

지르칼로이 스크랩의 수소흡수.저장

안 도 회, 이 한 수, 강 회 석, 김 광 락, 백 승 우, 정 흥 석, 국 일 현

한국 원자력 연구소

대전시 유성구 덕진동 150

요 약

국내 원전연료 생산시설에서 발생하는 폐지르칼로이를 이용하여 수소의 흡수.저장 가능성을 확인하였으며 600℃에서 수소원자대 금속원자의 비율이 약 2.0으로 되는 것을 측정하였다. 지르칼로이의 수소화반응을 위해서는 1000℃ 이상에서, 금속의 활성화 과정에 의한 금속 표면의 oxide film의 제거가 필요한 것으로 나타났으며 수소화반응은 15분 이내에 이루어지는 것으로 관찰되었다.

1. 서론

국내 원전연료 생산시설에서는 핵연료 피복재를 위하여 지르칼로이를 가공.처리하고 있는데 이때 지르칼로이 chip과 strip이 폐기물로 발생된다. 지르칼로이의 주 성분은 zirconium이며 이 zirconium은 예를 들어 $Zr_{90}Ni_{10}$ 과 같이 다른 금속과의 합금형태로서 수소저장금속 활용의 가능성이 연구되어 왔다. 그러나 피복재로 사용되고 있는 Zr-4에 대한 수소저장의 가능성 검토는 아직 이루어져 있지 않은 실정이다.

한편 월성발전소와 같은 중수로형 발전소에서는 중수의 방사화에 의하여 매년 삼중수소가 계통내에 누적되고 있으며, 누적된 삼중수소는 발전소 작업자들에 대한 피복증가 및 방사성 물질의 환경방출량 증가등의 문제를 발생시킨다. 더욱이 1983년 운전을 시작한 월성 1호기 이외에 같은 부지안에 월성 2,3,4호기가 시운전 및 건설중에 있어 1999년에는 총 4기의 중수호가 운전하게 되며 따라서 월성부지내의 삼중수소 축적량 및 환경방출량은 점점 증가하게 된다. 이러한 삼중수소의 계통내 축적량의 증가로 말미암아 계통내의 삼중수소를 분리하여 처리하거나 저장하는 공정의 필요성이 인식되고 있으며 머지않아

삼중수소 제거 공정의 설치가 이루어질 전망이다.

삼중수소 제거공정은 여러가지가 있으나 국내에서 가장 적합한 공정으로는 액상촉매 교환공정과 초저온 증류공정을 결합한 복합공정이라 할 수 있다[1,2] 계통내의 삼중수소는 삼중수소수의 액상형태로 존재하고 있는데 이 공정을 통하여 기상의 삼중수소로 전환하여 분리할 수 있다. 마지막으로 분리된 기체상태의 삼중수소는 어떤 형태로든 보관, 저장되어야 하는데 이때 일반적으로 가장 많이 사용되는 방법이 금속하이드라이드 형태를 이용하는 방법이다. 금속하이드라이드에 사용되는 금속으로서는 우라늄이나 티타늄등이 많이 사용되고 있는데 ZrCo, ZrNi과 같이 Zr 합금도 연구되고 있다

본 연구는 지르칼로이 폐기물을 이용하여 삼중수소 제거공정의 마지막공정인 삼중수소 저장공정에의 활용가능성을 검토하고자 한다. 이를 위해서 먼저 폐지르칼로이가 수소를 흡수, 저장할 수 있는가를 실험을 통하여 확인하며 그 저장하기 위한 조건을 찾고자 한다. 또한 실험에 의한 온도 및 저장 조성에 따른 평형압력 자료로부터 수소저장능력을 평가하고자 한다.

2. 수소저장량 산출

폐쇄 시스템에서의 주어진 수소압력에서 일어나는 수소화반응의 평형은 다음의 관계식으로 나타내질 수 있다.

$$\frac{P_M V_M}{T_{bath}} + \frac{1}{L} \int_0^L \frac{P_R V_C}{T_C} dx + \frac{P_R V_{RU}}{T_{RU}} + \frac{P_R V_{RL}}{T_{RL}} = \frac{P_e V_M}{T_{bath}} + \frac{1}{L} \int_0^L \frac{P_e V_C}{T_C} dx + \frac{P_e V_{RU}}{T_{RU}} + \frac{P_e V_{RL}}{T_{RL}} + n_{ads} * R \quad \dots\dots(1)$$

여기서 P는 압력, V는 부피, T는 절대온도를 가리키며 R은 이상기체상수를 나타낸다. 아래첨자 M은 manifold, bath는 manifold가 잠겨져 있는 수조, R은 반응관(sample tube), C는 connector부분, RU는 반응기의 윗부분 즉 가열되지 않는 곳, RL은 반응기에 가열되는 곳 즉 sample이 있는 곳을 나타내며 n_{ads} 는 수소분자의 흡착량을 나타낸다. 반응기 튜브의 전체를 가열하지 않는 이유는 반응기 전체를 가열할 경우 connector부분이 열에 의한 변형이 일어나 반응관을 분리하거나 연결할 때 sealing이 충분치 못해 수소의 leakage가 발생하기 때문이다.

3. 실험

지르칼로이의 수소화반응 실험을 수행하기 위한 장치를 그림 1에 나타내었다. 그림에서 보듯이 시스템의 한쪽은 가스공급라인과 연결되어 있으며 다른 한쪽은 진공라인과 연결되어 있다. 진공 라인에 연결된 진공펌프의 배출구는 수소를 배기하기때문에 별도의 라인을 통하여 실험후의 수소가 후드로 방출되게 하였다. 진공 펌프의 경우 rotary pump만을 이용하였다.

진공정도를 측정하기 위해서 사용된 vacuum gauge는 Granville-Philips사의 275 convection gauge로 최대 100 torr 및 최저 4 mtorr를 측정할 수 있다. 가스라인에는 헬륨과 수소가 three way valve에 연결되어 필요에 따라 헬륨 및 수소를 이용할 수 있도록 설계하였다. 시스템은 고압 및 진공을 유지하도록 swagelok이나 welding으로 연결되었으며 사용된 재질은 stainless steel 이었다. solenoid valve에 사용되는 압력은 압축공기로 약 5기압에서 사용하였으며 압축공기의 미세먼지 및 수분의 제거를 위하여 filter를 설치하였다.

시스템에는 초기에 manifold volume을 측정하기 위한 reference volume 50 ml가 부착되었으며 일정한 온도를 유지하기 위해서 시스템이 물속에 잠기도록 하였다. 압력센서는 Omega제품을 사용하였으며 이곳으로부터의 출력은 multimeter로 입력되어 최종 출력은 mV로 나타내졌다. 한편 pressure gauge에 전원을 공급하기 위한 power supply가 설치되었으며 반응과의 온도를 제어하기 위한 heater 및 controller가 설치되었다.

4. 결과 및 검토

수소저장을 위한 지르칼로이 스크랩은 현재 국내에서 생산하고 있는 핵연료 피복관의 잔여재료를 사용하였다. 잔여재료는 두가지 형태로서 핵연료봉 끝부분의 마개에서 잔여 처리된 것이며 이는 strip형태를 가지고 있다. 다른 하나는 핵연료봉의 중간부분에 돌출된 부분을 제작한 후에 남은 것으로 chip형태로 되어있다. 시료로 사용된 지르칼로이의 조성을 표1에 나타내었다.

Table 1. Composition of Zircaloy-4

Elements	Range	Average	Reference[3]
Cr	0.07 - 0.13	0.11	0.07 - 0.13
Fe	0.18 - 0.24	0.22	0.18 - 0.24
Fe + Cr	0.28 - 0.37	0.33	
O	0.090 - 0.160	0.122	
Sn	1.20 - 1.70	1.37	1.20 - 1.70
Zr	97.8		

지르칼로이의 수소화반응 실험을 행하기 전에 시료의 표면에 형성되어 있는 oxide film 을 제거해 주어야 수소화반응이 이루어 질 수 있으므로 미리 시료의 활성화 처리를 필요로 한다. Zr 합금의 활성화 처리방법은 고온에서 충분한 압력의 수소를 시료에 장입시켜서 활성화 시킨다음 진공으로 degassing하는 과정을 되풀이 한다. 그림 2와 3은 각각 약 10g 및 1g의 Zr-4 시료에 대한 활성화 처리과정을 시간에 따른 수소압력의 변화로 나타낸 것이다. 그림 2에서는 초기에 약 40기압의 압력을 보이던 수소가 약 3분 이내에 거의 모든 수소량이 소모되는 것으로 나타나고 약 10분만에 시스템내에 장입된 모든 수소가 소모된 것으로 나타났다. 그림 3은 1g의 시료에 대한 활성화 과정을 연속적으로 3회에 걸쳐 수행한 결과를 나타낸 것이다. 첫회의 과정에서는 초기에 단순히 시스템의 manifold로부터 반응관으로의 수소팽창으로 인한 압력의 감소만을 보이다가 약 3분이 경과되면서 압력이 급속히 감소하는 경향을 보이고 있다. 이것은 Zr-4 시료의 표면에 존재하던 oxide film이 수소와 결합하는 과정을 거쳐서 그 후 급격히 Zr과 반응하는 것으로 생각된다. 10g 인 경우 시료량이 너무 많아 초기의 수소가 거의 oxide film을 제거하면서 소모되었을 것으로 생각된다.

수소저장 평형실험에서 저장실험을 하기에 앞서 평형에 도달하는 시간을 결정해야 한다. 그림 4는 Zr chip 0.96g을 수소저장 시킬때 시간에 따른 흡수량을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 흡수는 매우 빨리 일어나며 따라서 activation이 충분히 일어났다고 생각 할 수 있다. 흡수가 완전히 일어나는 시간은 그림에서 약 5분정도로 나타났으므로 평형시간은 이보다 길게 약 15분으로 정하여 실험하였다.

그림 5는 600℃ 에서의 수소저장에 대한 PCT 그림을 나타낸 것이다. 압력이 증가할수록 수소저장을 나타내는 수소원자수 대 금속의 원자수(H/M)의 값이 증가하여 약 2.04의 값을 가지게 되었다. 참고문헌[4,5]에 의하면 H/M의 값은 2.0으로 보고되고 있는데 본 실험과의 차이는 실험오차에 의한 것으로 생각된다.

5. 결론

페지르칼로이는 strip 및 chip의 형태로서 주석등이 합금성분으로 약 1.5% 정도 포함되어 있다. 수소화반응실험장치의 테스트 결과 시스템의 최대기압은 65기압, 최대 진공은 10^{-3} torr를 유지할 수 있었으며 반응관의 온도는 1050℃까지 상승시킬 수 있었다. 시료의 activation을 위해서 수소 40 기압, 1000℃의 분위기를 유지한 결과 표면의 oxide film 이 충분히 제거된 것으로 나타났다. 수소압력 약 46기압, 600℃의 조건에서 H/M의 값이 약 2.0으로 측정되어 지르칼로이에 저장될 수 있는 최대 수소량을 보였다. 이로부터

페지르칼로이의 수소저장합금으로의 이용 가능성을 확인하였다.

References

1. 송 명재등, "삼중수소 분리용 고분자 촉매 및 교환공정 개발," 전력연구원, KEPRI-93N-J02, 1995
2. G. Vasaru, "Tritium Isotope Separation," CRC Press, 1993
3. M.Benedict, T.H.Pigford, and H.W.Levi, "Nuclear Chemical Engineering," 2nd ed., McGraw-Hill, 1981
4. G.G.Libowitz, "The Solid-State Chemistry of Binary Metal Hydrides," W.A.Benjamin, Inc., 1965
5. W.J.Holtslander and J.M.Yaraskavitch, "Tritium Immobilization and Packaging Using Metal Hydrides," AECL-7151, 1981

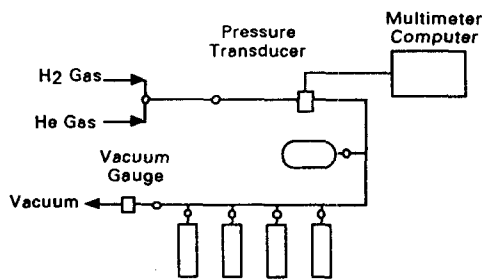


Fig. 1 Schematic View of Hydrogen Adsorption Apparatus

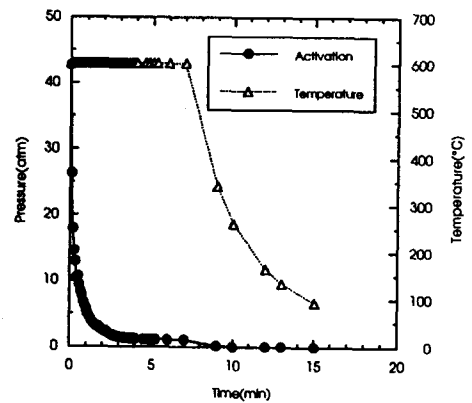


Fig. 2 Activation sequence with 10g Zr-4

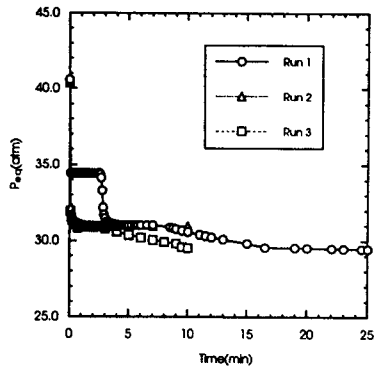


Fig. 3 Activation sequence with 1g Zr-4

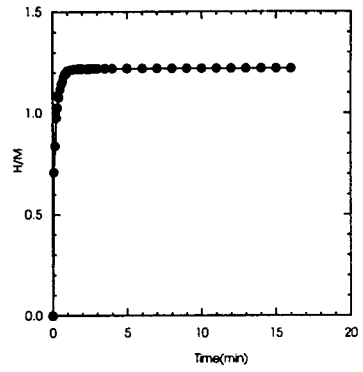


Fig. 4 Hydrogen adsorption with time

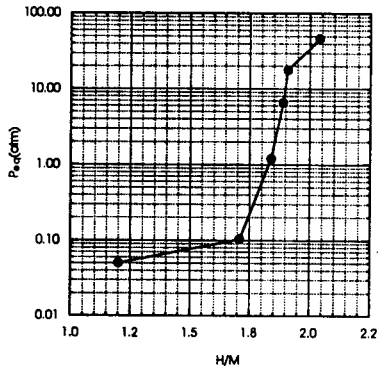


Fig. 5 Formation of zirconium hydride with pressure