한국에너지공학회(1999년도)
춘계 학술발표회 논문집 P103~106

감손우라늄 폐기물 처리를 위한 U-Ti 칩의 산화실험

강권호, 정경환, 문제선, 김길정
한국원자력연구소*

Oxidation Experiment of U-Ti Chip for the Treatment of Depleted Uranium Waste

Kweon Ho Kang, Kyeong Hwan Jung, Je Sun Moon, Kil Jeong Kim
Korea Atomic Energy Research Institute

1. 서론

감손우라늄(depleted uranium, DU)은 천연 우라늄에서 핵분열 물질인 U-235를 농축하는 과정에서 발생한다. U-235의 농도가 0.45%인 감손우라늄의 비방사능은 천연우라늄의 약 70.8%에 불과하나 감손우라늄은 밀도가 19g/cm^{3}으로 높고 천연우라늄에 비해 U-235의 농도가 상대적으로 낮기 때문에 외국의 경우는 방사선의 차폐체, 비행기나 헬리콥터 및 미사일의 무게중심제(counter-weight)로 사용되며 또한 플라이 휠 등 큰 내부에너지 저장을 위한 장치 등에 널리 이용되고 있다[1]. 감손우라늄이 산업적으로 이용될 경우 대부분이 기계적 강도 등을 보완하기 위하여 합금형태로 이용되며 감손우라늄 합금은 필요한 형상에 따라 기계가공을 하여야 하며 이런 과정에서 칩이나 스크랩 형태의 감손우라늄 폐기물이 발생한다. 순수한 감손우라늄은 칩이나 분말로 존재할 경우 반응면적이 넓어 자연발화(pyrophoric)할 정도로 산화력 및 산화열(4.2 kJ/g, U_3O_8)이 높기 때문에 운반 및 처리시 화재의 위험성이 있다. 따라서 이들을 장기 보관하거나 영구처분시 안정한 형태로의 전환이 우선되어야 한다. 우리 나라에서는 한국원자력 연구소에서 하나로 분산형 핵연료와 액체금속로의 합금형 핵연료를 개발하는 연구에서 발생한 칩과 스크랩 및 분말 형태의 감손우라늄 폐기물을 약 1200kg정도 보관하고 있다[2]. 외국의 경우 감손우라늄 폐기물을 자연에서 가장 안정한 형태인 산화우라늄의 형태로 산화처리후 영구 처분하고 있다. 미국의 에너지성(Department of Energy, DOE)에서는 감손우라늄 폐기물의 처리를 위하여 Martin Marietta Energy System Inc.에 감손우라늄의 관리 및 최종처분에 관한 검토용역을 요구하였으며 결과보고서에서 최종처분을 위하여 감손우라늄은 U_3O_8으로 변환되어야 한다고 보고하였다[3]. 또한 미국의 오크리지 국립연구소(Oak Ridge National Laboratory, ORNL)에서는 감손우라늄 칩을 U_3O_8으로 산화처리하기 위하여 실증시설규모의 산화설비를 제작하여 운전하였으며[4], Aerojet Heavy Metals Company(AHMC)에서는 우라늄 금속을 산화우라늄으로 변환하기 위하여 2기의 소각로를 운영하고 있다[5]. 그 외에도 Rocky Flats Plant에서는 우라늄 칩 버너를 이용하여 감손우라늄 폐기물을 산화처리하고 있다[6]. 본 연구에서는 감손우라늄의 산화처리시 필요한 산화거동에 관한 연구를 수행하였으며 250-500℃의 온도범위에서 공기 중 산화실험을 수행하였다.

2. 실험

본 실험에서 사용한 감손우라늄 칩은 U-0.75 wt% Ti 합금이며 감손우라늄 폐기물 중에서 절단하여 사용하였다. 한국원자력연구소에서 약 7년 정도 물속에 저장되어 있었던 것으로 이미 물속의 용존산소 및 물과 반응하여 표면에는 검은 산화막이 형성되었다. 그림 1은

실험에 사용된 감손우라늄 칩의 모양을 나타낸 것이다. 본 실험에서 사용한 열천칭 분석기는 공업분석을 주목적으로 만들어진 상용화 된 LECO사의 Mac 400 열천칭 분석기를 사용했으며, 그림 2는 본 실험에서 사용한 실험장치를 나타내었다. 이 장치는 가열로, 가열로 제어 및 자료수집 계통과 가스 흡배기 설비 등의 3부분으로 구성되어 있다. 전기로의 온도범위는 50℃-950℃이며, 분당온도 증가율은 0℃에서 100℃까지 조절 가능하다. 도가니는 시편과의 반응을 피하기 위하여 알루미나로 제조되었다. 가열로 제어 및 자료수집 계통으로는 온도조절기 및 데이터 처리 시스템, 산화로 제어 시스템 등으로 구성되며, 가열로의 온도는 프로그램할 수 있는 마이크로프로세서에 의해 조절된다. 가스 흡배기 설비로는 가스 유입부와 가스 배출구가 설치되어 불활성 가스인 알곤 가스와 공기가 입구로 유입되며, 배기가스가 배출구로 배출되어 진다. 실험은 공기 중, 대기압 상태에서 수행되었다. 시편을 알루미나 용기에 담아 턴테이블 위에 놓으면, 턴테이블이 회전되면서 천칭에 의하여 시편의 무게가 측정된다. 실험이 진행되는 동안 노내의 온도는 전기 히터에 의해 상승되며 이때 시편이 산화되는 것을 방지하기 위하여 가스 유입부를 통하여 불활성 가스인 99.999 %의 고순도 알곤 가스를 1.2 m^3/hr씩 주입한다. 실험온도인 250℃, 300℃, 350℃, 400℃, 450℃ 및 500℃까지 로가 가열되면 알곤의 주입은 차단되고 산화재인 공기가 0.6 m^3/hr의 유량으로 유입되면서 산화가 시작된다. 산화가 일어나는 동안의 무게증가는 시료의 최대 측정용량 5 g, 정밀도 0.1 mg인 정밀천칭에 의하여 측정되며 측정 자료는 컴퓨터에 3.5분 간격으로 자동기록된다.

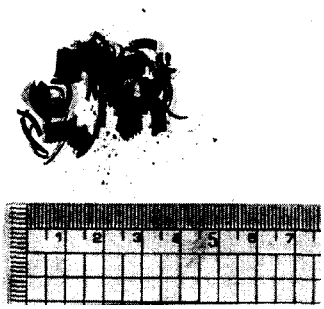

Fig. 1. Shape of DU chips before the oxidation experiment.

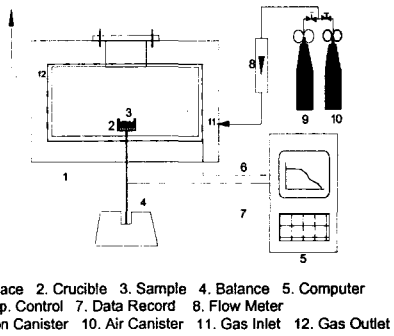

Fig. 2. A schematic diagram of thermogravimetric analyzer.

3. 실험결과 및 고찰

그림 3은 250℃, 300℃ 와 350℃의 온도에서 산화반응이 끝난 후인 각각 200분, 120분 및 70분 후의 시료의 형상을 보여 준다. 그림에서 보는 바와 같이 산화반응이 끝난 후, 시편인 감손우라늄 칩의 형상은 250℃의 저온 영역에서는 몇 조각으로 부서졌으며, 350℃에서는 더 작은 조각으로 부서졌다. 온도가 더 높아질수록 더 고운 가루로 변환되었다. 한편 U-Ti 감손우라늄 칩 산화물의 산화형태를 파악하기 위하여 열천칭분석 및 X선회절 형태를 분석하였으며, 그림 4는 250℃, 300℃, 350℃와 400℃ 온도에서의 X선회절분석 결과를 각각 보여준다. 분석 결과 감손우라늄 칩의 산화물은 UO_2, U_3O_7과 U_3O_8 형태로 나타났다. 즉, 온도 범위가 250℃에서 300℃에서는 UO_2, U_3O_7과 U_3O_8이 모두 나타났으며, 가장 안정한 형태의 우라늄 산화물인 U_3O_8의 강도가 약하게나마 나타나기 시작했으며, 온도가 350℃에서는 UO_2는 나타나지 않았으며 U_3O_7과 U_3O_8 이 나타났다. 한편 400℃이상의 온도 범위에서는 감손우라늄 칩이 U_3O_8으로 완전히 변환되었다. 그림 5는 250-500℃의 온도 범위에서 시간에 따라 산

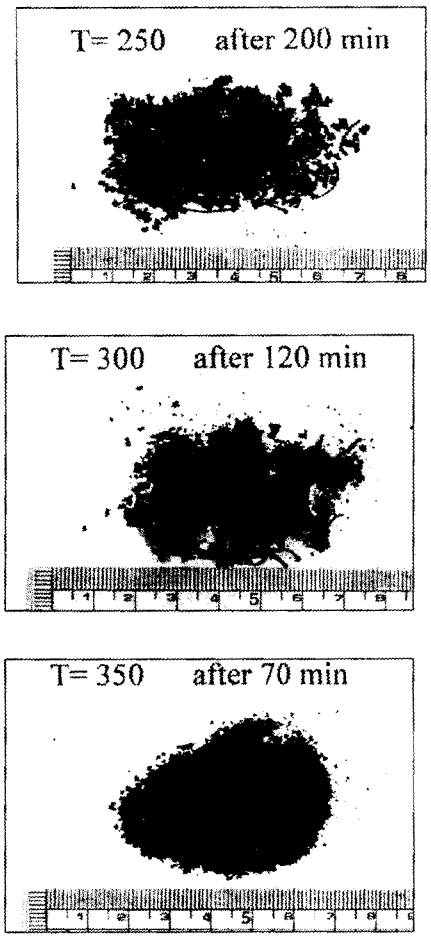

Fig. 3. Shape of samples after oxidation.

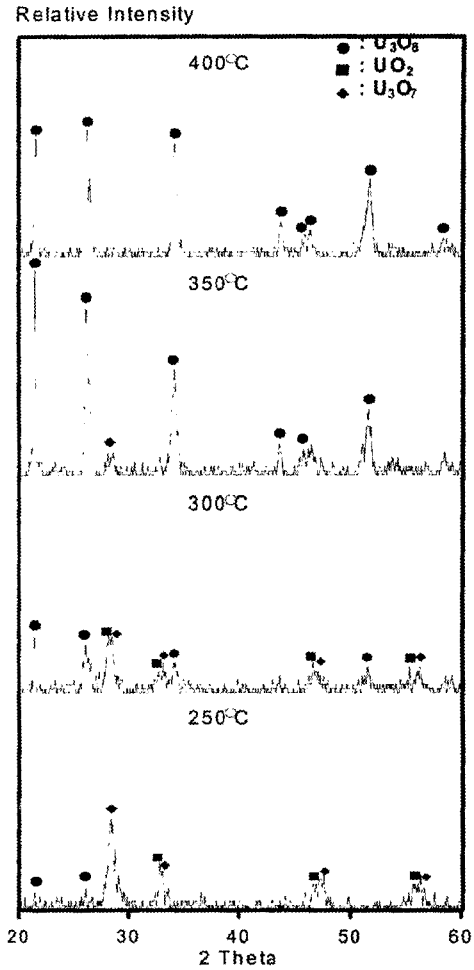

Fig. 4. XRD patterns of the products after oxidation.

화에 의한 무게 증가를 나타낸 것으로 온도가 250℃에서 300℃의 범위에서의 무게증가는 시간에 따라 거의 직선적으로 증가하며, 산화초기에는 산화반응이 진행되는 동안 형성된 산화층이 산소의 침투를 막는 보호막으로 작용하기 때문에 무게증가가 일어나지 않으나 200℃인 경우에는 약 10분, 250℃인 경우에는 약 5분 이후부터는 무게증가가 일어나는 것으로 보아 이때부터 산화되는 것으로 추정할 수 있다. 이는 초기에 산화막이 산소의 침투를 막고 있다가 계속적인 열의 공급으로 일정시간 후 산소가 확산에 의해 시편 내부로 침투되는 것으로 생각된다. 온도 영역이 350℃ 이상에서는 형성된 산화층이 산화 초기에는 250-300℃의 온도 범위에서와 마찬가지로 산화된 시료의 표면에서 확산에 의해 산화가 진행되다가 U_3O_8이 형성되면서 부피팽창으로 시편 표면이 깨어지기 시작하여 반응면적의 증가로 반응이 빠르게 일어나는 것으로 보인다. 그림 6은 온도의 역수와 무게 증가와의 관계를 나타내었으며, 이 경우에 대한 아르헤니우스 법칙의 속도방정식을 이용하여 빈도인자와 활성화에너지를 구하였다. 온도가 250℃에서 500℃의 영역에서 10 % 무게 증가시 감손우라늄 칩의 활성화에너지는 44.9 kJ/mol으로 비합금 금속우라늄의 활성화에너지 75.312 kJ/mol[7]와 U-Si 합금의 활성화에너지가 69.65 kJ/mol[8] 및 U-Zr 합금의 활성화에너지가 57.02 kJ/mol[9] 보다 적게

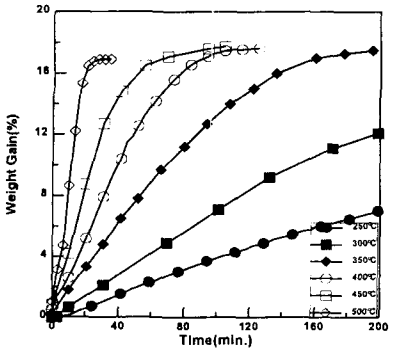

Fig. 5. Weight gain-time curve for the oxidation in air at 250℃-500℃.

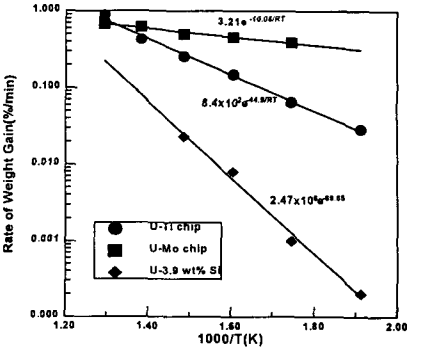

Fig. 6. Rate of weight gain versus 1000/T.

나타났다. 이는 감손우라늄 시편에 기공이 많이 존재하고 있어 다른 실험의 시편보다 반응 면적이 넓기 때문에 산화가 쉽게 일어나는 것으로 생각된다. 활성화에너지를 이용한 산화속도식은 다음과 같이 표현된다. 즉

$$dw/dt = 8.4\times 10^{2}\, e^{\left(\frac{-44.9\ kJ/mol}{RT}\right)}\ (\mathrm{wt\%/min})$$

여기서, dw/dt는 시간당 무게증가율, R은 기체상수, T는 온도를 나타낸다.

4. 결론

본 연구에서는 U-Ti 칩의 산화실험을 통하여 다음과 같은 결론을 내렸다.
U-Ti 칩은 고온에서 산화되어 산화물로 변하면서 밀도변화에 위한 부피팽창으로 가루로 변하였다. 약 400℃ 이상에서 가장 안정한 화합물인 U_3O_8으로 완전히 변환되었으며 산화속도는 $dw/dt = 8.4\times 10^{2}\, e^{(-44.9/RT)}$ (wt%/min)이었다.

참고문헌

1. Paul Loewenstein, "Metal handbook", Vol. 3, American society for metals, pp773-780.
2. 이병직외, "방사성 폐기물 처리시설운영", KAERI-MR-162, 1989.
3. T.R.Lemons, "The ultimate disposition of depleted uranium", Martin marietta energy system Inc., Report K/ETO-44, 1990.
4. Y. C. Childs, "Pilot plant operation of the uranium chip oxidation facility at the Oak Ridge Y-12 plant", The Proceedings the Oak Ridge Model Conference, Oak Ridge, Tennessee, Feb. 3-5, 1987.
5. Leslie W. Cole, Lecture Notes, Incineration of low level wastes, 1985.
6. D. J. Vickery, J. R. Sheets, L. J. Meile, and S.F. Chung, "Development of uranium chip burning process", RFP-2818, 1979.
7. L. Baker, J. R. and J. D. Bingle, J.Nucl.Mater. 20, pp.11-21, 1966.
8. K.H. Kang, K.S.Kim, K.J. Kim, and Y.M. Park, J. Nucl. Mater. 228, pp.220, 1996
9. K.H. Kang, K.J. Kim, H.K. Shin, C. Kim and Y.M. Park, Korean J. Chem. Eng., 15(4) pp439, 1998