

## Zircaloy-4 피복관의 산화 조건에 따른 염소화 반응 거동 연구

전민구, 허철민, 이창화, 이유리, 강권호, 김용호, 박근일  
 한국원자력연구원, 대전 유성구 대덕대로 989번길 111  
[minku@kaeri.re.kr](mailto:minku@kaeri.re.kr)

### 1. 서론

최근 들어 후쿠시마 원전 사고를 계기로 사용 후핵연료의 처리 방안에 대한 논의가 활발히 진행되고 있다. KAERI에서는 전기화학적으로 U 및 TRU를 회수하여 핵비확산성을 확보할 수 있는 pyro-process에 대한 연구가 진행되고 있다 [1, 2]. Pyro-process에서는 사용후핵연료 집합체의 해체/피복관의 절단 작업을 진행한 뒤 산화 탈피복 공정을 통해 핵연료 물질과 피복관을 분리하게 된다. 이렇게 분리되는 피복관의 양은 핵연료 물질 대비 약 25 wt.%에 이를 정도로 그 발생량이 상당한 상황이다. 하지만 폐 피복관에는 내부로 침투한 핵분열 생성물 및 산화층에 남아있는 잔류 사용후핵연료 등이 존재하여 중저준위 폐기물로 처리되기 어려운 것으로 알려져 있다 [3].

KAERI에서는 산화탈피복을 통해 분리/회수된 폐 피복관의 효율적인 처리를 위해 Zr을 회수하는 방법에 대한 연구를 진행하고 있다. Zr은 피복관의 주요 소재인 Zircaloy 또는 Zirlo의 98 wt.% 이상을 차지할 정도로 많은 양이 포함되어 있기 때문에 Zr을 선택적으로 회수하여 중저준위 폐기물로 처리하거나 재활용할 경우 경제적/산업적 가치가 클 것으로 기대되고 있다.

KAERI에서 연구 중인 폐 피복관의 처리 방안 중 염소화 공정은 금속 Zr을 염소 기체와 반응시켜  $ZrCl_4$ 를 합성함으로써 Zr을 분리 및 회수하는 방법이다. 특히  $ZrCl_4$ 는 비점이 331 °C로 낮기 때문에 분리 및 회수가 용이할 것으로 예상되고 있다. 하지만 현재까지 다양한 연구가 수행되지 못했기 때문에 보다 많은 연구 개발의 필요성이 대두되고 있다.

본 연구팀에서는 최근 HSC chemistry code를 이용한 열역학적 계산 및 기초 실험을 통해 염소화 공정을 통한 Zr 회수 가능성을 선보인 바 있다 [4-7]. 본 연구에서는 산화된 Zircaloy-4 (Zry-4)의 염소화 반응 거동에 대한 연구를 수행하였다. 앞에서 설명한 바와 같이 사용후핵연료의 경우 산화탈피복 공정을 거친 후 염소화 공정에

사용되기 때문에 피복관의 표면에 산화막이 형성되어있을 가능성이 크다. 따라서, 산화된 Zry-4의 반응 실험을 통해 산화탈피복 후 폐 피복관의 염소화 적용 가능성을 검토하였다.

### 2. 본론

#### 2.1 실험방법

본 연구에서는 반응 온도를 500, 600, 700 °C로 변화시키고, 반응 시간을 5, 10, 24 시간으로 변화시켜 다양한 조건에서의 염소화 반응 거동을 살펴보았다. 염소화 반응은 약 8 g 정도의 Zry-4 샘플을 이용하여 380 °C에서 3시간 동안 반응시켜 수행하였다. 이 때, 사용된 기체는 20 cc/min Ar + 10 cc/min  $Cl_2$ 를 사용하였다. 실험을 통해 회수된 반응 생성물은 ICP-AES 분석을 통해 Zr의 순도를 확인하였다.

반응 거동에 대한 차이를 분석하기 위해 500 및 700 °C에서 5 시간 동안 산화시킨 피복관의 표면 분석을 수행하였다. 표면 분석은 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여 수행하였으며, Zr 및 Sn에 대한 분석을 수행하였다.

#### 2.2 실험결과

그림 1에는 fresh Zry-4, 500, 700도에서 5시간 동안 산화된 Zry-4 피복관의 염소화 반응 전후 사진을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이, fresh Zry-4와 500도에서 산화된 피복관은 염소 기체와 반응하여  $ZrCl_4$ 가 생성 및 분리되는 것을 확인하였다. 하지만 700도에서 산화된 피복관의 경우 반응이 전혀 일어나지 않은 것을 확인할 수 있었다. Fresh 및 500 도에서 산화된 피복관의 반응 후 질량 감소는 각각 54.1과 41.6 wt.%로 나타났다. 즉, 산화된 피복관의 경우 염소화 속도가 fresh Zry-4에 비해 상대적으로 낮아지는 것으로 보인다.

산화된 피복관의 염소화 반응 거동 차이를 설명하기 위해 XPS 분석을 수행하였다. 그 결과,

500도에서 산화된 피복관의 표면에서는 ZrO와 Zr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상이 관찰되었지만, 700도에서 산화된 피복관의 경우에는 Zr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZrO<sub>2</sub> 상이 관찰되었다. 즉, 산화 온도에 따라 Zr의 산화 상태가 변하면서 염소화 반응 거동 또한 달라지는 것을 확인할 수 있었다.

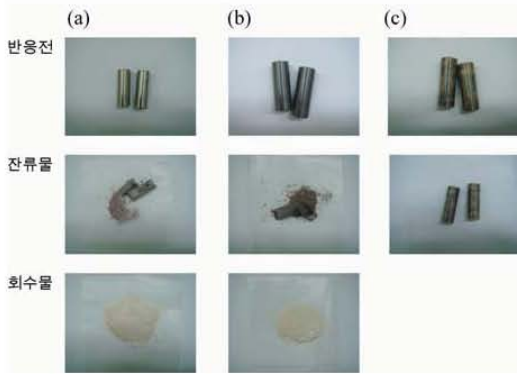


Fig 1. Zry-4 피복관의 염소화 전후 사진. (a) Fresh Zry-4, (b) 500 °C 5시간 산화, (c) 700 °C 5시간 산화 Zry-4.

### 3. 결론

본 연구에서는 Zry-4 피복관의 산화 조건에 따른 염소화 반응 거동 변화를 관찰하였다. Fresh 및 500도에서 산화된 Zry-4 피복관의 경우 염소화 반응이 성공적으로 수행되었지만, 700도에서 산화된 시료의 경우 염소화 반응이 전혀 진행되지 않았다. 이러한 차이는 표면 Zr의 산화 상태 변화로 설명하였다. 이 결과는 pyro-process의 공정에 있어서 매우 중요한 의미를 지니는데, 500도에서 산화탈피복을 수행한 Zry-4 피복관의 경우 별도의 전처리 없이 염소화 공정에 적용이 가능한 반면, 700도에서 산화탈피복을 수행한 피복관의 경우에는 표면 산화막 제거 등의 추가적인 공정이 필요함을 의미하기 때문이다 [7].

### 4. 참고문헌

[1] K.-C. Song, H. Lee, J.-M. Hur, J.-G. Kim, D.-H. Ahn and Y.-Z. Cho, Nuclear Engineering and Technology, Vol. 42, No. 2, pp.131-144, 2010.  
 [2] H. Lee, G.-I. Park, K.-H. Kang, J.-M. Hur,

J.-G. Kim, D.-H. Ahn, Y.-Z. Cho and E. H. Kim, Nuclear Engineering and Technology, Vol. 43, No. 4, pp.317-328, 2011.  
 [3] T. S. Rudisill, J. Nucl. Mater., Vol. 385, pp. 193-195, 2009.  
 [4] M. K. Jeon, J. W. Lee, K. H. Kang, G. I. Park, C. H. Lee, J. H. Yang and C. M. Heo, J. Radioanal. Nucl. Chem., Vol. 289, pp.417-422, 2011.  
 [5] M. K. Jeon, K. H. Kang, G. I. Park and C. H. Lee, J. Radioanal. Nucl. Chem., Vol. 292, pp.285-291, 2012.  
 [6] M. K. Jeon, K. H. Kang, G. I. Park and Y. S. Lee, J. Radioanal. Nucl. Chem., In press.  
 [7] M. K. Jeon, K. H. Kang, C. M. Heo, J. H. Yang, C. H. Lee, G. I. Park, J. Nucl. Mater., In press.