

경수로사용후핵연료
폐피복관의 방사능 저감방안

The Study on Radioactivity Reduction of
Spent PWR Cladding Hull

정인하, 김종호, 박창제, 정양홍, 송기찬, 이정원, 박장진, 양명승
한국원자력연구소

요 약

가압 경수로 사용후핵연료봉을 재처리하는 과정에서 발생하는 hull은 고준위 방사성폐기물로 분류되고 있다. 본 논문에서는 연소도 32,000MWd/tU, 냉각기간 15년(고리 1호기 cycle 4~7)인 PWR 사용후핵연료의 건식처리 공정에서 발생한 hull에 대하여 방사능적 특성 실험을 수행하였고, 문헌 조사 및 관련 코드의 계산을 통하여 가압 경수로 사용후핵연료 hull에 대한 방사화학적 특성을 조사하였다. 이를 토대로 hull에 부착되어 있는 핵물질을 레이저 또는 플라즈마 등의 건식방법으로 제거함으로써 hull의 방사능을 저감시켜 중저준위 폐기물화하는 방안을 제시하였다.

Abstract

Hull arising from the spent PWR fuel elements is classified as a high-level radioactive waste. This report describes the radio-chemical characteristics of the hull -from PWR spent fuel of 32,000MWd/tU burn-up and 15 years cooling, discharged from Gori Unit I cycled 4~7- by examination and literature survey. On the basis of the results, a method of degradation to middle and low-level radio active waste was proposed by dry process such as laser or plasma technique with removing the nuclides deposited on the surface of the hull.

1. 서 론

미국의 방사성폐기물 분류 규정에 따르면 "TRU 폐기물은 원자번호 92번 이상이고 반감기 20년 이상인 α -방출 물질을 함유하고 있으며 그 방사능량이 100nCi/g(=0.1 mCi/kg-Zry) 이상이고 열발생율이 2kW/m^3 이상인 폐기물"이라고 정의되어 있다. 습식 재처리공정에서 발생하는 폐피복관(hull)에는 핵연료 용해과정에서 미용해된 핵연료 잔재가 묻어 나오게 되는데, 이 양은 원래 핵연료량의 약 0.1% 정도인 것으로 알려져 있다[1]. 또한 이 hull에는 우라늄이나 플루토늄 외에도 피복관 원료금속 중에 포함되어 있는 원소의 방사화(예컨대, Sb-125, Co-60, Mn-54 등)로 생성되는 방사화생성물 및 핵분열생성물 등이 다량 포함되어 있어 고준위 방사성 폐기물로 분류되고 있다.

지금까지 hull의 처리방법으로 1) encapsulation and storage or disposal, 2) compaction and encapsulation, 3) matrix formation(with or without compaction) and encapsulation, 4) melting(with or without cleaning), 5) chemical reaction to chloride, fluoride, oxide, or sulfate and encapsulation, 6) conversion into an absorbent for high level waste and encapsulation 등이 알려져 있다[2]. 이러한 방법 들은 각각 장단점을 가지고 있지만 이 중 hull을 압축하거나 용융 등의 방법으로 감용시킨 후 이를 매트릭스에 고정화시켜 처분하는 방식이 널리 사용되고 있다.

그러나, 핵연료 용해조로부터 인출한 hull을 제염하지 않고 그대로 압축 또는 용융시키면 함유되어 있는 지르코늄, 철, 니켈, 우라늄 등의 산화물, 핵분열생성물 및 방사화생성물 등으로 인하여 장기처분 중에 지르코늄 합금의 연성, 경도, 내부식성 등의 변화가 생긴다.

이와 관련하여 1970년대 Griggs[3], Jenkins[4] 등은 hull에 부착되어 있는 TRU 등의 핵물질을 제거하는 연구를 수행한 바 있다. 그러나 당시에는 지르코늄 산화물을 제거하는 화학적인 방법이 잘 알려지지 않았고, 무엇보다도 hull 자체에 대한 방사화학적 특성자료가 빈약하였다. 1990년대 들어서면서, 사용후핵연료의 재처리공정에서 발생하는 hull의 방사화학적 특성에 대한 data가 상당히 확보되었다.

Hull의 내면에는 조사과정에서 우라늄으로부터 분리된 산소로 인하여 산화층이 형성된다. Pu 등과 같은 α -핵종은 산화층 내부에 침투될 수 있지만 이들은 hull 표면으로부터 깊이에 따라 농도가 지수적으로 감소하며 침투될 수 있는 깊이는 최대 $1\mu\text{m}$ 정도로 알려져 있다[5].

본 논문에서는 SEM 및 EPMA를 통하여 건식공정에서 발생한 hull의 방사화학적 특성과 레이저 혹은 플라즈마 기술 등의 건식방법으로 hull 표면에 침투되어 있는 TRU, 핵분열생성물 등을 제거하여 현재 고준위폐기물로 분류되고 있는 hull의 방사능을 중저준위 폐기물의 수준으로 저감시키는 방안을 제시하고자 하였다.

2. Hull의 발생

습식재처리 공정에서는 핵연료 피복관을 일정한 길이로 짧게 절단한 후 질산용액에 핵연료를 녹이는 이른바 chop and leach 과정을 통하여 짧게 절단된 폐피복관의 형태로 발생된다[6-7]. DUPIC 건식 핵연료제조 공정에서는 경수로 사용후핵연료봉을 20cm 내외의 길이로 절단하여 slitting한 후 고온 산화분위기에서 우라늄 분말과 폐피복관을 분리시킨다. 이때 slit되고 남은 폐피복관 hull은 고준위 고체 폐기물 상태로 남게 된다.

3. 습식재처리 공정에서 발생하는 Hull의 방사화학적 특성

습식 재처리 후 hull에 잔류하는 방사능은 hull 단위 질량을 기준으로 할 때 Table 1과 같다[5]. 이에 의하면 hull 단위 질량당 총 방사능은 $2,087\text{mCi/kg-Zry}$ 이며, 이중 고준위폐기물의 분류기준에 해당하는 TRU의 방사능은 6.65mCi/kg-Zry 로서 TRU 폐기물 기준인 100nCi/g ($=0.1\text{mCi/kg-Zry}$)을 훨씬 초과하는 고방사성 물질에 해당된다.

Restani[5] 등이 연구한 연소도 30,000 MWd/tU 냉각기간 5년인 PWR 사용후핵연료의 습식재처리 공정에서 발생한 hull에 대한 방사능적 특성은 다음과 같다.

(1) 선량을 및 감마핵종의 방사능적 특성

5년의 냉각기간을 가진 지르칼로이 hull의 경우, 0.5m 떨어진 지점에서의 감마 선량율(dose rate)은 약 $10\sim 50\text{mR/hr}$ (평균 $25\pm 8\text{mR/hr}$)를 나타내었다. 지르칼로이 hull로부터의 방사능은

Table 1에 나타낸 바와 같이 핵분열생성물에 의한 것과 방사화생성물 중 Sb-125로부터의 방사능이 주를 이루고 있다.

(2) 지르칼로이-4 hull의 액티나이드 핵종 특성

지르칼로이-4 hull 시편을 3M-질산/2M-불화수소 용액에 녹여 동위원소희석법(isotope dilution analysis method)으로 분석하여 얻은 우라늄 및 플루토늄 동위원소 함량은 Table 2에 나타낸 바와 같다. 또, α -spectrometry 기술을 이용하여 측정된 결과, 냉각기가 5년인 hull에 존재하는 총 α -방사능 양은 6.7mCi/kg-Zry이었고 이중에서 Pu는 4.5mCi/kg-Zry, Am-241은 0.9mCi/kg-Zry, Cm-244는 1.25mCi/kg-Zry로서 각각 67%, 14%, 19%를 나타내었다. Cm-242의 방사능은 항상 0.1mCi/kg-Zry 이하의 방사능을 나타내었다.

(3) SIMS에 의한 hull 표면상태 분석

Restani[5] 등은 hull 내부 산화층의 두께를 측정하였는데, 핵분열생성물중 가장 가벼운 원소인 Sr-88이 recoil 등의 현상으로 표면으로부터 가장 깊은 곳 (약 12 μ m)까지 침투하며, Cs-137은 약 10 μ m까지 침투된다고 하였다. Cs-133과 Cs-137의 분포 경향은 상당히 유사하여 이들 핵종의 확산 거동이 핵종의 분포에 많은 영향을 미친다는 결과를 얻었다. 또, hull의 내부표면에서 우라늄 농도가 급격하게 감소하는 결과로부터 우라늄의 대부분이 산화층 위에 침적되어 있거나 또는 산화층 안에 포획되어 있다는 사실을 확인하였으며, 다른 actinide들의 거동도 비슷할 것으로 판단하였다.

4. 실험 방법

건식처리 공정에서 발생한 연소도 32,000 MWd/tU, 냉각기간 15년(고리 1호기 cycle 4~7)인 PWR 사용후핵연료의 hull 6개를 샘플링하여 약 1cm 크기로 절단하고, 절단한 시료 3개씩을 에폭시 레진으로 마운팅한 후 EPMA로 내부표면에서부터 깊이로 따른 핵물질의 농도를 측정하였다. 측정깊이는 10~35 μ m로 하였으며 핵연료가 피복관 내면에 접촉되어 있는 경우를 고려하여 서로 마주보는 방향에서 각각 측정하였다.

5. 건식처리 공정에서 발생하는 폐피복관의 방사화학적 특성

(1) 산화층 두께

Hull 내부에 존재하는 산화층의 두께를 측정하기 위하여 산소포텐셜을 측정하였으며, 이를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 플루토늄이 최대치를 나타내는 지점으로부터 약 3 μ m까지 산소포텐셜이 증가하고 있으므로, 이 거리 내에서 지르칼로이 또는 핵분열생성물이 산화물형태로 존재하고 있는 것으로 판단되며 산소와 친화력이 큰 Zr이 주로 산화물을 형성하고 있을 것으로 판단되었다.

(2) Hull 내부 표면의 방사화학적 특성

Hull 내부표면을 EPMA로 분석한 예를 Fig. 2에 나타내었다. 시료 내면에는 우라늄이 부착되어 있는 부분도 있었고, 부착되어 있지 않은 부분도 관찰되었다. 우라늄이 부착되어 있는 경우에는 전체 약 0.1~1wt.% (Zr 97~98.9wt.%)를 나타내었으며, 이는 피복관 표면에만 국한되어 측정되었다. 핵분열생성물의 침투 두께는 모든 시료에서 약 10 μ m 이내의 두께를 나타내었으며, 이 두께에 침투된 핵종의 총 농도는 1~2wt.%로 관찰되었다. 주요 핵종은 Mo가 0.2~0.3wt.%, Pd, Ru, Nd, Ce 및 Cd 등이 0.1~0.2wt.%를 나타내었으며 미량의 Y, La, Ba 등도 관찰되었다.

(3) 계산코드에 의한 PWR 폐피복관의 열 및 방사능적 특성

지르칼로이-4 피복관은 주성분인 Zr 이외에도 Sn, Fe, Nb 및 O의 첨가물질이 1.9~2.6%가 함유되어 있으며, Ta, C, Cr, Hf, Pb, W 등 불순물이 각각 100~200ppm 정도, 또 100ppm 이하 미량으로 Ni, Ca, Cl, Cu, P 및 U 등 약 24종의 불순물이 함유되어 있다. 이들 첨가 또는 불순물 중에서, 허용농도가 3.5ppm인 U는 조사과정에서 TRU를 생성시킬 수 있기 때문에, 이들 핵종의 방사능을 중수로용 노심해석 코드인 WIMS-AECL과 핵종붕괴 계산코드인 ORIGEN-II를 이용하여 계산하고, 이 중 ORIGEN-II의 결과를 원자로 방출 후 냉각기간에 대하여 Table 3에 나타내었다. 계산은 3.2wt.% 농축 PWR 핵연료를 연소도 32,000MWd/tU으로 3cycle 연소시킨 후 50년까지 냉각시킨 과정을 모사한 결과이며, 계산 결과의 값은 피복관 1ton을 기준하여 Ci/ton-Zry로 나타내었다. 계산결과에 의하면 방출 후 30년이 경과했을 때 초기 불순물로 함유된 U로 인하여 방사화된 총 TRU의 방사능은 0.003Ci/ton ~ 0.008Ci/ton (=3 ~ 8nCi/g)의 범위를 나타내었다. 이는 TRU 폐기물 기준인 100nCi/g 이하의 값에 해당되므로 피복관 재료 불순물 U로 인한 방사능은 TRU 분류 기준치 이하임을 나타낸다.

Table 4는 동일한 조건으로 조사시킨 피복관내에 생성된 방사화생성물, 불순물인 U로 인한 TRU 및 핵분열생성물 등으로 인하여 발생하는 열을 ORIGEN-II로 계산한 결과이다. 폐피복관으로부터 발생하는 열은 방출 후 5년이 지나면 TRU의 기준을 이미 벗어나게 되며, 발전소 내 풀에 보관하는 기간인 30년 후에 폐피복관에서 발생하는 총 열량은 약 0.0005W/kg-Zry로서 TRU 분류 기준인 0.31W/kg-Zry(=2kW/m³)의 1/10,000이하에 해당되는 값이 되므로 TRU로 분류되지 않는다.

6. Hull의 중저준위 폐기물화 방안

(1) 방사능 양의 저감

관련 문헌 및 본 실험에서의 결과와 같이 연소도 32,000MWd/tU의 폐피복관에 존재하는 핵분열 생성물의 경우는 hull 표면으로부터 10 μ m 내외의 두께에 존재하며, U, Pu 등과 같은 α -핵종은 99.5%가 hull 표면에 존재한다. 따라서 hull 표면으로부터 약 15~20 μ m 정도를 제거하면, hull에 존재하는 핵분열생성물 및 α -핵종으로부터 발생하는 방사능을 대폭 감소시킬 수 있다. 계산상으로 참고문헌[5]의 방사능 양을 기준으로 한다면, hull로부터 방출되는 총 방사능 양(Total Radioactivity, TR) = 핵분열생성물의 방사능 + α -핵종의 방사능이므로, TR= 0.000000 + 6.65 x 0.005 = 0.03325mci/kg-Zry로 된다. 이 값은 GTCC 기준인 100nCi/g(=0.1mCi/kg)이하에 해당된다.

(2) 지르칼로이-4 피복관의 표면제거 방안

현재 레이저는 용접, 재료표면 및 생체박막 제거 등의 분야에 활용하고 있다. 레이저를 이용하면 폐피복관 내면을 원하는 깊이까지 제거할 수 있다. 레이저를 이용하여 조사하지 않은 지르칼로이-4 피복관의 표면을 약 50 μ m 정도 제거한 표면사진을 Fig. 3에 나타내었다. 또, 플라즈마 기술의 경우 반도체 표면식각, TEM 시편 가공(plasma ion milling) 등에 활용되고 있는데, 이 기술도 폐피복관 표면에 침적된 핵종을 제거하는 하나의 방안으로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

7. 결 론

건식처리 공정에서 발생하는 연소도 30,000~35,000MWd/tU인 PWR 폐피복관의 표면을 15~20 μ m정도 제거한다면, 열 및 방사능적 기준에서 TRU 폐기물 이하의 조건으로 만들 수 있다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

참 고 문 헌

- [1] T. D. Reilly, "The Measurement of Leached Hulls", Los Alamos Scientific Lab.,LA-7784-MS(1979)
- [2] B. Griggs and G.H. Bryan, "Cladding Hull Decontamination Process-Preliminary Development Studies", Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington, PNL-2985(1979)
- [3] B. Griggs, "Feasibility Studies for Decontamination and Densification of Chop-leach Cladding Residues", BNWL-1820, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington, (1974)
- [4] I. L. Jenkins and R.F. Taylor, "Treatment of Stainless Steel and Zircaloy Cladding Hulls", Proceedings of the NEA/IAEA Technical Seminar on the Treatment, Conditioning of Solid α Bearing Waste and Cladding Hulls, Paris(1977)
- [5] R.Restani et. al., "Characterization of PWR Cladding Hulls from Commercial Reprocessing", NAGRA Technical Report 92-13(1992)
- [6] F.Fukudome, "Mechanical Decladding by Rolling Straightener, Kobe Steel Ltd.(1997)
- [7] M.S.Yang et.al,"A study on the Direct Use of Spent PWR Fuel in CANDU Reactors,KAERI/RR-1744/96(1996)

Table 1 Mean activities of fission and activation products and α -nuclides in Zircaloy-4 hulls from reprocessing of a spent fuel element.

(cooling period: 5years, burn-up: 30,000MWd/tU)

핵분열생성물			방사화생성물			α 핵종	
핵종	방사능 (mci/kg-Zry)	반감기	핵종	방사능 (mci/kg-Zry)	반감기	핵종	방사능 (mci/kg-Zry)
Cs-137	542	30.1 년	Sb-125	760	2.70 년	Pu(t)	4.51
Ru-106	458	372 일	Co-60	64	5.27 년	Cm-244	1.24
Cs-134	162	2.10 년	Mn-54	3.4	312 일	Am-241	0.90
Ce-144	70	285 일					
Eu-154	21	8.80 년					
합계	1253		합계	827.4		합계	6.65

Table 2 Uranium, Plutonium concentrations and isotopic compositions in Zircaloy-4 hull

Uranium		1,132 mgU/kg-Zry	Plutonium		13.6 mgPu/kg-Zry
Uranium Isotopes	U-234	0.025 wt%	Plutonium Isotopes	Pu-238	1.33 wt%
	U-235	1.19 wt%		Pu-239	61.01 wt%
	U-236	0.38 wt%		Pu-240	23.12 wt%
	U-238	98.41 wt%		Pu-241	10.08 wt%
	-	-		Pu-242	4.46 wt%
	total	100wt%		total	100 wt%

Table 3 ORIGEN-II 코드에 의한 폐피복관에 함유된 TRU의 방사능 (Ci/ton-Zry)

ASSY	DISCHARGE	5.0YR	10.0YR	15.0YR	20.0YR	25.0YR	30.0YR	35.0YR	40.0YR	45.0YR	50.0YR
U	1.49E+00	2.16E-07	1.79E-07	1.50E-07	1.28E-07	1.11E-07	9.73E-08	8.69E-08	7.89E-08	7.28E-08	6.81E-08
NP	1.48E+00	1.50E-06	1.50E-06	1.50E-06	1.50E-06	1.50E-06	1.50E-06	1.50E-06	1.50E-06	1.50E-06	1.50E-06
PU	3.98E-02	7.33E-03	5.78E-03	4.57E-03	3.62E-03	2.86E-03	2.27E-03	1.81E-03	1.44E-03	1.16E-03	9.28E-04
AM	1.58E-02	7.76E-05	1.28E-04	1.67E-04	1.97E-04	2.21E-04	2.38E-04	2.52E-04	2.62E-04	2.69E-04	2.74E-04
CM	3.49E-03	1.48E-04	1.21E-04	1.00E-04	8.29E-05	6.87E-05	5.69E-05	4.71E-05	3.91E-05	3.24E-05	2.69E-05
BK	2.54E-10	1.08E-12	2.07E-14	3.97E-16	7.61E-18	1.30E-19	2.13E-22	2.13E-22	2.13E-22	2.13E-22	2.13E-22
CF	1.68E-12	9.83E-13	6.85E-13	5.32E-13	4.35E-13	3.67E-13	3.15E-13	2.76E-13	2.45E-13	2.21E-13	2.03E-13
SUM(Ci)	3.03E+00	7.55E-03	6.03E-03	4.84E-03	3.90E-03	3.15E-03	2.57E-03	2.11E-03	1.75E-03	1.46E-03	1.23E-03
Weight(g)	3.18E+05	3.18E+05	3.18E+05	3.18E+05	3.18E+05	3.18E+05	3.18E+05	3.18E+05	3.18E+05	3.18E+05	3.18E+05
Ci/ton	9.53E+00	2.37E-02	1.89E-02	1.52E-02	1.22E-02	9.91E-03	8.07E-03	6.63E-03	5.48E-03	4.58E-03	3.87E-03

Table 4 ORIGEN-II 코드에 의한 폐피복관 발생열 (W/kg-Zry)

ASSY	DISCHARGE	5.0YR	10.0YR	15.0YR	20.0YR	25.0YR	30.0YR	35.0YR	40.0YR	45.0YR	50.0YR
AP+ACT+F	8.162688	0.019246	0.008439	0.003948	0.001924	0.000964	0.000491	0.000253	0.000132	6.98E-05	3.76E-05

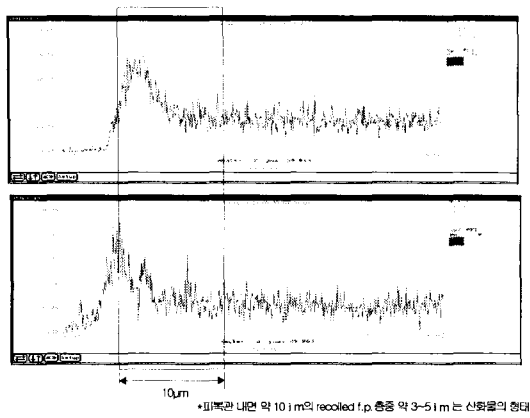


Fig. 1 Oxygen potential on the inside of a Zircaloy hull.

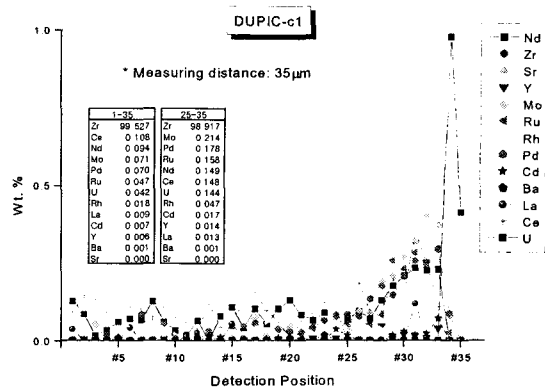


Fig.2 EPMA results of the inside of a Zircaloy hull

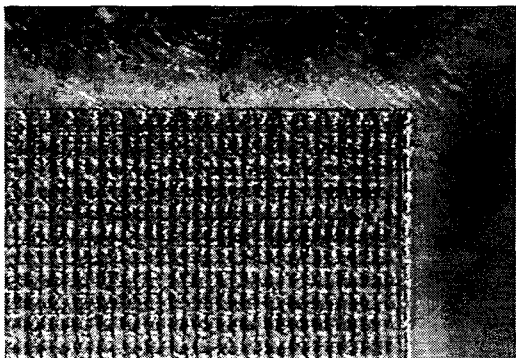


Fig. 3 Peeling-off of a Zircaloy hull by Laser.