

Development of a Simulation Program for the Li-Reduction Process of PWR Spent Fuel

PWR 사용후핵연료의 Li 환원과정 모사 프로그램 개발

Yun-Hee Lee, Hee-Sung Shin, Ji-Woon Jang, Ho-Dong Kim and Ji-Sup Yoon

Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Deokjin-dong, Yuseong-gu, Daejeon

yunhlee@kaeri.re.kr

이윤희, 신희성, 장지운, 김호동, 윤지섭

한국원자력연구소, 대전시 유성구 덕진동 150번지

(Received August 11, 2006 / Approved September 06, 2006)

Abstract

In this paper a computer program was developed, which simulates the Li reduction process of PWR spent fuel, and the amount of a produced metal or chloride compound was calculated at the various amount of Li with the program. It establishes a database, which is composed of some characteristics related to a chemical reaction equation and thermodynamic data, and it calculates the transformed rate of PWR spent fuel oxide at the certain amount of Li by using the database as input data. As the results of the performance test of the program, it was validated that the transformed values of oxides, except for Eu_2O_3 and Sm_2O_3 , were almost the same to within about a 6 % error with those calculated by the previous code and that the calculated amount of Li was also exactly consistent with the theoretical one, which is used for a complete reaction of each oxide in a single chemical reaction. A relationship between Li and the transformed metal of each oxide was analyzed on the basis of the quantities calculated with the verified development program. Of the results, when the amount of Li was given to be 250 mole, the 83.73 percentage of UO_2 was transformed into U while the remainder was still to be UO_2 . In addition, it was appeared that the 297 mole of Li was needed to completely convert UO_2 into U.

Key Words : Li reduction, PWR Spent Fuel, chemical equilibrium, metalization

요 약

본 연구에서는 Li 환원법에 의한 PWR 사용후핵연료의 금속전환과정을 모사하는 프로그램을

개발하였고 이를 이용하여 Li의 양에 따른 사용후핵연료 산화물의 금속 및 염화물 전환량을 계산하였다. 이 프로그램에서는 Li 환원과정의 화학반응에 관련된 특성치와 열역학데이터를 데이터베이스화하고 이를 입력 데이터로 사용하여 특정 Li 양에 의한 산화물의 반응결과를 전환률로 계산한다. 개발 프로그램의 성능을 평가한 결과, Eu_2O_3 와 Sm_2O_3 를 제외한 나머지 산화물은 기존 코드 결과값과 6% 이내의 상대오차로 잘 일치하고 각 산화물의 개별반응에서 산화물의 완전 전환에 필요한 Li 양의 계산값도 이론적 계산값과 정확히 일치함을 확인하였다. 또한 검증된 개발 프로그램을 이용하여 산화물별 Li과 금속전환률의 관계를 분석한 결과, 그 중에서 Li이 250 몰로 주어졌을 때 UO_2 의 83.73%는 U로 전환된 반면 나머지는 산화물로 잔존하였고, 100% U로 전환시키는데 필요한 Li의 양은 297 몰로 나타났다.

중심단어 : Li 환원법, PWR 사용후핵연료, 화학평형상태, 금속전환

I. 서론

미국 ANL(Argonne National Laboratory)에서 개발한 사용후핵연료 산화물을 금속 또는 염화물로 변환시키는 Li 공정은, Li에 의한 환원공정, Li 환원공정에서 생성된 Li_2O 를 Li으로 재환원하는 공정, 백금족 및 우라늄을 분류하기 위한 electrorefining 공정, 그리고 초우란(transuranium: TRU) 및 일부 희토류(rare earth: RE)의 금속 추출을 위한 TRU 추출공정 등으로 구성되어 있다[1]. 이러한 Li 공정에 의해 사용후핵연료 산화물을 금속전환물로 변환시키고 그 전환량을 얻기까지는 시간과 비용이 많이 들기 때문에 이를 사전에 예측하기 위한 방법으로서 실험데이터를 기준으로 검증된 컴퓨터 코드를 이용하는 방법이 선호되고 있다. Li 공정을 시뮬레이션한 컴퓨터 코드에는 SLG(simple but robust algorithm) 알고리즘을 이용한 GC 코드[1]가 있고 이와 유사한 코드를 개발하기 위한 시도가 있었다[2-4].

사용후핵연료 산화물의 금속전환과정에서 고려되는 전환물의 양은 완전히 전환된 금속의 전환량을 대상으로 하기 때문에 기존의 컴퓨터 코드에서도 이 상황을 고려하여 Li의 양이 충분히 주어진 상태에 대한 전환량의 계산결과를 제시하고 있다[1]. 그러나 실험자 입장에서 Li의 양이 충분히 주어질 때보다는 부족할 때 생성되는 전환물의 전환률이 얼마인지에 더 관심을 가질 것이다. 또한 이러한 컴퓨터 코드의 결

과는 KAERI의 ACP시설 설계시 차폐설계 등에 참고 문헌[1]의 결과값을 사용했던 것처럼[5] 차후에 사용후핵연료 산화물의 금속전환 공정시설 설계시 고려해야 하는 차폐설계 등에 inventory 데이터로 유용하게 사용될 수 있을 것이다. 따라서 여러 가지 측면에서 볼 때 사용후핵연료 산화물의 금속전환과정을 모사하고 특히 Li 양에 따라 생성되는 전환물의 전환률을 정확히 계산할 수 있는 컴퓨터 코드를 개발할 필요가 있다.

본 논문에서는 기존 컴퓨터 코드의 알고리즘 및 결과값을 기준으로 Li 환원법에 의한 PWR 사용후핵연료의 금속전환과정 모사 프로그램을 개발하고, 기존 코드에 의해 계산된 결과값과 각 산화물의 개별반응에 필요한 Li의 이론적 계산값을 기준으로 개발프로그램을 검증하였다. 또한 개발된 프로그램을 이용하여 Li 양에 따라 생성되는 금속전환률과 미전환률을 각 산화물별로 계산하고 전환률에 대한 Li의 영향을 분석하였다.

II. 방법 및 이론적 배경

가. Li 환원공정과 Li 회수공정

Figure 1은 시뮬레이션 하고자 하는 공정의 flow sheet를 나타내며 이 공정은 Li 공정을 구성하고 있는 여러 공정 중에서 Li 환원공정과 Li 회수공정으로 이루어진 공정이다. Li 환원공정에서는 650 °C의 LiCl

용융염 속에 녹아 있는 Li를 이용하여 사용후핵연료 산화물을 금속 또는 염화물로 전환시킨다. 생성된 금속전환물과 염화물을 분리시키기 위하여 금속전환물은 LiCl 용액으로부터 회수하고 LiCl에 녹아있는 염화물은 그 상태로 Li 회수공정으로 이동시킨다. Li 회수공정은 LiCl에 녹아 있는 염화물 중에 포함되어 있는 Li₂O를 Li으로 재환원 시키는 공정이다. 회수된 금속전환물의 틈 사이로 염화물이 소량 떨어져오며 그 양이 대략 2.3 %로 알려져 있다[1]. 따라서 Li 회수공정으로 이동되는 염화물의 양은 Li 환원공정에서 생성된 염화물의 97.7 %이다. Li 회수공정은 전류가 흐르는 상태에서 카본(C)을 이용하여 전기적인 화학반응을 유도함으로써 Li을 회수하여 다음 배치의 Li 환원공정에 투입시킨다. 그 외 염화물 중에서 Li 산화화합물을 제거한 나머지 염화물은 Zeolite를 이용하여 약 1 %를 제거시킨 후 다음 배치의 Li 환원공정에 반영시키고, 금속전환물에 떨어진 2.3 %의 염화물도 마찬가지로 다음 배치의 Li 환원공정에 반영시킨다.

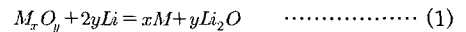
나. 화학평형상태 모사 알고리즘

화학평형상태는 반응크기(ξ)의 함수로 표현되는 화학반응의 깃스자유에너지 값($\Delta g_l(\xi)$)이 0인 상태를 의미하며 이 상태는 정반응속도와 역반응속도가 같은 화학평형상태다[6]. 평형상태에서의 반응크기 ξ 를 안다면 반응에 참여한 반응물과 이 반응에 의해서 생성되는 생성물의 양을 알 수 있다.

참고문헌[1]에서 제시된 바와 같이 Li 환원공정에서 이루어지는 사용후핵연료 산화물의 화학반응을

구성하는 반응물 및 생성물은 서로 다른 여러 상태 (multiphase)를 갖는다. 화학반응의 평형상태를 시뮬레이션 하는 프로그램에는 NASA 및 SOLGAS와 같은 유명한 코드가 있으나 이들 코드는 여러 상태를 포함하는 화학반응을 시뮬레이션 하기에 부적절한 것으로 알려져 있다[1]. GC 코드는 이러한 문제를 해결하기 위해서 SLG 알고리즘을 사용하였으며 이 알고리즘에서는 Newton-Raphson 기법을 이용하여 화합물의 여러 상태가 고려된 반응 깃스자유에너지 값이 0인 해를 수치적으로 구함으로써 평형상태에 해당하는 반응크기를 구한다[1].

사용후핵연료 산화물을 악티나이드, 핵분열생성물, 희토류 그리고 백금족으로 편의상 분류하였다. 악티나이드 및 백금족을 예로 들어 Li 환원공정에서 이루어지는 사용후핵연료 산화물의 화학반응에 대한 깃스자유에너지를 정의하면 다음과 같은 반응식을 기준으로 반응 깃스자유에너지가 결정된다.



식(1)에서 $M=U, TRU$ 또는 NM , $x = 1$ 또는 2, 그리고 $y = 1, 2$ 또는 3이고 식(1)에 대한 반응 깃스자유에너지를 정의하면 다음 식과 같다.

$$\begin{aligned} \Delta g_l &= x\mu_M + y\mu_{Li_2O} - \mu_{M_xO_y} - 2y\mu_{Li} \quad \dots\dots\dots (2) \\ &= x\mu_M^0 + y(\mu_{Li_2O}^0 + RT\ln\gamma_{Li_2O}^{x_{Li_2O}}) - \mu_{M_xO_y}^0 - 2y(\mu_{Li}^0 + RT\ln\gamma_{Li}^{x_{Li}}) \\ &= x\mu_M^0 + y\mu_{Li_2O}^0 - \mu_{M_xO_y}^0 - 2y\mu_{Li}^0 + RT(y\ln\gamma_{Li_2O}^{x_{Li_2O}} - 2y\ln\gamma_{Li}^{x_{Li}}) \\ &= y\Delta G_{Li_2O}^0 - y\Delta G_{M_xO_y}^0 + RT\ln\left(\frac{(\gamma_{Li_2O}^{x_{Li_2O}})^y}{(\gamma_{Li}^{x_{Li}})^{2y}}\right) \end{aligned}$$

식(2)에서 $\mu_{compound}$ 는 화합물의 포텐셜(potential)로서 화합물의 상태에 따라 표준상태의 포텐셜 $\mu^0_{compound}$, 기체상수 R, 절대온도 T, 화합물의 활동계수(activity coefficient) $\gamma_{compound}$, 그리고 몰비율 $x_{compound}$ 로 표현되고, $\mu^0_{compound}$ 는 표준상태에서의 화합물의 생성 깃스자유에너지 $\Delta G^0_{compound}$ 로 표현된다.

한편 핵분열생성물과 희토류의 화학반응식은 Table 1과 같이 분류된다. Table 1에 주어진 식 중에

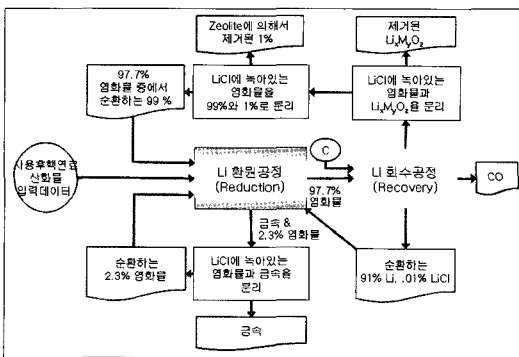


Figure 1. Flow sheet of the Li reduction process.

서 Eu_2O_3 , LiCeO_2 , Nd_2O_3 , LiNdO_2 , Sm_2O_3 등에 대한 식에서 보는 바와 같이 이들은 다른 화합물의 반응 후 생성되는 Li_2O 와 반응하여 Li 복합화합물을 생성하는 특성을 가지고 있다. 핵분열생성물 및 희토류 산화물에 대한 반응 깃스자유에너지는 Table 1에 주어진 화학반응식을 바탕으로 식(2)와 동일한 절차에 의해서 정의된다.

Li 환원공정에서 이루어지는 화학반응과 달리 Li 회수공정은 전기화학반응을 이용하여 Li 환원공정에서 생성된 Li_2O 를 Li으로 재 환원시키는 역할을 한다. 전기화학반응에 대한 깃스자유에너지는 참고문헌[1]에 제시된 바와 같이 전기적인 요인이 고려되어 정의된다.

다. 근사적 화학반응

사용후핵연료 산화물은 LiCl에 녹아 있는 Li과 접촉하면서 동시 다발적으로 화학반응을 일으킨다. 이와 같이 복합적인 화학반응을 정확히 모사하는 것은 어렵지만 각각의 화학반응에 대한 깃스자유에너지의 크기를 계산함으로써 화학반응의 우선순위를 결정할 수 있다. 그러나 반응 깃스자유에너지는 정의되는 식에서도 볼 수 있듯이 반응이 순간순간 진행됨에 따라 그 값이 변하므로, 프로그램 상에서 반응이 일어나기 전에 우선순위를 결정하는 것이 쉽지가 않다. 따라서 본 연구에서는 가능한 한 실제 현상에 가깝도록 화학반응을 시뮬레이션하기 위해서 반응크기의 초기 값에서 정의되는 반응 깃스자유에너지($\Delta g_l(\xi^0)$)를 이

용하여 실제 반응 깃스자유에너지를 근사적으로 계산하였고 이를 근거로 화학반응의 우선순위를 결정하였다. 한편 Li_2O 와 반응을 일으키는 산화물 및 화합물은 Li_2O 가 생성된 이후에 반응을 일으킬 것이므로 이에 근거하여 반응의 우선순위를 낮게 결정하였다.

III. 프로그램 개발 및 성능평가

금속전환과정을 모사하는 컴퓨터 코드는 PV-WAVE 언어를 이용하여 프로그래밍 하였으며 시뮬레이션에 필요한 열역학 데이터는 참고문헌[1]과 화합물의 물성값을 제공하는 HSC Chemistry[7]를 이용하여 얻었다. Figure 1에 제시된 공정의 방법론을 기준으로 알고리즘을 설정하여 프로그램을 개발하였고, 기존코드의 결과값 및 이론적 계산 결과값과 프로그램으로 계산한 결과값을 비교함으로써 개발 프로그램의 성능을 평가하였다.

가. 입력데이터

프로그램에 사용된 입력데이터, Table 2와 3은 화합물의 생성 깃스자유에너지, 활동계수 등과 같은 사용후핵연료 산화물 및 기타 화합물의 열역학 데이터를 나타내고, Table 4는 사용후핵연료 산화물에 대한 데이터로서 연소도가 33000 kWd/kg이고 냉각기가 10 년인 20 kg의 사용후핵연료에 대한 각 핵종별 weight % 값과 이를 산화물 형태로 환산한 값을 나타낸다. 사용후핵연료 산화물이 일으키는 화학반응식

Table 1. Chemical reaction equations of FPs and RE

Chemical Reaction Equations	x	y	M	
			FPs	RE
$M_xO_y + 3yLi = Li_yM_x + yLi_2O$	1	2	Se, Te	-
$M_x + yLi = yLiM_{x/2}$	2	2	Br ₂ , I ₂	-
$M_xO_y + xLi + (2y-x)LiCl = xMCl_{(2y-x)/x} + yLi_2O$	2	3	Eu	Sm, Pm
$M_xO_y + yLi + yLiCl = xMCl_y + yLi_2O$	1	2	Ba	-
$M_xO_y + (x+y)Li + LiCl = xMCl + yLi_2O$	1	2	Rb, Cs	-
$M_xO_y + 2yLiCl = xMCl_{2y/x} + yLi_2O$	1	1	Sr	-
$M_xO_y + 2yLiCl = xMCl_y + yLi_2O$	2	3	-	Dy, Gd, La, Tb, Y
$M_xO_y + xLi = xLiMO_y$	1	2	-	Ce
$M_xO_y + Li_2O = xLiNdO_{(y+1)/2}$	2	3	Eu	Nd, Sm
$LiM_xO_y + Li_2O = Li_3M_xO_{y+1}$	1	2	-	Ce, Nd

Table 2. Standard Gibbs Free Energy(GFE) of formation of oxides, chlorides, iodides, bromides, tellurides, and selenides at 650 °C (kJ/g - atom of oxygen or cation)

Oxides	GFE	Oxides	GFE	Oxides	GFE	Chloride	GFE	Chloride	GFE
Y ₂ O ₃	-545.3	Li ₃ NdO ₃	-478.0	Rb ₂ O	-215.8	Li ₂ Se	-375.1	SmCl ₃	-266.3
Tb ₂ O ₃	-533.3	Li ₂ O	-477.1	MoO ₂	-209.9	BaCl ₂	-355.9	YCl ₃	-261.3
Dy ₂ O ₃	-530.0	Cm ₂ O ₃	-477.3	CO ₂	-197.9	CsCl	-354.0	GdCl ₃	-261.0
Gd ₂ O ₃	-519.7	BaO	-465.7	SnO ₂	-194.4	SrCl ₂	-341.9	TbCl ₃	-258.4
Sm ₂ O ₃	-518.3	UO ₂	-462.1	SnO	-193.5	RbCl	-347.1	AmCl ₃	-257.0
LiSmO ₂	-515.5	ZrO ₂	-461.1	CO	-193.4				
Nd ₂ O ₃	-515.3	Eu ₂ O ₃	-456.7	MoO ₃	-170.7	EuCl ₂	-338.0	DyCl ₃	-254.2
Pr ₂ O ₃	-514.0	CeO ₂	-448.2	CdO	-164.3	SmCl ₂	-334.6	PuCl ₃	-251.3
Ce ₂ O ₃	-511.3	PuO ₂	-440.0	NiO	-155.9	LiCl	-333.9	CmCl	-250.
EuO	-510.9	NpO ₂	-433.2	Sb ₂ O ₃	-154.5	Li ₂ Te	-313.0	LiI	-237.3
LiNdO ₂	-507.0	Np ₂ O ₃	-431.0	TcO ₂	-133.4	LiBr	-296.5	EuCl ₃	-234.2
La ₂ O ₃	-509.7	TbO ₂	-397.4	TeO ₂	-77.8				
SrO	-498.8	AmO ₂	-386.0	RuO ₂	-74.9	LaCl ₃	-282.3	NpCl ₃	-233.7
LiEuO ₂	-497.9	CmO ₂	-367.8	RbO ₂	-72.6	PrCl ₃	-277.3	UCl ₃	-220.6
Pu ₂ O ₃	-486.3	NbO	-335.5	Rh ₂ O ₃	-39.1	CeCl ₃	-276.4	FeCl ₂	-113.2
PuO	-484.1	NbO ₂	-313.2	PdO	-19.7	NdCl ₃	-272.9	LaOCl	-842.2
Am ₂ O ₃	-484.0	BaO ₂	-237.6						
CsO ₂	-77.2	Ag ₂ O	27.684	Br ₂	-1.366	PmCl ₂	-500	PmOCl	-334.6
I ₂	0.176	Pm ₂ O ₃	-514.8	SeO ₂	-33	PmCl ₃	-250.8	GdOCl	-814.7
LiCeO ₂	-450	Li ₃ CeO ₃	-600			SmOCl	-835.1	NdOCl	-829.0

은 Table 1에서와 같은 유형대로 참고문헌[1]에 제시된 각 반응식에 대한 반응물, 생성물, 화학량론계수 (stoichiometric) 그리고 상태 등으로 데이터화하였다.

나. 개발 프로그램 알고리즘

Figure 2는 개발 프로그램을 구성하는 주요 서브루틴에 대한 알고리즘의 순서도를 나타낸다. 먼저 Table 1-3에 제시한 화학반응식 및 열역학 데이터를 입력데이터로 읽어 들인 후, 이 데이터로부터 Table 4에 제시된 각 산화물의 반응에 필요한 화학반응식 및 관련 특성치를 검색하여 데이터베이스를 구축한다. 데이터베이스 내 저장된 산화물의 화학반응 순서를 앞서 제시한 근사적인 반응 Gibbs자유에너지 크기 순으로 결정하여 데이터베이스를 재정리한 후,

Reduction 서브루틴에서 이 순서에 따라 화학반응을 시뮬레이션 하고 그 실행결과를 저장한다. Figure 1의 flow sheet에서 제시했던 바와 같이 Reduction 실행결과를 대상으로 각 염화물의 97.7 %에 해당되는 데이터를 읽어 들여 Recovery 서브루틴을 실행한다. Recovery 서브루틴에서는 Li₂O와 카본의 반응을 시뮬레이션하고 Li 이온과의 결합이 약한 것으로 추정되는 일부 Li 화합물의 양을 재구성한다. Reduction 서브루틴과 Recovery 서브루틴에서는 화학평형상태를 모사하는 Newton- Raphson 서브루틴이 호출되어 평형상태에서의 반응크기를 결정한다. Li의 입력값이 350 몰 이상이면 Figure 2에서 보는 바와 같이 주프로그램의 배치가 300 배치까지 반복되는 반면, 350 몰 이하이면 1 배치만을 대상으로 Reduction 서브루틴이 실행된다. 특히 입력값으로 주어지는 Li의 양에 따른 전환률을 계산하기 위해서 Reduction 서브루틴에서는 Li의 양이 0이 되는 시점에서 실행을 멈춘 후 생성된 생성물의 양과 미반응물의 양을 각각 저장한다.

다. 개발 프로그램 성능평가

개발프로그램의 성능평가는 GC 코드 활용결과 및

Table 3. Activity coefficients in Li and LiCl at 650 °C

Solute/Solvent	γ	Solute/Solvent	γ
BaCl ₂ /LiCl	2.0	PuCl ₃ /LiCl	1.74
RbCl/LiCl	1.17	SrCl ₂ /LiCl	1.48
UCl ₃ /LiCl	2.16	LiCeO ₂ /LiCl	3.85 × 10 ⁵
LiEuO ₂ /LiCl	5.88 × 10 ³	LiNdO ₂ /LiCl	3.85 × 10 ⁵
LiSmO ₂ /LiCl	1.18 × 10 ⁴		
LiCl/Li	454.5	Eu/Li	0.1

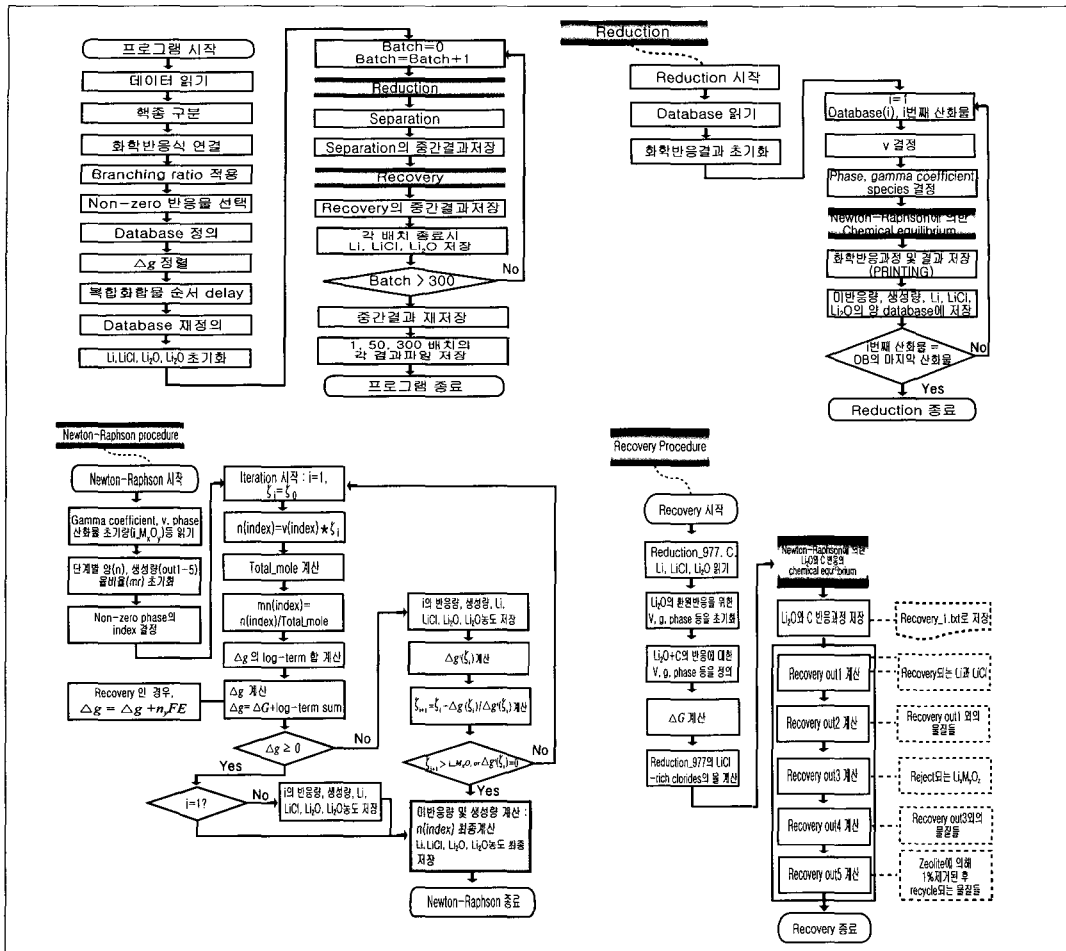


Figure 2. Flow charts of each subroutine algorithms.

사용후핵연료 산화물의 개별반응에 필요한 Li 양의 이론적 계산결과와의 비교를 통하여 수행하였다. GC 코드 결과와 비교하기 위하여 Table 4의 데이터를 대상으로 300 배치까지 시물레이션을 수행하였다. 그 결과, 악티나이드 및 백금족은 기존결과와 동일하게 급속으로 완전히 전환되었고 1, 50, 300 배치에서 얻은 핵분열생성물 및 희토류의 전환물인 누적된 염화물 및 Li 화합물의 양을 GC 코드 결과와 비교하였다. Figure 3은 생성된 생성물의 GC 코드 결과값 대비 개발 코드 결과값에 대한 상대오차 값을 나타낸다. Figure 3에서 보는 바와 같이 첫 배치에서는 상대오차 값이 0으로 두 계산결과가 모든 생성물에서 일치하였고 이는 개발 프로그램이 GC 코드의 활용결과 중에서도 첫 배치에 대한 결과값을 기준으로 개발되었기

때문이다. 50과 300번째 배치결과에서는 Eu_2O_3 와 Sm_2O_3 를 제외한 그 외 산화물에서 상대오차가 6 %

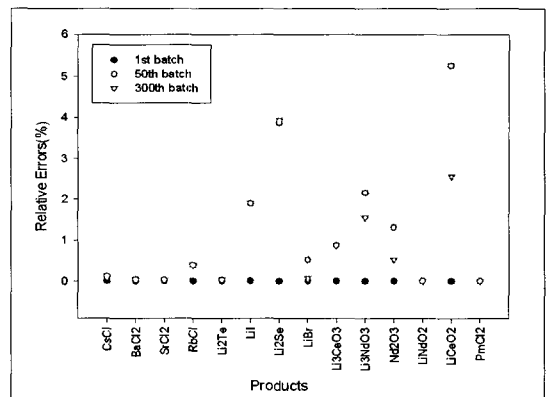


Figure 3. Relative errors comparison of FPs and RE products on the basis of the GC code result

이내로 나타났다. Eu_2O_3 와 Sm_2O_3 의 결과는 상대오차가 각각 약 17 %와 65 %로서, 다른 산화물에 비해 상대적으로 큰 오차를 보였는데 그 이유는 실제로는 복잡한 화학반응식을 프로그램에서 단순화하였고 이들 입력값이 미량이기 때문인 것으로 추정된다.

개발 프로그램의 성능평가의 일환으로 사용후핵연료 산화물의 개별반응에 필요한 Li의 이론적 양과 프로그램으로 계산한 양을 비교하였다. Li의 이론적 양은 Table 1에 제시된 화학반응식의 화학량론계수를 이용하여 계산하였고 이를 Figure 4에 제시하였다. 프

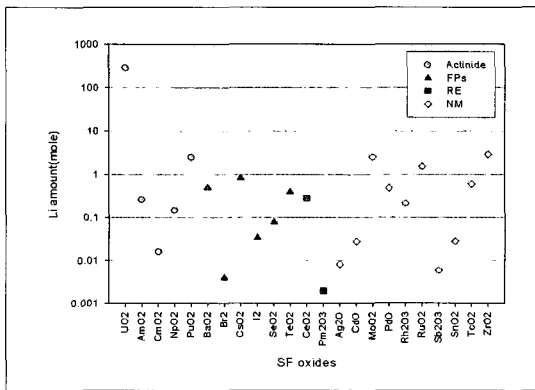


Figure 4. Li amount comparison for a complete reaction of each compounds in SF oxide at a single reaction

로그램으로 계산한 양과 비교한 결과, 모든 산화물에서 개발 프로그램에 의한 계산값이 Figure 4에 제시된 이론적 계산값과 일치함을 보였다. 이로부터 개발프로그램이 혼합반응 뿐 아니라 개별반응에서도 화학반응을 정확히 모사하고 있음을 확인 할 수 있다.

IV. 결과 및 고찰

Table 4에 제시된 산화물 전체를 대상으로 한 혼합반응에서는 앞서 제시한 알고리즘으로 결정된 반응순서에 따라 화학반응을 시뮬레이션 하여 평형상태에서의 반응크기를 결정하였다. Li 양이 충분하면 모든 산화물의 반응이 순차적으로 진행되어 반응이 완료되지만 그렇지 않을 경우에는 주어진 Li 양을 모두 소비한 순간에 반응이 멈추게 되어 우선순위가 우위인 산화물에 한해서만 반응이 이루어진다. Figure 5는 혼합반응에서 우선순위에 따라 반응하는 산화물이 완전히 전환되는데 필요한 Li의 양을 나타낸다. Rh_2O_3 , SeO_2 등의 순으로 반응이 진행되며 이 때 필요한 Li의 양은 각각 .22 몰, .25 몰 등이며 모든 반응이 종료될 때까지 필요한 Li의 양은 340 몰이다.

Table 4. Composition of reference LWR fuel by weight and its oxide amount

Nuclear	wight %	Nuclear	weight %	Oxides	mole	Oxides	mole
U	95.5	La	0.125	UO_2	70.749	La_2O_3	0.079
Am	8.68×10^{-2}	Nd	0.412	AmO_2	0.066	Nd_2O_3	0.252
Cm	4.96×10^{-3}	Pm	7×10^{-4}	CmO_2	0.004	Pm_2O_3	0.001
Np	5.36×10^{-2}	Pr	0.115	NpO_2	0.037	Pr_2O_3	0.072
Pu	0.847	Sm	8.6×10^{-2}	PuO_2	0.062	Sm_2O_3	0.05
Ba	0.193	Tb	2×10^{-4}	BaO_2	0.248	TbO_2	0
Br	2.2×10^{-3}	Y	4.7×10^{-2}	Br_2	0.002	Y_2O_3	0.047
Cs	0.23	Ag	5.4×10^{-3}	CsO_2	0.276	Ag_2O	0.004
Eu	1.6×10^{-2}	Cd	9.1×10^{-3}	Eu_2O_3	0.009	CdO	0.014
I	2.4×10^{-2}	Mo	0.345	I_2	0.017	MoO_2	0.634
Rb	3.6×10^{-2}	Nb	6.9×10^{-7}	Rb_2O	0.037	NbO_2	-
Se	5.6×10^{-3}	Pd	0.147	SeO_2	0.013	PdO	0.244
Sr	7.9×10^{-1}	Rh	4.2×10^{-2}	SrO	0.159	Rh_2O_3	0.036
Te	4.7×10^{-2}	Ru	0.219	TeO_2	0.065	RuO_2	0.382
Kr	3.5×10^{-2}	Sb	9×10^{-4}	Kr	0.074	Sb_2O_3	0.001
Xe	0.544	Sn	4.9×10^{-3}	Xe	0.731	SnO_2	0.007
Ce	0.245	Tc	8.4×10^{-2}	CeO_2	0.285	TcO_2	0.15
Dy	10^{-4}	Zr	0.372	Dy_2O_3	-	ZrO_2	0.719
Gd	1.4×10^{-2}			Gd_2O_3	0.008		

Figure 5에 제시된 바와 같이 혼합반응에서 UO_2 의 완전 반응을 위해서는 Li이 최소한 297 몰 정도 필요하다. 첫 번째 배치를 대상으로 모든 반응이 완료되는데 필요한 Li의 양을 350몰로 충분히 준 경우와 반응이 UO_2 의 반응 중간에서 멈추도록 임의로 선택한 250 몰을 준 경우의 시뮬레이션 결과를 비교해 보면, 350 몰인 경우는 Figure 6과 같이 우선순위에 따라 순차적으로 반응이 진행되어 산화물에 대한 반응이 완료되어 100 %의 염화물 및 Li 화합물로 전환된 결과를 얻었다. 단, 반응 깃스자유에너지 값이 양인 산화물 La_2O_3 , Gd_2O_3 , Y_2O_3 , 그리고 Pr_2O_3 는 화학적 특성상 반응이 전혀 일어나지 않았고 Nd_2O_3 는 일부 미반응인 상태로 남아 있었다. 반면 임의로 선택된 Li

의 양이 250몰인 경우는 Figure 7에서 보는 바와 같이 반응이 순차적으로 진행되다가 UO_2 의 반응 중에 중단되었고 이 때 UO_2 70.749 몰의 83.73 %에 해당되는 59.24 몰이 U로 전환되고 나머지는 Li의 부족으로 미반응 상태인 UO_2 로 잔존하였다. UO_2 이후의 반응순위를 갖는 산화물들은 미반응상태의 결과를 보였다. 그 외 산화물에 대해서도 Figure 5에 제시된 Li 기준치보다 적게 공급되면 그에 해당되는 반응만이 일어나고 반응이 중단되는 상태의 결과를 얻을 수 있음을 확인하였다.

마지막으로 혼합반응상태에서 각 산화물에 미치는 Li 양의 효과를 분석하였다. Figure 8은 UO_2 에 해당되는 계산결과로서, Li 양의 입력값을 Figure 5에서 제시

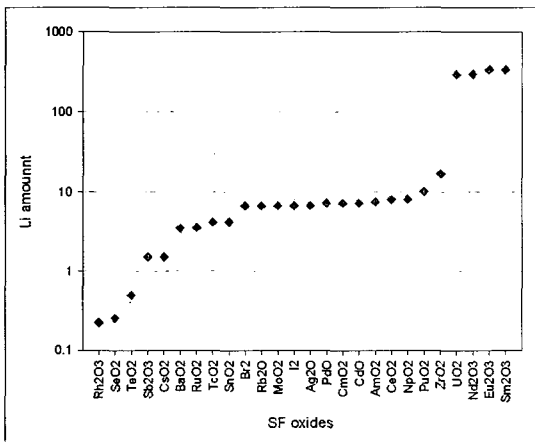


Figure 5. Li amount for a complete reaction of each compounds in SF oxide.

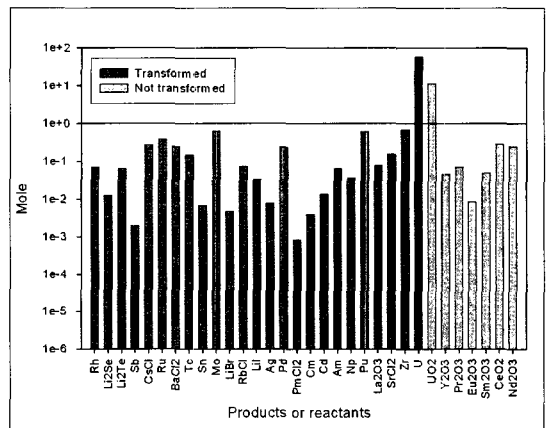


Figure 7. Result of simulation when the amount of Li is 250 mole.

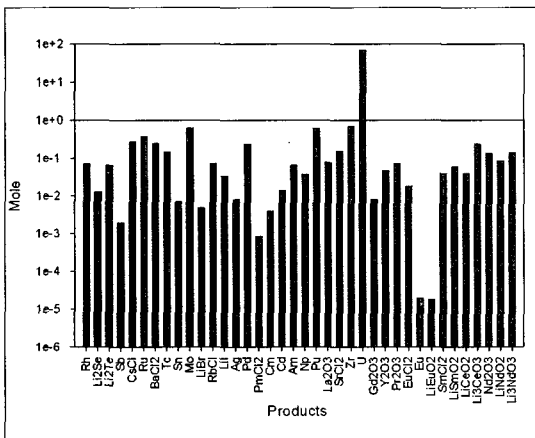


Figure 6. Result of simulation when the amount of Li is 350 mole.

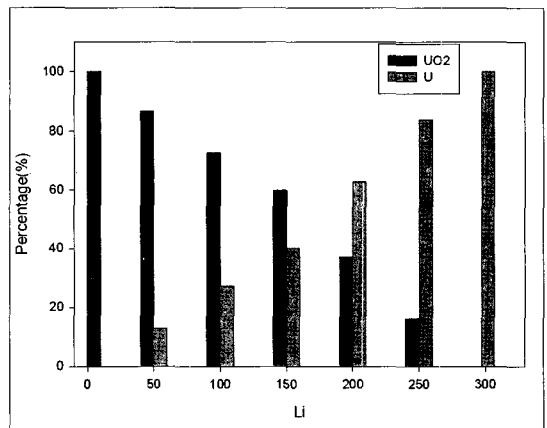


Figure 8. The amounts of the produced U and the remaining UO_2 calculated according to the amount of Li in the program.

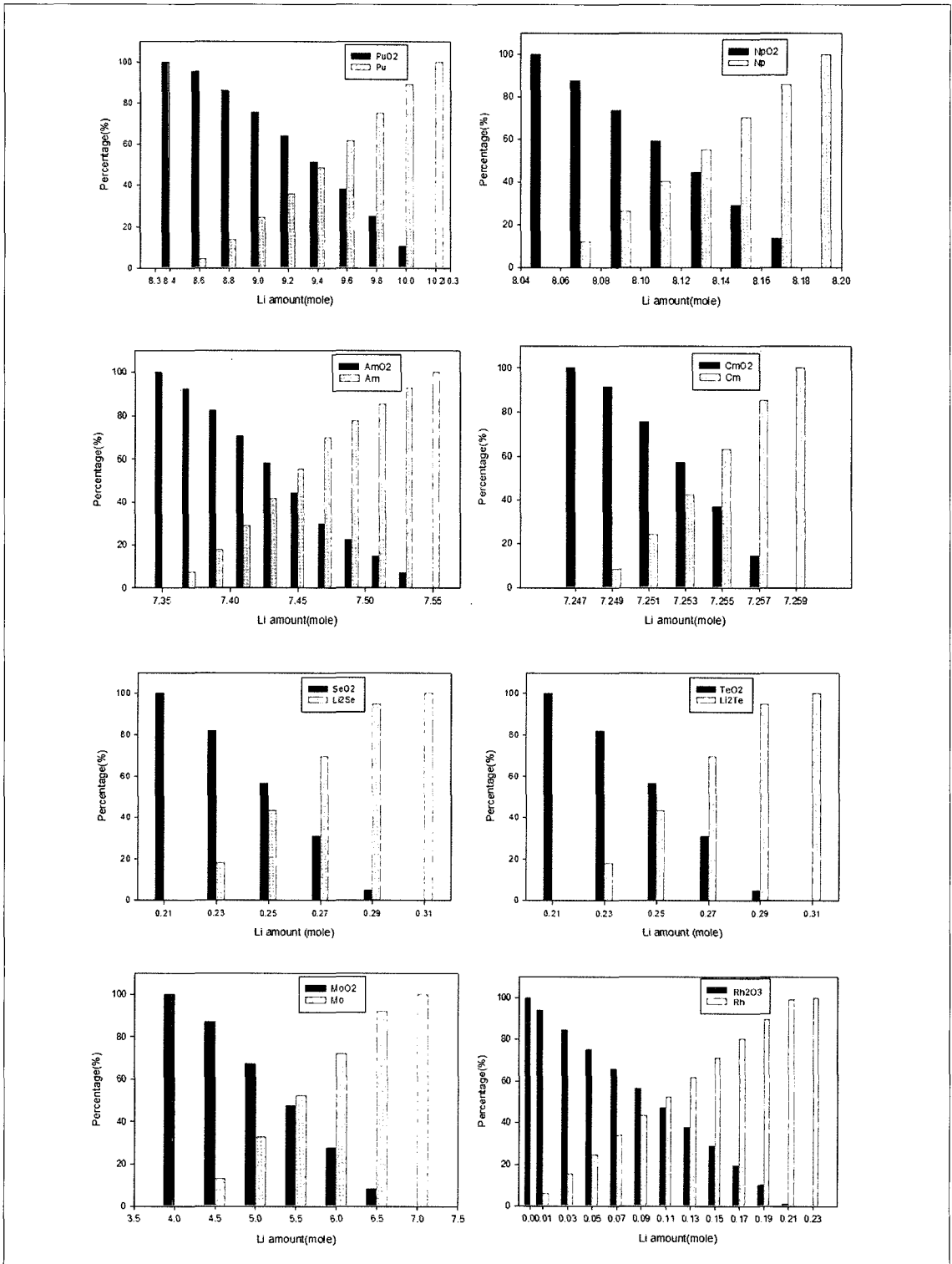


Figure 9. The amounts of the products and the remaining reactants calculated according to the amount of Li in the program.

했던 기준치까지 변화시키면서 계산한 U로의 전환률과 미전환률을 나타낸다. 각 Li 양에 대응되는 반응물과 생성물의 양은 Li의 부족으로 화학반응이 중단된 상태에서 얻어진 값으로써 공급되는 Li 양이 많아짐에 따라 반응물 UO_2 의 양은 서서히 줄고 이로부터 생성되는 U의 양은 증가하는 타당한 결과를 얻었다. 그의 산화물에 대한 결과를 Figure 9에 제시하였고 UO_2 인 경우와 동일한 경향의 결과를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이들 결과를 통해서, 공급되는 Li의 양이 각 반응물의 완전 반응에 필요한 Li의 양보다 적게 주어지면 반응물의 화학반응이 중간에 중단되어 반응물과 생성물이 Li 양에 의해 동시에 존재한다는 것을 확인할 수 있었고, 개발 프로그램을 이용하여 특정한 Li 양에서 생성되는 반응물의 전환률과 미반응물의 양 또는 비율을 정확히 계산함으로써 Li과 사용후핵연료 금속전환률의 관계를 분석할 수 있게 되었다.

V. 결론

본 연구에서는 PV-WAVE를 이용하여 사용후핵연료 산화물 데이터 및 화학반응 특성치를 입력데이터로 구성하여 Newton-Raphson 방법으로 Li 환원법에 의한 사용후핵연료 산화물의 화학평형상태를 모사하는 알고리즘을 설계하여 금속전환 모사 프로그램을 개발하고, 이를 사용후핵연료 산화물의 금속전환에 적용하여 성능평가를 수행하였다. 그 결과, Eu_2O_3 와 Sm_2O_3 를 제외한 나머지 산화물에서 기존 GC 코드 계산값과 6% 이내의 상대오차로 잘 일치하는 것으로 나타났으며, 이를 근거로 본 프로그램은 Li 환원법에 의한 사용후핵연료의 금속전환과정을 잘 모사할 수 있다고 결론내릴 수 있다. 따라서 이 프로그램은 사용후핵연료 금속전환 시설의 차폐설계 및 실험계획 등에 필요한 데이터를 제공하는데 유용하게 사용할 수 있으리라 기대한다.

오차가 크게 나타났던 Eu_2O_3 과 Sm_2O_3 은 미량이기 때문에 본 연구에서는 깊이가 있게 다루지 않았지만 이들의 복합화학반응식을 정밀 분석하여 시뮬레이션하면 보다 정확한 결과를 얻을 수 있을 것이다. 또한 프로그램의 데이터 입력 기능과 여러 가지 실행조건

을 메뉴화하고 결과값을 그래프와 같은 형태로 화면에 제시하는 가시화 기능을 추가하면, 사용자 친화적인 프로그램으로 발전할 수 있을 것이다.

참고문헌

- [1] RAhluwalia, and H.Geyer, The GC Computer Code for Flow Sheet Simulation of Pyrochemical Processing of Spent Nuclear Fuels, Nuclear Technology, v116, pp.180-195(1996).
- [2] Yun-Hee Lee, Hee-Sung Shin, Ji-Woon Jang, Ho-Dong Kim, Ki-Jung Jung, A Preliminary Study on the Simulation of a Spent Oxide Fuel Metalization Process, 한국원자력방사성폐기물학회 춘계학술발표회, 논문집, pp.424-425(2005).
- [3] Yun-Hee Lee, Hee-Sung Shin, Ji-Woon Jang, Ho-Dong Kim, Ki-Jung Jung, A Study on a Computer Code Simulating a Metallization Process of Spent Oxide Fuels, 한국원자력방사성폐기물학회 추계학술발표회, 논문집, pp.293-294(2005).
- [4] Hee-Sung Shin, Yun-Hee Lee, Ji-Woon Jang, Ho-Dong Kim, Ji-Sup Yoon, A Numerical Simulation of the Li Reduction Process for PWR Spent Fuel, 한국원자력방사성폐기물학회 춘계학술발표회, 논문집, pp.171-172(2006).
- [5] Dong-Hak Kook, Won-Myung Choung, Jeong-Hoe Ku, Il-Je Cho, Eun-Pyo Lee and Gil-Sung You, Radiation Dose Assessment of ACP Hotcell for Spent Fuel Treatment in Normal Operation and Accident Case, J. of the Korean Radioactive Waste Society Vol. 2(3), pp.155-164, Sept.(2004).
- [6] Atkins, Peter., Atkin's physical chemistry, New York: Oxford(2002).
- [7] A. Roine, HSC Chemistry 5.1, Outo Kumpu(2002).