



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년03월04일
(11) 등록번호 10-2084425
(24) 등록일자 2020년02월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G21C 3/62 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7007697
(22) 출원일자(국제) 2012년08월21일
심사청구일자 2017년08월21일
(85) 번역문제출일자 2014년03월24일
(65) 공개번호 10-2014-0054343
(43) 공개일자 2014년05월08일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/066284
(87) 국제공개번호 WO 2013/026851
국제공개일자 2013년02월28일
(30) 우선권주장
1157443 2011년08월22일 프랑스(FR)
(56) 선행기술조사문헌
US3883623 A*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 10 항

(73) 특허권자
폼미사리아 아 레네르지 아토미끄 에프 옥스 에너지
지스 엘터네이티브즈
프랑스 파리 에프-75015 바띠멍 르 뽀낭 데 뒤
르블랑 25
(72) 발명자
피카르트, 세바스티앙
프랑스, 에프-30400 빌뇌브루베레 아비뇽, 25 셜
망 데 아몬디어스
레미, 엘로디
프랑스, 에프-84000 아비뇽, 레지당스 르 도멘 데
플로레스, 53 루트 드 리옹
델라헤이, 티보
프랑스, 에프-30330 트레크, 뒤 드 떼쟁 11
(74) 대리인
윤동열

심사관 : 이용호

(54) 발명의 명칭 다공성 핵연료의 제조방법

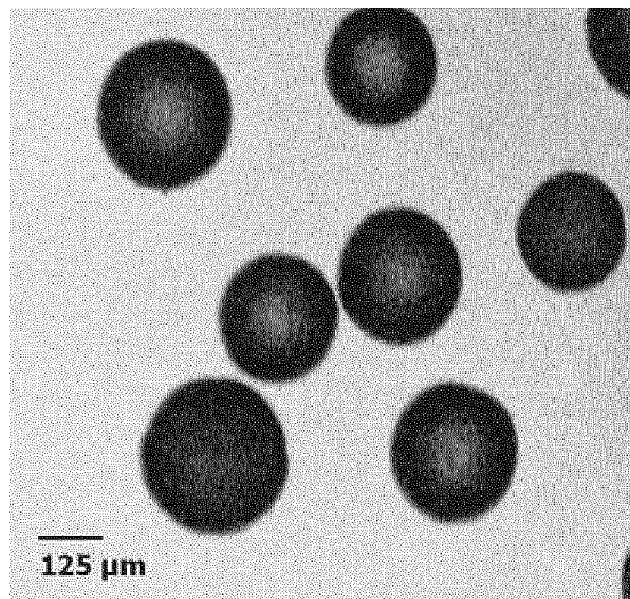
(57) 요약

본 발명은 하기의 일련의 단계들을 포함하는, 우라늄, 선택적으로 플루토늄, 및 선택적으로 적어도 하나의 마이너 악티나이드를 포함하는 다공성 연료의 제조방법에 관한 것이다:

a) 우라늄 디옥사이드 UO₂ 형태의 우라늄 옥사이드, 선택적으로 플루토늄 옥사이드, 및 선택적으로 적어도 하나의

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



마이너 악티나이드 옥사이드를 포함하는 제1형의 응집체, 및 트리우라늄 옥타옥사이드 U_3O_8 형태의 우라늄 옥사이드, 선택적으로 플루토늄 옥사이드, 및 선택적으로 적어도 하나의 마이너 악티나이드 옥사이드를 포함하는 제2형의 응집체의 혼합물을 압착하는 단계;

b) 일련의 작업들에 의한 압착 단계에 선행하여 제조되는 제2형의 응집체에 있어서, 트리우라늄 옥타옥사이드 U_3O_8 의 전부 또는 일부를 우라늄 디옥사이드 UO_2 로 환원시키기 위하여, 환원 매질 중에서 상기 압착된 혼합물을 환원시키는 단계.

(56) 선행기술조사문헌

US5762831 A*

US3800023 A

W02011026862 A1

US03883623 A*

US05762831 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

하기의 일련의 단계들을 포함하는, 우라늄, 선택적으로 플루토늄, 및 선택적으로 적어도 하나의 마이너 악티나이드를 포함하는 다공성 연료의 제조방법:

a) 우라늄 디옥사이드 UO_2 형태의 우라늄 옥사이드, 선택적으로 플루토늄 옥사이드, 및 선택적으로 적어도 하나의 마이너 악티나이드 옥사이드를 포함하는 제1형의 응집체, 및 트리우라늄 옥타옥사이드 U_3O_8 형태의 우라늄 옥사이드, 선택적으로 플루토늄 옥사이드, 및 선택적으로 적어도 하나의 마이너 악티나이드 옥사이드를 포함하는 제2형의 응집체(들)의 혼합물을 압착하는 단계;

b) 트리우라늄 옥타옥사이드 U_3O_8 의 전부 또는 일부를 우라늄 디옥사이드 UO_2 로 환원시키기 위하여, 환원 매질 하에서 상기 압착된 혼합물을 환원시키는 단계,

여기서 상기 제2형의 응집체(들)는 하기의 일련의 작업들에 의한 압착 단계에 선행하여 제조된다:

i) 수산화된 우라닐 나이트레이트 복합체 형태의 우라늄, 및 플루토늄 나이트레이트 형태의 및/또는 적어도 하나의 마이너 악티나이드의 나이트레이트 형태의 선택적으로 플루토늄 및/또는 적어도 하나의 마이너 악티나이드를 포함하는 질산 용액을 포함하는 전하 용액을 준비하는 작업;

ii) 상기 용액을 카르복시기를 포함하는 양이온 교환 수지에 통과시키는 작업 (상기 수지는 카르복시기를 포함하는 양이온 교환 수지의 비드들로 구성되며, 우라닐 형태의 우라늄 및 선택적으로 플루토늄 및/또는 적어도 하나의 마이너 악티나이드가 양이온 형태로 상기 수지에 고정된 상태로 유지된다.);

iii) 산소를 포함하는 매질 하에서 상기 수지를 열처리함으로써, 상기 제2형의 응집체(들)를 얻는 작업.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1형의 응집체(들)는 구형인 것을 특징으로 하는 다공성 연료의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 제2형의 응집체(들)는 구형인 것을 특징으로 하는 다공성 연료의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 제1형의 응집체(들)는 상기 압착 단계 이전에 제조되는 것을 특징으로 하는 다공성 연료의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 제1형의 응집체(들)는 플루토늄 옥사이드 및 선택적으로 적어도 하나의 마이너 악티나이드의 하나 이상의 옥사이드와 선택적으로 관련된 트리우라늄 옥타옥사이드 U_3O_8 형태의 우라늄 옥사이드를 포함하는 응집체의 환원에 의하여 제조되는 것을 특징으로 하는 다공성 연료의 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2형의 응집체(들)는 평균 직경이 $50 \mu m$ 이상인 구형인 것을 특징으로 하는 다공성 연료의 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 압착 단계를 적용하기 이전에, 상기 제1형 및 제2형의 응집체(들)를 건식 혼합하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 연료의 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 환원시키는 단계 b)는 600 ℃ 내지 1000 ℃의 온도에서, 1 시간 내지 12 시간의 지속시간 동안 환원 가스를 포함하는 기류를 통과시킴으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 다공성 연료의 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b) 이후에 소결 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 연료의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 소결 단계는 1000 ℃ 내지 1900 ℃의 온도에서, 1 시간 내지 12 시간의 지속시간 동안 가열함으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 다공성 연료의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 우라늄 (uranium), 선택적으로 플루토늄 (plutonium), 및 선택적으로 적어도 하나의 마이너 악티나이드 (minor actinide)를 포함하는 다공성 연료의 제조방법으로, 상기 원소 (elements)들의 분말 화합물들을 포함하지 않는 단계를 적용하는 것에 관한 것이다.
- [0002] 이 방법은 특히, 원자로용 연료봉을 구성하거나, 상기 마이너 악티나이드 원소들의 변환 메커니즘을 특히 더 잘 이해하기 위한 핵 변환 실험 수행에 있어서 변환 목표물 (transmutation targets) 구성에 들어가기 위해 사용되는 상기 연료 내에 상기 마이너 악티나이드를 혼합하는 것을 통하여 마이너 악티나이드를 재활용하는 데 응용될 수 있다.
- [0003] 더 일반적으로, 이 방법은 우라늄을 포함하는 다공성 연료의 제조에 단순히 응용될 수 있다.
- [0004] 후술할 명세서의 내용에서 마이너 악티나이드는 원자로 내에서 표준 연료의 핵들에 의한 중성자들의 연속적인 포획으로 형성되는 우라늄, 플루토늄 및 토륨 (thorium)을 제외한 악티나이드 원소들을 의미함을 밝힌다. 마이너 악티나이드는 아메리슘 (americium), 퀴륨 (curium) 및 넵투늄 (neptunium)이다.

배경 기술

- [0005] 작동 시, 우라늄 기반 연료로 작동되는 가압수형 원자로 (pressurised water reactors)는 핵분열 생성물을 생성하는데, 그 중 일부가 기체 형태이며, 무거운 원소들 (마이너 악티나이드)도 생성한다. 상기 무거운 원소들은, 상기 연료의 핵에서 연속적인 중성자 포획으로 생성되며, 주로 아메리슘 (americium), 퀴륨 (curium) 및 넵투늄 (neptunium)의 동위원소들이다. 이들은 강력한 α 방출 (α emission) 및 중요한 양의 헬륨 (helium) 가스 방출의 근원이다. 이 현상은 제조 과정에서 무시할 수 없는 양의 마이너 악티나이드가 통합 (integrate)된 연료를 사용하거나 저장하는 동안 발생하기 때문에, 안전상의 이유로, 새 우라늄 기반 연료들이 방사능 하에서 본질적으로 안정적인 수준의 기공률 (porosity)을 갖는 것이 바람직하며, 이는 붕괴 (decay)로부터 연료의 물리적인 준위감소 (degradation) 없이 이러한 핵분열 가스 및 헬륨의 배출을 가능하게 한다.
- [0006] 마이너 악티나이드를 포함하는 상기 연료는 사용 후에 현재 알려진 하기 2가지의 별개 경로에 따라 재활용된다.
- [0007] - 불균일 재활용 (heterogeneous recycling); 및
- [0008] - 균일 재활용 (homogeneous recycling)
- [0009] 불균일 재활용의 경우, 상기 마이너 악티나이드는, 사용된 연료를 처리하는 동안 우라늄 및 플루토늄으로부터 분리된 후, 높은 준위에서 원자로의 표준 핵분열 (fissile) 연료 원소들로부터 분리된 친핵분열성 (fertile) 연료 원소들에 통합된다. 마이너 악티나이드를 포함하는 연료 원소들은, 예를 들어, 원자로 노심 (core)의 주변부에 배치되는 표지 원소들 (cover elements)로 구성될 수 있다. 이 재활용 경로는, 특히, 이러한 악티나이드에

의해 발생된 재활용 문제를 물질의 감소된 흐름에 집중시킴으로써, 마이너 악티나이드를 포함하는 비표준 (non-standard) 연료에 의해 원자로 노심의 특성이 저하되는 것을 방지할 수 있다.

[0010] 균일 재활용의 경우, 마이너 악티나이드는 낮은 준위에서 혼합되고, 원자로 표준 연료 원소들 전체에 거의 균일하게 (quasi-uniform manner) 분산된다. 이렇게 하기 위하여, 사용된 연료의 처리 동안, 우라늄, 플루토늄 및 마이너 악티나이드는 함께 처리되어 옥사이드 (oxide)들을 형성하게 되며, 이들은 이후 상기 연료의 제조에 사용된다.

[0011] 원자로 노심을 위한 연료에 마이너 악티나이드를 도입하는 것은, 사용 중 마이너 악티나이드가 나타나는 연료에 서와 마찬가지로, 이들 연료 내에서, 핵분열 가스의 중요한 방출 및 강한 α 방출을 초래한다. 따라서, 안전상 이유로, 방사능 하에서 안정된 수준의 기공률을 포함하는 미세 구조를 갖는 연료를 제공하는 것이 필요하며, 더욱이 이것은 붕괴로부터 연료의 물리적 감소 없이 핵분열 가스 및 헬륨의 배출을 가능하게 한다. 이러한 연료들에 권장되는 기공률 수준은, 생성된 헬륨의 방출을 촉진하고 마이너 악티나이드 생성물이 야기하는 자가방사 (auto-irradiation)에 뒤따르는 팽창 현상을 방지하기 위해, 반드시 14 내지 16%이어야 하고, 동일한 취지로 기공률은 반드시 개기공률 (open porosity)이어야 한다.

[0012] 이 수준에 접근하거나, 심지어 달성하려고 시도하기 위해, 전술한 산화물의 혼합/분쇄 단계 동안 연료 전구체 (precursor)에 중요한 양의 유기 다공형성제 (porogenic agent)를 포함시키는 것이 공지되어 있다. 그럼에도 불구하고, 마이너 악티나이드의 존재로 생성되는 높은 수준의 α 방출을 감안할 때 유기 다공형성제의 내구성은 보장되지 않는다. 실제로, 현재 사용되는 다공형성제 (예를 들어 아조디카본아미드 (azodicarbonamide))는 그 특성을 매우 빠르게 잃어버려, 마이너 악티나이드의 존재 때문에 관리하기 어려운 높은 폐기율 (reject rate)을 발생시킬 수 있다. 따라서, 연료를 구성하기 위한 전구체 혼합물을 저장할 수 없고, 다공형성제의 성능 저하 때문에, 연료 구성체에 들어가기 위한 연료 펠렛이 소결 전 팽창될 위험이 있다. 따라서, 기공률이 제어된 연료를 얻는 것이 불가능하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명자들은 우라늄을 포함하는 다공성 연료의 제조방법의 목표를, 유기 다공형성제의 사용으로부터 내재되는 단점, 즉, 연료 전구체의 혼합 단계에서 다공형성제의 성능 저하를 갖지 않는 것으로 정하였으며, 이 진보적인 방법은 양적 및 질적 (특히, 기공의 크기 및 기공의 특성의 관점에서)인 측면에서, 다른 특징 중에서, 기공률을 제어할 수 있는 유기 다공형성제의 사용을 포함한다.

과제의 해결 수단

[0014] 따라서, 본 발명은 하기의 일련의 단계들을 포함하는, 우라늄, 선택적으로 플루토늄, 및 선택적으로 적어도 하나의 마이너 악티나이드를 포함하는 다공성 연료의 제조방법에 관한 것이다:

[0015] a) 우라늄 디옥사이드 UO_2 형태의 우라늄 옥사이드 (oxide), 선택적으로 플루토늄 옥사이드, 및 선택적으로 적어도 하나의 마이너 악티나이드 옥사이드를 포함하는 제1형의 응집체(들) (agglomerate(s)), 및 트리우라늄 옥타 옥사이드 U_3O_8 형태의 우라늄 옥사이드, 선택적으로 플루토늄 옥사이드, 및 선택적으로 적어도 하나의 마이너 악티나이드 옥사이드를 포함하는 제2형의 응집체(들) (agglomerate(s))를 포함하는 혼합물을 압착 (compacting)하는 단계;

[0016] b) 트리우라늄 옥타옥사이드 U_3O_8 의 전부 또는 일부를 우라늄 디옥사이드 UO_2 로 환원시키기 위하여, 환원 매질 중에서 상기 압착된 혼합물을 환원시키는 단계.

[0017] 전술한 응집체(들)의 제2형은 하기에 보다 상세하게 기술될 일련의 특정 작업들에 의해 상기 압착 단계 a)의 이전에 제조될 수 있다.

[0018] 후술할 본 명세서의 내용에서, "제1형의 응집체" 또는 "상기 제1형의 응집체(들)", 및 "제2형의 응집체" 또는 "상기 제2형의 응집체(들)"은 구분없이 사용될 것이다.

발명의 효과

- [0019] 본 진보한 방법은 하기와 같은 이점들을 지닌다:
- [0020] - 응집체이고 분말이 아닌 것들을 사용하므로, 분말의 취급과 연관되는 위험들 (예를 들어 분산 및 휘발)을 초래하지 않으며, 상기 위험들은 본 발명이 핵 분야에 있기 때문에 여기서 더욱 더 중요하다;
- [0021] - 분말 그래놀화 (powder granulation) 단계를 포함하지 않음으로써, 그러한 단계 중에 생성되는 미세한 입자들의 존재와 관련된 오염의 위험들을 감소시킬 수 있다;
- [0022] - 트리우라늄 옥타옥사이드 U_3O_8 의 환원은 30% 정도의 부피 감소를 수반하기 때문에, 제2형의 응집체의 형태에서, 그 안에 포함되는 트리우라늄 옥타옥사이드 U_3O_8 의 양 및 상기 제1형의 응집체에 대한 상기 제2형의 응집체의 비율에 있어서, 환원 단계에 따라 제조된 연료의 기공률을 제어하는 것이 가능하며, 상기 제어는 기공들의 형태, 기공들의 크기 및 기공들의 양에 영향을 미칠 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 실시예 1에 따라 제조된 U_3O_8 의 소구체 (spherules)를 광학 현미경으로 촬영한 사진을 나타낸 것이다.
- 도 2는 실시예 1에 따라 제조된 UO_2 의 소구체 (spherules)를 광학 현미경으로 촬영한 사진을 나타낸 것이다.
- 도 3은 실시예 1 및 비교예에서 반응 소결 단계 동안 적용된 열 사이클을 도시한 그래프를 나타낸 것이다.
- 도 4는 실시예 1에 따라 제조된 펠렛 (pellets)의 광학 현미경으로 촬영한 사진을 나타낸 것이다.
- 도 5는 비교예에 따라 제조된 펠렛 (pellets)의 광학 현미경으로 촬영한 사진을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 진술한 바와 같이, 상기 압착 (compacting) 단계는 우라늄 디옥사이드 UO_2 형태의 우라늄 옥사이드, 선택적으로 플루토늄 옥사이드, 및 선택적으로 적어도 하나의 마이너 악티나이드 옥사이드를 포함하는 제1형의 응집체, 및 트리우라늄 옥타옥사이드 U_3O_8 형태의 우라늄 옥사이드, 선택적으로 플루토늄 옥사이드, 및 선택적으로 적어도 하나의 마이너 악티나이드 옥사이드를 포함하는 제2형의 응집체의 혼합물에 대하여 일어난다.
- [0025] 제1형의 응집체(들) 또는 제2형의 응집체(들) 어느 경우에도, 마이너 악티나이드 옥사이드는 AmO_2 , Am_2O_3 와 같은 아메리슘 옥사이드, CmO_2 , Cm_2O_3 와 같은 퀴륨 옥사이드, NpO_2 와 같은 넵투늄 옥사이드 및 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0026] 제1형의 응집체(들) 또는 제2형의 응집체(들) 어느 경우에도, 플루토늄 옥사이드는 PuO_2 및/또는 Pu_2O_3 의 형태일 수 있다.
- [0027] 제1형의 응집체(들)와 제2형의 응집체(들)는 유리하게는 구형 (spherical shape)을 가지고, 이러한 형태는 주형에 쉽게 충전되고 분산되기 때문에 상기 압착 단계가 쉽게 일어날 수 있는 본 발명의 범위에 있어서 특히 적합하다. 상기 응집체(들)가 구형을 가지면, 이러한 응집체(들)는 소구체 (spherules)로 부를 수 있다.
- [0028] 상기 제2형의 응집체(들)는 특히, 구형의 형태일 수 있으며, 평균 직경이 50 μm 이상이고, 바람직하게는 100 μm 내지 1200 μm 일 수 있다.
- [0029] 상기 압착 단계는 프레스 (press)를 이용하여, 주형 안에 배치된 응집체의 혼합물에 압력을 가함으로써 수행될 수 있으며, 그 형태는 다공성 연료에 할당되기 원하는 형태에 상응하는 것으로, 상기 형태는 통상적으로 펠렛 (pellet) 형태이다.
- [0030] 상기 압력은 상기 응집체(들)의 소망하는 미세구조의 기능 및 치수에 따라 조절된다.
- [0031] 예를 들면, 상기 압착 단계는 100 MPa 내지 1200 MPa, 바람직하게는 300 MPa 내지 600 MPa의 압력을 응집체의 혼합물에 가하는 단계로 구성될 수 있다.
- [0032] 상기 압착 단계의 이전에, 본 발명의 방법은 제1형의 응집체(들) 및/또는 제2형의 응집체(들)를 제조하는 단계 및, 특히, 제2형의 응집체를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0033] 제2형의 응집체(들)에 있어서, 상기 제2형의 응집체(들)은 유리하게는, 하기의 일련의 작업들의 수행에 의하여

제조될 수 있다:

- [0034] i) 수산화된 (hydroxylated) 우라닐 나이트레이트 복합체 형태의 우라늄, 및 플루토늄 나이트레이트 형태의 및/또는 적어도 하나의 마이너 악티나이드의 나이트레이트 형태의 선택적으로 플루토늄 및/또는 적어도 하나의 마이너 악티나이드를 포함하는 질산 용액 (nitric solution)을 포함하는 전하 용액을 준비하는 작업;
- [0035] ii) 상기 용액을 카르복시기를 포함하는 양이온 교환 수지에 통과시키는 작업 (상기 수지는 카르복시기를 포함하는 양이온 교환 수지의 비드들로 구성되며, 상기 우라닐 형태의 우라늄 및 선택적으로 플루토늄 및/또는 적어도 하나의 마이너 악티나이드가 양이온 형태로 상기 수지에 고정된 상태로 유지된다.);
- [0036] iii) 산소를 포함하는 매질 중 상기 수지의 열처리 작업. 그 결과, 제2형의 응집체(들), 더 구체적으로 U_3O_8 형태의 우라늄 옥사이드, 선택적으로 플루토늄 옥사이드 및 선택적으로 적어도 하나의 마이너 악티나이드 옥사이드를 포함하는 구형의 응집체(들)를 수득한다.
- [0037] 이러한 방식으로 작업하여 제2형의 응집체(들)를 제조함으로써, 본 발명자들은 놀랍게도, 얻어진 응집체(들)가 약 1.5배의 중요한 크기 수축에도 불구하고, 양이온 교환 수지들의 초기 비드 (beads)와 비교하여 보존된 구형의 형태를 갖는 것에 주목하였다. 이러한 속성은 본 발명의 방법에 따라 제조된 연료의 기공률을 후속적으로 제어할 수 있게 하기 때문에, 본 발명의 범위 내에서, 특히 흥미로운 것으로 드러났다.
- [0038] 전술한 바와 같이, 제1 작업은 카르복시기를 포함하는 양이온 교환 수지에 통과시키기 위한 전하 용액을 제조하는 것으로 구성된다.
- [0039] 이러한 전하 용액은, 수산화된 우라닐 복합체 형태의 우라늄만을 포함하는 경우에는, 질산 용액 중에 미리 결정된 양으로, 우라늄 옥사이드 UO_3 또는 선택적으로 U_3O_8 을 도입하여 제조될 수 있는데, 상기 양은 화학식 $UO_2(NO_3)_{2-x}(OH)_x$ ($x \leq 1$)의 수산화된 우라닐 나이트레이트의 복합체, 예를 들면, 화학식 $UO_2(NO_3)_{1.5}(OH)_{0.5}$ 의 25%의 비율로 가수분해된 우라닐 나이트레이트 복합체를 형성하기 위하여 고정된다.
- [0040] 또한, 이러한 전하 용액은, 플루토늄 및/또는 적어도 하나의 마이너 악티나이드를 플루토늄 나이트레이트 형태 (예를 들면, Pu(III)) 및/또는 적어도 하나의 마이너 악티나이드의 나이트레이트 형태로 더 포함하는 경우 하기의 방법으로 제조될 수 있다:
- [0041] - 상기 악티나이드 및/또는 플루토늄 원소의 나이트레이트를 포함하는 제1 질산 용액의 제조;
- [0042] - 상기 제1 질산 용액 중에 미리 결정된 정량으로, 화학식 $UO_2(NO_3)_{2-x}(OH)_x$ ($x \leq 1$)의 수산화된 우라닐 나이트레이트의 복합체, 예를 들면, 화학식 $UO_2(NO_3)_{1.5}(OH)_{0.5}$ 가 25%의 비율로 가수분해된 우라닐 나이트레이트 복합체를 형성하기 위하여, 상기 정량을 고정하여서 우라늄 옥사이드 UO_3 또는 선택적으로 U_3O_8 을 도입;
- [0043] - 그 결과 획득된 용액을, 바람직하게 상온에서 혼합하는 단계, 선택적으로 후속하여 여과단계를 거치는 단계.
- [0044] 대신, 소망하는 양의 우라늄 및 화학식 $UO_2(NO_3)_{2-x}(OH)_x$ ($x \leq 1$)의 수산화된 우라닐 나이트레이트의 복합체를 형성하기 위하여, 전하 용액은 미리 결정된 양의 트리우라늄 옥사이드를 상기 악티나이드 및/또는 플루토늄 원소의 나이트레이트와 우라닐 나이트레이트 또는 질산을 포함하는 제1 용액에 도입함으로써 제조될 수 있다.
- [0045] 우라늄 양이온은 수산화된 우라닐 나이트레이트 복합체 형태인 것이 중요한데, 그 이유는 이러한 복합체가 상기 수지와 상기 전하 용액 중에 상기 양이온들간의 교환을 위한 구동력을 이루는 것으로 증명되었기 때문이다. 상기 전하 용액 중의 이러한 복합체의 존재는 특히, 상기 전하 용액이 통과하는 동안 상기 이온 교환 수지의 양성자들과 우라늄 양이온과 악티나이드 및/또는 플루토늄 양이온 간에 부수적인 이온교환의 발생을 가능하게 한다.
- [0046] 상기 제1 용액에 도입되는 이러한 트리우라늄 옥사이드의 미리 결정된 양은 나이트레이트 이온의 몰수와 우라늄의 몰 수 사이의 몰비가 2 이하가 되도록 고정된다.
- [0047] 예를 들면, 화학식 $UO_2(NO_3)_{1.5}(OH)_{0.5}$ 가 25%의 비율로 가수분해된 우라닐 나이트레이트 복합체의 경우, 이러한 복합체의 형성 반응식은 하기와 같을 수 있다:
- [0048]
$$3UO_2(NO_3)_2 + UO_3 + H_2O \longrightarrow 4UO_2(NO_3)_{1.5}(OH)_{0.5}$$
- [0049] 예를 들면, 이러한 복합체를 얻기 위하여, a 몰의 질산을 포함하는 아메리슘 나이트레이트 용액에서 시작하여,

(a/R) 몰의 우라늄 옥사이드를 용해시킬 수 있으며, R은 우라늄에 따른 나이트레이트의 몰 수 (즉, 여기서는 1.5)이다.

- [0050] 그런 다음, 후속되는 작업으로 우라늄 양이온 및 악티나이드 및/또는 플루토늄 양이온을 고정할 수 있도록, 상기 전하 용액을, 통상적으로 카르복시기를 포함하는 이온 교환 수지의 비드의 베드 (bed)의 형태로 입수되는, 카르복시기를 포함하는 양이온 교환 수지에 통과시키는 것으로 구성된다.
- [0051] 통상적으로 사용되는 상기 수지들은 치환가능한 기들을 포함하는 고분자 비드들의 형태를 갖는데, 본 발명의 경우에는 H^+ 양성자를 갖는 카르복시레이트들을 사용한다. 본 발명의 범위 내의 상기 수지들은 (메트)아크릴산 ((meth)acrylic acid) 또는 아크릴로나이트릴 (acrylonitrile)과 가교제, 특히, 디비닐벤젠 (divinylbenzene, DVB)의 (공)중합으로부터 형성되는 수지들일 수 있다.
- [0052] 아크릴로나이트릴의 경우에 있어서, 중합 이후에 -CN기를 카르복시기로 가수분해하는 단계를 제공하는 것이 필요할 수 있다.
- [0053] 본 발명의 방법의 실시를 위하여 사용 될 수 있는 상업적으로 이용가능한 수지는 IMAC HP 335 수지와 같은 Rohm & Haas에서 공급된 수지일 수 있다.
- [0054] 상기 선택된 양이온 교환 수지는 전하 용액의 통과 이전에, 아래에 설명하는 하나 또는 둘 이상의 언급될 처리 단계들의 수행이 더 필요할 수 있다:
- [0055] - 원하는 입도군 (particle size fraction), 예를 들면 $600 \mu m$ 내지 $800 \mu m$ 의 입도군을 분리하기 위해 습식법 (wet method)으로 보정하는 단계;
- [0056] - 암모니아 용액 및 질산으로의 한 사이클의 염기 및 산 처리 실행에 의한 적어도 한 단계의 세척과 후속하여 탈염수 (demineralised water)의 행굼 단계;
- [0057] - 행굼 단계 후 건조 단계;
- [0058] - 틸트 테이블 (tilted table) 상에서 수행될 수 있는, 손상되거나 비구형 (non-spherical)인 입자를 제거하기 위한, 형태 분류 단계;
- [0059] 전문적인 세척 단계의 목적은 합성 잔여물들이 존재하는 수지의 세척을 위한 것임을 밝힌다. 따라서, 카르복시기의 양성자의 중화 반응에 의한 암모늄기의 고정은 수지의 팽창을 가능하게 하여, 세척수 (washing water)에 대한 기공들의 더 나은 접촉에 유리할 수 있다. 이후, 질산에 통과시키는 것은 H^+ 양성자들에 의하여 암모늄기들을 대체하여 카르복시기가 다시 도입되도록 한다.
- [0060] 필요에 따라 선택적으로 처리된 상기 수지를 그런 다음 유리하게 완전히 적시고, 전하 용액을 받아들이도록 고안된 수지 입자들의 베드를 형성하는 컬럼 (column)에 위치시킨다.
- [0061] 상기 수지에 전하 용액을 통과시키는 작업은, 통상적으로는 여과에 의하여 베드를 통과시켜 상기 용액이 흐르게 하고 베드의 배출구에서 용출액을 회수하는 것으로 구성된다. 이러한 통과 작업 동안, 카르복시기를 갖는 상기 수지는 우라늄 양이온들 및 악티나이드 및/또는 플루토늄 원소의 양이온들에 대하여 점진적으로 그 양성자들을 교환한다. 이러한 양성자 형태의 수지(즉, 카르복시기 -COOH를 포함하는)에서 교환이 시작되면, 용출액의 pH는 급격하게 떨어진다. 그런 다음 유입 전하의 pH 값이 다시 회복될 때까지 점진적으로 상승하며, 이는 상기 교환이 종결되고 상기 수지가 금속 양이온들로 포화됨을 의미한다. 따라서, 상기 수지에 전하 용액을 통과시키는 것을 중단하는 것이 가능하다. 즉, 통상적으로, 상기 수지에 전하 용액을 통과시키는 것은 용출액이 전하 용액의 농도와 동일한 농도를 가질 때까지 수행된다.
- [0062] 상기 방법에 있어서, 회수된 용출액은 재활용 단계를 수행하여, 예를 들면, 질산을 첨가하여 상기 용출액의 산도 (acidity)를 조절함으로써, 선택적으로 상기 용액 중 우라늄 옥사이드를 용해시키고, 필요하다면 악티나이드 및/또는 란타나이드 나이트레이트 (lanthanide nitrate) 용액과 함께 종결시킴으로써, 수지를 통과하도록 의도된, 새로운 전하 용액을 구성할 수 있다.
- [0063] 상기 통과 작업 이후에, 특히, 상기 수지의 기공들 내에 잔존하는 전하를 배출하기 위하여, 탈염수로 상기 수지를 세척하는 작업이 수행될 수 있다.
- [0064] 상기 열처리 작업 이전에, 상기 기공들 내에 존재하는 수분의 증발을 일으키기 위하여, $100^{\circ}C$ 근방의 온도, 예

를 들면 105℃에서 상기 수지의 건조 작업이 수행될 수 있다.

- [0065] 마지막으로, 산소를 포함하는 매질 하에서, 상기 수지의 열처리 작업을 수행하여, 트리우라늄 옥타옥사이드 U_3O_8 형태의 우라늄 옥사이드, 선택적으로 플루토늄 옥사이드 및/또는 적어도 하나의 마이너 악티나이드의 옥사이드를 포함하는 구형의 응집체를 수득한다.
- [0066] 이 열처리 작업은 통상적으로 유효한 온도 및 지속시간에서 수행되어, 트리우라늄 옥타옥사이드 U_3O_8 , 선택적으로 플루토늄 옥사이드 및/또는 적어도 하나의 마이너 악티나이드의 옥사이드의 생성물을 얻는다. 이러한 유효한 온도 및 지속시간은 통상의 기술자가 원하는 상 (phase)을 얻을 때까지 간단한 시험들에 의해 용이하게 도출할 수 있으며, 이러한 상은 X-선 회절과 같은 간단한 분석 기술로 검출할 수 있다.
- [0067] 예를 들면, 이러한 열처리 작업은 600℃ 내지 1400℃의 온도에서, 1시간 내지 6시간의 지속시간 동안 수행될 수 있다.
- [0068] 상기 제1형의 응집체(들)에 관하여, 상기 응집체(들)는 선택적으로 플루토늄 옥사이드와 선택적으로 적어도 하나의 마이너 악티나이드의 하나 이상의 옥사이드와 관련된 트리우라늄 옥타옥사이드 U_3O_8 형태의 우라늄 옥사이드를 포함하는 응집체의 환원에 의하여 제조될 수 있고, 상기 응집체(들)는 전술한 i), ii) 및 iii)의 일련의 작업들의 수행에 의하여 미리 제조될 수 있다.
- [0069] 이 환원은 상기 응집체(들)에 유효한 온도 및 지속시간을 적용시키는 것으로 구성되어, 제1형의 응집체, 즉, 우라늄 디옥사이드 UO_2 형태의 우라늄 옥사이드, 선택적으로 플루토늄 옥사이드, 및 선택적으로 적어도 하나의 마이너 악티나이드 옥사이드를 포함하는 응집체(들)를 얻을 수 있다. 이러한 유효한 온도 및 지속시간은 통상의 기술자가 원하는 상을 얻을 때까지 간단한 시험들에 의해 용이하게 도출할 수 있으며, 이러한 상은 X-선 회절과 같은 간단한 분석 기술로 검출할 수 있다.
- [0070] 예를 들면, 이 환원은 600℃ 내지 1000℃의 온도에서, 1시간 내지 12시간의 지속시간 동안 수행될 수 있다.
- [0071] 본 발명의 방법은, 상기 제1형 및 제2형의 응집체(들)를 건식 혼합하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 이 건식 혼합 단계는 압착 단계 이전 및 상기 응집체(들)의 제조 가능 단계 후에 실시될 수 있다.
- [0072] 상기 혼합 단계는 제1형 및 제2형의 응집체(들)를, 소망하는 화학양론 및 균일 혼합물 제조를 목표로 하는 것들, 예를 들면, 롤러 타입 교반기 (roller type agitator), 터블라형 혼합기 (Turbula type mixer), 손목형 진탕기 (wrist-action shaker)의 기능에 따라 적절한 비율로 접촉시키는 것으로 구성될 수 있다. 상기 혼합 단계는 상기 응집체(들)의 손상 및 특히 상기 응집체(들)의 파괴를 방지하기 위하여, 필요한 조치와 함께 실시될 수 있다.
- [0073] 본 발명의 방법에 따라, 상기 환원 단계 b)는 600℃ 내지 1000℃의 온도에서, 1시간 내지 12시간의 지속시간 동안 환원 가스를 포함한 기류 (current)를 통과시킴으로써 실시될 수 있으며, 이 환원 단계는 트리우라늄 옥타옥사이드 U_3O_8 의 전부 또는 일부를 우라늄 디옥사이드 UO_2 로 환원하는 기능을 가져, U_3O_8 와 UO_2 의 단위 격자 (unit cell) 크기의 감소에 의해 발생하는 기공률의 형성을 동반한다.
- [0074] 상기 환원 단계 b) 이후에, 상기 방법에 따라 제조된 연료의 강화 및 특히 연료의 고밀도화를 목적으로 소결 단계를 실시할 수 있다.
- [0075] 상기 소결 단계는 1000℃ 내지 1900℃의 온도에서, 1시간 내지 12시간의 지속시간 동안 가열함으로써 수행될 수 있다.
- [0076] 상기 환원 단계 및 소결 단계는 1회 열 사이클 동안 실시할 수 있는데, 상기 환원 단계는 1000℃까지 온도의 상승 중에 일어나는 반면, 상기 소결 단계는 1000℃ 이상 (전술한 바와 같이, 1000℃ 내지 1900℃)에서 일어난다.
- [0077] 다른 특성들은, 본 발명에 따른 다공성 연료의 제조를 위한 실시예들에 관한 후술할 명세서의 보충 내용을 읽음으로써 더 명확해질 것이다.
- [0078] 명백하게, 후술할 실시예는 단지 본 발명의 청구 대상 (subject matter)의 예시일 뿐이며, 어떠한 방식으로든 상기 청구 대상의 제한을 구성하지 않는다.
- [0079] **실시예**

- [0080] 실시예 1
- [0081] 본 실시예는 본 발명에 따른 UO_2 을 포함하는 우라늄 옥사이드의 다공성 연료의 제조를 예시한 것이다.
- [0082] 본 제조방법은 하기 단계들을 포함한다:
- [0083] - U_3O_8 소구체들의 제조 단계;
- [0084] - UO_2 소구체들의 제조 단계;
- [0085] - U_3O_8 또는 UO_2 소구체들의 건식 혼합 단계;
- [0086] - 상기 혼합물의 가압단계;
- [0087] - 가압된 혼합물의 환원 및 소결 단계.
- [0088] a) U_3O_8 소구체들의 제조방법
- [0089] 먼저, 260 mM의 우라닐 나이트레이트 용액 1L에 트리우라늄 옥사이드 UO_3 39 g을 포화될 때까지 용해시켜 산이 없는 우라닐 나이트레이트의 전하 용액을 제조한다. 여과 후, 부분적으로 가수분해된 우라닐 용액 및 화학식 $UO_2(NO_3)_{1.3}(OH)_{0.7}$ 에 해당하는 것을 수득한다. 우라늄의 최종 농도는 400 mM이고 pH 값은 3.4까지 상승하며, 이는 카르복시 수지에서 양이온 교환을 위한 충분한 조건을 구성한다.
- [0090] 두 번째로, 사전에 제조된 이 용액을, 입도군 (particle size fraction)이 $630 \mu m$ 내지 $800 \mu m$ 이고 양성자 형태의 건조 수지 40 g에 해당하는, Dow Chemicals 사의 IMAC HP 335 타입의 카르복시형 양이온 교환 수지의 베드를 포함하는 1.8 cm^2 섹션의 칼럼에, 2 mL/min의 유속으로 통과시킨다.
- [0091] 상기 이온 교환은 하기 화학식에 따라 우라늄 양이온 UO_2^{2+} 과 수지의 양성자 사이에서 수행된다:
- [0092] $2 \text{ RH} + 2.9 (UO_2)(NO_3)_{1.3}(OH)_{0.7} \rightarrow R_2UO_2 + 2H_2O + 1.9 (UO_2)(NO_3)_2$
- [0093] (R은 상기 수지의 유기 단위이다.)
- [0094] 여과액 (percolate)의 pH가 3.4에서 안정화된 후, 43 중량%의 금속을 갖는 우라늄에서 하전된 (charged) 수지가 제조된다. 그 후 상기 수지를 관상로 (tube furnace) 내에서 $105^\circ C$ 에서 4시간 동안 건조시킨다.
- [0095] 그런 다음 상기 건조된 수지를 대기 하에서 $800^\circ C$ 에서 4시간 동안 $1^\circ C/\text{분}$ 으로 온도를 올리면서 하소 (calcinating)시키는 것으로 이루어지는 열처리를 겪게 하여, X선 회절 분석 후, 사방정계 구조 (orthorhombic structure)의 U_3O_8 상이 존재함을 나타내는 소구체들 형태의 결과 생성물을 얻는다. 이 소구체들은 광학 현미경으로 측정 시, $425 \mu m$ 의 평균 입경을 갖는다.
- [0096] 광학 현미경으로 촬영한 이 소구체들의 사진이 도 1에 나타나 있다.
- [0097] b) UO_2 소구체들의 제조방법
- [0098] 이 소구체들은 U_3O_8 소구체들의 부분 (fraction)으로부터 제조된다. U_3O_8 소구체들을 아르곤 및 수소 (4%)를 포함하는 환원성 분위기 하에서 $700^\circ C$ 까지 6시간 동안 열처리한다. 이렇게 제조된 UO_2 옥사이드들의 소구체들은 X-선 회절에 의하여 확인된다. 이 소구체들은 광학 현미경으로 측정 시 $380 \mu m$ 의 평균 입경을 갖는다.
- [0099] 광학 현미경으로 촬영된 이 소구체들의 사진은 도 2에 나타나 있다.
- [0100] c) 건식 혼합 단계
- [0101] 이 단계에서, U_3O_8 소구체들 180 mg 및 UO_2 소구체들 270 mg의 건식 혼합을 터블라형 혼합기를 이용하여 15분 동안 수행하여, 균일 혼합물을 수득한다.
- [0102] d) 혼합물의 압착 단계
- [0103] 단계 c)로부터 수득한 혼합물을 5mm 직경의 쓰리컵 다이 (three-cup die)를 이용하여 매트릭스 (matrix) 및 피

스톤 (piston)들을 스테아르산 (stearic acid)으로 윤활하면서 400 MPa에서 압착한다.

[0104] e) 환원 및 소결 단계

[0105] 상기 가압된 혼합물의 환원 및 소결 단계를 첨부된 도 3에 도시된 열 사이클에 따라 4%까지 수소화된 아르곤 하에서 수행한다.

[0106] 상기 환원 단계는 1000℃까지 온도가 상승되는 동안 일어나는 반면, 상기 소결 단계는 1750℃에서 4시간 동안 일어난다.

[0107] 이 단계들을 거친 후, 17 %의 부피비 정도의 기공률 (중량 측정 및 겉보기 부피 (apparent volume)의 측정에 의해 결정된 기하학적 기공률 (geometric porosity)에 대응함)을 갖는 펠렛을 수득한다.

[0108] 소결된 펠렛의 연마된 면은 광학 현미경으로 관찰된다. (관찰의 결과는 첨부된 도 4에 제시되어 있다.)

[0109] 상기 펠렛은, 기하학적 밀도가 UO₂의 이론적 밀도의 83%에 달하며 높은 수준의 여과 개기공률 (percolating open porosity)을 갖고 균일한 방식으로 분산된다.

[0110] 비교예

[0111] 본 비교예는 독자적으로 UO₂의 소구체들로부터 우라늄 옥사이드 UO₂의 연료 제조를 예시한 것이다.

[0112] 본 제조방법은 하기 단계들을 포함한다:

[0113] - UO₂ 소구체들의 제조 단계;

[0114] - 제조된 상기 소구체들의 가압단계

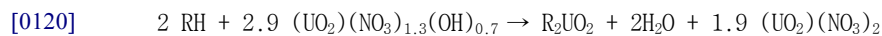
[0115] - 가압된 혼합물의 소결 단계.

[0116] a) UO₂ 소구체의 제조방법

[0117] 먼저, 260 mM의 우라닐 나이트레이트 용액 1L에 트리우라늄 옥사이드 UO₃ 39 g을 포화될 때까지 용해시켜 산이 없는 우라닐 나이트레이트의 전하 용액을 제조한다. 여과 후, 부분적으로 가수분해된 우라닐 용액 및 화학식 UO₂(NO₃)_{1.3}(OH)_{0.7}에 해당하는 것을 수득한다. 우라늄의 최종 농도는 400 mM이고 pH 값은 3.4까지 상승하며, 이는 양성자를 얻은 (protonated) 카르복시 수지에서 양이온 교환을 위한 충분한 조건을 구성한다.

[0118] 두 번째로, 사전에 제조된 이 용액을, 입도군 (particle size fraction)이 630 μm 내지 800 μm이고 양성자 형태의 건조 수지 40 g에 해당하는, Dow Chemicals 사의 IMAC HP 335 타입의 카르복시형 양이온 교환 수지의 베드를 포함하는 1.8 cm² 섹션의 칼럼에, 2 mL/min의 유속으로 통과시킨다.

[0119] 상기 이온 교환은 하기 화학식에 따라 우라늄 양이온 UO₂²⁺ 과 수지의 양성자 사이에서 수행된다:



[0121] (R은 상기 수지의 유기 단위이다.)

[0122] 여과액 (percolate)의 pH가 3.4에서 안정화된 이후에, 43 중량%의 금속을 갖는 우라늄에서 하전된 (charged) 수지가 제조된다. 그 후 상기 수지를 관상로 (tube furnace) 내에서 105℃에서 4시간 동안 건조시킨다.

[0123] 그런 다음 상기 건조된 수지를 대기 하에서 800℃에서 4시간 동안 1℃/분으로 온도를 올리면서 하소 (calcinating)시키는 것으로 이루어지는 첫 번째 열처리를 겪게 하여, X선 회절 분석 후, 사방정계 구조의 U₃O₈ 상이 존재함을 나타내는 소구체들 형태의 결과 생성물을 얻는다. 이 소구체들은 광학 현미경으로 측정 시, 425 μm의 평균 입자 입경을 갖는다.

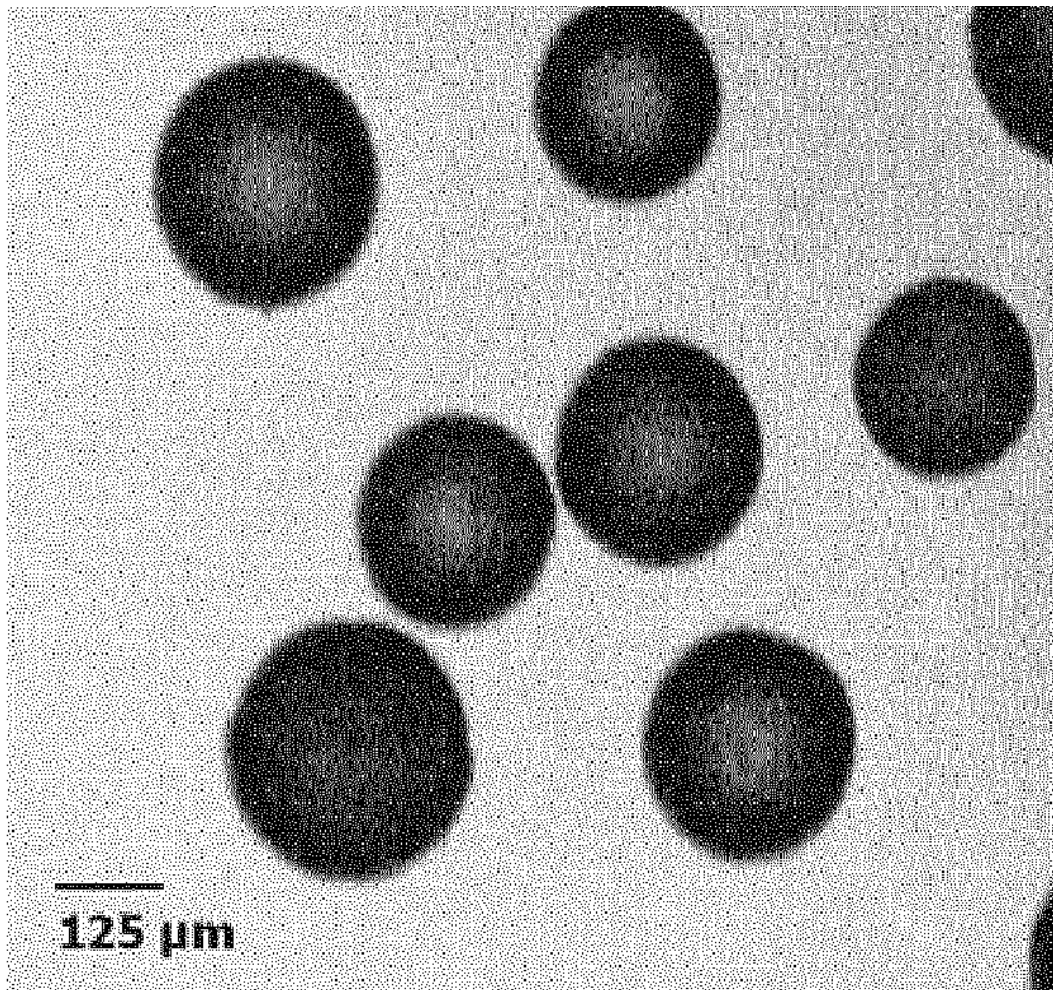
[0124] 이 소구체들을 아르곤 및 수소 (4%)를 포함하는 환원성 분위기 하에서 700℃까지 6시간 동안 두 번째 열처리한다. 이렇게 제조한 UO₂ 옥사이드들의 소구체들은 X-선 회절에 의하여 확인된다. 이 소구체들은 광학 현미경으로 측정 시, 380 μm의 평균 입경을 갖는다.

[0125] b) 단계 a)에서 제조된 소구체들을 가압하는 단계

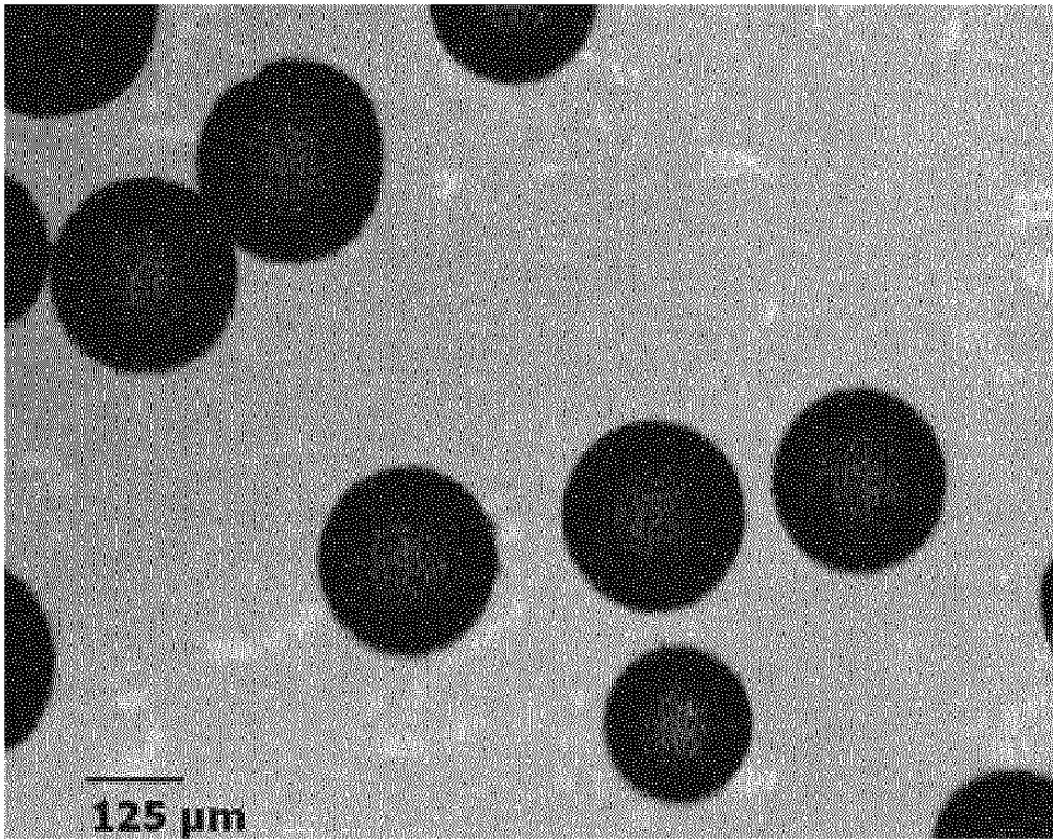
- [0126] 본 단계에서는, 전술한 단계 a)로부터 제조된 UO_2 의 소구체들 700 mg의 가압을 실시하며, 5mm 직경의 쓰리컵 다이 (three-cup die)를 이용하여 다이 (die) 및 피스톤 (piston)들을 스테아르산 (stearic acid)으로 윤활하면서 400 MPa로 가압한다.
- [0127] 중량 및 부피 (프로필러미터 (profilometer) 및 콤파레이터 (comparator)를 이용하여 상대적으로 측정된 직경 및 높이)의 측정으로 결정된 미가공 (crude) 펠렛의 기하학적 밀도는 UO_2 우라늄 옥사이드 (JCPDS 00-041-1422 데이터 시트(data sheet)에 따르면, 10.95 g/cm^3)의 이론적 밀도로 56%인 것으로 추정된다.
- [0128] c) 소결 단계
- [0129] 본 단계 동안, 상기 미가공된 펠렛의 반응성 소결을 수소화된 아르곤 하에서, 1750°C 에서 4시간 동안 실시에 1의 열 사이클과 동일한 사이클 (이 열 사이클은 첨부된 도 3에 도시되어 있다.)에 따라 수행한다.
- [0130] 이 소결 단계를 거친 후, 거의 7% 정도의 기공률 (이 기공률은 기하학적으로 측정되었다.)을 갖는 펠렛을 수득한다.
- [0131] 소결된 펠렛의 연마된 면을 광학 현미경으로 관찰하였다. (관찰의 결과는 첨부된 도 5에 제시되어 있다.)
- [0132] 상기 펠렛은, 기하학적 밀도가 UO_2 의 이론적 밀도의 93%에 달하여, 낮은 수준의 기공률을 갖는다.

도면

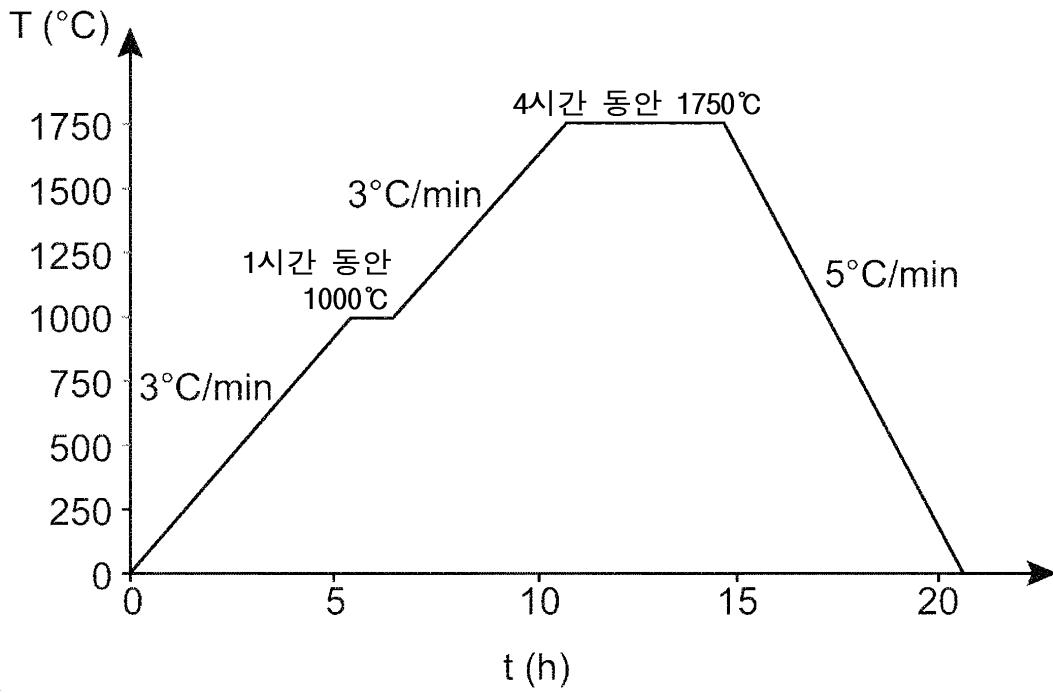
도면1



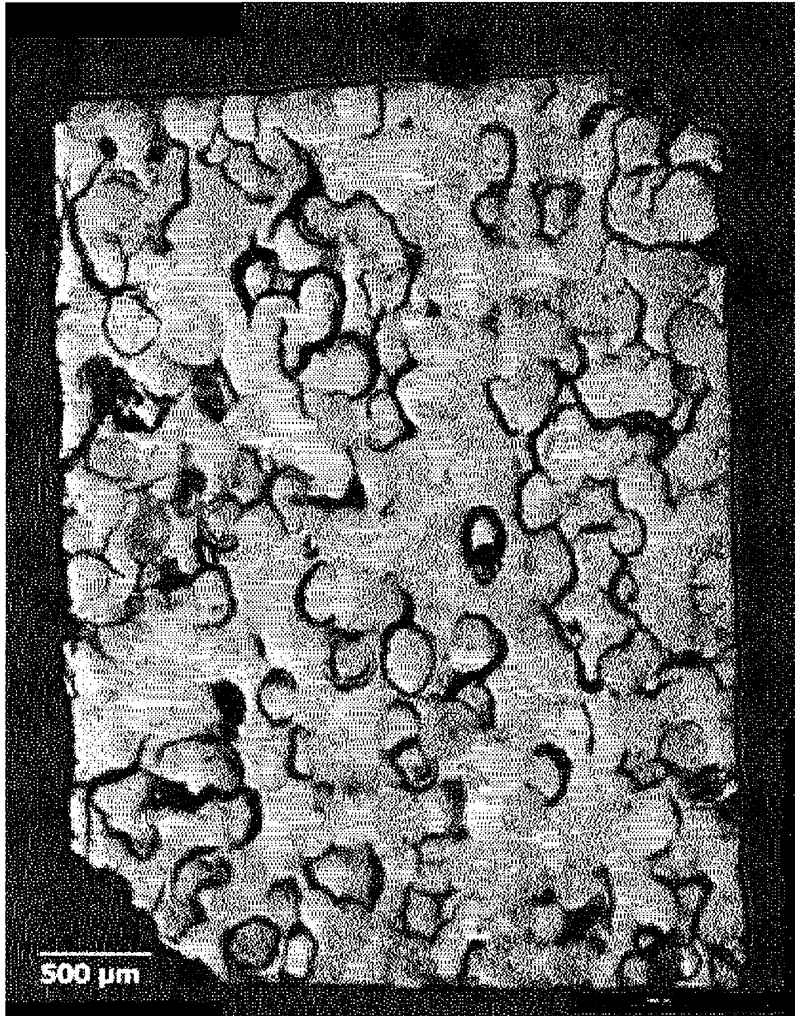
도면2



도면3



도면4



도면5

