

열역학적 계산에 의한 핵분열 생성 금속 및 Cs 화합물의 산화 및 휘발거동 분석

이재원, 윤여완, 신진명, 박근일, 박장진, 이정원
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045
 niwlee@kaeri.re.kr

1. 서론

파이로 공정의 선행공정인 고도 휘발성 산화 공정(advanced voloxidation process)에서는 핵분열생성물의 휘발제거와 동시에 UO_2 원료입자를 제조하는 연구를 수행 중에 있다[1]. 본 연구에서는 휘발성 산화공정에서 사용되고 있는 반응성 기체의 종류별, 즉 열처리 분위기 및 온도에 따른 저융점 금속원소, 귀금속원소, Cs 및 Cs 화합물과 같은 핵분열생성물의 산화 및 휘발거동을 분석하고자 하였다. 열처리 온도 및 분위기에 따른 핵분열생성물의 존재 상 및 상태를 분석하기 위해서 열역학적 자료를 이용하여 산소분압을 계산하였다. 또한 열처리 온도 및 분위기에 따른 핵분열생성물의 휘발제거 가능성을 평가하기 위해 열역학적 자료를 이용하여 증기압을 계산하였다. 산소분압 및 증기압의 계산에 있어 온도변수는 휘발성 산화공정에서 주로 적용되고 있는 500~1400°C, 또한 열처리분위기는 휘발성 산화공정에서 주로 사용되고 있는 산소, 공기, Ar(0.001% H_2O), 4% H_2 -Ar (0.001% H_2O)로 하였다.

2. 휘발성 평가 기준설정

열역학적 계산에 의해 얻은 핵분열생성물의 증기압 자료를 이용하여 핵분열생성물이 99% 이상 휘발되는 온도를 평가하기 위해서 휘발실험을 수행하였다. 산소분위기하에서 상당직경이 0.27 μm 인 Mo 분말을 이용하여 열중량 분석실험을 수행한 결과에 의하면 Mo는 가열중에 MoO_3 로 완전히 전환되며 MoO_3 의 용점(802°C)이하인 785°C에서 등온산화를 한 결과 2시간 만에 99% 이상 휘발하였다(Fig. 1). 785°C에서 $MoO_3(s)$ 가 $Mo_3O_9(g)$ 로 휘발될 경우에 증기압은 0.14 kPa로 이를 휘발제거가 완전히 일어나는 기준 증기압으로 하여 본 연구범위의 금속 및 Cs 화합물의 휘발제거에 대한 평가를 하였다.

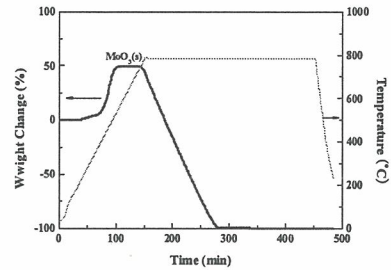


Fig. 1. Oxidation and vaporization of Mo powder

3. 산화 및 휘발거동

3.1 산화거동

열처리 온도 및 분위기에 따른 존재 상 및 상태를 분석하기 위해서 금속 및 Cs 화합물과 이들의 안정한 산화물의 용점 및 비점을 열역학적 데이터베이스인 HSC, CRC 핸드북 및 문헌을 조사하였다. 액상 및 고상의 금속 및 산화물이 산화반응을 하는 경우에 필요한 산소분압은 Gibbs 자유에너지 변화로부터 구한 평형상수 K와 소요 산소의 화학 양론비로부터 계산하였으며, 귀금속원소의 열처리 온도 및 분위기에 따른 존재 상 및 상태를 Table 1과 같다.

3.2 휘발거동

기화성 화학종의 증기압은 열처리 분위기 및 온도에 따른 존재 상 및 상태, HSC의 Gibbs 자유에너지 변화를 이용하여 계산하였으며, 증기압이 가장 높은 기화성 화학종의 공기분위기에서의 증기압을 Fig. 2, 핵분열생성물별로 99% 이상 휘발제거를 위한 열처리 온도 및 분위기를 Table 2에 나타내었다. 산소분위기에서는 귀금속계의 금속 및 산화물 상태로 존재하는 $Rh(s)$, $Rh_2O_3(s)$, $Pd(s)$, $PdO(s)$ 그리고 저융점 금속의 산화물 상태로 존재하는 $In_2O_3(s)$ 및 $SnO_2(s)$ 부터 휘발되는 화학종의 증기압은 1400°C에서도 99% 휘발조건인 증기압인 0.14 kPa 보다 낮았다. 공기분위기에서는 99% 휘발제거를 위한 온도조건은 $RuO_2(s)$ 를 제외

하고 산소분위기와 거의 동일하였다. RuO_{2(s)}를 휘발제어하기 위해서 열처리 온도를 1300°C로 증가시켜야 한다. Ar분위기에서는 MoO_{3(s,l)}과 MoO_{2(s)}를 제외한 모든 귀금속계의 금속 및 산화물로부터 휘발되는 화학종은 1400°C에서도 증기압이 0.14 kPa 이하였다. 그러나 산소 및 공기분위기에 99%이상 휘발제어를 할 수 없었던 In₂O_{3(s)} 및 SnO_{2(s)}를 1400°C에서 휘발제어가 가능함을 알 수 있었다. 4%H₂-Ar 분위기에서는 모든 귀금속 및 Sn(l)은 1400°C에서도 99%이상으로 휘발제어가 불가능함을 보였다. 이 분위기에서 Cs(l)은 Cs(g)로 휘발되며 증기압은 다른 열처리분위기에 비해 낮았다.

Table 1. Phase and state of noble metals according to thermal treatment atmosphere and temperature

Elements	Atmosphere	Phase/State	Temp.(°C)
Mo	O ₂ , air	MoO _{2(s)}	500 ≤ T ≤ 1400
		MoO _{2(l)}	500 ≤ T < 802
		MoO _{3(l)}	802 ≤ T ≤ 1400
	Ar	MoO _{2(s)}	500 ≤ T ≤ 1400
		MoO _{2(l)}	500 ≤ T < 802
		MoO _{3(l)}	802 ≤ T < 992
MoO _{2(s)}	992 ≤ T ≤ 1400		
4%H ₂ -Ar	Mo(s)	500 ≤ T ≤ 1400	
Tc	O ₂ , air, Ar	TcO _{2(s)}	500 ≤ T ≤ 1400
	4%H ₂ -Ar	Tc(s)	500 ≤ T ≤ 1400
Ru	O ₂ , air	RuO _{2(s)}	500 ≤ T ≤ 1400
	Ar	RuO _{2(s)}	500 ≤ T < 889
		Ru(s)	589 ≤ T ≤ 1400
	4%H ₂ -Ar	Ru(s)	500 ≤ T ≤ 1400
Rh	O ₂	Rh ₂ O _{3(s)}	500 ≤ T < 1141
		Rh(s)	1141 ≤ T ≤ 1400
	Air	Rh ₂ O _{3(s)}	500 ≤ T < 1035
		Rh(s)	1035 ≤ T ≤ 1400
Ar, 4%H ₂ -Ar	Rh(s)	500 ≤ T ≤ 1400	
Pd	O ₂	PdO(s)	500 ≤ T < 847
		Pd(s)	847 ≤ T ≤ 1400
	Air	PdO(s)	500 ≤ T < 780
		Pd(s)	780 ≤ T ≤ 1400
Ar, 4%H ₂ -Ar	Pd(s)	500 ≤ T ≤ 1400	
Tc	O ₂ , air	Tc ₂ O _{7(s)}	25 ≤ T < 119
		Tc ₂ O _{7(l)}	119 ≤ T < 312
Ru	P _{O₂} > 101.3 kPa	RuO _{4(l)}	25 ≤ T < 40

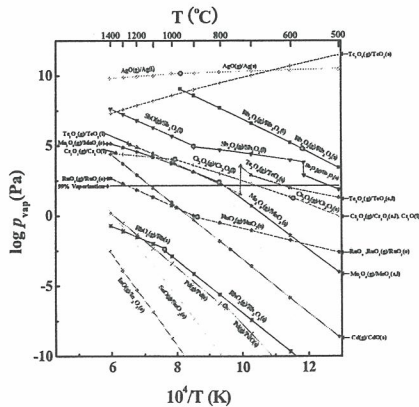


Fig. 2. Vapor pressure of gaseous species in air

Table 2. Thermal treatment temperature for 99% vaporization of metals and Cs compounds according to atmospheric gas

Groups	Metals and compounds	O ₂	Air	Ar	4%H ₂ -Ar
Low-melting point metal	Ag	500	500	500	1300
	Cd	1200	1200	800	500
	In	≥1400	≥1400	1400	1300
	Rb	500	500	500	500
	Sb	600	600	500	800
	Sn	≥1400	≥1400	1400	≥1400
Cs, Te, Cs compounds	Cs	700	700	800	500
	Te	700	700	800	600
	CsI	800	800	800	800
	CsBr	800	800	800	800
	Cs ₂ Te	<1200	<1200	<1200	<1200
	Cs ₂ MoO ₄	1200	1200	1100	1100
Noble metals	Mo	800	800	800 or 1000	≥1400
	Tc	500	500	≥1400	≥1400
	Ru	1200	1300	≥1400	≥1400
	Rh	≥1400	≥1400	≥1400	≥1400
	Pd	≥1400	≥1400	≥1400	≥1400

4. 결론

핵분열 생성물은 휘발성 산화공정(500°C 산화분위기, 700°C 산화분위기, 1200°C Ar 분위기, 100°C 4%H₂-Ar 분위기)을 거치면서 Ag, Cd, Rb 등의 저용점 금속, Cs 및 Cs 화합물, Tc, Mo 등의 귀금속류는 대부분 제거될 것으로 평가되었다.

5. 감사의 글

이 논문은 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국연구재단의 원자력기술개발사업으로 지원받았습니다.

6. 참고문헌

- [1] J. J. Park, J. M. Shin, G. I. Park, Jae W. Lee, J. W. Lee and K. C. Song, "An Advanced Voloxidation Process at KAERI", Global 2009, Paris, 2009