

염소화 TGA 장치를 이용한 ZIRLO 피복관의 단면 개방 영향 분석

전민구^{1,2*}, 강권호¹, 허진목¹, 안도희^{1,2}

¹한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

²과학기술연합대학원대학교, 대전 유성구 가정로 217

*minku@kaeri.re.kr

1. 서론

원자력연구원에서 수행중인 pyroprocessing은 사용후핵연료 대비 약 25wt%의 폐 피복관 폐기물을 발생시킨다. 폐 피복관 폐기물은 사용후핵연료가 완전히 제거되지 않을 뿐 아니라 방사화로 인해 높은 방사능을 가지기 때문에 별도의 관리 및 처분이 필요하다 [1, 2]. 폐 피복관 폐기물의 관리 방법 중 하나로 제시된 것이 염소화 공정으로 이 공정은 금속 지르코늄과 염소 기체를 반응시켜 휘발이 용이한 사염화지르코늄(331°C 기화)을 합성하여 분리하는 방법이다 [3].

기존의 염소화 공정은 표면 산화를 고려하지 않은 피복관에 대한 연구가 주를 이루었으며, 산화된 피복관에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았다 [4]. 하지만 피복관 소재는 원자로 운전기간 동안 표면이 산화되어 수 마이크로미터 두께의 산화막을 가지고 있으므로, 이가 염소화 반응에 영향을 미칠 수 있다. Pyroprocessing 공정도에 따르면, 집합체로부터 분리된 핵연료봉은 절단 과정을 거쳐 약 1 inch 길이로 절단된다. 따라서, 표면이 산화된 피복관이라고 할지라도 절단 과정에서 단면이 노출되므로 이에 대한 분석이 필요하다.

본 연구에서는 피복관 염소화 반응 연구를 위해 개발된 염소화 TGA 장치를 이용하여 단면 개방이 ZIRLO 피복관의 염소화 반응 속도에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 실험방법

2.1 단면개방 시료 준비

ZIRLO 피복관 시료는 3가지 형태로 준비하였다. 첫 번째 시료(ZIRLO-I)는 3 cm 길이의 ZIRLO 피복관을 500도 공기 분위기에서 24 시간 동안 열처리하였다. 두 번째 시료(ZIRLO-II)는 5 cm 길이의 ZIRLO 피복관을 ZIRLO-I과 동일한 조건에서 산화시킨 뒤 3 cm와 2 cm 길이의 두 조각으로 절단하여 3 cm 길이의 시료를 사용하였다. 즉, 한 쪽

단면만 개방된 시료를 준비하였다. 세 번째 시료(ZIRLO-III)는 5 cm 길이의 ZIRLO 피복관을 ZIRLO-I과 동일한 방법으로 산화시킨 뒤 양 쪽 1 cm를 잘라내어 양 쪽 단면이 개방된 시료를 준비하였다.

2.2 염소화 반응

염소화 TGA 반응은 기존에 발표된 자료와 동일한 set-up을 활용하여 진행하였다 [5]. 간단히 설명하면, TGA 시스템의 맨 위에 아크릴 박스안에 저울을 넣고 Ar을 흘려주어 염소 기체로부터 저울을 보호할 수 있도록 하였다. 아크릴 박스는 석영 반응기와 수직으로 연결되어 있어서 바닥의 hook를 이용하여 피복관 시료를 반응기 중간에 위치하도록 하면서 무게를 측정할 수 있도록 하였다. Ar 기체는 저울이 있는 상부로부터 아래로 내려오면서 염소 기체와 혼합되고 피복관 시료가 위치해 있는 반응부에서 가열 및 반응된다. 저울은 RS-232C 케이블을 통해 컴퓨터와 연결되어 있어서 10 초마다 무게를 측정 및 기록할 수 있도록 하였다.

반응 조건은 400°C, 100 mL/min 유속 Ar, 20 mL/min 유속 Cl₂를 사용하였다.

3. 실험결과 및 논의

염소화 반응 실험 결과, 아래 그림과 같이 ZIRLO-I은 반응이 전혀 일어나지 않는 것을 확인할 수 있었다. 이는 500°C에서 열처리된 표면의 산화막이 염소 기체와 Zr이 반응하는 것을 방해하는 역할을 수행하고 있음을 의미한다.

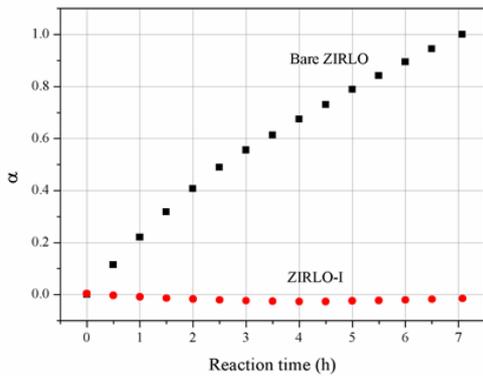


Fig. 1. Chlorination reaction behavior of bare ZIRLO and ZIRLO-I.

하지만 단면이 개방된 피복관의 경우 아래 그림처럼 염소화 반응이 잘 이루어지는 것을 확인할 수 있었으며, 특히 반응 속도에 큰 차이를 보이지 않았다.

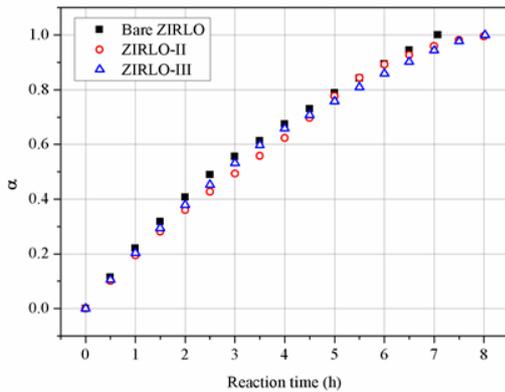


Fig. 2. Chlorination reaction behavior of bare ZIRLO-II and ZIRLO-III.

위 TGA 실험 결과를 분석하여 부피축소 모델이 단면 개방 ZIRLO 피복관의 반응속도 함수로 선정되었으며, 이를 통해 반응 속도식을 도출하였다.

4. 결론

단면이 개방된 3 cm 길이의 ZIRLO 피복관을 완전히 염소화 시키는데 걸리는 시간은 8시간으로 bare ZIRLO의 7 시간에 비해 14% 증가하였다. 실험결과 분석을 통해 아래와 같은 반응 속도식을 도출할 수 있었다 [6].

$$\alpha = 1 - (1 - 0.00579 \times pCl_2^{0.873} \times t)^3$$

(한쪽 단면 개방)

$$\alpha = 1 - (1 - 0.00623 \times pCl_2^{0.873} \times t)^3$$

(양쪽 단면 개방)

5. 감사의 글

본 연구는 미래창조과학부 원자력연구개발사업을 통해 수행 되었습니다 (No. 2012M2A8A5025697).

6. 참고문헌

- [1] T.S. Rudisill, "Decontamination of Zircaloy cladding hulls from spent nuclear fuel", J. Nucl. Mater., 385(1), 193-195 (2009).
- [2] M.K. Jeon, C.H. Lee, C.J. Park, J.H. Choi, I.H. Cho, K.H. Kang, H.S. Park and G.I. Park, "Effect of burn-up on the radioactivation behavior of cladding hull materials studied using the ORIGEN-S code", J. Radioanal. Nucl. Chem., 298(3), 1629-1633 (2013).
- [3] M.K. Jeon, J.W. Lee, K.H. Kang, G.I. Park, C.H. Lee, J.H. Yang and C.M. Heo, "Simulation of chlorination reaction behavior of hull wastes by using the HSC code", J. Radioanal. Nucl. Chem., 289(2), 417-422 (2011).
- [4] M.K. Jeon, K.H. Kang, C.M. Heo, J.H. Yang, C.H. Lee and G.I. Park, "Effect of oxidation conditions on chlorination reaction of Zircaloy-4 hulls", J. Nucl. Mater., 424(1-3), 153-157 (2012).
- [5] M.K. Jeon, Y.T. Choi, K.H. Kang and G.I. Park, "A TGA study on the chlorination reaction kinetics of Zircaloy-4 cladding hulls", J. Nucl. Mater., 459(1), 175-182 (2015).
- [6] 전민구, 최용택, 이창화, 강덕윤, 허진목, 안도희, "단면 개방이 ZIRLO 피복관의 염소화 반응 속도에 미치는 영향", 한국방사성폐기물학회지, In press.