

사용후 핵연료 재활용을 위한 모의 사용후 핵연료의 분말처리 연구

이재원 · 민진영 · 임성팔 · 김종호 · 김웅기 · 이정원

한국원자력연구소

I. 서론

DUPIC(Direct Use of Spent PWR Fuel in CANDU Reactor) 핵연료 주기 기술은 사용후 경수로 핵연료에 잔존하는 약 1.5%의 핵분열성 물질을 중수로용 핵연료로 재활용하는 기술로써 DUPIC 핵연료는 사용후 경수로 핵연료를 반복적인 산화환원(OREOX, Oxidation and Reduction of Oxide Fuel) 공정에 의해 원료분말을 제조하여, 분쇄, 성형 및 소결과정을 통해 제조된다. 사용후 핵연료를 반복하여 OREOX 처리하면 결정립내 미세 균열이 많이 생성되며 작은 조각의 입자로 분리되어 있는 형상을 보여준다. 또한 OREOX 처리 횟수가 증가함에 따라 분말의 표면은 거칠어지며 비표면적은 증가하고 입자크기는 감소한다. OREOX 처리가 반복됨에 따라 입자의 미세화와 내부 균열등의 증가에 의하여 소결에 더욱 적합한 분말이 생성되기는 하지만, OREOX 처리만으로는 DUPIC 소결체 제조시 요구되는 소결성을 얻을 수 없어 분쇄공정을 통해 미분말화한 후 사용하고 있다. 일반적으로 분말특성을 향상시키고 미세한 분말을 얻기 위해 다양한 분쇄공정이 이용되고 있다. 핵연료 제조시 ball milling 및 attrition milling이 분말의 크기 및 분포를 조절하여 소결성을 향상시키는 공정으로 주로 이용되고 있으나, 현재까지의 연구결과에 의하면 attrition milling이 우수한 것으로 알려져 있다. 분말의 분쇄처리로 입자 크기의 감소, 입자 분포의 변화 등을 통하여 소결성이 향상되어 분쇄과정을 거친 분말로 제조한 소결체 밀도는 기계적으로 처리되지 않은 분말로 제조한 소결체에 비하여 증가함을 보이고 있다. 그러나, OREOX 처리한 분말을 분쇄하였을 때의 분말 특성 및 소결성에 미치는 영향에 대한 연구는 거의 발표되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 35,000 MWD/MTU 연소조건인 모의 사용후 핵연료를 제조한 다음, 이 모의 사용후 핵연료를 사용하여 OREOX 처리 횟수에 따른 분말의 특성과 OREOX 처리 후 attrition mill로 분쇄한 분말의 특성 및 소결성을 조사하였다.

II. 실험방법

모의 사용후 핵연료는 가압경수로에서 35,000 MWD/MTU 연소도와 냉각시간이 15년일 경우의 사용후 핵연료를 모사하여 ORIGEN-2 코드로 기체상을 제외한 핵분열생성물의 양을 결정하고, 모의 핵분열 생성물을 산화물 상태로 UO_2 분말(ADU, 평균입도: $2.91 \mu m$)에 첨가하여 일련의 핵연료 제조공정인 분쇄, 혼합, 성형, 소결단계를 거쳐 소결 밀도는 $10.14 \pm 0.08 \text{ g/cm}^3$ (이론밀도의 95%), 결정립 크기는 $7.1 \mu m$ 였으며 이를 본 실험에 사용하였다. OREOX 처리 실험은 1회 및 3회에 걸쳐 모의 사용후 핵연료 소결체 100 g을 각각 이용하여 수행하였다. OREOX 처리 조건은 산화는 $450^\circ C$, 공기 3 L/min, 유량으로 3시간, 환원은 $700^\circ C$, (4% H_2 + 96% Ar) 가스 3 L/min 유량으로 5시간, 승온 및 감온시는 Ar 가스 1 L/min 유량으로 하였으며 각 OREOX 처리 최종단계에서는 안정화(2% O_2 + 98% Ar, 2 L/min) 처리를 하였다. OREOX 처리를 거친 분말은 attrition mill을 사용하여 150 rpm으로 15, 60, 120분 동안 전식 및 습식분쇄를 하였다. 분쇄에는 직경 5 mm의 zirconia 볼을 사용하였으며 분

이재원, 대전시 유성구 덕진동 150 번지

Fax: 042-868-2403, Tel: 042-868-2555, E-mail: njwlee@kaeri.re.kr

/OREOX 분말의 무게비는 40으로 하였다. 분쇄 분말의 입자크기는 laser analyzer, 비표면적은 BET 법, 미세 조직은 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 측정 및 분석을 하였다. 분쇄한 분말에 zinc di-stearate를 0.25 wt%를 첨가하고 tubular 혼합기로 1시간 혼합한 후 일축의 유압 압축기로 3 ton/cm²의 압력을 가하여 압분하였다. 압분체의 밀도를 측정한 후 원통형 전기로에 넣고 (4% H₂ + 96% Ar) 분위기 하에서 3 °C/min.의 승온속도로 가열하여 최종 1700°C에서 6시간 동안 소결하여, 제조된 소결체에 대하여 밀도 및 결정립을 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

OREOX 처리 횟수 및 분쇄 시간에 따른 평균 입자 크기 및 비표면적을 측정하여 표 1에 나타내었다. 평균입자크기는 습식 분쇄와는 달리 건식 분쇄된 분말들의 경우에는 1회 OREOX 처리된 분말을 15분 분쇄한 경우를 제외하고는 모두 1 μm 이하로 매우 미세하였다. 비표면적은 분쇄보다 OREOX 처리 횟수에 따라 더 크게 영향을 받으며, 분쇄 시간에 따라서는 거의 선형적으로 증가하였다. OREOX 처리 회수 및 분쇄에 따른 분말의 미세 조직변화는 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였으며 그 결과를 그림 1에 나타내었다. 1회 OREOX 처리한 분말은 결정립이 깨어지며 큰 형태의 균열이 많이 존재하나 OREOX 처리를 반복하면 이러한 불규칙한 균열들은 사라지고 입자크기가 작아지면서 입자마다 앞서와는 다른 미세한 균열들이 생성되어 있음을 알 수 있었다. 1회 OREOX 처리한 분말을 분쇄하면 불규칙한 균열을 갖는 큰 입자와 작은 입자들이 불균일하게 함께 있으나 3회 OREOX 처리한 분말을 분쇄하면 작은 입자들만이 균일하게 있음을 알 수 있으며 120분 동안 분쇄한 경우 미세한 분말들이 응집되는 현상이 나타났다.

표 1. OREOX 처리 및 분쇄분말의 분말특성 및 소결특성

| 분쇄조건 | OREOX 처리횟수 | 분쇄시간 (분) | 분말특성 | | 압분체밀도 (g/cm ³) | 소결특성 | |
|------|------------|----------|-----------|--------------------------|----------------------------|---------------------------|------------|
| | | | 평균입도 (μm) | 비표면적 (m ² /g) | | 소결밀도 (g/cm ³) | 결정립크기 (μm) |
| 원료분말 | 1회 | - | 10.03 | 1.20 | - | - | - |
| | 3회 | - | 4.32 | 4.23 | - | - | - |
| 습식 | 1회 | 15 | 4.22 | 1.73 | 6.38 | 9.42 | 5.55 |
| | | 60 | 1.60 | 2.34 | 6.57 | 9.94 | 6.05 |
| | | 120 | 1.02 | 2.97 | 6.44 | 10.21 | 7.14 |
| | 3회 | 15 | 3.61 | 4.58 | 5.67 | 10.22 | 6.83 |
| | | 60 | 1.90 | 4.93 | 5.89 | 10.34 | 7.91 |
| | | 120 | 1.40 | 5.27 | 5.98 | 10.37 | 9.09 |
| 건식 | 1회 | 15 | 1.04 | 2.26 | 6.61 | 10.01 | 6.13 |
| | | 60 | 0.47 | 3.11 | 6.70 | 10.39 | 8.23 |
| | | 120 | 0.44 | 3.92 | 6.66 | 10.47 | 8.81 |
| | 3회 | 15 | 0.68 | 4.80 | 6.14 | 10.34 | 7.41 |
| | | 60 | 0.47 | 5.97 | 6.37 | 10.28 | 10.53 |
| | | 120 | 0.50 | 7.32 | 6.47 | 10.40 | 9.09 |

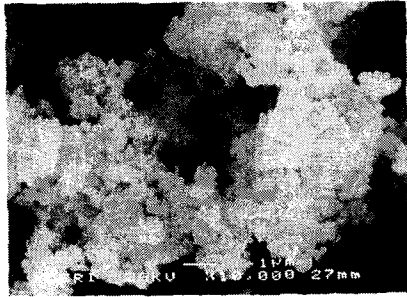
압분 및 소결밀도를 측정한 결과를 표 1에 나타내었다. 3회 OREOX 처리 후 분쇄한 분말이 1회 OREOX 처리 후 분쇄한 분말보다 압분 밀도가 낮음을 알 수 있으며 분쇄 시간이 증가하면 압분 밀도도 증가함을 보였다. 압분과 관련한 증진율은 입자 크기보다도 입자 크기 분포와 입자의 형상에 더욱 큰 영향을 받기 때문에 OREOX 횟수 및 분쇄에 의한 압분 밀도 변화를 쉽게 설명하기는 어려우며, 앞으로 이에 대한 해석이 필요하다. 1회 OREOX 처리 후 60분 동안 습식, 15분 동안 건식 분쇄한 분말을 소결한 경우를 제외하면 대부분 이론 밀도의 95%(10.14 ± 0.08 g/cm³) 이상 되는 양호한 소



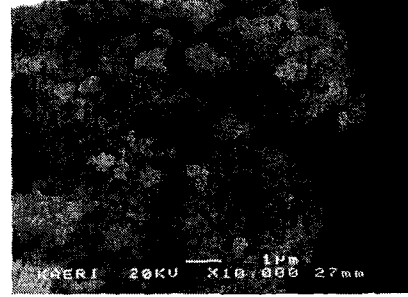
OREOX 1 cycle treated powders



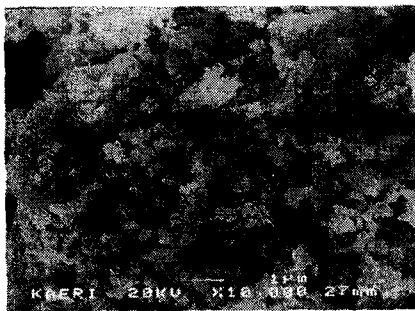
OREOX 3 cycles treated powders



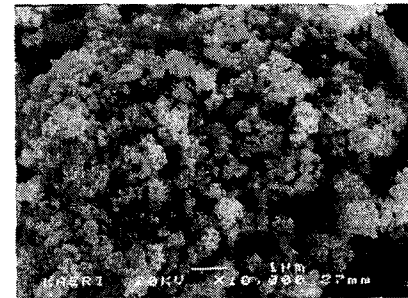
OREOX 1 cycle treated powders,
120 min. dry-milling



OREOX 3 cycles treated powders,
120 min. dry-milling



OREOX 1 cycle treated powders,
120 min. wet-milling



OREOX 3 cycles treated powders,
120 min. wet-milling

그림 1. 산화환원 처리 분말 및 분쇄 분말의 미세구조

결체를 얻을 수 있었다. 분쇄 시간의 영향은 3회 OREOX 처리 후 분쇄한 분말에 비하여 1회 OREOX 처리 후 분쇄한 분말에 있어 더 큰 효과가 있음을 보여 준다. 건식분쇄한 분말의 경우에 3회 OREOX 처리 후 15분 이상 분쇄한 분말들은 소결체의 밀도가 10.34 g/cm^3 (이론밀도의 96.9%) 정도로 거의 비슷하지만, 1회 OREOX 처리 후 분쇄한 분말의 경우, 15분 동안 분쇄한 분말의 소결체 밀도는 10.01 g/cm^3 (이론밀도의 93.8%) 인데 반하여 60분 이상 분쇄하면 소결체 밀도는 10.39 g/cm^3 (이론밀도의 97.4%)로 증가하였다. 단, 60분 이상 분쇄 후에는 분쇄 시간이 증가하여도 소결체의 밀도가 크게 증가하지는 않았다. 습식분쇄한 분말의 소결밀도는 건식 분쇄한 분말보다 낮지만 OREOX 처리 횟수 및 분쇄시간에 따른 소결밀도의 변화는 건식분쇄한 분말과 유사한 경향을 보였다. 3회 OREOX 처리 후 60분 이상 건식분쇄한 분말의 소결체는 횡단 방향으로 미세한 균열이 관찰되는데 반하여 1회 OREOX 처리 후 분쇄한 분말의 경우에는 분쇄 시간에 상관없이 균열이 전혀 없는 건전한 소결체가 얻어졌다. 습식분쇄 분말의 소결체에서는 균열이 관찰되지 않았다.

소결체에 대한 결정립을 광학현미경으로 관찰하여 측정된 결과(표 1)에 의하면, OREOX 처리 후 건식 분쇄한 분말로 제조한 소결체의 결정립 크기는 모두 $6 \mu\text{m}$ 이상이었으며, 분쇄 시간에 따라 증가하였다. 1회 OREOX 처리 후 60분 이상 분쇄한 분말의 소결체는 결정립의 크기가 $8 \mu\text{m}$ 이상이 되었으며, 3회 OREOX 처리 후 분쇄한 분말은 60분 분쇄하였을 때 소결체의 결정립 크기가 $10.53 \mu\text{m}$ 로 가장 높았다. 습식분쇄의 경우 3회 OREOX 처리 후 120분 분쇄한 분말에서만 $8 \mu\text{m}$ 이상의 결정립을 얻을 수 있었다. 건식 및 습식분쇄 모두 3회 OREOX 처리 후 분쇄한 분말의 소결체가 1회 OREOX 처리 후 분쇄한 분말의 소결체에 비하여 결정립 크기가 큼을 알 수 있었다.

IV. 결 론

- 1회 OREOX 처리한 분말의 입자는 비교적 크고 매우 불규칙한 큰 균열을 갖고 있으며 OREOX 처리 횟수가 증가할수록 큰 균열들이 감소하면서 입자 크기도 작아짐을 관찰할 수 있었다. 3회 OREOX 처리한 분말에서는 쉽게 분쇄될 수 있는 입자 내부에 미세한 균열들이 분포되어 있음을 확인할 수 있었다.
- 건식분쇄의 경우에는 OREOX 처리 횟수와는 상관없이 $1 \mu\text{m}$ 이하의 미분말을 얻을 수 있었다. 또한, 습식분쇄한 경우보다 분말의 입자크기는 작고 비표면적은 크며, 분쇄효율도 우수하였다.
- 건식분쇄의 경우에는 1회 OREOX 처리 후 분쇄한 분말에 대해서도 95% 이론 밀도와 $8 \mu\text{m}$ 이상의 결정립 크기를 갖는 소결체를 얻을 수 있었으며, 3회 OREOX 처리 후 습식분쇄한 분말의 소결체와 비슷한 특성을 보였다. 3회 OREOX 처리한 분말은 1회 OREOX 처리한 분말에 비하여 비교적 짧은 시간 건식분쇄를 한 다음 소결하여도 95% 이상의 이론 밀도와 9-10 μm 정도의 비교적 큰 결정립을 갖는 소결체를 제조할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발 사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. 양명승 등, "핵연료 제조 및 품질관리기술개발 : 경·중수로 연계 핵연료주기 기술개발," KAERI/RR-1744/96(1996).
2. 양명승 등, "DUPIC 핵연료제조 및 공정기술개발 : 경·중수로 연계 핵연료주기 기술개발," KAERI/RR-2022/99(1999).