

## 감손우라늄 폐기물 처리를 위한 금속우라늄 폐기물의 산화실험

### Oxidation Experiment of Metal Uranium Waste for the Treatment of Depleted Uranium Waste

강권호, 곽경길, 김길정

한국원자력연구소\*  
대전광역시 유성구 덕진동 150

#### 요 약

열칭분석기와 XRD를 이용하여 250 °C ~ 500 °C의 온도범위에서 U-Ti 칩의 공기중 산화거동에 관한 연구를 수행하였다. U-Ti 칩은 고온에서 산화되어 산화물로 변하면서 밀도변화에 위한 부피팽창으로 가루로 변하였다. 400 °C 이하에서는  $UO_2$ ,  $U_3O_7$  and  $U_3O_8$  으로 산화되었으며, 약 400°C 이상에서 가장 안정한 화합물인  $U_3O_8$ 으로 완전히 변환되었다. U-Ti 칩의 산화에 대한 활성화에너지는 44.9 kJ/mol이었으며 무게증가에 대한 산화속도는 다음과 같다.

$$dW/dt = 8.4 \times 10^2 e^{\left(\frac{-44.9 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)} \text{ wt \% / min } \quad (250 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 500)$$

where W = weight gain (%), t = time and T = temperature.

#### Abstract

A study was conducted on the oxidation behavior of U-Ti chips (Depleted Uranium, DU chips) using an XRD and a thermogravimetric analyzer in the temperature range from 250 to 500°C in air. At the temperature lower than 400°C, DU chips were converted to  $UO_2$ ,  $U_3O_7$  and  $U_3O_8$  whereas at the temperature higher than 400°C, DU chips were completely converted to  $U_3O_8$ , the most stable form of uranium oxide.

The activation energy for the oxidation of U-Ti chips is found, 44.9 kJ/mol and the oxidation rate in terms of weight gain(%) can be expressed as ;

$$dW/dt = 8.4 \times 10^2 e^{\left(\frac{-44.9 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)} \text{ wt \% / min } \quad (250 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 500)$$

where W = weight gain (%), t = time and T = temperature.

## 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  $19 \text{ g/cm}^3$ 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( $4.2 \text{ kJ/g}$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ )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 감손우라늄합금(U-Si, U-Zr, U-Ti, U-Mo) 폐기물을 약 1200 kg정도 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  $\text{U}_3\text{O}_8$ 으로 변환되어야 한다고 보고하였다[3]. 또한 미국의 오크리지 국립연구소(Oak Ridge National Laboratory, ORNL)에서는 감손우라늄 칩을  $\text{U}_3\text{O}_8$ 으로 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]. 우라늄 합금에 대한 산화거동은 순수 우라늄이나 이산화우라늄에 비해서는 많은 연구가 수행되지 않았다. 그러나 최근들어 순수우라늄의 부식에 대한 저항성 및 기계적 강도 등을 향상시키기 위해 Ti, Mo, Nb, Zr 및 Si 등을 첨가한 합금 등이 개발되면서 이에 대한 연구도 활발히 수행되어 오고 있다.

Antill과 Peakall[7]은 우라늄과 7.3 % Si, 10 % Ti, 5 % V, 10 % Zr, 15 % Mo, 10 % Nb 및 1 % Cu와의 합금을 대상으로  $500^\circ\text{C}$  공기 중과  $500\text{--}1000^\circ\text{C}$ 의 이산화탄소분위기에 산화실험을 수행하여, 온도 및 산화개스에 따라 정도의 차이는 있으나 Si 합금의 경우는 산화속도가 상당히 증가하나 Ti, Mo, Nb 및 Cu 합금의 경우는 반대로 산화속도가 줄어든다고 발표하였다. Greenholt[8]등은  $140^\circ\text{C}$ 에서 산소와 수증기의 존재환경하에서 우

라늄과 0.75 wt%의 Ti합금을 대상으로 산화거동에 대한 연구를 수행하여 비합금 우라늄의 산화거동과 비교하였다. Matsui등은 423-1063 K의 온도 범위에서 공기중 U-20 at% Zr[9]과 U-10 at% Zr 합금[10](878K 이하에서는 U과  $UZr_2$ 의 2상 혼합물 그리고 1008 K 이상에서는 단일 고용체)의 산화현상에 대해 연구하였다. 국내에서는 Kang 등이  $U_3Si$ 합금[11]과  $UZr$  합금[12]에 대한 산화거동연구를 수행하였다. 본 연구에서는 감손우라늄 폐기물의 산화처리를 위하여 칩형태 U-Ti합금의 산화거동에 관하여 250 °C ~ 500 °C의 온도범위에서 공기중 산화실험을 수행하였다. 우라늄 산화물 중 가장 안정된 화합물인  $U_3O_8$ 으로의 변환온도와 산화속도 등을 확인하였다.

## 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 감손우라늄 폐기물의 형태를 나타낸 것이며, 그림 2는 감손우라늄 폐기물에서 절단한 감손우라늄 칩의 시료의 모양을 나타낸 것이다.



그림 1. 감손우라늄 폐기물의 형태



그림 2. 실험에 사용된 감손우라늄 시료

산화실험은 열천칭 분석기를 이용하여 등온조건에서 시간에 따른 산소와의 반응에 의한 시료의 무게 증가로 산화율을 측정하였으며, 산화실험 후 산화물의 형태는 XRD를 이용하여 확인하였다. 본 실험에서 사용한 열천칭 분석기는 공업분석을 주목적으로 만들어진 상용화된 LECO사의 Mac 400 열천칭 분석기를 사용했으며, 그림 3은 본 실험에서 사용한 실험장치를 나타내었다. 이 장치는 가열로, 가열로 제어 및 자료수집 계통과 가스 흡배기 설비 등의 3부분으로 구성되어 있다. 전기로의 온도범위는 50°C-950°C이며, 분당온

도 증가율은 0℃에서 100℃까지 조절 가능하다. 도가니는 시편과의 반응을 피하기 위하여 알루미늄 도가니를 이용하였다. 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 gas와 공기가 입구로 유입되며, 배기가스가 배출구로 배출되어 진다. 실험은 공기 중, 대기압 상태에서 수행되었다. 시편을 알루미늄 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<sup>3</sup>/hr씩 주입한다. 실험온도까지 가열되면 알곤의 주입은 차단되고 산화재인 공기가 0.6 m<sup>3</sup>/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 자동기록 된다.

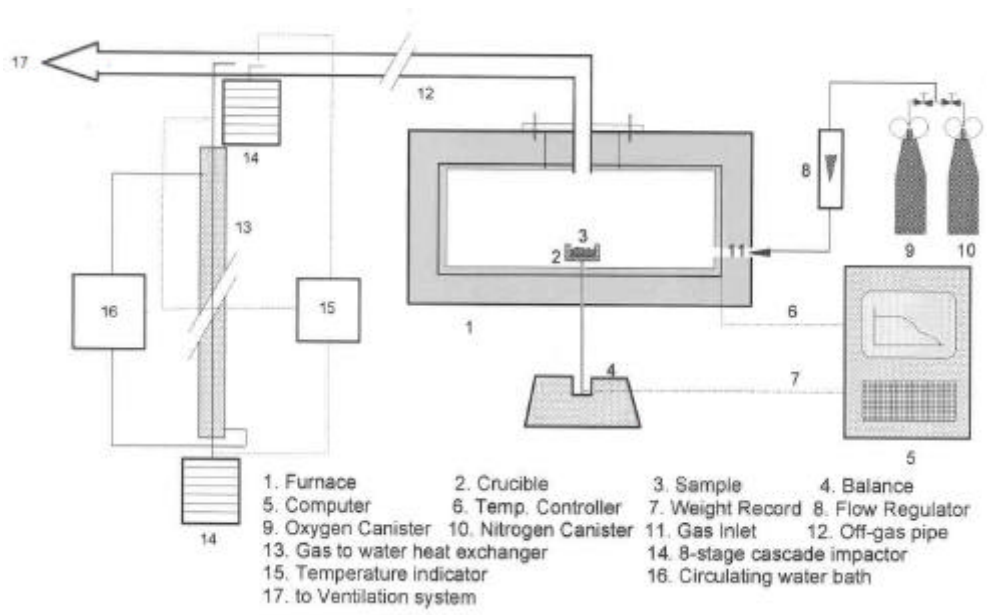


그림 3. 열천칭 분석기의 개략도.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 산화반응과 XRD

일반적으로 금속우라늄, 우라늄합금 및 이산화우라늄은 산화중 얇은 판상이나 고운 가루형태로 부서지는 것으로 알려져 있다. Baker[13]등은 금속우라늄의 산화실험을 통해서 400 ℃이하의 저온영역에서는 얇은 산화층이 형성되어 판상으로 깨어지며, 625 ℃이상

의 고온영역에서는 산화분말이 쉽게 떨어진다고 발표하였다. 그림 4는 250 °C, 300 °C, 400 °C 와 500 °C의 온도에서 산화반응이 끝난 후 시료의 형상을 보여 준다. 그림에서 보는 바와 같이 산화반응이 끝난 후, 시편인 감손우라늄 칩의 형상은 250°C의 저온 영역에서는 몇 조각으로 부서졌으며, 350°C에서는 더 작은 조각으로 부서졌다. 온도가 더 높아질수록 더 고운 가루로 변환되었다. 이는 U-Ti합금의 밀도와 산화물의 밀도차이에 의한 내부응력에 의한 것으로서 산화가 많이 진행될수록 밀도차이가 더 커지게 되고 이로 인해 시료는 더 작게 부서지는 것으로 생각된다. 한편 U-Ti 감손우라늄 칩 산화물의 산화형태를 파악하기 위하여 열칭분석 및 X선회절 형태를 분석하였으며, 그림 5는 250 °C, 300 °C, 350 °C와 400 °C 온도에서의 X선회절분석 결과를 각각 보여준다. 분석 결과 감손우라늄 칩의 산화물은  $UO_2$ ,  $U_3O_7$ 과  $U_3O_8$  형태로 나타났다. 즉, 온도 범위가 250°C에서 300 °C에서는  $UO_2$ ,  $U_3O_7$ 과  $U_3O_8$ 이 모두 나타났다. 이 온도범위에서는 완전 산화가 이루어지지 않았으나, 가장 안정한 형태의 우라늄 산화물인  $U_3O_8$ 의 강도가 약하게나마 나타나기 시작했다 온도가 350°C에서는  $UO_2$ 는 나타나지 않았으며  $U_3O_7$ 과  $U_3O_8$  이 나타났다. 한편 400 °C이상의 온도 범위에서는 감손우라늄 칩이  $U_3O_8$ 으로 완전히 변환되었다.

### 3.2 산화율

금속우라늄의 산화거동에 영향을 미치는 인자는 주로 온도, 습도, 산소의 분압, 시편의 부피와 무게의 비, 중성자에 의한 조사정도, 시편의 연마방법, 불순물등이다. 이 중에서 온도의 영향이 가장 큰 것으로 발표되어 있으며 습도와 산소의 분압은 범위에 따라 작용하는 영향이 다르게 나타난다. 산화율은 주로 시간과 산화에 따른 무게증가와와의 관계로 설명되며 온도 범위에 따라 선형, 2차, 3차 및 지수함수의 관계를 나타내며 때로는 이들 관계의 조합으로 나타나는 경우도 있다. Bennet[14-16]등은 온도가 산화율에 가장 큰 영향을 미치며, 50°C에서 300°C로 온도가 증가할 경우 산화율이  $10^6$ 이상 증가한다고 발표하였다. Greenholt[17]등은 140°C에서 산소 와 수증기의 존재환경하에서 우라늄과 0.75 wt%의 Ti합금을 대상으로 산화거동에 대한 연구를 수행하여 비합금 우라늄의 산화거동과 비교하였다. U-0.75Ti 합금은 수증기와 반응하여  $UO_2$ 와 수소를 생성하였으며, 반응속도는 수증기압력의 1/2.1승에 비례하였다. 산소와의 반응에서도 역시  $UO_2$ 를 생성하였으며 반응속도는 선형적으로 약  $3.2 \times 10^{-3} \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{h}$  였다. 산소의 분압이 0.067-133.3 kPa 사이에서는 산소의 압력과 무관하며 산소의 압이 0.013 kPa 이하에서는 산화속도가  $1.9 \times 10^{-3} \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{h}$ 로 약 40% 줄었다고 발표하였다. 산소와 수증기가 혼합된 상태하에서는 산소와 우선적으로 반응하였고, 산소가 고갈될때까지 약  $3.3 \times 10^{-3} \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{h}$ 의 선형적인 속도로 반응하다가 산소가 소모된 후에 반응은 합금과 수증기의 반응 현상으로 변화한다고 발표하였다. 표 1은 온도에 따른 공기 중 산화율을 나타낸 것이다. 그림 6은 250-500°C의 온도 범위에서 시간에 따라 산화에 의한 무게 증가를 나타낸 것으로 온도가 250°C에서 300°C의 범위에서의 무게증가는 시간에 따라 거의 직선적으로 증가하며, 산화초기에는 산

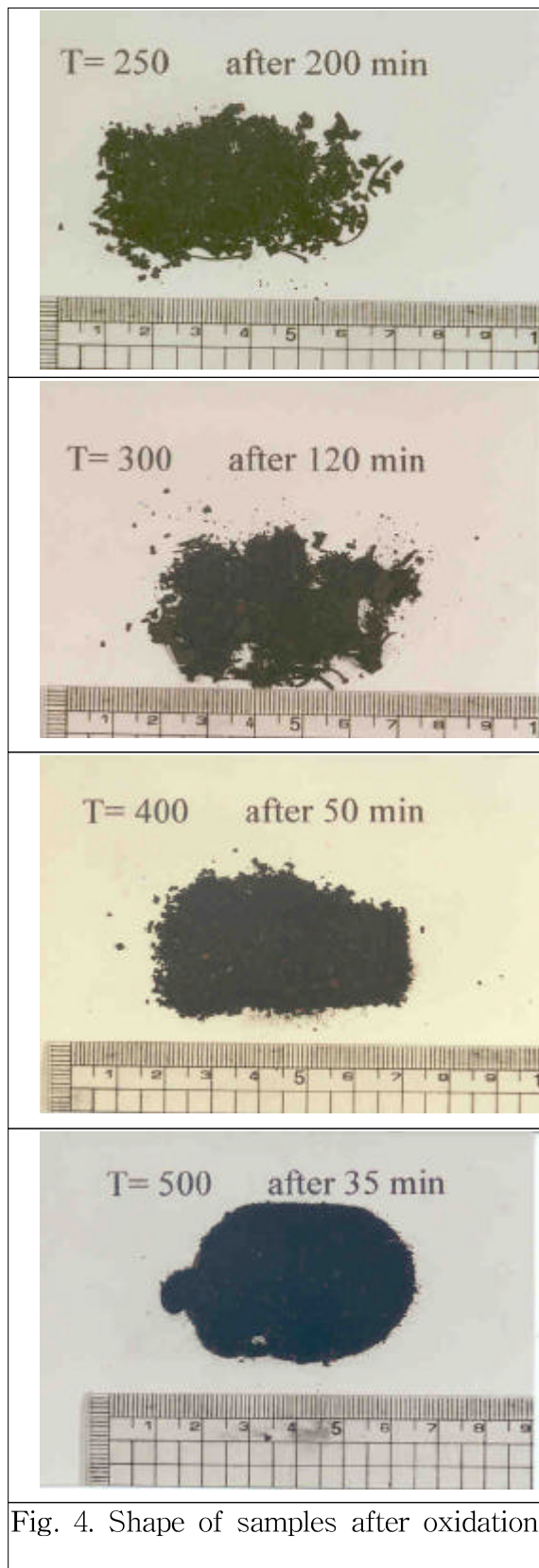


Fig. 4. Shape of samples after oxidation.

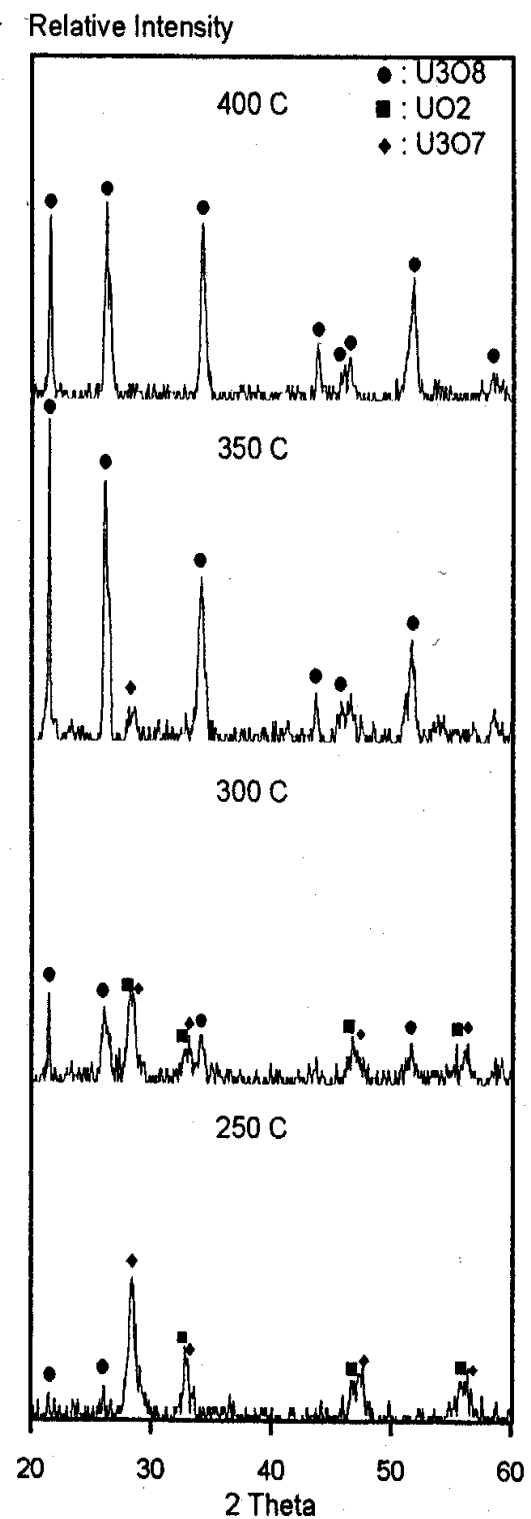


Fig. 5. XRD patterns of the products after oxidation.

화반응이 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<sub>3</sub>O<sub>8</sub>이 형성되면서 부피팽창으로 시편 표면이 깨어지기 시작하여 반응면적의 증가로 반응이 빠르게 일어나는 것으로 보인다.

Kang[11, 12]등은 U<sub>3</sub>Si 합금과 UZr 합금의 공기중 산화실험에서 산화율을 다음과 같이 발표하였다.

$$U_3Si : dw/dt = 2.47 \times 10^6 e^{\left(\frac{-69.65 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)} \quad (1)$$

$$UZr : \frac{dw}{dt} = 1.41 \times 10^6 e^{\left(\frac{-57.02 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)} \quad (2)$$

그림 6은 온도의 역수와 무게 증가와의 관계를 나타내었으며, 이 경우에 대한 아르헨니우스 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 활성화에너지 69.65 kJ/mol[11] 및 U-Zr 합금의 활성화에너지 57.02 kJ/mol[12] 보다 적게 나타났다. 이는 감손우라늄 시편에 기공이 많이 존재하고 있어 다른 실험의 시편보다 반응면적이 넓기 때문에 산화가 쉽게 일어나는 것으로 생각된다. 활성화에너지를 이용한 산화속도식은 다음과 같이 표현된다. 즉

$$dw/dt = 8.4 \times 10^2 e^{\left(\frac{-44.9 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)} \text{ (wt\%/min)} \quad (3)$$

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

표 1. 감손우라늄 폐기물(U-Ti)의 산화율

Temp.(℃)	oxidation rate, wt%/min		
	10 wt% weight gain of U-Ti chip	U <sub>3</sub> Si[11]	UZr[12]
250	0.0288	0.0002	
300	0.065	0.001	0.085
350	0.15	0.008	0.237
400	0.256	0.023	0.550
450	0.43		1.247
500	0.882		1.717

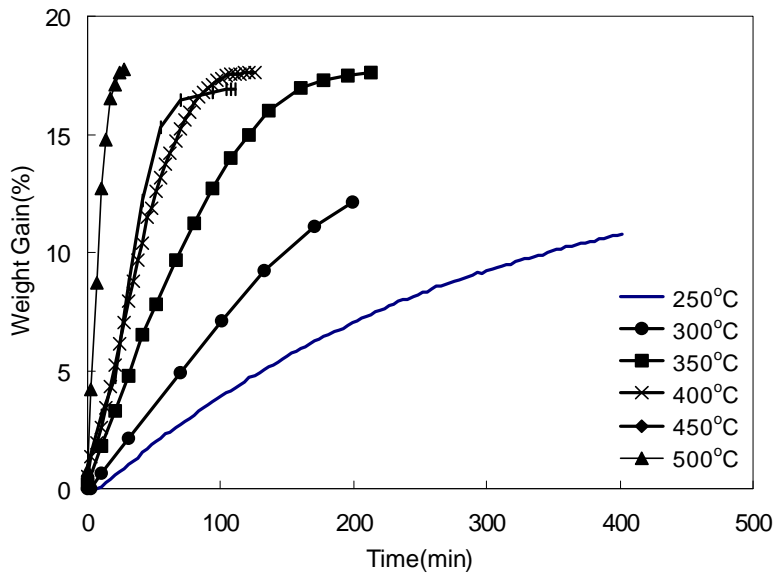


그림 6. 시간에 따른 온도별 무게증가

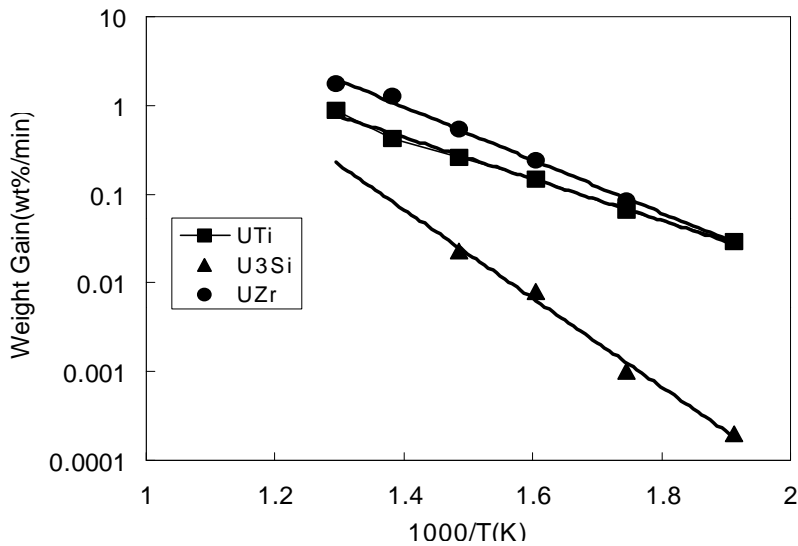


그림 7. 온도의 역수에 따른 산화율

#### 4. 결론

본 연구에서는 U-Ti 칩의 산화실험을 통하여 다음과 같은 결론을 내렸다.

1. U-Ti 칩은 고온에서 산화되어 산화물로 변하면서 밀도변화에 위한 부피팽창으로 가루로 변하였다.
2. 온도 범위가 250°C에서 300°C에서는  $UO_2$ ,  $U_3O_7$ 과  $U_3O_8$ 이 모두 나타났으며, 이 온도 범위에서는 완전 산화가 이루어지지 않았다.
3. 온도가 350°C에서는  $UO_2$ 는 나타나지 않았으며  $U_3O_7$ 과  $U_3O_8$ 이 나타났다. 한편 400°C 이상의 온도 범위에서는 감손우라늄 칩이  $U_3O_8$ 으로 완전히 변환되었다.



4. 산화가 일어나는 활성화에너지는 44.9 kJ/mol로서 우라늄금속, U<sub>3</sub>Si 및 , UZr보다 적게 나타났다. 활성화에너지를 이용한 산화속도식은 다음과 같다.

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

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

## 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

## 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. J. E. Antill and K. A. Peakall, J. Less-Common Metals, 3(1961) 239
8. Charles J. Greenholt and Lawrence J. Weirick, J.Nucl.Mater. 144(1987) 110
9. Tsuneo Matsui, Takanobu Yamada, Yasushi Ikai and Keiji Naito, J.Nucl.Mater. 199(1993) 143
10. Tsuneo Matsui, Takanobu Yamada, J. Nucl. Mater. 210(1994) 172
11. K.H. Kang, K.S.Kim, K.J. Kim, Y.C. Seo and Y.M. Park, J. Nucl. Mater. 228(1996) 220,
12. K.H. Kang, K.J. Kim, H.K. Shin, C. Kim and Y.M. Park, Korean J. Chem. Eng. 15(1998) 439
13. L. Baker, J. R. and J. D. Bingle, J.Nucl.Mater. 20, pp.11-21, 1966.
14. M. J. Bemmett, B. L. Myatt and J. E. Antill, J.Nucl.Mater. 50(1974) 2
15. M. J. Bemmett, B. L. Myatt, D. R. V. Silvester and J. E. Antill, J. Nucl. Mater. 57(1975) 221
16. M. J. Bemmett and B. L. Myatt, J.Nucl.Mater. 66(1977) 37
17. Charles J. Greenholt and Lawrence J. Weirick, J.Nucl.Mater. 144(1987) 110