

염소화 반응물 종류에 따른 Zircaloy-4의 반응 거동 모사

전민구, 강권호, 박근일, 이창화, 양재환, 허철민
 한국원자력연구원, 대전 유성구 대덕대로 1045
 minku@kaeri.re.kr

1. 서론

사용후핵연료 건식 재가공시 발생하는 폐 피복관은 핵분열 생성물의 침투 및 잔류 사용후핵연료로 인해 중저준위 폐기물로 분류가 불가능하다. 하지만 폐 피복관이 차지하는 비중이 사용후핵연료 대비 24 wt.%에 달한다는 점을 감안하면, 이에 대한 처리 방안의 개발이 시급한 상황이다. 이러한 해결책의 하나로 폐 피복관의 90 wt.% 이상을 차지하는 Zr을 회수하여 중저준위 폐기물로 처리하거나 재활용하는 방법이 제안되고 있다. 이러한 Zr 회수 기술로는 화학적 반응을 이용한 염소화 방법, 전기화학적 반응을 이용한 전해정련 방법이 제시되고 있다.

염소화 공정은 금속 Zr을 염소 기체와 반응시켜 $ZrCl_4$ 를 합성함으로써 Zr을 분리 및 회수하는 방법이다. 특히 $ZrCl_4$ 는 비점이 331 °C로 낮기 때문에 분리 및 회수가 용이할 것으로 예상되고 있다. 하지만 현재까지 다양한 연구가 수행되지 못했기 때문에 보다 많은 연구 개발의 필요성이 대두되고 있다 [1].

본 논문에서는 HSC code를 이용해 3 종류의 염소화 반응물(Cl_2 , HCl , CCl_4)에 대한 Zircaloy-4 (Zry-4) 피복관의 반응 거동에 대한 모사를 수행하였다.

2. 계산 조건 및 결과

2.1 폐 피복관 구성물질 결정

본 연구에서는 700 °C, 10 시간의 산화 탈피복 공정을 가정하여 사용후핵연료 및 폐 피복관의 산화를 고려하였다. 이에 따라 폐 피복관 내 Zr 및 Sn, Fe, Cr의 경우에 23 wt.%가 산화 탈피복 공정 동안 금속에서 산화물 형태로 바뀌는 것으로 가정하였다. Zry-4의 조성은 기존 문헌을 참고하여 Zr 97.99 at.%, Sn 1.82 at.%, Fe 0.14 at.%, Cr 0.06 at.%로 가정하였다 [2]. 또한, 700 °C 10 시간 산화 탈피복 동안 23.1%의 금속 성분이 산화되는 것으로 가정하였다. 또한 각 성분들의 염화물들의

물리적인 특성을 고려하여 본 연구의 반응 조건인 380 °C에서는 $ZrCl_4$, $SnCl_4$, $FeCl_3$ 만 기체 생성물로, $SnCl_2$ 및 $CrCl_3$ 는 각각 액상 및 고상으로 가정하였다 [3]. 또한, 잔류 사용후핵연료의 영향을 분석하기 위해 U_3O_8 , MoO_3 , Pd , BaO , Y_2O_3 , SrO , Rh_2O_3 , RuO_2 , La_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 을 반응 물질로 고려한 계산도 수행하였다 [4, 5].

2.2 Zircaloy-4 피복관의 염소화 반응

각 염소화 반응물과 Zr 및 ZrO_2 간의 반응 거동 모사 결과를 아래 Table 1에 나타내었다. 표에서 볼 수 있듯이, Cl_2 및 HCl 은 금속 Zr과 반응하고 ZrO_2 와는 반응하지 않는다는 것을 알 수 있다 (ΔG 및 K 값 참조). 반면 CCl_4 의 경우 Zr 및 ZrO_2 모두와 반응하여 $ZrCl_4$ 를 생성할 수 있는 것으로 나타났다. 다른 구성물질에 대해서도 분석을 수행한 결과 Cl_2 의 경우에는 Zr, Sn ($SnCl_4$, $SnCl_2$), Fe, Cr과 반응하고 HCl 의 경우 Zr, Sn ($SnCl_2$), Cr과 반응 하는 것으로 나타났다. CCl_4 의 경우 $SnO_2(SnCl_2)$ 를 제외한 모든 성분과 반응 하는 것으로 나타났다. 즉, CCl_4 를 이용할 경우 ZrO_2 의 Zr까지 회수하여 가장 많은 양의 Zr을 회수할 수 있는 것으로 나타났다.

Table 1. Reaction behavior for chlorination of Zr and ZrO_2 with Cl_2 , HCl , and CCl_4 at 380 °C calculated by the HSC code.

원소	반응	ΔG (kJ)	Log(K)
Zr	$Zr + 2Cl_2(g) \leftrightarrow ZrCl_4(g)$	-793.16	63.44
	$Zr + 4HCl(g) \leftrightarrow ZrCl_4(g) + 2H_2(g)$	-399.51	31.95
	$Zr + CCl_4(g) \leftrightarrow ZrCl_4(g) + C$	-789.27	63.13
ZrO_2	$ZrO_2 + 2Cl_2(g) \leftrightarrow ZrCl_4(g) + O_2(g)$	181.31	-14.50
	$ZrO_2 + 4HCl(g) \leftrightarrow ZrCl_4(g) + 2H_2O(g)$	152.33	-12.18
	$ZrO_2 + CCl_4(g) \leftrightarrow ZrCl_4(g) + CO_2(g)$	-210.08	16.80

2.3 사용후핵연료의 염소화 반응

사용후핵연료 구성물질에 대한 염소화 반응 거동 모사도 위와 동일한 방법으로 수행되었다. 고려된 핵종들의 예상 반응 생성물 중 UCl_6 , $MoCl_5$ 는 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 기체상으로 가정하였다. 계산 결과, U_3O_8 은 Cl_2 및 HCl 과는 반응하지 않는 것으로 나타났지만, CCl_4 는 U_3O_8 과 반응하여 다양한 염화물을 생성할 수 있는 것으로 확인되었다. 또한, CCl_4 의 경우 MoO_3 와도 반응해 기체 상태의 생성물인 $MoCl_5$ 를 형성하는 것으로 나타났다. 반면, Cl_2 및 HCl 의 경우 일부 핵종들과는 반응 하지만 U_3O_8 및 MoO_3 와는 반응하지 않아 기체 생성물은 형성되지 않는 것으로 나타났다. 즉, Cl_2 및 HCl 의 경우 잔류 사용후핵연료가 생성물, 즉 $ZrCl_4$ 의 순도에 영향을 미치지 않는 것으로 확인되었다.

3. 결론

본 연구에서는 HSC code를 이용하여 3 종류의 염소화 반응물(Cl_2 , HCl , CCl_4)에 대한 Zry-4 피복관 및 잔류 사용후핵연료의 반응 거동 연구를 수행하였다. 계산 결과, CCl_4 의 경우 Zr 뿐 아니라, ZrO_2 의 Zr 성분을 회수하여 가장 높은 회수율을 얻을 수 있지만, UCl_6 및 $MoCl_5$ 가 기체 생성물로 함께 회수될 가능성이 높아 $ZrCl_4$ 의 순도가 낮아져 염소화 공정에 적합하지 않을 것으로 예상되었다. 반면, Cl_2 및 HCl 을 이용할 경우 ZrO_2 의 Zr 성분을 회수할 수는 없지만, 다른 물질들과의 반응성이 낮아 높은 순도의 $ZrCl_4$ 를 회수할 수 있을 것으로 기대되었다 [6].

4. 참고문헌

- [1] M. K. Jeon, J. W. Lee, K. H. Kang, G. I. Park, C. H. Lee, J. H. Yang and C. M. Heo, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 289, pp.417-422, 2011.
- [2] X. W. Chen, X. D. Bai, J. Xu and Q. G. Zhou, Journal of Nuclear Materials, Vol. 305, pp.8-13, 2002.
- [3] Outokumpu Research Oy, HSC Chemistry Webpage. <http://www.outokumpu.com/hsc>.
- [4] S. Sunder, N. H. Miller and W. H. Hocking, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 213-214, pp.503-505, 1994.
- [5] H. Kleykamp, Journal of Nuclear Materials, Vol. 131, pp.221-246, 1985.
- [6] M. K. Jeon, K. H. Kang, G. I. Park and C. H. Lee, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Accepted for publication.