정 초기 단계에서 통풍만 잘 시킴으로써 충분하다. CCl_4 는 열분해되면 phosgen을 생성하기 때문에 고온으로 가열하기 전에 제거하는 것이 필수적이다. 이탈리아에서는 탈수와 건조를 위해 공기 중 건조와 진공 건조 방법을 사용하였다.

KFA의 연구자들은 건조와 탈수를 위해 250 ~ 300°C의 공기분위기에서 단일층의 미세구를 연속공정에 의해 건조할 수 있는 벨트 건조기를 개발하였으며, 건조하기 전에 입자들이 서로 달라붙는 현상을 방지하기 위하여 계면활성제로 미세구를 세척하였다. 건조기의 분위기는 최소한의 습도를 유지할 수 있도록 하였는데, 이는 건조가 너무 빠르면 균열이 발생할 수 있기 때문이다. 건조는 빠르게 진행되며 약 10 분 정도 소요된다. 건조한 후에도 미세구는 수분을 매우 빠르게 재흡수하기 때문에 냉각되는 동안 깨질 수 있다. 따라서 160°C에서의 수분 함량을 상온에서 존재하는 수분 함량과 평형을 이루도록 하여야 한다.

HOBEQ와 NUKEM 공정에서는 isopropanol을 제거하기 위해서 각각 80°C와 100°C 온도에서 400 torr와 500 torr의 진공분위기를 유지하여 탈수시킨다. 회수된 isopropanol은 재사용되며, NUKEM 공정에서 미세구의 건조를 위해서는 약 5 ~ 6 시간이 소요된다.

5) 하소 및 소결

500°C 부근에서 열처리를 수행하여 건조 겔 입자 안에 아직까지 남아있는 유기물을 제거하며 금속을 산화물로 변환한다. 이탈리아에서는 공기분위기에서 450 ~ 500°C에서 하소시키며, Harwell에서는 CO₂ 분위기에서 50°C/hr 속도로 800 ~ 850°C까지 가열하여 4 시간 동안 하소시킨다. NUKEM 공정에서는 300°C의 공기분위기에서 5 시간 동안 하소시킨다.

소결은 고온의 환원분위기에서 수행된다. 일반적으로 입자들은 수소, 혹은 Ar-4% 수소 분위기에서 1200 ~ 2500°C 범위의 온도로 몇 시간 동안 소결이 이루어진다. 가열속도는 100 ~ 400°C/hr 범위를 가지며, 소결조건은 입자의 이론밀도의 95% 이상으로 수행한다.

SNAM 및 NUKEM 공정에서는 공히 토륨입자의 소결에 공기를 사용한다. KFA 공정에서는 미세구를 1000°C에서 10분 동안 가열하여 이론밀도의 99%를 달성하나, 보다 더 안정된 입자를 얻기 위해서 1300°C에서 여러 시간 동안 소결한다.

다. 내부 겔화 공정

내부 겔화에 의한 미세구의 제조는 암모니아를 방출하는 수용성 화학물질을 가열하여 중금속을 겔로 형성시키는 방법을 사용한다. 암모니아를 방출하는 화학물질과 중금속 이온은 동일한 용액 상에서 용해시키기 때문에 구형 액적은

거의 균일한 미세구로 형성되며, 겔화가 빠르게 진행된다. 겔화속도는 용액의 농도와 가열된 용매로부터 액적으로 열전달에 의해 결정된다.

내부 겔화 공정(흔히 KEMA 공정이라 칭함)에서는 중금속 용액이 산화물로 제조되기 위해서 앞 절에서 설명한 바와 같이 산 결핍 용액 상태가 요구된다. 공급용액은 3 M urea와 HMTA를 약 3 M의 중금속 용액과 혼합하여 제조하며, 모든 용액의 온도는 0°C 혹은 그 이하의 온도를 유지하여야 한다. 제조된 용액은 분산장치를 이용해서 액적을 형성시키고 이를 고온의 유기용액 속에서 겔화시킨다. 유기용액은 CCl₄와 같은 용매를 사용해서 세척하고 암모니아수를 이용하여 미세구를 세척한 후 공기분위기에서 건조, 하소한 후 환원분위기에서 소결하면 이론밀도의 99%를 갖는 입자를 제조할 수 있다. 내부 겔화 공정의 흐름도를 그림 8에 나타내었다.

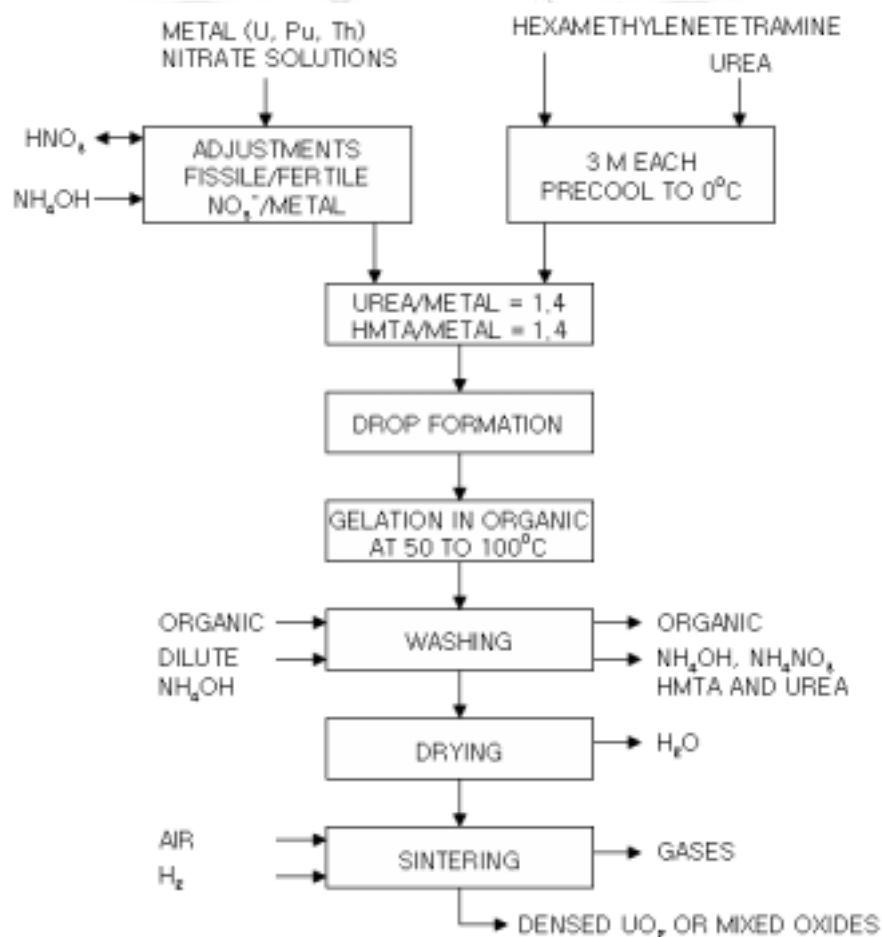


Fig. 8. Simplified Flowsheet for the Internal Chemical Gelation Process.

1) 공급용액 제조

3 M ADUN 용액(NO_3^-/U 몰 비 = 1.5)은 다음과 같은 여러 가지 방법으로 제조할 수 있다[29].

(1) 화학양론적으로 부족한 양의 질산 또는 화학양론적으로 동일한 양의 질화우라늄 용액에 UO_3 를 첨가; (2) 화학양론적으로 동일한 양의 질산에 U_3O_8 을 첨가; (3) 화학양론적으로 부족한 양의 질산에 UO_2 를 첨가; (4) 질화우라늄 용액으로부터 amine에 의한 산 추출.

상기 (1) 방법에서 용해속도를 증진시키기 위해 약간 가열이 필요하지만 너무 높은 온도에서 용해시키면 $\text{UO}_3 \cdot \text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 와 같은 침전물을 형성시키기 때문에 피해야 한다. ORNL에서의 경험에 의하면 60°C 가 적절한 온도로 보고하고 있다. (4) 방법에서는 우라늄 손실을 최소화하기 위해서 1 M UN 용액을 사용하여야 하며, 추출 후에 3 M의 ADUN 용액이 증발에 의해 얻어진다.

공급용액은 3 M ADUN 용액에 3 M의 HMTA와 urea가 들어있는 용액을 1:1.4의 부피비로 혼합하여 제조한다. 산성 조건에서 HMTA는 가수분해에 의해 암모니아와 formaldehyde를 형성한다. 겔화를 방지하기 위해서 다음의 2 단계로 처리하여야 한다. 첫 번째는 HMTA의 분해를 억제하기 위해 $-5 \sim 0^\circ\text{C}$ 로 유지하고, urea를 첨가하여 UO_2^{2+} 와의 착염을 형성함으로써 HMTA의 분해로부터 보호한다. -5°C 의 온도에서 공급용액은 24 시간 정도 보관해도 사용이 가능하나 용액의 보관 온도에 따라 15°C 에서 몇 분 정도, 60°C 에서는 몇 초 정도가 경과하면 공급용액의 사용이 불가하기 때문에 주의가 필요하다. 용액을 혼합하는 과정에서 5°C 보다 높은 온도에 있으면, 비록 혼합된 공급용액을 냉각하더라도 1 시간 안에 고화가 일어날 수 있다. 그러나 ADUN 용액과 암모니아를 발생시키는 용액(urea + HMTA 용액)이 분리되어 있으면 안정한 상태로 보관이 가능하다.

KEMA에서 개발된 연속공정을 ECN에 적용시켰다. -5°C 로 유지된 HMTA와 urea 용액을 ADUN 용액에 혼합하여 2°C 정도로 유지하였다. 1.25 M의 우라늄 농도를 가진 공급용액을 얻기 위한 부피 비는 1.4이고, 온도는 -3°C 이다. 이 공급용액을 사용하여 겔화시킨 후 후속공정을 거쳐 얻어진 미세구를 소결했을 때 수축률은 3.2를 나타내었으며, 이로부터 $1200 \mu\text{m}$ 의 최종 입자크기를 얻고 싶으면 초기 겔 입자의 크기는 $3800 \mu\text{m}$ 로 만들어야 한다는 것을 보고하였으며, 이 초기 액적의 크기는 공급용액의 우라늄 농도가 높아지면 감소한다.

공급용액의 우라늄 농도를 높이기 위해서는 (1) urea/우라늄 몰 비가 1.4인 ADUN 용액에 고체 상태의 urea를 첨가하거나, (2) HMTA/우라늄 몰 비가 1.4

인 ADUN 용액에 고체 상태의 HMTA 첨가하거나, (3) ADUN 용액에 HMTA 슬러리와 물을 첨가하는 방법을 사용한다. 물을 첨가하는 것은 수화될 때에 발생하는 열을 제거하기 위해서이며, 1 kg HMTA에 대해 0.5 l를 첨가한다.

우라늄에 대한 HMTA와 urea의 몰 비는 0.75에서 2.3까지 다양하게 변화한다 [30-33]. 그러나 HMTA 농도가 낮으면 연한 구가 생성되어 다시 콜로이드상으로 되는 경향이 있고, HMTA 농도가 너무 높으면 매우 작은 크기의 결정 구가 형성되어 추후 세척이나 건조 공정에서 문제가 발생된다.

2) 액적 형성 및 겔화

-5 ~ 5°C의 냉각된 공급용액은 펌프를 이용해서 분산장치로 이송되어 원하는 크기의 액적을 발생시켜 유기용매로 공급한다. 고온의 유기용매 속에서 HMTA의 분해속도가 urea-우라늄 이온의 착염 상태를 깰 만큼 빠르기 때문에 액적이 겔화된다. Urea는 urea-formaldehyde 고분자를 형성하여 HMTA의 분해속도와 미세구를 겔화시키는데 도움을 주는 역할을 하게 된다. 원하는 크기의 구를 얻기 위해서 여러 종류의 유기용매와 온도에서 실험이 수행된 경험이 있다.

Sphere-pac 연료의 가공을 위해서는 3 가지 크기의 미세구가 필요하다. 제일 큰 크기는 800 ~ 1500 μm , 중간 크기는 100 ~ 400 μm , 제일 작은 크기는 10 ~ 70 μm 가 요구된다.

가) 큰 크기의 구 제조

직경이 1000 μm 이상의 고밀도 구형 입자를 제조하기 위해 KEMA 공정에서는 공기압을 이용하여 공급용액을 모세관에 공급한다. 공기분위기에서 자유로이 액적을 형성하며 85 ~ 90°C의 paraffin oil-perchloroethylene 혼합용액에 낙하시킨다. 유기혼합물의 비중은 1.4로, Shell Ondira Oil No. 33(20%)과 perchloroethylene(80%)로 구성된다. 소량의 계면활성제(0.02 vol%)를 유기혼합물에 첨가하여 액적들이 파쇄되거나 서로 달라붙는 것을 방지한다. 이 방법으로 형성된 액적들의 입도분포의 표준편차는 65 μm 이다. 액적들은 유기용매 속에 들어가면 약 10 초 이내에 겔화되며 2.5 분까지는 연한 겔 상태를 나타낸다.

구형입자를 형성하기 위한 유기용매의 선택은 제한적일 수밖에 없다. 구형 액적과 용액 사이의 밀도차를 최소화하여 완전 구형을 얻기 위해 고밀도가 필요하지만 겔화 온도에서 휘발되지 않아야 하기 때문에 제한적이다. 비록 TCE (trichloroethylene)의 비점이 87°C이지만 65 ~ 80°C 온도범위에서 사용되며,

perchloroethylene의 비점은 121°C이다. 두 가지 유기용매 모두 단단하고 매끄러운 껍을 얻을 수 있었다. 그러나 최상의 입자는 TCE에서 생성되었다. TCE나 perchloroethylene은 미세구로부터 쉽게 휘발되어 제거할 수 있기 때문에 장점이 있으며, 최종 생성물에서 염소 화합물의 오염은 나타나지 않았다. Perchloroethylene의 단점은 상대적으로 높은 밀도를 갖는 것으로, 공급용액의 우라늄 농도가 1.55 M 이상이 되어야 생성되는 액적들이 유기용매 상부에서 부유되지 않는다.

유기용매로 85 ~ 95°C의 silicone oil이 스위스의 EIR에서 사용되었다. Dow corning DC-200은 100 cS silicone oil로 비중이 0.9, 90°C에서의 점도는 36 cP이다. 이와 같이 높은 점도는 낮은 밀도를 상쇄시키며, 구형으로 껍화시킨다. 실제 EIR에서 제시한 미세구의 Reynolds No.는 10 이하로 정확한 구가 형성되는 것으로 보고하고 있다. Silicone oil의 단점은 최종 생성물이 silicone oil에 의해 오염된다는 것이다.

나) 중간 크기의 구 제조

100 μm 정도의 미세구를 제조하기 위해 KEMA에서는 분사노즐 또는 방적돌기를 사용하였다. 공기 중에서 형성된 액적을 수평 방향으로 분사하여 80 ~ 90°C의 DOBANE PT12(aryl-substituted branched aliphatic hydrocarbons)에 떨어뜨린다. 진동 분사노즐을 사용하면 표준편차가 40 μm 정도의 미세구들이 제조되고, 노즐 당 5 kg-UO₂/hr를 제조할 수 있다. 방적돌기를 사용하면 표준편차를 10 μm 로 감소시킬 수 있다. Paraffin oil의 밀도가 생성된 미세구가 침강될 수 있을 만큼 충분히 낮기 때문에 paraffin oil을 사용한다. 필요한 양의 미세구를 얻기 위해서는 다중 노즐이 필요하지만 진동을 이용한 이중-유체 노즐이 균일한 크기의 입자를 얻을 수 있다.

다) 작은 크기의 구 제조

10 μm 크기의 입자를 얻기 위해서 KEMA에서는 유화(emulsion) 기술을 사용하였다. 공급용액은 생성되는 미세구가 떠 있을 정도의 높은 밀도를 가지는 0 ~ 5°C의 Freon 113 용매에서 교반하고 분산시킨다. Freon을 40°C로 가열하면 구형의 껍이 얻어진다. 이 혼합물을 60°C의 pH 9.5인 암모니아수로 보내 비점이 45°C인 Freon을 증발시킨다.

초음파기를 사용해서 분산시키며, 생성되는 입자들은 비교적 넓은 범위의 입도

분포를 가진다. 공급용액, 점도, 분산기법 등에 있어 모두 문제점을 안고 있다. 휘발성의 Freon 113을 사용함으로써 유기용매를 세척하는 문제는 해결할 수 있으나, HMTA, urea, NH_4NO_3 의 세척, 건조 및 소결에서의 문제점은 그대로 남는다.

3) 세척

세척은 미세구를 제조하는데 민감한 공정이다. 부적절한 세척은 건조나 소결공정에서 손상을 야기한다. KEMA 공정에서는 5% 정도의 HMTA가 겔화 과정에서 분해되고, 나머지 95%는 세척 과정에서 회수되는 것으로 보고 있다. 실제 구 안에서 반응하지 않고 남아있는 HMTA의 실제 양은 95% 이하로 추정된다. 세척에 의해 회수되는 HMTA의 일부는 HMTA가 겔화 과정 중에 분해된 암모니아와 formaldehyde과의 반응에 의해 재형성된 것이다.

적정한 겔화 조건하에서 제조되는 미세구는 불투명한 상태이다. 투명한 구들은 너무 작은 결정크기를 갖고 있기 때문에 높은 삼투압으로 과량의 암모니아, NH_4NO_3 , urea, HMTA를 세척시키지 못한다. 이러한 구들은 건조나 소결 과정에서 균열이 발생된다. 반면에 불투명한 구들은 결정크기가 충분히 거서 urea, HMTA, NH_4NO_3 는 쉽게 세척된다.

KEMA 공정에서는 40°C에서 1 ~ 2 시간 동안 회석된 암모니아로(pH=8.5)로 향류 흐름을 이용하여 세척하며, 유기용매를 제거하기 위해 계면활성제를 첨가한다. NH_4OH 로 세척하기 전에 유기용매를 제거하기 위해 CCl_4 를 사용하기도 한다. NH_4OH 의 pH가 8.5 이상을 유지하기 위해 충분한 양의 NH_4OH 를 사용한다. 큰 구들을 세척할 때 적절한 삼투압을 조절하기 위해서 pH 조절을 정확히 해야 한다. 큰 구들의 세척율은 구 내부에서의 물질전달에 의해 결정되며, 입자들이 크면 오랜 세척시간이 필요하다. 40°C 이상의 높은 온도에서 세척하는 것을 피해야 하는데 온도가 높으면 제조된 미세구가 손상되어 연한 구로 되고 서로 달라붙게 된다. 세척액은 전도도(conductivity)를 측정해서 세척의 진행 정도를 감시한다.

작은 크기의 구를 세척할 때는 미세구 층에서의 편류 흐름(channeling)을 주의하여야 한다. KEMA 공정에서 작은 크기의 미세구들은 60°C, pH 9.6의 암모니아수를 사용한다. 세척액으로부터 작은 크기의 미세구를 분리하는 것은 어렵다. 원심분리기는 미세구들끼리 압착되기 때문에 사용하지 않으며, 개량된 고-액 분리기를 사용한다.

4) 건조

세척한 후 미세구들은 공기분위기에서 상온으로부터 170℃까지 건조한다. 연속공정에서는 세척액과 분리된 미세구들이 트레이(tray) 위에 놓이게 되고 이동 벨트 건조기에서 건조된다. 건조된 구들은 54%의 다공성을 가지며, 10 ~ 15 nm의 결정 크기를 가진다. 건조 과정에서 미세구의 수축률은 약 1.6이다

실험실 규모에서는 뚜껑을 닫은 용기를 오븐에 넣고 170℃에서 하루 동안 건조하거나 상온에서 진공을 이용하여 공기를 제거하는 2 가지 건조 방법이 있으며, 건조 과정에서 구형이 유지되면 나머지 공정에서는 균열이 발생되지 않는다.

5) 하소 및 소결

KEMA 공정에서의 하소와 소결에 대한 정보는 약간의 혼란스러움이 있다. 1973년 보고에 의하면 휘발성 유기물질을 제거하기 위해 450℃의 공기분위기에서 200 ~ 300℃/hr의 가열속도로 하소하고, 환원분위기로 바뀌어서 10 ~ 65℃/min의 가열속도로 1600℃까지 가열하여 6 시간 동안 수행하였다. 그러나 1970년도 보고서에 의하면, 하소 단계가 없고, 공기분위기에서 건조한 구들을 직접 N₂-20% H₂ 분위기에서 1400℃로 가열하였다.

건조 후, 미세구들은 N₂-H₂ 혼합가스 분위기에서 500℃까지 가열하고, 1600℃의 N₂-H₂ 환원분위기에서 소결한다. 다공성의 UO₂가 제조되는 것을 방지하기 위해 하소하는 동안에 U₃O₈이 형성되는 것을 피해야 한다.

연속공정에서는 건조 후 350℃에서 하소 공정을 수행하였다. 이 하소 공정에서 유기물이 건조되면서 제거되고 UO₃로 남는다. 환원은 1600℃까지 N₂-H₂ 분위기에서 수행한다.

4. UO₂ 연료핵 제조

가. 수분 추출 껍화 공정

U(VI)뿐만 아니라 UO₃도 안정한 산화물 졸을 만들 수 없기 때문에, 산 결핍 우라늄 졸의 제조를 위한 초기단계에서 U(IV)로 환원해야 한다. 적어도 UN 용액에서 UO₂ 졸로 변환하기 위해서는 적어도 5 단계의 공정을 거쳐야 하며, 이 과정에서 다음과 같은 3 가지 문제가 발생된다. (1) U(IV)는 O₂, nitrate, 다른 산화제에 의해 U(VI)로 산화되며 졸의 물성은 U(IV)로 존재하는 우라늄이 0.8 이하로 감소하면 나빠진다. (2) 무정형의 UO₂를 결정화된 UO₂로 성장시키기 위해

서 침지 공정이 요구되며, 유체 속에서의 우라늄 농도는 높고, NO_3^- 농도는 낮은 안정한 졸이 필요하다. (3) 졸 제조 중간 단계에서 약간의 문제점이 발생되는데, NH_4OH 침전이나 세척과정에서 침강이나 여과가 잘 되지 않는 어려움이 발생된다. HNO_3 의 amine 추출에 대해 nitrate의 중간 농도에서 겔이 형성된다.

첫 번째 문제를 극복하기 위해서는 다음 3 가지 제조방법이 조화를 이루어야 한다. (1) U(IV)에 formic acid를 첨가해서 착염을 형성함으로써 nitrate에 의해 산화되는 것을 감소시키고, (2) 질소나 아르곤 분위기에서 공정을 수행함으로써 산소를 제거하고, (3) 침지공정에서의 온도와 시간을 잘 조절하여야 한다. 두 번째 문제에 대해서는 연속공정보다는 회분식 공정의 적용이 용이하다. 회분식 공정은 연속공정에 적합하지 않은 복잡한 일련의 조건들의 조절이 용이하며, 세 번째 문제를 최소화하기 위한 공정 조건의 선택을 가능하게 한다.

Amine 추출 공정은 대형화 및 원격조작 측면에서 실용적이다. UO_2 미세구 제조를 위한 엔지니어링 규모의 수분 추출 공정은 비유동층 컬럼에 제한된다. ThO_2 미세구 제조에서 사용하였던 유동층(fluidized bed) 컬럼을 사용하여 UO_2 미세구를 제조하였으나 2-ethyl-1-hexanol 회수에 대한 장기적인 관점에서 실용적이지 못하다. 최대 직경 200 μm 의 UO_2 연료핵 제조에 적합하다.

1) 졸 제조

1 M의 urania 졸을 Concentrated Urania Sol Preparation(CUSP 공정)을 사용하여 제조하였다. 이 공정에서는 1.0 ~ 1.4 M의 결정 urania 졸이 용매추출에 의해 직접 제조하게 되는데, 초기 urania 졸 공정에서 요구되었던 고체의 취급은 제외되었고, 희석된 졸을 제조하기 위해 사용되었던 초기의 용매추출에서 졸의 농축단계도 제거되거나 최소화되었다[34,35]. 이 공정은 기존에 개발되었던 다른 공정보다 쉬운 것으로 알려져 있으며, 일반적으로 CUSP 공정에 의한 졸 제조는 재현성이 높고 다른 용매추출 공정에서 생산된 urania 졸보다 사용기간이 더 길다.

졸 제조 시간은 3.5 ~ 4 시간 정도 소요되며, nitrate가 일정 시간 동안 추출되어야 하기 때문에 배치 크기에는 상관없다. 졸 제조 동안에 여러 예방조치를 취해야 한다. 예를 들어 첫 번째 nitrate 추출은 적절한 nitrate 추출을 위해 최소 90분이 필요하고, 그렇지 않으면 비록 전도도가 적절한 범위에 있다하더라도 졸 생성물의 NO_3^-/U 몰 비가 너무 높아지게 된다. 그러나 시간이 너무 길어지면 과도한 추출이 발생되어 진하게 되거나 겔화가 일어나게 된다. 2차 추출 동안에 양

호한 산화 조건이 온도 상승과 NO의 방출로 인해 조성되며, 결과적으로 U(IV)가 U(VI)로 산화되는 것을 최소화한다.

졸이 제조되면 졸과 유기 용매는 각각 분리되어 배출되고 장비는 약 3 M의 희석된 HNO₃와 물로 세척한다. 약간의 고체물질들이 결정상으로 용매와 졸 계면에 축적된다. 이 고체물질은 배출되는 동안 장치에 붙는 경향이 있고, 장치를 세척하는 동안 우라늄 공급용액의 약 2 ~ 4% 정도 우라늄 손실이, 희석된 HNO₃를 이용한 용매 세척에서 약 0.5% 정도의 우라늄이 손실되는 것으로 보고 있으며, 손실된 우라늄은 회수가 가능하다.

약간의 우라늄은 1차, 2차 nitrate 추출 단계에서 용매에 섞여 손실되는데, 공급용액의 약 0.5% 양으로 손실되는 우라늄은 졸에 콜로이드상의 부유된 형태로 비말동반 되어서 손실이 발생한다. 약간 음전하를 띠는 잘 분산되어 있는 입자들은 여과 또는 silica gel이나 활성탄에 의한 흡착에 의해서 제거될 수 없으며, 어떤 표준방법의 용매처리에 의해서도 효과적으로 제거할 수 없다.

2) 미세구 제조

초기의 제조방법과 비교해서 UO₂ 미세구의 제조에서 차이점은 CUSP 공정으로 제조된 졸을 사용하여 비유동층 컬럼에서 미세구를 생성시킨 것이다. 컬럼의 길이는 초기에 3 m에서 8.5 m로 높아졌으며, 2-ethyl-1-hexanol의 온도는 25 ~ 30°C에서 50 ~ 80°C로 상승시켰다. CUSP 졸의 초기경험에서 2-ethyl-1-hexanol의 재순환은 매우 어려웠으므로 2-ethyl-1-hexanol의 재순환에 초점을 맞추었다. 나중의 운전에서 2-ethyl-1-hexanol은 성공적으로 재순환되었다.

비유동층 컬럼을 이용해서 졸을 제조하는 방법에 대한 제한점은 컬럼에 인입된 졸의 액적이 컬럼 밑으로 침강하기 전에 겔화되도록 충분히 작은 크기를 가져야 한다는 것이다. 필요한 컬럼의 높이는 물질전달과 침강속도에 의해 결정된다. Clinton은 졸 액적 크기와 유기용매를 변수로 하는 물질전달 관련 상관관계식을 유도하였다. 침강속도는 Stoke's 법칙이나 항력계수에 의해 계산할 수 있다. 졸의 액적 크기와 밀도는 시간에 따라 변화된다. 따라서 물질전달과 침강속도도 시간에 따라 변화하며, 이 방정식의 해는 구할 수 없다. 그러나 졸 액적의 변수와 알코올 변수의 함수로서 시간과 자유낙하 거리는 계산될 수 있다.

가열된 2-ethyl-1-hexanol은 컬럼의 상부에서 공급되고, 온도는 열이 주변으로 빼앗김에 따라 컬럼 하부로 갈수록 떨어진다. 이 온도구배는 졸이 유체상태인 컬럼의 상부에서 물의 급격한 추출이 발생하기 때문에 유리하고, 하부에서는 느리

게 추출이 일어나기 때문에 겔화가 진행된다. 1 M의 UO_2 졸로부터 210 μm 의 소결된 구형입자를 얻기 위해서는 80°C의 2-ethyl-1-hexanol 및 8.5 m 길이의 컬럼이 필요하다.

3) 건조 및 소결

2-ethyl-1-hexanol에 젖어있는 겔 입자를 시작물질로 하는 건조-소결 공정은 다음과 같다. 건조공정은 (1) 25 ~ 110°C의 Ar 가스분위기에서 1 ~ 2 시간 동안 유지하고, (2) 110 ~ 180°C의 Ar+수증기분위기에서 약 4 시간을 유지한 후, (3) 180°C에서 Ar+수증기분위기로 1 일 밤을 유지하여 건조한다.

소결공정은 (1) Ar 분위기에서 500°C까지 100°C/hr로 가열하고, (2) Ar 분위기에서 500 ~ 1150°C까지 300°C/hr로 가열한 후, (3) 1150°C의 Ar+4% H_2 분위기에서 4 시간을 유지하고, (4) 1150°C에서 100°C이하까지 Ar 분위기에서 36 시간 이상 유지하면서 온도를 하강시킨다.

수증기를 사용하는 목적은 유기물질의 제거를 증진시키기 위한 것이며, 소결된 구에 탄소가 남아있는 것을 방지하기 위함이다. UO_2 1 g 당 사용되는 수증기의 양은 0.5 ~ 1 g 정도이다. 탄소를 제거하기 위해서는 고온의 수증기를 사용하는 것이 효과적이지만 UO_2 겔 입자가 더 반응성이 커지고 산화에 더 민감해 지는 경향이 있다. 따라서 건조 장치에서 소결장치로 이송하는 동안 산화의 어려움을 최소화하기 위해 최대온도를 180°C로 선정하였다. Ar-4% H_2 분위기는 이러한 온도 수행과정에서 우라늄산화물을 UO_2 로 환원시킨다. 오랜 시간 동안 냉각하는 것이 로의 특성이지만, 20°C/min 이상의 급속한 냉각이라도 구에는 영향을 주지 못한다. 냉각하는 동안에 불활성가스 분위기를 유지하는 것은 O_2 가 존재하면 UO_2 의 산화가 일어나기 때문이다. 소결된 UO_2 구형입자는 100°C 이하의 공기분위기에서 반응성이 거의 없다.

건조와 소결장치는 실험실 규모의 소형 회분식 장치를 사용한다. 제조된 입자 수집기와 건조기는 600-ml의 여과갈매기로 Pyrex를 가공해서 사용한다. 건조기는 실험실의 전기 오븐 속에 설치되어 있고 Ar 공급관과 증류 플라스크로부터의 수증기 공급관이 연결되어 있다. 소결은 muffle furnace에서 알루미나 도가니를 이용하여 수행하며 분위기 조절이 가능하도록 되어 있다.

4) 결과 및 물질수지

소결된 미세구의 입도분포를 표 4에 나타내었다. 사용된 노즐의 내경은

Table 4. Size Distribution of UO₂ Spheres Produced during Nonfluidized Column Demonstration Run

Batch	proportion, %, in each size range(μm)					
	<125	125-149	149-177	177-210	210-250	>250
1	11.8	6.7	75.8	5.7	0.07	0.03
2	14.7	7.1	73.4	4.5	0.09	0.09
3	14.4	7.4	68.5	9.3	0.3	0.15
4	15.3	9.0	67.5	8.1	0.1	-
5	17.9	8.6	65.6	7.6	0.2	0.09
6	10.1	5.4	74.2	10.2	0.1	-
7	10.3	7.2	71.6	10.6	0.2	0.07
8	13.3	7.6	67.7	10.3	0.6	0.4
9	11.7	6.6	71.3	9.9	0.5	0.1
10	9.7	7.1	64.6	16.3	0.7	1.6
11	12.4	6.6	70.7	9.8	0.3	0.2
12	14.7	13.5	67.1	4.4	0.1	0.1
13	9.7	7.1	79.1	4.0	-	-
14	10.8	19.1	55.9	13.3	0.8	0.1
total weight, g	1542.4	1020.2	8356.2	1066.5	35.8	25.2
% of grand total	12.8	8.5	69.4	8.9	0.3	0.2

0.33 mm이고, 줄의 공급속도는 7.3 cm³/min으로 진동은 가하지 않았다. 비유동층 컬럼을 이용하여 연속조업하였으며, 제조 용량은 약 2.9 kg-UO₂/day이다.

소결된 미세구의 물리.화학적 물성은 다음과 같다. 밀도는 이론밀도의 97 ~ 100%; O/U는 2.003 ~ 2.005; 구형도($d_{\text{max}}/d_{\text{min}}$)는 1.02 ~ 1.03; 탄소 및 철 함량은 각각 24 ~ 60 ppm 및 12 ~ 46 ppm이었다. 진동을 가하지 않아도 크기 조절이 잘 되었으며, 각 실험에서 얻어진 입자의 표준편차는 약 10%를 나타내었다. 표면 다공성은 매우 적었으며, 표면적은 8 ~ 400 m²/kg, 가스 방출량은 4 cm³/g을 나타내었다. 건조, 소결된 구형입자의 SEM 분석으로부터 둥근 모양으로 균열 및 표면의 결함은 찾아볼 수 없었다.

비유동층 컬럼을 이용하는 운전의 특성상 우라늄의 손실은 없으나, 운전동안 2.7 ~ 2.2%의 손실이 발생되었다. 이러한 손실은 공기분위기에서 건조된 입자들

의 크기나 형상을 측정하기 위해 시료를 채취했기 때문이다.

CUSP 졸 공정을 이용하여 비유동층 컬럼으로 탈수제로 2-ethyl-1-hexanol을 사용해서 고밀도 UO_2 미세구를 제조하는 공정에 대해서 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) U(IV) 공급액은 회분식 슬러리 우라늄 환원을 사용해서 쉽게 제조할 수 있다. 균일한 환원을 위해서 과격한 교반이 필요하며, 환원의 완료 여부는 Redox potential을 측정하여 결정한다.

(2) CUSP 공정은 완전히 결정 상태로 U(IV)의 농도가 85 ~ 87%인 1.0 ~ 1.4 M의 UO_2 졸을 제조하기 위한 회분식 공정이다. 비교적 단순한 장비와 방법에 의해 재현성이 좋은 졸을 제조할 수 있으며, 배치 간 장비 세척 시에 유기용매에 약간의 우라늄 손실이 있다. 우라늄은 쉽게 회수되며, 졸 제조의 수율은 92 ~ 98% 정도를 나타낸다.

(3) 비유동층 컬럼의 운전으로부터 약 3 kg- UO_2 /day의 우라늄을 만족스럽게 생산할 수 있었다. 모세관 노즐에서 막힘 문제가 있었지만 쉽게 제거될 수 있었으며, 2-ethyl-1-hexanol은 양호한 상태로 재순환이 가능하였다. Span 80을 약 0.1 vol% 정도 첨가하여 둥근 모양의 미세구를 얻을 수 있었으며, 가동율은 96% 이었다.

(4) 고밀도의 중간 크기 UO_2 미세구를 제조하기 위한 CUSP 비유동층 컬럼 공정의 상용화 가능성을 보여줄 수 있었다.

나. 외부 겔화 공정

SNAM 공정은 UN 용액을 초기물질로 사용한다. 용액의 아무런 사전 전처리가 없으며, 과잉의 산이나 염들에 대해서도 어느 정도 허용된다. 유기고분자 물질과 다른 첨가제들은 액적을 형성하기 전에 UN 용액과 단순히 혼합한다. 최종 공급용액은 0.5 ~ 0.8 M의 [U], 50 ~ 300 kg/m³ THFA, 5 ~ 10 kg/m³ Methocel, 0.2 ~ 1 M HNO₃ 용액으로 구성된다. THFA는 용액의 점도를 증가시키고, 겔화에 도움을 주며, 고분자물질이 산에 의해 공격당하는 것으로부터 보호한다.

UO_2 미세구는 수소나 Ar-4% 수소 분위기에서 200 ~ 300°C/hr의 가열속도로 1300 ~ 1350°C까지 가열하고 1 시간 정도 유지하면 이론밀도의 96%에 상당하는 입자를 얻을 수 있으며, 98.8%의 이론밀도를 갖는 입자를 얻기 위해서는 1600°C를 유지해야 한다.

영국의 특허 보고에 의하면 UO_2 미세구 생산을 위해서 2 가지 예를 보여주고 있다. 공급용액은 80 g-UNH, 4 ml의 glacial acetic acid, 84 g-고분자 용액을 사용한다. 고분자 용액은 15 g-Wisprofloc P를 포함해서 150 ml를 만든다. 공급용액은 암모니아수에 액적으로 떨어뜨리고, 1 시간 동안 숙성하여 물로 세척한 후 상온에서 건조한다. 건조된 미세구는 CO_2 분위기에서 $850^\circ C$ ($50^\circ C/hr$ 의 가열속도)에서 하소한 후, 수소분위기에서 $100^\circ C/hr$ 가열속도로 $1450^\circ C$ 까지 소결한다. 또 다른 예로는 1 g- UO_2F_2/ml 25ml에, 3.75 g Wisprofloc W, 10 ml formamide를 첨가해서 최종 부피 45 ml를 만든 후 이 공급용액을 암모니아에 액적으로 떨어뜨린다. 져어있는 겔 미세구는 세척해서 물속에서 가열한 후 상온의 공기분위기에서 건조한다.

KFA 공정은 공급용액 제조에 원래 PVA를 사용하고 겔화 용액으로 Ketone을 사용하였다. 공급용액의 성분은 502 kg/m^3 U, 160 kg/m^3 NH_4NO_3 , 240 kg/m^3 urea, 3 kg/m^3 계면활성제(Atlas G 1554), 25 kg/m^3 PVA로 구성되었다. 독일 연구자들은 위의 제조방법에서 PVA를 제거할 방법에 대한 연구를 수행하였다. 개발된 방법으로 1.5 M U, 1.1 kg urea/kg-U, 550 g- $NH_4NO_3/kg-U$ 를 사용하는 방법이다. 이 용액을 가열해서 urea를 분해시켜 용액의 최종 pH를 3.6으로 조절한다. 액적을 암모니아수에서 겔화시키고, $60^\circ C$, 7 M NH_4OH 속에서 10 분 동안 숙성시키고, 분리해서 건조한 후 $600 \sim 700^\circ C$ 에서 하소시키고, $1800 \sim 2500^\circ C$ 에서 소결하면 $200 \sim 300\ \mu m$ 의 UO_2 미세구를 얻을 수 있다.

HOBEG 공급용액은 UN, PVA, THFA를 포함하는 첨가제들과 물로 구성된다. 진동 장치를 사용해서 1000 ~ 2000 액적/min의 속도로 액적을 생성하여 0.2 ~ 0.3 m 길이의 암모니아 가스층을 통과시킨 후 암모니아수에서 겔화시킨다. 이를 암모니아수로 세척하고 isopropanol로 탈수시킨 후 $80^\circ C$ 에서 진공으로 건조한다. 건조된 미세구는 $300^\circ C$ 의 공기분위기에서 하소하고 $1700^\circ C$ 수소분위기에서 소결하면 $200\ \mu m$ 크기의 UO_2 미세구를 얻을 수 있으며, 이때 이론밀도의 95% 정도를 나타낸다.

GA에서 UO_2 미세구를 제조하는 방법은 UN 용액에 착염제 및 겔화제를 첨가해서 암모니아수 컬럼에서 액적을 형성시키고 겔화시킨다. 겔은 10%- NH_4OH 용액에서 수집되고 6 단계의 향류흐름 컬럼에서 세척한 후 4 단계의 알코올 컬럼을 통과하면서 물이 추출된다. 이렇게 제조된 미세구는 마이크로파 건조기에서 회분식 형태로 건조된다. 건조된 미세구는 $600^\circ C$ 유동층 반응기에서 하소하고, 역시 유동층 반응기에서 $1700^\circ C$ 로 소결한다. 이 미세구는 $200 \sim 350\ \mu m$ 를 갖는

것으로 보고되었다.

위에서 언급한 외부 겔화 공정에 대한 대형화 시설을 정리하면 표 5와 같다.

다. 내부 겔화 공정

KEMA 공정을 사용해서 이론밀도의 99%에 이르는 매끄러운 구형 입자를 제조하였다. C와 Cl의 함량은 10 ppm 미만이었으며, 금속 불순물은 사용범위를 만족한다. 노즐 당 제조 용량은 큰 구들인 경우 340 g-UO₂/hr를 얻을 수 있었으며, Petten에 있는 대용량 시설에서 500 kg의 큰 구들을 생산하였다.

Julich의 KFA에 있는 원자로 재료를 위한 연구소에 의해 개발된 가수분해 공정은 KEMA 공정과는 다른 관점에서 공정을 개발하였다. UN 용액에 urea와 HMTA를 고체 상태로 물 비가 각각 2.0과 2.3이 되도록 첨가하였다. 이 혼합물을 냉각된 이중-유체 노즐을 사용해서 90℃로 유지된 paraffin oil로 투입한다. 미세구들로부터 NH₄NO₃, urea, HMTA 등을 제거하기 위해 여러 시간 동안 NH₄OH로 세척하고 petroleum ether를 사용해서 paraffin oil을 세척한다. 세척의 마지막 단계는 CO₂가 존재하지 않는 분위기에서 수행하여야 하는데, 이는 U(VI) carbonate 착염의 형성을 피하기 위해서다.

Table 5. Pilot Plants of External Chemical Gelation Process

Process	Site	Kernel composition	Capacity, kg/day
SNAM	San Donato Milanese	UO ₂ , ThO ₂ , (Th,U)O ₂	10
SNAM	Casaccia, Rome, CNEN	PuO ₂ , (U,Pu)O ₂	3
SNAM	Springfields, BNFL	UO ₂	20
KFA	KFA, Julich	ThO ₂ , (Th,U)O ₂	12
Harwell	Harwell, Berks, AERE	UO ₂ , PuO ₂ , (U,Pu)O ₂	17
HOBEG	HOBEG, Hanover	UO ₂ , ThO ₂ , (Th,U)O ₂	18
NUKEM		ThO ₂ , (Th,U)O ₂	60-100
GA	San Diego, Calif.	ThO ₂	240
GA	San Diego, Calif.	UO ₂	24

상온에서 70℃까지 공기분위기에서 건조한 후, 미세구들은 Ar-4% H₂를 흘리면서 1300℃까지 가열하고 동일한 분위기로 5 시간 동안 소결한다. 이 방법으로 제조된 미세구 입자의 크기는 100 ~ 900 μm까지 제조할 수 있으며, 평균적으로 750±50 μm, 0.7%의 다공성, 이론밀도의 99%를 얻을 수 있다. 중간 크기의 입자는 대형 시설을 사용해서 250 μm 크기의 입자를 노즐 당 100 g-UO₂/hr의 속도로 제조할 수 있다. 이 미세구 입자들은 1200 ~ 1700℃의 수소 분위기에서 하소와 소결하면 이론 밀도의 98%를 갖는 210±30 μm의 입자를 제조할 수 있다.

Karlsruhe에 있는 초우라늄 연구소에서는 100 ~ 1000 μm의 UO₂ 미세구를 KEMA 공정을 이용해서 제조하였다. 공급용액은 3 M ADUN 용액에 물 비가 0.75 ~ 1.25 사이인 3 M의 HMTA와 urea를 첨가해서 제조하였다. 만약 urea나 HMTA를 생략하거나, HMTA/urea가 1.0보다 크면 이 공정은 실패한다. 공급용액은 paraffin oil-perchloroethylene 혼합액에 분산시키며, 혼합액의 비중은 85 ~ 97℃에서 1.4를 나타낸다.

제조된 미세구 입자는 오일을 제거하기 위해 먼저 CCl₄에 세척하고, NH₄NO₃, urea, HMTA 등을 제거하기 위해 NH₄OH로 세척한다. 미세구는 공기분위기에서 상온 혹은 진공으로 건조한다. N₂-8% H₂ 분위기에서 300℃/hr 속도로 1400℃까지 가열하여 3 시간 동안 유지함으로써 소결 및 환원을 수행한다. 이론밀도의 99%까지 얻을 수 있으며, C의 함량은 200 ppm 미만이다. 만약 1200℃까지 소결하면 이론밀도의 96 ~ 98%까지 얻을 수 있다.

제 3 장 결 론

본 보고서에서는 고온가스냉각로에서 사용되는 TRISO 핵연료 제조에 요구되는 미세한 구형의 연료핵 입자 제조기술 중에서 습식 화학공정에 대한 기술현황을 조사하였다. 습식 화학공정은 높은 구형도와 균일한 입자크기 및 화학적 조성을 가지는 연료핵을 제조할 수 있으며, 1) 원료용액(졸 또는 broth) 제조공정, 2) 원료용액의 액적을 적절한 매체를 사용하여 겔화시키는 공정, 3) 겔 입자의 세척 및 건조, 4) 하소와 소결을 통해 고밀도의 구형 연료핵(kernel) 제조공정의 4 단계 공정으로 구성된다. 원료용액은 적절한 분사장치에 의해 액적으로 생성되며, 생성된 액적의 겔화 방법에 따라 수분 추출 방법과 암모니아 겔화 방법으로 구분하고, 암모니아 겔화 방법은 또다시 암모니아의 공급 방법에 따라 내부 겔화법과 외부 겔화법으로 구분된다. 본 보고서에서는 일반적인 졸-겔 공정에 대해 고찰하고 세 가지 겔화 방법의 구체적인 공정 조건 및 공정에 따른 연료핵 제조 기술현황 분석으로부터 각 공정에 대한 장단점을 파악하고자 하였다.

상기에서 고찰한 바와 같이 수분 추출 겔화 공정은 미국의 주도하에 개발되었으며, 직경이 600 μm 의 미세구를 성공적으로 제조하였다. 그러나 이 공정은 우리나라에 적용하는 것에는 한계가 있었으며, 특히 600 μm 이상의 크기로 제조하기에는 부적합하였다. 이러한 문제점을 극복하기 위해서는 유럽에서 개발된 화학물질 이용 겔화 공정이 적합하다. 이 공정은 암모니아를 사용하여 ammonium diuranate의 빠른 침전에 의한 급속한 겔화를 진행시키며, 여러 가지 유기물 첨가제를 혼합하여 사용함으로써 겔 구조를 견고히 지지할 수 있다. 내부 및 외부 겔화 공정 공히 직경이 1200 μm 인 urania 또는 urania-plutonia 미세구를 제조할 수 있다. ORNL에서는 두 가지 공정을 비교 평가하여 내부 겔화 공정을 채택하였다.

액적 형성은 실험실 규모에서 요구되는 모든 크기로 용이하게 수행되었다. 큰 크기의 미세구를 제조하기 위해서는 층류(laminar)의 진동노즐을 사용하였으며, 크기의 조절 및 제조 용량은 만족하였으나, 원격조작에 대한 설계 및 시험이 요구된다. 작은 크기의 미세구를 제조하기 위해서 난류를 이용한 이중-유체 노즐을 사용하였으나 요구되는 사양보다 더 넓은 범위의 입도분포를 보였다.

세척 및 건조 역시 용이하게 수행되었으나, 회분식 공정에 의한 것으로 연속공정에 대한 설계 및 시험이 수행되어야 한다. 작은 크기의 미세구에 대해 어려움

이 있었으며, 세척된 미세구의 이송에 있어 수력학적 방법보다는 자유낙하 또는 공압에 의한 이송 방법이 바람직할 것으로 사료된다. 하소 및 소결은 회분식 공정에 의해 수행되어 이론밀도의 98%에 이르는 미세구를 얻었으나, 이 공정 역시 내부 분위기 제어, 평균체류시간, 균일 조건 등의 조절이 가능한 대용량의 연속 공정에 대한 연구가 필요하다.

제조되는 미세구의 밀도, 크기, 형상, 조성, 분쇄강도, 미세조직 등과 같은 입자의 특성분석 기술이 개발되었으나, 좀 더 빠른 화학분석 방법이 요구된다. 발생하는 폐기물에 대한 직접적인 연구개발은 수행되지 않았으나, 발생하는 유기용매, 폐기 장비, 제염 용액 등과 같은 일상적인 폐기물은 일반적인 방법에 의해 취급될 수 있다. 주된 폐기물인 질화암모늄은 용융염에서 촉매를 이용하여 분해하거나 또는 암모니아 및 질산으로 재사용된다. urea 및 HMTA와 같이 주로 내부 겔화 공정에서 사용되는 유기물질에 대한 처리공정은 개발되어야 한다.

한편, 현재 개발이 진행 중인 중국의 경우에는 외부 겔화 공정과 내부 겔화 공정을 혼합한 공정을 개발하고 있으며, 이를 total 겔화 공정이라 명명하였다. 이 공정은 UN 용액에 외부 겔화 공정에서 사용하는 첨가제로 urea, THFA, PVA와 내부 겔화를 위한 HMTA를 혼합하여 공급용액을 제조하는 방법으로, 공급용액의 적절한 배합 비율 및 제조 방법에 의한 점도, pH, NO_3^-/U 의 몰 비 등과 같은 공급용액의 물리화학적 성질이 미세구 제조 공정의 최대 관건이 될 것으로 사료된다.

다음의 표 6에서 표 11까지에 과거의 미국과 유럽에서의 제조 조건 및 중국과 일본의 최신 동향을 요약하였다.

Table 6. Characteristics of the Kernel Fabrication by Internal Chemical Gellation

	BARC[36]	ORNL[37]	KFA	Transuranium Institute
kernel material	UO ₂	UO ₂	UO ₂	UO ₂
gel precipitation	internal	internal	internal	internal
broth composition	aqueous solution of uranyl nitrate, urea, HMTA	aqueous solution of uranyl nitrate, urea, HMTA	aqueous solution of uranyl nitrate, urea, HMTA	aqueous solution of uranyl nitrate, urea, HMTA
droplet formation	-	vibrating nozzle	two-fluid nozzle	-
gellation medium	silicone oil at 90°C	hot silicone oil	Paraffin oil at 90°C	Paraffine oil – perchloroethylene
washing & aging	2 M NH ₄ OH solution and CCl ₄	0.5 M NH ₄ OH solution and TCE	petroleum ether and NH ₄ OH solution	NH ₄ OH solution and CCl ₄
drying	air at 100°C	air with heat lamp for 21 hrs	air at 70°C	air at room temp. or vacuum elevated temp.
calcination	air at 500°C	-	-	-
reduction	N ₂ + 8% H ₂ At 600°C	Ar + 4% H ₂ at 600°C for 5 hrs	-	-
sintering	N ₂ + 8% H ₂ at 1250°C for 3 hrs	Ar + 4% H ₂ at 1550°C for 5 hrs	Ar + 4% H ₂ at 1300°C	N ₂ + 8% H ₂ at 1400°C
sieving	500-700 μm (1.0-1.4 M U) 70-100 μm (0.7-0.9 M U)	350-500 μm	100-900 μm	-

Table 7. Characteristics of the Kernel Fabrication by External Chemical Gelation

	SNAM[18]	Harwell	NUKEM	HOBEG	KFA	Brace [38]	GA
kernel material	UO ₂	UO ₂	UO ₂	UO ₂	UO ₂	UO ₂	UO ₂
gel precipitation	external	external	external	external	external	external	external
broth composition	aqueous solution of uranyl nitrate, Methocel, THFA, HNO ₃	aqueous solution of uranyl nitrate, Dextran	aqueous solution of uranyl nitrate, urea, THFA, PVA	aqueous solution of uranyl nitrate, THFA, PVA	aqueous solution of uranyl nitrate, urea, NH ₄ NO ₃ , PVA	aqueous solution of uranyl nitrate, PVA	aqueous solution of uranyl nitrate, complexing & gelling agents
droplet formation	two-fluid nozzle	vibrating nozzle	vibrating nozzle	vibrating nozzle	vibrating nozzle	vibrating nozzle	-
gellation medium	air, NH ₃ gas, NH ₄ OH solution	air, NH ₃ gas, NH ₄ OH solution	air, NH ₃ gas, NH ₄ OH solution	air, NH ₃ gas, NH ₄ OH solution	air, NH ₃ gas, NH ₄ OH solution	air, NH ₃ gas, NH ₄ OH solution	air, NH ₃ gas, NH ₄ OH solution
washing & aging	NH ₄ OH solution at 35°C and water	NH ₄ OH solution and water	isopropanol	NH ₄ OH solution and isopropanol	7 M NH ₄ OH solution At 60°C	isopropanol	water and alcohol
drying	azeotropic distillation with CCl ₄	room temperature	vacuum at 100°C	vacuum at 80°C	air at 200-250°C	air at 100-180°C	microwave
calcination	air at 450-600°C	CO ₂ at 850°C	air at 300°C	air at 300°C	600-700°C	air at 500-600°C	600°C in fluidized bed reactor
reduction	-	-	-	-	Ar + 4% H ₂ at 600°C	-	-
sintering	H ₂ or Ar + 4% H ₂ at 1300-1350°C	H ₂ at 1450°C	-	H ₂ at 1700°C	Ar + 4% H ₂ at 1800-2500°C	H ₂	1700°C
sieving	-	-	-	200 μm	200-300 μm	-	200-300 μm

Table 8. Characteristics of the Kernel Fabrication in U.S. and Germany[39]

country	U.S.	Germany
kernel material	HEU-UCO	LEU-UO ₂
gel precipitation	internal	external
broth composition	aqueous solution of uranyl nitrate, carbon-black, Tamol, urea, HMTA	aqueous solution of uranyl nitrate, PVA and other non-specified additives
droplet formation	vibrating nozzle	vibrating nozzle
gelation	trichloroethylene	ammonia gas and ammonia solution
washing	ammonia solution and clean water	ammonia solution and isopropanol
drying	air at 60°C	air at 80°C
calcination	air at 350°C	air at 300°C
reduction	H ₂ at 1600°C	N/A
sintering	CO at 1800°C	H ₂ at 1600–1700°C

Table 9. Characteristics of the Kernel Fabrication in Germany

Germany	Nuc. Technol. 42, 163(1979)[40]	Nuc. Technol. 45, 287(1979)[41]
kernel material	UO ₂	natural ThO ₂ , (Th,U)O ₂
gel precipitation	external	external
broth composition	aqueous solution of uranyl nitrate, urea, and NH ₄ NO ₃	aqueous solution of thorium and uranyl nitrate, ammonia gas
droplet formation	vibrating nozzle	vibrating nozzle
gelation	air, ammonia gas and ammonia solution	air, ammonia gas, ammonia solution + 4M NH ₄ NO ₃ /ℓ
washing and aging	washing 7M/ℓ ammonia solution and aging in 7M/ℓ in ammonia solution at 60°C (30 min)	water + 1% ammonia solution
drying	180°C in wet condition (10 min)	250°C in wet air (10 min)
calcination	none	none
reduction	H ₂ or Ar/H ₂ at 600–700°C	H ₂ or Ar/H ₂ at 500°C
sintering	H ₂ or Ar/H ₂ at 1400°C	H ₂ or Ar/H ₂ at 1400°C
sieving	200 μm	500 μm

Table 10. Characteristics of the Kernel Fabrication in China

China	J. Nuc. Sci. Technol. 41(9), 943(2004)[4]	J. Nuc. Sci. Technol. 37(9), 802(2000)[5]
kernel material	17%-UO ₂	LEU-UO ₂
gel precipitation	total	total
broth composition	aqueous solution of uranyl nitrate, urea, 4-HF, PVA and HMTA	aqueous solution of uranyl nitrate, urea, 4-HF, PVA and HMTA
droplet formation	vibrating nozzle	vibrating nozzle
gelation	air, ammonia gas and ammonia solution	air, ammonia gas and ammonia solution
washing and aging	ammonia solution aging at 50°C and washing	ammonia solution
drying	vacuum	N/A
calcination	air at 500°C	air at 500°C
reduction	H ₂ at 600–700°C	H ₂ at 900°C
sintering	H ₂ at 1500°C	H ₂ at 1550°C
sieving	450–550 μm	450–550 μm

Table 11. Characteristics of the Kernel Fabrication in Japan

Japan	J. Nuc. Mater. 254, 14(1998)[42]
kernel material	UO ₂
gel precipitation	internal
broth composition	aqueous solution of uranyl nitrate, urea, HMTA
droplet formation	-
gelation	air, 0.5M ammonia solution
washing and aging	aging in 0.5M/l ammonia solution at 60-80°C (10 min) and 0.1M/l NH ₄ NO ₃ solution at 60-80°C (0.5-1 h) washing in 0.5M/l ammonia solution
drying	evaporation at room temp. and 130°C in a dryer(2 h)
calcination	none
reduction	-
sintering	Ar/4%H ₂ at 1300°C
sieving	200 μm

참 고 문 헌

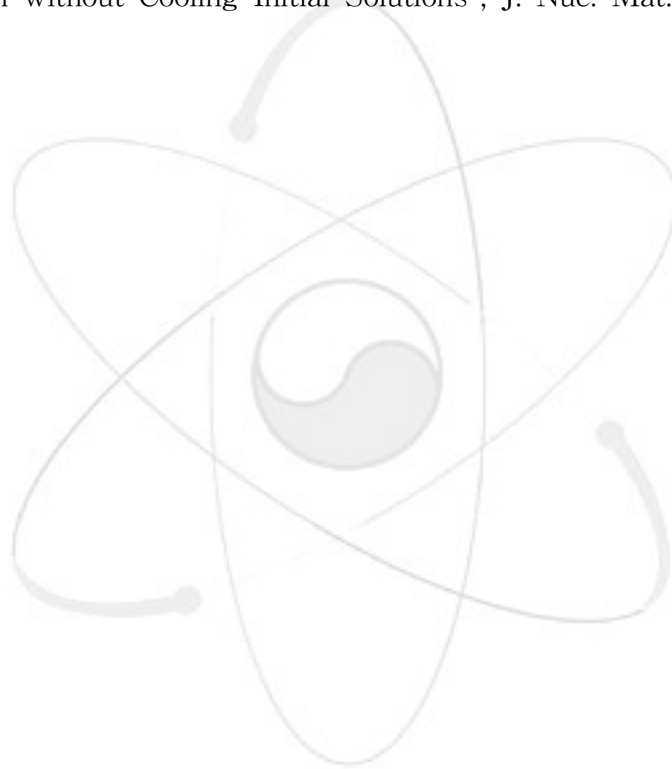
1. F. Charollais, "CEA & AREVA HTR Fuel Particles Manufacturing and Characterization R&D Program", ATALANTE 2004-Advances for Future Nuclear Fuel Cycles, Nimes, France, June 21-25, 2004, O14-01(2004).
2. H. Nickel, et al., "Long Time Experience with the Development of HTR Fuel Elements in Germany", Nuc. Eng. Des., 217(1-2), 141(2002).
3. S. Fujigawa, et al., "Achievement of Reactor-Outlet Coolant Temperature of 950°C in HTTR", J. Nuc. Sci. Technol., 41(12), 1245(2004).
4. X. Fu, "Preparation of UO₂ Kernel for HTR-10 Fuel Element", J. Nuc. Sci. Technol., 41(9), 943(2004).
5. C. Tang, et al., "Research and Development of Fuel Element for Chinese 10 MW High Temperature Gas-cooled Reactor", J. Nuc. Sci. Technol., 37(9), 802(2000).
6. R.L. Beatty, R.E. Norman, and K.J. Notz, "Gel-Sphere-Pac Fuel for Thermal Reactions - Assessment of Fabrication and Irradiation Performance", ORNL-5469(1979).
7. P.A. Haas, "Gel Processes for Preparing Ceramics and Glasses", Chem. Eng. Prog., 85(4), 44(1989).
8. F.W.v.d. Bruggen, et al., "A U(VI) Process for Microsphere Production", Symposium on Sol-Gel Processes and Reactor Fuel Cycles, Gatlinburg, Tennessee, May 4-7, 1970, pp. 253-263(1970).
9. P.A. Haas, F.G. Kitts, and H. Beutler, "Preparation of Reactor Fuels by Sol-Gel Processes", Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., 63, 16(1967).
10. P.A. Haas, et al., "Consolidated Fuel Recycle Program - Refabrication", ORNL/TM-6850(1979).
11. J.L. Botts, R.J. Raridon, and D.A. Costanzo, "Density, Acidity and Conductivity Measurements of Uranyl Nitrate - Nitric Acid Solution" ORNL/TM-6491(1978).
12. P.A. Haas, "Resin Based Preparation of HTGR Fuels: Operation of an Engineering-Scale Uranium Loading System", ORNL-5300(1977).

13. E.H.P. Cordfunke, "On the Uranates of Ammonium-I the Ternary System $\text{NH}_3\text{-UO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ", J. Inorg. Nucl. Chem., 24(3), 303(1962).
14. W.I. Stuart and T.L. Whateley, "Composition and Structure of Ammonium Uranates", J. Inorg. Nucl. Chem., 31(6), 1639(1969).
15. M.C. Burrell and D.A. Lee, "Analyses of UO_3 Gel Microsphere Decomposition Products by Mass Spectrometry", ORNL/TM-6649(1979).
16. J.P. McBride, et al., "Laboratory Studies of Sol-Gel Processes at the Oak Ridge National Laboratory", ORNL/TM-1980(1967).
17. P.A. Haas, et al., "Engineering Development of Sol-Gel Processes at the Oak Ridge National Laboratory", ORNL/TM-1978(1968).
18. G. Brambilla, et al., "The SNAM Process for the Production of Ceramic Nuclear Fuel Microspheres", Symposium on Sol-Gel Processes and Reactor Fuel Cycles, Gatlinburg, Tennessee, May 4-7, 1970, pp. 191-209(1970).
19. A.G. Facchini, "The SNAM Process for the Preparation of Ceramic Nuclear Fuel Microspheres: Continuous Production Technique", Energ. Nucl., 17, 225(1970).
20. C.J. Hardy and E.S. Lane, "Gel Process Development in the United Kingdom", Symposium on Sol-Gel Processes and Reactor Fuel Cycles, Gatlinburg, Tennessee, May 4-7, 1970, pp. 137-149(1970).
21. H. Huschka, et al., "Kernel Fabrication for Different Fuel Cycles in Germany", IAEA-161, pp. 37-47(1974).
22. F.W.v.d. Bruggen, et al., "Sol-Gel Processes for the Preparation of Spherical Thorium-Containing Fuel Particles", CONF-660524(1968).
23. H. Bairiot, L. Aerts, and M. Gaube, "Work Performed in Belgium on Particles Obtained by a Liquid Route", IAEA-161, pp. 79-95(1974).
24. V.M. Makarov, B.A. Semenov, and A.S. Skotnikov, "Study of Sol-Gel Processes in the Russia", IAEA-161, pp. 71-78(1974).
25. E. Zimmer, P. Naefe, and H. Ringel, "Continuous Working Process for the Production of ThO_2 and $(\text{Th,U})\text{O}_2$ Fuel Kernels", Trans. Am. Nucl. Soc., 20, 591(1975).
26. A.G. Facchini, "Ceramic Nuclear Fuel Microspheres by the Gel-Supported

- Precipitation Process", Trans. Am. Nucl. Soc., 13, 46(1970).
27. A.G. Facchini and P. Gerontopoulos, "Present State of the Art of the SNAM Process for Preparation of Ceramic Nuclear Fuel Microspheres", IAEA-161, pp.227-245(1974).
 28. H.D. Ringel and E. Zimmer, "Simplified Preparation of ThO₂ and (Th,U)O₂ Fuel Kernels", Trans. Am. Nucl. Soc., 27, 292(1977).
 29. J.B.W. Kanji, A.J. Noothout, and O. Votocik, "The KEMA U(VI)-Process for the Production of UO₂ Microspheres", IAEA-161, pp. 185-195(1974).
 30. K.P. Louwrier and H. Schonherr, "Fabrication of (Pu-U) Oxide Microspheres Using an Internal Gelation Method", J. Nucl. Mater., 51, 232(1974).
 31. K.P. Louwrier and T. Steemers, "Sol-Gel Process Development at the European Institute for Transuranium Elements, Karlsruhe, Germany", Symposium on Sol-Gel Processes and Reactor Fuel Cycles, Gatlinburg, Tennessee, May 4-7, 1970, pp. 244-252(1970).
 32. R. Forthmann and G. Blass, "Fabrication of Uranium-Plutonium Oxide Microspheres by the Hydrolysis Process", J. Nucl. Mater., 64, 275(1977).
 33. M.H. Lloyd, et al., "Crystal Habit and Phase Attribution of U(VI) Oxides in a Gelation Process", J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 1141(1976).
 34. J.P. McBride, et al., "Preparation of UO₂ Microspheres by a Sol-Gel Technique" ORNL-3874(1966).
 35. D.E. Ferguson, et al., "Status and Progress Report for Thorium Fuel Cycle Development", ORNL-3385(1962).
 36. V.N. Vaidya, "Sol-Gel Process for Ceramic Nuclear Fuels", BARC Newsletter, <http://www.barc.ernet.in/webpages/letter/2002/200203-01.pdf>.
 37. J.L. Collins, "Production of Depleted UO₂ Kernels for the Advanced Gas-Cooled Reactor Program for Use in TRISO Coating Development", ORNL/TM-2004/123(2004).
 38. E. Brandau, "Microspheres of UO₂, ThO₂, and PuO₂ for the High Temperature Reactor", Proceedings of the Conference on High Temperature Reactors, Petten, NL, April 22-24(2002).
 39. D.A. Petti, et al., "Key Differences in the Fabrication, Irradiation and High

Temperature Accident Testing of US and German TRISO-Coated Particle Fuel, and Their Implications on Fuel Performance", *Nuc. Eng. Des.*, 222, 281(2003).

40. P. Naefe and E. Zimmer, "Preparation of Uranium Kernels by an External Gelation Process", *Nuc. Technol.*, 42(2), 163(1979).
41. H.D. Ringel and E. Zimmer, "The External Gelation of Thorium Process for Preparation of ThO₂ and (Th,U)O₂ Fuel Kernels", *Nuc. Technol.*, 45(10), 287(1979).
42. S. Yamagishi, "A New Internal Gelation Process for Fuel Microsphere Preparation without Cooling Initial Solutions", *J. Nuc. Mat.*, 254, 14(1998).



서 지 정 보 양 식

서 지 정 보 양 식					
수행기관보고서번호		위탁기관보고서번호		표준보고서번호	
KAERI/AR-738/2005					
제목 / 부제		고온가스로 UO ₂ 연료핵 제조를 위한 Sol-Gel 기술			
주저자		오 승 철			
연구자 및 부서명		정 경 채, 김 연 구, 조 문 성, 이 영 우(기술총괄팀)			
출판지	대전	발행기관	한국원자력연구소	발행년	2005. 9
페이지	59 p.	도표	있음(○), 없음()	크기	29.5 cm.
참고사항					
공개여부	공개(○), 비공개()		보고서종류	기술현황분석보고서	
비밀여부	대외비(), -- 급비밀				
연구위탁기관			계약번호		
초록 (15-20줄내외)		<p>고온가스냉각로에서 사용되는 TRISO 핵연료 제조에 요구되는 미세한 구형의 연료핵 입자 제조기술 중에서 습식 화학공정에 대한 기술현황을 조사하였다. 습식 화학공정은 높은 구형도와 균일한 입자크기 및 화학적 조성을 가지는 연료핵을 제조할 수 있으며, 1) 원료용액(졸 또는 broth) 제조공정, 2) 원료용액의 액적을 적절한 매체를 사용하여 겔화시키는 공정, 3) 겔 입자의 세척 및 건조, 4) 하소 및 소결 과정을 통해 고밀도의 구형 연료핵(kernel) 제조공정의 4 단계 공정으로 구성된다. 원료용액은 적절한 분사장치에 의해 액적으로 생성되며, 생성된 액적의 겔화 방법에 따라 수분 추출 방법과 암모니아 겔화 방법으로 구분하고, 암모니아 겔화 방법은 또다시 암모니아의 공급 방법에 따라 내부 겔화법과 외부 겔화법으로 구분된다. 본 보고서에서는 일반적인 졸-겔 공정에 대해 고찰하고 세 가지 겔화 방법의 구체적인 공정 조건 및 공정에 따른 연료핵 제조 기술현황 분석으로부터 각 공정에 대한 장단점을 파악하고자 하였다.</p>			
주제명키워드 (10단어내외)		졸-겔 공정, 수분추출공정, 내부 겔화 공정, 외부 겔화 공정, 연료핵, 고온가스냉각로, TRISO			

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET					
Performing Org. Report No.		Sponsoring Org. Report No.		Standard Report No.	
KAERI/AR-738/2005					
Title / Subtitle					
Sol-Gel Technology for the Preparation of UO ₂ Fuel Kernel for HTGR					
Main Author		Oh Seung Chul			
Researcher and Department		Jeong Kyung Chai, Kim Yeon Ku, Cho Moon Sung, Lee Young Woo			
Publication Place	Daejon	Publisher	KAERI	Publication Date	2005. 9
Page	59 p.	Ill. & Tab.	Yes(○), No ()	Size	29.5 cm.
Note					
Open	Open(○), Closed()		Report Type	Technical report	
Classified	Restricted(), ___Class Document				
Sponsoring Org.				Contract No.	
Abstract (15-20 Lines)		<p>Technologies for the fuel kernel preparation for HTGR by wet process have been reviewed. Kernel with good sphericity, uniform size and chemical composition can be prepared by wet process. Sol-gel preparation is based on four major steps: (1) preparation of a sol or of a special solution(broth), (2) gelation of droplets of sol or broth to give semi-rigid spheres, and (3) washing and drying of gel droplets, (4) calcination and sintering of these spheres to a high density. After sol drop is formed, gelation may be accomplished by water extraction or ammonia gelation. Ammonia gelation can be accomplished either externally, via ammonia gas and ammonium hydroxide solution, or internally, via an added ammonia donor such as hexamethylenetetramine. Review of general sol-gel process and of specific process condition in the three different processes have been conducted, to establish the basic knowledge and to compare the advantages and disadvantages of the processes.</p>			
Subject Keywords (About 10 words)		sol-gel process, water extraction gelation, external chemical gelation, internal chemical gelation, kernel, HTGR, TRISO			