

고온산화처리에 의해 상분리된 희토류 우라늄산화물의 환원 및 산화반응 특성

이재원, 양문상, 이정원, 류호진, 박근일
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045
niwlee@kaeri.re.kr

1. 서론

UO₂ 핵연료의 연소중에 핵분열생성물로 희토류(RE: rare-earth) 원소들이 생성되며, 연소후에 UO₂ 기재에 고용된 상태로 남아있게 된다. 희토류 원소는 핵분열생성물 총 양의 약 30%로서, 연소시 중성자 흡수율의 약 50%를 차지한다. 연소된 UO₂의 재활용에 있어 불순물인 RE를 제거한다면 재활용 핵연료내 핵분열성 물질의 에너지 효율을 더욱 높일 수 있다. 이를 위하여 단일성분 희토류(Ce, Nd, Sm, Ed, Gd)에 대한 고온산화처리에 의한 상분리 연구를 앞서 수행하였고, 열적으로 분리된 2개 상의 입자들은 서로 화학적으로 결합된 형태를 보였다. UO₂(형석구조, 밀도: 10.96 g/cm³)가 산화반응에 의해 U₃O₈(사방정구조, 밀도: 8.4 g/cm³)로 상변태가 일어날 때 약 30%의 부피팽창이 일어나며 이때 발생하는 인장응력에 의해 입자의 파쇄가 일어나게 된다. 따라서 본 연구에서는 복합성분의 희토류(RE: Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)에 대한 고온산화처리에 따른 상분리 거동을 해석하고, 저온 환원·산화반응을 이용하여 결합 입자들을 건식방법으로 떼어내기 위한 기초 실험을 수행하였다.

2. 실험

복합성분의 희토류 원소의 분리거동 실험을 위해 희토류 원소의 조성은 60,000 MWD/tU 연소도와 5년간 냉각된 사용후 핵연료를 ORIGEN-2 코드로 계산하여 이에 상당하는 조성의 (U_{0.9662}RE_{0.0338})O₂ 소결체를 제조하였다. 소결체를 500°C에서 5시간동안 산화하여 분말로 만든 후에 1,150~1,400 °C에서 산화 열처리를 하였다. 환원 및 산화반응은 각각 500°C 및 700°C에서 5시간동안 수행하였다.

3. 결과 및 토론

고온산화처리에 의해 생성된 RE 농도가 높은 (U_{1-y}RE_y)O_{2+x} 입자의 조성을 EPMA로 분석하여 그림 1에 나타내었다. EPMA 분석 결과, 모든 희토류 원소들은 (U,RE)O_{2+x} 입자에 고농도로 분포되었음을 알 수 있었다. (U_{1-y}RE_y)O_{2+x} 입자내 RE 농도는 산화처리 온도증가에 따라 감소하였는데 이러한 현상은 U₃O_{8-w} 상내 RE 양이온의 고용도는 1,150~1,400 °C에서는 0.003 mol로 일정하기 때문에, 산화 열처리 온도의 증가에 따라서 U₃O_{8-w} 입자에서 (U_{1-y}RE_y)O_{2+x} 입자로의 U 양이온이 두입자의 계면을 통해 농도 구배에 따른 확산에 의해서 이동하여 (U_{1-y}RE_y)O_{2+x} 상내에 U 양이온의 농도는 증가하고 RE의 농도는 감소하게 되는 것으로 판단된다. 그림 2는 1,150 및 1,400 °C에서 산화 열처리한 분말, 이의 환원분말 및 산화분말을 SEM으로 관찰하여 나타난 것으로 환원분말(그림 2.(a-2),(b-2))의 경우, U₃O₂ 입자에 특징적인 띠가 형성되어 있으며 산화분말(그림 2.(a-3),(b-3))에서는 층상으로 U₃O₈ 입자가 파쇄되어 있음을 알 수 있었다. 고온산화처리 후에 환원·산화분말의 X선 회절면의 강도(그림 3.(d))는 순수한 U₃O₈의 회절면의 강도(그림 3.(a))와는 다른 형태를 보인다. 이러한 파쇄형상은 형석구조인 UO₂의 (111) 회절면에 사방정 구조인 U₃O₈의 (001)면이 적층성장에 의한 것으로 여겨진다. SEM 관찰결과에 의하면 1,150 °C보다 1,400 °C에서 고온산화처리를 한 경우에 U₃O₈ 입자에 결합된 (U,RE)O_{2+x} 입자가 크기 때문에 환원·산화처리를 할 경우에 (U,RE)O_{2+x} 입자가 더욱 잘 떨어져 나간 형태를 보였다. 환원 반응에 의해서 U₃O₈ 입자는 30% 부피수축이 일어나며, U₄O₉(형석구조, 밀도: 11.2 g/cm³)는 UO₂로 상변태시에 2%의 부피수축이 일어나지만 두 입자의 파쇄와 같은 변형은 없었다. 분리대상인 RE 농도가 높은 (U,RE)O_{2+x} 입자는 저온 환원·산화반응 동안 알갱이 형태로 그대로 유지되었다.

4. 결론

복합성분 희토류 원소들 모두 RE 농도가 높은 (U,RE)O_{2+x} 입자에 고농도로 분포하였으며, (U,RE)O_{2+x} 입자는 저온 환원·산화반응 동안 입자형태를 유지하였고, U₃O₈ 입자로부터 떨어져 나왔다. 고온 산화 열처리 온도가 높을수록 U₃O₈ 입자의 파쇄 형상을 통하여 (U,RE)O_{2+x} 입자가

떨어져 나올 확률이 높음을 알 수 있었다.

사 사

본 연구는 교육과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었습니다.

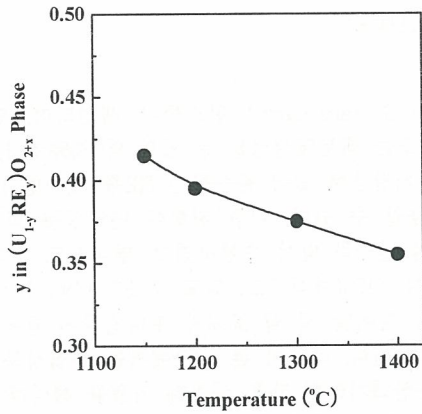


그림 1 열처리 온도에 따른 RE 농도 변화.

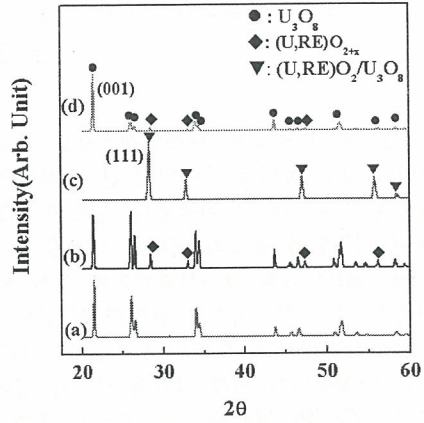
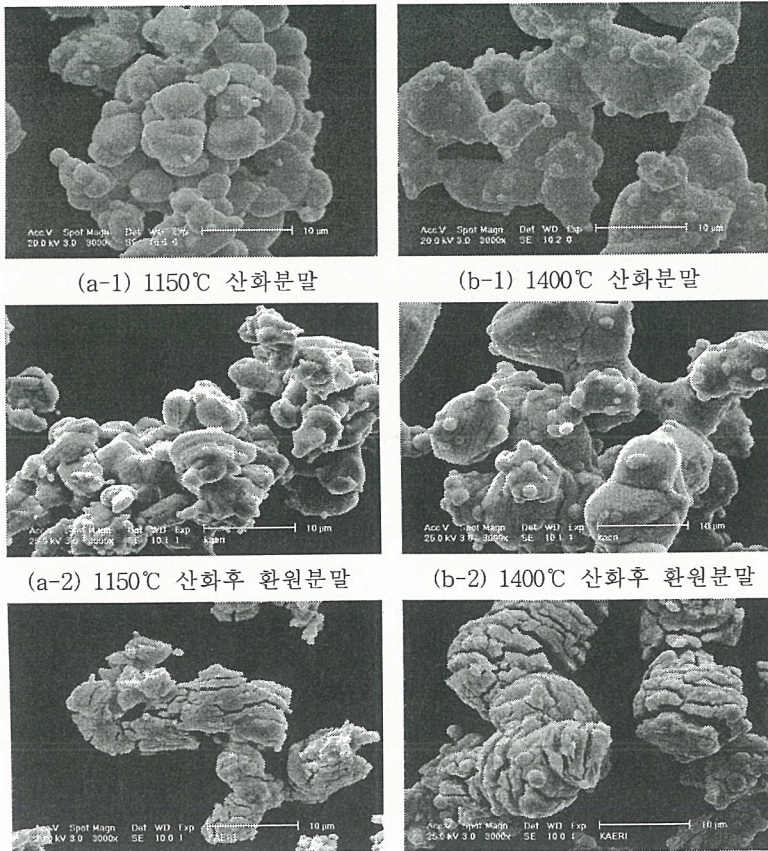


그림 3 환원 및 산화분말의 X선 회절형태.



(a-3) 1150°C 산화후 환원·산화분말 (b-3) 1400°C 산화후 환원·산화분말

그림 2 고온산화처리, 환원 및 산화처리 분말 형상.