

DUPIC 핵연료 제작 조건 및 연소 조건에서 산소포텐셜 변화

박 광현
경희대학교

양 명승, 박 현수
한국 원자력연구소

요 약

DUPIC 핵연료의 제작 조건, 특히 소결 조건에서 필요한 O/M값에 따른 산소포텐셜을 점결함모형을 이용하여 구하였다. 산소포텐셜 값은 순수 우라니아에서보다 크게 나타났고 주요 점결함 형태의 변화로 온도에 따라 엔트로피 값의 변화가 보였다. 연소중 DUPIC핵연료의 산소포텐셜 변화는 핵연료를 닫힌 계로 보고 물질 보존 및 평형법칙을 기초로 하여 구하였다. 산소포텐셜은 초기에 급격히 증가하지만 곧 일정한 값에서 매우 완만히 증가하게 된다. O/M값도 거의 변화가 없는데, 이는 Mo의 완충작용 때문이다. 따라서 초기 Mo의 화학적 형태- 금속 또는 산화물-가 DUPIC핵연료 O/M값 변화에 큰 영향을 미칠 것으로 예측되며 DUPIC핵연료 제작시 소결 조건에 유의할 필요가 있다.

I. 서론

핵분열 물질의 효율적인 이용과 전력 생산량 당 방사성 폐기물의 감량을 위해서 경·중수로 연계 핵연료(DUPIC) 주기 기술 개발이 현재 진행 중에 있다. DUPIC 핵연료는 경수로에서 사용된 핵연료를 반복적으로 산화, 환원시켜 분말화 시킨 다음 재소결하여 만든 중수로용 핵연료를 말하는 것으로 기존의 핵연료와는 달리 이미 초기에 핵연료 안에 매우 많은 핵분열 생성물을 함유하고 있다. 이들 핵분열 생성물들은 핵연료 특성에 다양한 영향을 미치게 되는데, 그 중에서 중요한 것으로 핵연료의 화학적 특성을 결정하는 산소포텐셜을 들 수 있다. 본 논문에선 DUPIC 핵연료의 산소포텐셜이 핵연료 제작조건(open system)과 연소조건(close system)에서 어떻게 변화되는지를 구하고 그 의미를 해석하였다.

II. 제작 조건에서 DUPIC핵연료 산소포텐셜

2.1 DUPIC핵연료 초기 성분

OREOX 공정[1]을 거쳐 만들어지는 DUPIC핵연료는 많은 양의 핵분열생성물을 함유하고 있다. DUPIC핵연료의 초기 성분별 조성은 OREOX 공정 온도에 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있다[2]. 현재 OREOX공정은 개발중에 있어 아직 DUPIC핵연료의 성분을 알기가 어려우나, 기존에 개발된 AIROX공정[3]을 기초로 하여 표-1과 같이 설정하였다. 본 연구에서 참조한 AIROX 과정(산화: 600℃, 환원: 900℃)에선 Cs, Te, Ru 등이 표-1에서 설정한 값보다 더 많이 제거되는 것으로 나와 있으나, 핵분열생성물의 영향을 보다 자세히 알기 위하여 제거율을 최소치로 가정하였다. 표-1에 나와있는 원소별 발생량은 ORIGEN2를 사용하여 구하였다.

Group	Elements	mole	OREOX	Initial	% in Solid
			Elimination(%)	DUPIC(mol)	Solution
Xe	Xe, Kr	46.8	100	0	N. A.
I	Br, I	2.2	100	0	N. A.
Cs	Cs, Rb	27.1	90	2.7	N. A.
Mo	Mo	36.2	0	36.2	N. A.
M	Tc, Ru, Rh, Pd	48.5	0, Ru: 10	46.3	N. A.
Cd	Ag, Cd, In, Sn, Sb	2.4	30, Cd: 75	1.3	N. A.
Ba	Ba	22.9	0	22.9	N. A.
Ln	Nd, La, Sm, Y	50.6	0	50.6	1.21
Ce	Ce, Pr	26.3	0	26.3	0.64
Zr	Zr	41.8	0	41.8	1.00
Pu	Pu	37.1	0	37.1	0.89
Am	Am, Np	4.7	0	4.7	0.11
U	U	4008.0	0	4008.0	96.15
Total		4354.6		4277.9	

표-1. 35,000 MWD/MTU 연소도를 갖는 사용후 핵연료의 원소별 양과 본 연구에서 사용한 OREOX공정에서 원소별 제거율과 이에 따른 초기 DUPIC 핵연료의 성분. 초기 1 ton의 우라늄을 기준으로 사용했음.

2.2 제작 조건에서 산소포텐셜

핵분열생성물에 의한 핵연료의 산소포텐셜 변화를 알기 위해서 Park이 설정한 점결함 모형[4]을 기초로 하여 아래와 같은 점결함 모형을 설정하였다.

- Pu, Ce 그룹은 아래와 같은 점결함 모형을 갖는다.

$$Pu_{\dot{U}}^x + U_{\dot{U}}^x = Pu_{\dot{U}}' + U_{\dot{U}}'$$

- Ln은 아래와 같은 점결함 관계식을 갖는다.

$$V_{O..} + 4U_{\dot{U}}^x + 2Ln_{\dot{U}}' + U_{\dot{U}}' = (5U:V:2Ln).$$

$$O_i'' + 2U_{\dot{U}}' + Ln_{\dot{U}}' = (2U:O:Ln)'$$

$$U_{\dot{U}}' + Ln_{\dot{U}}' = (U:Ln)$$

이에 관련된 구체적인 모형과 Une와 Oguma의 SIMFUEL의 실험자료를 기초로 한 각 점결함 평형식의 평형상수 값들은 참고자료-5에 잘 정리되어 있다. 1000℃, 1300℃의 평형상수 값들을 Arrhenius 형태로 바꿔 모든 온도에 사용될 수 있도록 변환시켜 계산에 사용하였다.

DUPIC핵연료 제작 중에 핵연료 특성을 결정하는 중요한 단계 중에 하나가 소결 과정이다. 이 과정에서 소결체와 그 주위로 흐르는 기체와 평형을 이루게 되어 (즉, 동일한 산소포텐셜 값을 갖음) 결국 소결체의 산소대 금속 비율(O/M값)을 결정하게 된다. 이때 소결체의 산소포텐셜에 영향을 미치는 것은 오직 고용체 형태로 녹아있는 원소들 뿐이며, 기타 산화석출물과 금속석출물들은 영향을 미치지 못한다. 표-1을 기초로 하여 제작 조건(또는 소결 조건)에서 DUPIC핵연료의 산소포텐셜을 O/M값에 따라 구해보았다(그림-1). 순수한 우라니아에 비해 동일한 O/M값에서

산소포텐셜은 전반적으로 증가하고 있다. 아울러 중요 점결함 종류의 변화로 인해 온도에 따라 엔트로피 값의 변화가 나타나고 있다. O/M값이 2에 가까울수록 $(U,Pu)O_{2+x}$ 의 산소포텐셜 형태(그러나 값의 크기는 다름)와 비슷하고 O/M값이 커질수록 순수우라니아에 근접한 형태를 취하고 있다.

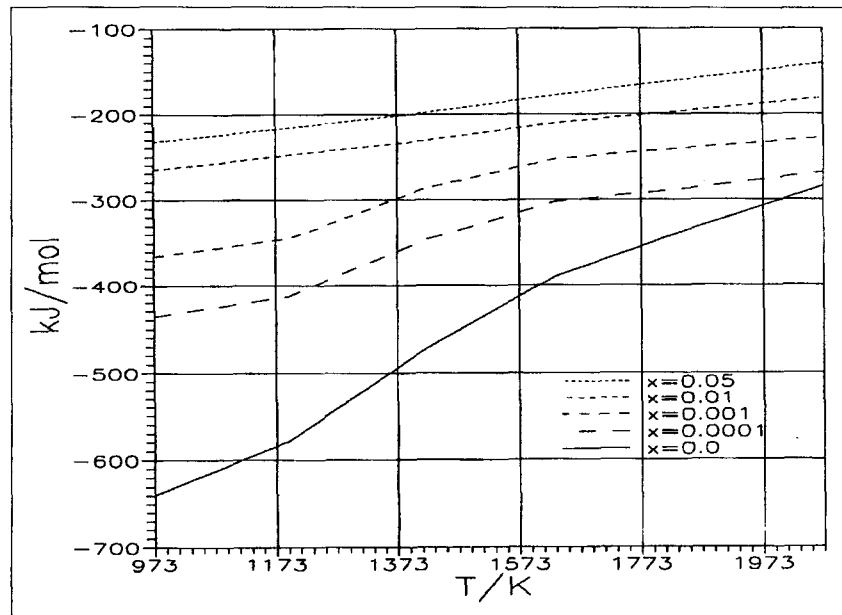


그림-1. DUPIC 핵연료 제작조건에서 소결체의 O/M값에 따른 산소포텐셜. 사용후 핵연료의 연소도는 35,000 MWD/MTU이다.

III. 연소 조건에서 산소포텐셜 변화.

3.1 연소중 DUPIC 핵연료의 성분 변화

DUPIC핵연료의 연소중 산소포텐셜 변화를 알기 위해서는 연소중의 DUPIC핵연료의 원소별 성분 변화를 알아야 한다. 현재 DUPIC 핵연료에 관련된 ORIGEN2의 Data Library가 존재하지 않으므로 정확한 핵분열생성물의 성분 분포를 구하기는 어렵다. 그러나 연소도가 낮을 경우(1% FIMA이하), U-235와 Pu-239량을 예측하는데 있어 DUPIC핵연료와 특성이 유사한 농축우라늄 핵연료를 기초로 만들어진 CANDU형 Data Library가 비교적 잘 맞을 것으로 예상된다. 따라서 본 연구에선 ORIGEN2의 CANDUSEU.LIB을 사용하여 예상되는 DUPIC 핵연료의 연소중 성분 변화를 구하였다. 표-2는 계산으로 구한 DUPIC핵연료의 연소도에 따른 주요 그룹별 성분 분포를 나타낸 것이다. Xe과 I 그룹은 연소중 핵연료의 산소포텐셜에 영향을 미치는 않은 것으로 보아 본 표에는 나타내지 않았다. 플루토늄과 우라늄의 감소가 보이고, 그의 핵분열생성물의 양은 증가하고 있다.

Group	Initial DUPIC	0.42% FIMA	0.79% FIMA
Mo	37.6	41.0	44.4
M	48.0	54.5	60.2
Cd	1.5	1.8	2.1
Ba	23.7	26.1	27.9
Ln	52.6	57.0	61.0
Ce	27.3	30.7	33.7
Zr	43.4	47.6	51.2
Pu	38.5	36.1	35.1
Np	4.8	4.5	4.2
U	4161.	4146.	4132.

표-2. 연소도에 따른 DUPIC 핵연료 성분 분포.
단위는 mol임.

3.2 연소조건에서 산소포텐셜 변화.

연소 조건은 제작시 소결 조건과는 달리 DUPIC 핵연료가 피복관에 쌓여 있는 형태로 닫힌 계(close system)에 있게 된다. 이 경우 핵연료의 산소포텐셜을 알기 위해선 핵연료 고용체와 금속 Mo의 평형뿐만이 아니라, 닫힌 계 내부의 물질 보전도 고려하여야 한다. 이 과정을 그림-2에 간략히 나타내었다.

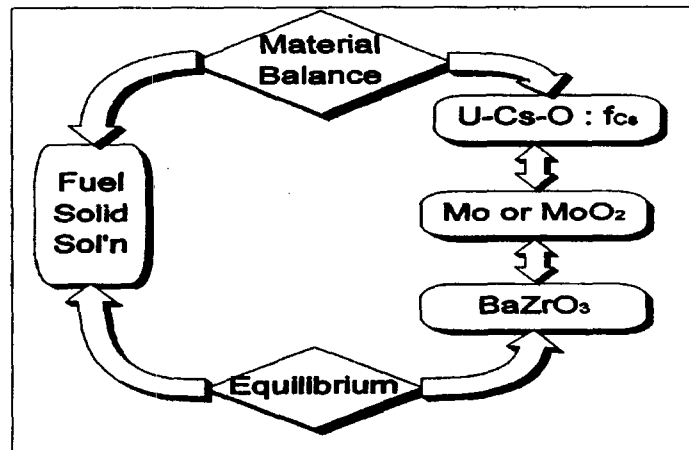


그림-2. 닫힌 계에서 핵연료의 산소포텐셜을 구하는 개략도.

여기서 사용한 가정은 아래와 같다.

- Xe, Kr, Br, I은 핵연료의 산소포텐셜에 영향을 미치지 않는다.
- Cs당 f_{Cs} 만큼의 초과 산소를 갖는다 (e.g., Cs_2UO_4 의 경우 $f_{Cs}=1$ 임)
- Ba은 $BaZrO_3$ 로 존재한다.
- Mo은 금속으로 또는 핵연료 고용체로 모두 존재할 수 있다.
- Mo의 금속에서 그리고 핵연료 고용체에서 활성도 계수(activity coefficient)는 같다.
- 피복관으로 산소의 이동은 없다(즉, 피복관의 산화는 고려 안함).

이와 같은 가정을 근거로 핵연료물질 보전과 산소의 화학적 평형을 고려하여 연소도에 따라

변화되는 핵연료 성분을 고려하여 산소포텐셜을 계산한 결과가 그림-3에 나타나 있다. 보다 구체적인 계산 방법은 참고문헌-5를 참조하기 바란다.

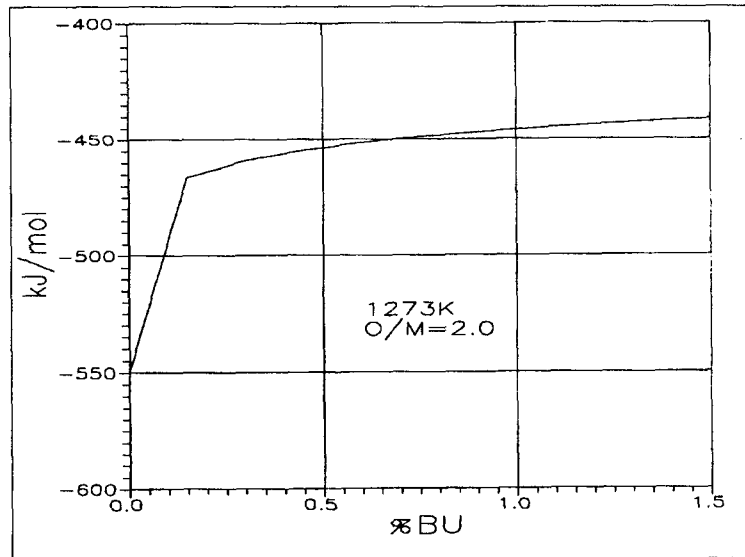


그림-3. 연소중 DUPLIC핵연료의 산소포텐셜 변화. 설정온도는 1274K.

계산시 초기 O/M값을 2.0으로 설정하였다. 연소가 시작되면 핵연료의 산소포텐셜이 급격히 증가하지만 곧 약 -460kJ/mol 근처에서 완만하게 증가하게 된다. 이는 Mo의 완충작용(buffering role)에 의한 것이다. 즉 연소도에 따라 발생하는 초과 산소(excess oxygen)를 급속으로 존재하는 Mo이 흡수, 산화되면서 핵연료 고용체에 존재하게 되기 때문이다. 전체 Mo 중에 핵연료 고용체 내에 존재하는 Mo의 양을 그림-4에 나타내었다.

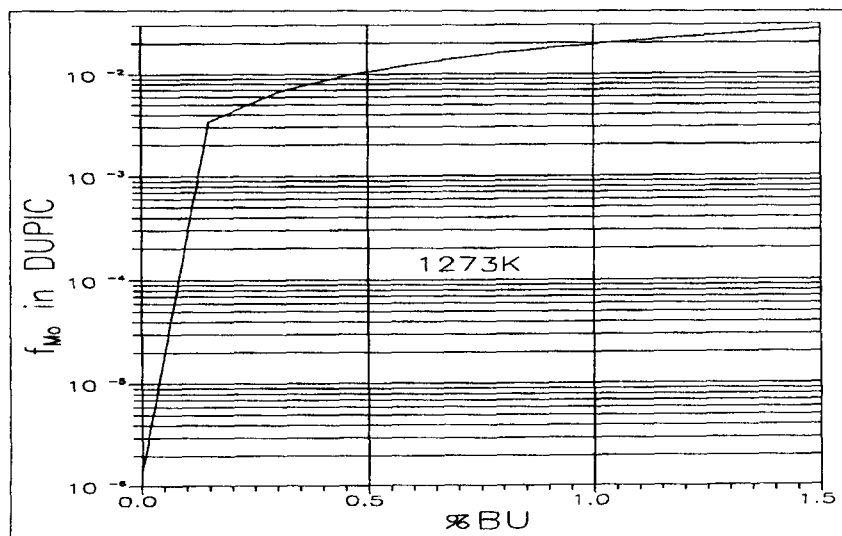


그림-4. 핵연료 고용체 안에 존재하는 Mo의 비율.

연소도에 따라 Mo의 핵연료고용체에 존재하는 비율이 급격히 늘어남을 알 수 있다. 이러한 Mo의 완충작용으로 인해 핵연료의 O/M값의 변화는 매우 작게 된다. 예를 들면 초기에 O/M= 2.000의 값을 갖은 DUPIC핵연료가 1.5% FIMA의 연소도를 갖게 되면 O/M값은 2.00001이 된다. 이와 같이 O/M값이 거의 변화가 없게 되는 이유는 이미 초기에 매우 많은 양의 Mo이 금속으로 핵연료에 존재하기 때문에 초과산소가 발생하여도 충분히 다시 산화시켜 핵연료 고용체에 존재하게 할 수 있기 때문이다. 이와 같이 초기에 많은 양으로 존재하는 DUPIC핵연료의 금속 Mo은 O/M값을 안정적으로 유지시키는 긍정적인 역할을 한다.

DUPIC 핵연료의 초기 Mo의 양에 대해 아직도 정확히 알려진 바 없으며, 산화 환원과정 중에 매우 많은 양이 사라질 가능성도 있다[6]. 그러나 많은 양의 Mo이 초기에 금속이 아닌 산화물로 존재한다고 가정하면 연소중에 다시 금속화되면서 핵연료의 O/M값을 크게 증가시킬 수 있다. 이는 매우 바람직하지 않은 경우로서, 이를 막기 위해서는 DUPIC핵연료 소결 조건에 주의하여 되도록 Mo을 금속으로 존재하게 할 필요가 있다.

IV 결론

- 1) DUPIC핵연료 제작 조건 특히 소결 조건에 필요한 O/M값에 따른 산소포텐셜을 구하였다. DUPIC 핵연료의 산소포텐셜은 순수 우라니아보다 높게 나타났다.
- 2) 연소중 DUPIC핵연료의 산소포텐셜값의 변화를 구하였다. Mo의 완충작용으로 인해 O/M값의 변화가 거의 없었다. 그러나 Mo이 금속이 아닌 산화물로 존재하게 되면 O/M값을 급격히 증가시킬 가능성이 있다. 따라서 DUPIC 핵연료의 소결조건에 유의할 필요가 있다.

참고 문헌

1. 박 현수, '경·중수로 연계 핵연료 주기 기술 개발,' KAERI/RR-1244/92
2. J. D. Sullivan, 'AECL's Progress in Developing the DUPIC Fuel Fabrication Process', The 10th KAIF/KNS Annual Conference, Seoul, Korea (1995)
3. R. C. Hoyt and B, W, Rhee, ESG-DOE-13277 (1979)
4. K. Park, J. Nucl. Mater. 209 (1994) 259
5. 박 광현, 양 명승, 박 현수, '연소도에 따른 핵연료의 산소포텐셜 변화', 94 추계학술발표회 논문집, 원자력학회 (1994)
6. Hj. Matzke, personal communication, April 1995