

레늄을 흡착한 칼슘 필터의 휘발에 따른 활성화 에너지 계산

양재환, 나상호, 이정원, 강권호

한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 1045

yjh98@kaeri.re.kr

1. 서론

사용후핵연료를 전해정련 및 전해환원 공정을 거쳐 재활용하는 파이로프로세스가 원활히 진행되기 위해서는 전처리 단계로서 핵연료집합체의 절단, 피복관 제거, 그리고 핵연료에 포함된 다량의 핵분열 생성물을 휘발시키는 일련의 공정을 거쳐야만 한다. 이 중 고온 voloxidation 공정은 UO_2 를 U_3O_8 으로 산화시키고 핵분열생성물을 기체로 휘발시키는 공정으로서 핵연료 속에 포함된 세슘, 테크네튬, 아이오딘 등의 다양한 핵종들이 휘발된다[1]. 여기서 발생하는 배기체는 다양한 재질의 필터에 선택적으로 흡수되며, 배기체를 포집한 폐 필터는 적절한 고화 공정을 거쳐 건전성이 확보된 고화체로 제작되어 처분장으로 보내진다. 배기체 포집 필터 중 칼슘 필터는 테크네튬을 주로 포집하며, 안정하게 포집된 기체는 칼슘 필터 속에서 칼슘 테크네튬 산화물 ($Ca(TcO_4)_2$)을 형성한다. 일반적으로 고화체 제작을 위해서 수백도 이상의 온도 조건을 필요로 하므로 특정 온도에서의 배기체의 휘발 정도를 파악하는 것은 고화체 연구에 필수적이라 할 수 있다. 본 논문에서는 테크네튬을 포집한 칼슘필터를 모사한 레늄 흡착 칼슘 필터의 휘발실험을 통해 온도에 따른 레늄의 휘발 정도를 분석하였고, 이로부터 레늄기체의 활성화 에너지를 계산하였다.

2. 본론

2.1 레늄 포집 칼슘 필터의 휘발 실험

테크네튬 (Tc-99)은 인공 방사성 원소로서 실험재료로 사용하기가 어렵기 때문에 대체물질로서 물리적, 화학적 성질이 유사한 레늄 (rhenium; Re) 원소를 실험에 사용하였다[2]. 칼슘필터의 제조 및 핵종 흡착실험에 대한 설명은 참고문헌[3]에 상세히 기술되어 있다. 레늄을 흡착한 칼슘필터에 대하여 TGA 장비를 이용하여 1023 K에서 1223 K까지 50 K의 온도 간격으로 7시간 동안 등온을 유지하며 레늄 기체의 휘발에 따른 질량 감소를 관찰하였다. 그림 1은 시간에 따른 칼슘필

터의 질량 변화를 온도별로 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 실험 온도가 올라갈수록 질량감소가 커지는 것을 볼 수 있는데, 이는 온도가 높을수록 칼슘필터에 결합된 레늄화합물의 탈착에 필요한 에너지를 쉽게 공급받기 때문이다. 칼슘필터에 흡착된 레늄에 대한 휘발된 레늄기체의 비율은 온도 증가에 따라 2.4 wt%에서 19 wt% 정도인 것으로 나타났다. 이를 통해 판단할 때 테크네튬을 포집한 칼슘필터를 이용해 고화체를 제작할 경우 대략 1000 K 이하에서 운영되는 고화 공정을 채택해야 테크네튬 휘발로 인한 이차 폐기물의 발생을 방지할 수 있을 것이다.

2.2 레늄 산화물의 활성화 에너지 계산

레늄 휘발 실험 결과를 이용하여 레늄 산화물의 활성화 에너지를 계산하였다. 일반적으로 레늄은 상온에서 Re_2O_7 , ReO_3 , ReO_2 의 세 가지의 고체 상태로 존재하는 것으로 알려져 있다[4]. 고체 상태의 레늄 산화물은 흡열반응을 통해 기체상태로 휘발하며 그에 따르는 반응식은 아래와 같다.

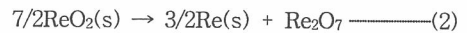
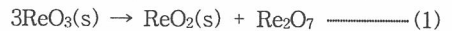


그림 1로부터 각 온도별 시간에 따른 레늄휘발식을 구하면 다음과 같다.

$$w = 0.00194 t + 0.0022 \text{ (1023 K) ——— (3)}$$

$$w = 0.00293 t - 0.0715 \text{ (1073 K) ——— (4)}$$

$$w = 0.00492 t - 0.1683 \text{ (1123 K) ——— (5)}$$

$$w = 0.00832 t - 0.2658 \text{ (1173 K) ——— (6)}$$

$$w = 0.01548 t + 0.0709 \text{ (1223 K) ——— (7)}$$

여기서 w , t 는 각각 휘발된 레늄의 양(mg)과 시간(분)을 의미한다. 이로부터 각 온도별 레늄휘발률 (dw/dt)이 계산되며, 이를 통해 얻어진 Arrhenius 그래프는 그림 2와 같다. 반응양론적인 관점에서 레늄 휘발률을 고찰했을 때 일반적으로 다음의 수식이 성립한다.

$$dw/dt = k(1-x)^n \text{ ----- (8)}$$

여기서 n, k는 각각 반응차수와 Arrhenius 상수를 의미한다. 또한 Arrhenius 관계식은 아래의 식으로 주어진다.

$$k = Z \cdot \exp^{-E_a/RT} \text{ ----- (9)}$$

여기서 Z, E_a, R, T는 각각 pre-exponential 상수, 활성화 에너지, 기체상수, 절대온도를 의미한다. 식 (8)과 (9)로부터 아래의 관계식을 얻을 수 있다.

$$\ln(dw/dt) = \ln(Z) - E_a/RT + n \ln(1-w) \text{ --- (10)}$$

그림 2의 Arrhenius 그래프로부터 다음의 방정식을 얻을 수 있다.

$$\ln(dw/dt) = 6.30 - 12939.27/T \text{ ----- (11)}$$

R = 5.86 cal/(mol · K)과 식 (10)과 (11)로부터 레늄산화물 휘발에 필요한 활성화 에너지는 다음의 값으로 계산된다.

$$E_a = 76.85 \text{ kcal/mol, } (1023 \leq T(K) \leq 1223) \text{ --- (12)}$$

Battles는 질량분광계를 이용한 실험으로부터 고체상태의 ReO₂로부터 기체상태의 ReO₇으로 변하는 반응에 소요되는 활성화에너지를 961-1087 K 영역에서 (93.5 ± 0.7) kcal/mol 으로 제시하였다[4].

3. 결론

레늄을 포집한 칼슘필터의 휘발 실험을 통해 테크네튬을 포집한 필터를 고화 처리할 경우 테크네튬의 휘발을 최소화하기 위해서는 대략 1000 K 이하의 고화공정을 적용해야 함을 알 수 있었다. 휘발 실험을 통해 얻어진 결과로부터 온도 1023-1223 K에서 레늄 산화물의 휘발에 필요한 활성화에너지는 76.85 kcal/mol로 계산되었으며, 이는 Battles가 961-1087 K 영역에서 계산한 (93.5 ± 0.7) kcal/mol 보다 대략 17 kcal/mol 정도 작은 값이다.

4. 참고문헌

- [1] Kee Chan Song, G. I. Park, J. W. Lee, J. J. Park, and M. S. Yang, "Fractional Release Behavior of Volatile and Semivolatile Fission Products During a Voloxidation and OREOX Treatment of Spent PWR Fuel", Nuclear Technology, 162, pp. 158-168 (2008).
- [2] N. M. Boag and H. D. Kaesz, "Technetium and Rhenium", Oxford, pp. 161-242, (1982).
- [3] Jang Jin Park, J. M. Shin, J. H. Kim, and K. C. Song, "Trapping Characteristics of Rhenium Using Different Trapping Material", Journal of the Korean Society of Thermophysical Properties, 2(2), pp. 70-78, (2008).
- [4] J. E. Battles, G. E. Gundersen, and R. K. Edwards, "A Mass Spectrometric Study of the Rhenium-Oxygen System", The Journal of Physical Chemistry, 72(12), (1968).

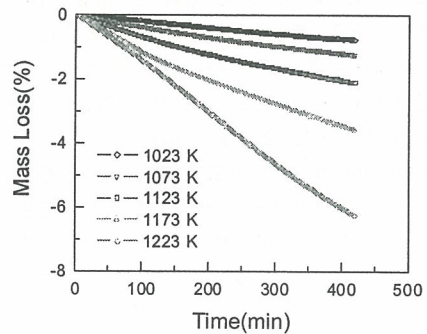


Fig. 1. Mass loss curves of rhenium trapping filters

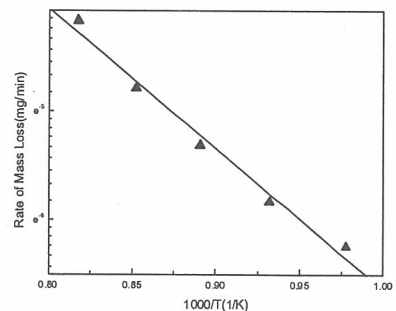


Fig. 2. Rate of mass loss versus 1000/T