

산소농도 측정을 위한 UO_2 펠릿 공기산화로 장치의 갈바닉 센서와 지르코늄 센서의 특성 연구

김영환, 정재후, 이효직, 박병석, 윤지섭

한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 1045

yhkim3@kaeri.re.kr

Abstract

ACP(Advanced Spent Fuel Conditioning Process)의 금속전환로에 U_3O_8 을 공급하기 위하여 20 kgHM/batch의 UO_2 펠릿(pellets)을 처리할 수 있는 공기산화로가 개발되고 있다. 그림 1은 산소농도 조절이 가능한 공기산화로이다. 공기산화로 이전의 공정인 슬리팅 장치에서 탈피복된 UO_2 펠릿은 공기산화로로 운반되고, 500 °C 온도에서 공기를 공급하여 일정한 입도범위의 균질한 U_3O_8 을 만든다. 그리고 다음공정의 금속전환장치로 이동된다. 본 논문에서는 모의연료의 산화에 대한 정확한 산소농도를 측정하고자 한다. 이를 위해서 갈바닉 센서와 지르코늄 센서가 사용되었고, 그 특성이 비교되었다. 14종의 금속 산화물이 혼합된 모의연료를 제조하여 산화실험이 수행되었으며, 시간변화에 따라 산소농도가 측정되었다. 산소농도 컨트롤러와 산소 센서를 사용한 공기산화로는 산소조절기에 의해 산소농도 100%까지 측정될 수 있다. 그림 2는 공기산화로의 산소농도를 조절할 수 있는 산소농도 측정시스템이다. 유량조절기(Mass Flow Controller)를 사용하여 질소와 산소의 혼합비를 변화시킬 수 있다. 또한 산소농도 측정시스템은 측정된 산소농도 값을 이용하여 UO_2 의 산화시간을 계산하기 위하여 제작하였다. 산화시간 계산방법은 다음과 같다. 산소와 질소의 가스는 각각 40 L의 압력 bombe에 의해서 산소농도를 조절할 수 있는 공기산화로의 산소농도 측정시스템 안으로 유입된다. 유입된 산소와 질소의 배합은 컨트롤시스템 안에 있는 산소 유량조절기와 질소 유량 조절기를 사용하여 조절하며, 일정하게 혼합된 산소농도는 장치의 입구와 출구에서 산소 센서에 의해서 측정된다. 투입된 UO_2 펠릿이 500 °C에서 반응하면서 공기산화로의 내부에 있는 산소농도가 감소된다. 이때 초기에 같았던 입력과 출력 농도가 시간의 흐름에 따라 감소되며, 펠릿이 완전히 산화됨과 동시에 출력 산소농도가 입력농도와 다시 같아질 때까지 소요된 구간이 산화시간이 된다.

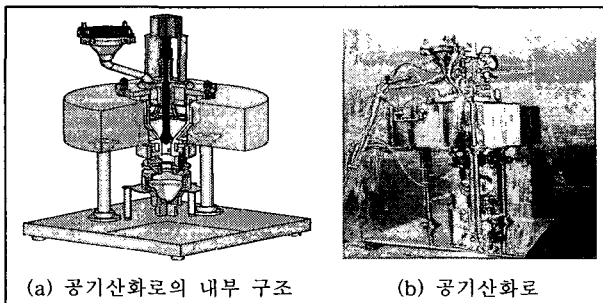


그림 1. 산소농도 조절용 공기산화로.

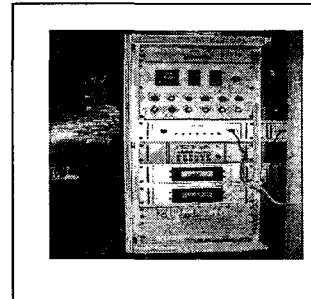


그림 2. 산소농도 측정시스템 시스템.

서로 다른 센서의 특징을 비교하고 정확한 산소농도를 측정하기 위하여 갈바닉 센서와 지르코늄 옥사이드 센서는 공기산화로에서 사용되었으며, 서로의 특성이 비교되었다. 그림 3은 갈바닉 센서의 내부구조를 보여준다. 갈바닉 센서의 주요소는 액상과 접촉해 있는 두 개의 전극막대로 구성된 전기/화학적 셀이다. 이 센서의 전극막대는 은 과 납으로 만들어져 있다. 가스 샘플이 셀 안으로 인입되었을 때 보통 테플론으로 만들어져 있는 얇은 막을 통하여 퍼져나간다. 샘플가스 안에 있는 산소는 양극의 은 캐소드와 접촉하여 화학반응하고 수산화 이온으로 감소한다. 그때 수산화 이온은 산화반응이 발생하는 음극의 납 막대로 흐른다. 산화/환원반응은 샘플의 산소농도에 비례

하여 전자의 흐름(전류)을 유발하며, 전류는 셀 전극막대와 연결되어 있는 외부의 계량 회로에 의하여 측정된다. 이 전류크기는 산소의 소모율에 따라 비례하고, 샘플 안에 있는 산소의 백만분의 일 단위 백분율로서 계측기에 표시된다.

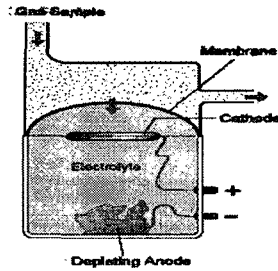


그림 3. 갈바닉 셀.

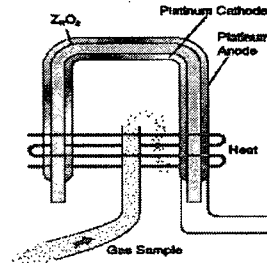
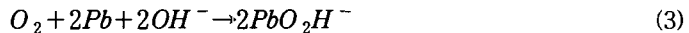
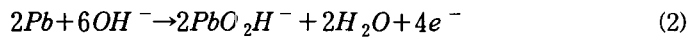


그림 4. 지르코늄 옥사이드 센서(ZrO₂).

전극반응은 산소의 환원과 관련되어 있다. 즉 식(1)과 같고, 음극반응은 식(2)와 같으며, 전체적인 반응은 식(3)과 같다.



그러나 갈바닉 센서는 몇 가지 문제점을 보여줬다. 대기의 온도에 쉽게 영향을 받으며, 대량의 산소농도와 접촉했을 때 이 센서는 제대로 특성을 발휘하기위하여 몇 시간의 회복기간을 필요로 했다. 또한 전지가 소모성으로 전지가 약해졌을 때 센서의 측정 정확도가 떨어졌다. 이 경우 공정 시스템의 컨트롤을 하는데 있어서 산소농도의 부정확한 측정값으로 잘못된 결과를 유발하였다. 또한 전지형태를 사용하는 갈바닉 센서는 자주 영점조정을 하여야 하는 어려움이 있었다. 그림 4는 지르코늄 센서의 내부구조를 보여준다. 고온용 전기 화학적 산소측정 센서로서 격자구조를 갖는 이트륨(yttrium), 칼슘(calcium)과 안정화를 이루는 세라믹 지르코늄 옥사이드로 만들어져 있다. 셀은 격자의 양쪽 막대에 대해 전극들의 역할을 하는 침투성 백금들로 안쪽과 바깥쪽에 코팅된다. 채취된 가스가 한쪽의 격자로 유입됐을 때, 750℃ 이상의 고온에서는 격자내의 작은 구멍으로 산소이온의 통과가 허용된다. 격자를 통과하는 산소 이온은 백금 전극들을 지나가며 전압을 산출한다. 이 전압의 크기는 샘플링가스와 레퍼런스가스에 대한 산소 분압 비율의 로그 함수이며, 산출되는 전압은 샘플의 산소 농도를 나타낸다. 지르코늄 옥사이드 산소센서의 측정 결과, 산소농도의 변화에 따라서 우수한 반응 특성을 보여줬다 그러나 지르코늄 센서에 대한 단점은 비교적 짧은 수명(18개월 정도)을 갖으며, 사용기간이 어느 정도 경과되면서 측정오차가 발생되는데, 이는 지르코늄 산화물 층을 통과한 백금의 디퓨전(diffusion)에 의해 대체로 유발되었다.

결 과

수십 kg의 우라늄 디옥사이드 펠릿을 산화하기 위해서 기존의 공기산화로는 장시간이 요구된다. 공학규모의 공기산화로를 설계하기 위해서 산화효율을 최대로 할 수 있는 최적 산소농도가 필요하다. 본 연구에서는 갈바닉 센서와 지르코늄 옥사이드 센서를 사용해서 정확한 산소농도를 측정하고자 특성을 비교조사 하였다. 모의연료는 제조되었으며, 산소농도 변화에 따라 산화시간을 측정하였다. 본 실험의 결과에서 고온(500~650℃)에서 지르코늄 옥사이드 센서가 갈바닉 센서보다 산소농도를 정확하게 측정하였다. 지르코늄 옥사이드 센서는 산소농도의 변화에 민감하게 반응하였으나, 갈바닉 센서는 대기의 상온에도 너무 영향을 쉽게 받아 산소농도의 측정이 어려웠으며, 정확도가 떨어졌다. 본 센서의 특성결과들은 대용량 공기 산화로의 스케이업을 위한 설계 자료에 활용될 수 있다.