

사용후 핵연료 전해환원 공정을 위한 판상 다공성 원료물질 제조

이영우, 이재원, 윤여완, 허진목, 김건식, 박장진, 강권호, 박근일, 이정원

한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 1045

youngwoo@kacri.re.kr

1. 서론

전해 환원 공정에 공급되는 원료 물질은 전해 환원 공정 및 후속 공정의 부하 저감과 처리 효율 증대를 위하여 휘발성 산화 공정에 의해 다수의 핵분열 생성물이 제거된 형태로 공급되는 것이 바람직하다.

휘발성 산화 공정에서는 핵분열 생성물의 효과적인 제거를 위하여 사용후 핵연료 소결체는 산화 공정을 통하여 분말화된다.

전해 환원 공정에서 분말을 원료 물질로 사용하는 경우, 우라늄 산화물을 우라늄 금속으로 환원시키는 분말 용기인 음극 바스켓은 망사 형태의 벽을 가지며, 망사 눈의 크기는 원료 물질 분말의 크기, 형태에 따라 달라질 수 있다.

망 사이의 공간을 통해 침전 누적되어 전해질을 오염시킬 수 있고 망사 눈의 크기는 매우 작기 때문에, 환원된 금속 우라늄을 전해질로부터 제거할 때, 전해질은 표면장력에 의해 망사간의 빈공간에 매달려서 동반 제거 되므로 전해조에 전해질을 보충해야 하는 문제점이 있다.

상기의 단점으로 인하여 휘발성 산화 공정을 거쳐 핵분열 생성물을 제거한 사용후 핵연료 분말을 다공성 그래놀 [1], 파쇄 소결체 [2], 다공성 소결체 [3] 등의 형태로 제조하여 전해 환원 공정의 원료 물질로 사용하고자 하는 시도들이 있었다.

하지만, 다공성 그래놀은 그래놀 입자의 결보기 밀도가 낮아 원료 물질 충전율이 낮은 단점이 있다. 파쇄 소결체의 경우, 공정 상에서 분진이 발생할 우려가 있고, 파쇄 조각의 크기 분포가 넓어서 미세한 조각을 걸러 내야 한다. 다공성 소결체의 경우, 일반적으로 휘발성 산화 공정을 거친 분말은 성형성이 좋지 못하므로 윤활제 혹은 결합제로서 다량(~1wt%)의 zinc stearate를 첨가하여 성형체를 제조하고 고온(1700℃)에서 소결하여 다공성 소결체를 제조한다. 다량의 zinc stearate는 소결 중 휘발하여 소결체에서 제거되는데, 이는 핫셀에서 기체상 핵분열성 생성물을 포집하여 처

리하는 배기체 처리 공정에 큰 부하를 주는 문제가 있다.

본 연구에서는 전해 환원 공정의 효율성을 높이고 취급성이 좋은 판상의 다공성 원료 물질 소결체를 소결 공정에서 가열과 동시에 가압하는 방법을 이용하여 제조하였고, 전해환원 특성을 평가하였다.

2. 본론

모의 사용후 핵연료 소결체로서 UO_2 소결체를 로터리 킬른형 휘발성 산화 장치에 장입한 후에, 휘발성 산화 장치를 1 rpm의 속도로 회전시키면서 모의 사용후 핵연료 펠렛을 500℃의 공기중에서 5시간 동안 산화시켜 U_3O_8 미세 분말을 제조하였다. 제조된 분말의 비표면적과 pour density는 각각 $0.55m^2/g$, $1.89g/cm^3$ 이었다.

제조한 U_3O_8 분말을 어떠한 윤활제 혹은 결합제도 첨가하지 않은 상태로 성형틀에 장입하고 1150℃의 Ar 분위기에서 20 MPa의 압력을 가하면서 1시간 동안 열처리시킨 후 실온으로 냉각하여 UO_{2+x} 판상 다공성 소결체를 제조하였다. 성형틀에서 제거한 판상 다공성 소결체를 Fig. 1에 나

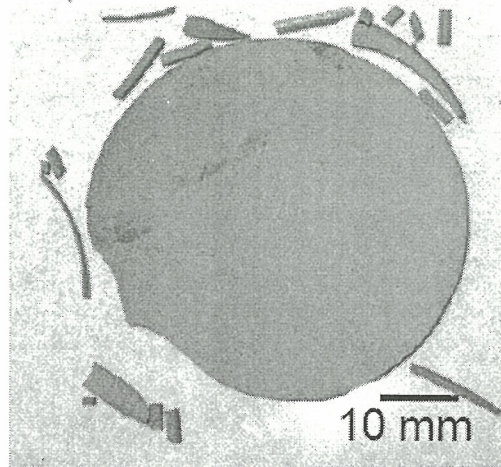


Fig. 1. Sintered porous UO_2 plate.

타내었다. 무게 변화로 측정된 산소/금속원소 비는 2.0이었다.

UO_{2+x} 판상 다공성 소결체의 미세조직은 Fig. 2에서 보듯이, 초기 U₃O₈ 분말 입자 형성을 유지하면서 내부의 균열을 메꾸어 주는 방향으로 치밀화가 일어나고 또한, 입자 간에 목성장이 일어나면서 입자간 거리가 가까워지는 소결 초기 단계의 치밀화가 일어난 상태이다. 입자간에 목성장을 통하여 결합이 형성된 미세조직을 볼 수 있다. 따라서, Fig. 2와 같이, 전해질의 침투가 용이한 다공성 구조를 보였으며, 충전 밀도가 높고 결합 강도가 강한 취급성이 좋은 다공성 소결체를 제조할 수 있다. 입자들이 서로 화학적으로 결합된 형태를 나타내어 전해 환원에 의해 금속 우라늄이 분리되지 않는 구조를 보였다.

제조된 판상 다공성 소결체의 겉보기 밀도는 이론 밀도의 약 66% 값을 가졌으며 따라서, 소결체의 기공율은 34%이다. 피크노미터로 측정된 진 밀도 값은 이론 밀도의 99% 이상의 값을 가졌다. 이는 소결체내부에 고립 기공이 거의 존재하지 않음을 의미한다. 즉, 고립 기공에 의한 기공율이 1% 이하임을 의미한다. 따라서, 판상 다공성 소결체의 거의 모든 기공은 Fig. 2의 주사 전자 현미경 사진에서 보듯이 소결체 표면과 연결된 상태의 개기공임을 알 수 있다.

이렇게 소결체 표면으로 부터 내부까지 연결된 연속 기공은 전해 환원 공정에서 전해질이 원료 물질 소결체 내부까지 쉽게 침투하여 전해 환원 반응의 속도를 높일 수 있는 장점이 있다. 또한, 판상의 형상은 두께 방향 거리를 1.69 mm로 짧게 유지할 수 있으므로 전해질이 침투해야할 거시적 깊이를 줄여주는 역할을 하므로 전해 환원 반응 시간을 감소시킬 수 있다.

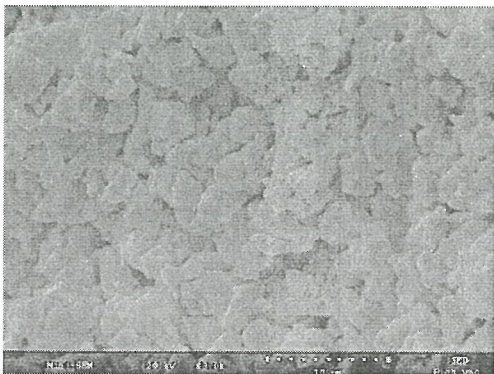


Fig. 2. Fractured surface of the sintered porous UO₂ plate.

판상 다공성 소결체 10 g을 음극 바스켓에 충전한 후, 1 wt% Li₂O 이 첨가된 LiCl 염의 전해질에서 판상 다공성 소결체를 금속으로 전환시키기 위해 일정 전하를 전해 셀 내부에 가한 후 전해 환원 반응을 종료하였다.

전해 환원 반응의 종료 후, 판상 다공성 소결체는 모두 금속으로 전환되어 있었으며, 이때 전류 효율은 70 % 이상으로 계산되어 매우 우수한 전류 효율을 보였다. 또한, 전해 환원 중에 입자들이 분리되어 전해질에 침전되지 않았고, 전해조에서 금속 우라늄 전환체를 제거할 때에도 전해질이 입자들 사이에 침적되지 않고 잘 분리되었다.

3. 결론

소결체 산화 U₃O₈ 분말을 이용하여 겉보기 밀도가 이론밀도의 약 66 % 정도인 판상 다공성 소결체를 윤활제나 결합제 등의 유기물 첨가 없이 고온 가압 소결하여 제조하였다. 판상 다공성 소결체는 전해 환원 공정에 적합한 기공도와 충분한 취급 강도를 가지는 것으로 판단된다.

4. 감사의 글

본 연구는 원자력 연구개발 사업의 일환으로 진행되었습니다.

5. 참고문헌

- [1] 이재원, 박장진, 박근일, 이정원, 이해원, 신진명, 허진목, 정상문, 양문상, 송기찬, “전해 환원 공정을 위한 사용후 핵연료로부터 다공성 그래놀을 제조하는 방법,” 대한민국 등록특허 10-1020783호.
- [2] S. D. Hermann, S. X. Li, and M. F. Simpson, “Electrolytic Reduction of Spent Oxide Fuel?ench-Scale Test 0Results,” Proc. of Global 2005, Tsukuba, Japan, October 9-13, 2005, p. 386, 2005.
- [3] Y. Sakamura and T. Omori, “Electrolytic Reduction and Electrorefining of Uranium to Develop Pyrochemical Reprocessing of Oxide Fuels,” Nuclear Technology, Vol. 171, p. 266, 2010.