

Zircaloy-4 피복관 표면 제염을 위한 전기화학적 용해 연구

이창화, 전민구, 허철민, 이유리, 강권호, 김용호, 박근일

한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 989번길 111

chwalee@kaeri.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 약 2.5톤, 부피는 약 2.5 m³로, 각각 70 %, 36 %의 비중을 차지한다. 특히, 핵연료와 접촉되는 내면에서 연소반응에 따라 fission product가 Zr 산화막 내로 침투가 되거나, 탈피복 과정에서 포함될 수 있는 잔류 사용후 핵연료 때문에 단순한 기계적 압축 또는 용융법으로 폐 피복관을 처리할 경우, 전량 고준위 폐기물로 분류될 것으로 예상된다. 따라서, 전해정련 또는 염소화 방법과 같이 폐 피복관의 주요 성분인 Zr을 회수하는 방법을 통해 고준위 폐기물량의 획기적인 감소, 회수된 Zr을 중저준위화 처분 또는 SFR 핵연료 및 금속폐기물 첨가물질로의 재활용이 가능하기 때문에 이에 대한 연구가 진행되고 있다.

하지만, 전해정련의 경우 핵확산 저항성이 높고, 파이로 공정과의 연계성이 우수하지만, 염소화에 비해 속도가 느리고 공정이 복잡하다는 단점이 있다. 따라서, 본 연구에서는 산화막 내부로 침투되어 있는 방사성 fission product를 선택적으로 제거할 수 있는 표면 용해에 대해 제시한다. 특히, 습식 방법이 아닌 고온의 용융염을 이용한 건식 방법으로 처리하기 때문에 핵확산 저항성이 높을 것으로 기대된다.

2. 본론

2.1 실험방법

사용후핵연료 분리를 위한 탈피복을 모사하기 위해 약 2.2 cm 길이의 Zircaloy-4 피복관을 공기 분위기의 다양한 온도에서 5시간동안 산화를 수행하였다. 이렇게 산화된 피복관을 working electrode로 연결하여 500℃의 LiCl-KCl-ZrCl₄ 용융염에서 cyclic voltammetry를 수행하였다. 이때 counter electrode는 stainless steel wire를 사용하였으며, 기준전극은 Pyrex tube에 LiCl-KCl-1 wt% AgCl과 Ag wire를 넣어 제작, 사용하였다.

각각의 산화 피복관에 대해 Zr의 산화 전압 조

건에서 dissolution을 수행하였다. 용융염 내에서 산화된 피복관의 거동을 살펴보기 위해 Zircaloy-4 피복관 조각을 500℃의 LiCl-KCl-ZrCl₄에 1시간 동안 침지 시킨 뒤 꺼내어 XPS로 표면을 분석하였다.

2.2 실험결과

그림 1은 Zircaloy-4 피복관을 공기 분위기에서 산화한 후 표면의 산화 두께를 SEM-EDX를 통해 측정된 결과이다. 산화 온도가 증가함에 따라 산화 두께는 지수적으로 증가함을 확인할 수 있다.

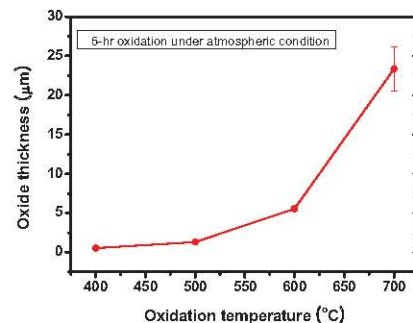


Fig. 1. Oxide thickness change depending on the oxidation temperature. Thermal oxidation was performed under atmospheric condition for 5 hrs.

다양한 온도에서 산화시킨 Zircaloy-4 피복관을 사용하여, cyclic voltammetry를 그림 2와 같이 수행하였다. 400도에서 산화시킨 피복관의 경우, 첫 cycle에서 뚜렷하지 않던 산화 peak이 cycle이 진행됨에 따라 점점 증가하였으며, 세 번째와 네 번째 cycle에서는 전류가 포화되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 표면의 산화층이 Zr의 용해에 미치는 영향이 짧은 시간 내에 없어지는 것을 의미하며, 이는 400도에서 형성된 산화층이 매우 얇고 불균일하기 때문에 산화막이 쉽게 탈착된 것으로 생각된다. 반면, 500도와 600도에서 산화된 Zircaloy-4의 경우, 네 번의 cycle이 반복되는 중

안 산화/환원에 의한 전류가 거의 증가하지 않는 것으로 나타났다. 특히, 600도에서는 전류의 크기가 더 적어지는 것으로 나타나, 산화막 두께가 dissolution에 결정적 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

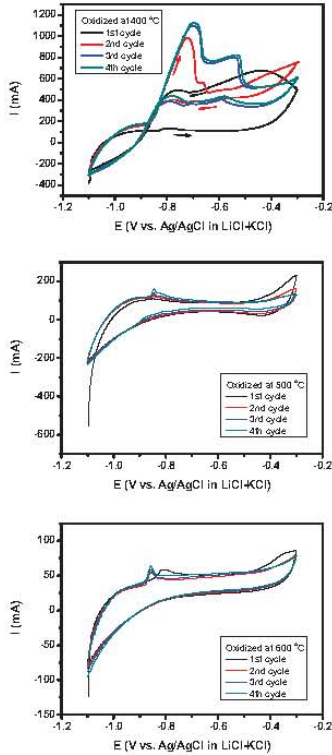


Fig. 2. Cyclic voltammograms for Zircaloy-4 hull samples that are oxidized at 400°C, 500°C, and 600°C for 5 hrs.

400°C, 500°C, 600°C에서 산화된 Zircaloy-4 피복관에 Zr의 산화 전위인 -0.78 V을 일정하게 가하여 시간에 따른 전류변화를 측정하였다. 그림 3에서 보인바와 같이, 400°C에서 산화된 시편의 경우, cyclic voltammetry에서 나타난 것과 마찬가지로 초기부터 산화 전류가 600 mA 정도로 흐르는 것으로 나타났다. 500°C에서 산화된 시편의 경우, 초기에 산화 전류가 거의 흐르지 않다가 점차 시간에 따라 증가하여 약 40분 후에는 400°C에서 산화된 시편과 마찬가지로 산화전류가 흐르는 것으로 나타났다. 산화온도가 600°C로 증가한 경우, 산화, 즉 Zr의 용해가 억제되는 시간이 더욱 길어지는 것으로 나타났으나, 약 1시간이 넘어가면서 점차 용해 반응이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

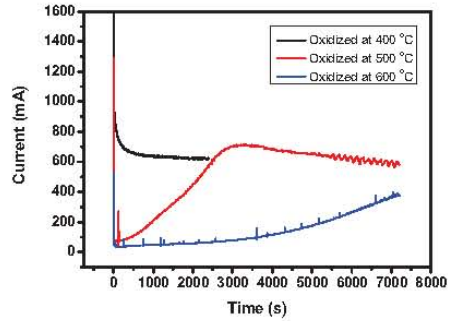


Fig. 3. Current transients for Zircaloy-4 hull samples that are oxidized at 400°C, 500°C, and 600°C.

그림 4는 그림 3에서와 같이 600°C에서 산화된 Zircaloy-4를 2시간동안 용해한 뒤 표면을 관찰한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 Zr 산화막이 부분적으로 dissolution 혹은 탈착해 나간 것을 알 수 있다.



Fig. 4. SEM image of the surface of Zircaloy-4 hull sample oxidized at 600°C after 2-hr dissolution process at -0.78 V.

고온의 용융염에서 산화된 Zircaloy-4의 표면 변화를 살펴보기 위해 1시간동안 침지한 뒤, 표면을 XPS를 분석한 결과, Zr oxide와 함께 Zr 금속이 관찰되었다.

3. 결론

산화된 Zircaloy-4 피복관을 용융염에서 표면을 용해시켰을 때 산화막의 두께에 따라 용해되는 속도가 다르게 나타났으며, Zr의 용해를 통해 Zircaloy-4 표면의 산화막을 lift-off해 제거할 수 있음을 확인하였다.