

질산용액 내의 Ag(II)에 의한 사용후핵연료 피복관의 전처리

Pretreatment of Spent Fuel Cladding Hull Using Ag(II) in Nitric Acid Solution

최 왕규*, 김 영민, 송 기찬, 박 상운, 이 근우, 박 경균, 지 광용, 오 원진

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

핵연료주기 고체폐기물 중 상당량을 차지하는 사용후핵연료 피복관의 감용을 위한 전처리 기술을 개발할 목적으로 질산용액 내에서 전기화학적으로 생성되는 Ag(II)를 사용하는 전기화학적 공정에 의한 제염실험을 수행하였다. 전기화학적 전처리 공정에 있어서 전류, 질산농도, 온도 및 핵연료의 연소도 등이 제염효율에 미치는 영향을 평가하였다. 또한 질산만을 사용하는 화학적 공정에 의한 제염실험을 수행하여 전기화학적 공정을 적용한 결과와 비교하였다. 전기화학적 전처리 공정에 의해 사용후핵연료 피복관의 알파 방사성 핵종은 거의 제거할 수 있었으며, 전기화학적 전처리 공정이 화학적 공정에 비해 훨씬 효과적이었다.

Abstract

A study on the decontamination of spent fuel cladding hulls, which have a considerable portion in solid radioactive wastes generated from the nuclear fuel cycle, was carried out by applying the electrochemical process using the electro-generated Ag(II) in nitric acid solution in order to develop the pretreatment technology for volume reduction. In the electrochemical process, the effects of applied current, concentration of nitric acid, temperature and burn-up of the fuel on the decontamination efficiency were analyzed. Chemical decontamination using nitric acid solution without Ag(II) was also performed and the result was compared with that obtained with electrochemical process. Most of the α -radionuclides in the spent fuel cladding hulls can be removed through electrochemical process. The pretreatment performances by electrochemical process using the electrogenerated Ag(II) in nitric acid solution was better than those by chemical process.

1. 서론

사용후핵연료 건식재활용 시에는 고체폐기물로서 핵연료봉 재질인 zicaloy hull 및 cap 과 기타 구조물들이 발생하게 되며, 이것들은 TRU 폐기물의 주된 발생원으로 심층처분

대상물이다. 이러한 TRU 폐기물은 취급하는 과정에서 세심한 주의가 요구될 뿐만 아니라 아무런 전처리 없이 처분할 경우 비교적 포장 밀도가 낮고, 환경으로의 방사능 물질의 용출 가능성을 지니고 있다. 또한 이들 물질을 적절한 조건하에서 저장하기 위해서는 콘크리트나 납과 같은 부가적인 포장재에 의한 차폐가 요구되며, 이는 처분 비용을 증가시키는 한 원인이 된다. 따라서 처분 비용의 절감 및 장기적인 처분안전성을 증대시키기 위해서는 이러한 사용후핵연료 cladding 폐기물의 고밀도화에 의한 고감용을 실현하는 것 이외에도 장기 처분시 문제를 야기시킬 수도 있는 장반감기 핵종의 제거를 위한 제염 기술의 적용을 통해 심층처분 대상폐기물의 천층처분 대상물로의 전환 또는 원자력 산업에서의 제한적인 재활용[1]도 한가지 방법이 될 수 있다.

TRU 오염 고체폐기물로 부터 α 오염물질을 제거하는 전처리 방법으로는 전통적인 질산용해공정 외에도 여러 가지 유·무기산에 의한 제염공정 및 전기화학적 방법을 사용하는 제염공정이 적용되고 있다[1~3]. 이들 제염공정 중에서 Ag(II)를 사용하는 전기화학적 매개산화 공정에 의한 제염이 본 연구의 대상이다. 전기화학적 매개산화 공정은 전해반응조의 양극에서 생성된 산화제가 제염대상물과 반응하여 표면에 부착된 산화물을 용해시킬 뿐만 아니라 이때 전해질로 사용하는 강산에 의한 산 용해능을 복합적으로 이용하고 있으며, 매개체로는 Ce^{3+}/Ce^{4+} 및 Ag^+/Ag^{2+} 등의 금속 이온쌍이 사용되고 있다. 대체적으로 TRU 산화물들은 강질산 용액이나 불산에 의해서 조차도 완전 용해가 매우 어렵다. 그러나 전기화학적으로 활성인 금속이온들은 전극표면에서 반응 (1)과 같이 낮은 산화가 상태에서 더 높은 산화가 상태로 산화된 후 반응 (2)와 같이 TRU 산화물과 반응하여 산화물을 효과적으로 용출시키고 자신은 다시 환원된다. 이 환원된 금속이온은 전극표면에서 다시 산화됨으로써 재생되어 연속적으로 반응에 참여하게 된다[4].



여기서 MO_2^{+} 와 MO_2^{2+} 는 용해성 금속 산화물을 나타낸다.

전기화학적 질산-Ag(II) 제염공정은 매우 강한 산화력을 가진 비등하는 산 혼합물 용액의 사용이 없이는 용해가 어려웠던 PuO_2 를 상온에서 용해시키기 위한 연구과정 중에서 개발된 공정[5]으로 전극반응에 의해 생성된 Ag^{2+} 는 빠른 속도로 PuO_2 를 용해성 PuO_2^{2+} 로 산화시키고 자신은 Ag^+ 로 환원된다. 환원된 Ag^+ 이온은 양극에서 다시 산화되어 Ag^{2+} 로 되고, 계속해서 PuO_2 를 산화시켜 용해시킨다. 그러므로 Ag 이온은 전해셀에 공급되는 전력과 고체상의 PuO_2 사이의 결합제로써 작용하며, 그것들의 소모는 전혀 없다. 현재까지 질산-Ag(II) 제염공정에 의한 hull의 제염 결과는 보고되지 않고 있으나 UO_2 로 오염된 금속표면의 제염[6] 및 Pu로 오염된 소각재의 처리[7]에 기술 이용사례가 있다.

본 연구에서는 사용후핵연료 cladding hull의 전처리를 위한 제염기술로 질산-Ag(II)계를 선정하여 경수로 사용후핵연료 cladding hull을 사용한 제염 실증시험을 수행하였으며, 여러가지 제염조건에서 cladding hull의 α -방사능 및 γ -방사능에 대한 제염효과를 조사하였다.

2. 실험

가. 실험장치

질산-Ag(II) 제염공정을 적용하여 사용후핵연료 cladding hull의 제염시험에 사용한 실험장치를 Fig. 1에 수록하였다. 본 실험장치는 전기화학적으로 재생되는 Ag(II)에 의한 hull의 전처리 제염을 위하여 양극과 음극이 Nafion 117 양이온 선택성 격막에 의해 분리된 유리 전해조를 사용하였다. 양극 및 음극은 모두 백금판을 사용하였으며, power supply를 이용해서 원하는 전류를 가해줌으로써 Ag(II)의 생성 속도가 조절되도록 하였다. 전해조 외부에 heating tape를 감고 내부에 온도 감지 소자를 설치하여 실험중에 온도가 항상 일정하게 유지되도록 하였으며, 압축 공기로 가동되는 교반기를 사용하여 용액을 교반시켰다. 온도의 상승으로 인한 용액의 증발을 고려해서 양극 반응조 상단에 냉각기를 설치하였고, 제염이 진행되는 상황을 알아보기 위하여 일정시간 간격으로 주사기를 통해 소량의 시료를 채취할 수 있도록 시료 채취구를 설치하였다.

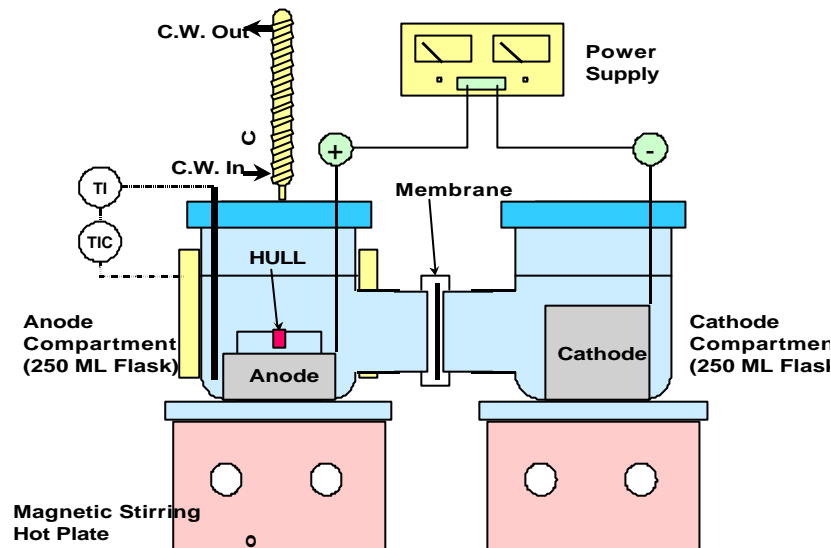


Fig. 1. Experimental Apparatus for the Decontamination of Spent Fuel Cladding Hull

나. Cladding hull 시편의 준비

본 실험에 사용된 사용후핵연료 cladding hull 시편은 한국원자력 연구소의 조사후 시험시설에 보관중인 핵연료봉 절편 (Rod No. J44-H08)으로 부터 1 mm 크기로 절단하여 인출하였으며, 연소도에 따라 세 종류의 시편을 준비하였다. 연소도는 각각 약 17000, 27000 및 38000 MWD/ MTU 이다. 실제 실험에 있어서는 인출했던 길이 1 mm 링 모양의 시편을 다시 4 등분하여 한 실험에 한 개씩 사용하였다.

다. 실험조건 및 절차

본 연구에서는 질산만 단독으로 존재할 때와 질산내에서 전기화학적으로 재생되는 Ag(II)가 공존하는 두가지 경우를 비교평가 하기 위한 실험이 수행되었다.

질산만 단독으로 존재하는 경우에는 전해조의 양극부에 질산을 150 ml를 채워 실험 온도로 유지시킨 다음 사용후핵연료 cladding hull 시편을 투입하여 제염 실험을 수행하였다. 이때 실험조건으로 질산의 농도는 6 M 을 사용하였으며, 제염 온도를 30 및 70 °C 의 두가지로 변화시켜 그 영향을 조사하였다.

질산내에서 전기화학적으로 재생되는 Ag(II)에 의한 제염 실증 실험에 있어서는 가해주는 전류의 크기 및 대상 시편의 연소도가 제염효율에 미치는 영향을 조사하였다. 본 실험에 사용된 전류의 범위는 100~400 mA로써, 질산의 농도는 3~8 M, 온도는 30~70 °C 이었으며, AgNO₃의 농도는 0.5 M 이었다. 실험 조건에 따라 우선 양극 전해조 내에 0.5 M AgNO₃가 포함된 3~8 M 질산 및 음극 전해조 내에 6 M 질산 150 ml 를 채웠다. 용액의 온도가 실험 온도에 도달되면 준비한 시편을 투입함과 동시에 power supply로 일정한 전류를 흘려 보내면서 제염거동을 파악하기 위해 일정시간 간격으로 시료를 채취하였다.

라. 분석

여러가지 제염조건에서 cladding hull의 α -방사능 및 γ -방사능에 대한 제염효과를 조사하기 위해 제염 전 및 제염 후 시편의 총 α -방사능 및 γ -방사능을 측정하여 이로부터 제염계수를 계산하였다. 또한 cladding hull 시편의 제염 거동을 조사하기 위하여 제염이 진행되는 동안 일정 시간 간격으로 시료를 채취하여 적절한 전처리 후에 액체 시료의 총 α -방사능 및 γ -방사능을 분석하였다. 총 α -방사능의 분석을 위해서 액체시료 0.5 ml를 플라멧에 균일하게 채운다음 건조시켜 알파 계측기를 사용하여 알파 방출체를 계수하였다. γ -방사능은 핵종분석기를 사용하여 시료중에 포함된 핵종과 그 방사능을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 질산에 의한 제염

질산용액만 단독으로 존재할 시의 제염효과를 조사하기 위하여 질산의 농도를 6 M로 고정시키고, 제염 온도를 30 °C 및 70 °C로 변화시켜가며 연소도가 38,000 MWD/MTU인 cladding hull 시편에 대하여 그 영향을 평가하였으며, 결과를 Table 1에 수록하였다.

Table 1. Decontamination Results of the Cladding Hull Specimen in 6 M of Nitric Acid for Two Different Temperatures

Hull No.	% Removal of Gross- α Activity	% Removal of γ -Activity								Total
		Fission Products						Activation Products		
		Ce-144	Cs-134	Cs-137	Fu-106	Sb-125	Zr-95	Co-60	Mn-54	
H-1 ^{a)}	89.3	30.4	22.5	9.3	14.2	6.1	-	4.5	17.6	10.4
H-4 ^{b)}	84.2	16.7	11.4	6.4	18.8	8.7	17.2	3.7	-	9.7

주: ^{a)} 제염온도 : 70 °C, ^{b)} 제염온도 : 30 °C

제염 온도가 증가함에 따라 α - 및 γ -방사능의 제거율은 대체적으로 증가하였다. 온도가 30 °C 에서 70 °C로 증가함에 따라 α -방사능 제거율은 84.2 % 에서 89.3 %로 증진되어 온도의 영향을 비교적 큰 반면에 γ -방사능의 제거율은 9.7 %에서 10.4 %로 약간 증가되는 것으로 보아 온도의 영향이 그다지 크지 않음을 알 수 있다.

나. 질산-Ag(II)에 의한 제염

질산용액 내에서 전기화학적으로 재생되는 Ag(II)가 공존하는 제염공정에 의한 사용후핵연료 cladding hull의 제염효과를 조사하였다. 이를 위해 연소도가 38,000, 27,000, 17,000 MWD/MTU인 세 종류의 cladding hull 시편을 사용하여 Ag(II)에 의한 제염성능을 평가하였다.

(1) 전류의 영향

0.5 M의 $AgNO_3$ 가 포함된 30 °C, 6 M 질산용액에서 전류를 100, 200, 400 mA로 변화시켜가며 연소도가 38,000 MWD/MTU인 cladding hull의 제염효과를 조사하였다. 제염 조건내에서 gross- α 방사능은 92.8~96.6 %, γ -방사능은 20.3~30 %의 제거율을 나타내었으며, 이 제거율로 부터 제염계수를 구하여 그 결과를 Fig. 2 및 3에 각각 수록하였다. 전류가 증가함에 따라 gross- α 방사능의 제거율 및 전체 γ -방사능의 제거율도 증가하는 경향을 보여주었다. 그러나 핵종별 제거율은 핵종별로 많은 차이를 보여주고 있다. 핵종들 대부분이 전류가 증가함에 따라 제거율도 증가하는 경향을 보여주고 있으나 Mn-54 및 Zr-95는 일정한 경향을 보여주지 않고 있다. 핵분열 생성물로는 Cs-137과 Sb-125 가, 방사화 생성물로는 Co-60의 제거율이 평균적인 γ -방사능의 제거율에 미치지 못하며, 동일한 연소도를 갖는 hull 시편에 대해서는 이와 같은 결과를 보였다.

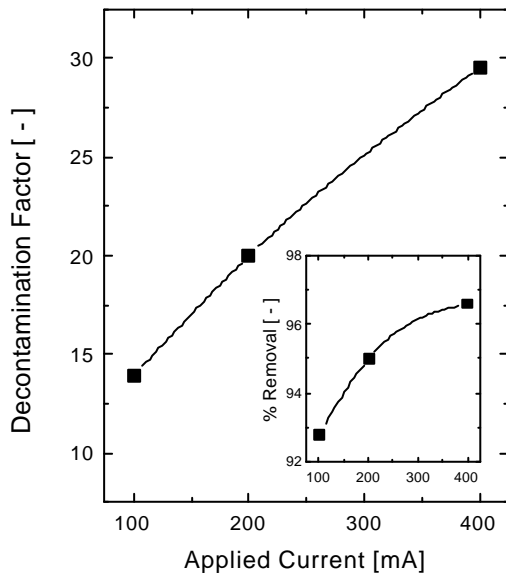


Fig. 2. Effect of Applied Current on Decontamination of α -Activity.

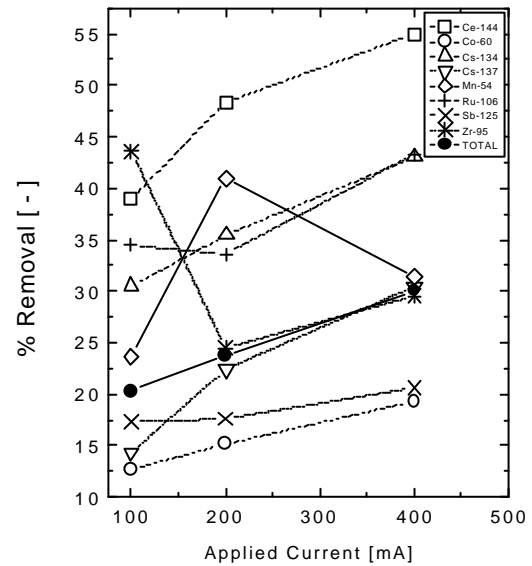


Fig. 3. Effect of Applied Current on Decontamination of γ -Activity.

Fig. 4에 30 °C의 6 M 질산에서의 제염거동과 동일하지만 0.5 M $AgNO_3$ 를 포함하고 있는 용액에 400 mA의 일정 전류를 흘려주면서 α -방사능의 제염거동을 비교하였다. 질산-Ag(II) 공정에 의한 제염효율을 질산만을 사용한 공정의 제염효율과 비교하여 보면, 동일한 제염시간을 적용하였을 때 gross- α 및 γ -방사능의 제거율이 상당히 증진됨을 알 수 있다. 질산만을 사용한 제염공정은 제염 시간의 경과에 따라 제거율이 일정한

속도로 감소하며 2시간의 제염을 통해 약 84 %가 제거 (제염계수 : 6.3) 되는데 비해 질산-Ag(II) 공정에서는 짧은 시간 내에 α -방사능의 제거가 급속히 이루어지고 2시간의 제염을 통해 약 97 %가 제거 (제염계수 : 29.6) 됨으로써 최종적으로 훨씬 제염효율이 좋은 것을 알 수 있다. 질산만을 사용한 경우에는 온도 70 °C에서조차도 gross- α 방사능 제거율이 90 %를 넘지 못하는 반면에 질산-Ag(II)를 사용하는 경우에는 온도 30 °C에서도 90 %를 넘는 결과를 보여주었다. 이는 산화력이 강한 Ag(II)가 방사성 물질 및 모재와 반응하여 방사성 물질을 용출시킴으로써 제염 효과를 증진시킨 결과로 해석된다.

(2) 질산 농도의 영향

전류가 100 mA로 일정하게 유지되고, 0.5 M의 AgNO₃가 포함된 30 °C의 질산 용액에서 질산의 농도를 3, 6 및 8 M로 변화시켰을 때 연소도가 38,000 MWD/MTU인 cladding hull의 제염효과를 조사하였다. α -방사능은 질산 농도의 변화에 따라 77.5~94.0 %, γ -방사능은 16.8~21.3 %의 제거율을 나타내었다. 이 제거율로부터 제염계수를 구하여 그 결과를 Fig 5에 수록하였다. 질산 농도가 3 M에서 6 M로 증가함에 따라 α -방사능의 제거율은 매우 급속히 증가하였으나 6 M에서 8 M로 증가함에 따라서는 제거율에 거의 변화를 보이지 않았다. 마찬가지로 총괄적인 γ -방사능의 제거 경향도 α -방사능의 제거 거동과 유사하게 질산 6 M까지는 빠르게 증가하였으나 그 이상에서는 변화가 미미하였다.

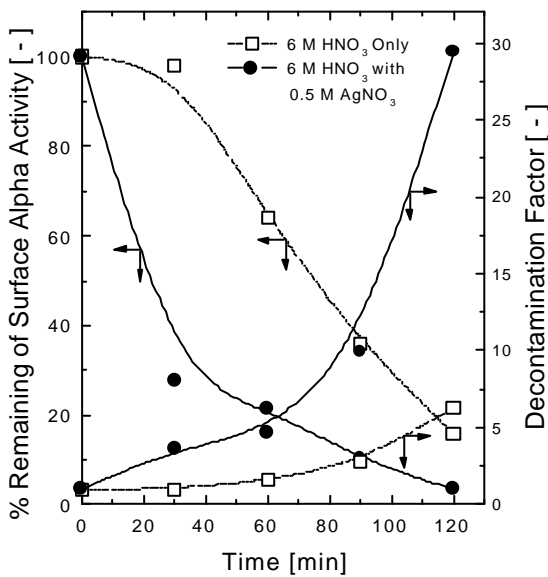


Fig. 4 Decontamination Behaviour in 6 M of Nitric Acid with and without 0.5 M of AgNO₃ at 30 °C.

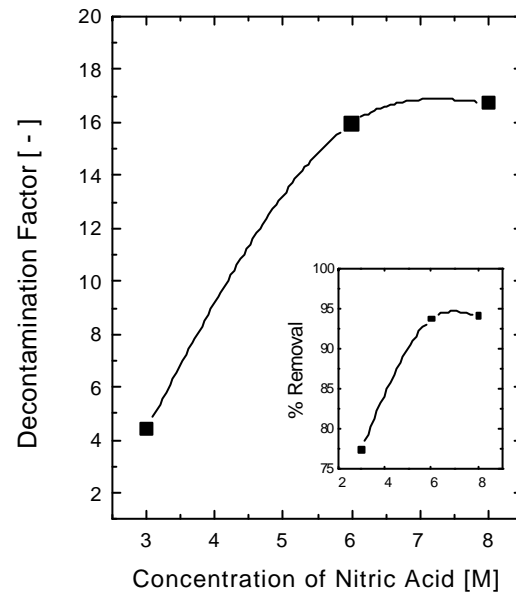


Fig. 5. Effect of Nitric Acid Concentration on Decontamination of Gross- α Activity.

(3) 온도의 영향

전류가 100 mA로 일정하게 유지되고, 0.5 M의 AgNO₃가 포함된 6 M 질산용액에서 온도를 30, 50 및 70 °C로 변화시켜가며 연소도가 38,000 MWD/MTU인 cladding hull의 제염효과를 조사하였다. 온도 변화에 따라 α -방사능은 93.7~95.0 %, γ -방사능

은 18.8~20.2 %의 제거율을 나타내었다. 따라서 α - 및 γ -방사능의 제거율은 온도에 큰 영향을 받지 않는다. 핵종별 제거율 또한 핵종별로 차이를 보여주고 있지만 대부분이 온도의 증가와는 무관한 경향을 보여주고 있음을 알 수 있다. 이미 고찰한 바와 같이 질산만을 사용한 경우의 제염에 있어서는 α -방사능의 제거율이 온도에 큰 영향을 받는 것으로 보이지만 질산-Ag(II) 제염 공정에 있어서는 거의 영향이 없는 것으로 보아 산화력이 매우 큰 Ag(II)에 의한 제염 공정은 저온에서도 효과적으로 사용후핵연료 cladding hull을 제염할 수 있는 능력이 있음을 알 수 있다.

(4) 연소도의 영향

제염온도 30 °C, 전류 100 mA로 유지되는 조건하의 0.5 M AgNO₃ 가 포함된 6 M 질산용액에서 연소도가 17000, 27000 및 38000 MWD/MTU인 cladding hull의 제염효과를 조사하였다. 연소도에 따라 α -방사능은 93.7~95.8 %, γ -방사능은 20.2~21.0 %의 제거율을 나타내었으며, 연소도가 증가함에 따라서 gross- α 방사능 및 γ -방사능의 제거율이 다소 감소하는 경향을 보였다. Biddle 등[2]이 연소도가 서로 다른 고속로 hull을 대상으로 하여 9 M 질산 용액을 한차례에 6시간씩 연속적으로 3회 적용한 제염 결과에 따르면, α -방사능은 연소도 5.6 %에 대해서 98.1 %, 7.3 %에 대해서는 93.5 %가 제거되었고, 핵분열 생성물 (Sb-125, Ru-106, Cs-137, Cs-134, Ce-144, Ag-110m)의 제거율이 방사화 생성물 (Mn-54, Co-60, Co-58)의 제거율에 비해 훨씬 높았다. 이 결과는 본 실험 결과와 비교적 일치하고 있음을 알 수 있다.

4. 결론

질산용액내에서 Ag(II)를 사용하는 전기화학적 제염공정의 적용에 의해 사용후핵연료 cladding hull의 총 알파방사능은 최대로 96.6 % 까지 제거할 수 있었으나 감마방사능은 약 30 % 까지 제거할 수 있었다. 따라서 전기화학적 제염공정에 의해 대부분의 알파방사성 핵종을 제거함으로써 TRU 고체폐기물의 취급을 용이하게 할 수 있을 뿐만 아니라 처분비용의 저감을 도모할 수 있으나 베타/감마 방사능을 감소시켜 피복관을 저준위폐기물화하여 천층처분하는 것은 불가능함을 알 수 있었다. 또한 사용후핵연료 피복관의 알파방사능 및 감마방사능의 제거에 있어서 전기화학적 제염공정은 기존의 질산공정에 비해 훨씬 효과적이었다.

참 고 문 헌

1. B. Griggs and G. H. Bryan, PNL-2985 (1979).
2. P. Biddle, P. E. Brown, and J. H. Rees, EUR 10516 EN (1986).
3. L. Chaudon, L. Cecille, M. Klein, S. Kowa, G. Mehling, and G. Thiels, CEA-CONF-10454 (1990).
4. Z. Chiba and C. Dease, UCRL-JC-105665 (1991).
5. L. A. Bray, J. L. Ryan, and E. J. Wheelwright, PNL-5657 (1985).
6. N. Ozeki and M. Nabeshima, The 4th Japan-Korea Symposium on Separation Technology, p.351, Tokyo, Japan (1996).
7. C. Madic, C. Breschet, and B. Vigreux, CEA-CONF-10488 (1990).