

## Zircaloy-4 피복관 처리를 위한 Zr 전해정련

이창화, 강권호, 전민구, 허철민, 양재환

한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 1045

chwalee@kacri.re.kr

## 1. 서론

파이로 공정에서 발생하는 금속 폐기물은 폐 피복관과 구조재 폐기물로 나눌 수 있으며, 그 중 폐 피복관은 금속 우라늄 10톤 처리를 기준으로 무게가 70%, 부피는 36%를 차지한다. 또한, 핵연료 연소과정 및 탈피복 과정에서 사용후핵연료가 약 0.02 % 포함되기 때문에 단순한 기계적 압축 또는 용융법으로 폐 피복관을 처리할 경우, 전량 고준위 폐기물 분류가 예상된다. 하지만, 전해정련을 이용하여 Zircaloy 피복관의 98% 이상을 차지하는 Zr을 회수할 경우, 고준위 폐기물의 양을 획기적으로 줄일 수 있을 뿐만 아니라, 중저준위화 된 Zr의 재활용도 가능할 것으로 기대된다. 실제로 R. Fujita 등은 사용된 channel box sample로부터 99.9%의 순도로 Zr을 전해정련으로 회수한 바 있다[1].

용융염 내에서 Zr의 전기화학적 거동은 1950년대 후반부터 이루어져왔으며 특히, LiCl-KCl 공융염은 공정온도가 낮아 (m.p.=350°C) 널리 사용되고 있다[2, 3]. 하지만, Zr의 산화상태가 +1 ~ +4가로 다양하게 나타나고 disproportionation 반응에 의한 환원 효율이 떨어져, Zr<sup>4+</sup>를 안정화 시킬 수 있도록 FLiNAK과 같은 염을 사용하거나 fluoride 계열의 화합물을 첨가하기도 한다. [4, 5]

본 연구에서는 가장 널리 사용되는 LiCl-KCl-ZrCl<sub>4</sub> 시스템에서 Zr이온의 전기화학적 거동을 살펴보았다. 또한, zircaloy-4 피복관을 전기화학적으로 dissolution시켜 Zr을 전해정련으로 회수하기 위한 기초 실험을 수행하였다.

## 2. 본론

## 2.1 실험방법

Zr 전해정련을 수행하기 위해 산소와 수분을 각각 1 ppm 수준으로 유지할 수 있는 glove box를 제작하였다. 반응기 온도는 외부에 장착된 heater를 이용해 500°C로 유지하였다. 사용된 용융염은 LiCl-KCl 공융염(anhydrous 99.99%, Sigma Aldrich)에 3.8 wt%의 ZrCl<sub>4</sub>를 첨가하여

사용하였다. 전기화학측정을 위해 작업전극(WE)으로 Mo wire, 상대전극(CE)은 Zr rod를 사용하였으며, dissolution 실험시에는 Zircaloy-4 피복관 조각을 작업전극으로, stainless steel wire를 상대전극으로 사용하였다. 기준전극은 pyrex tube에 LiCl-KCl-1 wt% AgCl과 Ag wire를 넣어 사용하였다.

## 2.2 실험결과

그림 1은 scan 속도를 20, 50, 100, 200 mV/s로 달리하여 -0.2 V ~ -1.8 V 범위에서 cyclic voltammetry를 수행한 결과이다. 주요 반응 peak으로써 cathode쪽에서 A와 B, anode에서는 C가 나타났다. Scan rate에 따라서 peak의 위치가 약간씩 이동하는 것으로 보아 quasi-reversible 반응인 것으로 고려된다. 또한 cathode에서 나타나는 peak들은 Zr의 산화상태가 다양하게 나타남을 보여준다. 즉, A와 B에 대해서 다음의 반응이 일어날 것으로 예상된다.

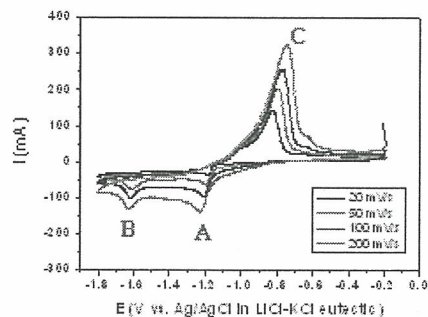
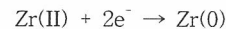


Fig. 1. Cyclic voltammograms for Zr reduction/oxidation in LiCl-KCl-ZrCl<sub>4</sub> molten salts at 500°C.

Anode에서의 산화반응의 경우에도 C이외에 작은 peak들이 관찰된다. 전극 반응의 특성을 살펴보기 위해 각각의 peak 전류와  $v^{1/2}$ 의 관계를 그림 2와 같

이 그려보았다. 그 결과, 각각의 peak에 대하여 linear한 관계를 보였고, 이는 전극반응이 diffusion-controlled mass transfer 반응임을 나타낸다.

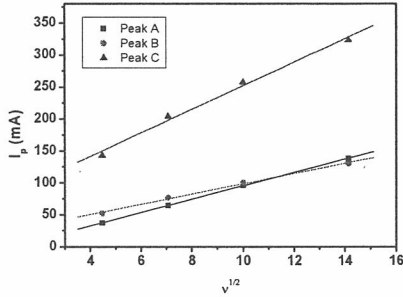


Fig. 2. Plot of peak current vs. square root of scan rate.

또한, 다음의 관계식 (1)로부터 diffusion coefficient를 계산한 결과, 약  $5.0 \times 10^{-6} \sim 2.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로 기존 문헌 값과 거의 유사한 결과를 보였다.

$$i^h = 0.4463 \left( \frac{nF}{RT} \right)^{1/2} D^{1/2} v^{1/2} C^0 \quad (1)$$

실제 zircaloy-4 피복관의 용해실험을 위해 3.28 g의 피복관 조각을 작업전극에 연결하여 cyclic voltammetry를 수행하였다. 그 결과, 그림 3에서와 같이 -0.78 V에서 산화 peak이 두드러지게 나타났고, -0.78 V의 일정전압에서 2시간동안 dissolution을 수행한 결과, 2.38 g으로 피복관의 양이 감소하였다.

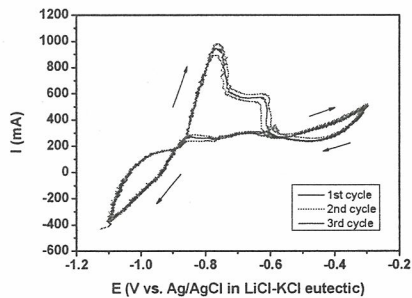


Fig. 3. Cyclic voltammetry for zircaloy-4 dissolution.

그림 4는 dissolution 전 후의 단면을 보여주는 것으로 시간당 약 130  $\mu\text{m}$  속도로 용해된 것을 알 수 있다.

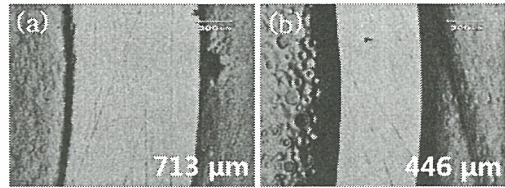


Figure 4. Cross-sectioned optical images of Zircaloy-4 cladding hulls before and after the dissolution.

Dissolution반응에 소비된 총 전하량과 감소된 무게를 Faraday 관계식에 넣어 계산한 결과, Zr의 산화반응은 3개의 전자가 관여되는 것으로 확인하였다.

### 3. 결론

Zircaloy-4 폐 피복관 처리를 위한 Zr 전해정련 기초 실험을 수행하였다. 500°C의 온도에서 LiCl-KCl-ZrCl<sub>4</sub> 용융염에서 Zr rod를 양극으로 사용하여 cyclic voltammetry 결과로부터 diffusion coefficient를 계산하였다. 또한 zircaloy-4 피복관 dissolution 실험을 통해 양극 산화반응의 가능성을 확인하였다.

### 4. 참고문헌

- [1] R. Fujita, H. Nakamura, K. Mizuguchi, M. Sato, T. Shibano, Y. Ito, T. Goto, T. Terai, and S. Ogawa, *Electrochemistry* 73, 751 (2005).
- [2] Y. Sakamura, *J. Electrochem. Soc.* 151, C187 (2004).
- [3] S. Ghosh, S. Vandarkuzhali, P. Venkatesh, G. Seenivasan, T. Subramanian, B. P. Reddy, and K. Nagarajan, *J. Electroanal. Chem.* 627, 15 (2009).
- [4] G. J. Kipouros and S. N. Flengas, *J. Electrochem. Soc.* 132, 1087 (1985).
- [5] H. Groult, A. Barhoun, G. E. Ghallali, S. Borensztjan, and F. Lantelme, *J. Electrochem. Soc.* 155, E19 (2008).