

고온산화처리에 의해 상분리된 희토류 함유 산화우라늄의 오존산화반응 특성

이재원, 양문상, 박장진, 송기찬, 박근일
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045
njwlee@kaeri.re.kr

1. 서론

희토류 원소가 고용된 (U,RE)O₂ 소결체를 500℃에서 (U,RE)₃O₈ 상의 분말로 만든 후 1,150℃ 이상으로 고온 산화열처리를 하면, RE 농도가 높은 (U,RE)O_{2+x} 상과 RE 함량이 매우 낮은 U₃O₈ 형태 상으로 분리된다. 산화 우라늄은 상자성(paramagnetic)을 갖는 물질로써 자화율의 크기는 UO₂ > U₄O₉(UO_{2.25}) > U₃O₈ > UO₃의 순이다. (U,RE)O_{2+x}의 자화율은 대부분 RE의 농도가 증가함에 따라서 증가하게 된다. 따라서 고온 산화처리에 의해 생성되는 혼합상 분말의 분리를 위한 방법의 하나로 상자성의 미립자 분말을 분리할 수 있는 고구배 자기분리 기술이 고려되고 있으며, 자기분리 효율은 두 상간의 자화율 차이가 클수록 증가할 수 있다. 오존은 강산화제로 저온에서 금속분말의 산화처리에 이용되고 있다. 따라서 본 연구에서는 고온산화처리에 의해 생성된 혼합상의 분말을 오존 산화반응에 의해서 선택적으로 U₃O₈ 상만을 UO₃ 상으로 전환시켜 자화율 차이가 큰 혼합상의 분말을 제조하고자 하였다.

2. 실험

오존발생기는 고농도의 오존을 발생시킬 수 있는 고주파 무성방전방식, 배오존분해기는 열분해방식으로 선정하였다. 오존농도가 높은 조건을 얻기 위해서 오존발생에 필요한 동력과 1 atm의 상온에서 산소유량에 따른 오존농도를 측정하였다. 오존농도는 동력의 증가와 유량이 감소함에 따라서 증가하였으며 최대농도는 유량 50 ml/min에서 6.6 vol.%였으나(그림 1), 산화반응로의 관경이 40 mm로 크기 때문에 균질한 반응을 위해 유량이 100 ml/min에서 오존농도가 6.2 vol.%인 조건을 본 실험에 적용하였다. 오존의 반감기는 120℃에서 1.5시간 매우 기나 250℃에서 1.5초로 극히 짧다. 따라서 실험온도 범위를 175~225℃로 하여 반응시간에 따른 U₃O₈ 분말 및 고온산화처리 혼합상 분말의 산화거동 실험을 하였다. U₃O₈ 분말은 UO₂(ADU 공정)분말을 500℃에서 산화시켜 제조하였고, 혼합상의 분말은 연소도 60,000 MWd/tU에 상당하는 (U,RE)O₂ 소결체를 제조하여 이를 500℃에서 산화시켜 (U,RE)₃O₈ 분말을 만든 후에 다시 1,150℃에서 16시간 공기분위기하에서 열처리하여 제조하였다.

3. 결과 및 토론

U₃O₈ 분말을 175~225℃에서 2~6시간동안 오존처리를 한 결과 반응시간에 따라서 무게가 증가하였으며 UO₃ 분말의 특징색인 오렌지색으로 변색이 일어났다. 그림 2는 온도에 따라서 6시간동안 반응시킨 후에 U₃O₈이 UO₃로 전환되는 율을 나타낸 것으로 200℃에서는 모두 UO₃ 상으로 전환되었다. 반면에 225℃에서는 전환율이 낮는데 이는 오존이 온도증가에 따라서 반감기가 낮은 것에 기인한 것으로 여겨진다. X선 회절분석 결과에 의하면 사방정 구조인 U₃O₈ 상(이론밀도: 8.4 g/cm³)의 분말은 오존과 반응하여 단사정계 구조의 ε-UO₃ 상(이론밀도: 8.54 g/cm³)과 유사한 상으로 상변화가 일어났음을 알 수 있었다(그림 3.(c)). 1,150℃에서 산화 열처리하여 생성된 RE농도가 높은 (U,RE)O_{2+x}와 U₃O₈의 혼합상(그림 3.(b)) 분말을 200℃에서 6시간동안 오존처리를 하여 생성된 분말을 X선 회절분석을 하였다. 그림 3.(d)은 X선 회절분석 결과로 아래 반응식과 같이 U₃O₈만이 선택적으로 반응하여 UO₃로 상변화가 일어나고 (U,RE)O_{2+x}는 최대 산화도를 갖는 (U,RE)O_{2.25}로 산화된다.

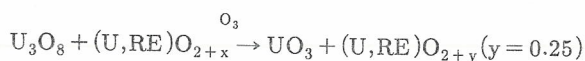
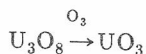


그림 4는 오존산화처리 후의 분말형상을 SEM으로 관찰한 것으로 작고 둥근 입자는 $(U,RE)_4O_9$, 큰 입자들은 U_3O_8 로 오존처리에 의해서 입자형상은 거의 변화가 없음을 알 수 있었다.

$(U,RE)_4O_9$ 의 자화율과 유사할 것으로 예상되는 U_4O_9 의 자화율은 $7.15 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ 으로 U_3O_8 의 자화율($0.95 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$)보다 약 7.5배 높고, UO_3 의 자화율($0.1 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$)보다 71.5배 높다. 따라서 고온산화처리에 의해 생성된 서로 붙어 있는 혼합상의 입자들을 저온 환원/산화반응에 의해 떼어내고 이를 오존처리를 하여 자화율 차이가 큰 분말을 만들어서 자기분리를 하면 분리효율을 높일 수 있을 것으로 여겨진다.

4. 결 론

고온산화처리에 생성된 혼합상 분말을 오존처리를 할 경우에 U_3O_8 만이 선택적으로 반응하여 자화율이 매우 낮은 UO_3 로 상변화가 일어나므로 자화율 차이가 매우 큰 혼합상의 분말을 얻을 수 있었다.

사 사

본 연구는 교육과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었습니다.

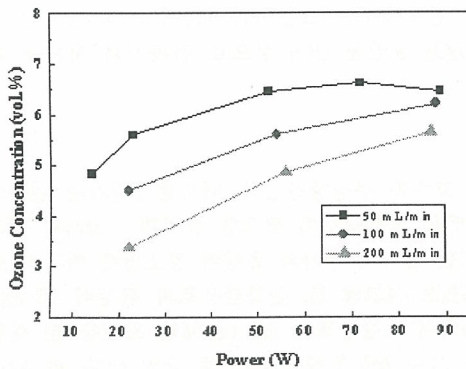


그림 1 동력 및 유량에 따른 오존농도.

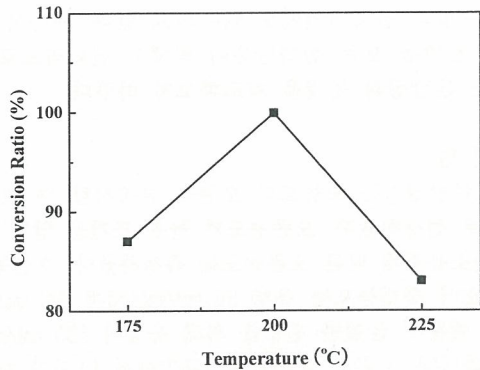


그림 2 반응온도에 따른 전환율.

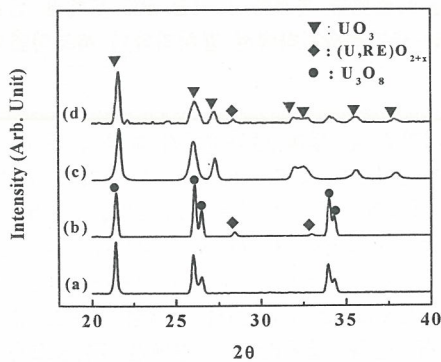


그림 3 오존처리에 따른 상변화; (a) 순수 U_3O_8 분말, (b) 고온산화 혼합상 분말, (c) U_3O_8 분말 오존처리 (d) 고온산화 혼합상 분말 오존처리.

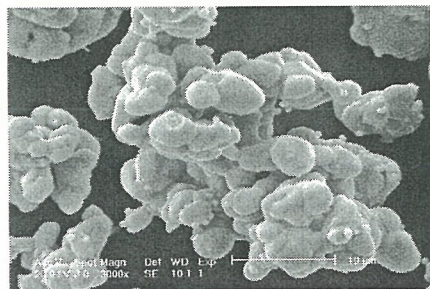


그림 4 오존처리후 분말형상.