

공기 산화에 의한  $UO_2$  펠렛의 분말화에 관한 연구  
Oxidation of  $UO_2$  Pellets in Air

김익수, 오승철, 이원경, 신영준, 박성원

한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

지르칼로이 피복관이 씌워진  $UO_2$  펠렛의 공기 산화에 의한 분말화에 대한 연구를 수행하였다. 400~600 °C의 온도범위에서는 산화온도가 높아짐에 따라 분말화 속도가 빨라졌다. 그러나 700 °C 이상에서는 산화속도가 너무 느려서 오랜 시간이 경과하여도 전혀 분말화가 되지 않았다. 산화온도가 높을수록 생성된  $U_3O_8$  분말 입자의 평균크기는 커지며 비표면적은 감소하였다. 기초실험 결과를 바탕으로 20 kg-U/batch 규모의 분말화 장치를 설계, 제작하여 실험한 결과 99%의 우라늄 산화분말의 회수율을 얻을 수 있었다.

Abstract

The air-oxidation of the sintered  $UO_2$  pellets sheathed by zircalloy tube was studied. The oxidation rate increases with an increase of the oxidation temperature at temperature range of 400~600 °C. However, the oxidation rate at above 600 °C is so slow that  $U_3O_8$  powders were not produced even for a long reaction time. The lower the oxidation temperature is, the more uniform the particle size distribution of  $U_3O_8$  powders is. Based on this experimental results, an air-oxidizer of 20 kg-U/batch capacity was designed and made, and several tests on the oxidation of  $UO_2$  pellets were performed.

1. 서 론

사용후핵연료로부터 고방열 핵종인 세슘과 스트론튬을 선택적으로 제거함과 동시에 세라믹형  $UO_2$  사용후핵연료를 금속체로 전환함으로써 열 부하 및 체적을 각각 원래의 약 1/2과 1/4로 감소시켜 사용후핵연료 관리의 경제성 및 안전성을 제고시키기 위한 사용후핵연료 차세대 관리공정개발 연구가 수행 중에 있다[1]. 사용후핵연료 차세대 관리공정은 크게 나누어 사용후핵연료의 분말화, 리튬에 의한 우라늄 산화분말의 금속전환, 그리고 금속으로 전환된 사용후핵연료 금속봉의 주조 등으로 구성된다. 본 논문은 첫 번째 단위 요소공정인 사용후핵연료의 분말화 공정과 관련하여 수행된 연구내용이다.

사용후핵연료 집합체는 분말화 공정에서 해체, 절단되고, 고온의 공기분위기에서 산화되어

분말형태로 전환되어 탈피복이 이루어진다. 사용후핵연료의 건식 탈피복 방법으로는 지금까지 여러 가지 방법들이 개발되었으나, 이들은 서로간에 장단점을 갖고 있기 때문에 각 경우에 있어서 목적하는 바나 후속공정에의 영향 등을 고려하여 탈피복 방법을 선택하게 된다. 사용후핵연료 차세대 관리공정에 있어서는 탈피복 공정에서 회수되는 핵연료물질이 분말형태가 되어야 후속의 금속전환 공정에서 빠른 반응속도를 얻을 수가 있다. 따라서 탈피복 공정에서 분말형태의 핵연료물질을 얻을 수 있으며 비교적 간단한 공정인 공기 산화에 의한 분말화법(Voloxidation법)을 채택하여 사용후핵연료의 분말화에 대한 연구를 수행하였다. 분말화를 위한 최적조건의 도출을 위하여 피복관이 씌워진  $UO_2$  펠렛을 고온의 공기분위기에서 산화시켜  $U_3O_8$  분말로 전환하는 실험을 수행하였고, 산화온도 및 시간에 따른 분말화 특성 자료를 구하였다. 또한 사용후핵연료 차세대 관리공정에 적용할 분말화 장치의 연구를 위해서 상기의 실험 결과로부터 구한 반응조건 및 분말화 특성 등의 기초자료를 바탕으로 20 kg-U/batch 규모의 장치를 설계, 제작하여 분말화 실험을 수행하였다.

## 2. 실험

지르칼로이 피복관을 씌운  $UO_2$  펠렛을 muffle furnace 내의 고온의 공기 분위기 하에서  $U_3O_8$  분말로 산화시키며 온도와 시간에 따라 분말화 되는 무게를 측정하였다. 크기  $\phi 12.2 \times 15.8$  mm의  $UO_2$  펠렛 두 개를 지르칼로이 피복관( $\phi 12.3 \times 32$  mm)에 넣고 이를 스테인레스 스틸로 제작한 25 mm  $\times$  50 mm  $\times$  25 mm 크기의 사각형 용기에 담아 고온에서 일정한 온도를 유지하고 있는 muffle furnace 내에 넣어 공기분위기에서 산화시켰다. 산화실험 시작 후 주어진 시간이 경과하면 이를 furnace에서 꺼내어 그 때까지 산화된 분말을 분리·회수하여 무게를 측정하였고, 분말들의 입자크기 및 비표면적을 측정하였다.

기존의 연구결과들을 보면,  $UO_2$  펠렛은 낮은 온도영역에서는 산화속도가 매우 느리며, 150~300°C 범위에서의 안정한 산화생성물은  $\beta-U_3O_8$  이라고 하였으나 이 산화반응은 두 상의 밀도가 비슷하기 때문에 ( $UO_2 = 10.97$  g/cm<sup>3</sup>,  $\beta-U_3O_8 = 11.4$  g/cm<sup>3</sup>) 분말화가 일어나지 않는다. 또한 Peakall 과 Antil[2]의 결과에 의하면,  $UO_2$  펠렛의 산화율은 온도 500°C 에서 최대가 되며 650°C 이상에서는 감소하므로,  $UO_2$  펠렛의 분말화를 위하여 산화온도 범위를 400~700°C로 하여 100 °C 간격으로 실험하여 분말화 특성을 고찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 $UO_2$ 펠렛의 산화 거동

$UO_2$  펠렛이  $U_3O_8$ 분말로 산화할 때의 메카니즘은 다음과 같이 설명되고 있다[3]. 고온에서 산화 시 처음에  $UO_2$  펠렛의 표면에 산소가 흡착되어 단분자층이 형성되고 이와 동시에 흡착된 산소는  $UO_2$  격자를 통하여 확산되면서 흡착이 계속 일어난다. 충분한 산소가 흡착된 뒤  $UO_2$  펠렛의 표면에는  $U_4O_9$  이나  $U_3O_7$  의 얇은 층이 형성된다. 이러한 얇은 층을 통하여 산소가 확산되면 crack이 생기고 형성된 crack 사이에서  $U_3O_8$ 은 표면으로부터 깨어져 떨어져 나가면서 새로운 표면을 노출시키게 되며 계속된 산화반응에 의하여 펠렛은 분말화

되고 분말은  $U_3O_8$  으로 변화한다. 즉 첫번째 단계에서는  $U_3O_7$  이 형성되고 이때  $UO_2$  결정 격자에서 약간의 수축과 내부응력이 일어나며, 두번째 단계에서 정방정계의  $U_3O_7$ 이 사방정계(orthorhombic)의  $U_3O_8$ 으로 변하게 되는데 이때 밀도가  $11.4 \text{ g/cm}^3$ 에서  $8.53 \text{ g/cm}^3$  으로 감소한다. 이는  $U_3O_8$ 으로 완전히 전환하기 위해서는 약 30 %의 부피가 증가해야 함을 의미하며 이로 인한 부피팽창은  $UO_2$  구조의 분말화를 유발시킨다.

$UO_2$  펠레의 산화실험 도중 일정한 시간 간격으로 산화된 분말들을 용기로부터 분리하고 그때까지 분말로 변하지 않은  $UO_2$  펠렛의 형태를 살펴본 결과, 지르칼로이 피복관과 접촉되어 있는  $UO_2$  펠렛의 옆면은 전혀 산화되지 않고 공기와 접촉되는 면만이 산화되어 크기가 펠렛의 축방향으로만 점차 작아지는 것이 관찰되었다. 이러한 이유는 지르칼로이 피복관이  $UO_2$  펠렛의 반경방향으로의 산소 확산을 방해하고 또한 반경방향으로의 부피팽창을 억제하기 때문이며, 이로 인하여 지르칼로이 피복관이 약간씩 팽창하여 변형되기도 하였다. 이와 같은  $UO_2$  펠렛의 산화거동은 위에서 설명한 바와 같이  $UO_2$  펠렛의 표면에서 산소의 흡착과 산화반응에 의해 산화가 진행된다는 것을 입증하는 것이며, 또한 기체-고체 반응시의 shrinking core model[4] 에 잘 적용되는 현상이다. Shrinkage core model에 의하면 고체표면에서의 기체-고체 반응은 세단계를 거쳐서 일어나게 된다. 첫번째는 gas film을 통하여 기체가 고체표면으로 확산되는 단계이고, 두번째는 반응된 고체의 ash layer를 통한 기체의 확산, 그리고 세번째로 고체표면에서 확산된 기체와 고체와의 화학반응단계이다.  $UO_2$  펠렛의 산화시의 반응생성물은  $U_3O_8$ 의 분말로 존재하므로 ash layer를 통한 기체의 확산에 대한 저항은 적을 것이며 반응속도가 긴 것으로 미루어 보아 gas film에 대한 저항도 작을 것이므로 전체 율속은 고체표면에서의 화학반응이 지배적일 것으로 생각된다.

### 3.2 $UO_2$ 펠렛의 산화 속도

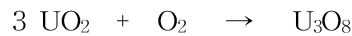
그림 1에  $UO_2$  펠렛 두 개를 지르칼로이 피복관 안에 넣고 산화시켰을 때의 시간에 따른 분말화율을 산화온도별로 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이  $400\sim 600^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서는 산화온도가 높아짐에 따라 분말화속도가 빨라지고 있다. 그러나  $700^\circ\text{C}$  이상의 온도에서는 4시간이 경과하여도 전혀 분말화가 되지 않았다. 이같이 온도차이에 따라 산화속도가 다른 이유는  $U_3O_8$ 의 결정성장 메커니즘의 차이에 의한 것으로 설명할 수 있다.  $UO_2$  펠렛은 산화초기에  $U_4O_9$  또는  $U_3O_7$  등의 중간상 형성에 따른 3-4%의 부피축소에 의해 결정립계 균열이 일어나고, 중간상에서  $U_3O_8$ 상으로 상이 변화하며 부피팽창으로 인하여 분리가 된다. 이 때 산화온도가 다르다면  $UO_2$  펠렛의 모든 물리적 특성이 다를 것이며,  $600^\circ\text{C}$  이상의 고온에서는 소성변형으로 인해 산화율 및 분리가 늦어진다[2]. 또한  $900^\circ\text{C}$ 에서 실험한 결과[5]에 의하면 고온에서는  $U_3O_8$ 의 결정성장 방향이 다르기 때문에  $UO_2$  펠렛이  $U_3O_8$ 으로 변화는 하지만 그 전환속도가 대단히 느리다.  $UO_2$  펠렛의 산화거동은 기체-고체 반응시의 shrinking core model 이 잘 적용되는 현상이기는 하지만 그림에서와 같이 시간에 대한 분말화율의 직선관계가 분명하지 않으므로 이 모델을 적용하여 정량적으로 분말화율을 예측하기에는 어려운 점이 있다. 이는 생성된  $U_3O_8$  분말을 통하여  $UO_2$  펠렛의 표면으로 산소가 확산되는 과정에서 고체생성물인  $U_3O_8$  분말에 의해 어느 정도의 저항이 있기 때문으로

생각되며, 시간에 따른 분말화율의 정량적인 예측을 위하여는 gas film 율속단계와 화학반응 율속단계가 복합된 전체 반응속도에 대한 검토와 아울러 보다 정밀한 실험에 의한 자료를 구하여야 할 것이다.

### 3.3 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 분말의 입도 분포

생성된 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 분말의 입자크기와 비표면적을 측정하여 표 1에 나타내었다. 산화온도가 높을수록 생성된 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 분말 입자들의 평균크기는 커지며 비표면적은 감소한다. 이는 다른 연구자[6]의 보고와도 일치하는 경향으로서, 산화온도에 따라 생성된 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 분말의 입자크기가 다르다는 것로부터 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>의 결정성장 메카니즘이 온도에 따라 다르다는 것을 추측할 수 있다. 그림 2에는 산화된 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 분말의 입자크기분포를 도시하였다. 입도분포는 모두 log-normal 분포형태를 나타내고 있으며, 산화온도가 높을수록 생성된 입자들의 평균크기는 커지지만 입자크기 범위는 넓게 분포한다.

완전히 분말화된 펠렛을 회수하여 무게를 측정하였고 그 결과를 표 2에 나타내었다. UO<sub>2</sub>의 산화반응은 다음식으로 표시되는데



UO<sub>2</sub> 펠렛이 완전히 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 분말로 변한다면 이론적인 무게변화는 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/UO<sub>2</sub> = 1.04 로 약 4%의 무게증가가 있게 된다. 표에서 보는 바와 같이 산화 전후의 무게증가가 UO<sub>2</sub>가 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>으로 전환될 때의 무게증가와 일치하는 값을 보이고 있으므로 생성된 분말들은 모두 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>이라는 것을 간접적으로 알 수 있으며, XRD 분석에 의하여도 산화된 분말들은 모두 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>임이 판명되었다.

Table 1. Mean size and specific surface area of U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> powder

Temp. (°C)	Mean particle size (μm)	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)
400	18.03	0.7012
500	29.65	0.5073
600	42.90	0.2836

Table 2. Weight increase of UO<sub>2</sub> pellet during the oxidation into U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> powder

Temp. (°C)	Initial wt. (g)	wt. of powder (g)	Theoretical wt. (g)
400	19.055	19.733	19.808
	19.130	19.805	19.886
	19.295	20.002	20.058
500	19.390	19.819	20.156
600	19.341	20.039	20.105
	19.317	20.032	20.080
	19.215	19.919	19.974

## 4. $\text{UO}_2$ pellet 분말화 장치

### 4.1 $\text{UO}_2$ pellet 분말화 장치의 제작

3질의 기초실험으로부터 얻은 최적 반응조건을 검증하고 장치의 scale-up 자료 확보를 위하여 20 kg-U/batch 규모의 분말화 장치를 설계, 제작하였다. 본 장치는 길이 약 3 cm로 절단된 원전연료봉 내의  $\text{UO}_2$  펠렛을 분말화하며 동시에 산화된  $\text{U}_3\text{O}_8$  분말을 피복관과 분리하여 회수할 수 있도록 고안되었다. 즉, 원전연료봉을 일정한 길이로 절단하여 반응기에 충전한 후, 공기 분위기에서 약 500°C로 가열함으로써  $\text{UO}_2$  펠렛을  $\text{U}_3\text{O}_8$  분말로 산화시키고, 산화된  $\text{U}_3\text{O}_8$  분말은 반응기 내에 설치된 회전 스크류 날개의 구멍 사이로 자유낙하에 의해 반응기 하부의 용기에서 수집되며, 피복관은 수직 스크류에 의해 반응기 상단의 출구를 통해 배출시킴으로써, 원전연료봉으로부터  $\text{UO}_2$  펠렛의 탈피복 및 분말화를 하나의 반응기에서 반연속식으로 운전할 수 있도록 한 장치이다. 반응기는 그림 3의 설계도면에서 보는 바와 같이 내부에 스크류가 수직으로 장착되어 있으며, 반응기 외부에는 가열로를 설치하였고,  $\text{UO}_2$  펠렛의 공급 시스템과 분말화된  $\text{U}_3\text{O}_8$  및 피복관의 배출 시스템으로 구성되어 있다.

반응기의 직경은 약 210 mm, 높이는 약 1 m로서, 8 인치 파이프(재질 STS-316L, Sch. No.40)를 사용하여 제작하였다. 반응기 내부의 스크류(재질: STS-316L, 두께: 3 mm)는 직경 4 mm의 구멍을 pitch 6 mm로 타공한 타공판을 사용하였으며, 스크류의 직경은 190 mm(반응기 내경과의 clearance: 4.95 mm), 스크류 pitch는 180 mm로 하였다. 스크류의 최하단부는 hull의 낙하를 방지하기 위해 수직판 및 수평의 타공판을 설치하였다. 반응기 외부에 설치된 가열로의 온도는 스크류 축 내부에 설치된 열전대에 의해 제어되며, 반응기의 수직방향 온도구배를 측정하기 위해 열전대의 설치 높이를 조절할 수 있도록 하였다.  $\text{UO}_2$  펠렛 공급 시스템은 펠렛 주입 hopper, 펠렛 공급관, butterfly 밸브 및 공기압 실린더로 이루어져 있다. 수집용기 취급시스템은 분말 수집용기 2 개와 hull 수집용기 1 개씩 2 조를 설치할 수 있으며, 대차 구조로 되어 있어 하부에 설치된 rail을 따라 전후 이동(행정: 350 mm)을 하고, 상하운동(행정: 200 mm)을 함으로써 반응기, 분말-hull 분리 baffle cyclone, hull 배출관과 수집용기들을 연결하도록 하였다. 배기 시스템에는 주입되는 공기에 의해 비말동반되는 미세한  $\text{U}_3\text{O}_8$  분말을 회수하기 위하여 소성 금속 필터(포집 입자크기: 0.8  $\mu\text{m}$ )를 설치하였다.

### 4.2 운전 결과 및 고찰

분말화 장치 내부에서  $\text{UO}_2$  펠렛이 장전되는 영역이  $\text{UO}_2$  펠렛의 적정 산화 온도인 400~600 °C 범위를 만족하는지의 여부를 확인하기 위하여 반응기 내부에 아무 것도 충전되지 않은 상태에서 가열시험을 수행하였다. 반응기의 스크류 축에 삽입한 길이 1,300 mm의 열전대를 이용하여 열전대를 반응기 길이 방향으로 50~100 mm 간격으로 이동하며 반응기의 내부 온도분포를 측정하였다. 공기 유입량과 반응기 높이에 따른 반응기 내부의 온도분포를 그림 4에 나타내었다. 공기 유입량이 증가함에 따라 최고온도 지점의 위치가 반응기 상부로 이동하며, 반응기 하부에서 110 mm 지점으로부터 약 500 mm 지점까지의  $\text{UO}_2$  펠렛 장전 영역에서 온도분포 범위가 작아짐을 알 수 있다. 한편,  $\text{U}_3\text{O}_8$  분말과 분리된 길이 약 3 cm의

피복관들이 반응기로부터 원활히 배출되는지를 확인하기 위하여 3 cm 길이로 절단한 1/2 in. 스테인레스 튜브 800 개를 반응기 내부에 장전하고 배출실험을 수행하였다. 장전된 스테인레스 튜브들은 상온에서 스크류의 회전속도를 서서히 증가시키며 배출시킨 결과, 약 150 rpm의 회전속도에서 1~2 분 사이에 전량이 배출됨을 확인하였다.

UO<sub>2</sub> 펠렛의 산화실험에 앞서 300 개의 스테인레스 튜브를 장전한 반응기를 가열하여 반응기 내부의 온도분포를 측정한 결과, 반응기 온도 제어를 위한 온도제어기의 설정온도를 350 °C로 하고 공기를 30 l/min으로 공급하였을 때 screw 축 내부에 삽입한 열전대의 위치가 350 mm에서 가장 높은 온도를 나타내었으며, 이 지점에서의 온도는 545 °C였다. UO<sub>2</sub> 펠렛의 산화실험은 모두 6 회에 걸쳐 수행하여 그 결과를 표 3에 나타내었다. 반응기 내부의 가장 높은 온도의 위치는 스테인레스 튜브를 장전한 경우와 유사한 지점인 330~350 mm에서 형성되었으며, 우라늄 산화분말의 회수율은 표에서 보는 바와 같다. 6 차례에 걸쳐 수행한 산화실험 중에서 2 차례는 zircaloy 피복관 내부에 잔류하는 UO<sub>2</sub> 펠렛을 공기 산화장치에 재충전하여 실험을 수행하였으며, 피복관 내부에 잔류하는 UO<sub>2</sub> 펠렛의 일부는 muffle furnace에서 완전히 산화한 관계로 공기 산화장치에 대한 물질수지를 확보하지 못하였다. 5차 실험을 제외한 나머지 산화실험에서 우라늄 산화분말의 회수율이 저조한 이유는 규모가 큰 장치의 운전 경험 부족에서 기인한 것이며, 운전 경험이 축적된 후인 5차 실험에서는 99.0 %의 회수율을 얻었다.

Table 3. Operation results of the voloxidizer

산화실험	1	2	4	5
설정온도(°C)	350	340	340	340
공기주입량(L/min)	30	30 → 20	10	20
UO <sub>2</sub> 충전량(kg)	15.712	9.975	13.702	11.994
최고온도/위치(°C/mm)	574/350	572/350	550/330	547/350
공급전원	156V, 6.2A	152V, 6.1A	142V, 5.7A	152V, 6.1A
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> 회수량(kg)	10.34	7.80	12.19	12.34
회수율(%)	63.3	75.2	85.6	99.0

## 5. 결 론

사용후핵연료 차세대 관리공정의 첫 번째 단위공정인 분말화 공정과 관련하여 수행된 공기산화에 의한 UO<sub>2</sub> 펠렛의 분말화에 대하여 내릴 수 있는 결론은 다음과 같다. 지르칼로이 피복관 내 UO<sub>2</sub> 펠렛의 산화에 의한 탈피복 거동은 펠렛들이 shrinking core model에 근간한 축방향의 분말화에 의해 탈피복이 진행되며 반경방향으로의 부피팽창은 아주 적게 일어난다. 400~600 °C의 온도범위에서는 산화온도가 높아짐에 따라 분말화 속도가 빨라진다. 또한 산화온도가 높을수록 생성된 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 분말 입자의 평균크기는 커지며 비표면적은 감소한다.

그러나 700 °C 이상에서는 오랜 시간이 경과하여도 전혀 분말화가 되지 않는다. 기초실험 결과를 바탕으로 UO<sub>2</sub> 펠렛을 분말화하며 동시에 산화된 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 분말을 피복관과 분리하여 회수할 수 있도록 고안된 20 kg-U/batch 규모의 분말화 장치를 설계, 제작하여 실험한 결과 99 %의 우라늄 산화분말의 회수율을 얻을 수 있었다.

감사의 글

#### 참 고 문 헌

1. Y. J. Shin et al., Development of Advanced Spent Fuel Management Process, KAERI/RR-2128/2000
2. K. A. Peakall and J. E. Antil, J Nucl. Mater. 2, 194 (1960)
3. C. S. Choi et al., Improvement of Conversion and Reconversion Process for Nuclear Fuel, KAERI/RR-802/88 (1988).
4. O. Levenspiel, Chemical Engineering, 2nd Ed., p.361, McGraw-Hill, New York (1972).
5. K. W. Song and M. S. Yang, Formation of Columnar U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> Grains on the oxidation of UO<sub>2</sub> Pellets in Air at 900 °C, J. Nucl. Mater., 209, 270 (1994).
6. D. Majumdar et al., DOE/ID-10423 (1992)

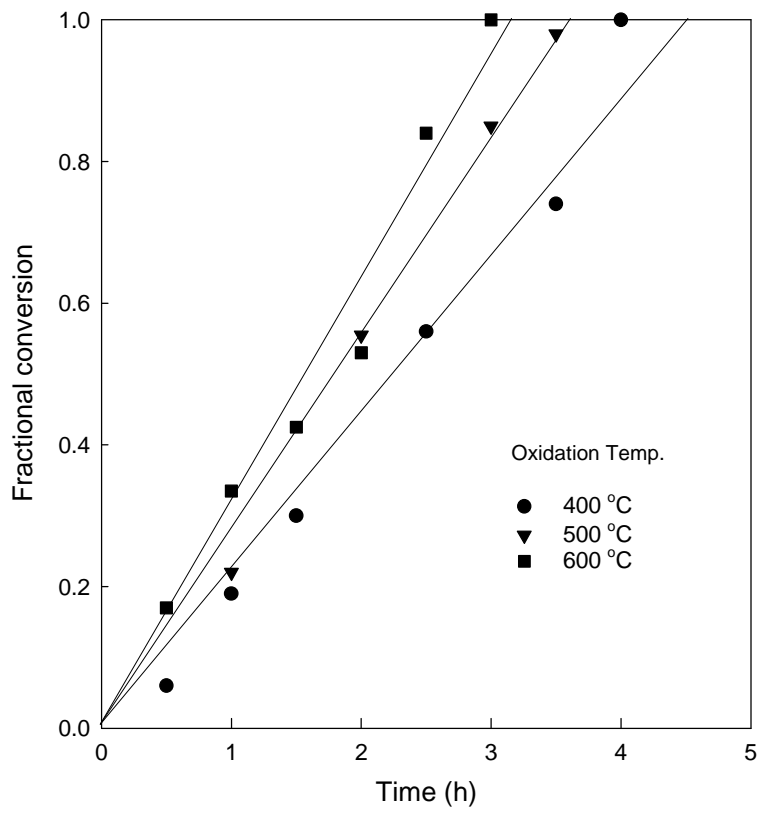


Fig. 1. Time for conversion of  $\text{UO}_2$  pellet into  $\text{U}_3\text{O}_8$  powders.



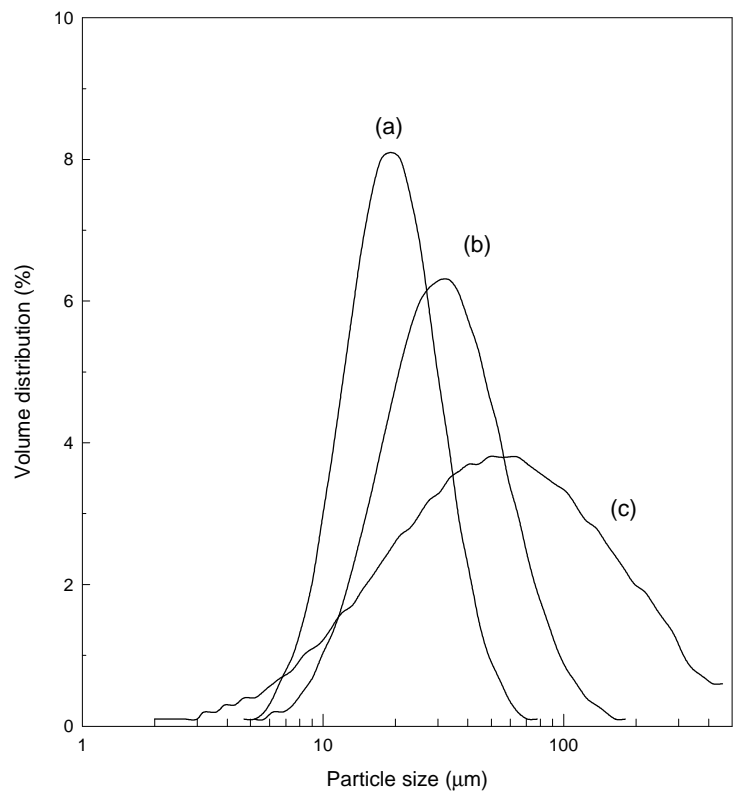


Fig. 2. Size distribution of  $U_3O_8$  powder produced at the oxidation temperature (a) 400°C, (b) 500°C, and (c) 600°C.

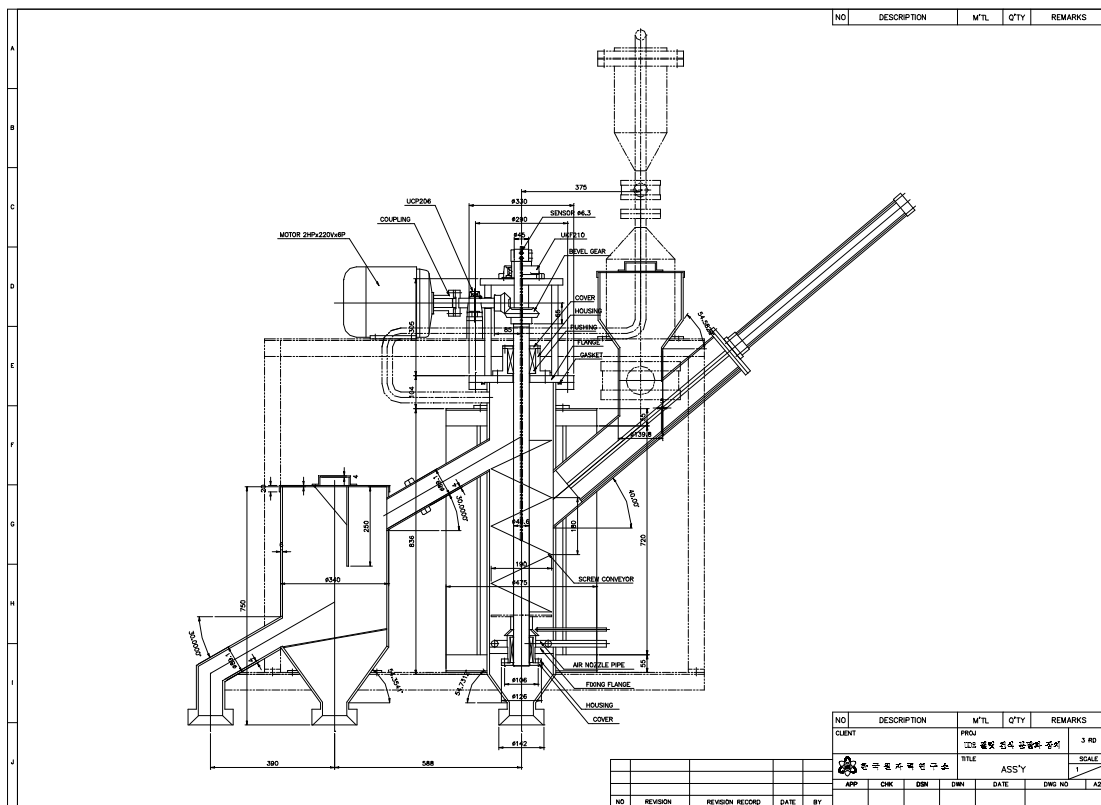


Fig. 3. Drawing of the voloxidizer.

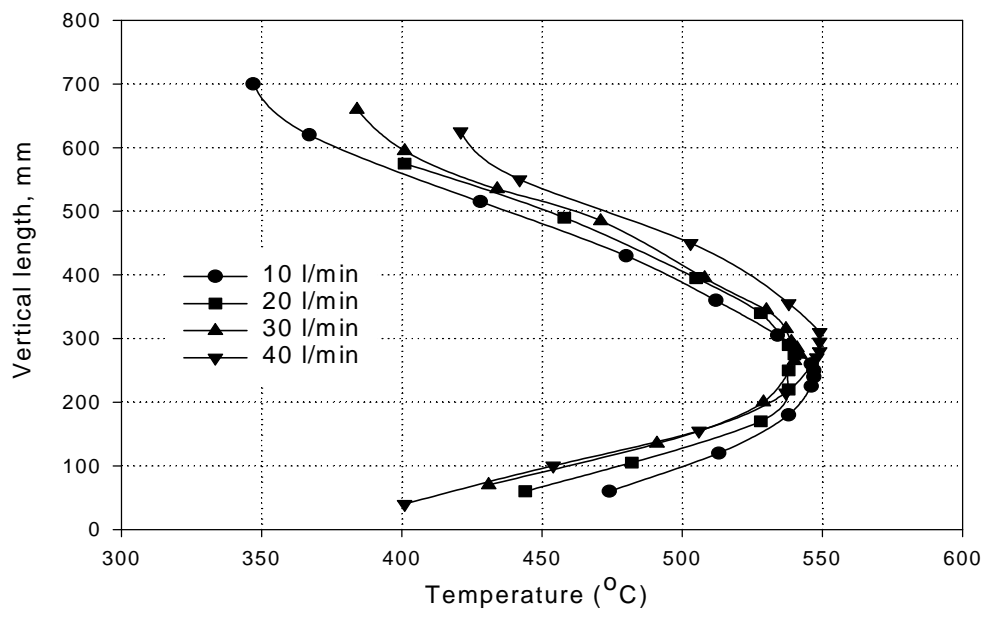


Fig. 4. Temperature profile of the voloxidizer.