

레이저 기술을 이용한 경수로사용후핵연료
폐피복관의 방사능 저감방안
The Study on Radioactivity Reduction of
Spent PWR Cladding Hull with Laser Technology

김종호, 정인하, 박장진, 신진명, 이호희, 양명승
한국원자력연구소
대전시 유성구 덕진동 150

요 약

가압경수로 사용후 핵연료봉을 재처리하는 과정에서 생성되는 hull은 고준위방사성 폐기물로 분류되고 있다. Hull의 처분에는 압축이나 용융 또는 매트릭스에 고화시킨 후 이를 package화 하여 보관하는 방법 등이 사용되고 있으며 압축이나 용융 전에 화학적 방법에 의한 전처리를 통하여 성능이 우수한 ingot를 제작함으로써 보다 환경친화적인 처분을 가능케 하려는 노력이 있어왔다. 그러나 hull의 방사화학적 특성에 관한 자료가 빈약하고 화학적인 제염방법 또한 만족스럽지 못하여 효율적인 전처리가 가능하지 않았다. 1990년 대 들어 hull에 대한 방사화학적 특성에 대한 자료 들이 확보되었으며 레이저나 플라즈마와 같은 신기술이 개발되어 hull 표면의 제염을 위한 효율적인 전처리가 가능하게 되었다. 본 논문에서는 문헌 조사를 통하여 가압경수로형 사용후핵연료의 습식재처리 공정에서 발생하는 hull에 대한 방사화학적 특성을 조사한 후 이를 기초자료로 하여 레이저 기술을 적용하는 건식방법으로 hull에 부착되어 있는 핵분열생성물 및 방사화생성물을 제거함으로써 hull의 방사능을 저감시키는 방법에 대한 타당성을 검토하였다.

Abstract

Declad rod cuts arising from the reprocessing process of spent PWR fuel elements, hulls, are classified as a high-level radioactive waste. They are usually packaged in the container for disposal after being compacted, melted, or solidified into the matrix. The efforts to fabricate better ingot for more favorable disposal to the environment have been failed due to technical difficulties encountered in chemical decontamination method. In the early 1990, the accumulation of radio-chemical data on hulls and the advent of new technology such as laser or plasma have made the pre-treatment of the hulls more efficient. This report summarizes information regarding radio-chemical analysis of the hull through the literature survey and determines the characteristics of the hull and depth profile of the radio-nuclides within the hull thickness. The feasibility study was carried out to evaluate the reduction of radioactivity by peeling off the surface of the hull with the application of laser technology.

1. 서 론

원자력발전소에 사용하는 핵연료는 금속우라늄 또는 이산화우라늄으로 제조된 펠렛을 핵연료봉 피복관에 장전하여 사용하고 있다. 습식재처리공정에서는 핵연료봉 피복관을 일정한 길이로 짧게 절단한 후 질산용액에 핵연료를 녹이는 이른바 chop and leach 방법을 채택하고 있는데 이 과정에서 발생하는 짧게 절단한 핵연료봉 피복관을 hull이라 한다. Hull에는 핵연료를 용해시키는 과정에서 미용해된 핵연료 잔재가 묻어 나오게 되는데 이 양은 보통 원래 핵연료량의 약 0.1% 정도인 것으로 알려져 있다[1]. Hull에는 우라늄이나 플루토늄 이 외에도 피복관 원료물질 중에 포함되어 있는 원소의 방사화(예컨대 Fe-59, Ni-63, Co-60등이 생성)로 생성되는 방사화생성물 및 핵분열생성물 등을 포함하는 핵연료 잔재 등이 고착되어 있어 α 방사능은 물론 β , γ 방사능도 대단히 높은 고준위 방사성 폐기물로 분류되고 있다.

지금까지 알려져 있는 hull의 처리방법으로는 1) encapsulation and storage or disposal, 2) compaction and encapsulation, 3) matrix formation(with or without compaction) and encapsulation, 4) melting(with or without cleaning), 5) chemical reaction to chloride, fluoride, oxide, or sulfate and encapsulation, 6) conversion into an absorbent for high level waste and encapsulation 등을 들 수 있다[2]. 이러한 방법들은 각각의 장단점을 가지고 있지만 이 중 hull을 압축하거나 용융하여 감용한 후 감용체를 적당한 매트릭스에 고화시켜 package화 상태로 처분하는 기술이 널리 사용되고 있다.

한편 핵연료 용해조로부터 인출한 hull을 제염하지 않고 그대로 압축 또는 용융시키면 hull 표면에는 지르코니움, 철, 니켈, 우라늄 등의 산화물 이외에 핵분열생성물 및 방사화생성물 등이 침적하게 되는데 이러한 물질 들은 지르코니움 합금의 연성, 경도, 내부식성 등의 성질을 상당히 변화시킨다. 만약 용융 전에 이러한 불순물 등을 제거하는 전처리를 하게 되면 금속적인 성능이 더 양호한 ingot 제작이 가능하고 궁극적으로 보다 환경친화적인 처분이 가능할 것이다.

이와 관련하여 1974년 Griggs 등은 hull에 부착되어 있는 방사능을 제거하는 전처리를 거친 후 이를 용융함으로써 소량의 TRU원소가 함유된 non-TRU 폐기물로 취급될 수 있는 금속 ingot 형태로 처분할 수 있는 방안에 관한 연구를 한 바 있다[3]. 그러나 당시에는 지르코니움 산화물을 제거하는 화학적인 방법이 잘 알려지지 않았고 무엇보다도 hull 자체에 대한 방사화학적 특성 자료가 빈약하였기 때문에 연구에 어려움이 있었다.

그 후 PNL 등에서 hull의 전처리 후 용융하는 개념이 도입된 처분에 관한 연구를 실험실적 규모로 계속하여 진행하여 오고 있었으며 1977년 Jenkins[4] 등은 hull의 화학적 특성에 관한 연구를 수행하는 한편 hull 표면의 전처리에 관한 화학적 제염 기술을 응용하여 고준위폐기물인 hull을 소량의 TRU가 함유된 non-TRU 폐기물로 전환시키려는 노력을 한 바 있다.

1990년대 사용후핵연료의 재처리공정에서 발생하는 hull에 대한 연구가 진행되어 그 방사화학적 특성에 대한 data 등이 상당히 확보되었다. 또한 hull에서 방사능 물질을 제거하는 방법도 기존의 기술보다 상당히 향상된 기술-예컨대 레이저 기술-을 이용함으로써 그 적용이 용이하게 되었다.

본 논문에서는 hull의 방사화학적특성에 관한 기술현황을 소개하고 레이저 기술을 적용하여 건식방법으로 hull의 표면을 peeling 함으로써 hull에 부착되어 있는 TRU, 핵분열

생성물 및 방사화생성물을 제거하여 고준위폐기물로 분류되는 hull의 방사능을 저감시키는 방안의 타당성에 대하여 검토하였다.

2. 탈피복방법

피복관을 제거하는 방법에는 기계적 방법, 화학적 방법 등이 있지만 일반적으로 기계적 방법이 사용되고 있다. 기계적방법에는 chop and leach method, rolling straightener[5], cutting or slitting외에도 Voloxidation 또는 AIROX와 같은 산화 탈피복 방법 등이 있다[6].

화학적방법은 스테인레스 스틸, 지르칼로이, 알루미늄 등과 같은 피복재를 산이나 알칼리와 같은 부식성용액에 용해시켜 피복관을 분리하는 방법으로서 주로 미국이나 유럽 등에서 사용되고 있으며 이 경우 다량의 액체 폐기물이 발생하게 된다.

3. Hull의 발생

습식재처리공정에서는 핵연료봉 피복관을 일정한 길이로 짧게 절단한 후 질산용액에 핵연료를 녹이는 이른바 chop and leach 과정에서 짧게 절단한 핵연료봉 피복관 형태로 발생된다.

DUPIC 건식핵연료제조공정에서는 가압경수로형 사용후핵연료봉을 절단하여 얻은 rod cut을 slitting한 후 가열하면서 산화시켜 우라늄 분말과 폐피복관을 분리시킨다. 이때 분리되어 나온 우라늄 분말은 DUPIC 핵연료 제조에 사용되고 slit되고 남은 폐피복관 hull은 고준위 고체 폐기물 상태로 남게 된다.

4. 습식재처리 공정에서 발생하는 Hull의 방사화학적 특성

Restani[7] 등이 연소도 30,000 MWd/tU 냉각기간 5년인 PWR 사용후핵연료의 습식재처리 공정에서 발생한 hull에 대하여 연구한 열적, 방사학적 특성을 정리하면 다음과 같다.

(1) Dose rate 및 감마핵종의 방사능 측정

5년의 냉각기간을 가진 지르칼로이 연료봉으로부터 발생한 hull의 경우, 0.5m 떨어진 지점에서의 감마 dose rate는 약 10~50 mR/hr(평균 25±8 mR/hr)이다. 지르칼로이 hull로부터의 방사능은 Table 1에 표시한 바와 같이 원자로 내에서 방출되는 핵분열생성물에 의한 것과 방사화생성물 중 Sb-125로부터의 방사능이 주종을 이루고 있다.

(2) 지르칼로이 hull에 대한 액티나이드 분석

지르칼로이-4 hull 시편을 3M 질산/2M 불화수소 용액에 녹인 후 용액을 동위 원소희석법(isotope dilution analysis method)으로 분석하여 얻은 지르칼로이-4 hull에 존재하는 액티나이드 함량을 구하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 한편 지르칼로이 hull 표면에서의 정성적인 TRU 방사능 분포를 평가하기 위하여 α -autoradiography를 사용하였다. 지르칼로이-4 시편에 대한 α -autoradiography 결과로부터 얻은 우라늄과 플루토늄 함량은 각각 380 ~ 2,130mg U/kg Zry, 6.3 ~ 25.3mg Pu/kg Zry이다.

5년의 냉각기를 거친 핵연료에서의 우라늄과 플루토늄의 평균 함유량은 각각 1,130mg U/kg Zry, 13.6mg Pu/kg Zry이다. α -spectrometry 기술을 적용하여 측정한 결과 냉각기가 5년인 hull에 존재하는 총 α 방사능양은 6.7 mCi/kg Zry이고 이중에서 Pu는 4.5 mCi/kg Zry, Am-241은 0.9 mCi/kg Zry, Cm-244는 1.25 mCi/kg Zry를 차지하여 각각 67%, 14%, 19%를 차지한다. Cm-242의 방사능은 항상 0.1 mCi /kg Zry 이하로 유

지되고 있다.

(3) SIMS에 의한 hull 표면상태 분석

Restani 등은 차폐된 상태에서 SIMS를 사용하여 지르칼로이-4 시편의 표면으로부터의 깊이에 따른 농도분포를 정성적으로 측정하였는데 이들은 O_2^+ 이온으로 지르칼로이 표면에 충격을 가한 경우이다. 이차이온의 강도는 충격을 가할 때 사용하는 물질의 종류 및 원자번호 등에 따라 달라진다. Restani 등은 다음과 같은 분석자료를 보고하였다.

Zr-90과 Zr-94 및 ZrO^+-106 , ZrO^+-108 들이 초기에는 서로 다른 경향을 보이다가 어느 깊이 이상에서는 일정한 값을 유지하고 있는데 이로부터 표면에 존재하는 산화층의 두께를 알아내었다. 또 hull 내부에서의 핵분열생성물의 분포형태에서 핵분열생성물 중 상당 부분이 hull의 안쪽 표면에 recoil particle로서 implant되는 사실을 알아 내었다. 조사한 핵종 중에서 가장 가벼운 원소인 Sr-88은 표면으로부터 가장 깊은 곳 (약 $12\mu m$) 까지 통과하여 들어가며 Cs-137은 약 $10\mu m$ 까지 통과하여 들어간다. Cs-133과 Cs-137의 분포 경향은 상당히 유사한데 이로부터 이들 핵종의 이동과정에서 확산거동이 중요한 역할을 담당하고 있다는 사실을 알 수 있다.

UO^+ 를 2차이온으로 detection 하였을 때 hull의 내부표면에서 우라늄 농도가 급격하게 감소하는 것으로부터 우라늄의 대부분이 산화층 위에 침적되어 있거나 또는 산화층 안에 포획되어 있다는 사실을 알 수 있다. 다른 actinide 들의 거동도 비슷할 것으로 생각된다.

Hull의 외부표면의 산화층의 두께는 약 $7\sim 8\mu m$ 이다. Hull의 외부표면에서 깊이에 따른 우라늄과 핵분열생성물의 농도는 그 분포 경향이 서로 유사한데 이는 우라늄과 핵분열생성물이 핵연료 용해과정에서 hull의 외부표면에 부착되었기 때문이다.

Hull의 표면에서 깊게 들어갈수록 모든 핵종의 농도가 급격하게 감소하며 이런 현상은 hull의 내부 표면에서 우라늄의 분포와 유사하다.

5. 건식재처리 공정에서 발생하는 폐피복관의 방사화학적 특성

연소도 32,000 MWd/tU, 냉각기간 15년인 PWR 사용후핵연료의 건식재처리 공정에서 발생한 hull에 대하여 SEM 및 EPMA 분석을 수행하였으며 그 결과는 다음과 같다.

(1) 산화층 분석

일반적으로 hull 표면에는 얇은 산화층이 형성되어 hull 표면이 부식되는 것을 방지하여 준다. Hull의 내부에서는 hull이 조사 받는 과정에서 UO_2 핵연료와 반응하여 산화층을 형성하고 hull의 외부에서는 원자로 냉각재와 반응하여 산화층을 형성하므로 산화층은 hull의 외부에서 훨씬 두껍고 광범위하게 형성된다. Pu 등과 같은 α -핵종은 heavy fission fragment와 충돌하여 산화층 내부에 implant 될 수 있지만 이들은 hull 표면으로부터의 깊이에 따라 그 양이 지수적으로 감소하며 implant될 수 있는 깊이는 최대 $1\mu m$ 정도로 알려져 있다[7]. Hull 내부에 존재하는 산화층의 두께를 알아보기 위하여 산소포텐셜을 측정하여 Fig.1에 나타내었다. Fig.1에서 플루토늄이 최대치를 나타내는 지점으로부터 약 $3\mu m$ 까지 산소포텐셜이 증가하고 있으므로 이 거리 내에서 핵분열생성물이 산화물형태로 존재하고 있음을 알 수 있으며 특히 Hull 내부에 가장 많은 양이 함유되어 있고 산화성이 큰 Zr이 ZrO_2 산화층을 형성하고 있을 것으로 생각된다. Hull 외부에 존재하는 산화층의 두께는 Fig.2에 표시한 바와 같이 $70\mu m$ 를 나타내었다.

습식재처리공정에서 발생하는 hull의 외부에 형성되는 산화층은 약 6.5~11.5 μm 이며 내부에 형성되는 산화층은 약 1~2 μm 정도이며 국부적으로는 약 8 μm 까지 형성되는 곳도 있는 것으로 보고되어 있다[7].

(2) Hull 내부표면에 대한 EPMA 분석

Hull을 약 1cm 크기로 절단, 세척하고 압축하여 EPMA 분석에 사용한다. Hull 내부표면은 대부분은 매끈한 상태를 유지하고 있지만 국부적으로는 거친 상태를 유지하는 부분도 있다.

EPMA 분석결과를 Fig.3에 나타내었다. 이로부터 hull 내부 표면로부터 약 10 μm 되는 지점에 원소 대부분이 분포되어 있음을 알 수 있다. 원소 중에서 Zr이 거의 98.9%를 차지하고 있으며 다른 원소가 약 1.1%를 차지하고 있음을 알 수 있다.

6. 레이저기술을 이용한 hull의 방사능 감소 방안의 타당성

미국 법규에 따르면 "TRU 폐기물은 원자번호 92번 이상이고 반감기 20년 이상인 α 방출 물질을 함유하고 있으며 그 방사능량이 100 nCi/g(=0.1 mCi/kg Zry) 이상이고 열발생율이 2 kW/m³ 이상인 폐기물"이라고 정의되어 있다.

건식공정이나 습식공정에서 발생하는 hull은 hull 표면에 잔류하는 0.1% 정도의 핵연료로 인하여 방사능 준위가 매우 높은 고준위폐기물로 분류, 처리되는데 hull의 표면을 절삭함으로써 방사능의 양을 TRU폐기물 기준 이하로 감소시킬 수 있는지 또 hull로부터 방출되는 열발생율이 TRU폐기물 기준 이하로 낮아질 수 있는 지에 대하여 살펴보기로 한다.

(1) 방사능 양의 감소

습식 재처리 후 hull에 잔류하는 방사능은 hull 단위 질량을 기준으로 할 때 Table 1과 같다[7]. 이에 의하면 hull은 단위 질량 당 방사능이 2,087 mCi/kg Zry으로서 TRU 폐기물 취급 기준인 100 nCi/g(=0.1 mCi/kg Zry)을 훨씬 초과하는 고방사성 물질이다.

한편 hull 표면으로부터 깊이에 따른 핵종의 분포 상태는 Cs-137, Sr-88, Ba-138, La-139, Eu-154 와 같은 핵분열생성물의 경우는 hull 표면으로부터 10~15 μ 내에 존재한다. 또 U, Pu 등과 같은 α -핵종은 hull 표면으로부터 5 μ 내에 99.5% 존재하고 5 μ ~ 15 μ 이상에서는 양이 급격히 감소한다. 나머지 0.5%는 hull surface로부터 약 20 μ 이상 되는 hull 내부에 존재한다.

따라서 hull표면으로부터 약 20 μ 정도를 절삭하면 hull에 존재하는 핵분열생성물 및 α -핵종으로부터 발생하는 방사능의 크기가 대폭 감소되어

hull로부터 방출되는 총방사능발생량(Total Radioactivity) = 핵분열생성물의 방사능 + α -핵종의 방사능이므로 $TR = 0.000000 + 6.65 \times 0.005 = 0.03325 \text{ mci/kg Zr}$ 로 된다. 이 수치는 GTCC 기준인 100 nCi/g(0.1 mCi/kg)이하이다.

(2) 방출열량의 감소

TRU분류 기준인 열발생율 2kW/m³을 zircaloy 피복관에 적용하면 약 0.31W/kg(ingot 밀도 100%기준)에 해당한다. 연소도 32,000 MWd/tU, 냉각기간 15년인 PWR 사용후핵연료에 대하여 ORIGIN II code로 얻은 폐피복관의 열적 특성을 Table 3에 나타내었다. Table에서 핵연료봉이 방출된지 약 30년이 지나면 피복관에서의 발열량이 0.162W/kg로서 TRU분류 기준이하로 감소하게 된다.

(3) zircaloy-4 피복관의 표면의 peeling-off

레이저기술을 이용하여 비조사화된 zircaloy-4 피복관의 표면을 peeling한 후의 상태를 Fig.4에 나타내었다. 이로부터 레이저기술을 이용하여 hull 표면으로부터 약 50 μ m 정도를 peeling하는 것이 가능함을 알 수 있다.

7. 결론

DUPIC건식재처리공정에서 발생하는 hull에 관하여 laser 기술을 이용하여 hull 표면으로부터 20 μ m 정도를 절삭하면 hull로부터 발생하는 총방사능발생량(Total Radioactivity)은 0.03325 mCi/kg Zr로되어 TRU기준인 100 nCi/g(0.1 mCi/kg)이하로 되며, 방출열량 측면에서도 핵연료 방출 후 30년이 지나면 발열량이 0.162 W/kg로서 TRU 기준인 0.31 W/kg이하로 유지되므로 hull의 non-TRU 폐기물로의 전환은 가능한 것으로 사료된다.

감사

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

(참고 문헌)

- [1] T. D. Reilly, "The Measurement of Leached Hulls", Los Alamos Scientific Lab., LA-7784-MS(1979)
- [2] B. Griggs and G.H. Bryan, "Cladding Hull Decontamination Process-Preliminary Development Studies", Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington, PNL-2985(1979)
- [3] B. Griggs, "Feasibility Studies for Decontamination and Densification of Chop-leach Cladding Residues", BNWL-1820, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington, (1974)
- [4] I. L. Jenkins and R.F. Taylor, "Treatment of Stainless Steel and Zircaloy Cladding Hulls", Proceedings of the NEA/IAEA Technical Seminar on the Treatment, Conditioning of Solid α Bearing Waste and Cladding Hulls, Paris(1977)
- [5] F.Fukudome, "Mechanical Decladding by Rolling Straightener, Kobe Steel Ltd.(1997)
- [6] M.S.Yang et.al., "A study on the Direct Use of Spent PWR Fuel in CANDU Reactors, KAERI/RR-1744/96(1996)
- [7] R.Restani et. al., "Characterization of PWR Cladding Hulls from Commercial Reprocessing", NAGRA Technical Report 92-13(1992)

Table 1. Mean activities of fission and activation product and α nuclides in Zircaloy-4 hulls of from UP-2 reprocessing of a spent fuel element (cooling period: 5 years, burnup: 30,000Mwd/tU)

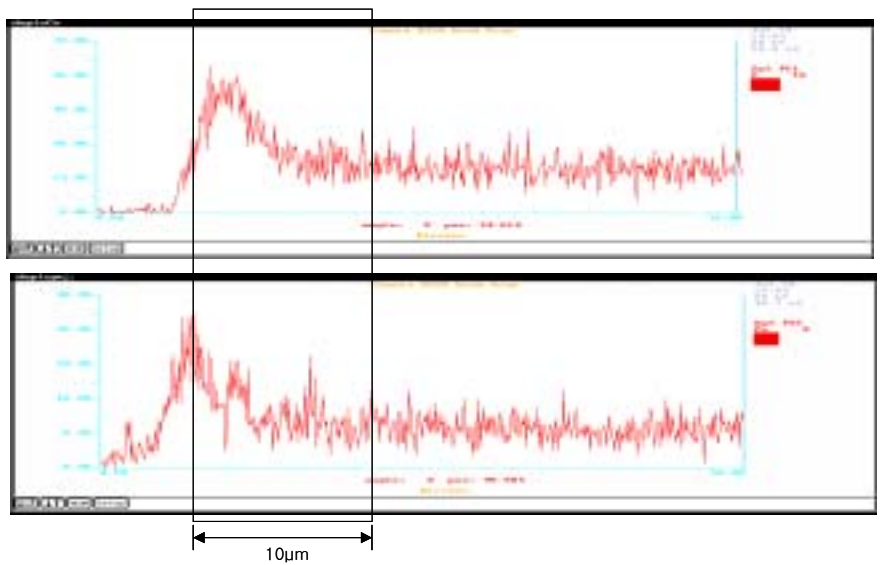
핵분열 생성물			방사화 생성물			α 핵종	
핵종	방사능 (mci/kg Zr)	반감기	핵종	방사능 (mci/kg Zr)	반감기	핵종	방사능 (mci/kg Zr)
Cs-137	542	30.1 년	Sb-125	760	2.70 년	Pu(t)	4.51
Ru-106	458	372 일	Co-60	64	5.27 년	Cm-244	1.24
Cs-134	162	2.10 년	Mn-54	3.4	312 일	Am-241	0.90
Ce-144	70	285 일					
Eu-154	21	8.80 년					
합계	1253		합계	827.4		합계	6.65

Table 2. Uranium,Plutonium concentrations and isotopic compositions in Zircaloy-4 hull

Uranium		1,132 mgU/kgZry	Plutonium		13.6 mgPu/kgZry
Uranium Isotopes	U-234	0.025 wt%	Plutonium Isotopes	Pu-238	1.33 wt%
	U-235	1.19 wt%		Pu-239	61.01 wt%
	U-236	0.38 wt%		Pu-240	23.12 wt%
	U-238	98.41 wt%		Pu-241	10.08 wt%
	-	-		Pu-242	4.46 wt%
	total	100wt%		total	100 wt%

Table 3. Thermal release rate from the hull depending on discharge time

discharge	1년	3년	5년	7년	10년	15년	20년	30년
2,498W/kg	32.83	8.72	5.97	4.265	2.649	1.255	0.619	0.162

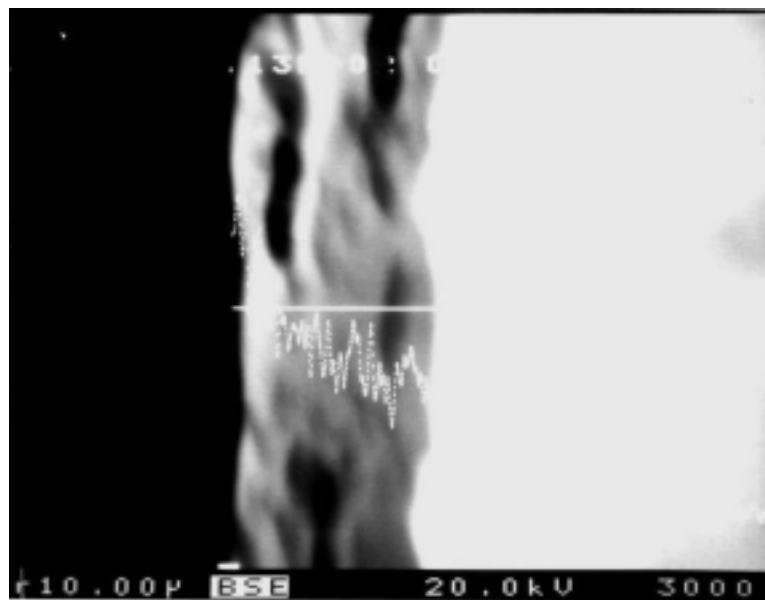


*피복관 내면 약 10 μm 의 recoiled f.p.층중 약 3~5 μm 는 산화물의 형태

Fig.1.

Oxygen potential on the inside of a Zircaloy hull

레진



피복관



피복관 외면 산화층 두께: 약 70 μm

Fig.2. Oxide Layer on the outside hull

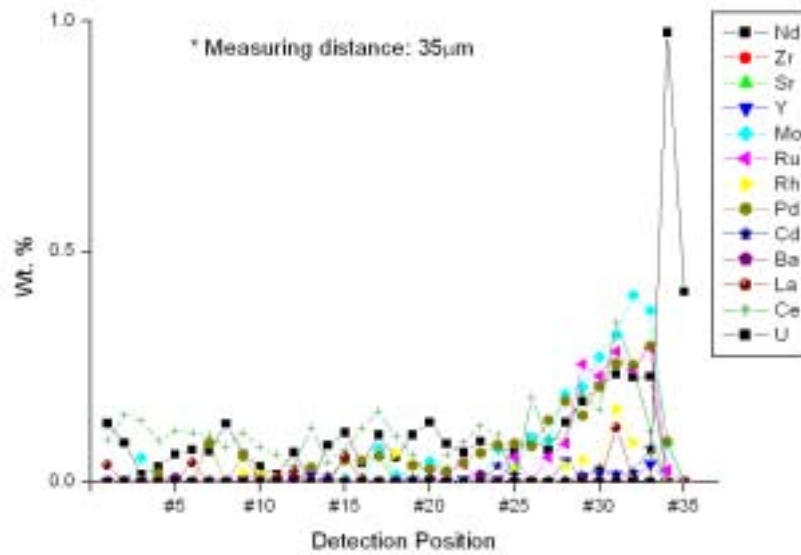


Fig.3. EPMA results for the inside of a Zircaloy hull

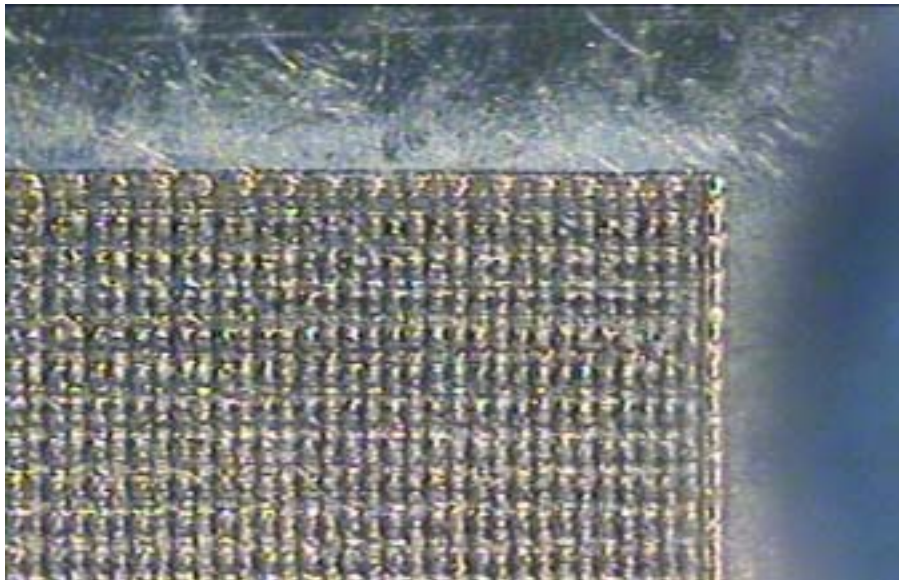


Fig.4. Peeling-off of a Zircaloy hull by Laser