

2006年 2月

碩士學位論文

乾式粉末化裝置를 利用한  $UO_2$   
Pellet 酸化實驗 研究

-A Study on the Oxidation Experiment of  $UO_2$  Pellet  
Using the Dry Pulverizing Device

朝鮮大學校 大學院

原子力工學科

嚴 在 法

乾式粉末化裝置를 利用한  $UO_2$   
Pellet 酸化實驗 研究

-A Study on the Oxidation Experiment of  $UO_2$  Pellet  
Using the Dry Pulverizing Device

2006年 2月 25日

朝鮮大學校 大學院

原子力工學科

嚴 在 法

乾式粉末化裝置를 利用한  $UO_2$   
Pellet 酸化實驗 研究

指導教授 鄭 運 官

이 論文을 工學碩士學位申請 論文으로 提出함

2005年 11月

朝鮮大學校 大學院

原子力工學科

嚴 在 法

# 嚴在法の 碩士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 李庚鎭인

委員 朝鮮大學校 教授 鄭運官인

委員 朝鮮大學校 教授 金辰原인

2005年 11月 29日

朝鮮大學校 大學院

# 목 차

표 목차 .....	iii
그림 목차 .....	iv
ABSTRACT .....	vii
제 1 장 서 론 .....	1
제 2 장 국내/외 건식공정 기술개발 현황 .....	3
제 1 절 국내 기술개발 현황 .....	4
1. 사용후핵연료 차세대관리공정(ACP) .....	4
2. 경/중수로 연계 핵연료기술(DUPIC) .....	6
제 2 절 국외 기술개발 현황 .....	8
1. 미국 .....	8
2. 일본 .....	11
3. 프랑스 .....	11
제 3 장 국내/외 UO <sub>2</sub> 산화실험의 사례 및 건식분말화공정의 개념 .....	12
제 1 절 국내의 UO <sub>2</sub> 산화실험 연구 사례 .....	13
제 2 절 국외의 UO <sub>2</sub> 산화실험 연구 사례 .....	14
제 3 절 건식분말화공정의 개념 .....	16
제 4 장 UO <sub>2</sub> pellet 산화실험 연구 .....	18
제 1 절 소형 산화장치를 이용한 UO <sub>2</sub> pellet 산화실험 .....	18
1. 실험재료 .....	18
2. 실험방법 .....	19
3. 소형 산화실험장치 설계 및 구성 .....	20
1) 가열기(Electric muffle furnace) .....	22
2) O <sub>2</sub> 분석기(O <sub>2</sub> analyzer) .....	23

3) 유량 조절기(MFC) & 유량측정기(MFM) .....	24
4) 온도계(Thermocouple) & 온도제어기 .....	25
4. 공정변수별 UO <sub>2</sub> pellet 산화실험 .....	26
1) 산화온도별 UO <sub>2</sub> pellet 산화실험 .....	26
2) 공기유량별 UO <sub>2</sub> pellet 산화실험 .....	31
3) O <sub>2</sub> 농도별 UO <sub>2</sub> pellet 산화실험 .....	35
4) UO <sub>2</sub> pellet 산화실험의 현상 및 최적 포인트 도출 .....	40
제 2 절 TGA 실험을 이용한 U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> 분말 분석 .....	45
1. 열중량 분석(Thermogravimetric analysis) 실험 측정 .....	45
2. U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> 분말 분석 결과 .....	48
제 3 절 XRD 실험을 이용한 U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> 분말 분석 .....	52
1. XRD의 원리 .....	52
2. X-선 회절분석기의 구성 .....	53
1) X-선 발생장치 .....	54
2) 고니오메터(Goniometer) .....	54
3) 계수 기록 장치 .....	54
3. U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> 분말 분석 결과 .....	56
제 5 장 결 론 .....	62
참고문헌 .....	64

## 표 목 차

Table 1	Effect of the application of molten salt technology on spent nuclear fuel storage .....	5
Table 2	A chemical reaction of the dry process .....	8
Table 3	Dimension of UO <sub>2</sub> pellet .....	18
Table 4	Mean particle size and specific surface and U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> powder .....	42
Table 5	The weight variation classified by the number of UO <sub>2</sub> pellets in the optimal point .....	43

## 그림 목차

Figure 1	Conceptional flow diagram of the ACP .....	5
Figure 2	Flow chart of manufacturing process of DUPIC pellet .....	7
Figure 3	The dry pulverizing device .....	17
Figure 4	The sample of $\text{UO}_2$ pellets .....	19
Figure 5	Schematics of the experimental setup .....	20
Figure 6	The design of experimental dry pulverizing device .....	21
Figure 7	Electric muffle furnace .....	22
Figure 8	$\text{O}_2$ analyzer .....	23
Figure 9	MFC & MFM .....	24
Figure 10	Temperature controller .....	25
Figure 11	A vol-oxidation experiment at $400^\circ\text{C}$ .....	27
Figure 12	A vol-oxidation experiment at $500^\circ\text{C}$ .....	27
Figure 13	A vol-oxidation experiment at $600^\circ\text{C}$ .....	28
Figure 14	(a) $\text{UO}_2$ pellets used in a vol-oxidation experiment .....	29
	(b) $\text{U}_3\text{O}_8$ powder after a vol-oxidation experiment at $400^\circ\text{C}$ ·	29
	(c) $\text{U}_3\text{O}_8$ powder after a vol-oxidation experiment at $500^\circ\text{C}$ ·	29
	(d) $\text{U}_3\text{O}_8$ powder after a vol-oxidation experiment at $600^\circ\text{C}$ ·	29
Figure 15	Particle size at $400^\circ\text{C}$ .....	30
Figure 16	Particle size at $500^\circ\text{C}$ .....	30
Figure 17	Particle size at $600^\circ\text{C}$ .....	31
Figure 18	A vol-oxidation experiment at 500 cpm .....	32
Figure 19	A vol-oxidation experiment at 2000 cpm .....	33
Figure 20	A vol-oxidation experiment at 2500 cpm .....	33
Figure 21	Particle size at 500 cpm .....	34
Figure 22	Particle size at 2000 cpm .....	34
Figure 23	Particle size at 2500 cpm .....	35
Figure 24.	A vol-oxidation experiment in air .....	36



Figure 25	A vol-oxidation experiment at 30% O <sub>2</sub> concentration .....	37
Figure 26	A vol-oxidation experiment at 40% O <sub>2</sub> concentration .....	37
Figure 27	Particle size in air .....	38
Figure 28	Particle size at 30% O <sub>2</sub> concentration .....	38
Figure 29	Particle size at 40% O <sub>2</sub> concentration .....	39
Figure 30	Growth of U <sub>3</sub> O <sub>7</sub> and U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> on pellet surface in air .....	40
Figure 31	Time for conversion UO <sub>2</sub> pellet into U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> powder .....	41
Figure 32	Size distribution of U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> powder at 400°C, 500°C, 600°C .....	42
Figure 33	A graph classified by an oxidation time .....	44
Figure 34	Horizontal TGA diagram .....	46
Figure 35	Vertical TGA diagram .....	46
Figure 36	TGA curve of a polymer .....	47
Figure 37	TGA curve .....	48
Figure 38	The Schematic of TGA .....	50
Figure 39	TG curves of the UO <sub>2</sub> pellet vol-oxidized at 400°C .....	50
Figure 40	TG curves of the UO <sub>2</sub> pellet vol-oxidized at 500°C .....	51
Figure 41	TG curves of the UO <sub>2</sub> pellet vol-oxidized at 600°C .....	51
Figure 42	Layout of X-ray diffractometer .....	55
Figure 43	The slit disposition of goniometer .....	55
Figure 44	XRD spectrum of β-U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> .....	57
Figure 45	XRD spectrum of UO <sub>2.9</sub> .....	57
Figure 46	XRD spectrum of UO <sub>3</sub> .....	58
Figure 47	(a) XRD spectrum at 500 cpm .....	59
	(b) XRD spectrum at 2000 cpm .....	59
	(c) XRD spectrum at 2500 cpm .....	59
	(d) XRD spectrum in air .....	60
	(e) XRD spectrum 30% O <sub>2</sub> concentration .....	60
	(f) XRD spectrum 40% O <sub>2</sub> concentration .....	60
	(g) XRD spectrum at 400°C .....	61
	(h) XRD spectrum at 500°C .....	61

(i) XRD spectrum at 600°C ..... 61

## ABSTRACT

### A Study on the Oxidation Experiment of $\text{UO}_2$ Pellet Using the Dry Pulverizing Device

Jae Beop, Uhm

Adviser : Prof. Woon Kwan, Chung

Department of Nuclear Engineering

Graduate School of Chosun University

The Advanced Spent Fuel Conditioning Process (ACP) converts spent fuels into the metallization which used the electrochemistry method within the medium of the Li smelting-salt, and there is a system which can reduce the volume of spent fuels, the caloric value, and an amount of radiation up to one-fourth by reducing high exothermic nuclide (Cs, Sr). In the first process of the ACP, the dry pulverizing process,  $\text{UO}_2$  pellet is converted into  $\text{U}_3\text{O}_8$  powder since  $\text{U}_3\text{O}_8$  powder is much desirable form for the following metallization process. In this study, the optimal condition was examined by producing similarly the dry pulverizing device, after setting up three parameters (Air flow rate, Oxidation temperature,  $\text{O}_2$  concentration).

As a result of the oxidation experiments, it found that the optimal oxidation condition is at  $500^\circ\text{C}$ , 2000 cc, 21% of  $\text{O}_2$  concentration. And  $\text{U}_3\text{O}_8$  powder obtained from the oxidation of  $\text{UO}_2$  pellet has been verified for XRD (X-ray diffractometer) and TGA (Thermogravimetric analysis), and inquired to befit a particle size of  $\text{U}_3\text{O}_8$  powder. We tried to find the optimal condition of air flow rate, oxidation temperature, and  $\text{O}_2$

concentration, which provides the maximum oxidation rate and prevents scattering of the fine  $U_3O_8$  powder in the reactor caused by the excessive air flow rate, by using the small sized dry pulverizing device. It is expected to be applying basic data to huge amounts (20 kgHM/batch) of the vol-oxidation process in the ACP.

## 제 1 장 서 론

1978년 4월부터 본격적인 원자력발전소의 상업가동이 시작되면서 현재까지 고리, 월성, 울진, 영광 등에서 약 24호기의 원자력발전소가 운전중이거나, 건설중에 있다. 이들 원자력발전소에서 필연적으로 발생하는 사용후핵연료(S/F: Spent fuel)의 안정적인 관리를 위한 핵주기의 확립은 원자력발전정책의 원활한 추진을 위한 기본적인 전제조건이 되어야 한다. 후행 핵연료주기에 대한 정책방향을 결정하지 못했거나, 영구처분장의 확보가 어려운 우리나라의 경우에는 원자력발전소 소내저장용량의 부족으로 인한 대규모의 사용후핵연료 발생문제를 해결하기 위해 우선적으로 중간저장시설의 건설을 고려하게 된다. 사용후핵연료의 관리방식으로 습식과 건식 방식이 있는데 습식은 물론 건식도 실용화되어 널리 활용되고 있다. 건식저장방식은 습식에 비해 초기투자비와 방사성폐기물의 발생량이 적은 반면에 방사능붕괴열의 냉각능력이 떨어지는 특성을 지니고 있다. 대표적인 방식으로는 수평모듈식 저장, 콘크리트 캐스트 저장, 볼트식 저장방식 등이 있다.

기존의 건식저장방식에 비해 사용후핵연료 차세대관리공정은(Advanced spent fuel conditioning process, ACP) 리튬용융염 매질 내에서 전기화학적 방법을 이용하여 사용후핵연료를 금속으로 전환하고, 고발열성 핵종(Cs, Sr 등)을 제거하여 중간저장시설의 안정성 및 경제성을 획기적으로 개선시킬 수 있는 공정개발 및 실증이다. 그 중에서 건식분말화장치(Dry pulverizing device)는 사용후핵연료 차세대관리공정의 두 번째 단위공정의 장치이다. 탈피복(Slitting)장치로  $UO_2$  pellet을 분리하고, 분리된 pellet을 건식분말화장치 속에 넣어 고온 환경에서  $UO_2$  pellet을  $U_3O_8$ 로 산화시켜 분말화하기 위한 장치이다.

이산화우라늄( $UO_2$ )은 우라늄의 산화 중간단계인 준안정생성물이고 여러 가지 우수한 특성 때문에 대부분의 상용원자로의 핵연료로 사용되고 있다. 그러나,  $UO_2$ 에서  $U_3O_8$ 로 변해가는 산화거동 연구는 비교적 최근에 사용후핵연료의 장기저장에 관련되어 많은 연구가 이루어지고 있다.  $UO_2$  pellet에 대한 산화거동 연구는 크게 미조사된 핵연료와 조사된 핵연료로 나누어져 있으며, 취급 및 실험의 용이성으로 인해 최근까지도 주로 미조사된 핵연료에 대한

산화연구가 주류를 이루고 있다. 이러한 미조사된 핵연료의 산화거동 연구들에 비해 직접 사용후핵연료를 사용한 산화거동 연구는 사용후핵연료에서 방출되는 강한 방사선 때문에 이를 차폐할 수 있는 핫셀 시설과 이러한 특수 시설 내에 설치된 기기들로만 시험할 수 있는 제한성 때문에 연구 결과는 수적으로 상당히 제한되어 있다. 또한, 조사시료의 산화실험 후에 이를 분석할 수 있는 특수 방사선 차폐 분석기기의 제한 때문에 연구 결과도 만족스럽지 못하다. 그나마 최근까지 밝혀진 사용후핵연료의 산화거동도 연구자마다 그 결과가 일치하지 않고 현재 전세계적으로 조사효과에 따른 산화거동 이론도 정립되어 있지 않은 상태이다. 그래서, 이번 실험에서는 건식분말화공정에서 언급된 실험 조건(500℃에서 공기산화)을 통해 소형 산화장치를 이용한 산화 온도, 공기유량, O<sub>2</sub>농도의 공정변수의 변화로 최적 포인트를 찾아 후속 공정인 금속전환공정에 금속전환율에 영향을 주는 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 분말의 크기도 측정하였다. 또한, 이산화우라늄의 산화물인 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 분말을 채취하여 TGA 및 XRD 실험을 통해 산화물 성분을 분석하였고, 가장 만족스러운 결과를 도출해내는 것이 목적이라 할 수 있다.

## 제 2 장 국내·외 건식공정 기술개발 현황

원자력발전소에서 발생하는 사용후핵연료는 소내저장시설 또는 소외저장시설에서 장/단기적으로 그 나라의 후행 핵연료주기정책에 의거하여 보관 및 관리된다. 지금까지 알려진 사용후핵연료의 저장법으로는 습식저장법과 건식저장법이 있으며, 통상 전자의 경우는 소내저장시설과 재처리시설을 연계한 소외저장시설에서 채택하는 관리방법이다. 후자의 경우는 소내저장시설의 저장용량 한계로 임시 중간 저장하는 경우에 주로 이용하는 관리방법이다[2~4].

미국과 같은 원자력선진국의 경우에는 이미 1950년대부터 고온 용융염 처리 기술을 이용한 건식공정의 실증을 위한 많은 핫셀 시스템을 설계하였고, 시설을 건설한 후 다년간의 운전경험 및 다른 용도의 핫셀 시스템으로 수정 및 보완하고 있다. 따라서, 이 기술 분야에서는 세계적으로 가장 높은 수준의 기술력을 보유하고 있다. 그러나, 연간 사용후핵연료 발생량이 적은 이유로 후행 핵연료주기정책 노선을 조기에 결정하지 못하여 장기적으로 관리누적량이 증가하는 국가들에 있어서는 관리방안의 선정이 기술적/경제적/사회적 문제로 인하여 어렵게 된다. 따라서, 이번 연구에서는 이러한 점에 착안하여 후행 핵연료주기정책의 미결정국형인 우리나라의 사용후핵연료 관리기술개발을 위하여 자원으로서 가치 있는 PWR(Pressurized water reactor)형 사용후핵연료를 대상으로 사용후핵연료 차세대관리공정(ACP공정) 및 경/중수로 연계 핵연료기술(DUPIC공정) 등과 같은 새로운 관리 개념을 도입하고자 하였다.

# 제 1 절 국내 기술개발 현황

## 1. 사용후핵연료 차세대관리공정 (ACP)

차세대관리공정의 개념은 Figure 1에 나타난 바와 같이 조사후시험시설에서 사용후핵연료 집합체로부터 핵연료봉을 해체하여 해체된 연료봉의 운반과 공정처리가 용이한 크기로 절단(Cutting)공정을 거쳐 250 mm의 길이로 rod cut을 제조한다. Rod cut은 pardirac cask를 이용하여 선량 및 핵종을 분석한 후에 운반된다. 운반된 rod cut은  $UO_2$  pellet과 피복관(Zircaloy tube)을 분리하는 탈피복(Slitting)공정과  $UO_2$  pellet을 고온에서( $500^{\circ}C$ )의 공기분위기에서  $U_3O_8$  분말로 전환하는 분말화(Vol-oxidation)공정을 거치게 된다. 산화우라늄( $U_3O_8$ ) 분말로 전환된 사용후핵연료는 다음 단계인 금속전환(Metallization)공정의 처리과정에서 고온( $650^{\circ}C$ )의 용융염( $LiCl-Li_2O$ ) 매질하에 우라늄산화물( $UO_2$  or  $U_3O_8$ )의 전도특성과  $Li_2O$ 의 전해특성을 이용한 전기화학적 방법에 의해 환원되어 우라늄금속으로 전환한다. 용융염과 분리된 금속전환체는 다음 공정인 주조(Smelting & Casting)공정에서 불활성 저장용 canister에 효율적으로 장입하기 위하여 일정 형태를 갖는 금속 잉곳(Ingot)으로 주조되는데, 이는  $1,300^{\circ}C \sim 1,400^{\circ}C$ 의 불활성분위기(Inert atmosphere)하에서 수행된다. 주공정 외에도 사용후핵연료의 금속전환 과정에서 배출되는 휘발성 핵분열 생성물(Fission gas)과 용융염 fume을 포집·처리하여 배출하기 위한 폐가스 처리공정도 포함되어 있다. 이 공정은 부피, 붕괴열 및 방사선량을 최대 1/4까지 감소시키고 전해정련법(Pyroprocessing)으로 플루토늄(Pu)과의 상호 분리없이 악티나이드 원소들(U, Np, Pu, Am, Cm)을 핵분열 생성물(Fission products)과 분리해 낼 수 있어서 핵비확산성 핵연료주기기술로 분류되고 있으며 공정이 비교적 단순하고 밀집된 장치들로 구성된다는 장점을 갖고 있다. 현재 미국, 일본 및 우리나라 등이 관련연구를 수행하고 있다. 미국은 IFR(Integral fast reactor)핵연료주기에 금속핵연료를 공급하기 위한 사용후핵연료 건식과정의 일환이다. IFR핵연료 주기의 연료는 U-20Pu-10Zr의 금속혼합연료로서, IFR핵연료 주기의 건식법은 LiCl, KCl, CdCl 등과 같은 고온의 용융염을 매개체로 이용한다.



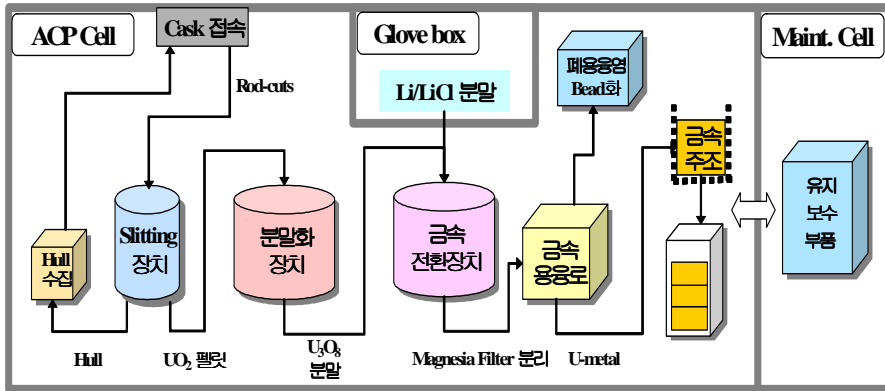


Figure 1 Flow diagram of the ACP

Table 1은 ACP공정에 의해서 초기 농축도가 3.5 w/o인 핵연료를 3,715 GWs/kg · U로 연소시킨 후 5년간 소내저장시설에서 냉각시킨 PWR형 사용 후핵연료를 금속전환시켜 관리할 때 기대되는 집합체부피, 붕괴열, 방사능 측면에서의 효과를 나타낸 것이다[5].

Table 1 Effect of the application of molten salt technology on spent nuclear fuel storage

Item	Before application	After application
· Bulk volume of PWR spent fuel assembly (L)	160	32
· Decay heat (W/assembly)	1066	266
· Radioactivity (Bq/assembly)	$11.8 \times 10^{15}$	$2.95 \times 10^{15}$

## 2. 경/중수로 연계 핵연료기술(DUPIC)

경/중수로 연계 핵연료(DUPIC: Direct use of spent PWR fuel in CANDU reactor)기술은 PWR형의 사용후핵연료를 차폐시설 내에서 건식공정을 통하여 CANDU형 핵연료로 가공함으로써 PWR형 사용후핵연료에 잔존하는 약 1.5%의 핵분열성 물질을 재활용하여 CANDU형 DUPIC 핵연료로 제조하는 과정이다. 250 mm의 길이로 절단된 핵연료봉의 피복관을 탈피복한 후,  $UO_2$  pellet이 산화·환원(OREOX: Oxidation and reduction of oxide)로에 투입되어 분말화되는 방법을 사용하고 있다. 이 방법은 쟁반 모양의 tray에 사용후 핵연료( $UO_2$  pellet)를 고르게 퍼고 가열하여 산화시키는 방법으로 공기와 접촉하는 면적이 작아 한번에 100g ~ 200g 정도의 사용후핵연료만을 분말화한다. 또한, 산화·환원에 소요되는 시간도 1 Batch당 약 4시간 정도가 소요된다.

DUPIC 핵연료제조에 영향을 미치는 주요 공정은 분말제조공정인 OREOX 공정, 분쇄공정, 그리고 성형 및 소결공정으로 구분되며, 구체적인 제조절차는 Figure 2와 같다[6]. DUPIC 분말은 사용후핵연료를 산화·환원공정을 거쳐 일차적으로 제조된다. 이들 분말은 소결성이 없어 기계적으로 미분쇄하여 사용하고 있고 후속공정들은 일반적인 핵연료 제조공정과 거의 동일하다. DUPIC의 원료분말은 OREOX 공정에 의해서 제조되며 주요 공정변수로는 OREOX 공정의 반복횟수, 산화·환원온도 및 시간 등이 있다. 특히, 분말특성은 OREOX 처리 반복횟수에 의해서 거의 결정된다. 분쇄공정에 의해 제조되는 분말특성은 분쇄기의 종류 및 분쇄방식에 의해 우선적으로 결정된다. DUPIC 분말제조공정에서는 Attrition mill이라는 분쇄기를 사용한다. 이는 고에너지 밀링(Milling)방식에 의해서 미세분말을 얻을 수 있으며 분쇄효율이 매우 높고 또한 혼합분쇄에 의해 균질한 혼합물을 얻을 수 있다.

분쇄방식으로는 건식 및 습식방법이 이용되고 있다. 건식분쇄는 분쇄효율이 보다 우수하며 습식분쇄의 경우에는 분산유체를 사용하기 때문에 분쇄 후 분말의 회수율이 높고 취급 시 분말의 비산을 방지할 수 있다는 장점이 있다. 따라서, 분말의 형태나 크기가 다를 것이며 소결성에도 영향을 미칠 것이다.

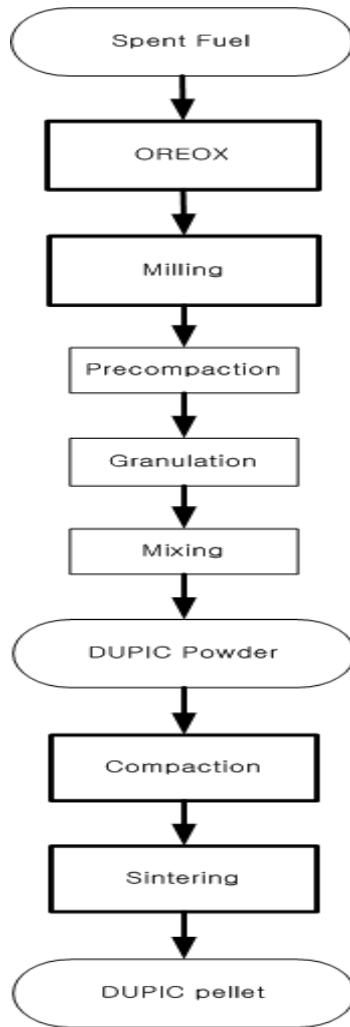


Figure 2 Flow chart of manufacturing process of DUPIC pellet

## 제 2 절 국외의 기술개발 현황

### 1. 미국

AI(Atomics International)사에서는 1960년대에 건식공정의 한 분야로 산화물핵연료의 산화·환원법(Atomic international reduction oxidaiton, AIROX), 금속핵연료의 수소화·탈수소화법(Rockwell atomics international hydride, RAHYD), 탄화물핵연료의 산화·환원법(Carbide oxidation, CARBOX) 등의 연구를 수행하였다. 각 공정의 명칭과 기본적인 화학 반응은 Table 2에서 보는 바와 같다[7].

Table 2 A chemical reaction of the dry process

Dry process	Fuel type	Basic reaction	
		Uranium-Based Fuels	Thorium-Based Fuel
AIROX	Oxide	$O_2$ 400°C	Not Applicable
		$UO_2 \leftrightarrow U_3O_8$	
		$H_2$ 600°C	
CARBOX	Carbide	$O_2$ 400°C	$O_2$ 400°C
		$UC \leftrightarrow U_3O_8$	$ThC \leftrightarrow ThO_2$
		$C$ 1500°C	$C$ , 1500°C
RAHYD	Metal	$O_2$ 250°C	$H_2$ 600°C
		$U \leftrightarrow ThH_2$	$Th \leftrightarrow ThH_2$
		900°C	900°C

#### — AIROX

$UO_2$ 와  $UO_2$ - $PuO_2$  핵연료에 적용가능하며, 밀도가 11.0 g/cc인  $UO_2$ 가 8.3 g/cc의 저밀도를 갖는  $U_3O_8$ 로 산화되면서 발생하는 35%의 체적 변화를 이용한다. 이때에 400°C ~ 500°C의 산소분위기에서  $U_3O_8$ 로 산화되며, 600°C ~

850℃의 산소분위기에서 환원시켜  $UO_2$ 로 만든다.

그러므로, 이 공정을 수행하기 위해서는 분위기와 온도조절이 가능하고 고온에서 산소와 수소분위기의 유지가 가능한 산화·환원로(Reactor)가 필요하다. 체적변화로 인한 내부응력에 의해 피복관의 탈피복과 소결체의 분말화가 이루어지고, 반복적인 산화·환원반응을 거치면 더욱 미세화되며 핵분열기체와 휘발성고체와 같은 핵분열 생성물의 방출량이 많아진다. 또한, 피복관으로부터 핵연료를 완전히 분리할 수 있게 된다. 이와 같이 건식처리된 분말에 농축  $UO_2$  분말을 혼합하여 소결체로 가공하여 핵연료로 재사용하는 것이 AIROX를 이용한 건식공정기술이다. AIROX 공정에서는 사용후핵연료의 분말화와 피복관의 제거를 산화공정으로 실시하고 얻어진 분말을 다시 환원시킨다. 그 후에 산화·환원공정을 3회 반복하여 분말을 제조하고 농축된  $UO_2$  분말을 밀링(Milling) 중에 혼합해서 성형 및 소결하여 핵연료로서 다시 사용한다.

OREOX 기술은 농축산화물핵연료의 재사용을 위한 건식처리법 중 하나의 기술로서 PWR형 사용후핵연료를 CANDU형 핵연료소결체를 만들기 위한 재순환  $UO_2$  분말을 만들기 위해 연속적으로 산화·환원 처리를 한다. 이 기술의 개념은 미국이 PWR형 사용후핵연료의 재활용을 위해 중전의 습식법을 대응으로 개발해 낸 AIROX 기술의 연장이다. 미국은 처리한 핵연료시험조사의 결과를 토대로 PWR형 핵연료의 건식공정이 기술적으로 이미 타당함을 입증한 바 있어 OREOX 기술 또한 그 기술적 타당함이 한층 높아지고 있다. OREOX 기술의 큰 특징은 사용후핵연료봉에서 핵분열 생성물(Fission products)의 부분적 제거가 가능하고 연구 결과에 의하면 비활성 기체 및 휘발성 반응생성물(Cs, I, Te)의 99%가 제거되며, 준휘발물질(Ru, Mo)도 일부 제거된다고 하였다. 또, 산화온도를 올림으로써 준휘발물질의 제거를 더 높일 수 있을 뿐만 아니라 환원과정 중 천이금속의 제거가 가능한 것이 특징이다.

#### — RAHYD

금속핵연료(U, U-Pu, Th)에 적용가능하며, 고온의 수소 분위기에서 금속연료와 수소가 반응하여 수소화합물이 형성되는 것을 이용한 것이다. 산소분압

이 160 mmHg일 때 밀도가 19.0 g/cc인 우라늄은 225°C ~ 250°C 온도에서 밀도가 11.4 g/cc인 삼수소화우라늄(UH<sub>3</sub>)이 되고, 수소화우라늄(UH<sub>3</sub>)은 375°C 이상에서 분해가 된다. 밀도가 11.7 g/cc인 토륨(Th)은 밀도가 9.2 g/cc인 수소화토륨(ThH<sub>2</sub>)로 분해가 되고, 수소화토륨은 725°C 이상의 온도에서 분해가 된다. 금속우라늄(U)의 밀도가 19.28 g/cc인 플루토늄(Pu)이 존재하는 U-Pu의 경우 100°C 이상에서 밀도가 10.4 g/cc인 수소화플루토늄(PuH<sub>2</sub>)과 밀도가 9.61 g/cc인 삼수소화플루토늄(PuH<sub>3</sub>)을 형성할 수 있다. 삼수소화플루토늄은 140°C 이상에서 수소화플루토늄으로 분해가 되고, 수소화플루토늄은 780°C 이상에서 순수 플루토늄으로 분해가 된다. 이러한 반응을 거치면 금속우라늄에서는 69%, 토륨은 28%, 플루토늄은 92%정도의 부피팽창을 하게 되는데 탈피복, 분말화, 휘발성 핵분열 생성물의 제거 등이 가능하게 된다. RAHYD 기술로 만들어지는 금속분말과 수소화물분말들은 열전도도가 낮다. 표면적이 크므로 산소나 수분과 쉽게 반응할 수 있어서 분말의 취급과 저장 시에는 항상 불활성분위기를 유지해야 한다.

#### — CARBOX

탄화물핵연료(UC, ThC)에 적용되는 건식법으로 밀도가 13.63 g/cc인 탄화우라늄(UC)이 8.3 g/cc의 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>로 혹은 10.67 g/cc의 탄화우라늄(ThC)가 9.86 g/cc의 이산화토륨(ThO<sub>2</sub>)로 산화되면서 각각 84%와 17%의 부피변화를 일으켜 분말화가 일어나게 된다. 탄화우라늄의 경우는 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>을 이산화우라늄(UO<sub>2</sub>)로 산화한 후 다시 환원시키고, 탄화토륨(ThC)은 이산화토륨(ThO<sub>2</sub>)로 산화 후 환원하는 방법으로 반복적인 산화/환원 과정을 거치면서 더욱 분말화 할 수 있다. 이 공정을 수행하기 위해서는 2,000°C의 상온에서 산화·환원분위기에서 견딜 수 있고 온도와 분위기 조절이 가능한 가열로(Reactor)가 필요하다. 탄화물 분말은 RAHYD 공정의 금속분말과 수소화물분말의 취급방법과 같이 불활성분위기하에 유지 및 관리되어야 한다.

## 2. 일본

일본에서는 CRIEPI (Central research institute of electric power industry)를 중심으로 JAERI (Japan atomic energy research institute) 및 JNC (Japan nuclear cycle organization)와 함께 1985년부터 고온용융염처리 공정연구를 수행해 오고 있다. 고온용융염환원법에 의한 사용후핵연료의 금속전환공정에 대한 열역학 및 반응공학적 기초연구는 CRIEPI 및 JAERI에서 수행중이다. 1990년대 초반에 JAERI에서는 수평으로 회전하는 2 kgHM/batch규모의 실험용 건식분말화공정을 개발한 바 있으며, 올해는 가동 예정인 공학규모의 재처리시험 시설에 적용하기 위한 vol-oxidizer를 개발했다. 현재 CRIEPI는 도시바연구소와 영국의 AEA Technology(The united kingdom atomic energy authority)와의 공동연구를 통해 리튬금속을 이용한 우라늄산화분말 및 MOX (Mixed oxide fuel) Pellet 2종(10% PuO<sub>2</sub> - 90% UO<sub>2</sub>, 0.2% Am<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 10% PuO<sub>2</sub> - 89.8% UO<sub>2</sub>)의 대상 반응성실험으로 플루토늄의 환원과 관련해서는 미국 ANL(Argonne national laboratory)의 연구결과와는 다르게 염화리튬(LiCl)내 산화리튬(Li<sub>2</sub>O)의 농도제한성이 없다는 결과를 얻었으며 아메리슘(Am)에 대해서는 산화리튬의 농도를 5.1%이하로 유지해야 한다는 결과를 얻으면서, 금속전환연구를 3년에 걸쳐 수행 중이다.

## 3. 프랑스

프랑스원자력청(CEA; Commissariat a l'energie atomique) 산하 마르쿨연구소에서 전량용 잉여플루토늄의 MOX연료순환을 위한 고온용융염 적용기술을 연구 중에 있고, 현재 Cadarache시설에서 고속증식로형 혼합핵연료 제조기술을 이용, 일명 Coca(Cobroyage cadarache)공정을 사용한 15 tHM/year규모의 PWR형 혼합핵연료제조 시설을 갖추고 있다. 유럽연합연구소는 독일 소재에 있는 ITU(Institute for transuranium element)연구소에서 일본과 공동으로 초우란원소 분리 및 장수명핵종 소멸처리연구 관련되어 용융염건식기술개발을 위한 공정장치를 핫셀에 설치 중에 있다[8].

### 제 3 장 국내/외 $UO_2$ 산화실험의 사례

현재 많이 쓰이고 있는 습식공정인 PUREX(Plutonium uranium-extraction)은 우라늄(U)과 플루토늄(Pu)의 회수 목적으로 개발하고 활용되었다. 그러나, PUREX공정에 사용되는 추출용매인 TBP(Tri-Butyl-Phosphate)로서는 악티나이드 원소들이나 장수명 핵분열 생성물들을 효율적으로 추출하지 못하는 단점이 있다. 그래서, 최근 들어 늘어나는 폐기물의 양과 공정의 용이성 및 핵비확산성의 장점으로 건식공정을 이용하는 추세이다. 이에 따라 우리나라에서는 사용후핵연료 차세대관리공정을 연구·수행 중에 있다. 이 공정의 일부인 건식분말화공정은 분리된  $UO_2$  pellet을 산화우라늄( $U_3O_8$ )분말로 전환하는 공정이다. 이는 후속 공정인 금속전환공정에서 우라늄산화물을 우라늄 금속으로 전환할 때 금속전환율과 반응속도를 높이기 위해서 우라늄산화물의 비표면적이 중요한 인자로서 작용하게 된다. 따라서,  $UO_2$  pellet을 분말 형태로 전환함으로써 비표면적(Specific surface area)을 높일 수 있기 때문이다.  $UO_2$  pellet은 고온( $400^{\circ}C \sim 600^{\circ}C$ )의 공기분위기하에서 공기 중의 산소와 반응하여 산화우라늄( $U_3O_8$ )형태의 분말로 전환된다. 이 반응은 밀도가  $11.0 \text{ g/cm}^3$ 인  $UO_2$  pellet이  $8.3 \text{ g/cm}^3$ 의 밀도를 갖는  $U_3O_8$ 로 전환되면서 상대적으로 30% 이상의 부피팽창이 일어나  $UO_2$  pellet가  $U_3O_8$  분말 형태로 전환되는 반응이다. 여기에서 산화된  $U_3O_8$  분말의 평균 입도는 약  $40 \mu\text{m}$ 이고, 비표면적은 약  $0.28 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다. 이렇게 제조된  $U_3O_8$  분말은 다음 공정인 금속전환공정으로 운반되게 된다. 금속전환공정에서 고온( $650^{\circ}C$ )의 LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염에서 우라늄 산화물의 전도특성 및 Li<sub>2</sub>O의 전해분리특성을 이용하여 우라늄이 금속으로 환원되는 공정이다. 우라늄을 포함한 악티나이드 계열의 초우란원소, 귀금속원소, 그리고 Nd, Sm, Ce를 제외한 희토류(rare earth)원소들이 모두 금속으로 전환되며 Cs, Sr, Ba과 같이 화학적으로 반응성이 강한 핵분열 생성물들도 금속염화물로 전환된다. 이렇게 안전적이면서 경제적인 건식공정을 통해 다양한 건식분말화실험을 바탕으로  $UO_2$  pellet를 산화하는데 최적의 조건을 찾기 위해 국내·외 자료를 찾아보았다.



## 제 1 절 국내 $UO_2$ 산화실험 연구사례

우리나라의 성장 동력인 원자력발전소가 증가하면서 사용후핵연료량 또한 증가하고 있다. 사용후핵연료 관리정책이 미확정된 상태에서 사용후핵연료를 중간저장하는 것은 불가피한 상황이다. 국내에서도 건식공정의 일환으로  $UO_2$  산화에 관한 연구는 최근 들어 활발히 수행되고 있다. 다음은 국내에서 수행했던  $UO_2$ 의 산화 연구에 관한 내용들이다.

- $UO_2$ 가 산화되면서 분말화과정의 메커니즘에 대한 연구를 수행하였다[9].  $400^\circ C$ 에서 산화가 시작될 때 산화물과의 부피차이로 인해 결정립계(Grain boundary)에서 균열(Crack)이 형성되어 시편내부로 퍼져나가며  $U_3O_8$ 이 형성되면서 분말로 깨어지기 시작한다고 발표했다. 또한, 분말크기는 산화속도에 영향을 받으면 시편의 결정 크기가 클수록 산화 후 분말의 비표면적이 크게 나타난다고 했다.

- PWR형 결합핵연료에 대한 장기거동을 연구하기 위하여 미조사 및 조사된  $UO_2$ 에 대한 공기 중 산화시험을 수행하였다[10]. 미조사된  $UO_2$ 시편은 전 시험 구간에서 TGA(Thermogravimetric analysis)의 전형적인 S-곡선의 무게 감소 특성을 보이며  $UO_2$ 가  $U_3O_8$ 로 변환될 때 무게감소는 약 4 w/o 정도였다고 발표했다.  $350^\circ C$  이상의 온도에서는 활성화에너지가  $110 \text{ kJ/mol}$ 로 나타났으며 그 이하의 온도에서는  $153 \text{ kJ/mol}$ 로 나타났다. 약 35 GWD/MTU으로 연소된 조사  $UO_2$  시편은 미조사된 시편에 비해 산화속도가 초기에는 빠르게 나타났다가 산화가 진행될수록 느려지는 것으로 나타났으며 이때의 활성화에너지는 약  $95 \text{ kJ/mol}$ 로 나타난다고 했다.

- 공기 중  $400^\circ C$ 에서  $UO_2$  소결체의 산화에 따른 분말화에 대한 연구를 수행하였다[11].  $400^\circ C$ 에서  $UO_2$  소결체의 산화는 중간상( $U_3O_7$  또는  $U_4O_9$ )형성에 의한 부피축소로 결정립계 균열이 일어나며, 이 균열에 의해 분말이 분리된 후  $U_3O_8$ 로 산화된다고 했다.

## 제 2 절 국외의 $UO_2$ 산화실험 연구사례

외국의 경우,  $UO_2$  산화에 관한 연구는 넓은 온도 범위에서 많은 실험 결과가 지난 30년 동안 발표되어 왔다. 연구의 대부분은 건조공기나 산소분위기 하에서의 산화에 집중되어 왔으며 TGA를 이용한 산화 연구의 결과로 여러 방향의 가능한 산화메커니즘이 설정되어 왔다.

- 공기와 산소의 분위기에서  $160^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ 의 영역에서  $UO_2$ 의 산화실험을 수행하였다[12]. 그들은 산화과정이 두 단계로 진행되며, 첫 번째 단계는  $260^\circ\text{C}$  이하의 온도에서  $UO_{2.34\pm 0.03}$ 의 산화물이 형성되고 두 번째 단계는  $260^\circ\text{C}$  이상의 온도에서  $U_3O_8$ 의 산화물이 형성된다고 발표했다. 첫 번째 단계의 반응속도는  $UO_2$  결정으로 산소의 확산에 의해 지배되며 이때의 확산계수는  $5.5 \times 10^{-3} \exp[-(26,300 \pm 1,500)/RT]$ 로 나타났으며, 두 번째 단계는  $U_3O_8$  핵의 생성과 성장에 의해 산화가 진행된다고 하였다.

- $350^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 공기 중 산화실험을 수행하였다[13].  $350^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$  범위에서는 15분 ~ 90분 정도의 잠복기가 존재하며 온도의 증가에 따라 잠복기는 줄어드는 것으로 발표했다. 잠복기가 지난 후에는 산화속도가 선형적으로 빠르게 증가하였고  $U_3O_8$ 이 분말 형태로 떨어졌으며 산화속도는 온도가 증가함에 따라  $350^\circ\text{C}$ 에서  $14 \text{ mg/cm}^2 \text{ h}$ 로부터  $500^\circ\text{C}$ 에서  $51.7 \text{ mg/cm}^2 \text{ h}$  까지 증가하다가 그 이상의 온도에서는 감소하여  $900^\circ\text{C}$ 에서는 약  $4.0 \text{ mg/cm}^2 \text{ h}$ 의 산화속도를 나타낸다고 발표했다. 또한, 그들은 잠복기를 지난 후 산화는 깨지지 않는 얇은  $U_3O_8$ 층을 통해 산소이온의 확산에 의해 일어나며  $900^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 의 고온에서는 두꺼운 형태로 형성되며 이 다공성(Porous) 부분을 통해 산소 분자의 확산에 의해 진행되는 것으로 추정한다.

- $800^\circ\text{C}$ 까지의 공기 중에서 여러 가지  $UO_2$ 의 산화에 대한 연구를 하였다[14]. 선형적으로 증가하는 온도 조건하에서는 미세한  $UO_2$  분말은 2단계의 산화과정을 나타내며 먼저  $UO_{2.35\pm 0.02}$ 로의 산화, 그리고 두 번째  $U_3O_8$ 로의 산화가 이루어진다고 발표했다.  $UO_2 \rightarrow U_3O_8$  산화 반응에서  $19.1 \text{ kcal}$ 의 활성화 에너지가 구해졌으며 작은 표면적의  $UO_2$ 는  $UO_2 \rightarrow U_3O_8$ 로의 단일단계 산화과정을 나타내었다. 반응과 산화속도의 개시는 가열속도에 비례하는 것으로

나타났다.

- 400°C ~ 700°C의 온도 범위에서 산화실험을 수행했으며 500°C와 700°C에서  $U_3O_8$ 로 완전 산화되는데 걸리는 시간은 약 1시간 정도였으나 400°C에서는 산화시간이 약 3시간 정도 걸린 것으로 발표했다[15]. 또한, 이들은 로(Reactor)내의 수분이 산화물의 입도에는 아무런 영향을 미치지 않는다고 발표하였다.

- $UO_2$  pellet에 대한 산화 연구를 800°C 및 900°C에서 수행하였다[16]. 이들은 산화실험 중 무게증가에 의해 O/U(Oxygen/Uranium)의 비를 측정하여 산화가 이 단계로 진행되는 것을 확인하였다. 첫 번째 단계는 초기의 빠른 산화율을 보이다가 O/U의 비가 약 2.25의 값에 도달할 때 급격히 줄어들며 이 단계에서는 시편이 깨지지 않았다. 이런 단계가 지난 후 산화율은 다시 급격히 증가하는 것으로 나타났으며 이때의 O/U의 비가 약 2.7에 가까워지며 동시에 시편은 작은 조각으로 깨어지는 것으로 발표하였다.

- 150°C ~ 350°C의 온도 범위에서 조사되지 않는  $UO_2$ 와 200°C 및 230°C에서 사용후핵연료를 대상으로 산화실험을 수행하여 건식 저장조건하에서 산화거동에 미치는 변수들을 관하여 연구하였다[17]. 사용후핵연료의 산화속도가 조사되지 않는  $UO_2$ 의 산화속도보다 50 ~ 100배 빠르며 300°C 이상의 온도에서  $U_3O_8$ 의 형성은 산소분압에 0.01 atm 이하로 줄일 때만  $U_3O_7$ 이 확인될 정도로 빠르게 이루어진다고 발표하였다.

### 제 3 절 건식분말화공정의 개념

국내·외  $UO_2$  산화 연구를 바탕으로 건식공정의 데이터를 얻을 수 있었고, 효율적인 건식처리를 위해 탈피복공정이 요구된다. 건식처리의 대표적인 산화탈피복방법에는 AIROX방법과 건식분말화(vol-oxidation)방법이 있다. 이 방법들은 피복관으로부터 분리하여  $UO_2$  소결체를 분말화하는데 적용되었다. AIROX공정은 산화물핵연료를 분쇄하고 탈피복하기 위하여 산화반응을 이용하고 분말된 산화물은 일정한 농축도를 맞춘 후에 핵연료로 직접 순화된다. 이에 건식분말화방법은 피복관으로부터 절단된  $UO_2$  pellet이 분리되어 탈피복공정을 거친 후에  $UO_2$  pellet만을 가열로(Reactor)에 직접 산화시키는 방법이다. 이것은 이번 실험에 사용된 건식분말화장치의 모체가 되는 공정도 있다. 두 방법 모두 입방(Cubic) 결정계의  $UO_2$ 가 밀도가 낮은 정방(Tetragonal) 결정계( $U_4O_9$ 에서  $U_3O_8$ 조성 영역)로 산화될 때 부피팽창을 이용하는데 기초를 둔 것이다[18]. 건식분말화공정에서 짧게 절단된 핵연료의 산화 중에 삼중수소(Tritium)를 방출하여 다음 공정에서 삼중수소의 동위원소 혼합을 피하기 위한 것이다.

사용후핵연료의 탈피복은 운전방식에 따라 습식법과 건식법으로 분류하며, 건식법을 좀 더 세분화하면 화학적 방법과 기계적 방법으로 분류한다. 화학적 탈피복은 화학반응물과 연료물질 또는 피복관 재료와의 화학반응을 기초로 탈피복을 하는 것이며, 기계적 탈피복은 도구를 사용하여 물리적 힘에 의해 피복관을 제거하는 방법이다. 이번 실험에서는 기계적 탈피복에 의해 분리된  $UO_2$  pellet를 이용하여 건식분말화공정으로 산화실험을 수행한다[19].  $UO_2$  pellet을 공기분위기에서 약  $500^{\circ}C$  이상으로 가열함으로써  $UO_2$  pellet을  $U_3O_8$  분말로 산화되며, 산화된  $U_3O_8$  분말은 용기에 수집되며, 공정 개념은 다음과 같다. 반응기 내부에 다단계의 메쉬(Mesh)를 장착하여 분말 입도를 단계적으로 향상시킬 수 있고, 상부 메쉬에서  $U_3O_8$  분말이 잘 투과될 수 있도록  $30^{\circ}$ 의 기울기를 가진 콘(Cone) 타입이며, 일부 산화된 분말은 아래로 떨어지고, 산화가 안 된  $UO_2$  pellet은 진동에 의해 콘 가운데 있는 구멍으로 떨어지는 구조로 설계되었다. 또한, 분말화과정에서 메쉬에 통과하지 못할 경우

를 대비하여 메쉬에 구동모터를 설치하여 회전력을 이용하여 회수율을 높일 수 있다.

Figure 3에 보면, 실증용 건식분말화장치와 분말용기를 나타내고 있다. 산화 공정 후에 진동과 회전에 의해 떨어지지 않는 여분의  $U_3O_8$  분말을 회수하기 위해 장치의 윗부분 손잡이를 상하로 작동하면서 분말의 회수율을 높이는 역할을 해준다.

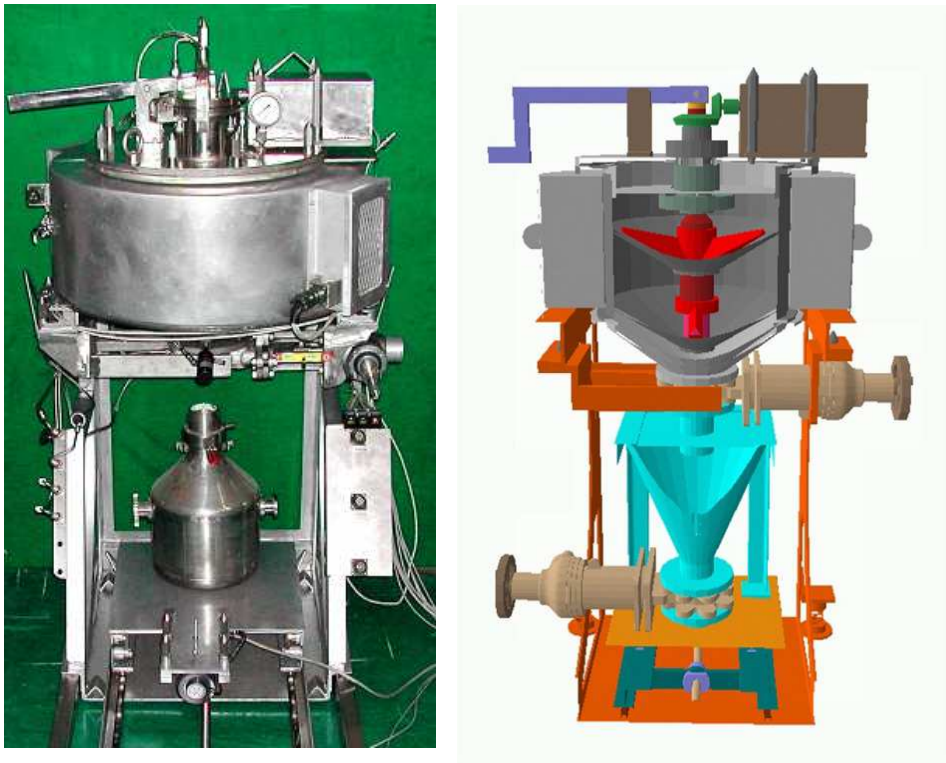


Figure 3 The dry pulverizing device

## 제 4 장 $UO_2$ pellet 산화실험 연구

### 제 1 절 소형 산화장치를 이용한 $UO_2$ pellet 산화실험 연구

#### 1. 실험재료

건식분말화공정의 효율적 운전에 있어서 최적 포인트(Optimal point)를 찾기 위한  $UO_2$  pellet 산화실험을 수행했다. Table 3은  $UO_2$  pellet 한 개의 규격을 나타낸 것이다. 이번 실험에서는 다섯 개의 조사되지 않은 CANDU형 핵연료의  $UO_2$  pellet 산화실험에 사용하였다.  $UO_2$  pellet는 금속우라늄과 다르게  $UO_2$  분말을 압축하며, 고온에서 소결하여 만들어진다. 이는 국내 원전에서 사용하는 핵연료로서 천연우라늄을 농축하지 않고 사용하는 CANDU형 핵연료는 국내에서도 제조 및 생산하고 있다. 따라서, 국내의 우라늄 산화 연구는 ACP와 DUPIC 핵연료로의 재활용에 대한 연구, 또는 사용후핵연료의 저장 및 영구처분을 위해  $UO_2$ 의 산화 연구에 집중되어 왔다[20].

Table 3 Dimension of  $UO_2$  pellet

The contents of $UO_2$ pellet	The numerical value
Diameter	0.4822 inch (12.2686 mm)
Length	0.622 inch (15.74 mm)
Density	10.4 g/cm <sup>3</sup>
Volume	1.01 cm <sup>3</sup>
Weight	17.97 g

사용후핵연료의 건식저장(Dry storage)연구에서는 사용후핵연료의 건전성 평가를 위해 사용후핵연료의 산화로 인한 부피팽창이 피복관에 미치는 영향 등을 주로 연구하였으며 주로 400℃ 이하의 저온에서 산화실험을 수행하였

다. 이번 실험에서는 사용후핵연료 차세대관리공정 중의 하나인, 건식분말화 공정과 유사하게 설계된 소형 산화장치를 이용한  $UO_2$  pellet 산화 연구에서는 20 kgHM/batch의  $UO_2$  pellets와 빠른 시간에 최대한의 비산을 막으면서 최적 포인트를 찾기 위해 산화온도, 공기유량,  $O_2$ 농도의 변화를 주면서 산화 실험을 수행하였다. Figure 4는 산화실험에 앞서서  $UO_2$  pellet 다섯 개를 용기(Crucible)에 넣어서 실험시편을 준비하였고 총 무게가 약 90 g 정도이다.



Figure 4 The sample of  $UO_2$  pellets

## 2. 실험방법

탈피복장치에서 피복관과  $UO_2$  pellet이 분리된 후에,  $UO_2$  pellet을 소형 산화장치에 이용하여 여러 조건을 통해서 산화시켜  $U_3O_8$  분말로 전환하는 실험이다. 산화온도별, 공기유량별,  $O_2$ 농도별 실험조건마다 일정하게 유지하며  $U_3O_8$ 의 분말로 산화시키고 시료를 채취하여 입도 및 산화시간을 측정하였다. 실험범위에서 온도는  $400^\circ C \sim 600^\circ C$ 이며,  $100^\circ C$  간격으로 실험하였고, 각 온도별 실험마다 실증용 건식분말화장치와 유사한 운전조건으로 승온실험을 수행하였다. 유량은 500 cpm  $\sim$  2500 cpm으로 5구간으로 일정하게 나뉘었으며,  $O_2$ 농도는 21%, 30%, 40% 간격으로 수행하였고, 여기서 21%는 공기 중 산화로 본다. Figure 5는 실험장치의 구성도를 나타낸 것이다. 실험장치의 구성으로는 미조사된 핵연료인  $UO_2$  pellet을 고온에서 산화하여  $U_3O_8$ 로 분말화시키

는 원통형 가열로(Electric muffle furnace), 질소( $N_2$ )와 산소( $O_2$ )의 유량과 농도를 조절하는 MFC(Mass flow controller), 질소와 산소의 비율을 적절히 혼합되어 측정할 수 있는 MFM(Mass flow meter), 일정한 산화 온도를 유지하기 위한 온도조절기(Temperature controller), 유량흐름과 가열로내의 압력을 측정하기 위한 압력 측정 장치(Pressure indicator),  $UO_2$  pellet을 담는 도가니(Crucible), 산화 시  $O_2$ 농도를 측정해주는  $O_2$  분석기( $O_2$  analyzer), 산화실험 중에  $UO_2$  pellet을 시간별로 산화되는 자료를 저장하고 문서화시키는 컴퓨터(Data acquisition system, DAS) 등으로 구성되어 있다.

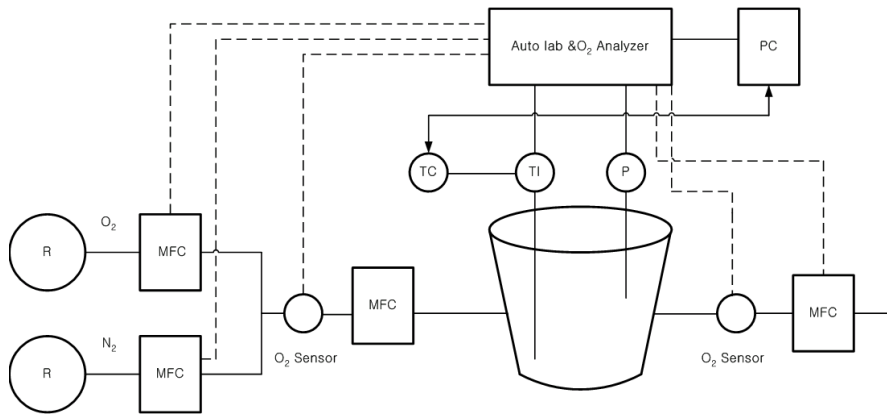


Figure 5 Schematics of the experimental setup

### 3. 소형 산화장치 설계 및 구성

$UO_2$  pellet을 이용하여 산화실험을 하기 위해 실증용으로 제작된 장치와 유사하게 설계 및 제작하였다. 소형 산화장치의 재질은 SUS 304L이며, 210 mm(H) × 100 mm(R)의 크기를 갖춘 원통형 장치에서 가열기 내의 온도를 나타내는 열전쌍(Thermocouple)과 실시간으로 프로그램에 의해 측정되는 열전쌍은 실증용 건식분말화장치와 유사하게 가열기 안쪽으로 설치하였다. 실증용 건식분말화장치에서는 산화시간을 단축하고, 99% 이상의 회수율을 높이려고 메쉬에 구동모터를 설치하였고 소형 산화장치에는 impeller와 handle을 설치하여 유사한 설계조건을 만들었다. 고온에서 impeller와 handle의 축이 변



형될 수 있으므로, 산화실험 중에 air jacket의 냉각질소를 유입하고, carbon seal로 열전달을 최소화시켰다. 또한, 실험장치내의 유입되는 가스누출(Leak)과 압력을 측정하기 위해 gas - outlet 부분에 신호표시기(Indicator)를 설치하였다. 이는 실증용장치내의 압력이 항상 2 psi 유지되기 때문에 유사한 실험 조건에서 수행하기 위해서는 신호표시기로 설치하여 관찰 및 측정하려고 했다.  $U_3O_8$ 의 분말의 비산측정을 위해 눈으로 확인할 수 있도록 투명한 관(Tube)과  $U_3O_8$  분말이 비산되는 양을 측정하기 위한 여과지를 gas - outlet 부분에 설치하였다. 반응기내의 시편을 담은 용기는 고온에서  $UO_2$  pellet과의 반응을 피하기 위해서 고온에서도 물성과 재질이 변하지 않는 세라믹을 이용하였으며, 실험 후 가열로내의 용기(Crucible)를 수월하게 빼내기 위해서 용기 받침대에 나사를 연결하여 안전성을 고려하였다. Figure 6은  $UO_2$  pellet의 모의 산화실험을 위한 장치 설계도이다. 소형 산화장치를 설계한 후 다음 장에서 언급된 구성품으로 설치하여 산화실험을 수행한다.

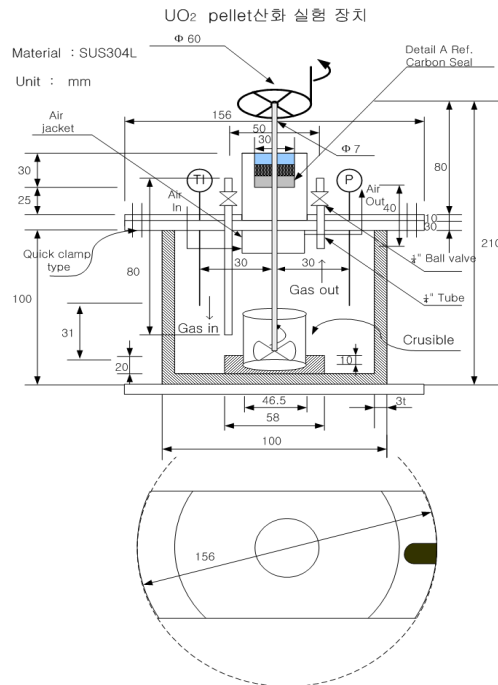


Figure 6 The design of experimental dry pulverizing device

### 1) 가열기(*Electric muffle furnace*)

가열기는 미조사된  $\text{UO}_2$  pellet을 장치 속에 공기분위기( $\text{N}_2 : \text{O}_2 = 8 : 2$ )에서 일정한 온도를 가열함으로써  $\text{UO}_2$  pellet을  $\text{U}_3\text{O}_8$  분말로 산화할 수 있는 메커니즘(Mechanism)을 말한다. 가열기의 상승온도  $400^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 를 기준으로 하고, 실험 조건에 따라 가열온도를 변화시키면서, 최적의 온도조건을 도출하기 위해 설계조건이 최고  $1000^\circ\text{C}$ 까지 높일 수 있도록 설계하였다. 또한, 고온으로 인한 화재 및 안전사고를 방지하기 위해 단열체인 세라믹 울(Ceramic wool)을 사용하여 가열로 외부에 부착할 수 있도록 설계 및 제작하였다. Figure 7은 소형 산화장치를 나타낸 것이다. 유량이 outlet 외의 누설되는 것을 알아보기 위해 inlet과 outlet 부분에 밸브와 신호표시기를 설치하였고,  $\text{U}_3\text{O}_8$  분말의 비산을 알아보기 위해 outlet 부분에 투명한 비닐튜브와 여과지를 설치하여 분말을 측정하였다.



Figure 7 Electric muffle furnace

## 2) O<sub>2</sub> 분석기(O<sub>2</sub> analyzer)

O<sub>2</sub> 분석기는 가열기에 UO<sub>2</sub> pellet을 산화하기 위해 필요한 공기의 O<sub>2</sub>농도를 측정할 수 있다. 그리고, UO<sub>2</sub> pellet의 산화를 O<sub>2</sub>농도의 변화로 알 수 있기 때문에 산화실험에 있어서 가장 중요한 구성품이라 볼 수 있다. O<sub>2</sub> 분석기의 O<sub>2</sub>농도를 측정하기 위해서 산화실험에 필요한 유량과 약 600 cc의 일정한 량이 필요하다. Figure 8은 O<sub>2</sub> 분석기를 보여주고 있으며, 두 개의 신호표시기(Indicator)는 O<sub>2</sub>농도에 필요한 량을 측정하는 것으로 항상 600 cc로 일정해야 한다. 또한, 산화실험을 시작하기 전에 반드시 보정(Calibration)을 필요로 한다. 아래쪽의 분석기는 O<sub>2</sub>농도의 수치를 전산화시켜주는 장치이다. 측정 범위는 0% ~ 100% O<sub>2</sub> concentration이며, 정확도는 ±0.5% full scale이며, 사용온도 및 습도는 0℃ ~ 40℃, 상대습도(Relative humidity, RH) 90%이며, gas flow rate는 300 cpm (cc/min) ~ 700 cpm이다.



Figure 8 O<sub>2</sub> analyzer

### 3) 유량조절기(MFC) & 유량측정기(MFM)

유량조절기와 유량측정기는 가열기의 공기유량을 제어하고 측정하는 장치로서, 이번 실험에서는 MFC와 MFM을 각 2대씩 사용했으며, MFC는  $N_2$ 와  $O_2$  가스에 각각 설치하여 공기유량별 실험에 각각 필요한 공기유량 및  $O_2$  농도를 제어하는 장치로 사용하였고 컴퓨터 프로그램(Auto Lab)으로 제어가 가능하다.

Inlet 부분의 MFM에는 질소와 산소의 혼합한 후에 혼합가스의 총량을 측정할 수 있으며, 가열기를 유입되는 유량과 배출되는 유량이 비슷한지 알아보기 위해 outlet 부분에도 MFM을 설치하였다. Figure 9는  $N_2$  MFC와  $O_2$  MFC를 제어 및 측정하고 실험마다 설정된 유량 및  $O_2$  농도의 공정변수에 따라 원통 모양의 혼합탱크에서 혼합(Mixing)된 후에 inlet MFM으로 통과하면서 측정되고 있다.



Figure 9 MFC & MFM

#### 4) 열전쌍(Thermocouple) & 온도 제어기

열전쌍(Thermocouple)은 건식분말화장장치에서  $UO_2$  pellet을  $U_3O_8$ 로 산화하기 위한 최대 온도가  $600^{\circ}C$ 이므로 이를 고려하여 K - type의 온도계를 사용하였다. 온도계는 최대  $-100^{\circ}C \sim 1,200^{\circ}C$ 까지 온도측정이 가능하다. 크기로는 약 30 cm길이의 막대 형태이다. 온도 제어기는 대기온도에서 산화온도까지 구간별 온도를 상승·유지시켜주는 기능을 한다.

또한 Figure 10에서 보는 바와 같이 두 대의 온도 제어기를 사용하였으며, 하부의 온도제어기는 장치의 온도를 제어시키는 역할이며, 상부의 온도 제어기는  $UO_2$  pellet 산화실험의 산화온도별 데이터 수집을 위한 컴퓨터용 온도 제어기에 쓰이는 역할을 한다. 온도 제어기의 기능으로는 PID(Proportion, integrate, derivative) 자동연산제어기능, 멀티입력기능, Ramp 기능,  $^{\circ}C/^{\circ}F$ , 정동작/역동작 전환, remote /local 선택 기능 등을 갖고 있다.



Figure 10 Temperature controller

## 4. 공정변수별 $UO_2$ pellet 산화실험

### 1) 산화온도별 $UO_2$ pellet 산화실험

소형 산화장치 및 구성품들을 핫셀에 설치하고  $UO_2$  pellet 산화실험을 수행하였다. 공정변수(산화온도, 공기유량,  $O_2$ 농도)별  $UO_2$  pellet 산화실험 중에 산화온도에 따라 산화시간에 많은 영향을 주었다. 국내·외 많은 자료를 통해서 약  $160^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 의 영역에서 산화실험을 수행한 결과, 약  $400^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서  $U_3O_8$ 의 산화시간이 짧았음을 알 수 있었고, 회수를 측면에서도  $400^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서  $UO_2$  pellet의 대부분이  $U_3O_8$ 의 분말로 회수할 수 있었음을 알 수 있었다[21~22].

한편 건식분말화과정에서 고방사성 핵종인 Cs의 제거율을 알아보기 위해서 CsI만을 가열로에 넣어  $UO_2$  pellet이  $U_3O_8$  분말로 산화되는  $400^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 무게감량을 측정해 보았으나, 전혀 휘발되지 않음을 알 수 있었으며, 이번 실험에서  $400^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 의 온도 범위를 정한 이유이기도 하다. CsI의 용융점이  $680^\circ\text{C}$ 라는 것을 고려한다면 이 온도범위에서는 CsI가 전혀 휘발되지 않는다는 것을 어느 정도 예상되었던 결과라 할 수 있다. 소형 산화장치를 이용하여 건식분말화공정의 최적 포인트를 찾기 위한 첫 번째 공정변수로 산화온도별 실험을 실행했으며 동일한 공기유량과 농도에 대한 산화온도별 산화시간을 비교해 보았다. Figure 11 ~ 13에서는 공기유량이 2000 cpm과  $O_2$ 농도는 21%에서 산화실험을 수행하였고, 산화온도( $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ )별로 산화시간을 나타내었다.  $400^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  실험에서 약 43분과 40분 정도의 산화시간을 보였으며,  $500^\circ\text{C}$  실험에서는 약 32분의 산화시간을 확인하였다.  $400^\circ\text{C}$ 에서는  $UO_2$  pellet의 낮은 산화온도로 인한 산화시간이 길었으며,  $600^\circ\text{C}$ 의 산화실험에서는  $UO_2$  pellet 표면에서 소결(Sintering)되어 pellet 내부에 산소침투의 저해하고 있기 때문에 산화시간이  $500^\circ\text{C}$ 의 산화실험보다 증가함을 알 수 있었다. 따라서,  $500^\circ\text{C}$  이상의 온도상승을 방지하면서, 건식분말화를 위한 최적 입력값을 찾아야 할 것이다.

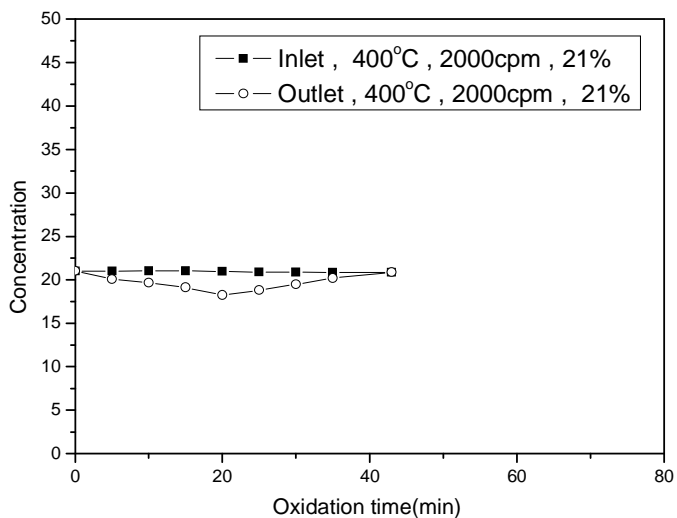


Figure 11 A vol-oxidation experiment at 400°C

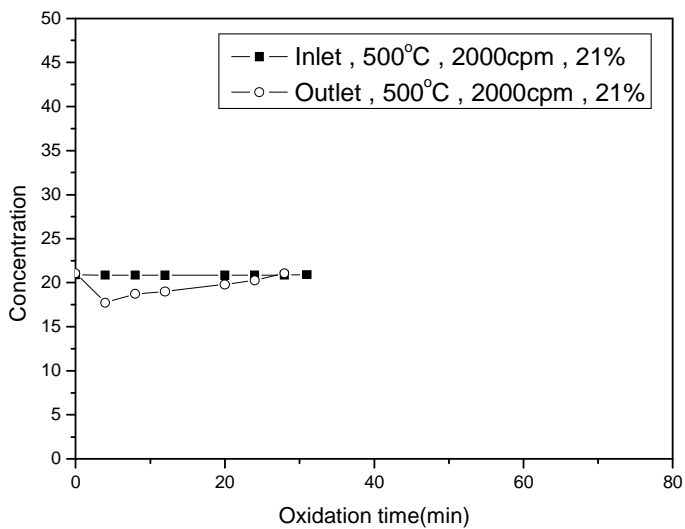


Figure 12 A vol-oxidation experiment at 500°C

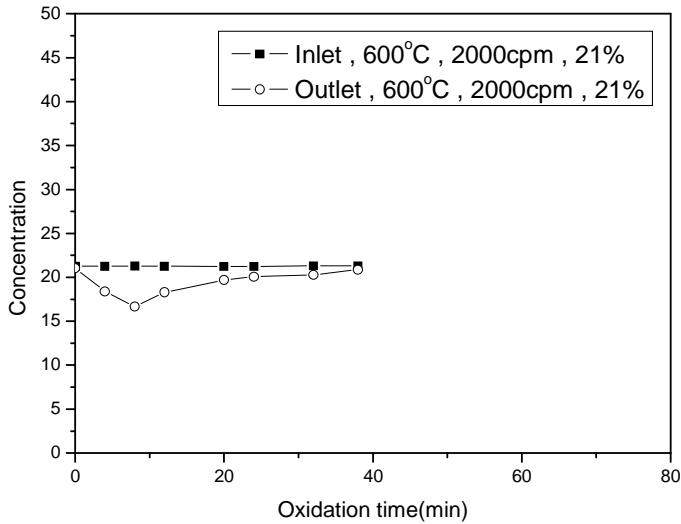


Figure 13 A vol-oxidation experiment at 600°C

아래의 Figure 14는 산화온도별  $UO_2$  pellet 산화실험을 통해  $U_3O_8$  분말을 나타내고 있다. 각 산화온도별 분말의 형태를 보면, 400°C일 경우에는 소결 (Sintering) 현상이 나타나지는 않지만 산화시간이 다른 온도에 비해 길다. 또한, 500°C 실험에서는 소결 현상이 눈에 띄는 정도로 작은 소결체로 보였지만, 소결체를 채취했을 때 소결체의 형태만 남아있었을 뿐이고, 쉽게  $U_3O_8$  분말이 되었다. 600°C 실험은  $U_3O_8$  분말보다는 상당히 많은 양의 소결체가 생겼으며, 산화시간도 500°C 실험보다 길게 나타났다. 이 실험에서는 소형 산화장치에서 산화시간이 짧으면서  $U_3O_8$  분말이 쉽게 형성되는 포인트를 찾는 것이기 때문에 500°C의 산화온도가 가장 적절하다고 판단된다. 시료를 채취할 때, 소결체 상태가 다른 온도의 상태보다 딱딱함을 느꼈지만, 채취한 소결체의 성분분석 결과는  $U_3O_8$ 로 산화되었다는 것을 알 수 있었다. 하지만, 600°C 실험에서 알 수 있듯이, 산화온도에 따른 소결된  $U_3O_8$ 로 형성되어서 산화시간에 영향을 주었다는 것을 알 수 있었다.



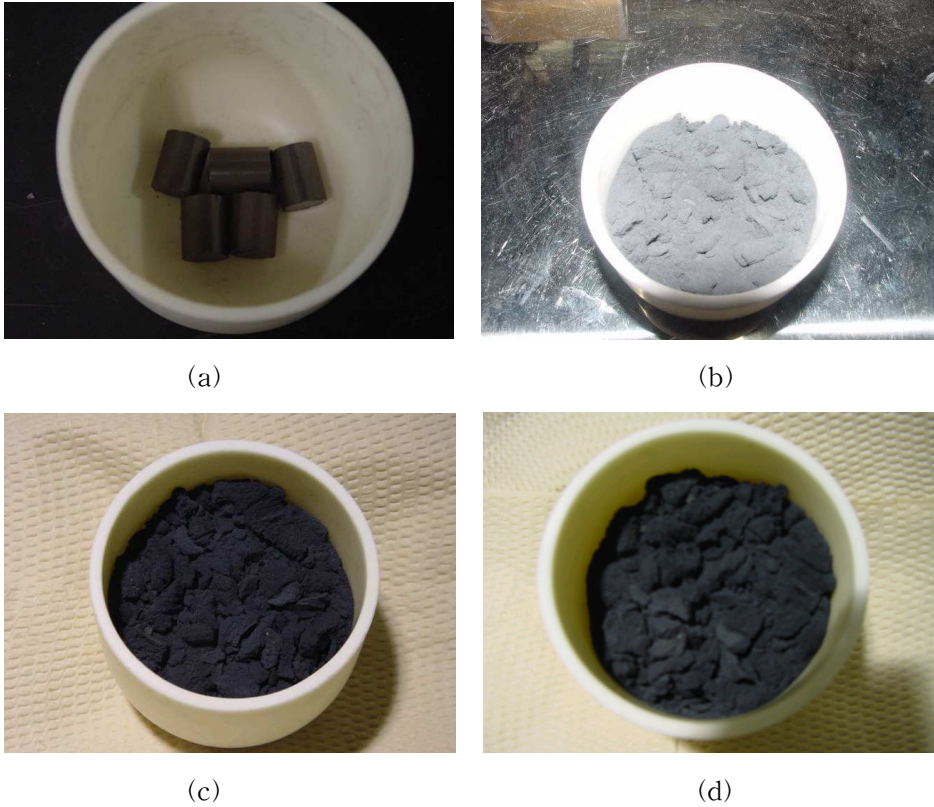


Figure 14 (a)  $\text{UO}_2$  pellets used in a vol-oxidation experiment  
 (b)  $\text{U}_3\text{O}_8$  powder after a vol-oxidation at  $400^\circ\text{C}$   
 (c)  $\text{U}_3\text{O}_8$  powder after a vol-oxidation at  $500^\circ\text{C}$   
 (d)  $\text{U}_3\text{O}_8$  powder after a vol-oxidation at  $600^\circ\text{C}$

산화온도별 실험을 통해 소결 상태를 정확히 알아보기 위해 입도를 측정해 보았다. 전체 시료 중 1 mg을 취하여 Collidion (EtOH: Collodion = 2: 1) 용액 1 ml에 넣고, 약 10분간 Ultrasonification시켜 서로 뭉쳐 있는 입자를 고르게 분산시킨 다음에 입자의 분포를 현미경으로 측정하였다. Figure 15 ~ 17에서 보면,  $400^\circ\text{C}$  실험에서는 대부분  $\text{U}_3\text{O}_8$ 의 입도가  $20\ \mu\text{m}$ 내외이며,  $500^\circ\text{C}$  실험에서는 대부분이 약  $50\ \mu\text{m}$ 로 집중되어 있고, 마지막  $600^\circ\text{C}$  실험에서는 약  $70\ \mu\text{m}$ 에 분포되어있음을 확인할 수 있었다. 이것은 건식분말화공정에서 산화

된 분말크기로 인하여 후속 공정인 금속전환(Metallization)공정에서의 금속전환율에 영향을 미치기 때문에, 입도에 따른 산화시간도 고려해야 할 것이다. 금속전환공정에 만족할 만한 입도는 약 20  $\mu\text{m}$  ~ 60  $\mu\text{m}$ 이다. 입도에서도 500 $^{\circ}\text{C}$ 일 때 대부분이 약 50  $\mu\text{m}$ 이므로 산화실험이 가장 적합한 산화온도임을 알 수 있었다.

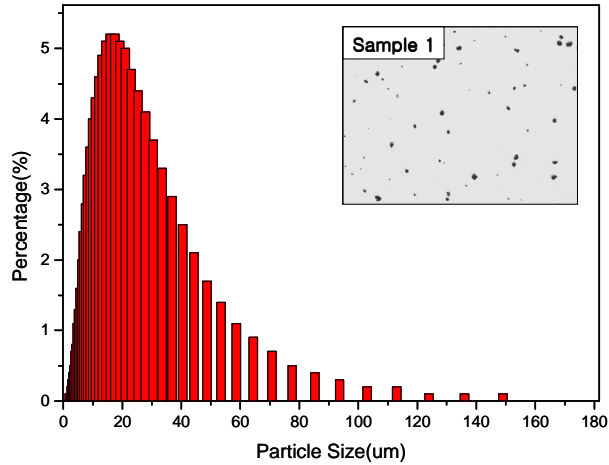


Figure 15 Particle size at 400 $^{\circ}\text{C}$

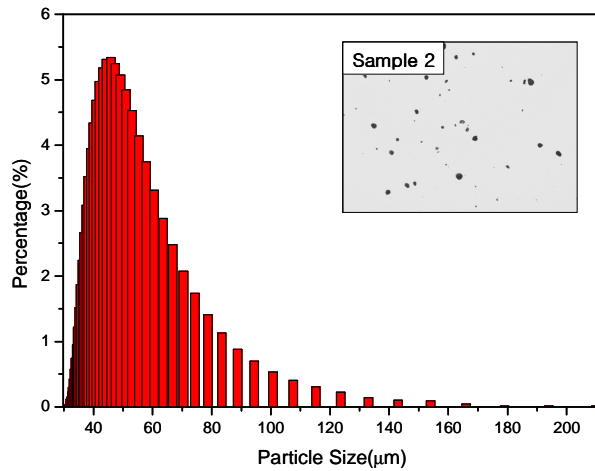


Figure 16 Particle size at 500 $^{\circ}\text{C}$

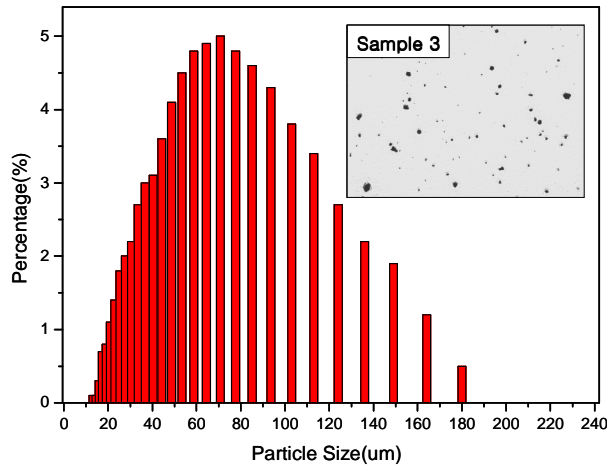


Figure 17 Particle size at 600°C

## 2) 공기유량별 $UO_2$ pellet 산화실험

소형 산화장치를 이용하여 산화온도실험을 통해 500°C가 건식분말화공정에 적합한 온도라는 것을 알아내었다. 또한, 금속전환공정에 필요한 입도(20  $\mu m$  ~ 60  $\mu m$ )도 만족하였다. 그래서, 최적 포인트를 찾기 위한 두 번째의 공정변수인 공기유량별 실험에서는 500°C에 공기(O<sub>2</sub>농도: 21%) 중의 공정변수를 고정한 후, 공기유량별 산화실험을 수행하였다. 실증용 건식분말화장치의 유사한 운전조건으로 수행하기 위해서 등온실험이 아닌 승온실험을 수행하였다.

Figure 18 ~ 20은 각 500 cpm, 2000 cpm, 2500 cpm의 공기유량별 산화실험에서의 산화형태와 산화시간을 나타내었다. 공기유량별 모든 실험에서 산화가 시작되면서 급속하게 O<sub>2</sub>농도가 떨어지다가, O<sub>2</sub>농도의 최저점을 통과한 후에는 서서히 선형적으로 증가함을 확인할 수 있었다. 또한 산화시간은 500 cpm실험과 2500 cpm실험에서 약 75분, 50분, 정도 소요된 반면에 2000 cpm 실험에서는 약 30분 정도로 단축된 것을 볼 수 있다. 이것은 산화온도와 마찬가지로 공기유량이 많을수록 산화시간이 단축되는 것이 아니라 2000 cpm 이상의 유량은  $UO_2$  pellet의 산화에 영향이 미치지 않는다는 것을 확인할 수

있었다. 2500 cpm의 산화실험에서 최대유량은 유속에 비례하므로 가열로내의 UO<sub>2</sub> pellet이 산화온도와 대조적으로 공기와 반응할 시간이 감소되어서 산화 시간이 증가한다. 즉, 가열기내의 공기 잔류 시간(Retention time)이 감소될수록 산화 시간은 증가하였다.

또한, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 분말의 비산 정도는 실험 중에도 눈으로 확인이 가능하게 투명관과 여과지를 outlet에 설치하여 조사하였으나, 비산되는 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>의 분말은 확인할 수 없었다. 하지만, 과도한 유량의 흐름은 비산의 문제를 유발할 수 있으므로 분말의 회수율을 높이기 위해서 많은 량에 따른 공기유량보다는 적절량의 공기유량을 찾아야 할 것이다. 그리고, 이번 실험에서도 산화온도별 실험과 동일하게 입도를 측정해보았다. Figure 21 ~ 24에서 공기유량별 실험에서는 대부분 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>의 입도가 40 μm내외로 분포되었음을 확인할 수 있었다. 공기유량에 관계없이 산화온도에 따라 입도가 다르다는 것을 알 수 있었다. 공기유량에서 최적 포인트를 찾기 위해서는 입도에 무관하게 비산이 되지 않는 범위에서 최적의 공기유량을 찾는 것이 중요하다

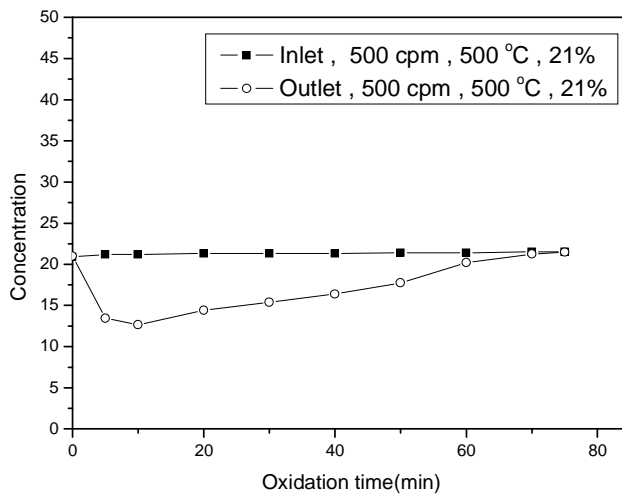


Figure 18 A vol-oxidation experiment at 500 cpm

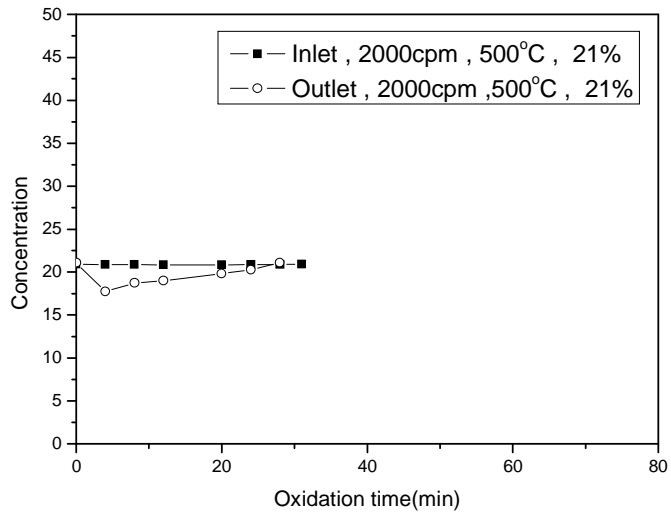


Figure 19 A vol-oxidation experiment at 2000 cpm

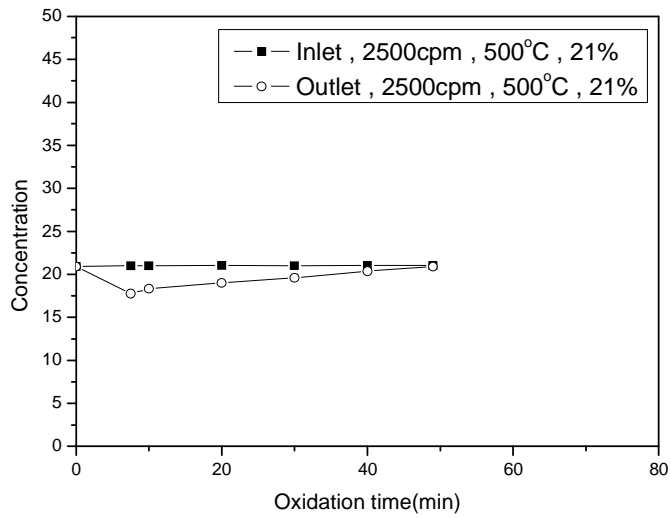


Figure 20 A vol-oxidation experiment at 2500 cpm

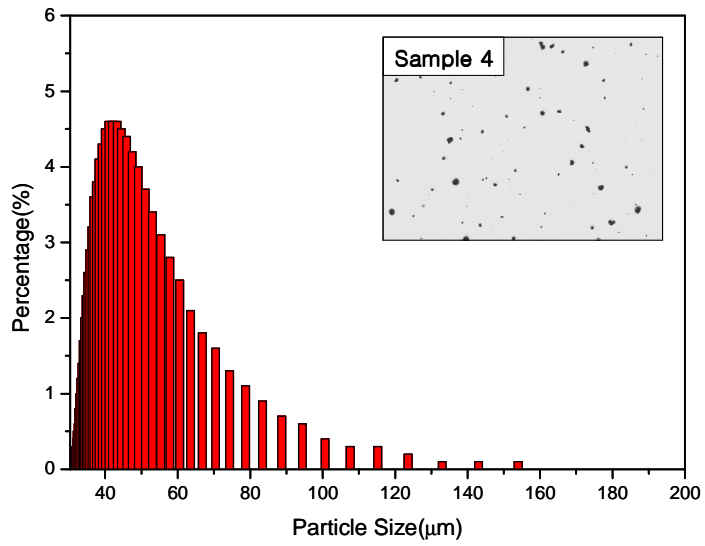


Figure 21 Particle size at 500 cpm

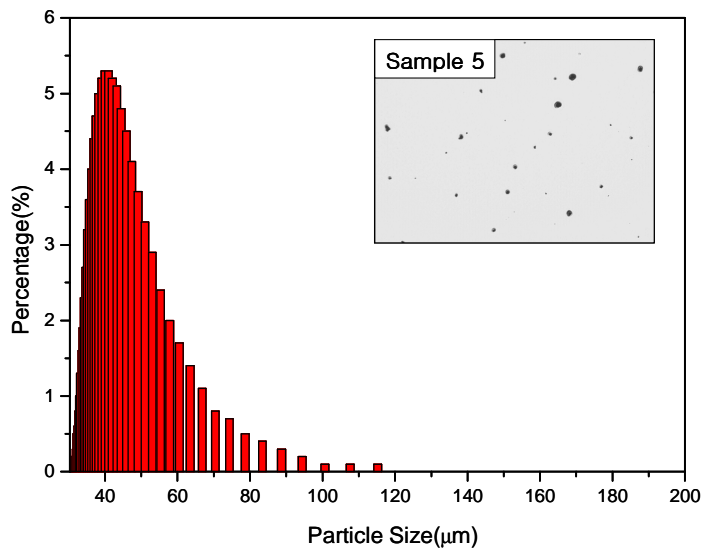


Figure 22 Particle size at 2000 cpm

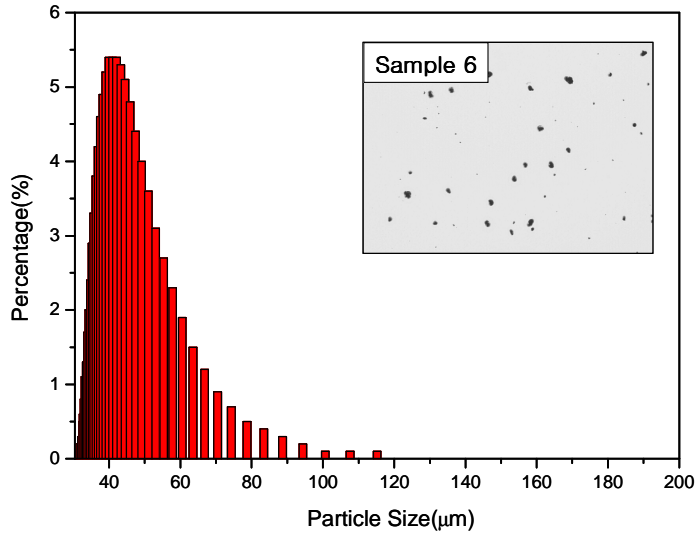


Figure 23 Particle size at 2500 cpm

### 3) O<sub>2</sub>농도별 UO<sub>2</sub> pellet 산화실험

500℃에서 공기유량별 실험을 통해 최대의 공기유량(2500 cpm)보다 2000 cpm의 유량일 때의 산화시간이 단축되는 것을 알 수 있었다. 실증용 건식분말화공정에서 비산 문제를 해결하면서 산화시간을 줄이는 방안 중의 하나는 O<sub>2</sub> 농도를 높이는 것이다. 그래서, 500℃의 산화온도에서 공기유량이 2000 cpm의 동일한 상태에서 O<sub>2</sub>농도를 각각 21%, 30%, 40%로 나누어 승온실험을 수행하였다. O<sub>2</sub>농도별로 산화시간을 Figure 24 ~ 26으로 정리했다.

공기 중 산화일 때는 O<sub>2</sub>농도가 12%까지 감소하다가 증가하였으며, 30%일 경우는 O<sub>2</sub>농도가 24%, 40%일 경우는 O<sub>2</sub>농도가 34%감소하였다가 증가하였다. 또한, 공기 중에서의 산화시간은 약 30분이고 30%의 O<sub>2</sub>농도에서는 약 24분이며, 40%의 O<sub>2</sub>농도에서는 약 17분이 소요되었다. 산화온도별 실험 및 공기유량실험과 달리, O<sub>2</sub>농도는 클수록 산화시간이 단축되었다. 실험물질의 안전성 및 실증용 건식분말화공정의 경제성을 고려하여 500℃에서 O<sub>2</sub>농도는 40%까지 제한하여 실험하였다. 하지만, 공기유량보다 O<sub>2</sub>농도에 의한 산화실험

에서 산화시간이 확연히 단축됨을 알 수 있다. 대용량(20 kgHM/batch)을 취급 시에는 똑같은 유량일지라도 O<sub>2</sub>농도를 높여줌으로써, 공기유량으로 인한 비산 및 산화시간 단축을 해결할 수 있을 것으로 사료된다.

O<sub>2</sub>농도별 입도도 측정해 본 결과, 일정한 온도에서는 O<sub>2</sub>농도도 공기유량과 마찬가지로 입도의 결정에 아무런 영향을 미치지 않는다. Figure 27 ~ 29는 공기유량별 실험과 유사하게 40 μm내외로 집중되어있는 것을 볼 수 있었다.

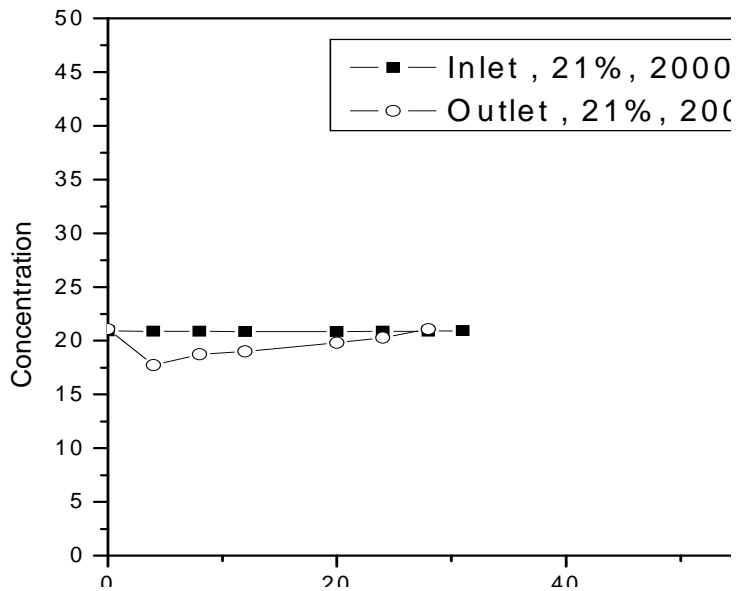


Figure 24 A vol-oxidation experiment in air



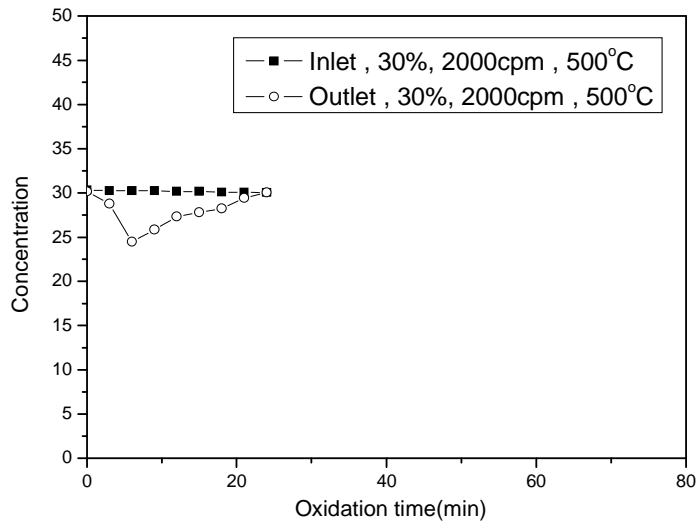


Figure 25 A vol-oxidation experiment of the 30% O<sub>2</sub> concentration

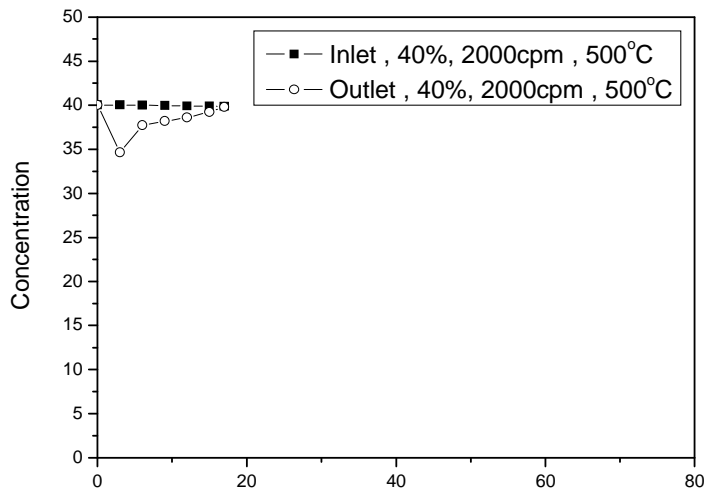


Figure 26 A vol-oxidation experiment of the 40% O<sub>2</sub> concentration

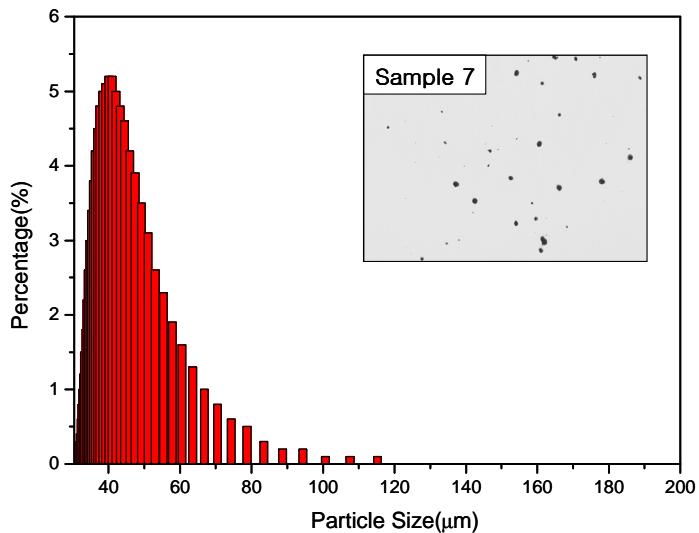


Figure 27 Particle size in air

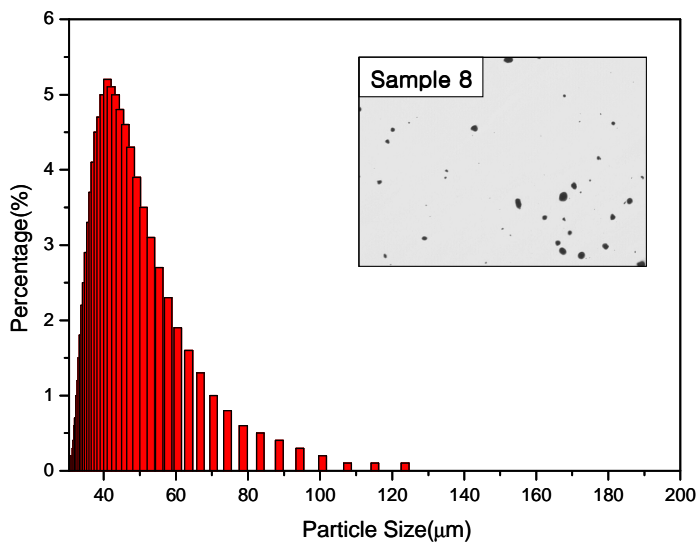


Figure 28 Particle size of the 30% O<sub>2</sub> concentration

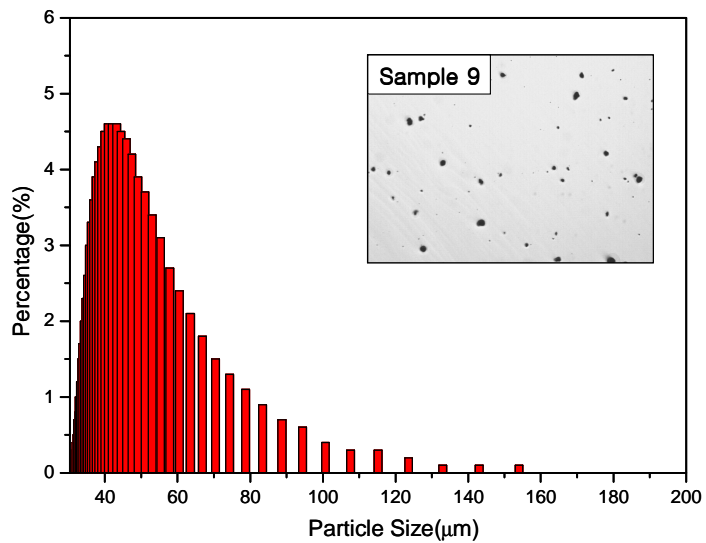


Figure 29 Particle size of the 40% O<sub>2</sub> concentration

#### 4) $UO_2$ pellet 산화실험 현상 및 최적 포인트 도출

공정변수별  $UO_2$  pellet 산화실험을 통해 Figure 30에서 초기의  $UO_2$  pellet이 표면에 산소가 흡착되어 단분자층이 형성되고 이와 동시에 흡착된 산소는  $UO_2$  격자를 통하여 확산되면서 흡착이 계속 일어나는 것을 알았다. 충분한 산소가 흡착된 뒤  $UO_2$  pellet의 표면에는 산화반응에 의하여  $U_3O_7$ 이나  $U_4O_9$ 의 얇은 층이 형성된다.

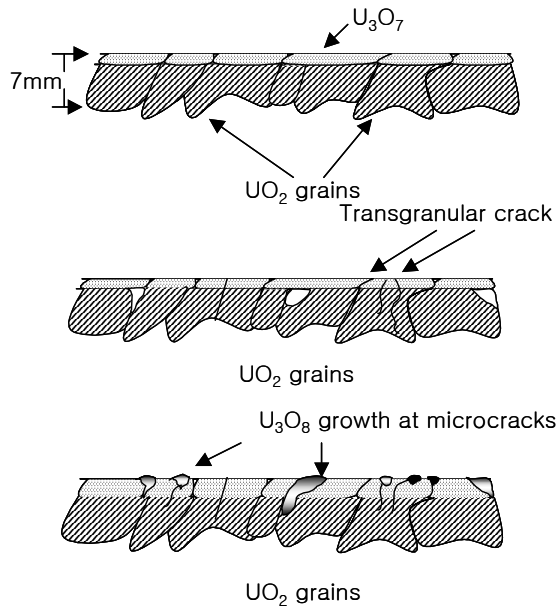


Figure 30 Growth of  $U_3O_7$  and  $U_3O_8$  on pellet surface in air

이러한 얇은 층을 통하여 산소가 확산되면 균열(Crack)이 생기고 형성된 균열사이에서  $U_3O_8$ 은 표면으로부터 떨어져 나가면서 새로운 표면을 노출시키게 되며 계속된 산화반응에 의하여  $UO_2$  pellet은  $U_3O_8$ 로 변화하여 분말화가 된다. 즉, 첫 번째 단계에서는  $U_3O_7$ 이 형성되고 이때  $UO_2$  결정격자에서 약간의 수축과 내부응력이 일어나며, 두 번째 단계에서 정방정계의  $U_3O_7$ 이 사방정계의  $U_3O_8$ 로 변하게 되는데 이때 밀도가  $11.4 \text{ g/cm}^3$ 에서  $8.53 \text{ g/cm}^3$ 으로 감소한다. 이는  $U_3O_8$ 로 완전히 전환하기 위해서는 약 30%의 부피가 증가해야 함

을 의미한다.

이로 인한 부피팽창이  $\text{UO}_2$  pellet의 분말화를 유발시키는 것이다. 이와 같은  $\text{UO}_2$  pellet의 산화 반응은  $\text{UO}_2$  pellet의 표면에서 산소의 흡착과 산화반응에 의해 산화가 진행된다는 것을 입증하는 것이다.

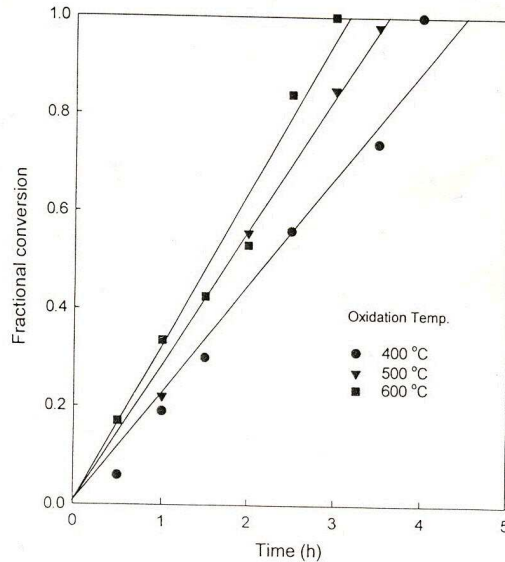


Figure 31 Time for conversion of  $\text{UO}_2$  pellet into  $\text{U}_3\text{O}_8$  powder

Figure 31에서  $\text{UO}_2$  pellet 한 개를 산화시켰을 때의 시간에 따른 분말화율을 산화온도별로 나타내었다. 400 °C ~ 600 °C의 온도 범위에서는 산화 온도가 높아짐에 따라 분말화속도가 빨라지는 것을 알 수 있다. 이와 같이 온도 차이에 따라 산화속도 및 양상이 다른 이유는  $\text{U}_3\text{O}_8$ 의 결정성장 메커니즘의 차이에 의한 것으로 설명할 수 있다.  $\text{UO}_2$  pellet은 산화 초기에  $\text{U}_4\text{O}_9$  또는  $\text{U}_3\text{O}_7$  등의 중간상 형성에 따른 3% ~ 4%의 부피축소에 의한 결정립계 균열이 일어나고, 중간상에서  $\text{U}_3\text{O}_8$ 상으로의 상변화에 의한 부피팽창으로 분리가 된다. 이때 산화온도가 다르다면  $\text{UO}_2$  pellet의 물리적 특성도 온도에 따라 다를 것이다. 또한, 600 °C 이상의 고온에서는 소성변형으로 인해 산화율 및 분

리가 늦어지며, 900℃의 고온에서는  $U_3O_8$ 의 결정성장 방향이 다르기 때문에  $UO_2$  pellet이  $U_3O_8$ 로 변하지만, 그 전환속도는 대단히 느리다[23].

생성된  $U_3O_8$  분말의 입도와 비표면적을 측정하여 Table 4에 나타내었다. 산화 온도가 높을수록 생성된  $U_3O_8$  분말 입자의 평균크기는 커지며 비표면적은 감소하였다. 이는 D.Majumder[24]의 보고와도 일치하는 경향이며,  $U_3O_8$ 의 결정성장 메커니즘이 온도에 따라 다르다는 것을 입증할 수 있는 결과이기도 하다.

Table 4 Mean particle size and specific surface and  $U_3O_8$  powder

Temperature(℃)	Mean particle size ( $\mu\text{m}$ )	Specific surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
400	19.03	0.7012
500	49.65	0.5073
600	72.90	0.2836

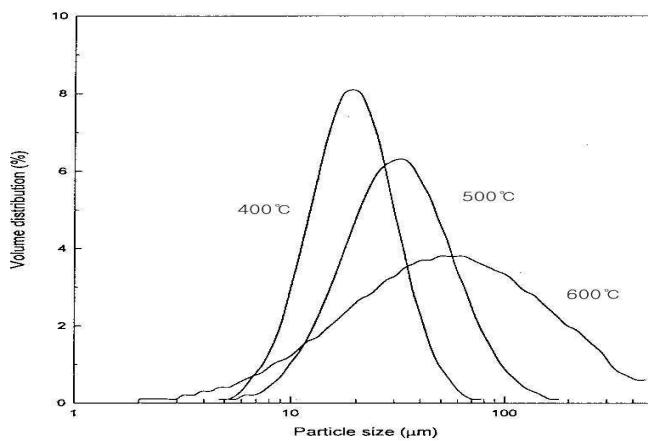
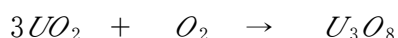


Figure 32 Size distribution of  $U_3O_8$  powder at 400℃, 500℃, 600℃

Figure 32에서 산화온도별로 산화된  $U_3O_8$  분말의 입도분포를 도시하였는데, 모두 Log-normal 분포 형태를 보이며 산화온도가 높을수록 평균크기는 커지지만 입도는 넓게 분포한다. 또한, 완전히 분말된  $U_3O_8$ 을 회수하여 무게를 측정하였고 그 결과를 Table 5에 나타내었다.  $UO_2$ 의 산화 반응식은 다음과 같이 표시된다.



$UO_2$  pellet이 완전히  $U_3O_8$  분말로 전환한다면 이론적인 무게변화는  $U_3O_8/UO_2 = 1.04$ 로 약 4%의 무게증가가 있게 된다[25]. Table 5에서 보는 바와 같이 최적 포인트에서 pellet 개수별로 산화실험을 통해 무게를 측정하여, 산화 전후 무게증가가  $UO_2$ 로부터  $U_3O_8$ 로 전환될 때의 무게증가와 대략 비슷한 값을 보이고 있으므로 생성된 분말들은 모두  $U_3O_8$ 이라는 것을 간접적으로 알 수 있다.

Table 5 The weight variation classified by the number of  $UO_2$  pellets in the optimal point

	$UO_2$ pellet(g)	산화반응 후 30분(g)	$U_3O_8$ powder(g)	변화율
1EA	18.95	19.56	19.69	3.9%
3EA	57.99	59.79	60.28	3.95%
5EA	96.20	99.37	100.05	4%
7EA	134.76	138.88	139.99	3.88%

산화온도, 공기유량,  $O_2$ 농도 등의 공정변수에 따라  $UO_2$  pellet 산화실험을 수행해왔다. 그 결과로 산화시간을 기준으로 안전성과 경제성 측면을 고려하여 최적 포인트를 찾아내었다. Figure 33은 각 실험 결과를 산화시간별로 나타낸 그래프이다. 산화온도가  $500^\circ C$  이고,  $O_2$ 농도가 40%이며 공기유량은 약

2000 cpm일 때, 산화시간이 약 17분으로 단축되었지만 산화시간에 따른 효율적인 최적 포인트는 500°C에서 공기(O<sub>2</sub>: 21%) 유량이 2000 cpm일 경우이다. 산화온도가 높을수록, 그리고 공기유량이 많을수록 산화시간이 짧아지는 것이 아니라, 500°C와 2000 cpm일 때 산화시간이 짧음을 알 수 있다. 아무리 높은 온도와 많은 유량이 최적 포인트 이상일 때는 UO<sub>2</sub> pellet 표면에서 소결(Sintering)현상으로 소결체 상태에서 산화되기 때문에 산화율을 저해시키면서 그 이상의 온도(600°C)와 공기유량(2500 cpm)에서는 산화시간이 증가함을 볼 수 있다 하지만, O<sub>2</sub>농도가 높을수록 산화시간은 단축되는 것을 알 수 있다. UO<sub>2</sub> pellet 산화는 산화온도에 의해 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>의 분말 입도가 결정되며, 공기 유량과 O<sub>2</sub>농도에 따라서 산화시간이 결정된다.

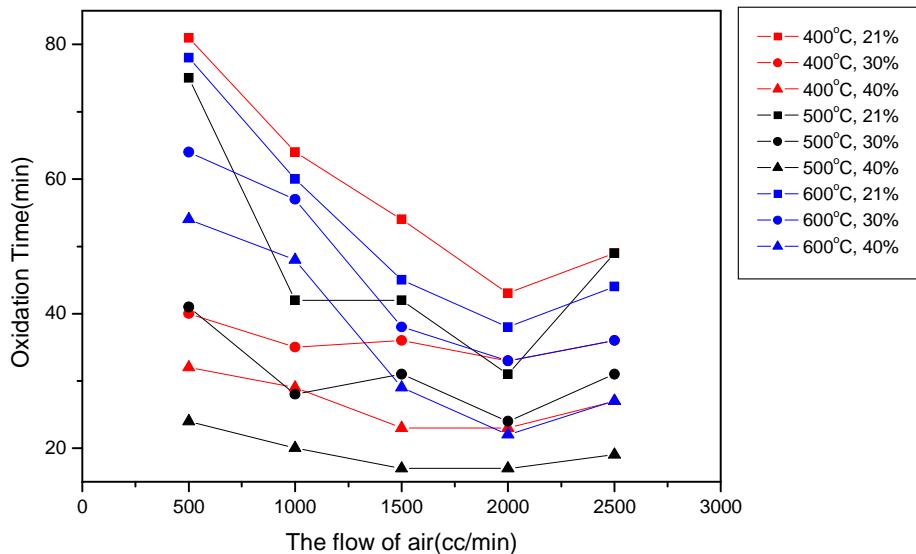


Figure 33 A graph classified by an oxidation time



## 제 2 절 TGA 실험을 이용한 $U_3O_8$ 분말 분석

소형 산화장치를 이용하여 모든 공정변수에 따라서  $UO_2$  pellet 산화실험을 수행하였다.  $UO_2$  pellet 산화물인  $U_3O_8$  분말의 정량분석을 통해 100%로 산화되어  $U_3O_8$  분말화가 되었는지 분석했다. 산화실험으로 시료를 채취하여 TGA와 XRD를 통해  $U_3O_8$ 을 확인하였고, 100%산화 여부를 확인하기 위해 TGA에 산화물의 분말을 투입하여 무게변화를 알아보았다. 또한, XRD에서 여러 피크값을 JCPDS의 데이터프로그램으로  $U_3O_8$  피크값을 비교/대조하였다.

### 1. 열중량 분석(Thermogravimetric analysis) 실험 측정

열중량 분석기(TGA)는 시료에 온도프로그램을 가하여 시료의 질량변화(Changes in mass)를 시간이나 온도의 함수로써 측정한다. 재료의 질량손실은 증발(Vaporization)이나 가스상 산물을 생성하는 화학반응(Chemical reaction)에 의해 발생된다. 특히, TGA 실험 시 재료는 가스분위기에 민감하여 사용된 purge gas가 불활성( $N_2$ , He, Ar)이 아닌 경우 시료는 가스( $O_2$ , air)와 반응하여 예를 들면, 산화분해(Oxidation decomposition)거동과 관련해 산소를 purge하여 분해거동을 연구하는데 이용할 수 있다.

질량변화는 매우 감도있는 전자저울(Electronic balance)에 의해 연속적으로 측정된다. 따라서, 열중량 분석할 때 전자저울의 기능이 절대적으로 중요하므로 사용 시나 구매 시 기기의 전자저울에 유의해야 할 것이다.

Figure 34 ~ 35는 수평(Horizontal) 타입과 수직(Vertical) 타입으로 구분되어 TGA에 사용되는 전자저울을 나타낸 것이다. TGA측정 시에 발생할 수 있는 buoyancy 현상이나 drag force에 의한 간섭은 blank curve subtraction으로 보정함으로써 더욱 정확한 데이터를 얻을 수 있다. Buoyance 현상은 온도상승과 함께 기체의 밀도가 낮아져 시료의 질량이 증가되어 보이는 현상이다.

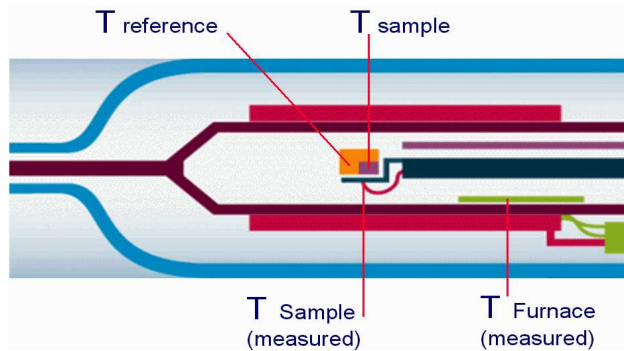


Figure 34 Horizontal TGA diagram

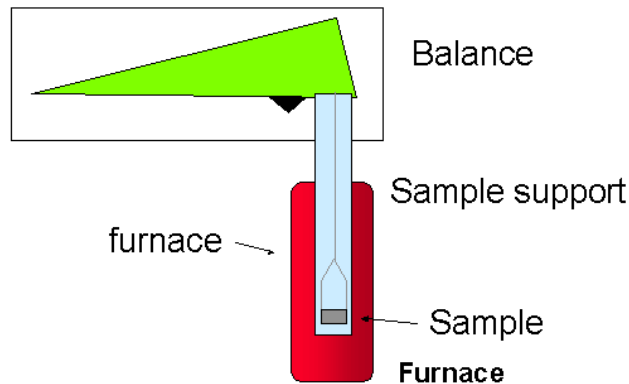


Figure 35 Vertical TGA diagram

일반적으로 TGA 실험은 불활성 환경에서 분해온도와 분해반응 과정에 대한 정보뿐만 아니라 공기나 산소환경 하에서 연소과정에 대한 연구가 가능하다. Coupling기술로 알려진 EGA(Evolved gas analysis)기술은 고분자의 열에 의한 환경적 연구 시에 중요한 분석법이다. 즉, TGA에 Mass Spectrometer(MS)나 Fourier transform infrared spectrometer(FTIR)을 coupling하여 시료로부터 방출되는 가스를 정성분석 하는 것이다. 아울러, TGA에 시차열분석(Differential thermal analysis, DTA)를 겸하고 있는 경우 무게변화는 물론 흡열(Endothermic)반응과 발열(Exothermic)반응을 측정할

수 있다.

Figure 36은 고분자의 TGA 곡선을 나타내고 있으며 열중량 분석은 휘발성 물질(수분, 용매 등), 고분자, 카본블랙(Carbon black), 카본필터(Carbon filter), 회분(Ash), 충전제(Filler) 등의 함량을 검출하는데 이상적인 조성분석(Compositional analysis)법이며, 고분자가 연소되는 온도영역에서는 분해속도(Decomposition kinetics)가 고분자마다 서로 다르기 때문에 가치 있는 고분자의 정량분석이 가능하다.

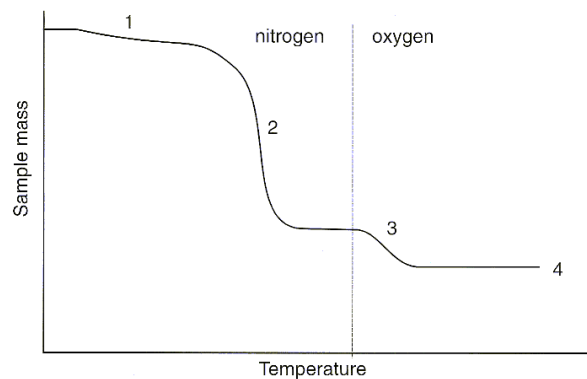


Figure 36 TGA curve of a polymer

- ① A mass loss of the volatile vaporization
- ② Pyrolysis
- ③ A carbon combustion
- ④ Residue

물질의 조성에 의한 특성은 각각의 무게손실 단계(Weight loss step)의 온도와 구간의 높이( $\mu\text{g}$ ,  $\text{mg}$ )로 결정된다. 물이나 잔류용매(Residual solvent), 첨가유와 같은 휘발성물질은 상대적으로 낮은 온도에서 방출된다. 이러한 물질의 제거는 기체압(Gas pressure)에 따라 다르다. 낮은 압력(진공상태)에서는 증발이 가속화되어 질량손실이 낮은 온도 쪽으로 이동된다.

Figure 37은 TGA 곡선 중 무게감소 단계는 DTG(Derivative TG) 곡선의

피크(Peak)로 나타낼 수 있으며 DTG 곡선의 기울기는 질량손실이나 질량증가의 속도를 나타낸다.

분해단계의 온도영역은 gas상 산물이 시료로부터 확산방출이 되기 쉬운 정도에 영향을 받는다. 즉, 반응성 환경(Reactive condition)하에서 시료표면의 기체교환(Gas exchange)이 중요하다.

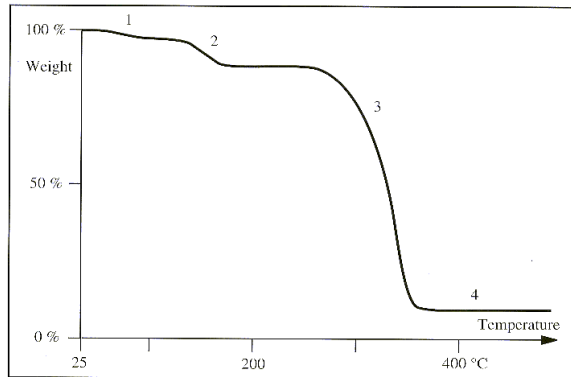


Figure 37 TGA curve

- ① The volatile elements of a Moisture and solvent
- ② Crystal structure
- ③ Decomposition
- ④ Residue

## 2. $U_3O_8$ 분말 분석 결과

열중량 분석실험은 TA사에서 제작된 TGA 500을 사용하여 진행되었다. 이 열중량 실험기로 질량감소 곡선이 가열속도에 따라 달라짐을 측정한다. Figure 39는 열중량 실험기의 모습을 나타내고 있다. 샘플은 가열속도 (Heating rate)에 맞추어 약 20 mg를 한 개의 시편을 준비하였다. 가열속도는 2 °C/min로 설정하였다.

실험은 ASTM E1131-98과 Wyle lab.의 실험절차의 첫 번째 단계로 양팔 저울 형태의 양쪽 균형을 맞추듯 sample과 tare쪽을 대략 맞추는 단계이다.

Sample쪽에 빈 pan을 걸고 로(Reactor)를 닫는다. 반대편 tare쪽에도 tare tube를 열고 빈 pan을 건다. Uncalibrated weight가 0 ~ ±10 mg범위 안에 들어오도록 tare쪽 빈 pan에 무게를 알맞게 추가한다. 만약 이미 예전에 weight calibration을 실행한 적이 있다면 무게만 살핀 후 다음 단계로 넘어가도 상관없다. 100 mg범위에서 빈 pan으로 영점(Zeroing)을 잡고, 무게가 안정되면 “Accept”를 선택한다.

그리고, 1 g범위에서 빈 pan으로 영점을 잡고 무게를 안정시킨다. 다음은 100 mg범위에서 정밀한 분동으로 무게를 교정하는 단계이며, 정밀 분동 100 mg짜리를 pan에 잘 올려놓은(Load) 후 furnace를 닫고, 1 g(1000 mg)범위에서 정밀한 분동으로 무게를 교정하는 후에 무게가 안정되면 “Accept”를 선택하면 된다. 그리고, 온도 보정에서는 reference쪽에 빈 sample pan을 두고 sample쪽에는 측정하고자 하는 표준 시료를 봉한 후에 실제로 실험하고자 하는 실험 조건(Heating rate, Gas, Sample pan)과 동일하게 조건을 설정한다.

실험은 각 시편에 4가지의 가열속도를 변화시키면서 실험하였다[22]. 온도는 상온에서 700℃까지, 반응기체(Air, O<sub>2</sub>)를 공급하였다. Purge time은 2분 동안 질소를 공급하였다. Figure 40 ~ 42는 모든 실험을 산화온도별 TGA결과를 그래프로 나타내었다. 각 공정변수별로 나타낸 TGA의 결과에서는 무게변화가 1%미만으로 거의 변화가 없었다. 이것은 TGA 실험이 산화온도에 대한 무게변화의 곡선이기 때문에 이미 산화 소형장치에서 산화된 UO<sub>2</sub> pellet이 산화물이 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 분말로 되었다는 것을 알려주고 있다.

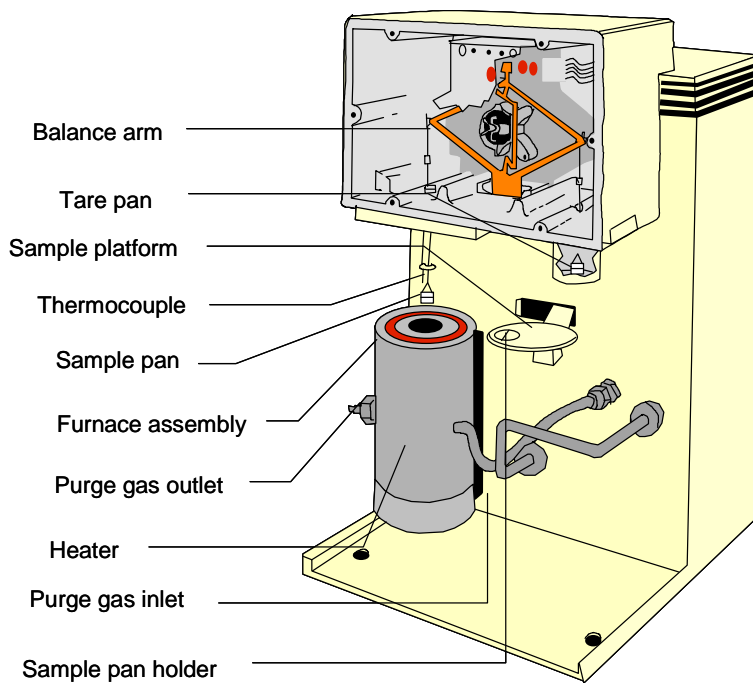


Figure 38 The Schematic of TGA

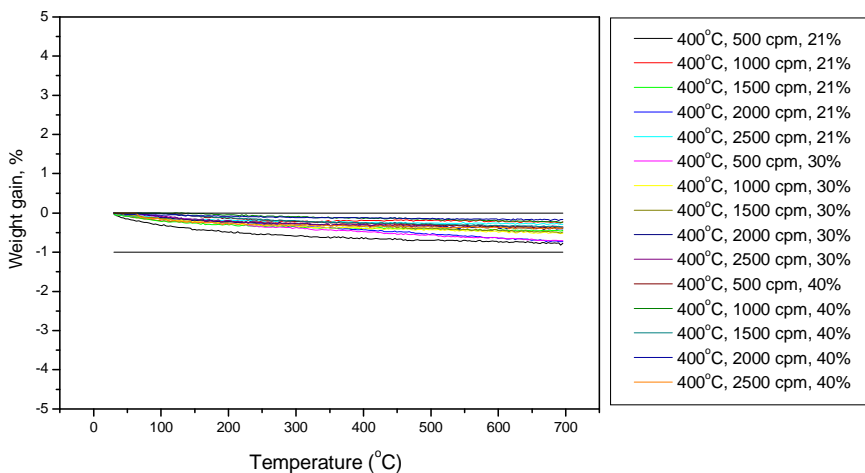


Figure 39 TG curves of the  $\text{UO}_2$  pellet vol-oxidized at 400°C

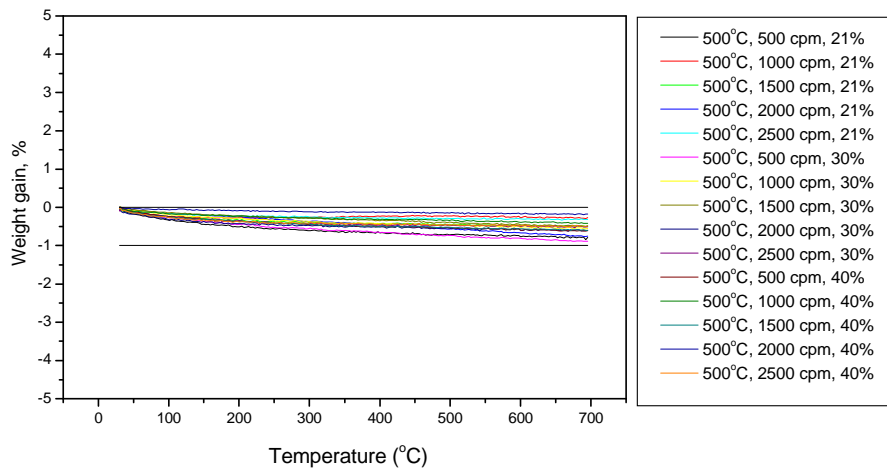


Figure 40 TG curves of the UO<sub>2</sub> pellet vol-oxidized at 500°C

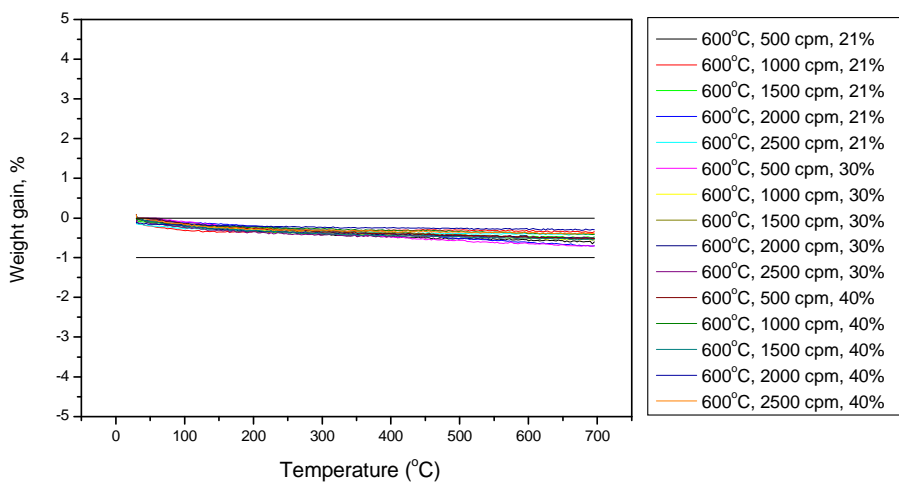


Figure 41 TG curves of the UO<sub>2</sub> pellet vol-oxidized at 600°C

## 제 2 절 XRD 실험을 이용한 $U_3O_8$ 분말 분석

### 1. XRD의 원리

X-선은 1895년 독일의 물리학자 뢰트겐(Roentgen)에 의해서 발견되었다. X-선의 본질은 빛을 비롯하여 라디오파,  $\alpha$ -선 등과 함께 파장이 각기 다른 전자기파에 속한다. X-선은 뢰트겐에 의해 발견된 후 물질의 내부를 밝히는 데 있어 단순한 X-선의 투과력에 의한  $10^{-1}$  cm 정도의 해상력에 국한되는 “Radiography” 뿐만 아니라 원자구조 수준의  $\text{\AA}(10^{-10} \text{ m})$  정도 물질의 내부구조를 밝히는데 이용될 수 있다는 소위 “X-ray diffraction (XRD)” 현상은 독일의 Laue에 의해 확립되었다. 빛의 회절은 잘 알려져 있었으며, 만일 결정에 일정한 간격으로 규칙적인 배열을 한 원자로 되어 있고 또 X-선이 결정 내 원자 사이의 거리와 거의 비슷한 파장을 가진 전자파라면 X-선이 결정에 의해서 회절될 것이라고 추정하였다. 이것이 실험적으로 성공한 이후에 X-선의 파동성과 결정 내 원자의 규칙적인 배열을 동시에 입증한 계기가 되기도 하였다.

한편, Laue에 의한 X-선 회절실험 결과를 같은 해에 영국의 Bragg는 이를 다시 다른 각도에서 해석하였다. Laue가 사용했던 수식보다 더욱 간단한 수식으로 회절에 필요한 조건을 Bragg's Law( $2d\sin\theta = n\lambda$ )로 나타내었으며 X-선 회절 현상을 이용하여 각종 물질의 결정구조를 밝히는 일에 성공하였다. 두 개 이상의 파동 사이에 서로 위상차이가 그 파동의 반파장만큼 있을 때는 서로 상쇄되어 파동이 사라지나, 위상차이가 파장의 정수배만큼 있을 때는 진폭의 두 배로 되어서 세기가 더 크게 된다.

X-선 회절현상(X-ray diffraction, XRD)을 이용한 X-선 회절분석법은 초기에 비교적 단순한 형태의 결정물질 속에 있는 원자들의 배열과 상호거리에 관한 지식과 금속, 중합물질 그리고 다른 고체들의 물리적 성질을 명확하게 이해하는데 많은 도움을 주었다. 최근에 X-선 회절연구는 스테로이드(Steroid), 비타민(Vitamin), 향생물질과 같은 복잡한 자연물의 구조를 밝히는 데 주로 이용되고 있다. 또한, 임의 시료가 어떤 성분으로 구성되어 있는지 이 시료에 X-선을 조사시켜서 나타나는 회절패턴을 이미 알고 있는 시료에



서 얻어진 회절패턴과 서로 비교하여 그 성분을 알아낼 수 있다. X-선 회절 시험에서 시료에 대한 제한이 적고, 시료를 파괴함이 없이 측정가능하고 측정시간도 약 20~30분 정도이다. 시료는 금속, 합금, 무기화합물, 암석광물, 유기화합물, 폴리머, 생체재료 등 무엇이든 가능하고, 결정질 및 비정질재료 모두 측정가능하고, 분말 시료든지 판상, 액상, 리본, 필름(Thin film)시편에 대해서도 측정가능하다. 물질의 정성분석이 가능하며, 물질의 결정구조와 화합 형태가 다르면 회절패턴의 행태도 변화한다. 따라서, 표준물질의 데이터 파일과 비교·대조하여(JCPDS card이용) 물질을 구별할 수 있다. 또한, 격자상수를 정밀하게 구할 수 있어, 결정의 면각격  $d(\text{\AA})$ 를 정확히 측정하는 일이 가능하고 구조를 미리 알고 있으면 격자상수를 정밀하게 구할 수 있다. 회절선의 폭을 측정해서 평균 입도가 50~200  $\text{\AA}$ 인 미소 결정의 크기를 구할 수 있다. 비결정성 재료는 무정형의 회절 패턴으로 나타나기 때문에 결정성의 좋고 나쁨을 조사할 수 있다. 결정 내부의 변형을 쉽게 알 수 있으며, 화합물과 혼합물을 쉽게 구별할 수 있다. 혼합물의 회절 패턴은 시료를 구성하고 있는 각 화합물의 회절패턴을 중첩시킨 것으로 나타나기 때문이다. 개략적인 구조를 알고 있는 경우는 이 회절 패턴을 정밀하게 측정해서 결정구조를 해석하는 일이 가능하다. 그리고 실험 조작이 용이해서 초보자라도 간단하게 회절 패턴을 얻을 수 있다.

## 2. X-선 회절분석기의 구성

X-선 회절장치(X-ray diffractometer, XRD)는 시료의 상태에 따라서 분말법용과 단결정용으로 분류할 수 있다. 전자의 경우는 Debye-Scherrer Camera, 후자의 경우는 Weissenberg Camera, 단결정 자동 X-선 회절장치 등이 있다. 또, X-선 회절장치는 X-선의 검출 방법에 따라서 필름(Film)을 사용하는 사진법에 의한 것과 검출기(Counter)를 이용한 counter법에 의한 것으로 분류할 수 있다. 전자는 Debye-Scherrer Camera (Powder Camera), Laue Camera, 후자는 Diffractometer가 있다. Counter에 의해 자동기록 방식을 이용한 X-선 회절계를 Diffractometer라고 하며, 주로 분말법용으로 이용한다.

Diffractometer는 크게 나누어서 X-선 발생시키는 X-선 발생 장치(X-ray G

erator, XG), 각도  $\theta$ 를 측정하는 고니오미터(Goniometer), X-선 강도(X-ray Intensity)를 측정하는 계수 기록 장치(Electronic circuit panel, ECP), 이러한 것들을 제어하고 연산을 하는 제어연산장치(Control/Data processing unit computer)의 4부분으로 되어 있다.

### 1) X-선 발생장치

X-선 발생장치는 X-선 튜브, 보안회로, 급수장치로 구성되어 있다. X-선 튜브는 열전자 2극 진공관의 일종이다. 가열된 음극으로부터 나온 열전자를 가속시켜 대음극(Target)에 충돌하면서 X-선이 방사된다. Target을 향한 전자의 흐름은 일반적으로 넓게 퍼지므로 Wehnelt 원통(Wehnelt cylinder)에 적당한 전장을 걸어서, 전자 흐름의 발산을 막고 Target위에 필요한 크기의 집점을 만든다. X-선은 Target표면으로부터 여러 방향으로 방사된다. 보통 Target근처의 관벽에 창이 있어, 이 창을 통해서 X-선이 관 외부로 나오게 된다. X-선 튜브는 봉입형 X-선 튜브(Sealed type)와 회전양극 X-선 튜브(Rotating anode)로 나뉘어 있다. 봉입형 X-선 튜브는 내부가 고도의 진공으로 유지되어 있어 별도의 진공장치가 필요없으며 최대 출력은 1 kW ~ 3 kW이다. 회전양극 X-선 튜브는 필라멘트 교체로 거의 영구적으로 사용가능하다. 최대출력은 12 kW 이상으로 봉입형 튜브에 비해 높은 출력을 얻을 수 있어 약한 회절도형을 짧은 시간에 측정하는 경우에 적합하다. 진공펌프로 관내를 항상 배기시키면서 사용해야 한다.

장치자체보호와 인체의 안전을 위해 과부하 방지장치, 경고등, 안전스위치, 단수릴레이 등의 설비가 되어 있다. X-선 튜브에는 양극을 냉각시키기 위한 35°C이하의 깨끗하고 부식성이 없는 냉각수를 흘려주어야 한다.

### 2) 고니오미터(Goniometer)

X-선 회절계 고니오미터의 광학계는 집중법의 조건을 근사적으로 만족하도록 만들어져 있다. Figure 42 ~ 43에서 보는 바와 같이 X-선은 X-선원에서 발산하여 시료에 의해 회절되고, 같은 diffractometer 원 위에 있는 수광슬릿에 집중되어 카운터에 들어간다. X-선 회절계에서는 X-선 튜브의 선초점(Line focus)을 이용하고 초점으로부터 나온 X-선은 검출기에 도달하기까지

몇 개의 슬릿을 통하게 된다.

얇은 금속판을 좁은 간격으로 평행하게 겹친 평행슬릿(Sollar slit)과 발산슬릿(Divergence slit)과 평행슬릿 및 산란슬릿(Scattering slit)을 지나서 검출기로 들어간다. 발산슬릿과 산란슬릿은  $1/6^\circ$ ,  $1/4^\circ$ ,  $1/2^\circ$ ,  $1^\circ$ ,  $2^\circ$ ,  $4^\circ$  등이 있으나 보통  $1^\circ$  슬릿을 많이 사용한다. 수광슬릿은 0.15 mm가 많이 사용되고 그 외에 0.3, 0.6 mm 등이 있다.

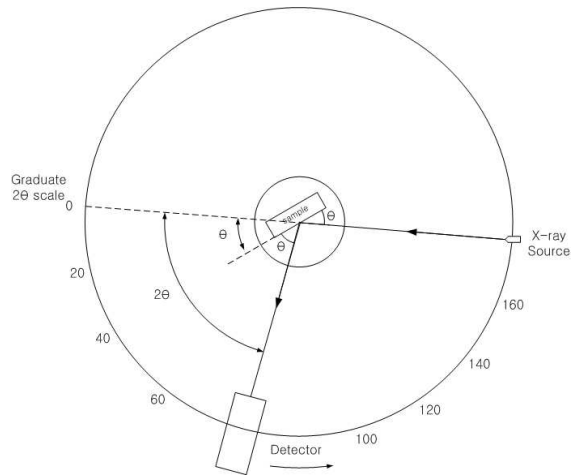


Figure 42 Layout of X-ray diffractometer

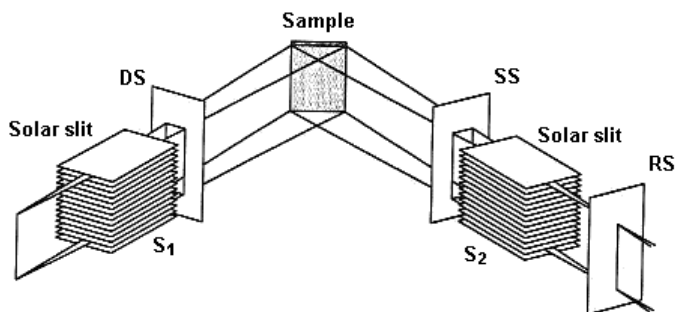


Figure 43 The slit disposition of goniometer

### 3) 계수 기록 장치

회절된 X-선(Diffracted X-ray)은 슬릿시스템(Slit system)을 통과하여 X-선 검출부에 들어가며, 이곳에서 전기적인 신호로 변환된다. X-선 광자는 검출기에 의해 전기적인 펄스(Pulse)로 변환되며, 이 펄스는 Pre-amplifier에 의해 임피던스(Impedance)가 변환되고, Main-amplifier에 의해서 증폭된다. 증폭된 펄스는 파고분석기(Pulse height analyzer, PHA)에 들어가서, 필요없는 파고(Pulse height)를 전기적으로 제거하여 계수장치(Scaler)로 들어간다. 계수장치는 X-선의 세기를 설정한 계수시간 내에 도달한 펄스 개수를 세기 위해서 사용한다. 계수장치 동작의 설정시간(Preset time)은 타이머(Timer)에 의해 결정하며, 계수장치로 읽은 계수값은 디지털(Digital) 양으로 출력한다. Diffractometer의 검출기로는 일반적으로 비례계수관이나 신틸레이션계수관이 사용된다. 이전에는 가이거 계수관이 많이 사용되었으나, 계수직선영역이 좁고 수명이 짧아 현재는 사용하지 않는다.

### 3. $U_3O_8$ 분말 분석 결과

TGA 실험을 통해  $UO_2$  pellet가 거의 무게 변화 없이 산화된 것을 보여주었다. 보다 구체적인 결론을 위해서 XRD 실험을 통해  $U_3O_8$  분말로 산화되었는지 수행하였다. 공기유량이 500 cpm, 2000 cpm, 2500 cpm,  $O_2$ 농도는 21%, 30%, 40%, 산화온도는 400°C, 500°C, 600°C까지 산화시킨 시편을 XRD분석 결과를 나타내었다. Figure 44 ~ 46에서 피크를 분석한 결과,  $UO_{2.9}$ ,  $UO_3$ ,  $\beta-U_3O_8$ 의 피크와 일치되었으며, 조금씩의 소프트웨어적 오차로 볼 수 있다.  $UO_{2.9}$ ,  $UO_3$ ,  $\beta-U_3O_8$ 의 피크가 비슷하기 때문에 일반적으로 XRD을 분석할 때 피크가 예리하게 나오지 않을 경우 분석 장치에 내장되어 있는 여러 표준 피크들이 함께 나올 수 있다. 일반적으로 우라늄은 예리한 피크가 잘 나오지 않고 XRD분석 결과 이와 같은 상황이 자주 발생하는 것으로 알려져 있다.

Figure 45 과 Figure 46에서 볼 때  $UO_{2.9}$ 와  $UO_3$ 의 피크는 이와 같은 약 70° ~ 80°에서 오류범위가 나타나기 때문에 의미있는 피크라 생각할 수 없다. 또한, 산화실험의 시료를 XRD분석 결과 Figure 47 (a) ~ (i)에서 각 공정변수별(산화온도, 공기유량,  $O_2$ 농도)로 분류하여 피크값을 나타내었다. 모든 피크

값이  $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ 의 피크 값과 유사해서  $\text{U}_3\text{O}_8$  분말이라고 확인할 수 있었다. 이러한 사실을 바탕으로 금속우라늄 산화의 최종 생성물은  $\text{U}_3\text{O}_8$ 이라는 것을 알 수 있었다.

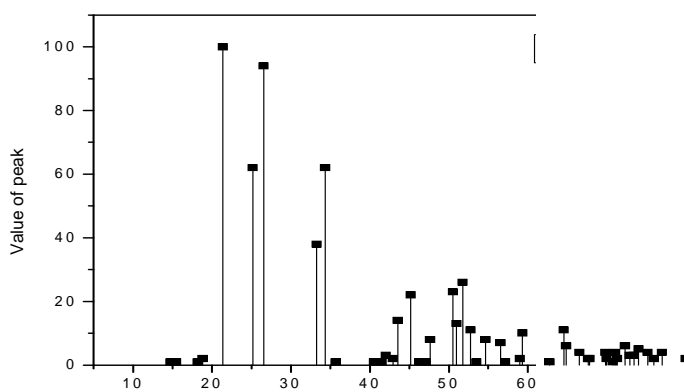


Figure 44 XRD spectrum of  $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$

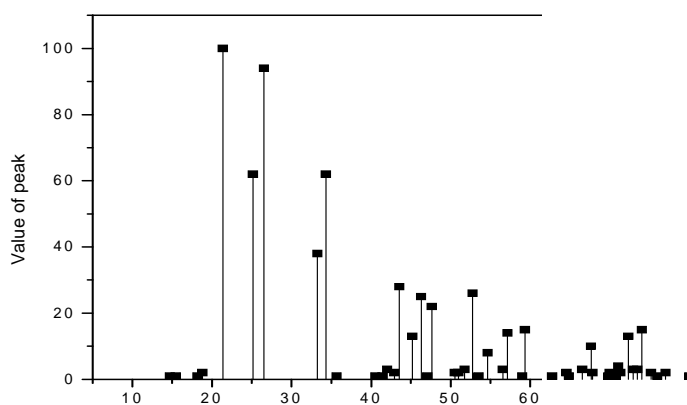


Figure 45 XRD spectrum of  $\text{UO}_{2.9}$

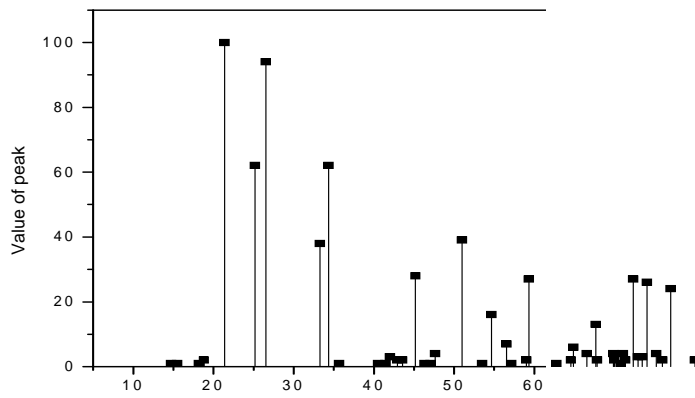
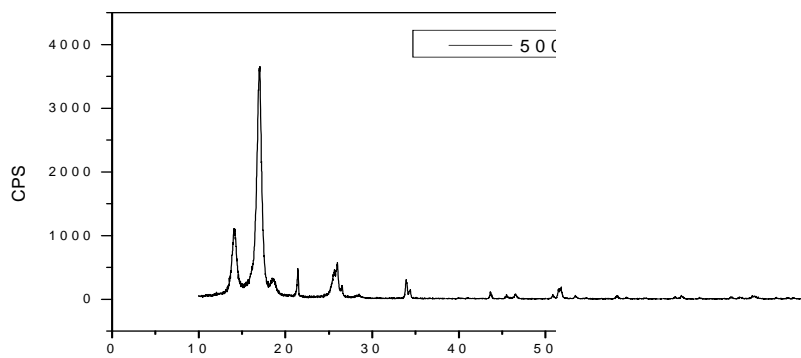
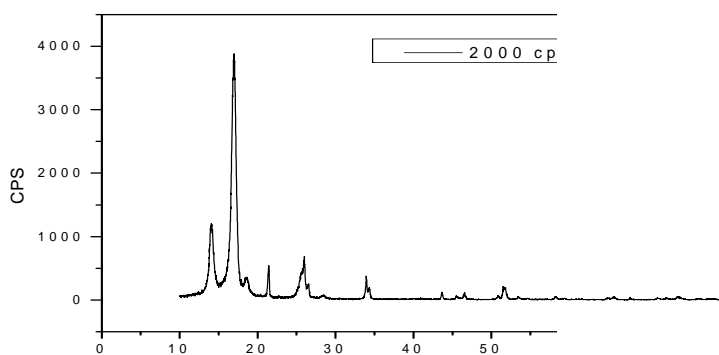


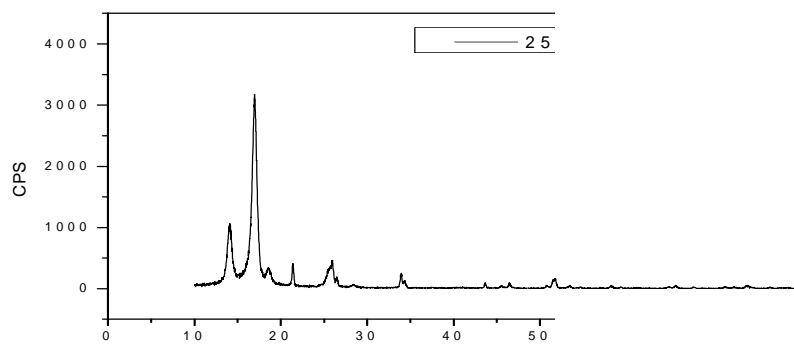
Figure 46 XRD spectrum of  $\text{UO}_3$



(a)

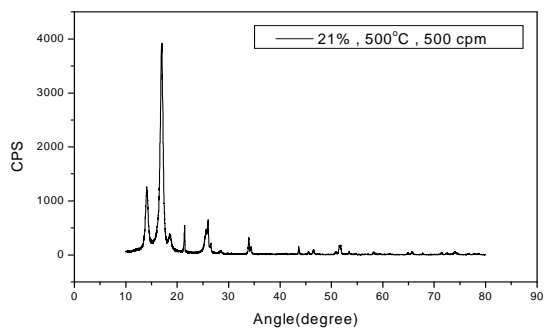


(b)

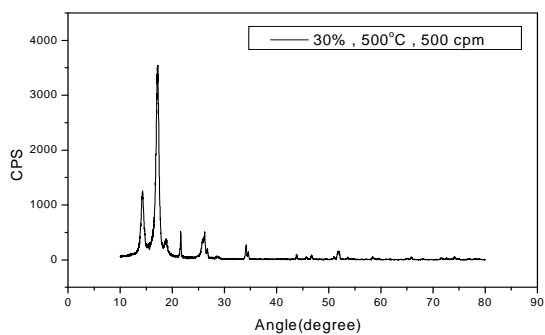


(c)

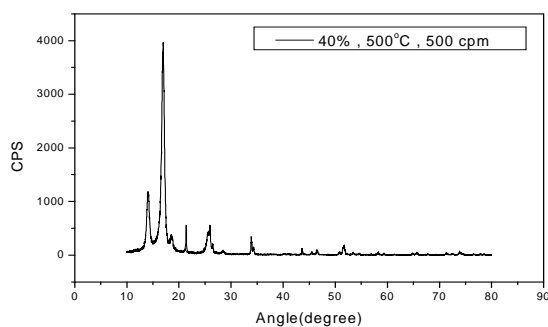
Figure 47 (a) XRD spectrum at 500 cps  
 (b) XRD spectrum at 2000 cps  
 (c) XRD spectrum at 2500 cps



(d)



(e)



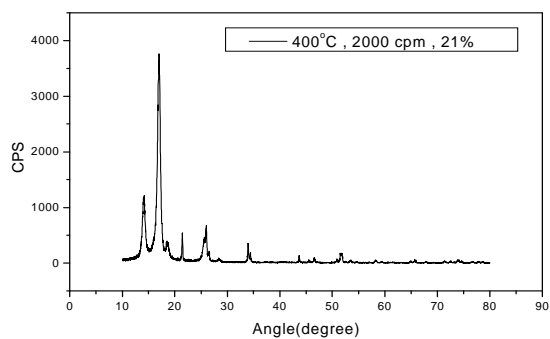
(f)

(d) XRD spectrum in air

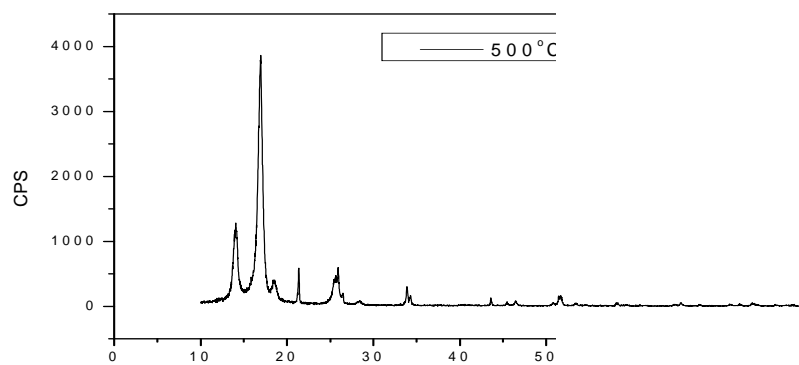
(e) XRD spectrum at the 30% O<sub>2</sub> concentration

(f) XRD spectrum at the 40% O<sub>2</sub> concentration

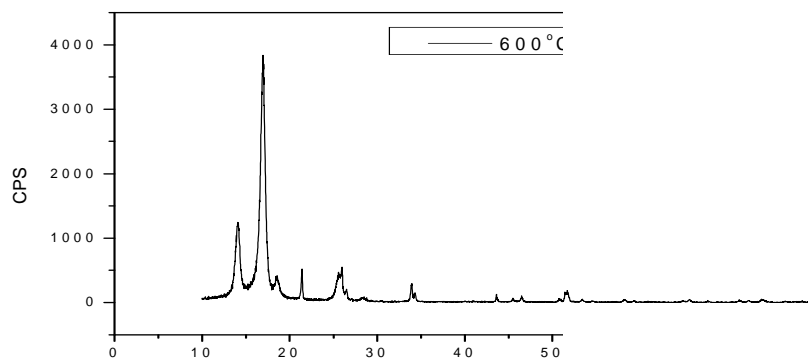




(g)



(h)



(i)

(g) XRD spectrum at 400°C

(h) XRD spectrum at 500°C

(i) XRD spectrum at 600°C

## 제 5 장 결 론

이번 연구에서는 소형 산화장치를 이용하여  $UO_2$  pellet의 산화실험을 수행하였다.  $UO_2$  pellet의 산화는 산화 초기에  $U_4O_9$  또는  $U_3O_7$  등의 중간상 형성에 따른 3% ~ 4%의 부피축소에 의해 결정립계 균열이 일어나고, 중간상에서  $U_3O_8$  상으로의 상변화에 의한 부피팽창으로 분리됨을 알 수 있었다.

각 공정변수를 이용한 산화실험에서 500℃, 2000 cpm(cc/min), 40%일 때, 최단시간으로 산화되는데 약 17분 정도 소요됐으며, 건식분말화공정의 안전성과 경제성 그리고 산화시간의 최소화 등을 고려하여 공기( $O_2$ 농도: 21%) 중에서 500℃, 2000 cpm가 입도나 산화시간으로 가장 효율적이다. 또한, 후속공정의 만족스러운 결과를 위해 건식분말화공정에서는 20  $\mu m$  ~ 60  $\mu m$ 의  $U_3O_8$  분말크기로 산화되어야 한다.  $U_3O_8$  분말크기는 공정변수 중의 산화온도에 따라 400℃에서는 약 20  $\mu m$ 내외로 우리가 만족할 만한 입도를 얻을 수 없으며, 산화시간도 다른 산화온도실험에 비해 가장 길었다. 500℃에서는 분말크기가 대부분 약 40  $\mu m$ 내외에 집중되어 20  $\mu m$  ~ 60  $\mu m$ 에 만족하고, 또한 산화시간도 400℃이나 600℃의 산화시간보다 짧았음을 알 수 있었다. 600℃에서는 약 70  $\mu m$ 내외에서 소결(Sintering)현상 발생으로 인하여 산화시간 및 입도가 증가하였다. 또한, 공기유량 및  $O_2$ 농도의 공정변수별 산화실험을 통해서  $U_3O_8$  분말 크기가 모두 일정하게 분포하여 산화온도 외에는 입도를 결정하는데 아무런 영향을 미치지 못하는 확인할 수 있었다. 산화온도별, 공기유량별,  $O_2$ 농도별 클수록 산화시간에 감소됨을 알 수 있었지만, 산화온도가 500℃ 이상일 경우와 공기유량이 2000 cpm 이상일 경우에는 산화시간이 증가되었다. 이것은  $UO_2$  pellet 산화에 필요이상의 높은 온도와 과다한 유량은  $UO_2$  pellet표면의 소결(Sintering)현상으로 소결체 상태에서  $UO_2$  pellet 표면의 빠른 산화로 인한 산화막이 형성되어 pellet내부의 산소침투능력을 저해시키기 때문에 산화율이 떨어지고 산화 시간이 증가하였고, 또한 과다유량일 경우에는 산화 시간이 잔류시간(Retention time) 감소로  $UO_2$  pellet과 산화반응할 시간적 여유가 없어서 산화 시간이 증가되는 것도 알 수 있었다.

산화된  $U_3O_8$  분말의 크기분포는 Log-normal 분포 형태를 보이며 온도가 높

을수록 평균크기는 커지지만 입도는 넓게 분포함을 알 수 있었다.  $U_3O_8$ 의 결정성장 메커니즘이 온도에 따라 다르다는 것을 입증할 수 있는 결과이기도 하다. 그리고,  $U_3O_8/UO_2$ 의 무게비가 약 4%증가함으로 이론적인 무게변화로  $U_3O_8$  분말이 되었음을 간접적으로 확인 할 수 있었다.

또한,  $UO_2$  pellet을 산화온도, 공기유량,  $O_2$ 농도 등의 공정변수로 산화실험 실행하여 TGA분석 결과로  $U_3O_8$ 의 질량이 거의  $\pm 1\%$  이내로 변화가 없었으며, XRD분석 결과로는 재료의 물성에 따라  $\beta-U_3O_8$ 의 피크 값으로  $U_3O_8$  분말화 되었음을 보여주고 있다.

향후에는 실증용 건식분말화장치의 운영에 있어서도 최소 2 psi의 압력이 유지하면서 비산과 관련된 압력실험도 필요하다. 약 90g의  $UO_2$  pellet 산화실험을 통하여 최적의 산화 조건을 찾아서 사용후핵연료 차세대관리공정에서 대용량(20 kgHM/batch) 실증용 건식분말화공정에 기초 데이터로 활용할 것으로 기대된다.

## 참고 문헌

- [1] 윤지섭 외., "Development of Spent Fuel Remote Handling Technology," KAERI/RR-2425/2003 (2003)
- [2] K. J. Schneider et al., "International Status of Dry storage of Spent Fuel," PNL-SA-19967 (1992).
- [3] M. E. Cunningham et al., "Control of Degradation of Spent LWR Fuel during Dry Storage in an Inert Atmosphere," PNL-6364 (1987).
- [4] K. J. Schneider and S. J. Mitchell, "Foreign Experience on Effects of Extended Dry storage on the Integrity of Spent Nuclear Fuel," PNL-8072 (1992).
- [5] 노성기 외., "사용후핵연료 차세대 관리 공정 개발," KAERI/TR-994/98 (1998).
- [6] 양명승, "핵연료 제조 및 품질관리개발: 경/중수로 연계 핵연료주기 기술 개발," KAERI/RR-1744/96 (1996).
- [7] R. C. Hoyt and B. W. Rhee., "Review of the literature for reprocessing oxide, metal, and carbide fuel - the AIROX, RAHYD and CAROX PYROCHEMICAL processes," ESG-DOE-13277 (1979).
- [8] J. D. Sullivan et, al., "Manufacturing Report for DUPIC Elements," DU PIC-AE-032,AECL (1999).
- [9] K. K. Bae B. G. Kim. Y. W. Lee, M. S. Yang and H.S. Park, "Oxidation behavior of unirradiated  $UO_2$  pellets," J. Nucl. Master. 209 (1994).
- [10] G. S You, K. S. Kim, S. G. Ro and E. K. Kim, "Oxidation behavior of  $UO_2$  in air," J of KNS 27 (1995).
- [11] B. G. Kim, K. W. Song, J. W. Lee, K. K. Bae, M. S. Yang and H. S. Park, "Characteristics of powder prepared from unirradiated  $UO_2$  pellets by oxidation and reduction method," J. Korean Ceramic Soc 32 (1995).
- [12] S. Arosen, R. B. Roof, J. R and J. Belle, J. chem. phy .27 (1967).
- [13] K. A. Peakall and J. E. Antill, J. Nucl .Master. 2 (1960).
- [14] K. T. Scott and K. T. Harrison, J. Nucl. Master. 3 (1963).
- [15] M. Iwasaki, T. Sakurai and N. Ishikawa, J. Nucl. sci. Technol 5

- (1968).
- [16] M. Iwasaki and N. Ishikawa, J. Nucl. Master. 36 (1970).
- [17] E. R. Gilbert, G. D. White and C. A. Knox, "Oxidation of  $UO_2$  at 150°C to 330°C," pp 551-598 in proceedings of irradiated fuel storage: operating experience and development programs, Oct 17-18 (1984).
- [18] 이기순 "핵연료개론" pp 157 ~ 205 (2001)
- [19] 신영준 외., "사용후핵연료 차세대관리공정 개발," KAERI/RR-2128/2000 (2000).
- [20] T. K. Kim et al., "A Study on the Oxidation Behavior of Uranium," KAERI/TR-987/98, (1998).
- [21] K. H. kang, S. J. Kim, "Oxidation behavior of  $UO_2$  in air at 300°C~550°C," Energy Engg. J. (submitted), (1996).
- [22] E. R. Gilbert, G. D. White and C. A. Knox, "Oxidation of  $UO_2$  at 150°C to 330°C," pp 551-598 in Proceedings of irradiated fuel storage: operating experience and development programs, Oct 17-18 Toronto Canada, (1984).
- [23] K. W. song and M. S. Yang, "Formation of column  $U_3O_8$  grains on the oxidation of  $UO_2$  Pellets in air at 900°C," J. Nucl. Master., 209, 270, (1994).
- [24] D. Majumdar et al., DOE/ID-10423
- [25] 김대호, "고연소도  $UO_2$  핵연료 성능 및 안전성 workshop - 조사후 소결체 가열시험," KAERI/GP-229/2004, (2004).
- [26] "Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry," ASTM E-1131-98 (1998)