

폐지르칼로이 피복관의 전해정련을 통한 지르코늄 회수 타당성 예비평가

박창제, 강영호, 이성재, 양재환, 나상호, 심희진, 강권호, 이정원

한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 1045

cipark@kaeri.re.kr

1. 서론

경수로 핵연료집합체 중에서 피복관은 약 16 wt%를 차지하며 약 98%의 지르코늄과 주석 1.6% 및 철, 크롬을 포함한 불순물을 포함한 지르칼로이 합금으로 구성되어 있다. 이러한 피복관은 금속폐기물로 분류되어 용융이나 압축되어 처분장으로 보내진다. 본 연구는 폐피복관을 전해정련 공정을 이용하여 지르코늄을 회수하는 기존 외국의 선례를 조사하고 폐피복관에 대해 방사화 특성 평가를 수행하여 전해정련시 영향을 줄 수 있는 원소에 대한 함유량 평가를 수행하였다.

2. 본론

2.1 전해정련을 통한 지르코늄 회수 외국 사례

1865년에 최초로 Troost 등은 용융 나트륨과 K_2ZrF_6 를 전기분해하는 것을 시도하였다고 보고하고 있다. 그 후 Wedekind와 Marden은 이 방법으로 다공성 지르코늄 분말을 회수하는데 성공하였다. 1932년경에 Driggs 등은 NaCl-KCl 용융염에 K_2ZrF_6 를 첨가하여 전기분해로 지르코늄을 회수하는데 성공하였다. 그 후 Kirichenko 등은 $AlCl_3$ -KCl-NaF 용융염에 $ZrCl_4$ 를 첨가하여 300 °C ~ 500 °C로 가열하여 전기분해를 성공하였다. 음극은 구리를 이용하였고 양극은 알루미늄이나 흑연을 사용하였다. 그 외에도 NaCl-KCl 및 KF 등의 혼합 용융염을 시험하였다. 이 방법을 이용하여 Stenberg 등은 약 99%의 순도의 지르코늄을 회수하는데 성공하였다. 1961년에 Baker 등은 NaCl 용융염에 K_2ZrF_6 를 약 6 wt% 추가하고 0.2 V ~ 0.7 V의 전압을 가하여 1103 K에서 지르코늄을 87% 회수하였다고 보고하였다.[1] 그리고 1987년에는 Chintamani와 Shehra 등은 NaCl에 32 wt%의 K_2ZrF_6 용융염을 추가하여 1123 K에서 8 V 이하로 가하여 60% 정도의 지르코늄을 회수하였다.[2] NaCl 용융염에 NaF 및 $ZrCl_4$ 를 약 8 wt% 추가하여 1123 K에서 1.2 V의 전압을 가하

여 약 60%의 지르코늄을 회수하는데 성공하였다.[2] 최근 일본에서는 Fujita 등은 LiCl-KCl 용융염에 LiF를 약 10 mol%를 추가하여 923 K에서 0.1 A/cm²의 전류를 가하여 99% 이상의 지르코늄을 회수하는데 성공하였다.[3] 이용된 양극은 Stainless Steel 이며 음극은 Carbon Steel을 이용하였다. 그 외에도 미국과 인도 등에서 전해정련을 이용한 지르코늄 회수에 대한 활발한 연구를 진행하고 있다.[4][5]

2.2 폐피복관의 방사화 평가

파이로 공정중 전해정련 공정에서 500 °C에서 염화물의 생성 자유에너지에 따라 사용후핵연료의 구성원소를 분리하게 된다. 이러한 원리로 우라늄이 대부분 고체 음극에서 회수하게 된다. 이러한 원리로 폐피복관내의 지르코늄을 회수하게 되는데 UCl_3 의 경우 232.4 kJ/g equiv.Cl의 생성 자유에너지를 가지며 $ZrCl_2$ 의 경우는 194.2 kJ/g equiv. Cl로 우라늄에 비해 낮은 자유생성에너지를 가다. 따라서 적절한 전류를 가하면 충분히 지르코늄이 회수가 가능할 것이다. 그러나 망간과 베리륨이 지르코늄과 유사한 생성자유에너지를 가지기 때문에 폐피복관내에 이러한 원소가 어느 정도 존재한다면 같이 순수한 지르코늄은 분리하기 힘들 것이다. 이를 위해 ORIGEN-ARP 코드를 이용하여 초기 핵연료의 농축도 4.5 wt%, 연소도 55 GWD/tU, 10년 냉각조건에서 피복관의 방사화 특성평가를 수행하였다. Table 1은 256 kg 지르칼로이 기준 방사화 평가결과 주요 핵종과 무게를 나타내고 있다. 보통 경수로의 경우 1톤 우라늄 기준 약 256 kg의 지르칼로이가 원자력에 장전되는 것으로 알려져 있다. 이 표에서 보듯이 망간이나 베리륨의 경우 거의 발견할 수 없게 된다. 망간은 ppm 단위로 불순물이 함유되지만 그다지 붕괴되어 생성되거나 함유정도를 고려하더라도 큰 영향이 없는 것으로 나타났다. Table 2는 국내 중저준위 폐기물 처분 농도 제한치와 10년 냉각시 폐피복관내의 핵종의 방사능을 보여주고 있다.

모두 중저준위 처분농도 제한치를 만족하는 것으로 나타났다.

3. 결론

지르칼로이 폐피복관을 전해정련 공정을 이용하여 회수하는 것에 대한 외국 사례를 조사하였다. 이미 일본과 미국 등에서는 충분히 기술적으로 타당한 것으로 판단하여 연구를 진행하고 있는 것으로 나타났다. 하지만 피복관 내부에 핵분열생성물과 TRU 핵종이 침투되는 것으로 보고되고 있다. 미량이지만 이러한 핵종에 대한 영향평가 및 추후 예비 실험을 통해 전해정련을 통한 지르코늄 회수에 대한 타당성을 평가하고자 한다.

4. 감사의 글

본 연구는 원자력증장기사업의 일환으로 수행되었습니다.

5. 참고문헌

[1] G.W. Mellors, S. Senderoff, "The Electrodeposition of Coherent Deposits of Refractory Metals", Journal of the Electrochemical Society, 113, 60, 1966.

[2] Chintamani, N. Sarachandran, P. Pande, A.K. Taneja, J.C. Shera, "Recycling Off-Grade Zircaloy Scrap Using a Molten-Salt Electro-Refining Process", Zirconium in the Nuclear Industry: Seventh International Symposium, ASTM STP 939, 1987.

[3] R. Fujita, H. Nakamura, K. Mizuguchi, M. Sato, T. Shinbano, Y. Ito, Y. Goto, T. Terai, S. Ogawa, "Zirconium Recovery Process for Spent Zircaloy Components from Light Water Reactor (LWR) by Electrorefining in Molten Salts", Electrochemistry, 73, 751, 2005.

[4] G.F. Kessinger, Evaluation of the Electrorefining Technique for the Processing of Radioactive Scrap Metals, WINCO-1165, Westinghouse Idaho Nuclear Company, Inc. 1993.

[5] S. Ghosh, S. Vandarkuzhali, P. Venkatesh,

G. Seenivasan, T. Subramanian, B. P. Reddy, K. Nagarajan, "Electrochemical Studies on the Redox Behavior of Zirconium in Molten LiCl-KCl Eutectic", Journal of Electroanalytical Chemistry, 627, 15, 2009.

Table 1. Isotopic inventory for irradiated Zircaloy-4 (256 kg base)

핵종	무게(g)
Zr-90	1.27E+05
Zr-94	4.49E+04
Zr-92	4.34E+04
Zr-91	2.78E+04
Zr-96	7.32E+03
Sn-120	1.34E+03
Sn-118	9.89E+02
Sn-116	5.80E+02
Fe-56	5.25E+02
Sn-119	3.62E+02
Sn-117	3.14E+02
Cr-52	2.67E+02

Table 2. Isotopic activity for intermediate waste disposal limit for irradiated Zircaloy-4 (10 yr cooling)

핵종	반감기	처분농도제한치 (Bq/g)	폐피복관내의 방사능 (Bq/g)
H-3	12.33 y	1.11E+6	3.90E+04
C-14	5730 y	2.22E+5	8.77E+04
Co-60	5.27 y	3.70E+7	2.02E+07
Ni-59	7.6E+4 y	7.40E+4	4.37E+02
Ni-63	100 y	1.11E+7	6.31E+04
Sr-90	28.8 y	7.40E+4	5.96E+02
Nb-94	2.03E+4 y	1.11E+2	-
Tc-99	2.11E+5 y	1.11E+2	7.45E-01
I-129	1.72E+7 y	3.70E+1	-
Cs-137	30.17 y	1.11E+6	-
전알파	-	3.70E+3	-