

# LiCl-KCl 용융염에서 퇴역 증기발생기 전열관(Alloy-600) 전해정련 전산해석

김평화\*, 손성준, 황일순

서울대학교, 서울특별시 관악구 관악로1

\*peace8082@snu.ac.kr

## 1. 서론

국내 가압경수로(PWR) 한울 5,6호기 이전의 원전에는 건설 당시 증기발생기의 전열관 재료로 Alloy-600이 사용되었다. 가동년수 증가에 따라 Alloy-600 증기발생기 전열관에 1차측 응력부식균열(PWSCC)이 발생하였고, 균열부에  $^{60}\text{Co}$  등의 방사성 핵종이 침적되었을 경우 표면제염으로 제거가 힘든 문제점이 있다.

스웨덴의 Ringhals 퇴역 증기발생기 제염해체 사례를 보면, 증기발생기 총 방사능의 95%가 증기발생기 전열관에, 5%가 water chamber에 존재하였다. sand blasting의 표면제염과 용융제염(체적제염) 처리하여 약 310 톤의 증기발생기 폐기물 중 260톤의 금속을 재활용하도록 규제해제 받았다. 하지만 폐기물로 분류된 대부분이 증기발생기 전열관이었다. sand blasting은 표면제염이라는 한계가 있으며, 용융제염은 휘발성 방사성핵종들의 제거는 용이하지만 가장 중요한 방사성 핵종인 Co 핵종이 폐기물에 균일하게 분포하여 남아있는 한계를 가지고 있다는 연구결과가 있다.[1]

따라서 방사성 증기발생기 전열관을 재활용 또는 자체처분하기 위해서는 전열관에서 Co 핵종을 제거해야 한다. 본 연구에서는 서울대학교에서 개발한 1D 전산코드인 REFIN을 이용한 전해정련 전산모델링을 통하여 alloy-600에서 코발트핵종을 분리해 낼 수 있는지를 알아보려고 한다.

## 2. 본론

### 2.1 고리1호기 퇴역 증기발생기 전열관 Modeling

일반적으로 방사능을 나타내는 식은 다음과 같다.

$$\text{방사능}(Bq) = \text{원자 수} \times \ln 2 / \text{반감기}(\text{sec}) \quad (1)$$

1998년에 교체된 고리1호기 퇴역 증기발생기의 제염은 Table 1과 같으며, 전열관의 방사선량에 대한 선행연구를 보면 Table 2과 같이 나타난다 [1][2].

Table 1. Retired S/G Tube features of Kori-1[1]

전열관수 (개)	외경 (cm)	두께 (cm)	U-bend 최소반경 (cm)	U-bend 최대반경 (cm)
3,388	2.2	0.127	5.6	152.0

Table 2. The activity for the composition of crud in U-tube region[2]

Nuclide	Half life	Ratio (%)	Activity ( $\mu\text{Ci}$ )
Co-58	70.88d	55.81	4.996E+7
Co-60	5.271y	31.54	2.823E+7
Cr-51	27.70d	8.53	7.632E+6
remainder	-	4.12	3.698E+6
Total	-	100	8.952E+7

Table 2에서 전열관의 총방사능량에서 방사성 핵종인 Co가 차지하는 비율은 87% 이상이고, 그 다음 핵종인 Cr은 비율이 8.53%이고, 반감기가 27.7일로 짧으므로 본 연구에서는 방사성핵종으로 Co 핵종만을 고려하였다. 식(1)과 Table 1, Table 2의 값을 이용하여 전열관의  $^{58}\text{Co}$ 와  $^{60}\text{Co}$  총 질량을 구하면 각각 1.6E-3g, 2.45E-2g이 된다. 전열관과 방사성 Co 핵종의 질량비는 8.41E-10이 되고, 이 질량비를 전산해석 모델링에 반영하였다. 모델링 시 Alloy-600 조성은 선행연구의 자료를 사용하였고 Co를 제외한 불순물은 없다고 가정하고 불순물의 비율은 Ni에 포함시켰다[3].

Table 3. Chemical composition of the Tube[3]

Composition	Ni	Cr	Fe	Co
Wt%	74.61	15.36	9.98	0.05

### 2.2 Alloy-600 전해정련 REFIN 전산 해석

REFIN은 전류값을 이용해서 전극표면의 전위차를 계산하고, 전위차값을 이용하여 이온의 농도를 계산한다. 본 연구에서는 LiCl-KCl 용융염계에서 초기  $\text{NiCl}_2$ 농도(0.35wt%, 0.30wt%, 0.25wt%, 0.20wt%, 0.15wt%)에 따라 Co 핵종의 음극전착 거동을 확인하는 전산해석을 수행하였다. 전산해석을 위한 REFIN 입력 값은 Table 4와 같다. 표준

환원전위 및 확산계수는 문헌조사를 하였으며 교환 전류밀도 및 이동도 계수는 가정을 하였다.

Table 4. Input data for REFIN simulation[4]

Variables	Value
Standard reduction potential vs $Cl_2/Cl^-(V)$	Ni -1.011
	Co -1.207
	Cr -1.641
	Fe -1.388
Diffusion Coefficient in molten salt ( $cm^2/s$ )	Ni 3.81E-5
	Co 4.95E-5
	Cr 2.5E-5
Exchange Current density( $A/cm^2$ )	1.0E-6
Transfer coefficient	0.5
Anode / Cathode area ( $cm^2$ )	100
Current density ( $A/cm^2$ )	0.05
Anode mass (g)	100+8.41E-10
LiCl-KCl Molten-salt mass (g)	20000
$NiCl_2$ concentration in Molten salt (wt%)	0.35~0.15

전산화석 결과, LiCl-KCl 용융염 내  $NiCl_2$  농도에 따라 양극 전해거동은 차이가 없었으나, 음극의 경우  $NiCl_2$ 의 농도에 따라 음극에 전착되는 Co 거동이 다르게 나타났다. 음극에 전착되는 핵종은 표준 환원전위에 따라 Ni이 가장 먼저 전착되었으나, 용융염내 Ni이온이 충분하지 않으면, Co 핵종이 전착되는 결과가 나타났다.  $NiCl_2$  0.35wt%에서 양극 및 용융염의 Ni이 대부분 음극에 전착되는 결과가 나타났다. Co 핵종은 음극에 전착되지 않음을 알 수 있다. 그 이외의 농도에 대해서는 Co가 음극에 전착되는 결과나 나타났다. Co 전착 시점은  $NiCl_2$ 의 용융염 내 농도가 작을수록 빨리 나타났다.

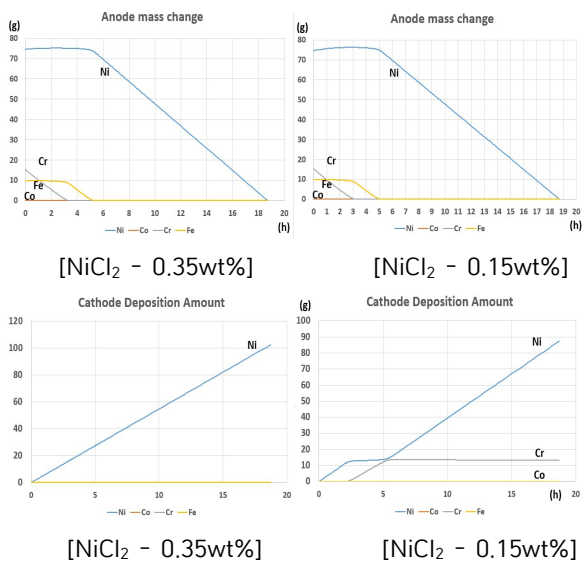


Fig. 1. element dissolution at anode and deposition at cathode during Electrorefining Alloy-600.

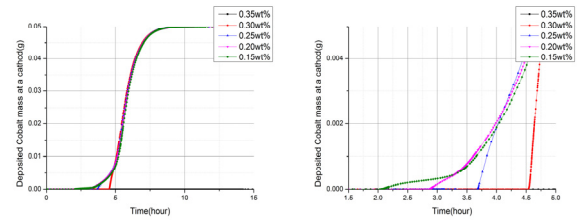


Fig. 2. Cobalt deposition at cathode during Electrorefining Alloy-600.

### 3. 결론

본 연구에서는 LiCl-KCl 용융염에서 퇴역증기발생기 전열관(Alloy-600)의 전해정련 전산화석을 수행하였다. REFIN 전산화석 결과, 전해정련시 용융염 내의 Ni이온이 충분하면, Co의 음극전착 없이 순수 니켈을 음극에 전착시킬 수 있음을 확인 할 수 있었다. Lab-scale의 실험을 통한 실증이 필요 하지만, 이 기술이 상용화 된다면 퇴역 증기발생기 전열관 폐기물을 상당량 자체 처분할 수 있고, 회수되는 니켈 금속을 재활용 할 수 있을 것이다.

### 4. 감사의 글

이 논문은 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행한 연구입니다. (NRF-2011-0031839)

### 5. 참고문헌

- [1] 한국원자력연구원, "S/G 등 원전 발생 대형 금속성 폐기물의 감용 및 자체처분 기술개발", 지식경제부, KAERI/RR-3478/2010, 2014.
- [2] 이춘식, 이재기, "증기발생기 수실의 방사선장 특성 및 작업자 유효선량의 평가", 방사성방어학회지, Vol.24 No.4, 209-217(1999).
- [3] G.P.AIREY, "The Effect of Carbon Content and Thermal Treatment on the SCC Behavior of Inconel Alloy 600 Steam Generator Tubing", National Association of Corrosion Engineers, Vol.35 No.3(1979).
- [4] 박재영, "LiCl-KCl 용융염 기반 사용후 핵연료 방사화 지르칼로이-4 피복관 전해정련", 박사학위논문, 2014.