

'96 춘계학술발표회 논문집  
한국원자력학회

감손우라늄 폐기물 처리를 위한 공기조절식 산화장치 개발(1)

강 권 호, 김 길 정, 박 영 무\*  
한국 원자력 연구소  
\*아주대학교

요 약

감손우라늄 폐기물은 칩의 형태로 발생하며 이들은 열적으로 불안정하여 운반 및 저장에 주의를 요하게 된다. 본 연구에서는 감손우라늄 폐기물의 안정한 처리를 위해 공기조절식 산화장치를 개발하고 장치의 운전에 필요한 기초 자료를 얻기 위해 산화실험을 수행하였다. 저장 및 처분시 가장 안정한 화합물인  $U_3O_8$  으로 변환되는 산화온도는 약  $325^{\circ}C$  이상이며 산화속도는 다음과 같다.

$$dw/dt = 2.47 \times 10^6 e^{\left(\frac{-69.65kJ/mol}{RT}\right)}, \text{ mg/cm}^2\text{-h at 20wt\% increase (300} \leq T(^{\circ}C) \leq 400)$$

1. 서 론

감손우라늄은 천연 우라늄에서 핵분열 물질인 U-235를 농축하기 위한 추출과정에서 발생한다. 즉 천연우라늄중 U-235의 농도가 약 0.71%이며 U-238이 대부분을 차지한다. 이런 천연우라늄은 상업적으로나 군사적으로 이용할 경우 U-235의 농도를 천연우라늄 이상으로 농축시켜야 하며 이 과정에서 U-235의 농도가 약 0.2-0.3%인 감손우라늄이 발생하게 된다. 우라늄은 밀도가  $19g/cm^3$ 으로 납에 비해 거의 2배이며 금과 텅스텐의 밀도와 비슷하다. 밀도가 높기 때문에 납보다 차폐효과가 크며 텅스텐이나 레늄등과 같은 밀도가 높은 금속보다 제조가 쉽고 금과 프라티늄과 같은 중금속보다 가격이 낮기 때문에 radiation shielding, counterweights, armor-piercing projectiles 및 oil-well sinker bar등 산업적인 효용성이 높은 금속이다.[1] 이런 감손우라늄을 이용한 제조과정에서 칩의 형태로 폐기물이 발생하며 반응면적이 넓고 열적으로 불안정하여 공기중에서 자연발화(pyrophoric)하는 성질을 갖기 때문에 운반 및 저장시 주의를 요한다. Lemons등[2]은 감손우라늄의 최종처분에 대한 그들의 보고서에서 저장 및 처분시 가장 안정한 우라늄화합물로서  $U_3O_8$ 을 추천하였다. 미국의 Aerojet Heavy Metal Company에서는 금속우라늄을 우라늄산화물로 변환시키는 소각로를 2기 운영하고 있으며[3], Oak Ridge National Laboratory의 Y-12 Plant[4]에서는 산화장치를 시험운전하였다. 그들은 산화시 발생하는 산화열의 냉각을 문제점으로 제시하였다. 우리나라에서는 포탄두에 장착할 penetrator의 제작 및 연구용 원자로인 하나로에 장전할 핵연료의 제조기술습득과 제조기술면에서의 문제점을 파악하고 접근방법을 수립하기 위하여 감손우라늄을 이용한 연구를 수행하고 있다. 이런 제조과정중 발생한 감손우라늄 폐기물 칩과 공기와 접촉을 막기위해 이것을 물속에 저장하

고 있으며 물과의 반응으로 발생할 수 있는 수소개스의 배출을 위하여 개방형 용기를 이용하고 있다. 그러나 장기간 저장으로 인해 저장용기의 부식과 물의 증발로 인하여 감손우라늄이 공기와 접촉할 우려가 있으므로 이들의 안정화가 필요하다.

본 연구에서는 감손우라늄 폐기물을 안정한 형태로 변환시키기 위한 산화장치를 개발하고 장치의 운전조건을 확립하기 위한 기초실험으로 산화실험을 수행하였다.

## 2. 공기조절식 산화장치

금속우라늄을 안정한 우라늄산화물로 변환시키기 위해 미국의 Aerojet Heavy Metal Company에서 운영하고 있는 2기의 소카로는 연소실로서 200ℓ 드럼을 이용하고 있으며 산화시 발생하는 산화열을 냉각시키기 위해 물속에 잠겨있다. 이들은 초기 우라늄의 발화를 위해 휴지등을 이용하고 있다. 또한 미국의 Oak Ridge National Laboratory의 산화장치에서도 휴지를 이용하여 점화를 시키고 있다. 이들은 시설의 운전후 산화열의 냉각을 문제점으로 제시하고 있다.

본 연구에서 개발한 공기조절식 산화장치는 감손우라늄 칩에 직접 점화시키는 것이 아니고 산화조건만 맞춰주므로서 산화속도를 조절할 수 있게 하였다. 즉 외부에서 산화장치내부로 유입되는 공기의 온도 및 유량을 조절하여 산화속도를 제어함으로써 발생하는 산화열을 조절할 수 있도록 산화장치를 설계하였다. 그림 1은 공기조절식 산화장치의 개략도를 나타낸 것이다.

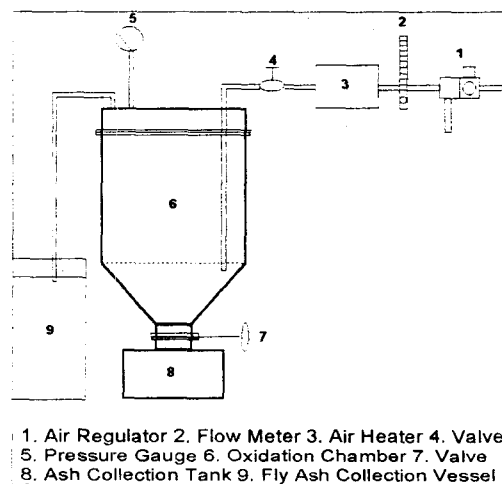


Fig. 1. Schematic Diagram of the Air Controlled Oxidizer

공기조절식 산화장치의 구성은 공기유량계, 공기에열기, 산화조, 산화물 수집조, fly ash 수집조, 압력계 및 안전변등으로 구성되어 있다. 공기에열기에서 공기를 가열하여 산화조에 주입한다. 이때 주입되는 공기의 양을 조절하기 위하여 공기유량조절기와 유량계를 설치하였다. 만약의 경우를 대비하여 산화조상부에 압력계를 설치하였으며 산화후 산화물을 처리하기 위해 산화조하부에 산화물 수집조를 설치하였다.

### 3. 산화실험

공기조절식 산화장치로 유입되는 공기량 및 온도 등을 결정하기 위한 예비실험으로 감손우라늄의 산화실험을 수행하였다. 이 실험에서는 앞에서 추천한 감손우라늄의 가장 안정한 우라늄화합물인  $U_3O_8$ 의 형태로 변환되는 온도 및 산화속도를 측정하였다.

#### 3.1 실험재료

실험재료는  $10^{-3}$  torr,  $1,650^{\circ}C$ 에서 감손우라늄을 이용하여 10분간 유도용해로 만든  $U_3Si$  ingot를 diamond cutter를 이용하여 직경 8.85mm 두께 0.85-0.95mm의 크기로 절단하였으며 초기평균무게는 806.43 mg이었다. 산화실험전 시편은 600-grit silicon-carbide paper로 연마한 후 아세톤으로 초음파 세척기에서 세척하였으며 건조후 공기중 보관하였다. 산화실험은 실온에서 표면에 산화막이 형성된 상태로 이루어 졌다.

#### 3.2 실험장치

그림 2는 본 연구에서 이용한 실험장치를 나타낸 것이다. 실험장치는 원통형 로를 사용하였으며 K-type 열전대로 온도를 관찰하였으며 이때 digimite 로부터 digital로 표시되는 온도를 직접 읽었다. 노내 시편을 담는 용기는 알루미늄 박을 이용하여 만들었으며 balance cell 과 용기를 연결하는 연결선은 0.2 mm의 백금선을 사용하였다. 산화실험중 무게변화의 측정은 최대정밀도  $0.1 \mu g$ 인 Cahn-30 천칭을 이용하였으며 실험결과는 천칭에 연결된 PC에 직접 저장 되게 하였다.

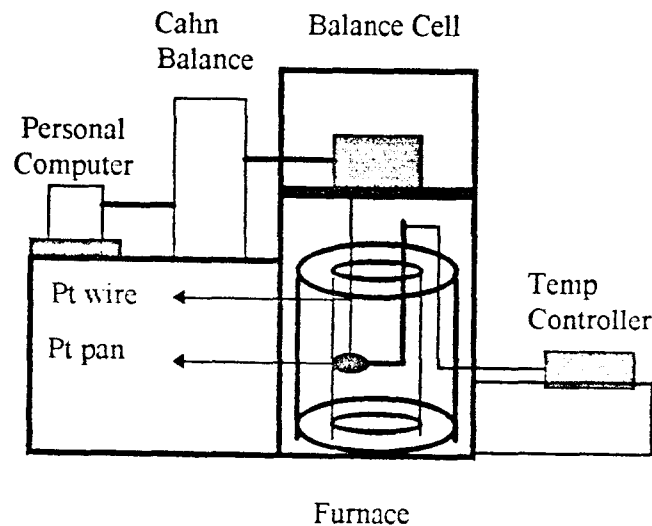
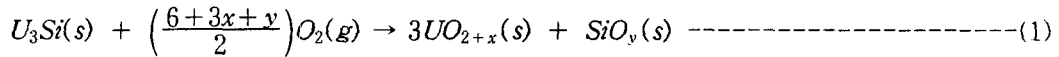


Fig. 2. Schematic Diagram of Oxidation Test Equipment.

#### 3.3 실험결과 및 고찰

본 실험에서는  $250^{\circ}C$ 의 온도에서 180시간 산화시킨 시편은 초기의 모양을 유지하며 표면에 검은  $UO_2$ 층이 형성되었다.  $275^{\circ}C$ 의 온도에서 70시간 산화시킨 시편은 금이 생겼으며 표면에

에 가루가 형성되었다. 300°C 이상의 온도에서 산화시킨 시편은 몇개의 조각으로 깨어진 후 결국 가루로 변했다. 또한 우라늄은 다음과 같은 반응으로 산화되는 것이 밝혀졌다.



당량계산에 의하면  $U_3Si$  가 완전히  $U_3O_8$ 과  $SiO_2$ 로 변했을 경우의 무게변화는 21.6 wt%로 추정된다. 그러나 최종 무게변화는 이보다 더 적게 나타난다. 이는  $U_3Si$  가 완전히  $U_3O_8$ 과  $SiO_2$ 로 변하지 않은 것을 알 수 있다. XRD 분석에 의해 산화후 시편의 변화를 관찰하였다. 이로부터 275°C의 온도에서 약 200시간후 산화물은  $UO_2$ ,  $U_2O_5$  및 Si가 관찰되었다. 300°C의 온도에서 80시간후의 산화물은  $UO_2$ ,  $U_3O_7$ , SiO 및  $SiO_2$ 가 관찰되었으며  $U_3O_8$ 은 325°C의 온도에서 관찰되기 시작하였다.

우라늄과 그 화합물의 산화율은 linear, parabolic 및 parabolic등으로 매우 다양하게 나타난다. 그림 3은 온도별 시간에 따른 산화경향을 나타내었다.

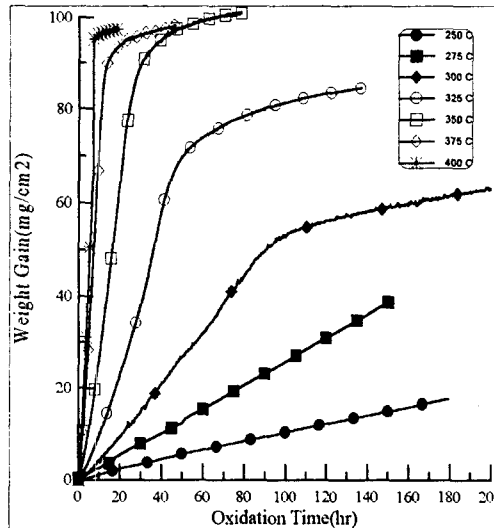


Fig. 3. Weight Gain-Time Curve for the Oxidation in Air

산화속도는 Arrhenius 법칙을 따른다고 가정하여 약 20% 및 50% 산화됐을때를 기준으로 활성화에너지를 구하였다. 약 20% 산화됐을때 250-300°C의 온도범위에서 활성화에너지는 122.29 kJ/mol 이었으며 300-400°C의 온도범위에서는 69.65 kJ/mol로 나타났으며 약 50% 산화됐을때 300-400°C의 온도범위에서 활성화에너지는 85.81 kJ/mol로 나타났다. 또한 반응이 선형인 부분의 평균 활성화에너지는 71.28 kJ/mol로 나타났다. 단위면적당 산화속도는 다음과 같이 표시할 수 있다. 그림 4는 온도의 역수에 따른 산화율을 나타낸 것이다.

$$dw/dt = 1.46 \times 10^6 e^{\left(\frac{-122.29 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)}, \text{ mg/cm}^2\text{-h at 20wt\% increase} \text{ -----(2)}$$

(250 ≤ T(°C) ≤ 300)

$$dw/dt = 2.47 \times 10^6 e^{\left(\frac{-69.65 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)}, \text{ mg/cm}^2\text{-h at 20wt\% increase} \quad (300 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 400) \quad \text{-----}(3)$$

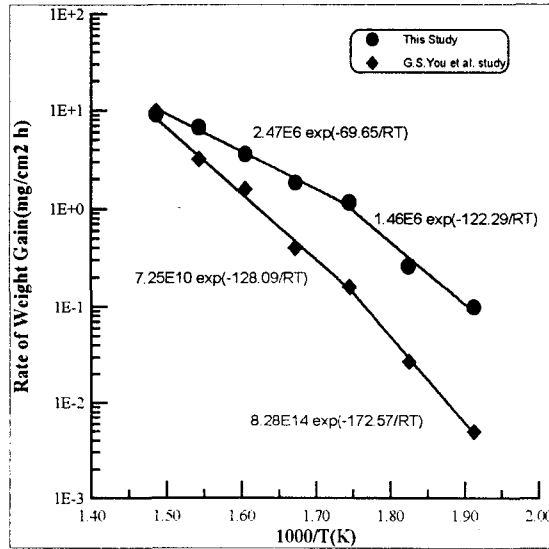


Fig. 4. Rate of Weight Gain versus 1000/T

위 식을 이용하여 공기의 유량을 분당 2 l로 정했을 경우 발생열은 다음과 같이 계산 할 수 있다.

- 공기의 flow rate : 2 l/min
- 산화시 발생하는 열량 :
  - rate of input air : 2 l/min
  - rate of O<sub>2</sub> : 0.42 l/min = 0.42 (l/min)/22.4 (l/mole) = 0.01875 mole/min
  - rate of U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> produced : 0.00375 mole/min = 3.1575 g/min
  - rate of heat generated : 3.1575 g/min \* 281 kcal/g = 887.25 kcal/min

위의 발생열에 의한 산화처리시 처리장치내부의 온도상승은 다음과 같이 예측 할 수 있다.(감손우라늄의 처리량 : 5kg) :

열역학 제1법칙으로부터

$$C\left(\frac{dT}{dt}\right) = \sum m_i C_p T_i - \sum m_e C_p T + Q - hncA(T - T_w) \quad \text{-----}(4)$$

where  $C = \sum m_i C_{pi}$

$$= \text{sus } 60 \text{ kg} * 0.114 \text{ kcal/kg-K} + \text{DU}(5\text{kg}) * 0.043 \text{ kcal/kg-K}$$

T is temp. chamber

$$m_i \text{ is mass of input air} = 2 \text{ l/min} * 28.97\text{g}/22.4 \text{ l} = 0.002587 \text{ kg/min}$$

$$C_p \text{ is heat capa. of air} = 1/0035 \text{ kJ/kg-K}/4.184 = 0.239 \text{ kcal/kg-K}$$

$$T_i \text{ is temp. of input air} = 673 \text{ K}$$

$$m_e \text{ is mass of output air} = 0.002587 \text{ kg/min}$$

$Q$  is heat generated = 281 kcal/g \* 3.1575 g/min = 887.25 kcal/min  
 $h_{nc}$  is natural convection coefficient in water = 14.34 kcal/m<sup>2</sup>-min-K  
 $A$  is area of chamber = 1.265 m<sup>2</sup>  
 $T_w$  is temp. of water = 300 K

$$\frac{dT}{201.028 - 0.251T} = dt \text{ -----(5)}$$

$$T = 800 + 4 \cdot 10^{-t \cdot 3.98} \text{ -----(6)}$$

식 (6)으로부터 처리장치 내부의 최대온도상승 : 804 K

#### 4. 결 론

이상의 산화실험을 통해 공기조절식 산화장치의 운전조건을 다음과 같이 도출하였다.

- 1) 감손우라늄을 안정한 우라늄화합물인 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>으로 변화시키기 위해 공기조절식 산화장치로 유입되는 공기의 온도는 약 350℃ 이상으로 하여야 한다.
- 2) 감손우라늄의 산화속도는 식 (2) 및 (3)과 같다.
- 3) 산화장치 내에서의 발생열은 산화온도 및 공기의 유입량에 의해 조절될 수 있다.
- 4) 감손우라늄의 산화처리시 발생열과 산화장치내의 최대온도상승은 식 (4)로부터 예측할 수 있으며 장치내부로 공기유량 및 온도를 각각 2ℓ/min 및 400℃로 정했을 경우 최대온도상승은 약 804K 정도이다.

#### 5. 앞으로 연구방향

- 1) 실제 감손우라늄 칩을 이용하여 유입되는 공기의 온도 및 유량에 따른 산화처리시 발생되는 열을 측정하고 이에 따른 적절한 냉각 장치의 설계
- 2) 감손우라늄 산화물의 고정화/고화 방안을 강구하며 이에따른 침출율등에 대한 연구
- 3) 감손우라늄의 산화처리시 작업자에 대한 피폭방지에 관한 연구

#### 참고도서

1. Paul Loewenstein, Industrial Uses of Depleted Uranium, Metal Handbook
2. T. R. Lemons, Martin Marietta Energy System, INC. Report K/ETO-44(1990)
3. Leslie W. Cole, Jerome Hoynacki, John Pittman and Stephen V. Prewett, Uranium Incinerator, Proceeding of Incineration of Low Level Wastes, Tucson, Arizona, USA, March 21-23(1985)
4. Y. C. Childs, The Proceeding of Oak Ridge Model Conference, Oak Ridge, Tennessee, USA, February3-5(1987)