

## 400-700℃의 온도범위에서 모의 핵연료의 산화거동 (Oxidation behavior of simulated spent fuel at 400-700℃)

강권호\*, 배기광, 정인하, 박희성, 이철용, 문제선, 이정원, 김봉구, 양명승  
한국원자력연구소

Kweon Ho Kang\*, Ki Kwang Bae, In Ha Jung, Hee Seung Park, Chul Yong Lee, Je Sun Moon, Jung Won Lee, Bong Goo Kim, Myung Seung Yang  
Korea Atomic Energy Research Institute  
P.O. Box 105, Yuseong, Taejeon, 305-600, Korea

### 1. 서 론

사용후핵연료의 안전한 관리, 재활용 및 처분을 위하여 사용후핵연료의 특성에 관한 연구는 원자로 내에서 핵연료의 조사거동에 관한 연구만큼이나 중요한 사항이다. 사용후핵연료를 직접 이용하여 이에 관한 특성을 연구하기에는 높은 방사선 준위 때문에 취급시 여러 가지 제약이 따른다. 따라서, 사용후핵연료의 특성을 연구하는 과정에서 핵분열생성물을  $UO_2$ 에 첨가하여 사용후핵연료를 모사한 모의 핵연료(SIMFUEL)를 이용하고 있다. 사용후핵연료의 특성중 산화거동에 관한 연구는 사용후핵연료의 산화탈피복 방법인 Voloxidation과 AIROX (Atomics International Reduction OXide) 공정, 사용후핵연료의 중간 저장방법의 하나인 건식저장 및 DUPIC 핵연료제조를 위한 OREOX(Oxidation and REduction of OXide)공정 등에 필요한 연구이다. 본 연구에서는 사용후핵연료의 산화거동을 예측하기 위하여 연소도 33 MWD/kgU에 따른 모의 핵연료를 이용하여 400℃에서 700℃의 온도범위에서 산화실험을 수행하여 조사되지 않은  $UO_2$ 의 산화거동과 비교하였다. 산화가 완전히 진행된 후 산화물의 형태는 XRD를 이용하여 확인하였으며, 각 온도에 따른 산화속도와 활성화에너지를 구하였다.

### 2. 실험

본 연구에서는 TA instruments의 TGA 2050 열칭분석기(thermogravimetric analyzer)를 이용하여 400℃에서 700℃의 온도 범위에서 50℃ 간격으로 등온조건에서 산화실험을 수행하였다. 시편의 용기는 500  $\mu$ L 용량의 알루미늄 용기를 이용하였다. 본 실험에서는 33 MWD/kgU 연소도에 해당하는 모의 핵연료를 사용하였으며 모의 핵연료에 첨가된 핵분열 물질은 가압경수로에서 33 MWD/kgU까지 연소한 조건에서 ORIGEN-2 코드로 계산하여 양을 구했다. 핵분열 물질 중에서 기체상을 제외하고 많은 순서로 11개 원소를 선정하여  $UO_2$  분말에 첨가하였다. Table 1은 모의 핵연료에 첨가된 산화물을 나타낸 것이다.

Table 1. Concentrations of additives for SIMFUEL corresponding to 33 MWD/kgU.

Elements	Concentration	Forms	Elements	Concentration	Forms
Ce	11760	CeO <sub>2</sub>	La	1220	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Nd	5450	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sr	910	SrO
Mo	3220	MoO <sub>3</sub>	Pd	1210	PdO
Zr	3450	ZrO <sub>2</sub>	Y	470	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ru	3160	RuO <sub>2</sub>	Rh	420	RH <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ba	1390	BaCO <sub>3</sub>			

### 3. 결과 및 토의

산화실험후 시편의 산화물은 XRD 분석에 의해 모두  $U_3O_8$ 으로 변환된 것이 확인되었으며, 이 과정에서 큰 밀도차(10.7 → 8.53 g/cm<sup>3</sup>)로 인해 산화물이 분말형태로 나타났다. Fig. 1은 본 연구에서 수행한 400℃에서 700℃의 온도범위에서 시간에 따른 산화에 의한 무게증가를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 400℃ 및 450℃의 온도에서는 초기 산화는 서서히 일어나다가 얼마간의 산화가 진행된 후 산화속도가 빠르게 증가한 후 다시 속도가 감소하는 것으로 나타났으며, 이는 유 등[1]의 결과와 같은 S자형을 나타내고 있다. 그러나, 500℃이상의 온도에

서는 초기에 급격한 산화저동을 보이다가 약 1.5 wt% 산화가 진행된 후 산화속도가 감소한 후 다시 증가하는 경향을 보였다. 500℃와 550℃의 경우 초기에는 450℃의 경우보다 산화가 빠르게 일어나지만 약 1.5 wt% 산화가 진행된 후부터는 느리게 진행되는 것을 알 수 있다. 이는 Peakall과 Antill[2]의 결과와 비슷하게 나타났다. 이와 같이 온도에 따른 산화율의 차이는 중간상(U<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 또는 U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>) 생성을 및 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 성장률이 온도에 따라 다르고, 이로 인한 산화물의 분리율(spallation rate)이 산화온도에 의존하기 때문이라 여겨진다. 이는 산화과정에서 복합적으로 일어나기 때문에 해석에 어려움이 있다. 본 연구에서 나타난 산화속도는 UO<sub>2</sub>에 대한 Peakall과 Antill[2]의 연구결과와는 다르게 온도가 증가함에 따라 계속 증가하는 것으로 나타났다. 반응속도가 Arrhenius 형태를 따른다고 가정하여 절대 온도의 역수에 따른 단위시간당 산화속도를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 모의 핵연료가 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>으로 변환되기 위한 활성화 에너지는 500℃이하의 온도범위에서는 85.35 kJ/mol로서 UO<sub>2</sub>의 활성화에너지보다 크게 나타났다. 모의 핵연료의 활성화에너지가 UO<sub>2</sub>의 활성화에너지 보다 크게 나타나는 것은 UO<sub>2</sub>에 첨가된 핵분열 물질의 영향 때문으로 생각된다. 500℃이상의 온도범위에서 활성화에너지는 30.77 kJ/mol로서 500℃이하 온도범위의 활성화에너지보다 적으며 550℃이하에서 UO<sub>2</sub>의 활성화에너지보다 적게 나타나 온도가 높을수록 산화가 쉽게 일어나며 핵분열생성물의 영향보다 온도의 영향이 더 큰 것을 알 수 있다. Fig. 2로부터 단위시간당 산화속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$dw/dt = 3.33 \times 10^5 e^{\left(\frac{-85.35 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)}, \text{ wt\%/min} \quad (400 \leq T(\text{°C}) \leq 500)$$

$$dw/dt = 68.36 e^{\left(\frac{-30.77 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)}, \text{ wt\%/min} \quad (500 \leq T(\text{°C}) \leq 700)$$

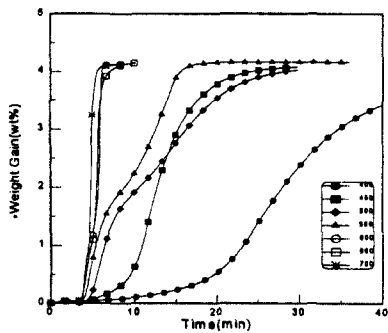


Fig. 1. Weight gain-time curves for the oxidation in air at 400-700℃.

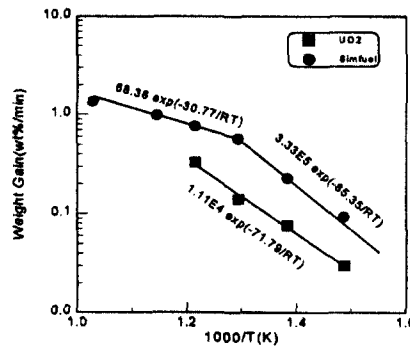


Fig. 5. Rate of weight gain versus 1000/T.

#### 4. 결론

본 연구에서 모의핵연료를 이용한 산화실험으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 산화후 모의핵연료는 XRD 분석에 의해 모두 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>으로 변환된 것이 확인되었으며, 산화과정에서 큰 밀도차이로 인하여 산화물이 분말형태로 나타났다.

2) 산화온도에 따른 산화율의 차이는 중간상(U<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 또는 U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>) 생성을 및 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 성장률이 온도에 따라 다르고, 이로 인한 산화물의 분리율(spallation rate)가 산화온도에 의존하기 때문이라 판단된다.

3) 모의 핵연료가 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>으로 변환되기 위한 활성화 에너지는 500℃이하의 온도범위에서는 85.35 kJ/mol, 500℃이상의 온도범위에서 30.77 kJ/mol으로 나타났다.

#### Reference

- 1.. G.S. You, K.S. Kim, D.K. Min, S.G. Ro and E.K. Kim, "Oxidation behavior of UO<sub>2</sub> in air", J. of KNS, 27(1995) 67
2. K. A. Peakall and J.E. Antill, J. Nucl. Mater., 2(1960) 194