

우라늄 산화분말의 Mock-up 금속전환장치  
Mock-up Facility for the Metallization of Uranium Oxide Powders

김익수, 서중석, 홍순석, 이원경, 박성원

한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

사용후핵연료 차세대 관리공정의 핵심 공정인 우라늄 산화물의 리튬 환원에 의한 금속전환 단위공정을 개발하기 위한 연구를 수행하였다. 고온의 LiCl 용융염계에서 미세우라늄 금속분말을 회수하기 위한 방법으로 마그네시아 재질의 다공성 필터를 이용한 직접 여과법의 개념을 적용한 장치의 실험실 규모 검증실험을 통해 공정의 적용성을 평가하였으며, 이를 토대로 20 kgU/batch 규모의 mock-up 금속전환 반응기를 설계 제작하고 mock-up 금속전환 공정의 성능평가 및 공정변수의 최적화 실험을 수행함으로써, 금속전환 단위공정을 완성하였다. 또한 Mock-up 시설의 단위공정간 연계성, 원료물질의 취급 및 이송 방법에 대한 전반적인 분석을 통해 mock-up 금속전환장치의 운전절차와 각 단위공정 및 장치에 대한 성능요건을 확립하였다.

Abstract

This study is to develop an process for metallization of uranium oxide powders by lithium reduction which is one of the key unit processes of an advanced spent fuel management process. A new approach method utilizing the porous magnesia filter to separate and recover the uranium metal powders from the LiCl molten salt was proposed, and the experiments were performed to evaluate the applicability of this concept to the metallization process. A metallizer of 20 kgU/batch scale was made based on the results of the lab-scale experiments. The overall analysis of the relation among unit processes of the mock-up facility was made considering the methods of treatment and conveyance of the feed materials. Based on this results, operation procedure of the mock-up metallizer and the performance requirements of the unit processes were established.

## 1. 서 론

한국원자력연구소에서 원자력연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 개발 중인 사용후핵연료 차세대 관리공정은 고온 리튬 용융염을 사용하여 사용후핵연료를 금속으로 전환시키며, 동시에 그 과정에서 세슘과 스트론튬 등의 고방열 핵종들을 선택적으로 제거함으로써 사용후핵연료의 체적 및 열 부하를 각각 원래의 약 1/4로 감소시켜 사용후핵연료 관리의 경제성 및 안전성을 제고시킬 수 있는 사용후핵연료의 장기 저장 및 이용을 위한 핵비확산성 전처리 공정이다[1, 2]. 사용후핵연료의 금속전환 방법으로는 LiCl 용융염을 매질로 하여 사용후핵연료를 리튬에 의해 금속으로 전환시키는 고온 용융 환원법을 고려하고 있다. 리튬에 의한 환원공정은 Ca 이나 Mg을 사용하는 공정과 비교하여 상대적으로 저온인 650 °C 정도에서도 조업이 가능하며, 장치 재질의 부식면에 있어서도 훨씬 유리하여 일반 스테인레스 강을 사용할 수 있다는 장점을 갖고 있다[3, 4].

리튬에 의한 사용후핵연료의 금속전환 공정은 이와 같은 장점들을 가지고 있는 반면에, 고온의 용융염계에서 생성된 미세한 금속 분말들을 용융염으로부터 분리/회수해야 하는 기술적 난점도 가지고 있다. 이로 인하여 공정개발에 부수적으로 필요한 여러 가지 기초 연구를 장기간 수행해 왔음에도 불구하고 리튬 환원공정은 아직까지 실용화되지 못하고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 리튬 환원공정에서의 이와 같은 문제점을 해결하기 위해서 마그네시아 재질의 다공성 필터를 이용하여 고온의 용융염계에서 우라늄 금속분말을 분리하는 여과법을 제시하여 금속전환 공정에 적용하고자 하였다. 이를 위하여 직접 여과법이 적용된 실험실 규모의 금속전환장치를 이용한 기초실험을 통하여 그 가능성을 입증[5]한 바 있으며, 이 결과를 토대로 Mock-up 규모(20 kg U/batch)의 금속전환장치를 설계, 제작하여 고온의 LiCl 용융염 계에서 미세한 우라늄 금속분말의 여과성, 장치의 운전성 등의 항목에 주안점을 두고 공정의 적용성 평가를 수행하였다. 또한 금속전환공정의 성능평가 및 검증실험 단계에서 발생된 일부 장치의 미비점을 수정 보완하고, 주요 구성장치와 공정변수에 대한 최적화 실험을 수행하였으며, 직접 여과법에 의한 금속전환 장치의 운전성 종합평가를 통해 mock-up 금속전환 세부공정의 기준요건을 분석하고 hot cell 금속전환공정에 적용할 설계 기초자료를 확보하였다.

## 2. Mock-up 금속전환장치의 설계 및 제작

Mock-up 금속전환 장치는 20 kg U/batch 규모이며, 마그네시아 다공성 필터를 이용한 실험실 규모의 요소기술 검증실험 결과를 바탕으로 설계 제작되어 한국원자력연구소의 수송용기 시험시설 건물 내부의 대형 글로브박스 내에 설치하였다. 이 시설에는 사용후핵연료 차세대관리 공정장치의 mock-up 시험을 수행하기 위한 2개의 대형 글로브박스가 있으며, mock-up 실험을 통제하는 운전실과 시료를 준비하는 글로브박스, 그리고 아르곤 가스 및 건조공기 공급 시스템, 진공장치, 배기가스 필터 시스템 등을 갖추고 있다.

Mock-up 금속전환 반응기에 적용한 설계 요건은 다음과 같으며, 표 1에 설계사양을 나

타내었고, 개략도면 및 사진을 그림 1에 나타내었다.

① 직접여과법에 의한 금속분말과 용융염의 분리개념 적용 :

$U_3O_8$  분말의 평균 입자크기(40~50  $\mu m$ )를 고려하여 기공의 크기가 10  $\mu m$  이하인 마그네시아 다공성 필터를 사용. 마그네시아는 고온의 LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염계에 매우 안정한 재질임.

② 금속전환 반응기의 내부를 불활성 분위기로 유지 :

$U_3O_8$ -LiCl-Li 계에서의 금속전환 환원반응에서는 불활성 분위기의 유지가 절대적으로 중요함. 수분 및 산소농도를 100 ppm 이하로 조절하여야 하며, 이를 위해서 반응기에 순수 아르곤 가스를 계속해서 공급하여 반응기 내부가 아르곤 가스 분위기를 유지할 수 있도록 하였음. 또한 시료의 주입구 및 샘플 채취관 등에도 아르곤 공급/배출관을 별도로 설치하여 외부 공기의 유입이 없도록 하였음.

③ Li 금속 용융/정량공급 장치 :

Li 금속을 외부 공기와의 접촉 없이 불활성 분위기의 글로브박스 내에서 계량하여 금속전환 반응기에 공급할 수 있도록 탈착식 형태로 설계하였음. Li 금속 용융을 위한 별도의 가열로 설치. 또한 밸브형태의 stopper를 통하여 용융된 Li 금속의 공급속도를 조절할 수 있도록 하였음.

④ 3단 가열로 :

반응기의 길이가 1,300 mm로 비교적 크기 때문에 길이 방향의 균일한 온도 분포조절에 실패할 경우 용융염이 응고될 염려가 있으므로, 길이 방향으로 균일한 온도를 유지할 수 있도록 가열로를 3단으로 구성하여 각 단의 온도를 독립적으로 조절.

⑤ 3조의 반응기 :

반응기는 주 반응기, 외부 반응기, 용융염 저장용기의 3조의 반응기로 구성됨. 주 반응기에서는 금속전환반응이 이루어지며 마그네시아 필터가 장착됨. 주반응기 하부에는 금속분말이 여과되고 나온 용융염을 포집할 수 있는 용융염 저장용기가 놓임. 공정의 안전성을 고려한 2중 반응관 개념을 도입하여 주반응기와 용융염 저장용기를 외부 반응기 내부에 안착되도록 하였음.

⑥ 마그네틱 드라이브 교반기 :

액체 용융염의 교반시 vortex 방지를 위하여 2조의 프로펠러형 교반익을 설치하여 반응물을 혼합시킬 수 있도록 하였음. 일반적인 교반 구동축은 밀폐성이 떨어지기 때문에 외부 공기가 반응기 내부로 인입될 가능성이 있으므로 이를 방지하기 위하여 밀폐성을 보장할 수 있는 마그네틱 드라이브를 사용하여 반응기 내부를 항상 불활성 분위기로 유지할 수 있도록 하였음.

⑦ 용융염/금속분말 분리 stopper :

금속전환반응 완료 후 생성된 금속분말과 용융염을 분리하기 위하여 주 반응기의 하부를 원추형으로 제작하고 그 아래에 마그네시아 필터를 장착하였음.  $U_3O_8$  분말과 물을 이용한 모의 실험결과에서는, 2조의 교반기가 반응기 내용물을 혼합할 경우 원추형의 경사각

도 30도 이상에서 바닥면에 침전없이 모든 내용물이 반응기 하부로 분리되는 결과를 보였으므로 원추형의 경사각도를 35도로 하였음. 원추형 중앙에는 스테인레스 봉을 가공한 stopper를 설치하여 밸브로 작용할 수 있도록 하였음. Stopper는 반응기 상부에 설치된 공기압 실린더에 의하여 개폐 작동.

### 3. Mock-up 금속전환장치의 운전 및 실험 방법

Mock-up 금속전환 장치의 성능평가 실험은 표 2와 같은 조건에서 수행되었다. Li 금속의 주입 시점에 따른 금속전환율의 변화를 확인하기 위하여, 1차 실험은 염화리튬이 용융된 후 바로 Li 금속을 주입하였고, 2차 실험에서는 염화리튬이 용융되고 10 시간이 경과한 후에 Li 금속을 주입하였다. 실험방법은 다음과 같다. 시료준비 글로브박스에서 계량하여 시료 공급용기에 밀봉 포장된 LiCl 과  $U_3O_8$  분말을 금속전환 장치로 이송하여 시료투입구를 통하여 반응기에 주입한다. 금속전환 장치의 투입구 및 밸브를 닫고 밀폐하고 반응기 내부를 불활성 분위기로 만든 다음 반응기를 650 °C 까지 가열하여 LiCl을 용융한다. 사용된  $U_3O_8$  분말은  $UO_2$  펠렛을 450 °C의 공기분위기에서 산화시켜 분말로 만든 것으로서, 분말의 평균 입자크기는 10~40  $\mu m$  였다. 반응기 내부의 온도가 600°C에 도달하면 아르곤 가스의 주입과 배출을 20 차례 반복하여 반응기 내부의 공기 및 LiCl 용융염에 함유된 수분을 제거하였다. 가열을 시작하여 반응온도인 650 °C에 도달하여 온도가 일정하게 유지되면, LiCl의 용융을 확인한 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 12 시간 경과 후 교반기의 작동을 멈추고, 마그네시아 필터 입구의 stopper를 열어주어 생성된 우라늄 금속분말과 액상의 용융염을 여과하였다. 액상 용융염의 분리 여과는 약 2 시간 이내에 완료되었다. 여과가 끝나면 가열로의 전원을 차단하여 상온으로 냉각시키고, 반응기와 필터를 해체하여 생성된 우라늄 금속분말 및 용융염을 회수하였다.

반응이 끝난 후 채취한 시료로부터 금속전환율을 계산하기 위해서는 우라늄 금속분말의 공기 중 재산화에 의한 무게 이득 분석법을 이용하였다. 금속전환 장치의 운전 결과 얻게 되는 생성물을 XRD에 의해 분석하면 우라늄 금속과  $UO_2$ 의 혼합물질이다. 우라늄 금속과  $UO_2$ 분말을 산화시키면 최종적으로는 안정한  $U_3O_8$ 으로 전환되며 이 때의 무게증가율은 순수한 우라늄일 경우 17.93 %이며, 순수한  $UO_2$ 분말일 경우에는 3.95 %가 된다. 따라서 실험결과 얻은 물질들이 모두 우라늄과  $UO_2$ 로만 이루어진 것이라고 가정한다면 TGA분석에서의 무게증가량으로부터 우라늄과  $UO_2$ 의 함량을 각각 계산할 수가 있다.

## 4. Mock-up 금속전환장치의 실험 결과

### 4.1 LiCl 용융염 내에서 우라늄 산화물의 상변화

우라늄 산화물의 금속전환 반응은 염화리튬 용융염을 매질로 하여 우라늄 산화물과 리튬과의 환원반응에 의하여 일어난다. 리튬은 반응기를 가열하여 염화리튬이 완전히 용융된 후에 공급하게 되는데, 리튬의 공급 시점이  $U_3O_8$  분말의 금속전환율에 영향을 미친다는 사실이 금속전환 반응기의 운전조건을 결정하기 위한 기초실험 과정에서 발견되었다. 리튬을 공급하여 반응을 시작하기 전까지  $U_3O_8$  분말을 염화리튬 용융염 내에서 장시간 가열할 때가 상대적으로 금속전환율이 높게 나타났다. 이 결과로부터 염화리튬 용융염 내에서  $U_3O_8$  분말이 우라늄의 원자가가 다른 우라늄 산화물로 상변화가 일어날 것으로 추정되었으며, 이를 검증하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

불활성 분위기 유지를 위해서 아르곤 가스를 계속 흘려주는 650 °C의 온도 조건에서 반응 용기에 LiCl 300 g과  $U_3O_8$  분말 30 g을 넣고 200 rpm으로 교반하였다.  $U_3O_8$  분말의 상변화를 관찰하기 위하여 이후 5 시간마다 우라늄 산화물의 시료를 채취하여 XRD 분석을 하였으며 그 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 실험 시작 전에  $U_3O_8$ 이었던 우라늄 산화분말은 650 °C의 염화리튬 용융염 내에서 5 시간이 경과하였을 때  $U_3O_8$ 과  $UO_{2.25}(U_4O_9)$ 의 혼합 산화물로 존재하였으며, 시간이 더욱 경과함에 따라  $UO_2$  상이 많이 존재하게 되어 15 시간 이후에서는  $U_3O_8$  상은 사라지고  $UO_2$  상만이 존재하는 것이 관찰되었다. 문헌에 의하면[6],  $U_4O_9$ 는 1123 °C 이상의 온도에서  $UO_{2+x}$ 와  $UO_{ca2.6}$ 으로 분해된다고 보고된 바 있으나, LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염계에서는 650 °C에서도  $U_3O_8$ 이  $UO_2$ 로 전환된다는 것을 알 수 있다. 따라서 금속전환 반응에서 LiCl- $U_3O_8$  분말 용융염에 오랜 시간이 경과된 후 리튬을 공급하여 반응을 일으킬 때가 금속전환율이 높게 나타나는 이유는 이와 같은  $U_3O_8$  분말의 상변화에 의한 것으로 판명되었다.

### 4.2 결과 및 고찰

실험 종료 후 금속전환 장치에서 해체된 마그네시아 필터와 이로부터 회수한 우라늄 금속분말의 모습을 그림 3에 나타냈다. 일부 미전환된  $U_3O_8$  분말로 인하여 전체적으로는 검은색으로 보이고 있으나, 자세히 관찰하면 순수한 우라늄 금속의 고유색인 은백색을 띠고 있는 것을 알 수 있다. 회수한 우라늄 금속분말로부터 5 개의 샘플을 채취하여 XRD 및 TGA 분석을 수행하였고 그림 4와 5에 대표적인 결과를 나타내었다. 금속전환 장치에서 생성된 우라늄 금속분말의 XRD pattern은 그림 4와 같이 순수한 우라늄 금속의 고유 피크와 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. 그림 5는 TGA 분석의 한 예를 나타낸 것으로서, 공기 중 산화에 의한 무게 이득율로부터 계산한 우라늄 금속으로의 전환율은 98.6 % 이다. 표 3에 mock-up 금속전환 장치의 주요 실험결과를 요약해 놓았다. 마그네시아 필터에 포집된 우라늄 금속분말의 회수량은 주입된  $U_3O_8$  분말 대비 97 % 이상의 양호한 결과를 보였다. 용융염 회수탱크를 해체하여 회수한 LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염 또한 초기 주입량의 98 % 이상이 회수되었다.

고온의  $U_3O_8$ -LiCl-Li<sub>2</sub>O-Li 용융염 계에서 수행한 두차례의 금속전환 시험 결과 Mock-up

금속전환 장치는 설계요건에서 의도하였던 모든 기능을 원활히 발휘하는 것으로 평가되었다. 특히 마그네시아 다공성 필터는 열적으로 안정성을 보였으며, 미세한 우라늄 금속분말의 회수성 및 여과성 측면에서도 매우 양호한 것으로 나타났다. 10 kg의  $U_3O_8$  분말을 사용하여 수행한 2차례의 성능평가 실험에서 우라늄 금속으로 평균 전환율은 각각 97.0, 99.6 %로 나타났으며, 특히 2차 실험의 경우에 있어서는 100 %에 가까운 전환율을 보였다. 2차 실험의 경우 반응기에 Li 금속을 주입하여 환원반응을 개시하기 전에 10 시간의 예비 반응시간을 필요로 하므로, 그에 따라 상대적으로 장시간의 운전시간이 소요되며 반응기의 가열에 소모되는 에너지의 양도 많게 되므로 경제성과 효율성 측면에서 Li 금속의 주입시점과 운전방법을 선택해야 할 것으로 사료된다.

## 5. 결 론

금속전환 장치의 재료에 대한 문제점과 우라늄 금속분말과 고온 용융염의 분리 회수의 난점을 해결하기 위하여 직접여과법을 적용한 금속전환공정에 대한 연구개발을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 고온 LiCl 용융염계에서 마그네시아 재질의 다공성 필터를 이용하여 미세 우라늄 금속분말을 회수하는 직접여과법의 개념을 제시하였고, 실험실 규모의 검증 실험을 통해 공정의 적용성을 평가하였으며, 이를 토대로 20 kgU/batch 규모의 mock-up 금속전환 반응기를 설계 제작하고 mock-up 금속전환 공정의 성능평가 및 공정변수의 최적화 실험을 완료하였다. 고온의 용융염과 미세 우라늄 금속분말을 분리하기 위해 제시된 magnesia 재질을 이용한 직접여과법을 적용한 mock-up 금속전환 공정을 완성하였으며, 성능평가 결과 마그네시아재질의 다공성 필터는 고온의 LiCl 용융염계에서 열적 및 내부식 측면에서 안정한 것으로 평가되었다. 마그네시아 필터의 여과속도는  $1.1 \sim 1.2 \text{ cm}^3/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ 로서 비교적 빠른 시간에 여과가 완료되었으며, 금속우라늄 회수율은 99 % 이상이었다. 주요 핵심 Li 금속 용융공급장치, 마그네틱 드라이브 교반장치 및 stopper 밸브 등은 설계요건에 부합된 만족스런 성능을 나타내었다. 또한 Mock-up 시설의 단위공정간 연계성, 원료물질의 취급 및 이송 방법에 대한 전반적인 분석을 통해 mock-up 금속전환장치의 운전절차와 각 단위공정 및 장치에 대한 성능요건을 확립하였다.

## 감사의 글

## 참 고 문 헌

1. Y. J. Shin et al., "Development of Advanced Spent Fuel Management Process", KAERI/RR-2128/2000

2. S. G. Ro et al., "Development of Advanced Spent Fuel Management Process", KAERI/TR-994/98
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. I. S. Kim et al., "Metallization of Uranium Oxide Powders by Lithium Reduction", 한국원자력학회 2002 추계학술발표회(2002)
6. Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed. Vol 23, p 502, John Wiley & Sons (1983)

Table 1. Design specification of the mock-up metallizer

용량	20 kg U/batch
외부 반응기	760(Φ) mm × 1,300(H) mm
내부 반응기	700(Φ) mm × 800(H) mm
용융염 저장	700(Φ) mm × 400(H) mm
재질	SUS 304L
가열로	전원 : AC 440 V
	최대 25 kW
	최대온도 : 800
마그네틱 드라이브	2 sets
	최대 교반속도 : 500 rpm
Impeller	Propeller type
	교반익 : Φ125 mm
마그네시아 필터	기공의 크기 : 10 μm 이하
	크기 : 150(Φ) mm x 180(H) mm, 10(t) mm

Table 2. Operation conditions of the metallizer

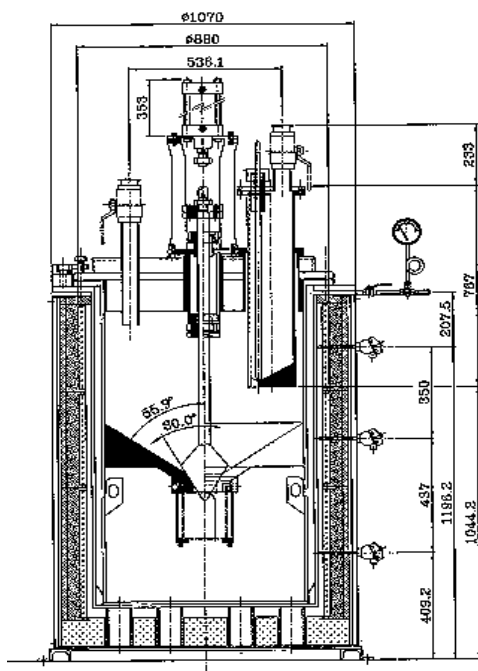
반응물 주입량	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (kg)	10
	Li (kg)	1.63
	LiCl (kg)	100
LiCl 용융염계에서의 Li <sub>2</sub> O 최종 농도 (wt%)		3
Li 과잉량 (%)		30
운전 조건	반응 온도 (℃)	650
	교반 속도 (rpm)	250
	Ar 공급 유량 (L/min)	4
	반응 시간 (hr)	12
	Aging time	1차 운전 : 없음 2차 운전 : 10 시간

Table 3. Experimental results

	1차 실험	2차 실험
금속전환율 (%)	97.0	99.6
우라늄 금속 회수율 (%)	> 97	> 97
LiCl-Li <sub>2</sub> O 용융염 회수율 (%)	> 98	> 99
용융염 여과속도 (cm <sup>3</sup> /min · cm <sup>2</sup> )	1.1*	1.2*

\* 15 cm(D)×20 cm(H)의 magnesia filter를 이용하여 1.5~2 시간 소요





(a)

(b)

Fig. 1. Drawing and the photograph of the metallizer.

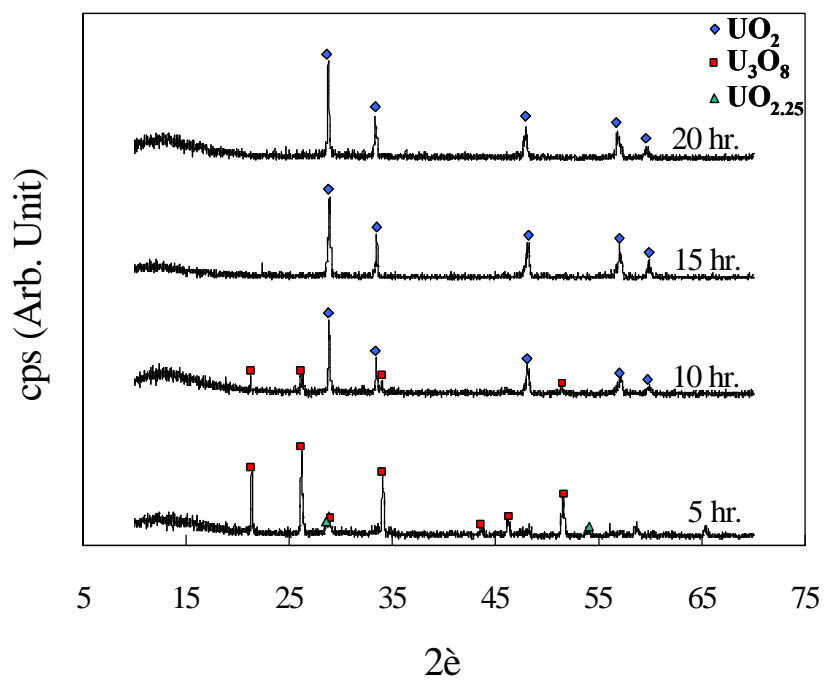


Fig. 2. XRD patterns of uranium oxide powders.



(a)



(b)

Fig. 3. Uranium metal powders

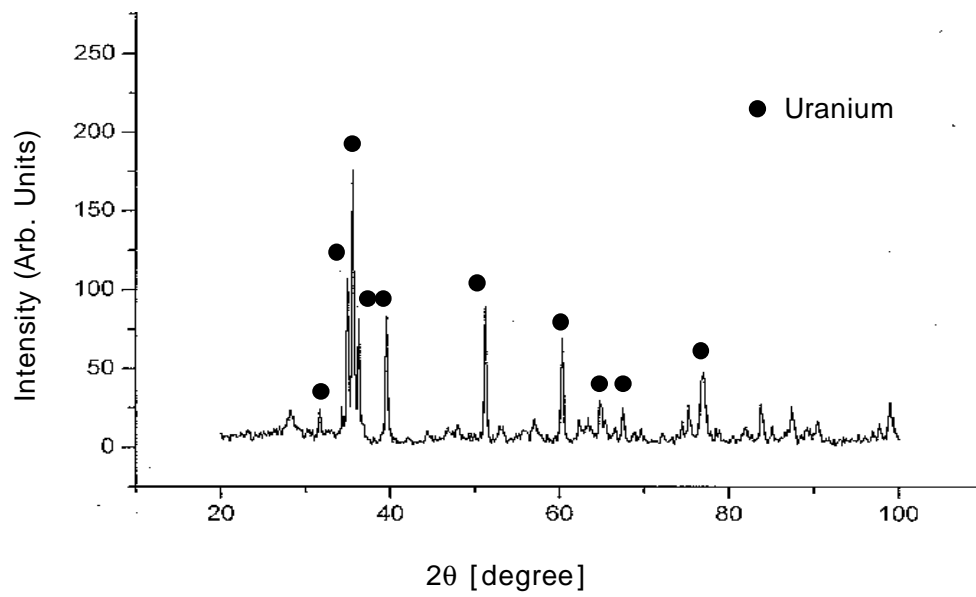


Fig. 4. XRD pattern of uranium metal powders produced.

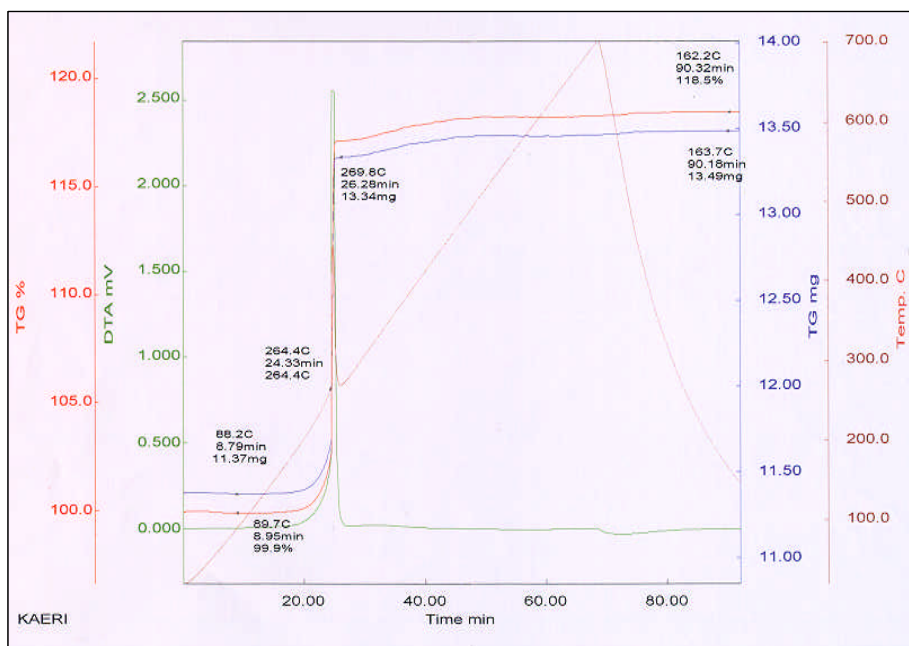


Fig. 5. TGA plot of uranium metal powders.