

선진 핵연료주기 시설(AFC)의 부식건전성 조사, 분석

황 성 식

한국원자력 연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 998-111, 305-353
(2012년 9월 27일 접수, 2012년 12월 12일 수정, 2012년 12월 12일 채택)

Corrosion Evaluation for Advanced Fuel Cycle Facilities

Seong Sik Hwang

Korea Atomic Energy Research Institute 989Gil 111 Daedeokdaero, Yuseong, Daejeon, Korea 305-353
(Received September 27, 2012; Revised December 12, 2012; Accepted December 12, 2012)

The amount of spent fuel from nuclear power plants has been increasing. An effective management plan of the spent fuel becomes a critical issue, because the storage capacity of each plant will reach its storage limit in a few years. The volume of high toxic spent fuel can be reduced through a fuel processing. Advanced Fuel Cycle (AFC) system is considered to be one of the options to reduce the toxicity and volume of the spent fuel. It is necessary to set up a test facility to demonstrate the feasibility of the process at the engineering scale. The objective of the work is a development of the safety evaluation technology for the AFC system. The evaluation technology of the AFC structural integrity and processes were surveyed and reviewed. Key evaluation parameters for the main processes such as electrolytic reduction, electrorefining, and electrowinning were obtained. The survey results may be used for the establishment of the AFC regulatory licensing procedure. The establishment of the licensing criteria minimizes the trials and errors of the AFC facility design. Issues taken from the survey on the regulatory procedure and design safety features for the AFC facility provide a chance to resolve potential issues in advance.

Keywords : AFC system, structural integrity, electrolytic reduction, electrorefining, electrowinning

1. 서 론

원자력 발전소의 사용 후 핵연료를 장수명 핵종의 분리를 통해 고준위 폐기물의 부피 및 관리기간을 줄이고,¹⁾ 초우라늄(Transuranic Elements, TRU)의 재활용을 통해 방사선량을 줄이는 것을 목적으로 하는 선진핵주기(Advanced Fuel Cycle, AFC)시설 관련하여 국내에서는 파이로 기술(Pyro processing)에 대한 본격적인 연구개발에 착수하였고,²⁾ 경제성, 안전성, 지속성 및 핵 비확산성에 부합하는 파이로 건식처리기술 개발을 추진하고 있으며 공학규모의 파이로 건식처리시설을 계획하고 있다. 일본에서도 고속로용 핵연료 사이클을 확립하기 위한 효과적인 방안을 찾는 목적으로 연구하고 있다.³⁾ 미국에서는 비 핵확산성 원자로와 재처리 기술을 명시한 정부 정책을 발간한바 있다.⁴⁾

선진핵연료주기 관련 기술수준은 정련연계 금속전환장치, 연속식 전해정련장치, 폐기물발생 최소화를 위한 폐염재생·고화핵심기술개발을 하고 있는 중이며, 모의사용 후핵연료(SimFuel)를 이용한 목표성능확보 및 공학규모의실

험(Mock-up) 공정장치를 설계하고, 파이로 일관공정 구축을 위한 공학규모의 실험 시설(Pyroprocess Integrated inactive DEMonstration Facility, PRIDE)의 개념설계 및 상세설계 완료한 단계이다. PRIDE시설 원격운전 장치와 핵물질안전조치 핵심기술 개발 및 공학규모시설의 모의 시험장치를 구축하고 있는 단계이다.

선진핵연료주기시설 관련 규제기술과 관련하여 인허가를 위한 규제체계 및 안전성 평가방법 등의 개발이 필요한 단계이다. 특히 관련기기와 제반 공정에서 재료의 내식성을 평가하는 기준마련이 시급하다.

본 논문에서는 AFC의 주요 세 공정인 전해환원, 전해정련, 전해제련공정의 실험변수를 조사하고 공정 시설의 부식가능성평가를 위한 필요항목을 조사분석하였다.

2. 연구 방법

2.1 공정별 세부 사항 분석

2.1.1 전해환원(Electro Reduction)

전해환원 공정이 수행되는 작업환경은 고온 (650 ℃)에서 수분흡착성이 큰 용융염 (LiCl-Li₂O salt)을 사용하며,

* Corresponding author: sshwang@kaeri.re.kr

전해환원 장치에서 Inert 양극을 사용할 경우, 양극에서 O₂ gas가 발생한다. 전해환원 공정은 다음 2가지 세부공정으로 이루어진다.^{5),6)} 그 첫 번째는 전해환원공정으로서 고온의 LiCl-Li₂O 전해질 중에서 전기화학적으로 산화물을 금속으로 전환하며, 두 번째 공정인 전해환원 음극공정(Cathode Process)에서는 생산된 금속전환체 중에 포함된 잔류염을 고온, 저압에서 증류하여 금속전환체로부터 분리한다.

각각의 작업조건은 아래의 두 가지로 대별된다. 전해환원 공정의 경우 650 °C의 LiCl-Li₂O salt, 상압분위기이며, 전해환원 음극공정은 900 °C 이하, (Ar 기체 공급 + 부압) 조건에서 증류조건이다.

전해 환원 공정은 Oxide reduction by In-Situ generated Li metal: LiCl molten salt 내의 Li₂O 농도에 의존하며 아래의 식으로 반응 구동력을 표현할 수 있다.

$$E(v) = E_0 + RT / nF \ln(aLi_2O) = -2.47 + 0.0398 \times \ln(aLi_2O)$$

In-Situ generated Li metal반응에 의한 산화물 환원(Oxide reduction)이 일어나기 위해서는 Li₂O의 농도가 3%이하여야 한다. 이 과정에 산소발생전위는 양극 방향으로 증가한다. 따라서 Li₂O농도에 따른 반응용기 부식속도 측정자료가 필요하다.

전해환원 반응에서는 Cathode processor의 반응염 온도인 650 °C, 725 °C에서의 용기,전극에 관련된 부식자료가 필요하다. 또한 cathode basket의 후보재료는 무엇으로 할 것인지에 대한 방안도 강구하여야 할 것이다. 기준 전극으로 사용된 Pt의 문제점 및 LiPb의 개선점에 대한 검토도 필요하다.

전해환원 공정에서의 기자재 목록 및 그 재료는 아래와 같다. 즉, 전해환원 공정에서 전해환원 내부/외부 반응기는 Alloy 625, 전해환원 반응기 플랜지는 type-316, 전해환원 반응기 Heat Shield는 Alloy 625, 전해환원 반응기 양극 덮개(Shroud)는 탄탈륨, 전극은 Alloy 625(음극 바스켓), 백금(양극)을 각각 사용한다.

전해환원 음극공정에서 음극공정 반응기는 Alloy 625를, 음극공정 반응기 플랜지는 type-316을 사용한다.

2.1.2 전해정련(Electro Refining)

전해정련 공정이 수행되는 작업환경은 고온(500 °C)에서 수분흡착성이 큰 용융염(LiCl-KCl salt)이며 UCl₃ 제조 시 Cl₂ gas를 사용한다. 전해정련 공정은 다음 4가지 세부공정으로 이루어져 있다. (1) UCl₃ 제조: Cl₂ gas 및 액체 Cd를 이용하여 UCl₃를 제조, (2) 전해정련: 고온의 LiCl-KCl 전해질 중에서 전기화학적으로 U 회수, (3) 염증류: 회수된 U 중에 포함된 염을 고온, 저압에서 증류, (4) 잉곳 제조: 염이 제거된 U를 이용하여 고온에서 잉곳제조.

작업조건은 아래의 4가지로 대별된다. UCl₃ 제조 공정은

600 °C의 LiCl+KCl salt, 600 °C Cd, 상압, Cl₂ gas flow - 3 bar 이내에서 1 l/min 유량(Lab-scale) 조건이며, 전해정련 공정은 500 °C의 LiCl+KCl salt, 상압의 조건이고, 염증류 공정은 900 °C, 1 torr 이하에서 증류공정이며, 잉곳 제조 공정은 1300 °C, 상압의 Ar 분위기에서 운전, 10⁻² torr 운전 고려해야 하고 수냉식의 경우 water flow(압력 및 유량은 미정)조건이다. 양극전위를 -0.5 V 이하로 유지하기 위한 기준전극으로 무엇을 사용할지에 대한 검토가 필요하다.

전해정련에서의 기자재 목록 및 재료는 아래와 같다. UCl₃ 제조 공정에서 삼염화우라늄 제조기는 type-310S를 사용하며, 삼염화우라늄 펠렛제조기는 type-316L을 사용한다. 전해정련 공정에서 전해정련 반응기는 type-310S를, 전해정련 반응기 플랜지는 type-304를, 전착물이송기는 type-316L을, 전극은 type-304(anode), Graphite(cathode)을 각각 사용한다.

염증류 공정에서 우라늄 전착물 공급 버퍼탱크는 type-304를, 염증류기는 type-310S, 우라늄 전착물 회수기기는 type-304S를 각각 사용한다. 잉곳 제조 공정에서 우라늄 잉곳 주조 도가니는 Graphite coated with ceramic, 용융로 틸팅장치는 type-304S, 몰드는 Graphite coated with ceramic을 각각 사용한다.

2.1.3 전해제련(ElectroWinning)

전해제련 공정은 고온 및 수분흡착성이 큰 용융염(LiCl-KCl salt)의 작업환경에서 수행되며, Liquid Cadmium Cathode(LCC) 및 Residual Actinide Recovery(RAR) 공정에서는 Cl₂ gas가 발생한다.

전해제련 공정은 다음 3가지 세부공정으로 이루어져 있다. (1) LCC공정: 500 °C의 LiCl-KCl 전해질에서 Cd 음극으로 U/TRU(Transuranic Elements) 회수, (2) RAR 공정: 500 °C의 LiCl-KCl 전해질에서 Cd 음극으로 U/TRU 회수, (3) Cd 증류: LCC 및 RAR 공정에서 음극으로 사용된 Cd(염 포함)를 고온, 저압에서 증류하여 U/TRU 회수.

작업조건은 아래의 세 가지로 대별된다. LCC 공정은 500 °C의 LiCl+KCl salt, 상압조건이며, RAR 공정도 500 °C의 LiCl+KCl salt, 상압조건이고, Cd 증류 공정은 900 °C, 10 torr 이하에서 증류조건이다.

전해제련 공정에서는 액체 Cd과 공융염의 반응에 대한 상세검토가 필요하다. 공융염 안에서의 액체 Cd의 안정성 및 반응용기의 내식성도 파악하여야 한다.

전해제련에서의 기자재 및 재료는 아래와 같다. 즉, LCC 공정의 전해제련 반응기와 전해제련 반응기 플랜지 및 LCC 수직이동 장치는 type-316을, Cd 음극 도가니는 Al₂O₃, 전극은 Glassy carbon(anode), Cd(cathode)을 각각 사용한다. RAR공정의 전해제련 반응기 및 전해제련 반응기

Table 1. Test variables of the processes and required evaluation terms

Process	Temp. (°C)	Conditions	Vessel material	Test environment	Reaction	Evaluation terms
1. Electro Reduction	650	○LiCl+Li ₂ O ○Current density: 120mA/cm ²	Ni base(Haynes 230, 263, alloy 625)	Ar+He gas	○Reduction to metallic U(>99%) ○Anode: O ²⁻ → 1/2O ₂ +2e ⁻ ○Cathode: 2Li ⁺ → 2e ⁻ → 2Li U ₃ O ₈ +16Li → 3U+8Li ₂ O Li ₂ O → 2Li ⁺ +O ²⁻	-Materials(Vessel, Electrode) -Corrosion resistance of the Materials
2. Electro Refining	>450	LiCl+KCl	Anode basket: Contains reduced metal(stainless steel(304, 316))	Ar	○Split of U from metal source(U, TRU, FPs) ○Anode: U → U ³⁺ +3e ⁻ Nd → Nd ³⁺ +3e ⁻ Pu → Pu ³⁺ +3e ⁻ ○Cathode: U ³⁺ +3e ⁻ → U	-Materials(Vessel, Electrode) -Corrosion resistance of the Materials
3. Electro Winning	>450	LiCl+KCl	Anode: not defined Cathode: Liquid Cd	Ar	○ElectroWinning of TRU ○Acquiring of U and TRU on liquid cathode from molten salt ○Anode: 2Cl ⁻ → Cl ₂ +2e ⁻ ○Cathode: U ³⁺ +3e ⁻ → U TRU ³⁺ +3e ⁻ → TRU RE ³⁺ +3e ⁻ → RE	-Materials(Vessel, Electrode) -Corrosion resistance of the Materials

플랜지와 LCC 수직이동 장치는 type-316을, Cd 음극 도가니는 Al₂O₃을, 전극으로는 Glassy carbon (anode), Cd (cathode)을 각각 사용한다. Cd 증류 공정에서 상, 하부 플랜지는 type-316L을, 증류탑은 type-310S, Cd 회수 용기는 type-316L을, 상부 도가니는 Graphite를 사용한다.

2.2 공정별 평가 필요항목 조사

AFC의 주요 세 공정인 전해환원, 전해정련, 전해제련공정의 실험변수를 조사하고 아래와 같이 평가 필요항목을 표 1과 같이 정리하였다.

2.3 각 공정에서의 재료 부식가능성 조사

2.3.1 전해환원

Hot-cell 내에 수분 및 산소가 일정 수준 이하로 유지되는 경우, 재료의 부식은 고려하지 않아도 되며 고온 O₂ gas 사용으로 인한 부식을 고려해야 하나 전해환원 양극에서 발생하는 고온 O₂ gas는 탄탈륨 양극 덮개 내부에 한정시킨 채로, 배기시설로 배출하여 전해환원 장치의 부식을 방지할 수 있다. 전해환원 및 전해환원 음극 공정 장치에서는 Passive Cooling 개념을 도입하여, 냉각수 사용이 배제되므로, 물에 의한 부식도 고려하지 않아도 된다. Fig. 1은 전해환원공정의 개략도이다.⁷⁾

2.3.2 전해정련

이 경우에도 Hot-cell 내에 수분 및 산소가 일정 수준

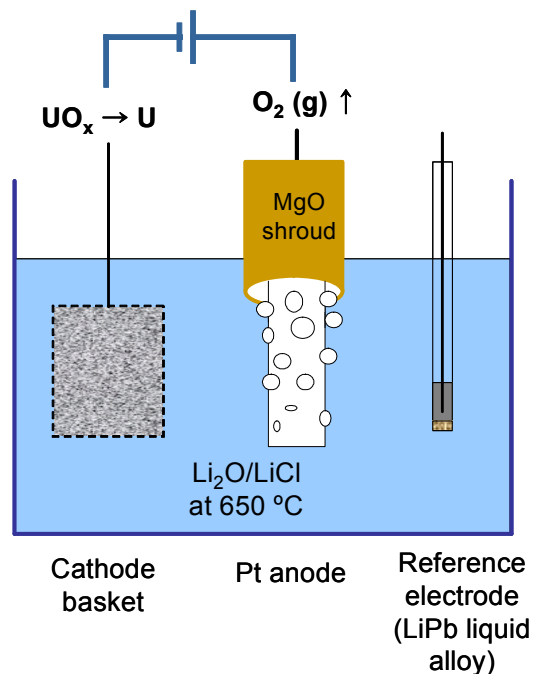


Fig. 1. Schematic of Electro Reduction.

이하로 유지되는 경우, 재료의 부식은 고려하지 않아도 된다. 그러나 고압의 Cl₂ gas 사용으로 인한 부식의 가능성이 있으므로 자체 감지기 및 배기시설 설치를 통하여 관리할 필요가 있다. 우라늄 잉곳 제조 공정에서 수냉 코일을 사용하게 되는 경우 물에 의한 부식을 고려해야 한다. 전해정련

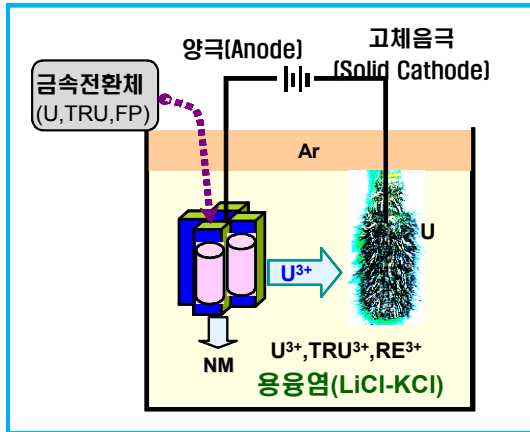


Fig. 2. Schematic of Electro Refining.

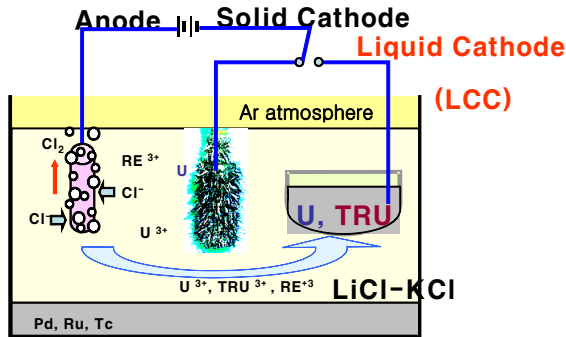


Fig. 3. Schematic of Electro Winning.

의 개략도를 Fig. 2에 나타냈다.⁷⁾

2.3.3 전해 제련

Hot-cell 내에 수분 및 산소가 일정 수준 이하로 유지되는 경우, 재료의 부식은 고려하지 않아도 된다. LCC, RAR 공정 중에 Cl₂ gas 발생으로 인한 주변기기 부식의 가능성이 있으므로 자체 감지기 및 배기시설 설치를 통하여 관리할 필요가 있다. LCC, RAR, Cd 증류공정에서 플랜지의 O-ring을 보호하기 위해 수냉 코일을 사용하게 되는 경우 물에 의한 부식을 고려해야 한다. 전해제련의 개략도를 Fig. 3에 나타냈다.⁷⁾

2.4 사고사례 및 안전도 증진대책 조사

공정 안전성 평가기술을 조사/검토하였다. 사고사례는 습식 처리 시설에만 한정되며 건식공정에서는 아직까지 없다.^{8),9)} 공정자체에 사고 가능성은 있으며 산소 및 수분이 있는 경우 사고 가능성은 더 높은 것으로 파악되었다. 인적 오류에 의한 사고 가능성이 더 큰 것으로 파악되었다. 시설/공정의 안전도 증진을 위한 대책으로서는 1회 실험의 batch 질량 제한 규정을 도입할 필요가 있고, 공정내 fissile 물질

의 잔류 가능성에 주의가 필요하며, 공정/시설의 산소 농도 측정장치의 정밀도 확보 방안 및 검교정 주기 설정이 필요한 것으로 파악하였다. 공정/시설의 수분 측정장치의 정밀도 확보 방안 및 검교정 주기 설정도 필요한 것으로 조사하였다.

2.5 AFC 시설·공정 안전성 주요 검토항목 조사

국외의 관리기준에 기초한 시설관리 일반 부문의 검토필요항목은 아래의 6개로 조사되었다.¹⁰⁾ (1)1회 실험의 batch 질량 제한 규정의 도입, (2)공정내 fissile 물질의 잔류 가능성에 주의 요망, (3)공정/시설의 산소 농도 측정장치의 정밀도 확보 방안 및 검교정 주기 설정 필요, (4)공정/시설의 수분 측정장치의 정밀도 확보 방안 및 검교정 주기 설정 필요, (5) 실험 후 방사성물질의 보관시 용기 부식억제방안에 관한 사항, (6)시설의 화재폭발에 관련 고려(난연성, 불연성재료로 시공)

방사성 물질의 '허가 가능한 제한치'를 어느 정도로 해야 할지 검토할 필요가 있으며 '일본규체제' 재처리시설의 설계 및 공사방법-2000의 (재료 및 구조) 항에는 아래와 같은 방안으로 관리할 것을 법으로 정하고 있다.

제6조 ① 재처리 시설에 속하는 용기 및 관, 이들을 지지하는 구조물 중, 재처리 시설의 안전을 확보하는데 중요한 것(이하 이 항에 있어 「용기 등」이라 한다)의 재료 및 구조는 해당 용기 등이 그 설계상 요구되는 강도 및 내식성을 확보할 수 있는 것이어야 한다.

② 재처리 시설에 속한 용기 및 관 중, 재처리 시설의 안전을 확보하는데 중요한 것은 적절한 내압 시험 또는 누출 시험을 행할 때, 이것에 견디고, 현저한 누출이 없도록 시설하여야 한다.

◦ 재처리시설 안전심사 지침

(최종개정 : 2006년 9월 19일)

지침 15. 화재·폭발에 대한 고려

- (a) 재처리시설에서 안전상 중요한 시설은 가능한 불연성 또는 난연성 재료를 사용하는 설계로 할 것
- (b) 재처리시설에서 가연성 또는 열적으로 불안정한 물질을 사용하거나 이를 생성하는 계통 및 기기는 화재·폭발을 방지하기 위해 착화원의 배제, 과도한 온도상승의 방지대책, 가연성물질의 누설방지대책, 혼입방지대책 등 적절한 대책이 강구되는 설계로 함과 동시에 적절한 열 및 화학적 제한치를 만들어 둘 것
- (c) 화재 확대를 방지하기 위해 적절한 감지, 경보계통 및 소화 시설이 설치되어 있음과 동시에 화재에 의한 영향의 경감을 위해 적절한 대책이 강구되는 설계일 것
- (d) 화재·폭발 발생을 상정하더라도 격납기능이 적절하게 유지되는 설계일 것.

3. 요약

1) 선진 핵연료주기시설 관련 규제기술과 관련하여 인허가 안전심사의 경험이 없으며, 선진 핵연료주기시설 인허가를 위한 규제체계 및 안전성 평가방법 등의 개발이 필요한 단계이며 관련기와 제반 공정에서 재료의 내식성을 평가하는 기준마련이 시급하다.

2) 선진 핵주기시설 관련 국내 기술수준을 분석하였고 그 핵심 공정인 전해환원, 전해정련, 전해제련공정의 실험변수를 조사하고 평가 필요항목을 정리하였다.

3) 전해환원과 전해정련공정의 경우 Hot-cell 내에 수분 및 산소가 일정 수준 이하로 유지되는 경우, 재료의 부식은 고려하지 않아도 되나 우리나라 잉곳 제조 공정에서 수냉 코일을 사용하게 되는 경우 물에 의한 부식을 고려해야 한다.

4) 전해 제련공정의 경우 LCC, RAR, Cd 증류공정에서 플랜지의 O-ring을 보호하기 위해 수냉 코일을 사용하게 되는 경우 물에 의한 부식을 고려해야 한다.

참고 문헌

1. IAEA, *IAEA-TECDOC-985*, Accelerator Driven System: Energy Generation and Transmutation of Waste, Status Report (1997).
2. E. H. Kim, *Physics and High Technol.*, March, 14 (2006).
3. T. Inoue, *Presentation at 9th OECD/NEA P & T IEM*, An Overview of CRIEPI Pyroprocessing Activities, Nimes, France (2006).
4. A. Andrews, *CRS report for Congress*, Nuclear Fuel Reprocessing: U.S. Policy, Development Order Code RS22542 Updated March 27, <http://www.fas.org/sgp/crs/nuke/RS22542.pdf> (2008).
5. H. S. Lee, G. I. Park, K. H. Kang, J. M. Hur, J. G. Kim, D. H. Ahn, Y. Z. Cho, and E. H. Kim, *Nucl. Eng. Technol.*, **43**, 317 (2011).
6. K. C. Song, H. S. Lee, J. M. Hur, J. G. Kim, D. H. Ahn and Y. Z. Cho, *Nucl. Eng. Technol.*, **42**, 131 (2010).
7. J. G. Kim, *Workshop on Research for Pyroprocess Research between KINS and KAERI*, Aug. 25 (2010).
8. FNC Technology, *Criticality Studies for Pyroprocesses KINS-KAERI Workshop*, 2010.8.25~26, Busan, Korea.
9. R. M. Lell, R. D. Mariani, E. K. Fujita, R. W. Benedict, R. B. Turski, *Criticality safety evaluation of the fuel cycle facility electrorefiner*, ANL/FC/CP-79115 (1993).
10. S. Y. Jeong, *KINS/RR-779*, Review Report on the Regulatory System and Legislation for the Spent Fuel Recycling of Japan (2010).