

휘발산화 공정 조건에 따른 Cs-Te-O 시스템의 산화 환원 거동 연구

박병홍[†]

한국교통대학교 화공생명공학과
380-702 충북 충주시 대학로 50
(2013년 8월 20일 접수, 2013년 9월 13일 수정본 접수, 2013년 9월 18일 채택)

Study on Oxidation or Reduction Behavior of Cs-Te-O System with Gas Conditions of Voloxidation Process

Byung Heung Park[†]

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

(Received 20 August 2013; Received in revised form 13 September 2013; accepted 18 September 2013)

요 약

파이로 공정은 고속로와의 연계성과 핵확산 저항성 등의 장점으로 최근 사용후핵연료 관리 이슈 해결과 유용자원 재활용 제고의 목적으로 개발되고 있다. 파이로 공정은 전체적으로 습식공정을 배제하고 고온에서 진행되는 건식 기술들에 바탕을 두고 있다. 전기화학적 이론에 기초한 파이로 공정은 전처리 공정이 필요하며 고온 휘발산화 공정이 전 환원 공정의 전처리 공정으로 개발되고 있다. 다양한 기체 조건들이 고온 휘발산화 공정에 적용가능하며 이 과정에서 Cs의 거동의 이해는 전체 파이로 공정에서 폐기물 특성과 열부하 해석을 위해 중요한 요소이다. 본 연구에서는 Cs-Te-O 시스템에 대해 반응 평형을 기준으로 기체-고체 반응 거동을 해석함으로써 기체조건에 따른 화학성분들의 변화를 계산하였다. Cs₂TeO₃와 Cs₂TeO₄에 대해 Tpp 도표를 통해 화합물을 선정하였으며 산화분위기에서는 상대적으로 안정적임을 확인하였으며 고온 환원 분위기에서는 Cs와 Te가 모두 휘발 제거될 수 있음을 보였다. 본 연구는 파이로 공정의 첫 화학적 분배가 발생하는 휘발산화 공정에서 Cs 거동을 예측할 수 있는 기초 자료를 제공하였으며 전체 공정의 물질수지 등에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract – Pyroprocessing has been developed for the purpose of resolving the current spent nuclear fuel management issue and enhancing the recycle of valuable resources. Pyroprocessing has been developed with the dry technologies which are performed under high temperature conditions excluding any aqueous processes. Pyro-processes which are based on the electrochemical principles require pretreatment processes and a voloxidation process is considered as a pretreatment step for an electrolytic reduction process. Various kinds of gas conditions are applicable to the voloxidation process and the understanding of Cs behavior during the process is of importance for the analyses of waste characteristics and heat load on the overall pyroprocessing. In this study, the changes of chemical compounds with the gas conditions were calculated by analyzing gas-solid reaction behavior based on the chemical equilibria on a Cs-Te-O system. Cs₂TeO₃ and Cs₂TeO₄ were selected after a Tpp diagram analysis and it was confirmed that they are relatively stable under oxidizing atmospheres while it was shown that Cs and Te would be removed by volatilization under reducing atmosphere at a high temperature. This work provided basic data for predicting Cs behavior during the voloxidation process at which compounds are chemically distributed as the first stage in the pyroprocessing and it is expected that the results would be used for setting up material balances and related purposes.

Key words: Pyroprocessing, Cs Compounds, Reaction Equilibrium, Voloxidation, Gas-solid Reaction

1. 서 론

원자력 발전소의 원자로 내에서 조사 과정을 거친 핵연료는 핵분열의 결과 다양한 분열 생성물들을 포함하는 사용후핵연료로 원자로로부터 방출된다. 사용후핵연료에는 농축도, 연소도 및 냉각기간에

따라 다양한 조성의 화학종들이 존재하며 이 중에는 고속 중성자를 사용하는 원자로에서 에너지 생산을 위한 연료로 사용될 수 있는 우라늄 및 악티나이드들이 여전히 상당한 양으로 잔존하고 있다. 따라서, 한정된 우라늄 자원의 활용 극대화를 위해 사용후핵연료로부터 유용한 자원들을 회수하여 고속로 핵연료주기과 연계하여 재순환시키기 위한 핵연료주기 기술들이 주목받고 있다[1,2]. 최근에는 PUREX 공정과 같이 순수한 Pu를 분리할 수 있는 상용화된 습식공

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: b.h.park@ut.ac.kr

정과는 달리 처리과정에서 순수한 Pu을 얻을 수 없어 핵확산 저항성이 향상된 ‘파이로 공정(pyroprocessing)’이라 불리는 건식 후행공정의 일종인, 고온 용융염을 기반으로 하는 새로운 후행핵연료 기술이 개발되고 있다[3,4]. 파이로 기술은 사용후핵연료에서 유용한 자원들을 회수하여 재활용을 위한 형태로 가공하여 고속로에 공급하는 한편 경수로 사용후핵연료의 저장량을 감소시켜 사용후핵연료의 관리 효율을 증대시킬 목적으로 개발되고 있으며 성공적으로 개발되었을 경우 현재 직면하고 있는 경수로 사용후핵연료 저장 포화 문제를 해결함과 동시에 고속로와 연계된 핵연료 주기 완성을 통해 자원 재활용성을 제고시킬 수 있게 된다[5].

파이로 공정의 주요 세부 공정들은 전해환원(electrolytic reduction)과 전해정련(electrorefining)과 같이 전기화학적 이론을 배경으로 하고 있다. 파이로 공정 흐름에서 대부분의 액체-액체 또는 고체-액체 상들 간 화학적 분배는 이들과 같이 전기화학 공정들에서 발생하게 된다. 고온 용융염 전해질을 매질로 하였을 때 사용후핵연료 구성 성분들의 전기화학적 거동이 상이하게 나타나므로 전극의 인가 전위를 조절함으로써 화학종의 특성에 따라 액상(전해질)과 고상(환원체) 또는 액상(전해질)과 액상(액체전극) 사이에 화학종들을 분포시킬 수 있게 된다. 파이로 공정은 화학종 분배를 위해 전해환원, 전해정련 및 전해제련의 일련의 전기화학 공정들로 구성되어 있으나 이러한 전기화학적 공정에 더해 파이로 공정에서는 주요 공정의 원료 조건 조절을 위한 전처리 공정들과 생산된 물질들의 고순도화와 같은 후처리 개념의 추가 공정들이 요구된다.

산화물 사용후핵연료에 대한 파이로 공정 흐름에서 전기화학 공정의 첫 단계는 산화물을 금속으로 전환시키는 전해환원 공정이다 [6-8]. 전해환원 공정은 산화물 형태의 사용후핵연료 구성 성분들에서 전기화학적 방법으로 산소를 제거하여 금속 환원체를 얻는 공정으로 환원 대상인 산화물 자체가 음극으로 사용된다. 이를 위해 사용후핵연료 산화물들은 피복관과 분리되어 전해환원 공정에 적합한 형태로 공급되어야 한다. 사용후핵연료의 대부분을 차지하는 UO_2 는 산소와 반응하여 U_3O_8 으로 고온에서 쉽게 산화되며 이 과정에서 부피가 팽창함으로써 피복관에서 쉽게 분리될 수 있다. 또한 온도와 산화/환원 공기 분위기를 조절함으로써 분말형 또는 과립형으로 산화물을 제조할 수 있다. 따라서, 이러한 우라늄 산화물 특성을 활용한 고온 휘발산화(voloxidation) 공정이 전해환원 공정의 전처리 공정으로 활용되어 파이로 공정의 공정 흐름에 포함되어 개발되고 있다[9].

고온 휘발산화 공정에서는 UO_2 의 산화와 동시에 I, Kr, Xe, Cs과 같은 휘발성 성분들이 기화되어 기체 상태로 도입 기체에 동반되어 제거된다. 경우에 따라 도입되는 기체성분과 고체성분들 사이의 기체-고체 반응이 발생되며 반응 생성물 중 휘발성 물질들은 도입된 기체흐름에 실려 반응기 밖으로 유출된다. 최종적으로, 이러한 휘발성

물질들은 공정 장치와 연결되어 있는 필터에서 포집되어 별도의 폐기물로 처리된다[10].

Fig. 1은 ORIGEN-2 코드로 계산된 연소도 43,000 MWD/MT ((mega-watt day)/(metric tonne))의 10년 냉각된 사용후핵연료에 포함되어 있는 핵종들의 질량, 열부하, 방사성을 나타내고 있다. Fig. 1(a)에서 보인 것과 같이 악티나이드(Act)는 질량으로 95.53%를 차지하고 있으며 나머지를 차지하고 있는 분열생성물(FPs; Fission Products)들은 알카리, 알카리토금속(AM, AEM; Akali Metals, Alkaline Earth Metals)들과 란타나이드(Lan; Lanthanides) 및 기타 핵종들로 구성되어 있다. 사용후핵연료에 남아있는 양이 적은 것에 비해 Fig. 1(b) 및 (c)와 같이 FPs는 상당량의 열부하와 방사성을 보이고 있으며 이들 중 AM, AEM은 큰 부분을 나타내고 있다. 따라서, AM 중 가장 영향이 크며 휘발성질이 있는 Cs의 동위원소들(특히, Cs-137)은 파이로 공정 전체의 열부하를 결정하는 주요 핵종으로, 공정 흐름의 어느 공정에서 얼마만큼의 Cs이 이동하는지를 파악하는 것은 공정장치의 설계와 폐기물 특성을 규정하는 주요 인자가 된다.

최근 고온 휘발산화 공정에서 Cs의 거동 모사에 대한 연구가 발표되었으나[11] 온도에 따라 주어진 양에서 물질들 사이의 평형에 초점을 두고 있어 실제 반응기에서 시간에 따른 산화물 종류 및 양의 변화를 설명하지는 않았다. 본 연구에서는 고온 휘발산화 공정에서 Cs 화합물의 거동 이해를 위해 Cs이 복합산화물 형태로 존재할 경우를 산정하여 Cs-Te-O 시스템을 연구 대상으로 하였다. Cs은 고방열성인 동시에 휘발성질이 있으며 Te는 휘발산화 공정의 후속 공정인 전해환원 공정에서 양극으로 사용되는 Pt와의 반응($Pt + 2Te \rightarrow PtTe_2$, $\Delta G = -28.946 \text{ kJ/mol at } 650^\circ\text{C}$)을 통해 전극을 손상시키며 전류 효율을 저하시킬 수 있는 핵종이다. 따라서, Cs가 휘발산화 공정에서 제거된다면 후속 공정들의 방사성 및 열부하를 상당히 낮추게 되며 Te의 제거는 후속 전해환원 공정의 전극 안정성 향상에 영향을 미치게 된다. 이에 따라 Cs-Te-O의 거동 이해는 공정해석에 중요한 부분이며 본 연구에서는 이를 위해 고온 공기 분위기에서 공정시간에 따라 어떻게 조성이 변하는지 추산하였다. 또한, 고온 공정의 특성상 반응속도는 상당히 빠르다는 가정 하에 기체 반응물의 흐름 조건에서 기체-고체 평형을 계산하여 기체상으로 제거되는 Cs 화합물의 양과 형태를 계산하였으며 온도와 기상 조건에 따른 영향을 평가하였다.

2. 휘발산화 공정 개요

휘발산화(voloxidation)는 휘발(volatilization)과 산화(oxidation)가 결합된 용어로 산화물 사용후핵연료의 주성분인 UO_2 를 고온 산화분

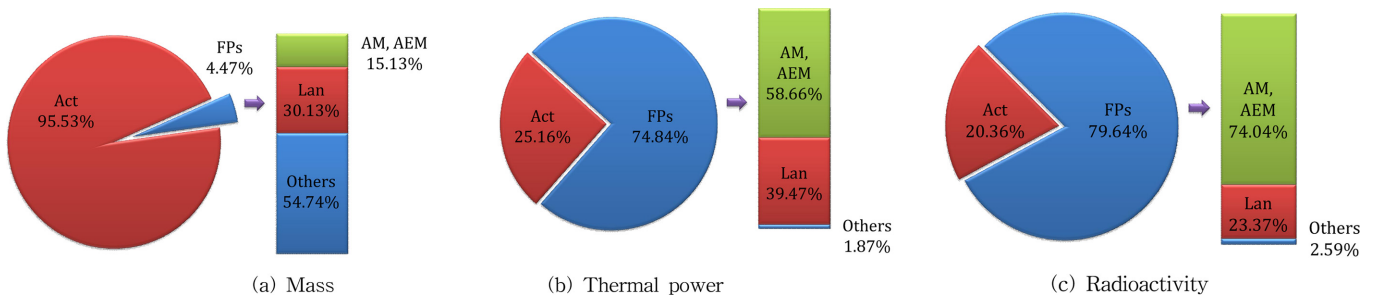


Fig. 1. Characteristics of spent fuel.

위에서 기체와 반응시킬 때 UO_2 가 산화되는 한편 사용후핵연료에 포함되어 있는 Kr, Xe과 같은 휘발성 성분들이 제거되는 현상을 설명하기 위해 도입되었다. 휘발산화 공정이 파이로 공정에서 주목받게 된 것은 다음과 같은 UO_2 산화반응의 특징에 기인한다.



위 반응은 고온에서 UO_2 와 기체 산소가 결합되어 U_3O_8 의 산화물을 형성하는 반응으로 이 과정에서 UO_2 (s.g.=10.97)와 U_3O_8 (s.g.=8.38)의 밀도차이에 의해 고체 생성물은 팽창하게 된다. 생성된 U_3O_8 은 팽창과정에서 분말형태를 띄게 되며 반응물 외곽에서 떨어져 분리된다. 결과적으로 펠렛 형태의 UO_2 는 분말 형태의 U_3O_8 으로 전환되어 UO_2 를 싸고 있는 피복관에서 쉽게 분리된다. 또한, 분말 형태의 U_3O_8 은 후속 공정인 전해환원 공정에 도입될 때 UO_2 에 비해 넓은 반응면적을 제공하기 때문에 휘발산화 공정은 탈피복과 전해환원 공정의 전처리 공정으로 개발되고 있다[3,4].

반응(1)의 UO_2 산화는 형태에 따라 다소 차이가 발생하지만 구형의 경우 약 400 °C 조건에서는 2시간 내에 반응이 완료되는 것으로 보고되고 있다[12]. 최근에는 이러한 반응속도 모사를 위한 반실험적 모델이 개발되어 실험 데이터들을 비교적 잘 설명하고 있다[13]. 본 연구는 고온 반응에서의 거동을 대상으로 하고 있으나 이러한 조건에서 UO_2 산화 속도에 대한 실험적 자료는 아직 보고되지 않았다. 따라서, 실험 데이터를 비교적 잘 설명하는 모델[13]을 활용하여 고온에서의 반응 속도를 추정할 수 있다.

자촉매 반응 속도론에 근거한 UO_2 산화 반응에서 시간에 따른 전환율은 다음과 같이 표현된다.

$$X(t) = \exp\left[-\exp\left(-\frac{t-\theta}{b}\right)\right] \quad (2)$$

위 식에서 θ 와 b 는 형태인자로 반실험적 모델에서는 실험데이터로부터 다음과 같은 온도 의존성을 가정하였다.

Table 1. UO_2 oxidation model parameters

Parameter	C_1	C_2	C_3
θ	1.5608E4	-36.043	-0.15168
b	-1.9743E3	-78.353	-0.13560

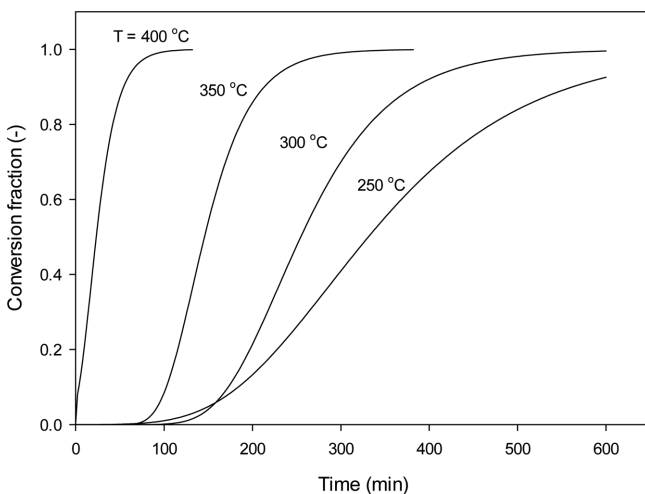


Fig. 2. Calculated UO_2 conversion fraction behavior with time under different temperature conditions.

$$C = C_1(1 + C_2/T + C_3 \ln T), \quad (C = \theta \text{ or } b) \quad (3)$$

식 (3)의 온도 단위를 °C로 하였을 때 온도 매개변수의 값은 Table 1과 같이 보고되었다[13]. 자촉매 반응 반실험 모델을 사용하여 온도에 따른 전환율은 Fig. 2에 나타내었다. 반실험적 모델은 제시된 온도 범위에서 유효하기 때문에 Fig. 2가 본 연구의 관심 온도 영역을 모두 표현하고 있지는 않으나 이를 바탕으로 고온에서의 반응 속도를 개략적으로 추정할 수 있다. Fig. 2에서 보인 것과 같이 전환율은 온도 상승에 따라 급격히 빨라지며 99.9% 전환율에 도달하는 시간은 온도가 250, 300, 350, 400 °C로 증가함에 따라 1134, 702, 380, 130 분으로 단축되었다. 따라서, 500 °C 이상의 고온 조건에서는 1시간 이내에 반응이 종료될 것으로 예상된다.

3. 화학 반응 거동 연구 방법

HSC[14] 코드는 화학종들의 엔탈피, 엔트로피와 열용량 데이터들을 사용하는 상용 코드로 화학반응과 공정의 물질 및 에너지 수지 계산에 유용한 도구이다. HSC 코드는 화학반응의 속도 정보를 갖고 있지 않기 때문에 계산된 결과들은 열역학적 정보에 기초를 두고 있는 평형계산으로부터 얻어진다. 본 연구는 고체-기체 반응을 대상으로 하고 있으며 앞서 언급한 것과 같이 반응속도가 매우 빠를 것으로 가정하여 HSC 코드를 사용하여 평형 계산을 기반으로 Cs 복합산화물의 휘발 거동을 예측하였다. 열역학적 평형을 가정하였기 때문에 본 연구에서 얻어진 결과는 화학반응에 의해 발생할 수 있는 최대 분배 값들로 간주될 수 있다.

사용후핵연료에서 Cs이 어떤 형태로 존재하는지는 쉽게 파악되지 않는다. 연소도와 냉각기간, 사용후핵연료 봉 내의 기체 압력 등에 따라 안정적인 상이 달라질 수 있으며 문헌[15]에서는 산화물로 주요 매트릭스인 우라늄 산화물에 침전물 형태로 존재할 것을 예상하였다. 본 연구에서는 Cs의 가능한 많은 화합물 중 Te과 형성될 수 있는 복합물질을 대상으로 거동을 분석하였다. 이는 고온 휘발산화 공정에서 휘발될 수 있는 Te 화합물과 Cs의 휘발을 함께 고려하기 위해서이다.

먼저, Cs-Te-O 시스템에서 발생할 수 있는 다양한 복합산화물 중 실제로 넓은 범위의 온도에서 존재 가능한 산화물을 확인하기 위하여 Tpp 계산을 수행하였다. Tpp 도표는 3개의 원소로 구성된 시스템에서 등온 조건 하의 안정적인 상을 두 성분의 분압으로 보여주는 도표로 Gibbs 에너지 최소화 방법을 이용하여 작성된다. 예를 들어, 주어진 온도에서 두 원소들의 분압들을 축으로 하는 그래프가 작성될 수 있으며 이 때 기상은 응축상과 평형에 있으며 기상의 분압 증가는 응축상에서의 조성 증가를 의미하게 된다. 결과적으로 주어진 온도에서 응축상의 조성 변화에 따른 응축상에서의 안정적인 화합물들이 어떻게 화학적으로 구성되는지 판단할 수 있는 도표를 얻을 수 있다. 사용된 코드가 넓은 범위의 다양한 물질들에 대한 정보를 지니고 있기 때문에 실제 관심 조건에서 불필요하게 화학종들이 다수 포함될 수 있다. 화학종의 수가 많아지면 평형계산을 복잡하게 할 뿐, 결과에 영향을 미치지 않기 때문에 이들 물질들은 평형계산에서 사전에 제외시켜야 한다. Tpp 도표는 주어진 조건에서 어떠한 종류의 화합물이 안정적인이며 화학 반응에 고려되어야 하는지 판단하기 위해 사용되었다.

Tpp 도표를 통해 고려해야 하는 화합물들을 확인한 후, 선택된 화

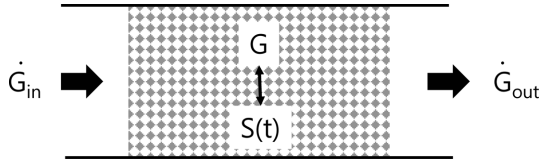


Fig. 3. Schematic description of semi-batch voloxidation reaction.

합물들의 기체와의 반응은 단계적으로 수행되었다. 정해진 기체 유량에서 Cs-Te-O 시스템은 기체 성분들과 반응하고 생성물들은 기체 또는 고체 형태로 발생하게 된다. 반응 계산에 대한 개략적인 개념은 Fig. 3과 같다. 단위 시간에 기체가 반응기로 도입(G_{in})되고 반응기 내에서 다음과 같이 고체(S)와 반응한다.



반응(4)의 우변은 평형에 도달한 기체-고체 시스템으로 배출 G_{out} 과 S의 조성은 평형계산으로부터 얻을 수 있으며 잔류하는 고체 S는 다음 단계에서 도입되는 기체(G_m)와 반응하여 반응(4)가 시간에 따라 반복적으로 진행되는 것으로 계산하였다. 이는 연속적인 기체 흐름을 단속적인 흐름으로 간주하여 반회분식 기체-고체 반응을 모델화시키기 위한 것으로 고체 성분들은 반응기에 존재하고 시간에 따라 조성이 변하며 반응 기체 성분들이 단속적으로 도입되어 생성 또는 미반응 기체 성분들이 반응기에서 빠져나가는 흐름 조건을 모사한 것이다. 이러한 접근은 앞서 언급한 것과 같이 화학반응 속도가 빨라서 반응기를 떠나는 기체와 반응기에 남아있는 고체가 항상 평형상태에 있는 것을 가정한 것이다. 실제 고온 휘발산화 공정은 1400 °C에 이르는 고온에서 수행[11]되므로 반응속도는 Fig. 2에서 유추한 것과 같이 매우 빠를 것으로 예상된다.

4. 결과 및 논의

4-1. Cs-Te-O 시스템의 Tpp 도표

삼성분 시스템에서 액체와 고체와 같은 응축상들의 안정성은 Tpp 도표를 통해 확인할 수 있다. 이 도표는 온도와 두 분압 중 하나가 주어진 경우 다른 두 가지에 대해 Gibbs 에너지를 최소화시켜 얻을 수 있다. 이 계산은 모든 상들이 순수한 물질인 상태를 가정하고 있지만 어떤 상이 조건에 따라 안정한 상인지 판단하기 위한 좋은 자료를 제시한다. 안정적인 상들 사이의 경계는 도표에서 선으로 표시되며 안정적인 상들은 영역으로 표시된다. 일반적으로 온도를 고정하고 두 성분의 분압에 따라 화합물을 표시하면 시스템에 존재하는 성분의 양에 따라 어떠한 화합물이 안정적인지 판단할 수 있게 된다.

Cs과 Te는 산화수의 변화가 가능하기 때문에 이들이 함께 존재하는 시스템에서는 다양한 종류의 복합 산화물들이 존재하게 된다. Cs-Te-O 시스템에서는 TeO_2 , Cs_2O 와 같은 단순한 산화물에서부터 Cs, Te, O 원소들의 조성에 따라 Cs_2TeO_4 , Cs_2TeO_3 와 같은 복합 산화물들이 존재할 수 있다[16]. 일부 복합 산화물들은 XRD 분석과 같은 방법으로 그 존재는 알려져 있으나 화학반응에 필요한 엔탈피, 열용량 등의 데이터는 알려지지 않은 경우도 있다. 본 연구에서는 HSC 상용코드가 보유하고 있는 데이터를 사용하여 분석을 수행하였다. 상평형 계산은 Gibbs 에너지의 최소화를 통해 수행되며 Gibbs 에너지는 표준온도 (298.15 K)에서의 엔탈피(H), 엔트로피(S)와 열용량(Cp)으로부터 얻을 수 있다. 열용량의 온도 의존성이 주어진다면 주어진 온도 범위에서 계산될 수 있다. 열용량은 다음과 같은 상관관계식으로 온도에 따라 변하는 것으로 설정되었다. 표준 엔탈피, 표준 엔트로피와 열용량의 상관관계식의 계수는 Table 2에 정리되었다.

$$C_p = A + B \times T / 10^3 + 10^5 \times C / T + D \times T^6 / 10^6 \quad (5)$$

세 온도 조건(500, 1000, 1400 °C)에서 Cs-Te-O 시스템의 Tpp 도표를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4의 가로축은 Cs의 분압이며 세로축은 O_2 의 분압으로 각 성분의 농도로 해석할 수 있다. Fig. 4에서 보인 것과 같이 Cs의 분압(농도)이 높아지면 Te과 복합산화물을 형성하여 Cs_2TeO_4 , Cs_2TeO_3 와 같은 화합물이 안정적인 것으로 나타났다. O_2 의 분압이 낮아지면 복합물질은 산소가 없는 형태인 Cs_2Te 가 안정적인 물질이 된다.

온도가 높아짐에 따라 복합산화물의 안정적인 영역은 감소되며 1400 °C에 이르러서는 Cs_2TeO_3 만이 높은 Cs 및 O_2 분압 조건에서 안정적인 것으로 나타났다. 산화물 사용후핵연료 내에서 Cs는 산화 침전물을 형성하는 것으로 알려져 있으며[15] 따라서 침전물이 형성된 영역에서 Cs의 농도는 상당히 높을 것으로 예상된다. 결과적으로 이러한 영역에서는 Cs의 농도가 높은 조건에서 안정적인 화합물이 형성될 수 있을 것으로 예측된다.

4-2. Cs-Te-O 복합산화물 기고 반응

앞선 Tpp 도표에서 비교적 넓은 범위에서 안정적인 것으로 나타난 Cs_2TeO_4 와 Cs_2TeO_3 에 대해 기체와의 반응 거동을 분석하였다. 기체조건은 고온 휘발산화 조건과 과압화를 위한 환원 조건 등을 고려하여 순수한 산소, 공기, Ar (0.001% H_2O) 및 4% H_2/Ar 조건으로 하였으며 1 kmol의 복합산화물이 10 kmol/h의 질량 유속으로 도입되는 기체와 반응하는 것으로 산정하였다. 본 연구는 반응에서 평형 상태가 될 것을 가정하였기 때문에 복합산화물의 양과 기체 유속을

Table 2. Properties of solid compounds

	H (kcal/mol)	S (cal/mol·K)	C_p (cal/mol·K)				Temp. range (K)
			A	B	C	D	
TeO_2	-76.721	16.824	18.825	0.026	-3.700	0.002	298.15 ~ 1006.00
TeO	-56.000	13.000	8.600	6.200	0.000	0.000	298.15 ~ 1020.00
Te	0.000	11.764	8.526	-7.571	-0.741	7.517	298.15 ~ 722.66
$Cs_2Te_4O_{12}$	-561.663	101.816	96.099	17.350	-17.150	-0.001	298.15 ~ 1000.00
$Cs_2Te_2O_5$	-323.518	72.180	47.630	14.600	-5.207	0.029	298.15 ~ 700.00
Cs_2TeO_4	-267.567	55.688	25.989	31.751	0.001	-0.002	298.15 ~ 1100.00
Cs_2TeO_3	-237.524	55.449	26.276	19.176	0.002	-0.001	298.15 ~ 1000.00
Cs_2Te	-86.544	44.240	16.973	5.761	0.000	0.000	298.15 ~ 2500.00

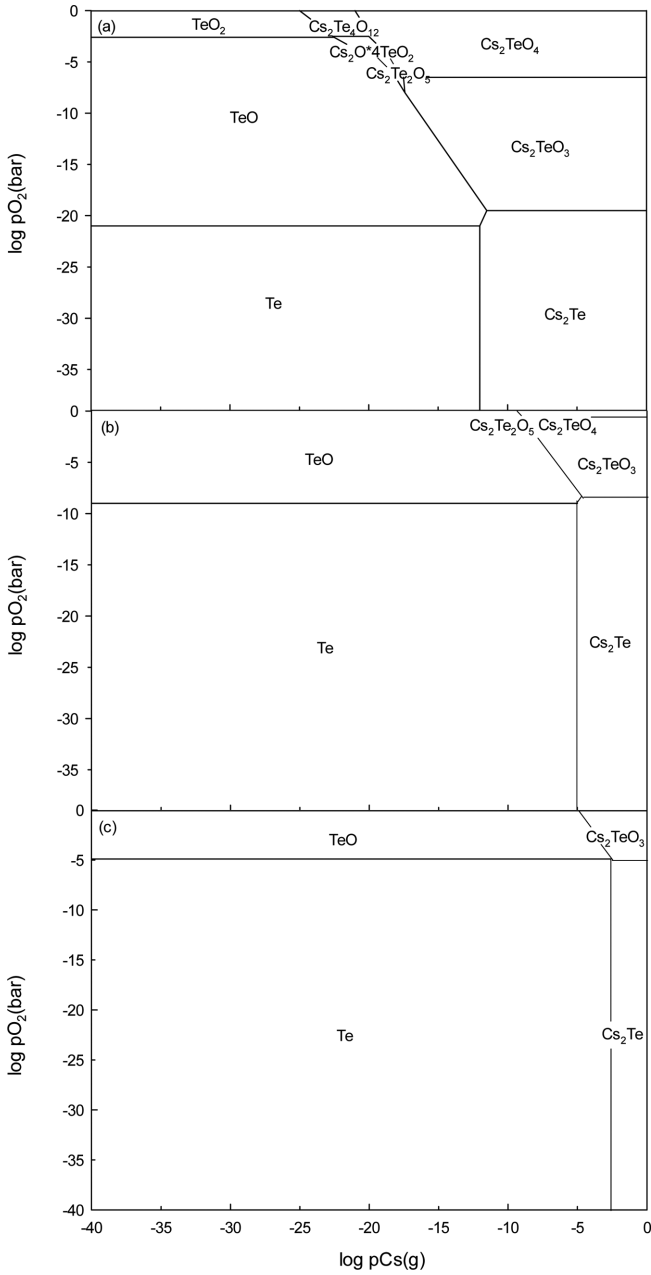


Fig. 4. Tpp diagrams of Cs-Te-O at (a) 500, (b) 1000, and (c) 1400 °C.

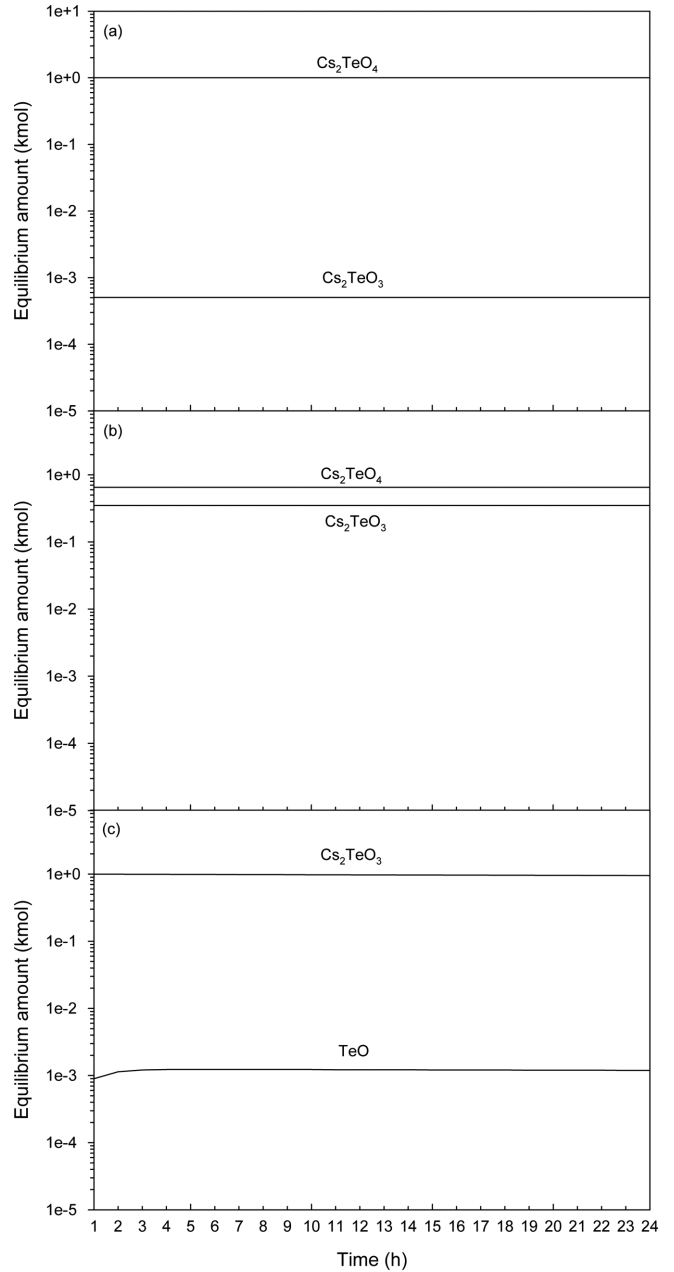


Fig. 5. Cs_2TeO_3 reaction behavior under oxygen flow at (a) 500, (b) 1000, and (c) 1400 °C.

변화시킬 경우 얻어진 결과는 본 연구에서 제시된 결과와 거동은 동일하며 시간 단위가 단축 또는 증가되는 변화만을 보이게 될 것이다.

4-2-1. Cs_2TeO_3 반응 거동

네 기체조건에 따른 세 온도 조건에서 Cs_2TeO_3 의 반응 거동은 Figs. 5-8에 나타내었다. Fig. 5는 10 kmol/h 유속의 산소가 반응기에 도입되는 경우 1 kmol의 Cs_2TeO_3 의 반응 거동을 보여주고 있다. 전체적으로 반응은 초기에 완결되는 것으로 나타났으며 온도가 증가함에 따라 Cs_2TeO_3 의 양이 증가되고 있다. Cs_2TeO_3 는 산화분위기의 기체와 반응하여 초기에 아래 식 (6)과 같이 Cs_2TeO_4 로 산화되고 Cs_2TeO_4 의 금속원소들(Cs, Te)은 산화수가 높아 더 이상 산소와 반응하지 않는 반면 온도 증가에 의해 반응 평형은 왼쪽으로 이동되어 고온에서 Cs_2TeO_3 의 양이 증가되는 것으로 나타났다.



한편, Fig. 5(c)의 1400 °C 조건에서는 소량의 TeO 가 생성되는 것으로 계산되었다. TeO 는 Cs_2TeO_3 의 분해 반응에 의해 생성되며 Cs_2TeO_3 는 TeO 와 Cs_2O_2 로 분해되고 Cs_2O_2 는 기상으로 미반응 산소 흐름에 동반되어 제거된다.

Fig. 6의 공기 조건에서, 공기는 순수한 산소에 비해 산화력이 낮으며 그 결과 Fig. 5와 비교하여 잔존하는 Cs_2TeO_3 의 양이 상대적으로 많아진 결과로 나타났다. Fig. 6의 (a)에서 4시간 이후 TeO_2 의 양이 서서히 증가하는 것으로 계산되었다. 이는 생성된 Cs_2TeO_4 가 반응(7)과 같이 분해되기 때문이며 TeO_2 의 양이 증가하면서 후반부에는 $\text{Cs}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 가 반응(8)에 의해 극소량 발생된다.

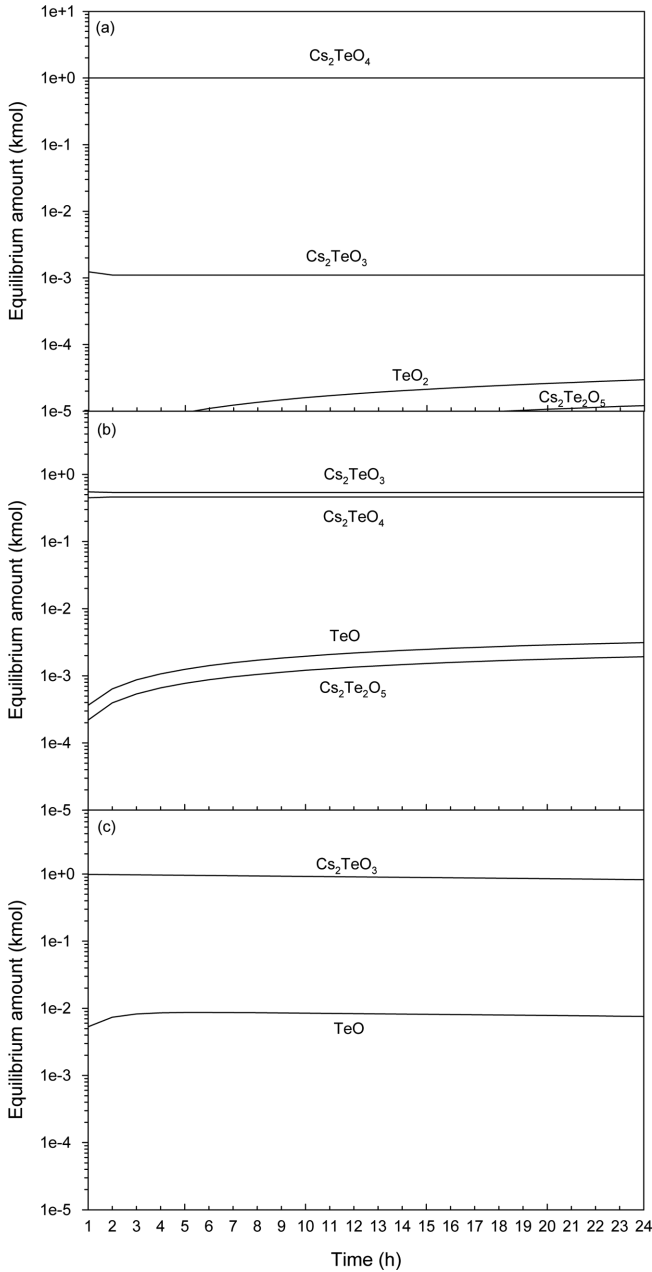


Fig. 6. Cs_2TeO_3 reaction behavior under air flow at (a) 500, (b) 1000, and (c) 1400 °C.



온도가 높아진 1000 °C에서 Cs_2TeO_3 는 Fig. 6 (b)와 같이 공기와 반응하게 된다. 발생하는 반응의 종류는 반응(7)과 반응(8)과 같으나 온도 상승에 의해 반응 초기부터 TeO와 $\text{Cs}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 가 발생하는 것으로 나타났다. 1400 °C에서는 산소 조건과 동일하게 Cs_2O_2 의 생성 제거에 의해 TeO가 발생되고 있다.

불순물로 0.001%의 H_2O 를 함유하고 있는 Ar 기체가 반응기에 도입되었을 때 결과는 Fig. 7에 보이고 있다. Ar 기체 자체는 반응에 참여하지 않는 불활성 기체이나 포함되어 있는 H_2O 에 의해 Cs_2TeO_3 가 반응하며 소량의 TeO와 Cs_2TeO_4 가 생성되며 양은 온도가 1000 °C

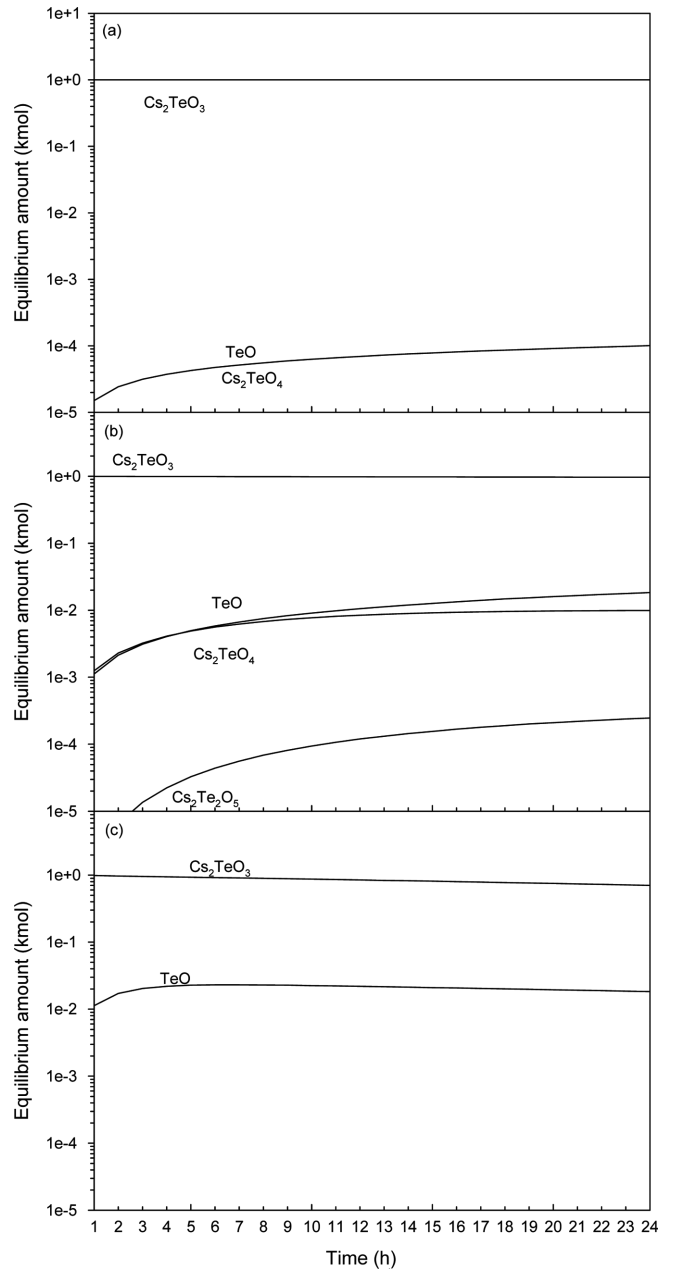
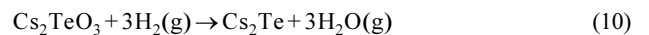


Fig. 7. Cs_2TeO_3 reaction behavior under Ar with 0.001% H_2O flow at (a) 500, (b) 1000, and (c) 1400 °C.

에서까지 증가하나 1400 °C에서는 Cs_2TeO_3 의 분해 반응이 우세하게 나타난다. 1000 °C에서는 생성된 TeO와 Cs_2TeO_4 의 반응에 의해 (반응(9)) $\text{Cs}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 가 생성되는 것을 확인할 수 있다.



환원 분위기의 4% H_2 기체가 포함된 Ar 기체 분위기에서 Cs_2TeO_3 는 반응 초기부터 환원되어 산소를 잃게 되며 결과는 Fig. 8로 나타내었다. Cs_2TeO_3 에 존재하는 산소는 수소와 반응하여 다음과 같이 H_2O 형태로 제거된다.



6시간 이후에는 시스템에 존재하는 모든 산소들이 기체로 도입되는

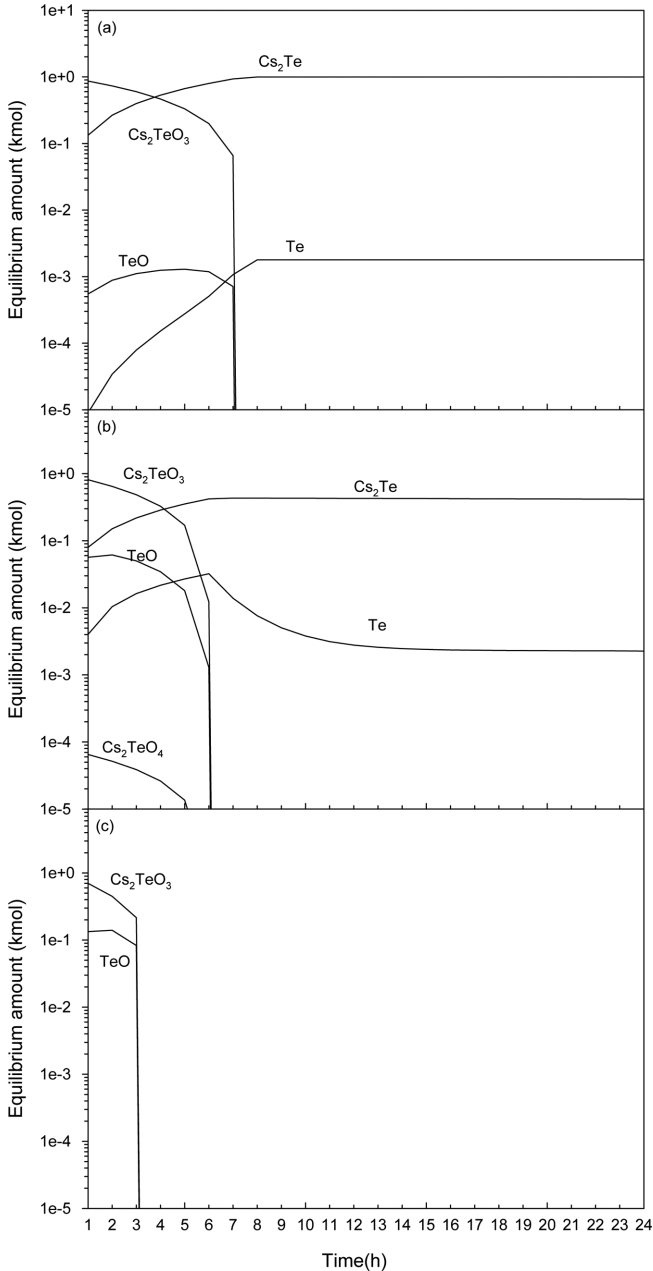
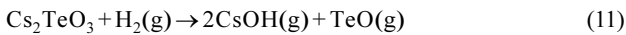


Fig. 8. Cs_2TeO_3 reaction behavior under Ar with 4% H_2 flow at (a) 500, (b) 1000, and (c) 1400 °C.

H_2 와 반응하여 시스템에서 제거된다. 결과적으로 500 °C에서는 Cs_2Te 와 TeO 만이 최종적으로 안정적인 고체상을 형성하게 된다. 반면, 온도를 증가시키는 경우 이러한 고체상들의 불안정성이 휘발성과 함께 증가되어 1000 °C에서는 Te 역시 점차 기체로 제거된다. 1400 °C에 이르러서는 다음과 같은 반응이 주로 발생되어 모든 화합물이 기체로 제거되는 것으로 나타났다.



4-2-2. Cs_2TeO_4 반응 거동

Cs_2TeO_4 는 Fig. 4의 Tpp 도표에서 보인 것과 같이 1400 °C에서 안정적인 상으로 존재하지 않는다. 따라서, Cs_2TeO_4 는 Cs_2TeO_3 와 달

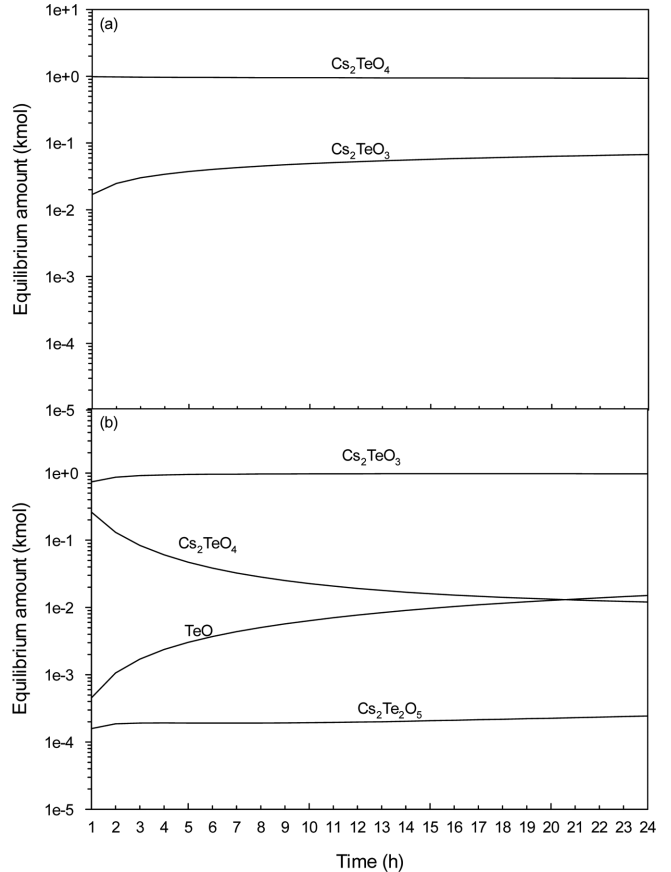


Fig. 9. Cs_2TeO_4 reaction behavior under Ar with 0.001% H_2O flow at (a) 500 and (b) 1000 °C.

리 500 °C와 1000 °C의 두 온도에서 반응 거동을 모사하였다. 본 연구에서 고려하고 있는 네 기체조건 중 산소와 공기는 산화분위기이며 소량의 H_2O 와 H_2 를 포함하고 있는 Ar 흐름은 환원 분위기를 나타낸다. Cs_2TeO_4 는 Cs와 Te의 산화수는 각 원소들의 최대 산화수를 나타내고 있으므로 산화분위기에서 더 이상 산화 반응이 진행되지는 않는다. 따라서, 산소 분위기와 공기 분위기에서는 반응(7)과 같은 자발적 분해 반응이 주로 발생되며 그 경향은 Cs_2TeO_3 에서 얻은 결과와 유사하게 나타났다.

환원 분위기인 불순물로 H_2O 가 포함된 Ar 기체 흐름에서 계산된 결과는 Fig. 9에 시간에 따른 도표로 제시되었다. Fig. 9(a)는 500 °C에서의 반응 거동을 나타낸 것으로 Cs_2TeO_4 가 Cs_2TeO_3 로 환원되고 있음을 보이고 있다. 이러한 거동은 Fig. 4의 Tpp 도표에서 예상한 것과 같이 O_2 의 분압이 낮은 상태에서는 화합물에 포함되어 있는 산소를 내놓을 수 있게 되어 환원이 쉽게 발생되기 때문이다. 보다 높은 온도 조건인 Fig. 9(b)의 1000 °C 조건에서 Cs_2TeO_4 는 빠르게 Cs_2TeO_3 로 환원되며 동시에 TeO 가 생성된다. TeO 의 농도가 높아지면서 Cs_2TeO_4 와 반응으로 $\text{Cs}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 가 생성되는 것으로 계산되었으나 그 양은 극히 미량인 것으로 나타났다.

H_2O 를 포함하는 Ar 흐름보다 환원 분위기가 높은 4% H_2 가 포함된 Ar 흐름에 대한 Cs_2TeO_3 의 반응 거동은 Fig. 10에 나타내었다. Cs_2TeO_4 는 반응 초반에 소진되며 생성된 Cs_2TeO_3 는 앞선 결과와 같이 Cs_2Te 와 Te 로 환원되며 온도가 증가함에 따라 거동은 빠르게 발생된다. Fig. 10(b)에 보인 것과 같이 온도가 1000 °C인

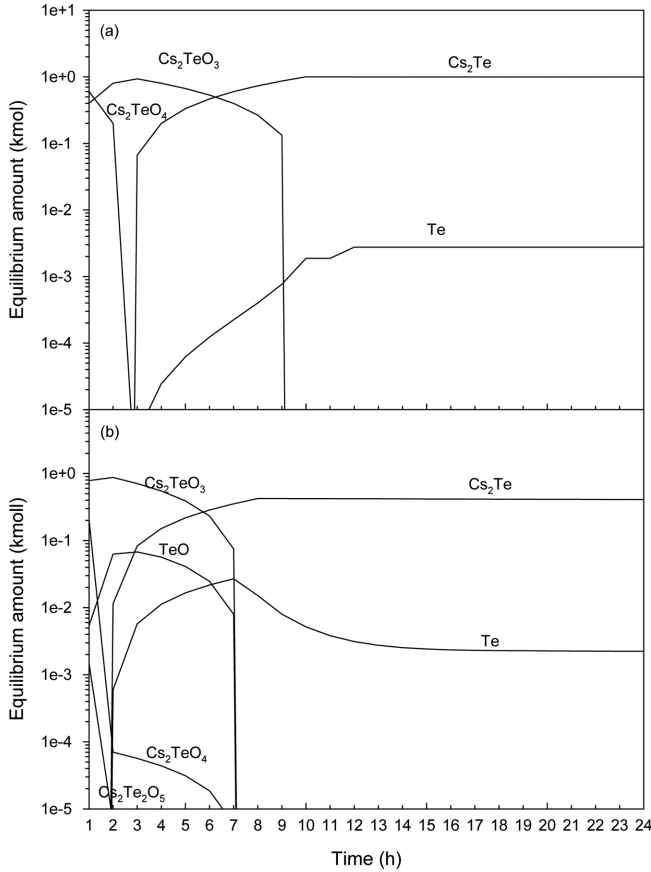


Fig. 10. Cs_2TeO_4 reaction behavior under Ar with 4% H_2 flow at (a) 500 and (b) 1000 °C.

경우 500 °C 경우와 달리 생성된 Te가 $Te_2(g)$ 로 휘발 제거됨을 알 수 있다.

5. 결 론

파이로 공정을 포함한 후행 핵연료주기 공정에서 Cs의 움직임은 공정 폐기물의 특성 파악과 공정 내의 열부하 계산 등을 위해 필수적인 정보이다. 전기화학 이론에 기초를 두고 개발되고 있는 파이로 공정은 전기화학 반응기의 도입 물질의 형상 제어와 탈피복 등의 목적으로 전처리 공정을 필요로 하고 있다. 파이로 공정에서는 고온 분위기에서 기체와 사용후핵연료를 반응시켜 탈피복과 동시에 산화/환원 분위기 제어를 통해 전기화학 반응기의 첫 단계인 전해환원 반응기의 도입 물질의 형상을 제어할 목적으로 고온 휘발산화 공정이 개발되고 있다.

본 연구는 고온 휘발산화 공정에서 Cs의 거동을 파악하기 위해 Cs이 Te과 복합산화물을 형성하였을 경우를 선정하여 기체조건 및 온도 조건에 따른 반응 거동을 모사하였다. 대상 복합산화물 선정을 위해 Tpp 도표를 분석하여 Cs_2TeO_3 와 Cs_2TeO_4 를 대상 화합물로 선정하였으며 각 산화물이 안정적인 온도를 기준으로 네 가지 기체 분위기에서 반응 거동을 계산하였다. 화학반응은 고온에서 반응 속도가 매우 빠르기 때문에 평형 상태에 도달한 것을 기준으로 기체를 주어진 유속으로 고체 시스템에 도입함으로써 발생하는 반응들을 기준으로 계산하였다.

Cs_2TeO_3 의 경우 전체적으로 산화분위기에서는 Cs_2TeO_4 로 전환되며 1400 °C의 고온에서는 Cs_2TeO_3 가 안정적인 상을 보이고 있다. 미량의 수분이 포함된 조건에서 일부 환원이 발생되나 그 양은 많지 않은 반면 H_2 가 포함된 강한 환원 분위기에서는 산소를 잃고 금속합금의 형태로 존재할 것으로 예상되었다. 그러나 이러한 금속들 역시 온도가 1400 °C의 고온에서는 휘발하여 만약 전해환원 도입 물질 형상 제어를 위해 H_2 가 포함된 환원 분위기 기체가 고온에서 도입된다면 배기체로 Cs과 Te이 모두 빠져나갈 것이 예측되었다.

Cs_2TeO_4 는 복합산화물의 산화수가 높은 상태이므로 산화분위기에서 더 이상 특이한 반응이 발생되지는 않았으며 일부 자발적 분해가 예측되었으나 그 거동은 Cs_2TeO_3 에서의 결과와 유사하였다. 반면, 환원 분위기인 낮은 산소분압 조건에서 Cs_2TeO_4 는 Cs_2TeO_3 로 환원되며 H_2 가 포함된 강한 환원 분위기에서는 시스템 내의 모든 산소를 잃고 금속합금과 Te로 존재하게 될 것으로 예측되었다.

전체적으로, Cs-Te-O 복합산화물의 경우 고온 휘발산화 공정에서 기체 분위기에 따라 화학반응에 의해 다른 산화물 또는 금속 물질로 전환될 수 있으나 그 양은 크지 않을 것으로 예상된다. 다만, 환원성이 강한 기체가 1400 °C와 같은 고온 조건에서 반응기에 도입된다면 Cs-Te-O 복합산화물들은 초기에는 산소를 잃어 환원되지만 지속적인 고온 분위기는 환원된 금속 성분들을 휘발시켜 결국 모든 Cs와 Te가 기체로 제거될 것이 예측되었다.

본 연구는 Cs 거동의 이해를 목적으로 평형 화학반응에 기초한 반응 모사로 다양한 기체 및 온도 조건에서 Cs-Te-O 화합물의 변화를 계산한 것으로 파이로 공정의 흐름에서 Cs의 이동을 판단할 수 있는 기초 자료를 제시하고 있다. 정확한 모사를 위해 휘발 속도 측정 등과 같은 속도 실험 데이터가 추가된다면 보다 신뢰성 있는 결과를 도출할 수 있을 것으로 기대된다.

References

1. IAEA, "Status and Trends in Spent Fuel Reprocessing," IAEA-TECDOC-1467(2005).
2. IAEA, "Spent Fuel Reprocessing Options," IAEA-TECDOC-1587 (2008).
3. Song, K.-C., Lee, H., Hur, J.-M., Kim, J.-G., Ahn, D.-H. and Cho, Y.-Z., "Status of Pyroprocessing Technology Development in Korea," *Nucl. Eng. Technol.*, **42**, 131-144(2010).
4. Lee, H., Park, G.-I., Kang, K.-H., Hur, J.-M., Kim, J.-G., Ahn, D.-H., Cho, Y.-Z. and Kim, E. H., "Pyroprocessing Technology Development at KAERI," *Nucl. Eng. Technol.*, **43**, 317-328(2011).
5. Lee, H., Hur, J.-M., Kim, J.-G., Ahn, D.-H., Cho, Y.-Z. and Paek, S.-W., "Korean Pyrochemical Process R&D Activities," *Energy Procedia*, **7**, 391-395(2011).
6. Hur, J.-M., Seo, C.-S., Hong, S.-S., Kang, D.-S. and Park, S. W., "Metalization of U_3O_8 via Catalytic Electrochemical Reduction with Li_2O in $LiCl$ Molten Salt," *React. Kinet. Catal. L.*, **80**, 217-222(2003).
7. Jeong, S. M., Park, S.-B., Hong, S.-S., Seo, C.-S. and Park, S.-W., "Electrolytic Production of Metallic Uranium from U_3O_8 in a 20-kg Batch Scale Reactor," *J. Radioanal. Nucl. Ch.*, **268**, 349-356 (2006).
8. Seo, C. S., Park, S. B., Park, B. H., Jung, K. J., Park, S. W. and Kim, S. H., "Electrochemical Study on the Reduction Mechanism of Uranium Oxide in a $LiCl-Li_2O$ Molten Salt," *J. Nucl. Sci.*

- Technol.*, **43**, 587-595(2006).
9. Lee, H., Park, G.-I., Lee, J.-W., Kang, K.-H., Hur, J.-M., Kim, J.-G., Paek, S., Kim, I.-T. and Cho, I.-J., "Current Status of Pyroprocessing Development at KAERI," *Sci. Technol. Nucl. Ins.*, **2013**, ID343492(2013).
 10. Shin, J. M. and Park, J. J., "Trapping Characteristics of Cesium in Off-gas Stream Using Fly Ash Filter," *Korean J. Chem. Eng.*, **18**, 1010-1014(2001).
 11. Jeon, M. K., Shin, J. M., Park, J. J. and Park, G. I., "Simulation of Cs Behavior During the High Temperature Voloxidation Process Using the HSC Chemistry Code," *J. Nucl. Mater.*, **430**, 37-43(2012).
 12. Harrison, K. T., Padgett, C. and Scott, K. T., "The Kinetics of the Oxidation of Irradiated Uranium Dioxide Spheres in Dry Air," *J. Nucl. Mater.*, **23**, 121-138(1967).
 13. Park, B. H. and Seo, C.-S., "A Semi-empirical Model for the Air Oxidation Kinetics of UO_2 ," *Korean J. Chem. Eng.*, **25**, 59-63(2008).
 14. HSC Chemistry, Outotec Research, 2006, version 6.0.
 15. Kleykamp, H., "The Chemical State of the Fission Products in Oxide Fuels," *J. Nucl. Mater.*, **131**, 221-246(1985).
 16. Cordfunke, E. H., Ouweltjes, W. and Prins, G., "Standard Enthalpies of Formation of Tellurium Compounds III. Cs_2TeO_3 , $Cs_2Te_2O_5$, $Cs_2Te_4O_5$, and Cs_2TeO_4 ," *J. Chem. Thermodyn.*, **20**, 569-573(1988).