

Cesium Release Behavior during the Thermal Treatment of High Burn-up Spent PWR Fuel

고연소도 경수로 사용후핵연료의 열처리에 따른 세슘 방출거동

Geun IL Park, Kwang Hun Cho, Jung Won Lee, Jang Jin Park,
Myung Seung Yang and Kee Chan Song

Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Deokjin-dong, Yuseong-gu, Daejeon

ngipark@kaeri.re.kr

박근일, 조광훈, 이정원, 박장진, 양명승, 송기찬

한국원자력연구소, 대전시 유성구 덕진동 150번지

(Received October 23, 2006 / Approved December 11, 2006)

Abstract

The dynamic release behavior of Cs from high burn-up spent PWR fuel was experimentally performed under the conditions of a thermal treatment process such as voloxidation and sintering conditions. In voloxidation process, influence of the oxidation and reduction atmosphere on the Cs release characteristic using fragment type of spent fuel heated up to 1,500 °C was compared. In sintering process, temperature history effect on Cs release behavior was evaluated using green pellet under 4% H₂/Ar environment. Temperature range for complete Cs release from spent fuel fragment under voloxidation condition was about 800 °C ~ 1,200 °C, but that of green pellet under the reduction atmosphere was 1,100 °C ~ 1,400 °C. Key parameters on Cs release behavior from spent fuel was powder formation as well as the diffusion rate of Cs compound to grain boundary and fuel surface.

Key words : DUPIC, Spent fuel, Green pellet, Voloxidation, Sintering, Semi-volatile fission product, Cesium, Fractional release percent

요 약

고연소도 경수로 사용후핵연료를 이용하여 voloxidation 및 소결 열처리 공정으로부터 세슘의 시간에 따른 방출 거동을 실험적으로 평가하였다. 사용후핵연료 voloxidation 공정에서는 fragment 형태의 시편을 사용하여 최대 1,500 °C의 산화 및 환원 분위기에 따른 세슘 방출 거동을 상호 비교하였

으며, 소결 공정에서는 압분체를 이용하여 4% H₂/Ar 환원분위기에서 열처리 온도 변화에 따른 세슘 방출 특성 변화를 분석하였다. 산화 분위기에서 fragment 형태의 사용후핵연료로부터 세슘 방출 온도 구간은 800 °C ~ 1,200 °C 였으며, 환원 분위기에서 압분체로부터 방출 온도 구간은 1,100 °C ~ 1,400 °C로서, 산화에 의한 사용후핵연료의 분말화가 세슘 방출 거동에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 아울러 사용후핵연료로부터 세슘 방출 거동에 영향을 미치는 주요 인자는 사용후핵연료내 세슘 화합물의 화학적 형태뿐만 아니라 결정립 및 핵연료 표면으로의 확산 속도에 지배를 받음을 알 수 있었다.

중심단어 : 듀피, 사용후핵연료, 압분체, 휘발성 산화, 소결, 준휘발성 핵분열생성물, 세슘, 방출분율

1. 서 론

사용후핵연료 열처리 과정에서 핵분열생성물의 방출 거동에 미치는 공정 변수들로는 온도, 핵연료 산화 정도, 기체 분위기 및 사용후 핵연료 특성(조사 출력 및 연소도 등) 등을 들 수 있다[1-4]. 특히 준휘발성 핵분열생성물(semi-volatile fission product)인 Cs, Ru, Mo 등의 방출 거동은 산화(스팀, 공기) 또는 환원 분위기(수소)에 따라 방출속도 및 이동 거동이 달라진다. UO₂가 산화되면 핵연료 모체(matrix)내 핵분열생성물의 확산도가 증가하고, 또한 산화 포텐셜에 의하여 반응성이 있는 핵분열생성물의 화학적 형태가 달라지므로 이는 핵분열생성물의 유동성 및 방출거동에 큰 영향을 미친다. 특히 준휘발성 핵분열생성물중의 하나인 세슘(Cs)은 반감기가 30.7년으로서 감마 방사능 기여도가 높고 동시에 화학적 반응성이 크며 용융점이 670 °C로 크게 높지 않은 특성을 가지기 때문에 핵연료주기와 관련된 공정에서 매우 중요한 핵종으로 취급하고 있다[5]. 원자로에서 핵분열에 의하여 생성된 세슘 핵분열생성물의 화학적 형태는 주로 O/U비에 따라 달라지는 데, 낮은 O/U비에서는 Cs 또는 Cs₂O, Cs₂O₂ 형태로 존재하지만 O/U비가 2.01이상으로 높아질수록 CsI가 안정한 화합물 형태가 된다[5, 6]. 세슘은 핵연료의 저온 부위에 주로 분포하는 데 이는 낮은 O/U비에서 발생한 Cs 또는 Cs₂O, Cs₂O₂ 가 저온 부위로 이동하기 때문으로 해석되고 있으며, 연소도의 증가에 따라 O/U비가 높아지면 MoO₃ 핵분열생성물과의 반응에 의하여

Cs₂MoO₄가 형성되는 데 사용후핵연료봉 특성 분석 실험에서 이 화합물은 간헐적으로 피복관 안벽에서 관찰된다[6-8]. 조사된 핵연료내 세슘의 화학적 특성 분석을 위하여 열역학적 자료를 바탕으로 많은 연구가 수행되었는데, 세슘 화합물은 열역학적으로 대부분 증기(vapor) 형태로 휘발하므로 온도가 낮아질 경우 응축이 쉽게 되며, 산화시에는 증기압이 높은 Cs₂O 형태로 존재하고 환원분위기에서는 요오드와의 반응에 의하여 CsI가 형성되지만 비등점이 낮고 증기압이 매우 높은 Cs 금속 형태의 전환 반응은 일어나기 힘든 것으로 보고되고 있다[8].

조사된 핵연료의 세슘 방출 거동 연구 동향을 보면, 원자로 중대사고시 고온 스팀 또는 헬륨 분위기에서 핵분열생성물 방출거동 모델링을 위한 선원항(source-term inventory)을 구하기 위하여 많은 연구가 수행되었으며[9-11], 사용후핵연료 산화 및 환원 분위기 등에서 열처리 조건 변화에 따른 세슘 방출 거동 연구는 상대적으로 많이 수행되지 않았다. 지금까지 수행된 세슘 방출거동 평가 결과를 보면, 원자로 중대사고시 1,600 ~ 2,000 °C 범위의 스팀 분위기하에서 핵연료봉(segment 형태)으로부터 세슘의 방출율은 65~71 %정도이지만[9], 400 °C ~ 700 °C 의 온도범위에서 사용후핵연료 fragment로부터 세슘의 방출율은 산화/환원분위기에 관계없이 방출율이 적었으며 산화분위기에서 온도를 1,200 °C ~ 1,400 °C 범위로 증가시킬 경우 거의 100%에 가까운 방출율을 나타내었다[4]. 이상과 같이 사용후핵연료의 열처리 분위기 기체에 따라 핵분열생성물인 세슘

의 방출속도는 달라지게 된다.

사용후핵연료 재활용을 위한 핵비확산성 건식공정 산화물 핵연료 기술개발을 위하여 DFD (DUPIC Fuel Development Facility) 핫셀 시설에서 경수로 사용후핵연료를 이용한 건식 재가공 산화물 핵연료 제조 특성과 관련된 연구를 수행 중에 있다[12-13]. 사용후핵연료를 이용한 건식 재가공 핵연료의 제조 특성에 영향을 미치는 주요 인자로는 분말의 물리·화학적 특성 및 원료 핵연료내 함유된 핵분열생성물의 함유량을 들 수 있다. 특히 불순물 함량이 높은 고연소도 사용후핵연료를 이용할 경우 핵연료 제조공정중 소결과정에서 준휘발성 핵분열생성물의 방출에 따른 영향은 증가될 것으로 판단되지만 실제 고연소도 사용후핵연료를 이용하여 제조된 압분체의 소결공정중 세습 방출 거동 자료는 거의 전무한 실정이다. 또한 최근에 사용후핵연료 재활용을 위한 pyrochemical 공정 개발을 위하여 전처리 공정(head-end process)으로서 개량화된 휘발성 산화공정(voloxidation)개발 연구를 여러 나라에서 수행하고 있다[14-16]. 전처리 공정에서 주요 연구 항목은 사용후핵연료 탈피복울의 최대화, 후속 공정의 반응 및 취급에 적합한 분말 입자크기의 최적화, 장수명 핵종(Tc-99, I-129, C-14 등) 및 고방열 핵종(Cs, Sr 등), 공정 방해 핵종(Mo, Rh, Te 등) 등의 사전 제거 효율 등이며, 특히 고방열성 핵종인 세습의 사전 제거 여부가 주요 후속 공정에서의 폐기물 발생량 정도 및 효과적인 처리 방안을 설정하는데 큰 영향을 미치게 된다.

따라서 본 논문에서는 국내 고연소도 사용후핵연료를 이용하여 산화/환원 열처리 조건별 세습 방출 거동을 분석 및 건식 재가공시 세습 핵종 방출거동과 제조 특성과의 연관성을 평가하기 위하여, 한국원자력연구소 IMEF(Irradiated Material Examination Facility) M6 핫셀내에 세습 방출거동을 on-line 측정 시스템을 구성하고 울진 원자력 발전소에서 방출된 K23 집합체중 연소도 65,000 MWd/tU인 경수로 사용후핵연료(K23-M03)를 이용하여 열처리 온도 변화에 따른 세습 방출율(fractional release percent)을 정량적으로 구하였다.

II. 실험

가. 사용후핵연료 시험시편

본 실험에서는 울진 2호기에서 연소후 방출된 고연소도 사용후핵연료 K23 집합체중 M03 핵연료봉(K23-M03)내 사용후핵연료 시편을 사용하였다. K23 핵연료 집합체는 2001년 5월에 방출되었으며 농축도는 4.2%이고 평균 연소도는 52,328 MWd/tU로서, K23 집합체중 평균 연소도 56,000 MWd/tU의 K23-M03 연료봉을 선정하였다. 연소도가 균일한 중심부 약 2.4 m의 연료봉에 대해 10개의 rod-cut으로 절단한 후 사용하였으며, 감마 스캔 결과 10개 rod-cut의 평균 연소도는 65,000 MWd/tU를 나타냈었다. 평균 길이 20 cm인 사용후핵연료 rod-cut으로부터 기계적 방법을 이용하여 시험용 핵물질 시편을 추출하였으며 이를 세습 핵종 방출 거동 시험에 사용하였다. Voloxidation 공정에서 사용된 시편은 펠렛 형태가 아닌 fragment 형태의 사용후핵연료를 사용하였고, 소결 공정중 세습 방출 거동 실험에 사용된 시편은 압분체 형태로서 제조 방법은 소결 열처리용 압분체 제조부분에서 상세히 기술하였다.

나. 실험장치 및 방법

사용후핵연료로부터 세습의 방출거동은 초기에 핵연료내 세습 분포 특성 및 화학적 형태 종류, 열처리 온도, 산소 포텐셜의 변화 즉 사용되는 기체 분위기에 따른 O/U 비 변화에 따른 세습 화합물 형태의 변화 등에 의존하므로 본 연구에서는 이러한 관점에서 고온 산화 및 환원조건에서 열처리 시간에 따른 세습의 동적 방출 거동 실험을 수행하였다.

먼저 사용후핵연료를 이용하여 열처리 공정조건 변화에 따른 세습을 포함한 감마 핵분열생성물의 방출 거동을 실시간으로 측정할 수 있는 시스템을 IMEF M6 핫셀 시설내에 구성하였으며, Fig. 1에 이를 도식화하였다. 세습 방출 거동 실험장치는 크게 고온용 튜브로, 사용후핵연료 시편을 장착하는 알루미늄 튜브, 감마핵종 측정을 위한 감마스펙트로미터(GAMMA-X™ HPGE, Coaxial photon detector system, ORTEC Gamma version 32 GMX series),

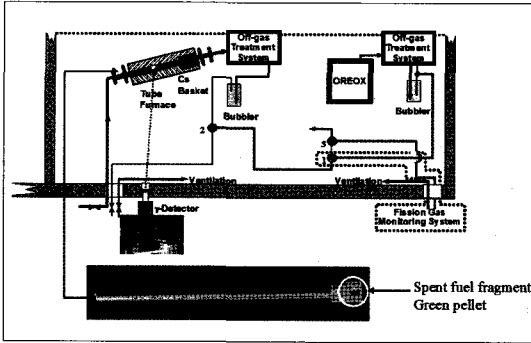


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for the analysis of Cs fission product release behavior.

3.2mm 직경의 감마선 투과를 위한 collimator 및 방출된 세슘을 포집하는 fly-ash 필터 바스켓으로 구성 되어 있다.

먼저 특수 제작된 알루미늄 튜브에 소량의 사용후 핵연료 시편(분말, 조각형태) 및 압분체를 넣고 튜브로(tube furnace)내에 동 튜브를 일정 위치로 삽입하며, 알루미늄 튜브의 위치는 사용후핵연료 시편과 감마 스펙트로미터와의 각도를 맞추어 collimator 구멍을 통과하는 감마선의 측정 효율을 최대로 할 수 있도록 하였으며, 예비 실험을 통하여 최적 위치를 사전에 설정하였다. 만일 알루미늄 튜브의 위치가 달라질 경우 감마핵종의 측정 count수가 달라지고 동시에 세슘 방출에 따른 사용후핵연료로부터 미세 count 수 변화를 측정하기 어렵게 된다. 튜브로를 가열하기 전 상온에서 감마 스펙트로미터를 이용하여 사용후핵연료 초기 시편으로부터 세슘을 포함한 감마핵종의 count 수를 5분간 측정하며 10회 이상의 반복 측정에 의하여 구한 평균값을 열처리전 초기 세슘의 count 수(CPS, cpunt per second)로 설정한다. 사용된 시편내 감마핵종 측정시에 공기 또는 4% H₂/Ar 기체를 튜브로 내부에 공급하면서 기체 분위기를 조절하며 감마핵종 측정이 완료된 후 원하는 열처리 조건별로 튜브로를 가열한다. 온도가 상승함에 따라 사용후핵연료 시편으로부터 세슘을 포함한 감마핵종이 방출하게 되면 감마 스펙트로미터에 의한 각각의 감마핵종 count 수는 감소하게 된다. Fig. 2는 시험 시작 초기에 측정된 감마핵종 스펙트럼과 임의 측정 주기에서 얻은 감마스펙트럼을 상호 비교한 그

림으로서 세슘 핵종의 count 수 변화가 크다는 것으로 알 수 있다. 감마핵종 측정 시간은 5분 간격으로 하였으며, 각 측정 구간별로 구한 세슘 핵종의 CPS값을 실험 초기에 측정된 CPS 값과 비교하여 세슘 핵종의 방출율(fractional release percent)을 아래 식으로부터 계산한다.

$$Cs \text{ 방출율}(\%) = \left(1 - \frac{\text{임의 측정 주기에서 } Cs \text{ count 수 (CPS)}}{\text{실험 초기에 측정된 } Cs \text{ count 수 (CPS)}}\right) \times 100 \dots (1)$$

상기의 식에서 알 수 있는 바와 같이, 온도가 증가함에 따라 세슘 방출에 의하여 임의 측정주기에서 세슘 count수가 감소하게 되면 세슘의 방출율은 증가하게 되고, 최종적으로 세슘이 전량 방출되면 세슘 누적 방출율은 100%가 된다. 참고적으로 감마 스펙트로미터에 의한 감마핵종 측정값은 사용되는 시편

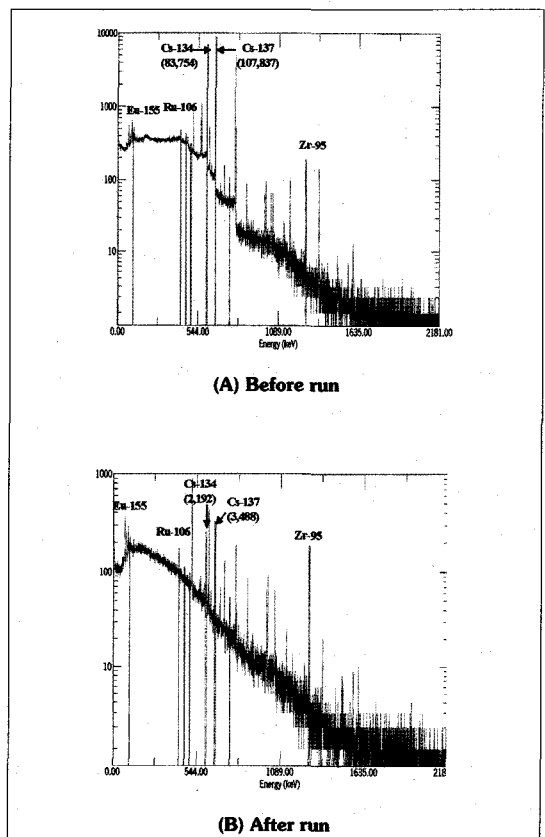


Fig. 2 Typical gamma spectrum data measured before and after experiment.

의 기하학적 특성에 영향을 받는데 [17], 특히 사용후 핵연료 시편을 산화시킬 경우 분말화에 의하여 시편의 기하학적 형태가 크게 변화하며, 분말화가 이루어짐에 따라 초기 fragment 형태의 시편과 비교할 경우 비표면적이 증가하여 감마핵종 흡수능이 감소함에 따라 세슘의 count수가 실험 초기에 측정된 count수보다 증가하게 된다. 이 경우 세슘 방출율은 음(negative)의 값을 가지게 되며 따라서 방출율이 음의 값을 가지는 경우는 세슘 방출이 이루어지지 않는 것으로 해석하였다. 그러나 4% H₂/Ar 기체를 사용하는 환원 분위기에서는 시편의 분말화가 일어나지 않고 밀도 증가 이외에는 초기의 기하학적 형태를 거의 유지하므로 세슘 방출율은 음의 값을 보이지 않는다. Table 1에는 사용후핵연료 시편 및 제조된 압분체를 이용하여 수행한 세슘 방출거동 실험 조건을 정리하였다. 특히 SVT-1, SVT-3 실험에서는 사용후핵연료 fragment를 이용하여 공기중에서 500℃, 1,500℃까

지 각각 온도를 증가시킨후 체류시간이 없이 냉각시켰고, SVT-2 실험에서는 SVT-1 실험을 거친 산화분말을 4% H₂/Ar 분위기에서 1,000℃까지 가열후 온도를 감소시켰다.

튜브로를 이용한 사용후핵연료 시편 및 압분체의 열처리 과정에서 방출 가능한 세슘 핵종의 포집을 위하여 fly ash 필터를 사용하였는데, 세슘 포집용 필터 매질인 fly ash와 세슘의 반응속도를 증대시키기 위해서는 반응온도가 적어도 700℃ ~ 1,000℃ 영역 내에 있어야 하므로 필터 바스켓을 튜브로 내에 장착하였다. Fig. 3은 세슘 포집용 필터 바스켓의 사진으로서, 필터 바스켓 재원은 내경 48mm, 길이 70mm의 스테인레스 스틸 재질의 파이프를 사용하였고 파이프 내부에 두께 8mm fly ash 필터 4개를 사용하였으며, 필터와 바스켓의 기밀 유지를 위하여 고온용 알루미늄나 천을 이용하여 필터 외부를 감은 다음 스테인레스 스틸 바스켓 내에 삽입하였다. 세슘 포집용

Table 1. Test conditions for release behavior analysis of Cs under heat treatment of spent fuel material

Test No.	Material type	Test conditions	Wt. (g)
SVT-1	S/F fragment	Heating to 500 °C at voloxidation condition(no holding) → Direct cooling	8.62
SVT-2	Oxidized powder from SVT-1	Heating to 1,000 °C at reduction conditions (no holding) → Direct cooling	8.55
SVT-3	S/F fragment	Heating to 1,500 °C at voloxidation condition(no holding) → Direct cooling	13.36
Test No.	Compaction pressure(MPa)	Test conditions	Wt. (g)
ST-1	88	Heating to 1,650 °C → Cooling	12.2
ST-2	88	Heating to 1,650 °C(5 hrs holding) → Cooling	11.6
ST-3	88	1,350 °C(1.2 hr holding) → Reheating to 1,650 °C → Cooling	12.1
ST-4	88	1,350 °C(1.2 hr holding) → Reheating to 1,650 °C(5 hrs holding) → Cooling	12.1
ST-5	102	Heating to 1,650 °C → Cooling	13.6
ST-6	102	1,350 °C(1.2 hr holding) → Reheating to 1,650 °C → Cooling	13.4
ST-7	102	1,350 °C(1.2 hr holding) → Reheating to 1,650 °C(5 hrs holding) → Cooling	12.6
ST-8	120	Heating to 1,650 °C → Cooling	12.8
ST-9	120	1,350 °C(1.2 hr holding) → Reheating to 1,650 °C → Cooling	12.3
ST-10	120	1,350 °C(1.2 hr holding) → Reheating to 1,650 °C(5 hrs holding) → Cooling	13.4

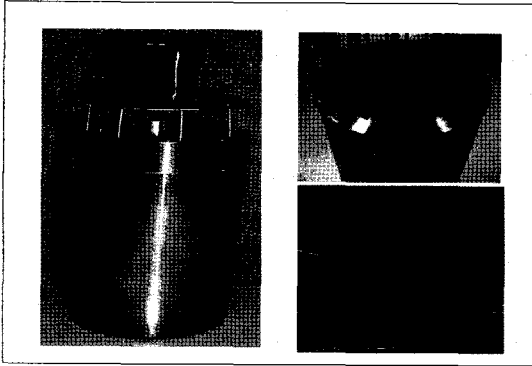


Fig. 3. Photographs of filter basket for trapping of Cs released from spent fuel.

필터 바스켓의 튜브로 내에 장착할 위치를 설정하기 위하여 튜브로 중심 온도로부터 튜브 길이에 따른 온도 분포를 측정하였으며, 온도 범위가 700 ℃ ~ 1,000 ℃ 영역내에 필터 바스켓이 위치하도록 하였다.

다. 소결 열처리 실험용 압분체 제조

소결 열처리조건에서 세습 방출거동 실험(Table 1의 ST 실험)에 사용하기 위한 압분체(green pellet)는

건식 제가공(듀피크) 핵연료 제조를 위한 자격화 공정 조건을 이용하여 제조하였으며, 각 공정단계별 제조 조건을 Table 2에 정리하였다.

기계적 탈피복(mechanical slitting)방법을 이용하여 사용후핵연료 rod-cut으로부터 회수한 핵연료 성형체 또는 핵연료 조각(fragment)을 4 단 트레이에 넣고 산화/환원로에 장전한 후 1차 산화 및 OREOX(Oxidation and REDuction of OXide fuel)공정을 이용하여 평균 입자 크기가 약 10 μ m인 분말을 제조하였으며, OREOX 분말을 수평식 볼밀 장치에 넣고 450 rpm에서 10분간, 600 rpm에서 10분간 분쇄한 후 겉보기 밀도 및 탭밀도를 측정한 결과 미분쇄 분말의 탭밀도는 평균 3.19 g/cm³ 으로 나타났다. 예비 압분압력은 64 MPa(게이지압 : 800 psi)로 설정하였고, 조립화 및 혼합과정을 거친 후 최종 제조된 분말을 이용하여 최종 압분체(성형체)를 제조하였으며, 이를 소결 열처리 조건에서 압분체로부터 세습 방출 거동 실험에 사용하였다. 성형체 제조를 위한 압분 압력은 88 ~ 120 MPa 범위로 하였으며, 압분 압

Table 2. Qualified process conditions for DUPIC fuel fabrication

공정 순서	공정	자격화 시험조건
1	Slitting 공정	- Mechanical slitting
2	산화공정 (Oxidation Process)	- 산화조건 : 500 ℃, 5시간, 공기, 8 L/min - 가열속도 : 4℃/분
3	산화 · 환원공정 (OREOX Process)	- 산화 : 450 ℃, 2시간, 공기, 5.5 L/min - 환원 : 700 ℃, 7시간, 아르곤/4% 수소, 13 L/min - Passivation : 80 ℃, 4시간, 아르곤/2% 산소, 2 L/min - 가열속도 : 4 ℃/분
4	미분쇄공정 (Milling Process)	• 수평식 ball-milling 방식 - Milling time : 20분 (10분: 450rpm, 10분:600rpm) - 0.4 Kg(zirconia ball), 5 mm(φ)
5	혼합(I)공정 (Mixing Process)	• 0.2 wt% zinc stearate 주입, 20분간 혼합
6	예비압분 및 조립화 공정	• 압분압력 : 64 Mpa • 조립화후 Sieving :# 18 통과(1 mm)
7	혼합(II)공정 (Mixing Process)	• 0.2 wt% zinc stearate (2차혼합), 20분간 혼합
8	최종압분 (Final Compaction)	• 최종압분압력 : 88 ~ 150 MPa • Die 직경 : 12.68 mm

력 변화에 따른 압분체의 기하학적 밀도 변화를 Fig. 4에 도식하였다.

III. 결과 및 고찰

사용후핵연료 분말화를 위한 voloxidation 공정 및 건식 재가공 핵연료 제조를 위한 압분체의 소결 공정으로부터 세슘의 방출거동 실험결과를 시간에 따른 누적 방출을 변화의 관점에서 종합 분석하였다.

가. 고온 산화 및 환원조건별 세슘 방출 거동

K23-M03 사용후핵연료의 열처리시 세슘의 동적 방출 거동에 미치는 산화 및 환원 분위기별 영향을 실험적으로 고찰하였으며, Fig. 5에 실험 결과를 도식하였다.

먼저 사용후핵연료 fragment를 이용하여 산화 분위기에서 최대 온도 500 °C까지 가열한 후 냉각시킬 경우 ¹³⁴Cs 및 ¹³⁷Cs의 시간에 따른 누적 방출을 보면 (Fig. 5(a)), 온도가 증가함에 따라 300 °C 부근부터 세슘의 누적 방출율이 음(negative)의 값을 나타내기 시작하여 그 값이 완만하게 감소하였다. 이는 앞서 실험장치 및 방법에서 언급한 바와 같이 산화에 의한 사용후핵연료 fragment의 분말화에 따라 시편의 전체 비표면적이 증가하여 초기 세슘의 count 수보다 임의의 측정 시간에서 세슘 count 수가 더 높아졌기 때문이다. 따라서 500 °C의 산화 분위기에서 세슘의 방출은 전혀 나타나지 않음을 확인하였고, ¹³⁴Cs 및 ¹³⁷Cs의 방출 거동은 비슷한 것으로 나타났다.

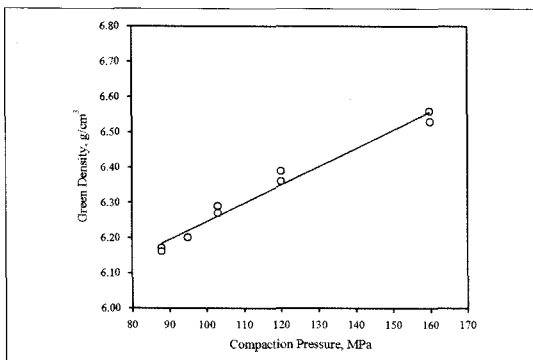


Fig. 4. Geometric density of the green pellets with a compaction pressure.

그러나 SVT-1 실험을 거쳐 얻어진 산화분말을 이용하여 환원분위기에서 최대 온도 1,000 °C까지 가열할 경우(Fig. 5(b)), 500 °C까지의 반응 초기에는 세슘 방출율은 음의 값을 나타내지 않았는데 이는 환원 분위기에서는 시편의 기하학적 형태가 전혀 변하지 않기 때문이다. 500 °C 이상의 고온영역에서 세슘 방출 거동을 보면, 약 800 °C부터 세슘 방출이 시작되어 1,000 °C에서 세슘의 누적 방출율은 초기 세슘 inventory의 약 16%를 나타내었다. 참고적으로 SVT-2 실험결과중 약 3.2시간 부근에서 ¹³⁷Cs의 방출율이 증가한 후 감소하였다. 그러나 시간에 따른 세슘 동위원소별(¹³⁴Cs 및 ¹³⁷Cs) 방출거동은 ST-test 실험결과에 나타난 바와 같이 큰 차이를 보이지 않았으므로 ¹³⁷Cs 핵종의 방출율이 증가후 감소한 결과는 측정 오차에 기인한 것으로 여겨진다.

이러한 세슘 방출율은 Table 3의 여러 가지 세슘 화합물에 대한 용융점 및 비등점의 열역학적 자료를

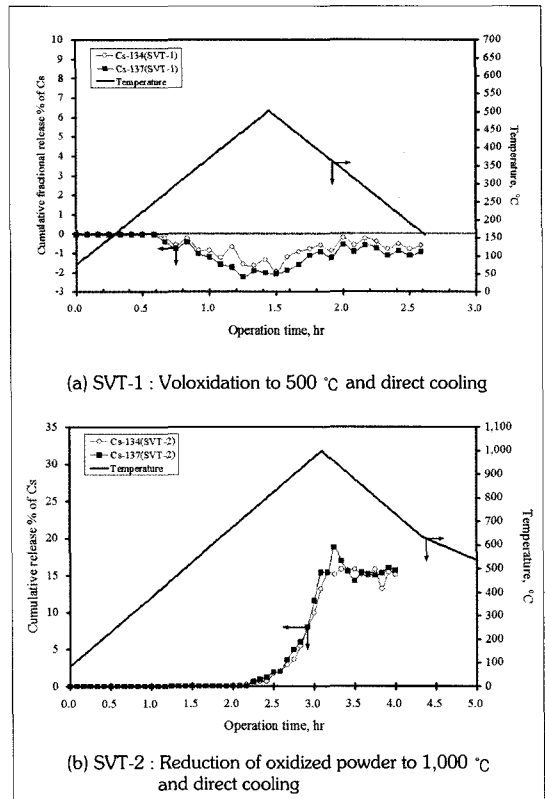


Fig. 5. Cumulative release percent of ¹³⁴Cs and ¹³⁷Cs during SVT-1 and SVT-2 tests.

토대로 산화물 형태의 열역학적 특성만을 고려할 경우 세습 방출율이 다소 낮음을 알 수 있으며 [6-9], 만일 세습이 CsI 형태로만 존재할 경우 어느 정도 일치함을 보인다.

지금까지의 조사 UO_2 핵연료내에서 세습 방출 거동 특성을 보면 [5, 18], 조사중 약 1,200 °C 이상의 온도에서 핵연료 표면으로의 세습 방출 경로는 제논(xenon) 기체와 유사하게 먼저 결정립계(grain boundary)로의 single atom 확산이 일어난 후 자유공간(void space)으로 이동하는 두 단계로 이루어짐을 확인하였다. 조사중 핵연료내 세습의 재분포 정도는 세습 증기압 및 결정립계 주위에 형성된 상호 연결된 기체 bubble 터널의 생성 정도에 의존하지만, 제논 기체와 달리 1,200 °C 이하의 온도에서는 세습이 대부분 응축되므로 핵연료 표면 부근으로 갈수록 낮은 온도로 인하여 결정(grain) 주위에서 고정화(retention)가 일어나며 동시에 다른 핵분열생성물과의 반응에 의하여 이동성이 없어지게 된다. 따라서 본 실험에서 이용한 fragment 형태의 사용후핵연료 및 압분체로부터 세습 방출 거동도 세습의 화학적 형태 및 비등점, 증기압 등의 열역학적 특성, 조사중 핵연료내의 재분포 거동에 따라 달라질 것으로 판단된다. UO_2 핵연료내 세습의 용해도는 1,900 °C에서 최대 0.07wt%로 계산하였으며, 이는 CaF_2 -형태 격자구조에서 U^{4+} 이온 크기(100 pm)와 Cs^{+} 이온 크기(167 ~ 188 pm)의 상대적 차이에 기인한다[18]. 따라서 사용후핵연료내 세습의 고용체(solid solution) 형성이 방출거동에 미치는 영향은 거의 미미할 것으로 판단된다. 앞서 언급한 바와 같이, 사용후핵연료내 세습 핵분열생성물의 화학적 형태는 Cs 원소, Cs_2O , Cs_2O_2 , CsO_2 , CsI, CsOH, Cs_xFPyO_z (x=2, y=1,2, z=1,2,3,4)

등을 들 수 있으며, 지금까지의 핵분열생성물의 화학적 특성 분석 및 방출 특성 시험 결과를 종합하면 세습과 요오드의 반응에 의하여 형성된 CsI 화합물 및 Cs_2O , Cs_2O_2 , CsO_2 , Cs_2MoO_4 , Cs_2Te , $CsZrO_3$ 등이 존재하는 것으로 보고되고 있다[6-8]. 참고적으로 사용후핵연료내에 함유된 요오드가 전량 CsI로 전환된다고 가정할 경우 세습 화합물중 CsI의 존재 분율은 약 20 wt%이다. 따라서 나머지 세습의 화학적 형태는 산화물 형태 및 기타 핵분열생성물과 결합된 형태로 구분되지만 사용후핵연료의 산소 포텐셜(가정 : 연소도 35,000 Mwd/tU, 온도 1,000°C)을 -370 KJ/mol로 기준할 경우, CsI, Cs_2O 가 안정한 화합물이 되며, Cs_2MoO_4 , Cs_2Te , $CsZrO_3$ 등은 낮은 산소 포텐셜에서는 증기압이 낮은 열역학적 특성으로 인하여 사용후핵연료내에서 생성되기 힘들것으로 분석하고 있다 [7,8]. 또한 CsI는 불활성 기체 분위기인 경우 사용후핵연료내에 존재하지만 핵연료를 산화 분위기에서 가열할 경우, 즉 산소 포텐셜이 증가할 경우 분해되어 요오드는 I_2 형태로 휘발되고 세습은 산화물 형태로 전환되는 것으로 보고되고 있다[8]. 산화물 형태의 Cs_2O 는 400 °C이상의 온도에서 Cs 금속과 Cs_2O_2 로 분해되고 건조 공기 분위기에서는 Cs_2O_2 와 CsO_2 혼합물로 빠르게 전환되는 것으로 알려져 있다[19]. 따라서 1,000°C까지 열처리를 수행한 SVT-1과 SVT-2의 실험결과를 바탕으로 사용후핵연료내에 생성된 산화물 형태의 세습은 환원 분위기에서 원소 형태로의 전환이 쉽지 않음을 보여주며, 동시에 세습 산화물의 용융온도에 도달하더라도 사용후핵연료내 grain에 존재하는 세습이 입자 표면 혹은 결정립계로의 확산속도가 빠르지 않고 비등점까지의 공정온도가 필요함을 간접적으로 알 수 있다.

Fig. 6은 사용후핵연료 fragment를 이용하여 산화 분위기에서 최대 1,500 °C까지 가열하면서 시간에 따른 세습의 누적 방출율을 구한 결과이다(SVT-3 실험). 고온 산화 분위기인 SVT-3 테스트에서 세습의 방출 시작 온도는 SVT-2 실험과 거의 유사하게 약 800 °C이지만, 일단 세습이 방출되기 시작하면 환원 분위기에서 보다 방출속도는 더 빠르게 나타났으며 1,250 °C에서 세습의 누적 방출율은 90%를 보여 주

Table 3. Thermochemical properties of Cs elements

화학적 형태	물리적 형태	용융점(°C)	비등점(°C)
Cs	V, P	28	678
CsOH	V	272	1,000
Cs_2O	P	250	?
Cs_2O_2	P	~400	~650
CsI	V, P	621	1,280

(주) V : Vapor, P : Particle

었다. 즉 산화분위기에서 사용후핵연료로부터 세슘 핵분열생성물을 대부분 제거하기 위해서는 적어도 1,200 ℃의 공정온도가 필요함을 알 수 있었으며, 이는 산화물 형태 세슘 화합물의 열역학적 특성만을 고려할 경우 다소 높은 온도로 판단된다. 따라서 1,000 ℃ 이하의 온도에서는 일정 온도에서 산화 시간을 증가시켜 산소 포텐셜과 세슘 방출 거동과의 상관관계를 평가할 필요가 있다.

나. 소결 열처리 공정으로부터 압분체내 세슘 방출 거동

K23-M03 사용후핵연료를 이용하여 제조된 최종 압분체로부터 소결공정 열처리시 세슘 방출 거동을 실험적으로 평가하였으며, 주요 실험 변수로는 압분체 제조시 적용된 압분 압력 변화 및 소결 열처리 온도 이력을 선정하였다.

Fig. 7은 Table 1에 제시된 여러 소결 열처리 조건 별로 압분체로부터 시간에 따른 세슘의 누적 방출을 변화를 도식한 결과이다. Fig. 7(a)는 상온에서 1,650 ℃까지 10 ℃/분의 승온속도로 가열할 경우(Table 1의 ST-1,5,7 실험) 세슘 방출 거동을 도식한 결과이며, Fig. 7(b)는 상온에서 1,350 ℃까지 승온시키고 1.2시간 동안 동일 온도를 유지한 후 다시 1,650 ℃까지 승온시킬 경우(Table 1의 ST-3,6,8 실험) 세슘 누적 방출을 변화를 측정된 결과이다.

이들 그림에서 보는 바와 같이, 소결 열처리 온도 이력 변화를 달리하더라도 세슘 방출 거동은 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 즉 압분체로부터 세슘

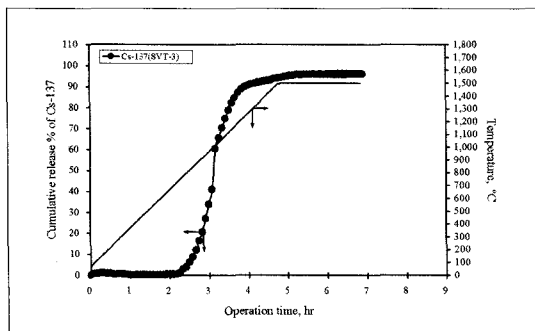


Fig. 6. Cumulative release fraction of ¹³⁴Cs and ¹³⁷Cs from the spent fuel fragment during voloxidation up to 1,500 °C (SVT-3 test).

이 방출되기 시작하는 온도는 약 1,100 ℃이고 1,450 ℃부근에서 세슘 방출이 거의 완료되었다. 세슘이 방출되기 시작하는 온도 및 완료되는 온도 구간을 시편의 형태별로 비교하면, 4%H₂/Ar 분위기에서 압분체로부터 세슘 방출이 시작되는 온도(약 1,100 ℃)는 fragment 형태의 사용후핵연료로부터 세슘 방출 시작온도(약 800 ℃)보다 약 300 ℃만큼 더 높았으며, 산화 분위기에서 1,500 ℃까지 열처리시 세슘 방출이 완료되는 온도(약 1,250 ℃)보다도 약 200 ℃정도 더 높게 나타났다. 아울러 세슘 동위원소별 즉 ¹³⁴Cs 및 ¹³⁷Cs의 방출거동은 큰 차이를 보이지 않았다. 일반적으로 산화분위기에서 UO₂가 산화되면 핵분열생성물의 확산계수가 증가하고 또한 산화 포텐셜에 의하여 반응성이 있는 핵분열생성물의 화학적 형태가 달라져 핵분열생성물의 유동성 및 방출거동에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있으므로[4기, 산화 및

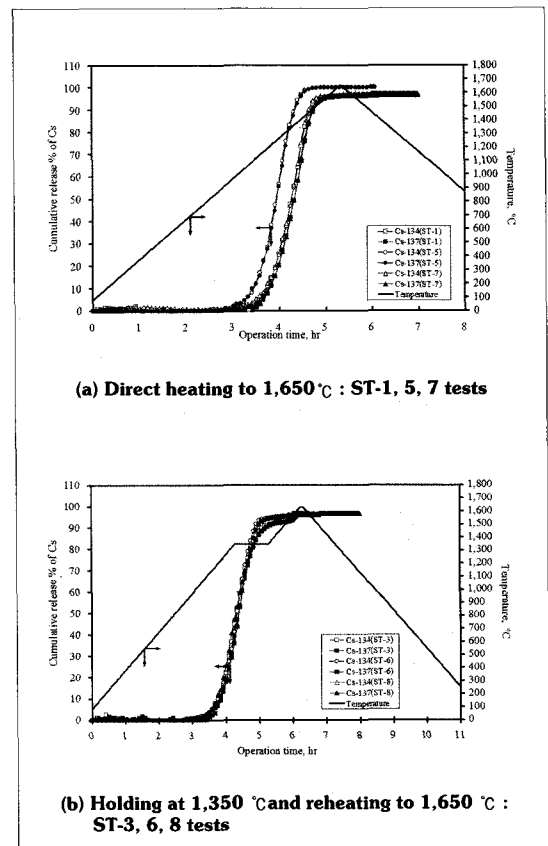


Fig. 7. Cumulative release fraction of ¹³⁴Cs and ¹³⁷Cs from the green pellets with the sintering temperature history.

환원분위기에서 세습 방출이 시작되는 온도가 각각 차이가 나는 것은 시편의 기하학적 형태 차이보다는 기체 분위기에 따라 세습의 방출 거동이 큰 영향을 받는다는 것을 간접적으로 알 수 있었다.

그러나 고연소도 사용후핵연료를 이용한 압분체의 소결 열처리 조건 변화에 따라 소결체의 밀도 값은 다르게 나타났는데, 이는 소결 과정에서 다량의 불순물을 함유한 압분체내에서 다음과 같은 복합적인 요인에 의한 영향으로 판단된다. 즉 환원에 의한 (U, FP)sO_{2+x}의 (U, FP)sO₂로의 상 변화 특성 및 세습을 포함한 준휘발성 핵분열생성물의 용융 및 방출 특성, 산화물 형태의 핵분열생성물의 환원에 의한 금속형태로의 전환 특성 등을 들 수 있다. Fig. 8은 Table 1의 소결 열처리 조건별(ST-1 ~ ST-10)로 측정된 소결체의 기학적 밀도 변화를 이론밀도의 (% of Theoretical density, % of T.D.)로 전환하여 도식한 결과이다. 참고적으로 본 실험에서 사용한 소결온도는 1,650 °C로서 사용후핵연료를 이용한 건식 재가공 핵연료 제조공정에서의 소결온도인 1,800 °C보다 낮기 때문에 소결체 밀도는 높지 않았다. Fig. 8에서 보는 바와 같이, 1,650 °C로 직접 승온시키는 경우보다 1,350 °C에서 1,2시간 온도를 유지하는 열처리 조건에서 소결체 밀도가 증가하였으며, 특히 1,650 °C에서 5시간동안 유지할 경우에 소결체 밀도 값이 약 10% T.D. 만큼 크게 증가하였다(ST-2와 ST-10 실험 결과 참조). 앞서 언급한 바와 같이 다량의 핵분열생성물을 함유한 사용후핵연료를 이용하여 제조된 압분체의 소결 특성은 매우 복잡하고 여러 가지 인자가

복합적으로 작용하며, 소결 과정에서 열처리 조건 변화에 따라 영향만을 분석하면 Fig. 7에 나타난 바와 같이 소결 열처리 조건을 변화시키더라도 세습 방출 거동이 비슷하지만 압분체로부터 세습 방출이 급격하게 일어나는 온도 구간 즉 1,200 ~ 1,400 °C에서 소결 온도를 일정하게 유지시킬 경우 세습의 용융에 의한 액상 소결이 일어나 소결체 밀도에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 그러나 이러한 실험 결과를 충분히 해석하기 위해서는 핵분열생성물이 다량 함유된 압분체의 소결 열처리 과정에서 일어나는 소결 특성에 대한 상세한 연구가 수행되어야 가능할 것으로 여겨진다.

IV. 결론

고연소도 경수로 사용후핵연료 fragment 및 산화분말 시편을 이용하여 산화 및 환원 분위기에서 시간에 따른 세습의 방출 거동을 분석하였고, 소결 열처리 공정에서는 압분체를 이용하여 4% H₂/Ar 환원분위기에서 온도 변화에 따른 세습 방출 특성 변화를 평가하였다.

먼저 산화(voloxidation) 및 환원 공정 조건에서 세습의 방출 특성을 보면, 500 °C의 산화 분위기에서 세습의 방출은 전혀 나타나지 않았고 산화분말을 이용하여 환원 분위기에서 1,000 °C까지 가열할 경우 약 800 °C부터 세습 방출이 시작되어 1,000 °C에서 세습의 누적 방출율은 초기 세습 inventory의 약 16%를 나타내었다. 아울러 fragment 형태 사용후핵연료를 이용하여 산화 분위기에서 최대 1,500 °C까지 가열할 경우, 세습은 약 800 °C에서 방출이 시작되어 1,250 °C에서 세습 방출이 거의 완료되었다. 따라서 사용후핵연료로부터 세습 핵분열생성물을 전량 제거하기 위해서는 적어도 1,200 °C의 공정온도가 필요함을 알 수 있었다. 즉 사용후핵연료내에 생성된 산화물 형태의 세습은 환원 분위기에서 원소형태로의 전환이 쉽지 않음을 보여주며, 동시에 세습 산화물의 용융온도에 도달하더라도 사용후핵연료내 결정립에 존재하는 세습이 입자 표면 혹은 결정립계로의 확산속도가 빠르지 않고 비등점까지의 공정온도가 필요

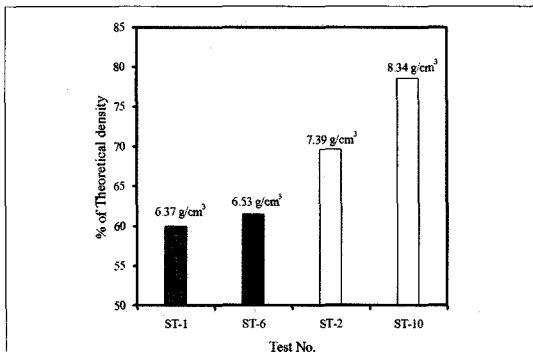


Fig. 8. Variation of sintered pellet density measured in each test during ST series.

함을 간접적으로 알 수 있었다.

압분체를 이용한 소결 열처리 온도 이력 변화에 따른 세슘 방출 거동을 분석한 결과, 열처리 온도 변화에 따라 방출 거동은 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 세슘 방출 온도 구간은 1,100 °C ~ 1,450 °C 로서 산화 분위기에서 fragment 형태의 사용후핵연료로부터 세슘 방출이 시작 되는 온도 및 방출이 완료되는 온도보다 약 200 ~ 300 °C만큼 더 높게 나타났다. 따라서 세슘의 방출 거동은 시편의 기하학적 형태보다도 산소 포텐셜이 큰 영향을 미친다는 것을 간접적으로 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 원자력중장기 연구개발 사업의 일환으로 수행하였습니다.

참고문헌

- [1] J.A. Stone, "Voloxidation Studies with UO₂ Reactor Fuels," National Topical Meeting Fuel Cycles for the 80's, CONF-8009430-(summ.), pp. 14-17, Sept. 29- Oct. 2, 1980, Gatlinburg, TN, USA.
- [2] D.R. McCracken, Oxidation of UO₂ at 400 to 1,000 °C in Air and Its Relevance to Fission Product Release, Chalk River Nuclear Laboratory, AECL-8642 (1985).
- [3] R.A. Lorenz, M.F. Osborne, Fission Product Release from Highly Irradiated LWR Fuel, Oak Ridge National Laboratory, NUREG/CR-0722 (ORNL/NUREG/TM-287/82) (1980).
- [4] J.Y. Colle, J.-P. Hiemaut, D. Papaioannou and C. Ronchi, A. Sasahara, "Fission Product Release in High-Burn-up UO₂ oxidized to U₃O₈," J. of Nuclear Materials, 348, pp. 229-242 (2006).
- [5] C.T. Walker, C. Bagger and M. Mogensen, "Observations on the Release of Cesium from UO₂ fuel," J. of Nuclear Materials, 240, pp. 32-42 (1996).
- [6] S. Imoto, "Chemical State of Fission Products in Irradiated UO₂," J. of Nuclear Materials, 140, pp. 19-27 (1986).
- [7] E.H.P. Cordfunke and R.J.M. Konnings, "The Release of Fission Products from Degraded UO₂ Fuel : Thermochemical Aspect," J. of Nuclear Materials, 201, pp. 57-69 (1993).
- [8] E. Walle, P. Perrot and J. Foct, M. Parise, "Evaluation of the Cs-Mo-I-O and CS-U-I-O Diagrams and Determination of Iodine and Oxygen Partial Pressure in Spent Nuclear Fuel Rods," J. of Physics and Chemistry of Solid, 66, pp. 655-664 (2005).
- [9] R.A. Lorenz, M.F. Osborne, A Summary of ORNL Fission Product Release Tests with Recommended Release Rates and Diffusion Coefficients, NUREG/CR-6261(ORNL/ TM-12801) (1995).
- [10] A. Hidaka, T. Kudo and T. Nakamura, H. Uetsuka, "Decrease of Cesium Release from Irradiated UO₂ Fuel in Helium Atmosphere under Elevated Pressure of 1.0 MPa at Temperature up to 2,773 K," J. of Nuclear Science and Technology, 39(7), pp. 759-770 (2002).
- [11] R. Dubourg, H. Faure-Geors, G. Nicaise and M. Barrachin, "Fission Products Release in the First Two PHEBUS Tests FPT0 and FPT1," Nuclear Engineering and Design, 235, pp. 2183-2208 (2005).
- [12] 김웅기, 김수성, 박근일, 이재원, 이정원, 조광훈, 이도연, 이영순, 정정환, 신원철, 양명승, "조사시험용 DUPIC 핵연료 제조 사양서 및 시험검사계획서 개발," 한국원자력연구소, KAERI/TR-2349/2002 (2002).
- [13] 박근일, 이정원, 김수성, 김웅기, 이재원, 조광훈, 이도연, 이영순, 정정환, 신원철, 양명승, "조사시험

용 DUPIC 핵연료 제조 및 운전절차서 개발," 한국 원자력연구소, KAERI/TR- 2382/2003 (2003).

- [14] J. A. Stone and D. R. Johnson, Measurement of Radioactive Gaseous Effluents from Voloxidation and Dissolution of Spent Nuclear Fuel, Savannah River Laboratory, DP-MS-78-7 (1978).
- [15] G. Uchiyama, M. Kitamura, K. Yamazaki, S. Torakai, S. Sugikawa, M. Maeda and T. Tsujino, "Study on Voloxidation Process for Tritium Control in Reprocessing," Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle, 17(1), pp. 63-79 (1992).
- [16] Y. Kosaka, K. Itoh, H. Kitao, Y. Mori, T. Shimada, H. Yamatoya, K. Sutou and O. Amano, "A Study on the Dry Pyrochemical Technique for the Oxide Fuel Decladding," J. of Nuclear Science and Technology, Supplement 3, pp. 902-905 (2002).
- [17] 노 성기, "감마선 분광분석," 1st ed., pp 34-36, KAERI/CP-206/2003, 한국원자력연구소 (2003).
- [18] R. Manzel, C. T. Walker, "EPMA and SEM of Fuel Samples from PWR Rods with an Average Burn-up of around 100 MWd/kgHM," J. of Nuclear Materials, 301, pp. 170-182 (2002).
- [19] R.A. Lorenz, M.F. Osborne, J. L. Collins and S.R. Manning, A.P. Malinauskas, Behavior of Iodine, Methyl Iodide, Cesium Oxide, and Cesium Iodide in Steam and Argon, Oak Ridge National Laboratory, ORNL/NUREG/TM-25 (1976).