한국교통대학교 융·복합기술연구소 논문집, Vol. 3, No. 2, pp. 7-10 (2013)
Copyright ⓒ 2013 ICT
ISSN : 2233-8667

금속산화물의 열역학적 휘발 거동 및 휘발 산화 공정의 조건 분석

이 영 우·박 소 영·박 병 흥*

한국교통대학교 화공생명공학과

Analyses of Thermodynamic Vaporization Behaviour and Voloxidaion Conditions for Metal Oxides

Young Woo Lee · So Young Park · Byung Heung Park*

Department of Chemical and Biological Engineering, Korea National University of Transportation, 50 Daehak-ro, Chungju-Si, Chungbuk, 380-702, Korea

(Received 2013. 10. 14 / Accepted 2013. 11. 12)

Abstract : Metal oxides are known as stable materials during a thermal treatment. However, some oxides are readily evaporated at high temperatures. A voloxidation process is a head-end process for a pyroprocessing dealing with spent nuclear fuels (SF). In SFs, fission productions are in the form of oxides and some of them would be evaporated during the voloxidation process. Therefore, it is of importance to analyse the vapor pressures of metal oxides so that the material flows throughout the pyroprocessing could be estimated. In this work, vapor pressures of relevant metal oxides were calculated and presented to draw a baseline on the material flow of the pyroprocessing.

Key words : Pyroprocess, Metal oxide, Voloxidation, Thermal treatment, Vapor pressure

1. 서 론

전력 생산을 위해 원자로에서 사용된 핵연료인 사용후핵연료는 다양한 종류의 핵분열생성물을 함유하고 있어 이들 중에 존재하는 유용한 물질들을 활용하기 위해서는 재처리 과정을 거쳐야하며 이를 통해 다시 핵연료로 사용될 수 있다. 대표적인 사용후핵연료 재처리 방법으로는 습식법의 퓨렉스 공정(Purex)과 건식법의 파이로 공정(Pyro)이 있다.

퓨렉스 공정은 습식법 중 현재 상용화되어 있는 방법으로 추출용매를 사용하여 사용후핵연료로부터 우라늄 및 플루토늄을 회수할 수 있다[1]. 그러나 퓨렉스 공정으로는 고순도의 플루토늄을 얻을 수 있어 핵무기로의 전용 가능성이 있으며 이로 인해 일부 제한된 국가들에서만 퓨렉스 공정의 활용이 가능하다. 이에 따라 현재 우리나라에서는 습식법에 비해 상대적으로 핵확산 저항성이 높은 건식법을 개발하고 있다.

파이로 공정은 사용후핵연료 재활용을 위한 건식법으로 휘발산화(voloxidation), 전해환원(electro- reduction), 전해정련(electro-refining), 전해제련(electro-winning), 염폐기물 처리(salt waste treatment) 공정으로 Fig. 1과 같이 구성되어있다[2]. 파이로 공정에서 핵분열생성물은 공정 순서에 따라 LiCl과 LiCl-KCl 용융염속에서 전기화학반응에 의해 회수된다[3].

파이로 공정을 구성하고 있는 여러 공정들 중 휘발산화 공정은 파이로 공정에 있어 필수적인 전처리 단계로 절단된 연료봉을 고온과 반응성 기체로 처리하는 전처리 단계이다.

전처리 단계에서 휘발산화 공정은 전해환원에서 U_3O_8 분말을 우라늄 금속으로 쉽게 환원시키도록 UO_2 펠릿을 U_3O_8 분말 형태로 전환시키고 특정 우라늄 산화물의 표면적을 증가시켜 환원 반응 속도를 높이는 역할을 한다. 또한, 사용후핵연료로부터 일부 휘발성

*Corresponding author. E-mail: b.h.park@ut.ac.kr

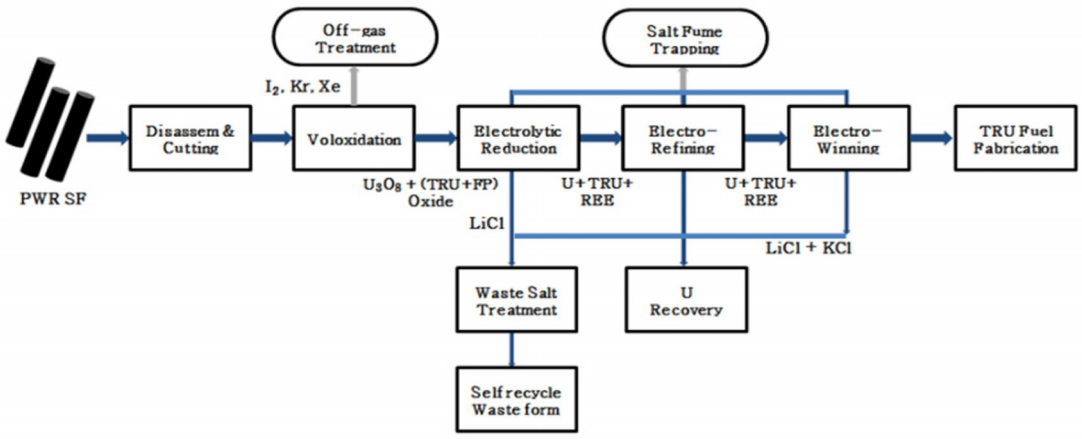

Fig. 1 파이로 공정 흐름도.

분열생성물을 분리시켜 연료의 열부하와 방사능을 감소시키고 차후 공정에 사용되는 차폐 조건을 완화시키기도 한다[4].

본 연구에서는 현재 휘발산화 공정에서 사용되고 있는 열처리 온도(500 ~ 1400°C)와 열처리 분위기를 이용하여 열역학적 데이터 계산이 가능한 HSC 프로그램으로 핵분열생성물의 증기압을 계산하고 휘발 가능성을 분석하여 휘발산화 공정의 조건을 평가하였다.

2. 금속산화물의 휘발 거동

2.1 증기압 계산

휘발 거동을 분석하여 핵분열생성물의 제거 가능성을 판단하기 위해 열처리 온도는 휘발산화공정에서 주로 500 ~ 1400°C에서 수행되며, 열처리를 위한 기체 분위기는 분말 크기 조절, 휘발성 산화물 제어 등의 목적으로 산소(O_2), 공기(Air), Ar(0.001% H_2O), 4%H_2-Ar (0.001% H_2O) 등으로 설정된다.

핵분열생성물을 제거하기 위해 핵분열생성물의 휘발 거동은 MoO_3(s)가 99% 이상 휘발 되었을 때의 증기압과 열처리 분위기에서 나타나는 핵분열생성물의 증기압이 동일 할 때의 온도로 휘발 제거 가능성을 기준으로 예측하였다. 이 때 MoO_3(s)의 증기압은 137 Pa 이다.

열처리 분위기에 따른 증기압은 Gibbs 자유에너지 변화를 이용하여 계산하였고 열분해 반응(1), 동일한 화학적 조성변화에 대한 반응(2), 산화 반응(3)으로 나누어 증기압을 아래 식에 따라 계산하였다.

$$M_xO_y(s,l) = M_xO_{y-z}(g) + z/2O_2(g) \quad (1)$$

$$M_xO_y(s,l) = M_xO_y(g) \quad (2)$$

$$M_xO_y(s,l) + z/2O_2(g) = M_xO_{y+z}(g) \quad (3)$$

각 반응에서 Gibbs 자유에너지 변화와 이로부터 계산되는 증기압은 다음 식 (4)~(9)와 같이 표현된다.

$$\Delta G^0 = -RT\ln(P_{M_xO_{y-z}} \cdot P_{O_2}^{z/2}) \quad (4)$$

$$P_{M_xO_{y-z}} = K/P_{O_2}^{z/2} \quad (5)$$

$$\Delta G^0 = -RT\ln(P_{M_xO_y}) = -RT\ln K \quad (6)$$

$$P_{M_xO_y} = K \quad (7)$$

$$\Delta G^0 = -RT\ln(P_{M_xO_{y+z}}/P_{O_2}^{z/2}) \quad (8)$$

$$P_{M_xO_{y+z}} = K \cdot P_{O_2}^{z/2} \quad (9)$$

2.2 휘발 거동 분석

사용후핵연료에 존재하는 분열생성물 중 저융점 금속원소 Ag는 Fig. 2(a)와 같이 산화물 형태인 AgO(g)로 휘발된다. 동일 화학적 조성으로 휘발되는 Ag(g)의 경우 AgO(g)로 휘발되는 증기압에 비해 모든 열처리 분위기에서 낮은 증기압을 가진다.

산화 반응에 의해 휘발하는 AgO(g)는 열처리 분위기와 열처리 온도에 따라서 증기압의 크기가 달라진다.

공기(Air)분위기가 다른 열처리 분위기들에 비해 제일 높은 증기압을 보이고 초기 온도 500°C부터 기준 증기압인 $\log P_{vap}$(Pa) = 2.14 이상의 증기압을 가지는

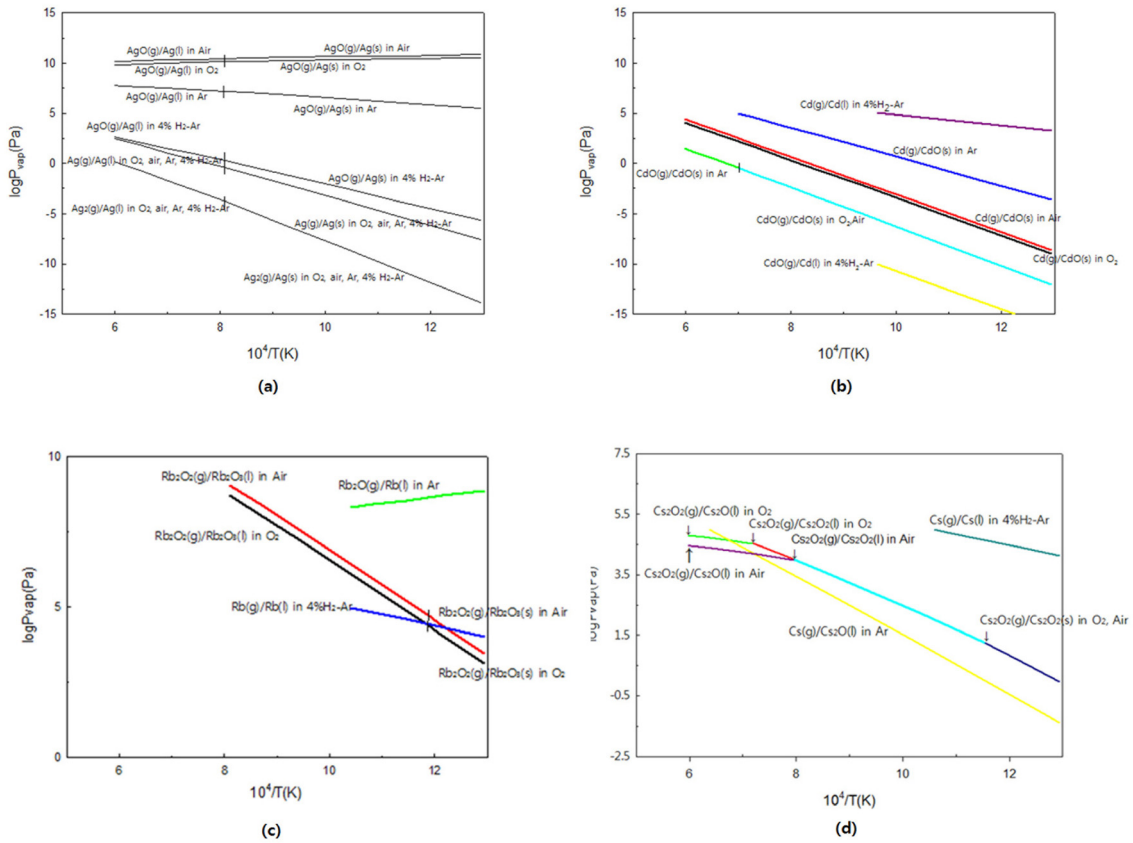

Fig. 2 금속/금속산화물 증기압; (a) Ag, (b) Cd, (c) Rb, (d) Cs.

것으로 보아 500°C에서부터 Ag(s,l)가 AgO(g) 휘발됨을 알 수 있다.

산소(O_2)분위기에서 나타나는 AgO(g)의 증기압은 공기분위기에서의 증기압과 약간의 차이만 있을 뿐 유사한 휘발 거동을 보이므로 초기 온도부터 휘발됨을 예상한다.

Ar분위기에서 AgO의 증기압은 산소, 공기분위기에서의 증기압보다 낮지만 온도가 증가할수록 증기압도 증가하는 모습을 보이며 500°C부터 휘발제거가 가능하다.

AgO(g)의 휘발 거동에서 가장 낮은 증기압을 가지는 4%H_2-Ar분위기는 온도가 증가함에 따라 증기압이 증가하지만 약 1300°C부터 기준 증기압 이상의 증기압을 나타내므로 다른 열처리 분위기에 비해 높은 온도에서 휘발제거가 가능할 것으로 보인다.

저융점 금속원소 Cd의 경우 4%H_2-Ar분위기에서 Cd(g)로 휘발될 가능성이 보인다. 500°C부터 기준 증기압 2.14보다 높은 증기압을 나타내고, 이는 Fig. 2(b)와 같다.

Cd는 사용후핵연료에 고체상의 산화물 형태로도 존재하고 휘발될 경우 동일 조성변화의 반응 또는 열분해 반응으로 휘발되는 것을 볼 수 있다. 4%H_2-Ar분위기 다음으로 Ar분위기가 두 번째로 높은 증기압을 가지며 온도가 올라갈수록 증기압이 증가한다. 이때 산화물 형태인 CdO(s)에서 열분해 반응이 일어나 Cd(g)로 휘발 거동을 보이며 약 800°C부터 휘발됨을 알 수 있다.

산소분위기와 공기분위기에서는 약 1200°C 정도의 고온에서 기준 증기압의 대수치인 2.14 보다 높은 증기압을 가지고 Cd(g)로 휘발된다.

CdO(g)와 같은 산화물 형태로 휘발 될 경우 모든 열처리 분위기에서 기준 증기압보다 낮은 증기압을 가지는 것으로 보아 저융점 금속원소 Cd는 CdO(g)로 휘발 될 가능성이 낮다.

Rb의 경우 모든 열처리 분위기에서 기준 증기압 대수치인 2.14보다 높은 증기압을 나타낸다. 특히 Ar 분위기에서 증기압이 가장 높으며 500°C에서부터 산화물로 휘발됨을 Fig. 2(c)에서 알 수 있다.

산소분위기와 공기분위기에서는 Ar분위기나 4%H_2-Ar분위기와는 달리 금속원소 Rb가 고체나 액체 상태의 산화물에서부터 Rb_2O_2(g)로 휘발된다.

열처리 분위기 중 4%H_2-Ar분위기가 가장 낮은 증기압을 나타내지만 500°C에서부터 휘발 거동이 나타난다. 액상의 Rb가 기상의 Rb로 상변화 반응에 의해 휘발됨을 알 수 있다.

핵분열생성물 중에서 Cs은 높은 방사능과 붕괴열을 가지고 있어 파이로 공정에서 처리되어야 하는 중요한 물질이다[5]. Cs 또한 저융점 금속들과 마찬가지로 열처리 분위기와 온도에 따라 나타나는 휘발 거동을 분석하고 제거하는 조건을 평가하기 위해 Fig. 2(d)와 같은 증기압 그래프를 계산하였다.

4%H_2-Ar분위기에서 500°C부터 높은 증기압을 가지는 Cs는 Cs(g)로 휘발됨을 알 수 있다.

액체상의 산화물로 존재하는 Cs_2O나 Cs_2O_2는 공기와 산소분위기에서 산화반응에 의해 Cs_2O_2(g) 또는 단순한 상변화에 의해 Cs_2O_2(g)로 휘발됨을 알 수 있고 이는 약 700°C 이상의 열처리 온도에서부터 가능하다.

Ar분위기에서 가장 낮은 증기압을 보이지만 약 800°C 이상부터 액상의 Cs_2O가 열분해 반응에 의해 기준 증기압 2.14보다 높은 증기압을 가지므로 Cs(g) 휘발 거동이 나타난다.

3. 결 론

사용후핵연료에 남아있는 핵분열생성물은 핵확산 저항성에 의해 파이로 공정으로 재처리된다. 파이로 공정은 다양한 공정 단계로 구성되어 있으며 전처리 과정에 속하는 휘발 산화공정에 대해 운영 조건을 평가하였다.

핵분열생성물 중에 저융점 금속원소인 Ag, Cd, Rb는 순서대로 산소와 수소 분위기, 4%H_2-Ar분위기, Ar 분위기에서 가장 큰 증기압을 보이며 열처리 온도 초반부터 휘발 거동이 일어날 것을 보여준다. Cs 화합물에 해당하는 Cs 원소는 4%H_2-Ar분위기 조건에서 높은 증기압을 가지고 500°C에서부터 휘발된다.

Ag가 산소와 수소 분위기에서 AgO로 휘발 거동을 보일 때, 이 분위기에서 Rb 또한 RbO(g)로 500°C에서부터 휘발 가능하고 Cs 경우 액상의 CsO_2 또는 Cs_2O_2가 약 800°C 이상부터 휘발된다. 그러나 Cd 원소는 다른 원소들에 고온에서 휘발이 가능할 것으로 판단된다.

Ar 분위기에서 Cd는 고온의 열처리가 필요하며, Cs 원소만 산화물 형태가 아닌 Cs(g) 형태로 휘발제거가 가능하다. 이 분위기에 4% H_2가 첨가된 분위기를 사용할 경우 Cd와 Cs 원소는 동일한 조성의 상변화 로 휘발되고 Ag 원소는 휘발되기 어려울 것으로 보인다.

본 연구에서는 기존의 휘발 산화 공정에서 쓰이는 열처리 온도와 열처리 분위기를 이용하여 핵분열생성물의 증기압을 열역학적으로 계산하였고 그 결과를 바탕으로 휘발 거동을 분석하였다.

Acknowledgement

이 논문은 2013 년도 한국교통대학교 교내학술연구비의 지원을 받아 수행한 연구임

References

1) 김철, “사용후핵연료의 재처리”, Chemical Industry and Technology, Vol. 16, No. 3, pp.232-238 (1998).
2) G.-S. You, I.-J. Cho, W.-M. C., E.-P. Lee, D.-H. Hong, W.-K. Lee, and J.-H. Ku, “Concept and Safety Studies of an Integrated Pyroprocess Facility”, Nucl. Eng. Des., 241, pp.415-424 (2011).
3) S.-I. Moon, W.-M. Chong, G.-S. You, J.-H. Ku, and H.-D. Kim, “Preliminary Conceptual Study of Engineering-Scale Pyroprocess Demonstration Facility”, Nucl. Eng. Des., 259 pp.71-78 (2013).
4) F. Gao, W. I. Ko, C. J. Park, S. K. Kim, and H. H. Lee, “Modeling and Criticality Evaluation of the Voloxidation Process”, Annal. Nucl. Energ. 38, pp.2187-2197 (2011).
5) M. K. Jeon, J. M. Shin, J. J. Park, and G. I. Park, “Simulation of Cs Behavior During the High Temperature Voloxidation Process using the HSC Chemistry Code”, J. Nucl. Mater., 430, pp.37-43 (2012).