

사용후핵연료 Voloxidation 공정 분석

강 조 흥 · 박 병 흥*

한국교통대학교 화공생물공학과

Spent Fuel Voloxidation Process Analysis

Jo Hong Kang · Byung Heung Park*

Department of Chemical and Biological Engineering, Korea National University of Transportation,
50 Daehak-ro, Chungju-Si, Chungbuk, 380-720, Korea

(Received 2014. 11. 07 / Accepted 2014. 11. 19)

Abstract : Voloxidation is a process for converting UO_2 into U_3O_8 while removing some volatile products in spent fuels (SF). Various oxidative gas conditions including air and mixture of Ar and O_2 could be adopted for the process. The gas flows into a reactor under high temperature ($> 500\text{ }^\circ\text{C}$) and components of SF are reacted with the gas. SF is composed of various components such as actinides, lanthanides, and alkali metals. Therefore, it is of significance to understand their behavior during the reactions for process development. However, due to the limit of available experiments, phase diagram analysis should be preceded. TPP diagram is constructed with respect to temperature-pressure-pressure. It shows a stable phase depending on partial pressures of gas components as well as temperature. In this work, we investigated TPP diagrams for actinides, lanthanides and other oxides to determine stable oxide forms under different gas conditions. The results would be used to set up a material balance under a pyroprocessing scheme of SF and compare the gas conditions for the optimization of fission products removal.

Key words : voloxidation, TPP diagram, spent fuels, pyroprocessing, gas-solid reaction

1. 서 론

사용후핵연료를 관리하기 위해 방사선 폐기물 양을 줄이면서 사용후핵연료에 존재하는 핵분열성물질의 가용성을 증가시키기 위한 새로운 연료 사이클을 개발하고 있다. 사용후핵연료를 재활용하여 다시 원자로 발전에 사용하는데 이를 위해 한국 원자력 연구원(KAERI)에서 개발하고 있는 주요 기술은 건식 처리(pyroprocessing treatment), ‘파이로 공정’이다.¹⁾

건식 처리는 고속로에서 금속 연료를 재활용하기 위해 개발되었는데, 경수로(LWRs)는 물론 미래 고속로(FRs) 연료 주기에 적용 가능하다. 그러나 산화환원의 추가 공정은 산화물의 형태로 배출되는 상업적

경수로 사용후핵연료의 처리가 가능하다.^{2,3)}

현재 한국 원자력 연구원에서 건식처리는 헤드-엔드 공정, 전기 화학적 공정, 폐기물 처리 공정 이 세 가지로 구성되어 있다.¹⁾ 헤드-엔드 공정은 탈피복가공과 휘발산화, 산화 처리를 포함한다. 휘발산화 단계는 일부 휘발성 핵분열 생성물을 제거하고 전기화학적 공정에서 제한된 산화 상태를 변경시킨다.

최근, 한국 원자력 연구원은 탈피복가공과 산화에 의한 저온 분쇄와 고온 과립 두 단계를 통합 수행하는 장비를 개발했다. Oak Ridge National Laboratory 에서 개발된^{4,5)} 휘발산화의 변형으로 경수로 사용후핵연료의 주성분인 UO_2 를 공기로 산화하는 것이 제안되었다.

공기는 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 사이에서 산화제로 사용되고 단일 입방 형태인 UO_2 (10.96 g/cm^3)는 사방정계 U_3O_8 로 산화되었다. 이러한 조건 하에, 생성된 U_3O_8 은

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

깨지고 밀도차 때문에 파우더 형태로 쉽게 분해되며 반휘발성 핵종뿐만 아니라 다양한 휘발성 핵종이 파우더에서 제거 된다.

최근 개발된 휘발산화방법은 공기 휘발산화를 기초로 하여 휘발 및 반휘발성 핵분열 생성물의 방출을 높이기 위해 개발되었다.^{6,7)} 대안 휘발산화 기술로 NO₂ 가스가 사용될 수 있으며 이는 기존 공기휘발산화보다 더 낮은 온도에서 UO₂를 산화시키는데 사용된다.⁸⁾

사용후핵연료를 처리하기 위해 고체-기체 반응을 이용하여 디자인한 또 다른 공정은 OREOX (Oxidation and Reduction of Oxide fuel)이다. 이 공정은 경수로 사용후핵연료를 중수로인 CANDU으로 재활용하기 위해 개발되었다.⁹⁾ OREOX는 공기산화와 수소 환원 의 반복으로 구성되어 있다.

공기 산화 후, 4% Ar에 존재하는 H₂는 700 °C에서 UO₂에서 U₃O₈로 돌아가는 것을 줄이기 위해 도입된다. 경수로 사용후핵연료를 위한 파이로 공정에서 OREOX로 산화 상태를 제어하고 전해환원공정에서 사용후핵연료를 환원시키기 전에 활용될 수 있다.¹⁰⁾ 따라서, 우라늄 산화물과 연관된 고체-기체 반응은 U₃O₇과 U₄O₉와 같이 중간체 화합물을 무시하고 다음과 같이 정리되었다.

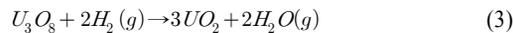
Air/O₂oxidation:



NO₂ oxidation:



H₂ reduction:



Voloxidation 공정은 다성분계 이므로 성분들의 안정적인 상을 비교할 필요가 있다.

2. TPP 도표

2.1 TPP 도표

고체물질이 반응에 참여하는 비촉매가스-고체 반응에서, 고체상의 조성은 반응 기체의 부분압력뿐만 아니라 온도에 의존하는 평형상태에서의 안정상태 정도에 따라 변한다. 반응하는 기체와 고체와 관련된 상

태도는 안정된 상 또는 관심 있는 조건에 대한 상태에 대한 정보를 제공해 준다.

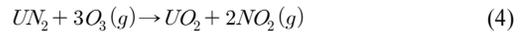
그러나, 일반적으로 x좌표에 조성, y좌표에 온도로 구성된 상태도는 안정한 기체상 상태의 영향을 보여 줄 수 없다. 또한, 전체 압력보다 부분 압력은 고체-기체 반응에 대한 안정 상태를 평가하는 데 중요하다.

Temperature-pressure-pressure (TPP) 도표는 온도가 필요한 만큼 압력에 대해 의존하면서 우세한 상을 평가할 때 유용하다.

HSC Chemistry¹¹⁾는 3성분계에서 Gibbs 에너지 최소화 계산을 기초로 하는 TPP 도표를 제공한다. HSC Chemistry를 사용하여 그린 TPP 도표는 휘발산화공정에서 Cs의 거동 시뮬레이션이 이미 성공적으로 적용되었다.¹²⁾ TPP도표는 주어진 세 가지 성분과 도표에서 3가지 변수(온도와 두개의 부분 압력)중에 2개에 대하여 응축상의 안정한 부분에 대한 최소 Gibbs 에너지에 의해 생성된다.

HSC Chemistry 의 데이터 베이스는 U, N, O 원소로부터 모든 화합물은 최소 Gibbs 에너지 계산을 포함한다. TPP도표에 있는 경계선은 주어진 공기에서 평형 상태를 나타낸다.

Fig. 1 의 UN₂와 UO₂의 경계면에서 평형식 (4)와 상수(5)는 수학식으로 다음과 같이 표현된다.



$$K = \frac{a_{UO_2} \cdot P_{NO_2}^2}{a_{UN_2} \cdot P_{O_2}^3} \quad (5)$$

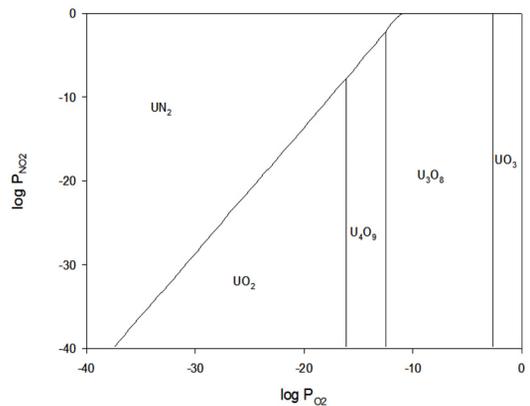


Fig. 1 Predominance Diagram U-O-N system

(5) 식에서 고체 물질의 활동, a_{UO_2} , a_{UN_2} 는 표준상태에 있어야 하고, 그 다음 부분압력 사이 관계는 아래식 (6)과 같이 정리 가능하다.

$$\log P_{NO_2} = \frac{3}{2} \log P_{O_2} + \frac{1}{2} \log K \quad (6)$$

따라서, 두 개의 상 사이에 경계는 반응의 Gibbs 자유 에너지 변화로 계산된 평형상수에서 P_{O_2} 에 대하여 P_{NO_2} 를 계산하여 TPP도표를 그릴 수 있다. Fig. 1에 다른 경계선이 이 방법으로 정해진다.

2.2 TPP 도표 작성

HSC Chemistry의 TPP 도표에서 선택 가능한 원소는 100여가지가 존재하는데 TPP 도표는 온도와 두 개의 부분압력으로 이루어진 3 성분계 도표로 여러 원소 중에 3개의 원소를 선택한다. 3가지의 원소를 선택하면 3가지의 원소로 구성 가능한 화학종이 전부 나타나는데 원하는 조건에서 상태를 알고 싶으면 모든 종을 선택하고 원하는 특정한 화학종은 따로 원하는 화학종만 선택 가능하다.

x축, y축, 고정 변수는 원하는 화학종과 원하는 조건 범위를 선택할 수 있다. 구간별 색깔 구별을 할 수 있고 또한 색깔 없이 경계선으로만 나타낼 수 있다.

본 연구에서는 각각 다른 기체 조건에서 안정한 산화물을 결정하는 악티늄족에 대한 TPP 도표를 알아보기 위해 우라늄 원소의 휘발산화공정에 따른 상태변화를 작성하였다. 공기산화에서 조건은 각 원소와 산소, 질소를 선택하고 x축은 산소, y축은 질소, 온도 700 °C로 지정하였다. NO₂ 산화는 각 원소와 산소와 질소를 선택하고, x축은 이산화질소, y축은 일산화질소, 온도 500 °C로 지정하였다. H₂환원은 각 원소와 수소, 산소를 선택하고 x축은 수소, y축은 수증기, 온도 700 °C로 고정하였다. 또한 모든 부분 압력 범위는 1.0*10⁻⁴⁰ 부터 1 이다. 기체는 고온 하에 반응기에 유입되는데 공기 산화와 H₂산화가 700 °C 이상, NO₂가 500 °C 근처에서 반응이 일어난다.

본 연구는 직접 실험에 제한되어 있기 때문에 상태도 분석에 대한 선행이 필요하다.

3. 결과

Fig. 2의 화살표는 반응이 일어나는 방향을 표시한 것이다. 우라늄의 반응을 Air 산화, NO₂ 산화, H₂환원에

따라 TPP 도표는 각각 Fig. 2, Fig. 3(a), Fig. 3(b)와 같이 그려진다. Fig. 3도 Fig. 2와 같은 방향으로 반응이 일어난다. TPP 도표를 통해 휘발산화 시, 원하는 조건에서의 화학적 상태를 알 수 있고 변화를 짐작할 수 있다.

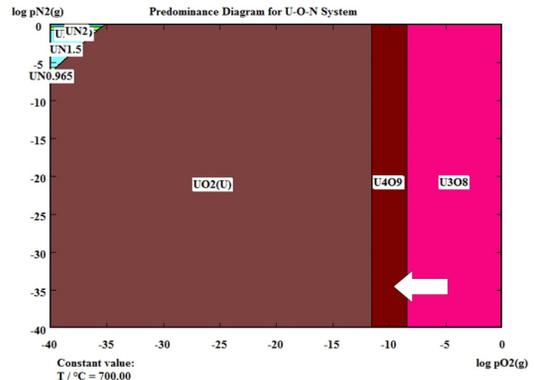
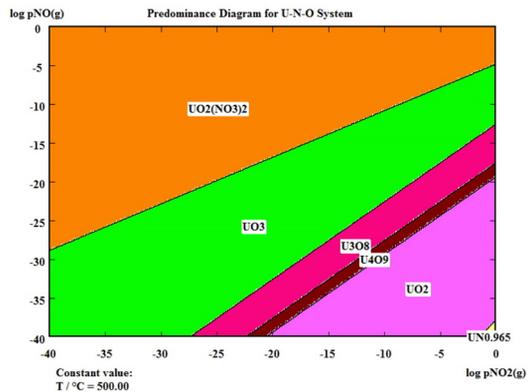
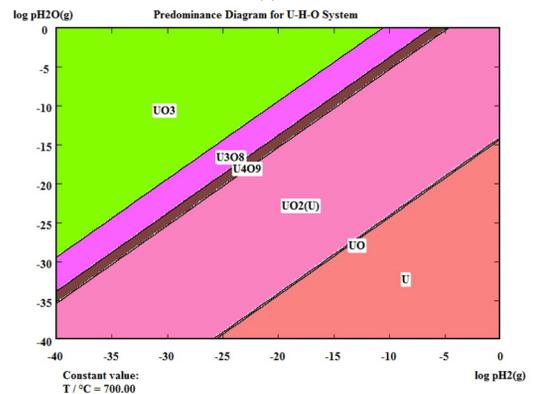


Fig. 2 우라늄의 공기산화



(a)



(b)

Fig. 3 우라늄의 반응: (a) NO₂ 산화 (b) H₂ 환원

4. 결 론

공기 중 산화가 진행됨에 따라 산소의 분압은 감소하고, 질소의 분압은 증가할 것이다. 다만, 모르는 질 산화물이 생성될 것으로 예측된다. 공기 산화 조건은 NO₂의 산화보다 더 광범위한 U₃O₈의 범위를 제공한다. 일반적으로 플라토늄, 아메리슘, 넵투늄은 우라늄보다 안정적이다.

- 1) 공기 산화 후: U₃O₈, PuO₂, AmO₂, NpO₂
- 2) NO₂의 산화 후: U₃O₈, PuO₂, AmO₂ (or Am₂O₃), NpO₂
- 3) H₂의 환원 후: UO₂, PuO₂(or Pu₂O₃), Am₂O₃(or Am), NpO₂(or Np)

본 연구는 휘발산화에 대한 조건에 따른 다양한 기체-고체 반응 후 산화물이 화학적 상태에 따른 기본적인 정보를 제공하고, 건식처리를 통하여 물질 수지식을 세우는데 사용될 것으로 기대 된다.

Acknowledgement

이 논문은 2014 년도 한국교통대학교 교내 학술연구비의 지원을 받아 수행한 연구임

References

- 1) Lee H, Park G-I, Kang K-H, Hur J-M, Kim J-G, Ahn D-H, Cho Y-Z, Kim EH "Pyroprocessing technology development at KAERI." Nucl Eng Technol, 43:317-328, 2011.
- 2) Jeong SM, Shin H-S, Hong S-S, Hur J-M, Do JB, Lee HS "Electrochemical reduction behavior of U₃O₈ powder in a LiCl molten salt." Electrochimica Acta,

- 55:1749-1755, 2010.
- 3) Choi E-Y, Lee JW, Park JJ, Hur J-M, Kim J-J, Jung KY, Jeong SM "Electrochemical reduction behavior of a highly porous SIMFUEL particle in a LiCl molten salt.", Chemical Engineering Journal 207-208: 514-520, 2012.
- 4) Herak R "A stress induced a-U₃O₈-b-U₃O₈ transformation.", Inorganic & Nuclear Chemistry 32:3793-3797, 1970.
- 5) Ackermann RJ, Chang AT, Sorrell CA "Thermal expansion and phase transformations of U₃O₈-z phase in air." Inorganic & Nuclear Chemistry, 39:75-85, 1977.
- 6) Song KC, Park GI, Lee JW, Park JJ, Yang MS "Fractional release behavior of volatile and semivolatile fission products during a voloxidation and OREOX treatment of spent PWR fuel.", Nucl Technol, 162: 158-168, 2008.
- 7) Park CJ, Park JJ, Song KC "Shielding analysis for an advanced voloxidation process with Monte Carlo calculations.", Annals of Nuclear Energy, 36: 694-699, 2009.
- 8) Cambell TK, Gilbert ER, White GD, Piepel GF, Wrona BJ "Oxidation behavior of nonirradiated UO₂.", Nucl Technol, 85:160-171, 1989.
- 9) Lee TJ Technological change of nuclear fuel cycle in Korea: The case of DUPIC. Progress in Nuclear Energy 45:87-104, 2004.
- 10) Park BH, Park SB, Jeong SM, Seo C-S, Park S-W "Electrolytic reduction of spent oxide fuel in a molten LiCl-Li₂O system." Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 270:575-583, 2006.
- 11) HSC Chemistry, Outotec v.6.12
- 12) Jeon MK, Shin JM, Park JJ, Park GI "Simulating of Cs behavior during the high temperature voloxidation process using the HSC chemistry code." J Nucl Mater 430:37-43, 2012.