

무기물 첨가에 따른 다공성 우라늄 산화물 그레놀 제조 특성

이영우, 윤여완, 이재원

한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 989번길 111

youngwoo@kaeri.re.kr

1. 서론

사용후 핵연료를 재활용하기 위한 파이로 공정은 고온 용융염 매질 내에서 사용후 핵연료를 구성하는 원소들의 열역학적 특성 차를 이용하여 전기화학적 으로 분리하여 핵연료 물질을 회수하는 기술이다. 파이로 공정은 전처리, 전해환원, 전해정련, 전해제련 과 같은 세부 공정으로 이루어진다.

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

휘발성 산화 공정에서는 핵분열 생성물의 효과적인 제거를 위하여 사용후 핵연료 소결체는 500 °C 산화 공정을 통하여 분말화된다. 최근에는 I, Kr, Xe, C-14 등의 휘발성 핵분열 생성물을 완전히 휘발 제거하고, 준휘발성 핵분열 생성물인 Cs, Te, Tc, Mo, Ru 등의 핵종을 휘발시키기 위하여 1200 °C에서의 고온 휘발성 산화 공정에 대한 연구가 진행 중이다.

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 메달려서 동반 제거 되므로 전해조에 전해질을 보충해야 하는 문제점이 있다.

미세한 산화 분말을 그대로 원료 물질로 사용하는 경우, 상기의 단점으로 인하여 처리 효율이 저하될 수 있으므로, 휘발성 산화 공정을 거쳐 핵분열 생성물을 제거한 사용후 핵연료 분말을 다공성 그레놀 형태로 제조, 입도를 제어하여 전해 환원 공정의 처리 효율을 증대하고자 하는 시도가 있었다. [1]

다공성 그레놀 입자의 겉보기 밀도를 높이고 강도를 높이기 위하여는 열처리 온도를 높이거나 처리 시간을 길게하여야 한다. 현재 회전형 휘발성 산화장치에서 사용하고 있는 재료는 Inconel alloy 601으로 용융범위가 1360-1411 °C이다. 1200 °C, 10 시간 조건은 핫셀에서 운용되어야 하는 장비 안정성을 고려할 때 한계 조건에 가까운 것으로 판단된다. [2]

열처리 온도, 시간을 장비의 한계 조건 이하로 유지한 상태에서 그레놀의 밀도, 강도를 높이기 위하여는 초기 성형에 도움이 될 수 있는 무기물계 결합제를 사용하는 방법과 열처리 중 소결 속도를 높일 수 있는 소결 촉진제를 사용하는 방법을 고려할 수 있다. 하지만, 무기물계 첨가제는 배기체 공정에서 많은 양의 C를 처리해야하는 단점으로 인하여 적용하기 어렵다.

무기물계 소결 촉진제, 즉 금속 산화물을 사용하는 경우에는 열처리 중 물질 이동 속도를 증가시켜 동일한 조건에서 열처리하여도 그레놀 밀도와 강도를 증가시킬 수 있을 것으로 예상된다. 또한, 금속 산화물은 열처리 중 휘발되지 않으므로 배기체 공정에 대하여 공정 부담을 가하지 않는다. 금속 산화물은 전해 환원, 전해 정련을 통하여 쉽게 제거될 수 있을 것으로 기대된다.

따라서, 본 연구에서는 회전형 휘발성 산화 장치를 이용하여 다공성 그레놀을 제조할 때, 그레놀 밀도와 강도를 높이기 위한 방법으로 무기물계 소결 촉진제를 이용한 공정을 시도하여 다공성 그레놀을 제조하였다. 제조된 다공성 그레놀의 겉보기 밀도, 파쇄 강도 등을 측정하여 첨가제 없이 제조된 기존의 다공성 그레놀의 특성과 비교하였다.

2. 본론

모의 사용후 핵연료 소결체로서 UO_2 소결체를 회전형 휘발성 산화 장치에 장입한 후에, 휘발성 산화 장치를 2 rpm의 속도로 회전시키면서 모의 사용후 핵연료 펠렛을 500°C의 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 분말은 소결 촉진제로서 무기물을 0.2 wt% 첨가한 후 tubular 혼합기에서 2 시간 혼합하였다. 무기물을 혼합한 U_3O_8 분말을 회전형 휘발성 산화 장치에 장입한 후 2 rpm의 속도로 회전시키면서 $1200^\circ C$, Ar-4H₂ 분위기에서 5 시간에서 10 시간 동안 열처리하여 다공성 그래놀을 제조하였다. 다공성 그래놀 제조 특성 비교를 위하여 무기물을 혼합하지 않은 순수한 U_3O_8 분말도 동일한 조건에서 즉, $1200^\circ C$, Ar-4%H₂ 분위기에서 5 시간에서 10 시간 열처리하여 다공성 그래놀을 제조하였다.

그림 1은 소결 촉진제로서 무기물을 첨가한 U_3O_8 분말을 $1200^\circ C$, Ar-4%H₂ 분위기에서 5 시간 열처리한 후 체가름법으로 분급하여 제조한 다공성 그래놀이다. 그래놀의 밀도는 42.5 %TD 정도로 같

은 조건에서 무기물 소결 촉진제 첨가 없이 제조한 그래놀의 밀도 31.9 %TD에 비하여 크게 증가하였다. 이는 $1200^\circ C$ 에서 10 시간 열처리한 그래놀의 밀도 (40 %TD) 이상의 밀도로 소결 촉진제의 효과가 매우 우수한 것을 보여준다.

파쇄 강도 역시 크게 증가하였다. 그림 1의 그래놀의 파쇄 강도는 38.6 N으로 측정되었다. 이는 같은 조건인 $1200^\circ C$, 5 시간 열처리 그래놀의 파쇄 강도 1.5 N, $1200^\circ C$, 10 시간 열처리 그래놀의 파쇄 강도 16.4 N보다 크게 높은 값으로 무기물 소결 촉진제에 의한 물질 이동 증진 효과가 매우 큰 것을 의미한다.

소결 촉진제를 첨가하고 $1200^\circ C$, 5시간 열처리하여 그래놀을 제조하는 경우, 1 mm 이상 크기의 그래놀이 제조되는 수율은 첨가하지 않은 경우에 비하여 약 10 % 정도 낮은 값을 보였다. 하지만 열처리 시간을 10시간을 증가시키면 첨가하지 않은 경우에 비하여 수율 역시 증가하는 경향을 보였다.

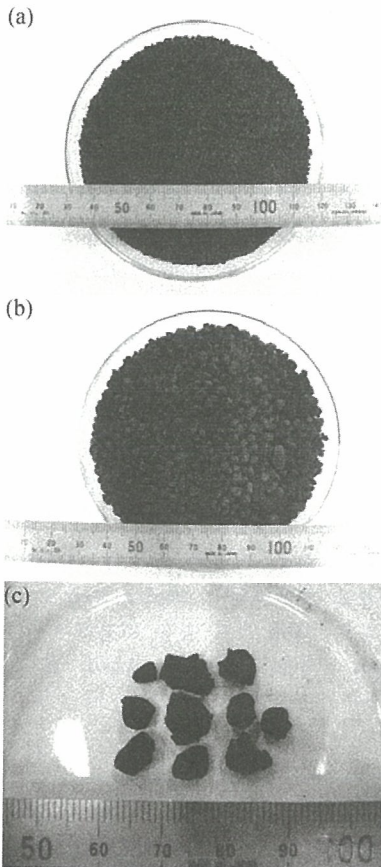


Fig. 1. Classified granules after heat-treated at $1200^\circ C$ for 5 h. (a) 1-2 mm, (b) 2-5 mm, (c) 5-10 mm.

3. 결론

회전형 휘발성 산화 장치를 이용하여 다공성 그래놀을 제조할 때, 그래놀 밀도와 강도를 높이기 위한 방법으로 무기물계 소결 촉진제를 이용하여 다공성 그래놀을 제조하였다. 무기물계 소결 촉진제를 사용하여 제조된 다공성 그래놀의 겉보기 밀도, 파쇄 강도 등은 첨가제 없이 제조된 기존의 그래놀에 비하여 크게 증가한 값을 가졌다.

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] 이재원, 윤여완, 신진명, 이정원, 박근일, 박장진, "회전형 휘발성 산화장치 이용 다공성 우라늄산화물 그래놀 제조 연구," Appl. Chem. Eng., 22[6], 642-647 (2011).