

우라늄 산화분말의 리튬 환원에 의한 금속전환
Metallization of Uranium Oxide Powders by Lithium Reduction

김익수, 서중석, 오승철, 홍순석, 이원경

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

리튬에 의한 우라늄 산화분말의 금속전환 환원공정의 장치구성과 최적의 운전조건을 결정하기 위하여 실험실 규모의 금속전환 실험을 수행하였다. 생성된 우라늄 금속분말의 회수를 위해서는 마그네시아 필터를 이용하는 여과법이 도입되었다. 실험실 규모의 기초실험 결과를 바탕으로 Mock-up 규모(20 kg U/batch)의 금속전환장치를 설계, 제작하였으며, 고온의 LiCl 용융염 계에서 마그네시아 다공성 필터의 열적 안정성, 미세한 우라늄 금속분말의 여과성, 장치의 운전성 등의 항목에 주안점을 두고 공정의 적용성 평가를 수행하였다.

Abstract

Laboratory scale experiments on the reduction of uranium oxide powders into metal by lithium were performed in order to determine the equipment setup and optimum operation conditions. The method of filtration using the porous magnesia filter was introduced to recover uranium metal powders produced. Based on the laboratory scale experimental results, mock-up scale (20 kg U/batch) metallizer was designed and made. The applicability to the metallization process was estimated with respect to the thermal stability of the porous magnesia filter in the high temperature molten salt, the filtration of the fine uranium metal powders, and the operability of the equipment.

1. 서 론

리튬 용융염을 사용하여 사용후핵연료를 금속으로 전환시키고, 동시에 그 과정에서 고방열 핵종인 세슘과 스트론튬을 제거함으로써 체적 및 열 부하를 각각 원래의 약 1/4과 1/2로 감소시켜 사용후핵연료 관리의 경제성 및 안전성을 제고시킬 수 있는 핵비확산성 전처리 공정개념의 사용후핵연료 차세대 관리공정개발 연구를 수행 중에 있다[1]. 본 연구에서 제시한 사용후핵연료 차세대 관리공정은 크게 나누어 사용후핵연료의 분말화, 리튬에 의한 우라늄 산화분말의 금속전환, 그리고 금속으로 전환된 사용후핵연료 금속봉의 구조 등으로 구성된다. 사용후핵연료 차세대 관리공정의 첫 단계에서 고온 산화법에 의해 산화물 분말로 전환

된 사용후핵연료는 다음 단계인 고온 용융 환원공정에서 리튬에 의해 금속으로 전환된다. 고온 용융 환원공정은 사용후핵연료 차세대 관리공정의 가장 중요한 단위공정 중의 하나로서, 사용후핵연료 관리기술의 핵심사항인 사용후핵연료 관리부피의 감용과 고방열성 핵종인 세슘과 스트론튬의 선택적 제거를 위해서 필히 수반되어야 할 공정이다. 사용후핵연료 분말의 용융환원 방법으로는 분말화된 사용후핵연료를 LiCl 용융염 매질 내에서 Li 금속에 의해 직접 환원시키는 방법이 고려되고 있다. 우라늄 산화분말의 환원제로서는 Ca 또는 Mg 등이 많이 사용되어 왔으나, Ca 이나 Mg를 이용한 환원은 800~1000 °C 이상의 높은 온도에서 수행되어야 하는 단점이 있다[2]. 반면에 본 연구에서 고려하고 있는 Li에 의한 환원은 비교적 저온인 650 °C 정도에서도 가능하며 재질의 부식면에 있어서도 훨씬 유리하여 일반 스테인레스 강을 장치의 재질로서 사용할 수 있다는 장점을 갖고 있다[3, 4].

사용후핵연료의 산화물 분말은 LiCl 용융염 내에서 리튬 금속과 반응하여 생성되는 각 화합물들의 상대적인 안정도에 따라서 금속 또는 염화물 등으로 전환된다[5]. 우라늄, TRU 원소, 귀금속, 그리고 전이금속 등의 핵분열 생성물질들은 금속으로 전환되며, 이때 반응결과 발생되는 Li₂O는 LiCl 용융염에 용해된다. 세슘이나 스트론튬, 그리고 바륨과 같이 화학적으로 반응성이 강한 핵분열 생성물질들은 염화물로 전환되거나 또는 Li과 화합물을 이루어 LiCl 용융염에 용해된다. 이상과 같은 사용후핵연료 산화물의 금속전환 반응에서 생성되는 Li₂O는 용융염 내에서의 조성에 따라 우라늄과 플루토늄의 금속 전환율에 영향을 미치며, 기타 희토류 원소와의 부반응에 의해 복합산화물 또는 산염화물의 생성을 동반하는 복잡한 반응 메커니즘을 나타낸다[6]. 본 연구에서는 우라늄 산화물의 금속전환 과정에서 생성되는 Li₂O가 LiCl 용융염 내에서의 농도에 따라 금속전환 특성에 미치는 영향을 정량적으로 평가하고, 이로부터 금속전환 환원공정의 장치구성과 최적의 운전조건을 결정하고자 하였다.

한편, 고온의 LiCl-Li₂O-Li 용융염 계에서 생성된 미세한 우라늄 금속분말들은 용융염으로부터의 분리, 회수에 어려움이 따르게 된다. 따라서 이를 해결하기 위해서 고온의 용융염 계에서 비교적 안정한 마그네시아 재질의 다공성 필터를 이용하여 고온의 용융염계에서 우라늄 금속분말을 분리하는 여과법을 도입하여 실험실 규모의 금속전환 실험을 수행하였다. 또한 이 결과를 토대로 Mock-up 규모(20 kg U/batch)의 금속전환장치를 설계, 제작하였으며, 고온의 LiCl 용융염 계에서 마그네시아 다공성 필터의 열적 안정성, 미세한 우라늄 금속분말의 여과성, 장치의 운전성 등의 항목에 주안점을 두고 공정의 적용성 평가를 수행하였다.

2. 실험

2.1 실험 장치

고온의 LiCl-Li₂O-Li 용융염계에서 우라늄 산화분말의 금속전환율을 측정하고 생성된 우라늄 금속분말을 회수하기 위하여 그림 1과 같은 실험장치를 사용하였다. 반응기의 크기는 1회 실험 시 우라늄 산화분말(U₃O₈) 150 g과 이와 반응되는 리튬 및 LiCl 용융염을 주입할 수 있도록 하였고, 반응이 이루어지는 주반응기, 반응기 하단부에서 생성된 우라늄 금속분말을 회수하는 여과기, 그리고 실험 후 용융염을 회수하는 용융염 회수용기로 구성되어 있다.

반응기는 모두 스테인레스 강 재질로 제작되었고, 이 것들은 다시 스테인레스 강의 이중 반응기 내에 위치하도록 하였다. 반응기 내부 및 용융염 시료 주입부는 아르곤 가스를 지속적으로 공급/배출함으로써 불활성 분위기를 유지할 수 있도록 하였다. 반응 중에 증발된 용융염을 응축시키기 위하여 반응기 상부에 냉각 자켓이 설치되었고, 교반기 및 샘플링을 위한 장치를 설치하였다. 특히 교반기 구동축에서의 기밀유지를 위해 완전 밀폐가 보장되는 마그네틱 드라이브 교반장치를 사용하여 외부의 공기가 반응기 내부로 유입되지 않도록 하였다. 주 반응기 하부에는 생성된 우라늄 금속분말의 회수를 위해서 다공성 필터를 설치하였다. 다공성 필터는 마그네시아 재질로서 기공의 크기는 $10\ \mu\text{m}$ 이다. 마그네시아 재질은 $650\ ^\circ\text{C}$ 의 LiCl 용융염계에서 수 회 사용하게 되면 일부 MgO가 LiCl 용융염 내로 침출되는 현상을 나타내었으나, 내부식 특성과 열적 안정성이 아주 양호한 것으로 나타났으며, 여과속도는 단위면적당 $0.6\sim 0.9\ \text{cm}^3/\text{min}$ 로서 비교적 빠른 시간 내에 여과가 완료되었다. 주 반응기 밑면의 경사각은 30° 로 하여 금속분말 및 용융염이 필터로 용이하게 흘러내릴 수 있도록 하였고, 반응기 상부에 설치된 공기압 실린더에 의해 필터의 입구를 개폐시킬 수 있도록 하였다.

2.2 실험결과와 분석

초기 주입하는 용융염 시료의 양은 우라늄 산화분말의 환원반응에서 생성되는 Li_2O 의 LiCl 용융염에서의 농도가 2~7 wt%가 되도록 하였다. 모든 시료는 불활성 분위기의 글로브박스에서 정량 및 포장하고, 불활성 분위기의 밀폐된 조건에서 반응기에 주입될 수 있도록 하였다. 우라늄 산화물의 반응시간에 따른 금속전환율을 측정하기 위하여 일정한 시간 간격을 두고 용융염 시료를 채취하였다. 시료는 내경 8 mm의 알루미늄 튜브를 사용하여 채취하였으며 1회에 약 2 g 정도 이하를 채취하여 전체적인 실험 조건을 변화시키지 않도록 하였다. LiCl- Li_2O -Li 용융염 시료는 다음과 같이 Li_2O 의 농도가 측정되어 시간에 따른 우라늄 금속전환율을 계산할 수 있다. 먼저 시료를 증류수에 용해하고 용해과정에서 생성되는 수소가스의 부피를 측정하여 시료 중에 함유된 Li 금속 양을 분석한다. 다음으로 Li_2O 와 물과의 반응에서 생성된 LiOH를 0.1 N HCl 용액으로 중화 적정하여 우라늄 산화물과의 금속전환 반응에 의해 생성된 Li_2O 의 양을 분석한다. 한편, 반응 종료 후 반응기가 상온까지 냉각되면 마그네시아 필터에 포집된 분말들을 증류수에 용해시켜 회수하고 이로부터 시료를 채취하였다. 채취된 시료는 알코올로 세척한 후 건조하여 XRD와 TGA 분석을 행하였다. 우라늄 금속으로의 전환율을 계산하기 위해서 시료들의 공기 중 재산화에 의한 무게 이득 분석법을 이용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Li 환원반응에 의한 생성물은 환원된 우라늄 금속분말을 비롯하여 Li, LiCl, Li_2O , 그리고 미전환된 우라늄 산화 분말 등이 서로 혼합된 고체상태로 존재한다. 실험결과와 분석을 위하여 생성물을 분쇄하여 반응기로부터 회수하고, 이들을 증류수에 넣어 Li 및 그 화합물들을 용해시켜 생성물로부터 제거하였다. 이렇게 얻어진 고체 생성물들은 분말형태로서 이 것

을 XRD에 의해 분석한 결과, 그림 2와 같이 우라늄 금속 또는 우라늄 금속과 UO_2 의 혼합 물질임이 판명되었다. U_3O_8 분말 100 g, 반응온도 650 °C, Li 과잉량 20 %와 교반속도 250 rpm의 조건에서 금속전환 실험결과, U_3O_8 분말의 최종 금속전환율은 반응시간 10 시간일 때 97.1 %이며, 반응시간 8 시간의 조건에서 95 %에 도달함을 확인할 수 있었다. 회수된 우라늄 금속의 전환율은 공기분위기에서 산화반응에 의한 무게 이득 분석법을 통해 계산되었으며, 이는 LiCl 용융염내의 Li_2O 농도 측정법에 의한 결과와 대체로 일치된 결과를 나타내었다. 상기의 반응조건에서 Li_2O 농도에 따른 U_3O_8 분말의 금속전환 특성에 대한 실험을 LiCl 용융염계의 Li_2O 최종 농도가 2~7 wt%가 되는 조건에서 수행하였고 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림에서와 같이 LiCl 용융염 내에 존재하는 Li_2O 의 농도변화에 따라 U_3O_8 의 금속전환율도 상당한 차이를 보이고 있으며, Li_2O 의 농도가 7 wt%일 때의 금속전환율은 반응시간 10 시간 경과 후에도 80.2 %로 낮게 나타났다. Li_2O 의 농도가 사용후핵연료의 금속전환에 미치는 영향에 대한 기존의 연구결과들을 살펴보면, 환원된 플루토늄의 재산화율을 방지하기 위하여는 LiCl 용융염 내에서의 Li_2O 의 농도가 3 wt% 이하여야 한다고 보고된 바 있으며[3], 아메리슘에 대한 실험에서 재산화가 되지 않는 Li_2O 의 허용농도는 5.1 wt% 이하라고 보고된 바가 있다[7]. 따라서 이상과 같은 결과로부터 사용후핵연료의 리튬에 의한 금속전환 반응에서는 생성되는 Li_2O 의 농도를 LiCl 용융염 내에서 3 wt% 이하로 유지될 수 있도록, 즉 LiCl 용융염에 대한 우라늄 산화물의 무게비를 9 이내로 하는 것이 바람직하다.

4. Mock-up 금속전환 장치

우라늄 산화분말의 금속전환 반응에서 생성된 금속 분말을 마그네시아 필터를 이용하여 직접 여과하여 분리, 회수하는 방법이 제시되었고, 3절에서 기술한 내용과 같이 공정에의 적용 가능성을 확인하였다. 이와 같은 실험실 규모의 기초실험 결과로부터 얻은 최적 반응조건을 검증하고 장치의 scale-up 자료 확보를 위하여 Mock-up 규모의 금속전환 장치를 설계, 제작하여 성능 시험을 수행하였다.

4.1 금속전환 장치의 제작

금속전환 장치는 그림 4에 나타낸 바와 같이 전반적으로 3절의 실험장치와 동일한 개념으로 설계되었다. 반응기의 용량은 20 kg U/batch 규모로서, 주 반응기의 크기는 700(Φ) mm × 800(H) mm 이고, 용융염 저장용기의 크기는 700(Φ) mm × 400(H) mm 이며, 재질은 SUS 304L이다.

금속전환 반응기의 내부는 불활성 분위기를 유지할 수 있도록 반응기에 순수 아르곤 가스를 계속해서 공급/배출할 수 있도록 하였다. 시료의 주입구 및 샘플 채취관 등에도 아르곤 공급/배출관을 별도로 설치하여 외부 공기의 유입이 없도록 하였다. 또한 Li 금속을 외부 공기와의 접촉 없이 불활성 분위기의 클로브박스 내에서 계량하여 반응기에 공급할 수 있도록 탈착식 형태로 설계하였고, Li 금속 용융을 위한 별도의 가열로가 Li 금속공급장치에 설치되었다. 반응기의 길이가 1,300 mm로 비교적 크기 때문에 길이 방향의 균일한 온도 조절

에 실패할 경우 용융염이 응고될 염려가 있으므로, 길이 방향으로 균일한 온도를 유지할 수 있도록 가열로를 3단으로 설치하고 이들 각각의 온도를 제어함으로써 반응기 전체의 길이를 통해 균일한 온도를 유지할 수 있도록 하였다. 상단, 중단, 하단의 가열로 용량은 각각 19 kW, 21 kW, 26 kW 이며, 최대온도 800 °C까지 가열할 수 있도록 설계되었다.

액체 용융염의 교반 시 vortex 생성방지를 위하여 125(Φ) mm 크기의 프로펠러형 교반기 2조를 설치하여 반응물을 혼합시킬 수 있도록 하였다. 일반적인 교반기는 구동축의 밀폐성이 떨어지기 때문에 외부 공기가 반응기 내부로 인입될 가능성이 있으므로 이를 방지하기 위하여 마그네틱 드라이브를 사용하여 모터와 구동축을 연결함으로써 완전한 밀폐가 되도록 하였다. 금속전환 반응 완료 후 생성된 금속 분말과 용융염을 분리하기 위하여 주 반응기의 하부를 원추형으로 제작하고, 그 아래에 크기가 150(Φ) mm × 180(H) mm, 10(t) mm 인 마그네시아 필터를 장착하였다. 원추형의 경사각도는 35도로 하였으며, 원추형 중앙에는 스테인레스 봉을 가공한 stopper를 설치하고 이를 반응기 상부의 공기압 실린더에 의해 개폐 작동시켜 액상의 용융염의 흐름을 막기 위한 밸브로 작용할 수 있도록 하였다.

4.2 운전 결과 및 고찰

반응물의 주입량이 10 kg U_3O_8 - 120 kg $LiCl$ - 1.5 kg Li 인 조건에서 성능 시험을 수행하였다. Mock-up 금속전환 장치의 시험은 다음과 같은 절차에 따라 수행되었다. $LiCl$ 과 U_3O_8 분말을 반응기에 주입하고, 반응기 내부를 불활성 분위기로 만든 다음 반응기를 650 °C 까지 가열하여 $LiCl$ 을 용융하였다. 사용된 U_3O_8 분말은 UO_2 펠렛을 450 °C의 공기분위기에서 산화시켜 분말로 만든 것으로서, 분말의 평균 입자크기는 10~40 μm 였다. 반응기 내부의 온도가 600°C에 도달하면 아르곤 가스의 주입과 배출을 20 차례 반복하여 반응기 내부의 공기 및 $LiCl$ 용융염에 함유된 수분을 제거하였다. 가열을 시작하고 6~7 시간 경과한 후 반응온도인 650 °C에 도달하였으며, 3단 가열로의 상/중/하단의 온도를 550/660/660 °C로 설정하였을 때 금속전환 반응기의 내부온도는 650 °C의 균일한 온도분포를 나타내었다. 온도가 일정하게 유지되고 $LiCl$ 의 용융이 확인된 다음, Li 금속을 주입하고 250 rpm의 속도로 교반을 시작하였다. Li 금속은 초기에 총 주입량의 50 %를 주입하고 반응시간이 2 시간이 경과함에 따라 10% 씩 추가로 공급하였다. Li 금속은 $LiCl$ 용융염에 대한 용해도(650 °C에서 0.5 mol%)와 밀도(0.511 g/cm^3)가 매우 낮기 때문에 금속전환 반응 중 과잉 공급된 대부분의 Li 금속은 액상의 $LiCl$ 용융염 상부에 부유되고, 이로 인해 상당량의 증발된 Li 금속은 반응기 외부로 배출될 우려가 있다. 따라서 이와 같은 현상을 방지하기 위하여 반응시간이 경과함에 따라 Li 금속을 일정량씩 주입하며 반응이 일어나도록 하였다. 반응시간 10 시간 경과 후 교반기의 작동을 멈추고, 마그네시아 필터 입구의 stopper를 열어주어 생성된 우라늄 금속분말과 액상의 용융염을 여과하였다. 액상 용융염의 분리 여과는 약 1 시간 이내에 완료되었다. 여과가 끝나면 가열로의 전원을 차단하여 상온으로 냉각시키고, 반응기와 필터를 해체하여 생성된 우라늄 금속분말 및 용융염들을 회수하였다.

마그네시아 필터에 포집된 우라늄 금속분말의 회수량은 주입된 U_3O_8 분말 대비 약 95% 이상이었다. 이로부터 5 개의 시료를 채취하여 XRD 및 TGA 분석을 수행하였다. 그림 5는

생성된 우라늄 금속분말의 XRD pattern을 나타낸 그림으로서, 순수한 우라늄 금속과 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. TGA 분석에 의한 무게 이득율로부터 계산된 우라늄 금속으로의 전환율은 평균 98.6 % 로 나타났다.

상기한 바와 같이 mock-up 금속전환 장치의 성능시험 결과 마그네틱 드라이브 교반기를 제외한 장치의 모든 부분은 설계요건에서 의도하였던 기능을 원활히 발휘하는 것으로 나타났다. 성능시험 시 설치되었던 마그네틱 드라이브 교반기는 장시간 운전시 이상 작동을 하게 되는 것을 발견하였다. 반응기 내부의 고온에 의하여 드라이브 축에 열팽창 및 뒤틀림 현상이 일어나 축에 전달되는 마찰력이 커지게 되고 이로 인해 모터의 구동축과 드라이브 구동축을 연결시켜주는 플렉시블 연결부가 파손되어 이상 작동을 하게 되는 것으로 밝혀졌으며, 부하 용량이 큰 마그네틱 드라이브를 사용하면 이같은 문제는 해결될 수 있을 것으로 보인다.

5. 결 론

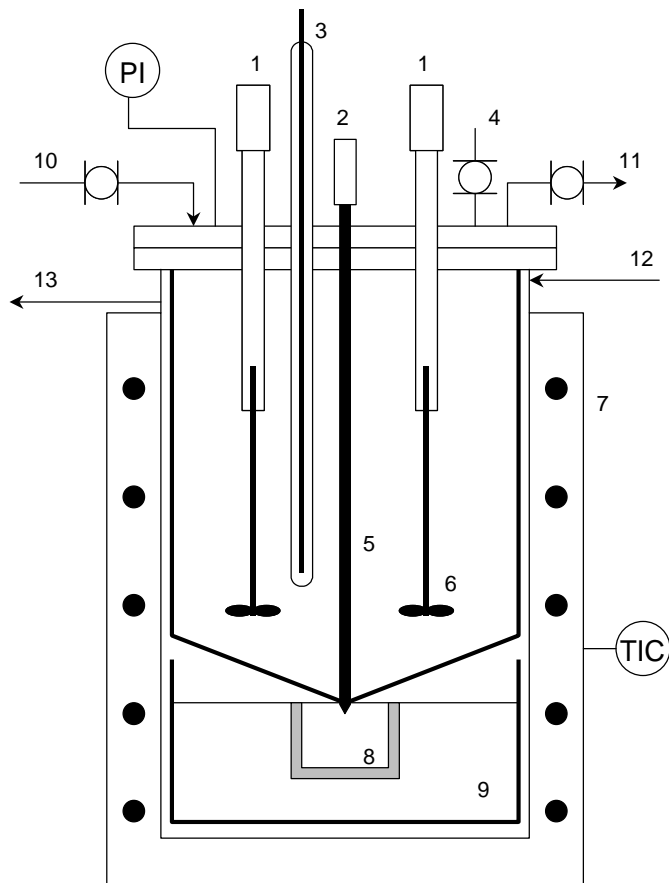
고온의 LiCl-Li₂O-Li 용융염계에서 우라늄 산화분말의 금속전환 특성과 공정장치의 평가를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 우라늄 산화물의 리튬과의 환원반응에서 생성되는 Li₂O는 LiCl 용융염 내에서의 농도에 따라 우라늄 산화물의 금속 전환율에 영향을 미치며, LiCl 용융염에 대한 우라늄 산화물의 무게비를 9 이내로 하여 생성된 Li₂O의 농도가 3 wt% 이하로 유지하였을 때 98 % 이상의 높은 금속전환율을 얻을 수 있다. 고온의 용융염계에서 생성된 우라늄 금속분말을 마그네시아 재질의 다공성 필터를 이용하여 여과, 분리할 수 있는 방법이 제시되었고, 이를 이용한 금속전환 실험에서 마그네시아 필터는 고온의 용융염계에서 균열없이 우수한 여과성능을 보였다. 기초실험 결과를 바탕으로 20 kg-U/batch 규모의 mock-up 금속전환 장치를 설계, 제작하여 실험한 결과 98 % 이상의 금속전환율과 95 % 이상의 회수율을 얻었다.

감사의 글

참 고 문 헌

1. Y. J. Shin et al., "Development of Advanced Spent Fuel Management Process", KAERI/RR-2128/2000
2. G. K. Johnson, R. D. Pierce, D. S. Poa, and C. C. McPheeters, "Pyrochemical recovery of Actinide Elements from Spent Light Water Reactor Fuel", ANL/CMT/CP-80020(1994).
3. E. J. Karell, R. D. Pierce, and T. P. Mulcahey, "Treatment of Oxide Spent Fuel Using the Lithium Reduction Process", ANL/CMT/CP-89562(1996)

4. E. J. Karell and K. V. Gourishankar, "Electrometallurgical Treatment of Oxide Spent Fuels", Proc. of the American Nuclear Society Embedded Topical Meeting on DOE Spent Fuel and Fissile Material Management(1998).
5. R. Ahluwalia and H. Geyer, "The GC Computer code for Flow Sheet Simulation of Pyrochemical Processing of Spent Nuclear Fuels", Nuclear Technology, Vol.116, 180(1996)
6. T. Usami, M. Kurata, T. Inoue, and J. Jenkins, "Behavior of Actinide Elements in the Lithium Reduction Process(I)-Feasibility of the Li Reduction Process to UO_2 and PuO_2 ", T-99089(2000).
7. T. Usami, M. Kurata, and T. Kato, "Reactions of Rare Earth Oxides in Li Reduction Process and Properties of Products", T-99088(2000).



1. Magnetic Drive, 2. Air cylinder, 3. Thermocouple, 4. Sampling Port, 5. Valve, 6. Agitator, 7. Furnace, 8. Magnesia Filter, 9. Salt Receiving Tank, 10. Ar Inlet, 11. Ar Outlet, 12. Cooling Water Inlet, 13. Cooling Water Outlet

Fig. 1. Schematic view of the experimental reactor.

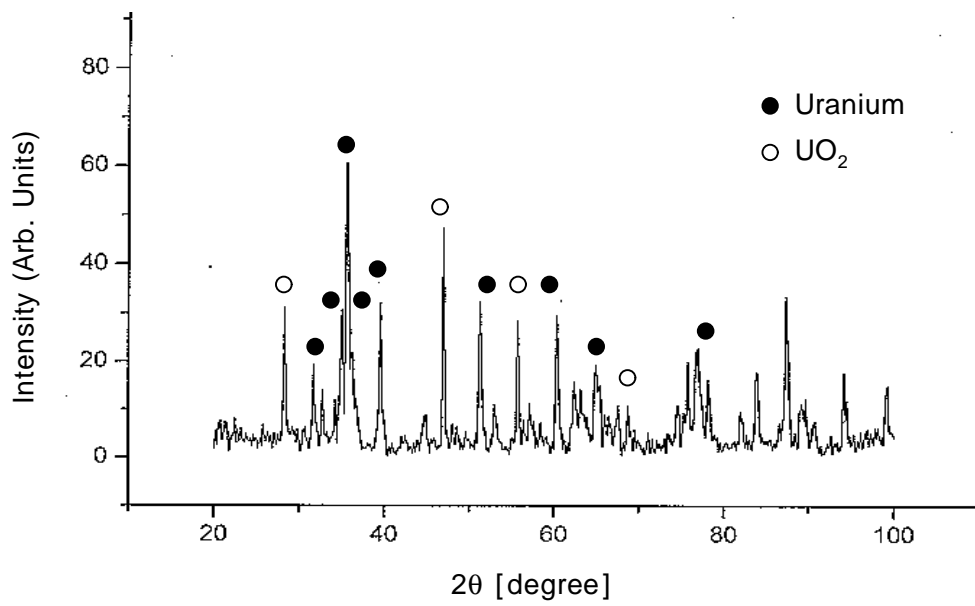


Fig. 2. Typical XRD pattern of uranium and uranium oxide powders produced.

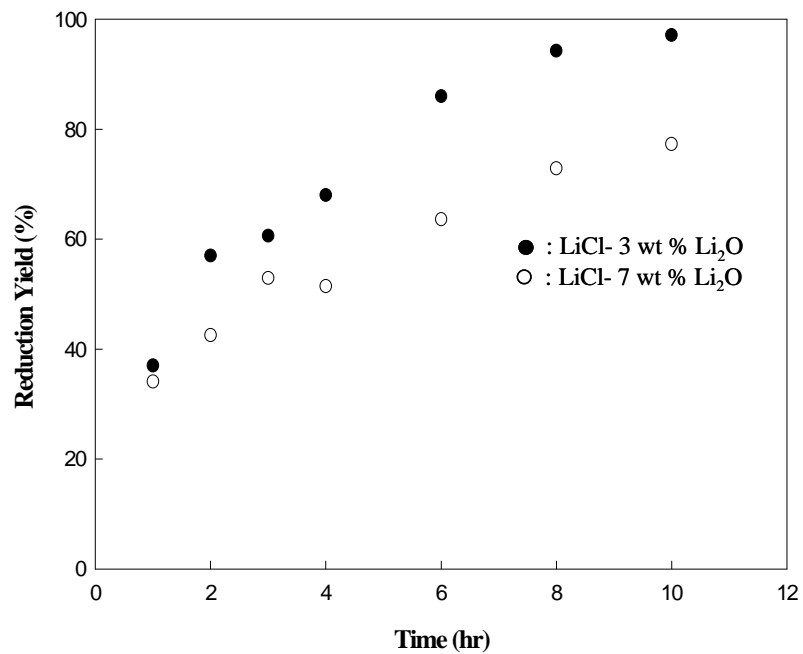
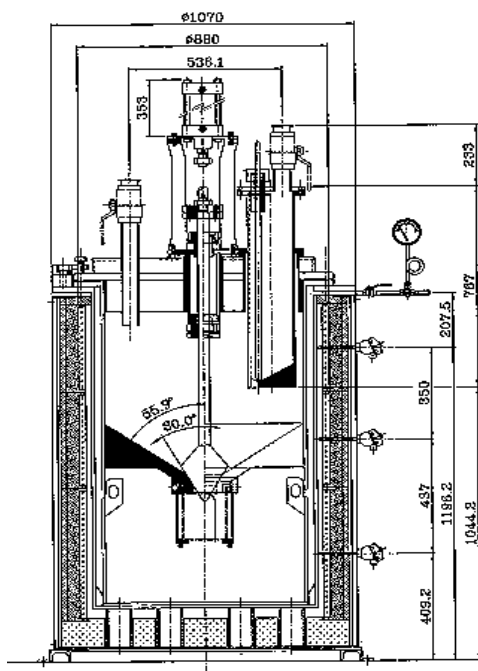


Fig. 3. Conversion rate of uranium oxide powders.



(a)

(b)

Fig. 4. Drawing and the photograph of the

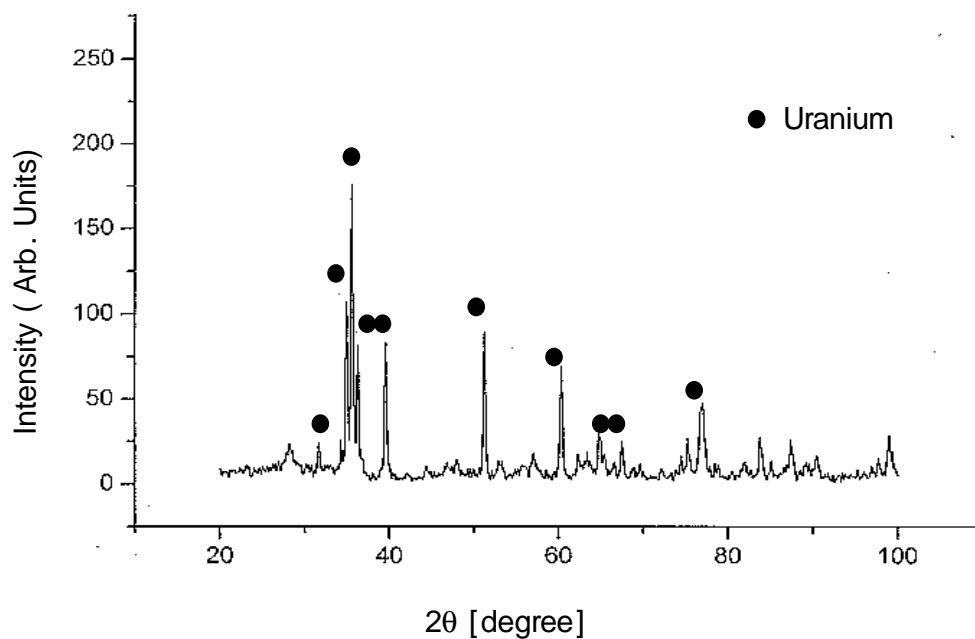


Fig. 5. XRD pattern of the uranium metal powders produced.