

폐 피복관의 염소화 반응 거동 모사

전민구, 이재원, 강권호, 박근일, 이창화, 양재환, 허철민

한국원자력연구원, 대전 유성구 대덕대로 1045

minku@kaeri.re.kr

1. 서론

폐 피복관은 사용후핵연료 폐기물의 약 24 wt.%를 차지하는 주요 방사성 폐기물 중 하나이다. 특히 사용후핵연료의 건식 재처리 공정시 발생하는 폐 피복관에 대한 처리 방안이 여러 각도에서 검토되고 있다. 본 연구에서는 염소 기체와의 화학적 반응을 통한 폐 피복관내 Zr 회수 가능성을 타진하기 위해 HSC code를 이용한 반응 거동 모사를 수행하였다 [1]. 폐 피복관에는 산화 탈피복 후 잔류 사용후핵연료가 존재하기 때문에 이를 고려하여 탈피복율이 폐 피복관의 염소화 반응에 미치는 영향을 이론적 계산을 통해 확인해보았다.

2. 계산 조건 및 결과

2.1 산화 탈피복 공정에 따른 사용후핵연료 및 폐 피복관의 산화

본 연구에서는 700 °C, 10 시간의 산화 탈피복 공정을 가정하여 사용후핵연료 및 폐 피복관의 산화를 고려하였다. 이에 따라 폐 피복관 내 Zr 및 Sn, Fe, Hf의 경우에 23 wt.%가 산화 탈피복 공정 동안 금속에서 산화물 형태로 바뀌는 것으로 가정하였다. 사용후핵연료의 경우 산화 탈피복 후 U_3O_8 , ZrO_2 , MoO_3 , Pd, BaO, Y_2O_3 , SrO (Cs), Rh_2O_3 , RuO_2 (Tc), La_2O_3 (Am, Cm), CeO_2 (Np), Nd_2O_3 (Gd, Eu, Pm, Pr, Sm)을 구성 물질로 고려하였다 [2, 3].

2.2 Zircaloy-4 피복관의 염소화 반응

Zircaloy-4 구성 물질의 금속 및 산화물 형태가 염소 기체와 반응하여 염화물을 형성하는 반응에 대한 계산 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에 나타낸 바와 같이 본 연구의 반응 조건, 즉 330 °C에서는 산화물의 경우 염소화 반응이 진행되지 않지만 금속 형태의 경우 반응이 쉽게 이루어질 것이라고 예측할 수 있다.

Table 1. Reaction behavior for chlorination of Zircaloy-4 constituents calculated by the HSC code

원소	반응	ΔG (kJ)	K
Zr	$Zr + 2Cl_2(g) \leftrightarrow ZrCl_4(g)$	-798.9	1.56×10^{69}
	$ZrO_2 + 2Cl_2(g) \leftrightarrow ZrCl_4(g) + O_2(g)$	185.0	9.42×10^{-17}
Sn	$Sn + 2Cl_2(g) \leftrightarrow SnCl_4(g)$	-398.7	3.43×10^{34}
	$SnO_2 + 2Cl_2(g) \leftrightarrow SnCl_4(g) + O_2(g)$	58.11	9.26×10^{-6}
Fe	$Fe + 3/2Cl_2(g) \leftrightarrow FeCl_3$	-271.6	3.33×10^{23}
	$1/2Fe_2O_3 + 3/2Cl_2(g) \leftrightarrow FeCl_3 + 3/4O_2(g)$	58.16	9.19×10^{-6}
Hf	$Hf + 2Cl_2(g) \leftrightarrow HfCl_4(g)$	-815.9	4.60×10^{70}
	$HfO_2 + 2Cl_2(g) \leftrightarrow HfCl_4(g) + O_2(g)$	186.7	6.79×10^{-17}

2.3 사용후핵연료의 염소화 반응

사용후핵연료 구성물질에 대한 염소화 반응 거동 모사 수행 결과를 아래 Table 2에 나타내었다. 본 결과를 통해 Pd, BaO, SrO, Rh_2O_3 , La_2O_3 , Nd_2O_3 의 경우 염소화 반응이 진행되지만 다른 구성 물질의 경우 염소화 반응이 일어나기 어려울 것이라는 사실을 예상할 수 있다.

2.4 탈피복율에 따른 염소화 반응

탈피복율이 70, 80, 90, 99 wt.%인 경우에 대해 HSC code의 'Equilibrium composition' 모듈을 이용해 계산된 평형 상태에서의 결과를 보면 염소 기체가 전체 반응물 대비 10 mol.%로 들어간 경우 탈피복율이 기체 반응 생성물인 $ZrCl_4(g)$ 에 미치는 영향은 매우 적다는 것을 확인할 수 있었다. 하지만, 염소 기체의 주입량에 따른 평형 조성은 크게 변하는 것을 확인할 수 있었다. 이를 Fig. 1에 나타내었다. 이 결과로부터 염소화 반응에서 고체 염화물이 먼저 형성되고 난 뒤에 $ZrCl_4(g)$ 가 형성 될 것이라고 예측할 수 있다. 하지만 먼저 생성되는 염화물들은 고체 상이기 때문에 기체 상태인 $ZrCl_4(g)$ 와 함께 분리되지는 않을 것으로

기대되며, 고순도(99.994 mol.%)의 $ZrCl_4(g)$ 를 회수할 수 있을 것이라는 결과를 얻었다. 이러한 결과들을 통해 염소화 반응이 잔류 사용후핵연료가 존재하는 폐 피복관으로부터의 Zr 회수 공정으로 적용이 가능할 것으로 기대된다.

Table 2. Reaction behavior for chlorination of residual spent nuclear fuel calculated by the HSC code

반응물	반응	ΔG (kJ)	K
U_3O_8	$U_3O_8 + 6Cl_2(g) \leftrightarrow 3UCl_4 + 4O_2(g)$	640.1	3.60×10^{-56}
ZrO_2	$ZrO_2 + 2Cl_2(g) \leftrightarrow ZrCl_4(g) + O_2(g)$	185.0	9.42×10^{-17}
MoO_3	$MoO_3 + 2.5Cl_2(g) \leftrightarrow MoCl_5(g) + 1.5O_2(g)$	254.8	8.57×10^{-23}
Pd	$Pd + Cl_2(g) \leftrightarrow PdCl_2$	-80.60	9.56×10^6
BaO	$BaO + Cl_2(g) \leftrightarrow BaCl_2 + 0.5O_2(g)$	-266.7	1.24×10^{23}
Y_2O_3	$Y_2O_3 + Cl_2(g) \leftrightarrow 2YCl_3 + 1.5O_2(g)$	15.04	4.99×10^{-2}
SrO	$SrO + Cl_2(g) \leftrightarrow SrCl_2 + 0.5O_2(g)$	-206.2	7.21×10^{17}
Rh_2O_3	$Rh_2O_3 + 3Cl_2(g) \leftrightarrow 2RhCl_3 + 1.5O_2(g)$	-62.94	2.83×10^5
RuO_2	$RuO_2 + 1.5Cl_2(g) \leftrightarrow RuCl_3 + O_2(g)$	109.9	3.03×10^{-10}
La_2O_3	$La_2O_3 + 3Cl_2(g) \leftrightarrow 2LaCl_3 + 1.5O_2(g)$	-221.4	1.49×10^{19}
CeO_2	$CeO_2 + 1.5Cl_2(g) \leftrightarrow CeCl_3 + O_2(g)$	60.12	6.21×10^{-6}
Nd_2O_3	$Nd_2O_3 + 3Cl_2(g) \leftrightarrow 2NdCl_3 + 1.5O_2(g)$	-150.0	9.85×10^{12}

3. 결론

본 연구에서는 HSC code를 이용한 폐 피복관의 염소화 반응 거동 모사를 수행하였다. 잔류 사용후핵연료의 탈피복율에 따른 반응 거동 모사를 통해 충분한 양의 염소 기체가 공급될 경우 $ZrCl_4(g)$ 의 회수에 문제가 없을 것이라는 결론을 얻었다. 또한, 고체 염화물이 형성되고 난 이후 $ZrCl_4(g)$ 의 반응이 이루어지기 때문에 탈피복율에 따라 반응 시간 혹은 염소 기체의 주입량을 변화시켜주어야 할 것이라는 결론을 얻을 수 있었다.

4. 참고문헌

- [1] Outokumpu Research Oy, HSC Chemistry Webpage. <http://www.outokumpu.com/hsc/>.
- [2] S. Sunder, N. H. Miller and W. H. Hocking, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 213-214, pp.503-505, 1994.
- [3] H. Kleykamp, Journal of Nuclear Materials, Vol. 131, pp.221-246, 1985.
- [4] M. K. Jeon, J. W. Lee, K. H. Kang, G. I. Park, C. H. Lee, J. H. Yang and C. M. Heo, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Accepted for publication.

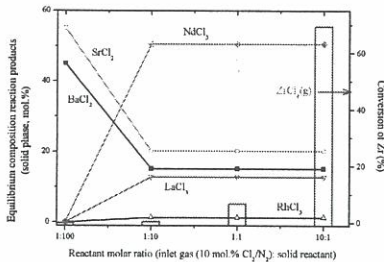


Fig. 1. Effect of chlorine gas amount on the equilibrium composition of solid phase products and conversion of Zr