

KAERI/AR-630/2002

기술 현황 분석 보고서  
경수로 사용후핵연료 피복관의 특성

A State of the Art Report on the Characterization  
of the spent PWR Cladding Hull

KAERI

한국원자력연구소

# 제 출 문

한국원자력연구소 소장 귀하

본 보고서를 “건식공정 고방사성 핵물질 처리기술개발”과제의 “경수로 사용후핵연료 피복관의 특성”에 관한 기술현황 분석보고서로 제출합니다.

2002년 4월 일

주저자 : 신진명

공저자 : 박장진

이호희

양명승

## 요 약 문

핵연료주기 공정에서 가압경수로(PWR) 사용후핵연료가 탈피복된 후 피복관 물질과 hardware가 고체 폐기물로 발생하게 된다. 사용후핵연료의 탈피복 과정에서 생성된 피복관 폐기물을 hull이라고 하며 이것은 alpha 핵종을 함유한 폐기물로 취급된다. Zircaloy-4 피복관은 원자로에서 핵분열 반응으로 생성된 actinide와 핵분열 생성물(fission product) 그리고 조사생성물(activation product)들로 오염되어 있으므로 취급 및 처리에 상당한 주의가 필요하다. 또한 피복관 폐기물의 처리, 고정화 및 최종처분을 위한 안정성의 확보와 monitoring을 위해 그 특성을 파악하는 일은 매우 중요한 일이다.

본 보고서에서는 PWR 피복관 폐기물이 갖는  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -activity, 방사성 핵종의 농도, 방사능 분포 및 기계적 특성 등을 조사하여 비교·분석하였다. 또한, 피복관의 제염, 관리 및 최종 처리법에 대해 연구된 기술들에 대하여 고찰하였다.

향후 핵연료주기 기술개발에 따른 PWR 피복관 폐기물의 최종처분을 위한 방법이 국내 실정에 적합하게 모색되어야 한다. 따라서 DUPIC 공정에서 발생하는 피복관의 특성을 여러 분석법을 통해 관찰할 필요성이 있다.

## SUMMARY

Solid wastes including cladding materials and fuel hardware were generated from the nuclear fuel cycle facility after the spent nuclear fuel rods of pressurized water reactors (PWRs) were decladded. Zircaloy-4 cladding waste, called hull, resulting from the decladding of PWR spent fuels represent one of the major sources of alpha-bearing solid waste generated during the nuclear fuel cycle. Due to the cladding waste are contaminated with actinides, fission products and activation products, their characteristics are of great importance not only for the safety of final disposal but also for other managements.

In this study, a variety of characterizations of PWR cladding hulls, such as  $\alpha$ -/ $\beta$ -/ $\gamma$ -activities, radionuclide concentrations, activity distribution and mechanical properties, etc., have been reviewed and compared with earlier investigations. This report also discusses decontamination, conditioning and disposal options of the cladding hull under consideration.

The suitable managements of PWR cladding hull wastes from the nuclear fuel cycle need to be considered in accordance with the domestic surroundings in order to dispose finally. Therefore, the characterization of the cladding waste originated in DUPIC process should be carried out by various analysis methods.

# 목 차

요약문 .....	1
제 1 장 서론 .....	7
제 2 장 DUPIC 핵연료 제조공정 .....	9
제 1 절 집합체 해체 및 연료봉 절단 공정 .....	9
제 2 절 탈피복, 분말처리 및 소결체 제조공정 .....	10
제 3 장 피복관의 특성 .....	16
제 1 절 피복관과 hardware의 조성 .....	17
제 2 절 분석 .....	21
제 3 절 PWR 피복관의 특성 .....	30
1. 선량률 및 시각관찰 .....	30
2. beta/gamma 방사능 .....	30
3. Actinide 특성 .....	32
4. 방사능 분포 .....	32
5. 피복관의 산화막 .....	48
6. 연소도의 영향 .....	53
7. 피복관과 hardware의 열 발생량 .....	56
8. 물리 및 기계적 특성변화 .....	59
제 4 절 피복관의 Monitoring .....	60
제 4 장 피복관의 처리 및 처분 .....	63
제 1 절 피복관 폐기물 관리 .....	64
제 2 절 피복관의 제염 .....	64
1. HF 제염공정 .....	66
2. 초음파 세척 .....	67
3. 전기화학적 방법 .....	67
4. 화학적 방법 .....	68
제 5 장 결론 .....	71
참고문헌 .....	73

## 표 목 차

Table 3-1.	Hull and cap characteristics .....	18
Table 3-2.	Properties of Zircaloy, stainless steel and inconel alloys used in fuel elements .....	19
Table 3-3.	Cladding and hardware materials of Korean PWR fuel element (KOFA 17×17) .....	20
Table 3-4.	Inventories of uranium and $\alpha$ -emitters .....	22
Table 3-5.	Inventories of $\beta$ -/ $\gamma$ -emitters .....	22
Table 3-6.	Origin and appearance in various PWR .....	34
Table 3-7.	Mean fission and activation product activities in Zircaloy-4 hulls .....	35
Table 3-8.	Activation nuclides in cladding waste .....	36
Table 3-9.	Alpha activities in Zircaloy-4 hulls .....	37
Table 3-10.	Actinide concentrations and isotope compositions in Zircaloy-4 hull .....	38
Table 3-11.	Calculated(ORIGEN code) and analyzed significant TRU elements in base metal of two PWR fuel hulls .....	43
Table 3-12.	Concentration of radionuclides in the spent fuel cladding .....	54
Table 3-13.	Thermal power of the hulls and caps (at conditioning time 3 years after discharge from reactor) .....	57
Table 3-14.	Thermal power evolution versus time .....	57
Table 3-15.	Effects of reactor irradiation on properties of Zircaloy .....	59
Table 3-16.	Methods for monitoring hulls .....	62
Table 4-1.	Possible surface treatments for stainless steel and Zircaloy .....	70

## 그 립 목 차

Fig. 2-1. Block flow diagram of DUPIC fuel fabrication process. ....	12
Fig. 2-2. Detailed process in PIEF. ....	13
Fig. 2-3. Detailed powder manufacturing process. ....	14
Fig. 2-4. Detailed pellet manufacturing process. ....	15
Fig. 3-1. Procedure for isotope dilution analysis of U and Pu. ....	26
Fig. 3-2. Procedure for $\alpha$ -spectrometry of Zircaloy hulls. ....	27
Fig. 3-3. Procedure for neptunium neutron activation analysis. ....	28
Fig. 3-4. Procedure for the mutual separation of actinides using an anion exchanger. ....	29
Fig. 3-5. Autoradiographs of PWR Zircaloy-hull. ....	39
Fig. 3-6. Distribution of total alpha and plutonium activity in a piece of PWR UO <sub>2</sub> fuel cladding (Saxton Reactor, USA). *The alpha activity in the outer corrosion product layer was not determined separately from the inner corrosion product layer and was assumed to be low. ....	42
Fig. 3-7. Procedure for coating the specimens used in examining the distribution of radionuclides by stepwise etching from the inner surface. ....	44
Fig. 3-8. Distribution of the main radionuclides in the cladding of 6,900 MWd/t burnup. ....	45
Fig. 3-9. Distribution of the main radionuclides in the cladding of 29,400 MWd/t burnup. ....	46
Fig. 3-10. Distribution of the gross alpha activity in the cladding of 29,400 MWd/t burnup. ....	47
Fig. 3-11. SEM images of the Zircaloy inner surface a: Zircaloy-4, b: Zirconium oxide. ....	50
Fig. 3-12. SIMS depth profile on the inside of a Zircaloy hull intensities normalized to mass 106 (ZrO <sup>+</sup> ). ....	51

Fig. 3-13. SIMS depth profile on the inside of a Zircaloy hull. Fission product intensities vs. surface depth. ....	52
Fig. 3-14 Gross activities of $\alpha$ emitters on the inner and outer surface of the cladding as a function of mean fuel burnup. ....	55
Fig. 3-15. Heat generation in hull and structure materials associated with a PWR and a BWR reactor. ....	58
Fig. 4-1. Conditioning process options for hulls and hardware (Heavy outlines indicate practices currently in use). ....	65
Fig. 4-2. Schematic diagram of ultrasonic system. ....	69

## 제 1 장 서 론

가압경수로(PWR) 사용후핵연료를 다시 가공하여 중수로(CANDU)의 핵연료로 활용하고자 하는 경·중수로 연계핵연료주기 기술인 DUPIC(Direct Use of Spent PWR Fuel in CANDU reactors) 공정에서는 필연적으로 방사성 폐기물이 발생하게 된다. DUPIC 공정은 건식공정이기 때문에 발생하는 방사성폐기물의 형태는 고체폐기물과 휘발성(volatile) 및 준휘발성(semi-volatile) 폐기물로 이루어져 있다. 특히 고체폐기물 중에는 피복관 물질과 핵연료집합체 hardware가 존재하는데, 사용후핵연료가 탈피복(decladding)된 후 alpha 함유 폐기물인 피복관 조각이 상당량 발생한다[1].

PUREX 공정 같은 습식 재처리(wet reprocessing)에서는 연료봉을 수 cm 길이로 절단한 후 피복관 제거공정(chop and leach process)에서 연료봉내 산화물 연료(UO<sub>2</sub> pellet)가 질산에 용해(dissolution)되어 탈피복이 이루어진다. 이때 용해되지 않고 용해잔재로 남아있는 피복관 조각을 hull이라 한다.

건식 핵연료 가공기술인 DUPIC 핵연료 제조공정에서는 절단한 핵연료봉을 slitting machine으로 slitting 한 후 OREOX furnace에서 산화에 의한 탈피복을 핵연료가 탈피복되어 Zircaloy-4 피복관이 방사성 폐기물로 발생된다. 사용후핵연료의 Zircaloy-4 피복관은 TRU(transuranic) 분말을 함유하고 있는 고체폐기물로서 피복관 표면에 부착되어 있는 U과 Pu은 핵연료의 회수율에 영향을 준다.

가압경수로 사용후핵연료에서 폐기물로 배출되는 피복관 조각은 방사성 물질로 오염되어 있어서 처리와 취급에 유의하여야 한다. 사용후핵연료 피복관을 처분하기 위한 많은 방법들이 연구되고 있는데, 향후 최종적으로 처분하

기 전에 이들의 alpha/beta/gamma emitter들에 의한 오염정도를 평가하고 방사능 핵종들을 정량적으로 파악하는 일은 매우 중요한 일이라 할 수 있다. 그리하여 이러한 자료들은 피복관의 취급과 수송의 안정성, 방사능 준위의 monitoring, 제염과 후속 처리 및 고정화를 위한 기초 자료로 활용될 수 있을 것이다.

DUPIC과 같은 건식공정에서 발생하는 피복관에 대한 연구는 거의 전무한 실정이며 앞으로 DUPIC 핵연료가 개발됨에 따라 피복관 폐기물이 상당량 발생할 것이다. 따라서 본 보고서에서는 기존의 습식 및 건식공정에서 연구된 피복관의 특성들과 제염 및 처리·처분방법들에 대한 실태를 알아보고, DUPIC 방사성폐기물로서 피복관의 처리를 위한 고찰을 하였다.

## 제 2 장 DUPIC 핵연료 제조 공정

DUPIC 핵연료 제조공정은 PIEF에서의 경수로 사용후핵연료 집합체의 해체, 연료봉 인출 및 절단 공정과 IMEF에서의 slitting, 산화에 의한 탈피복 공정, 산화/환원(OREOX)에 의한 분말 제조공정, 소결체 제조공정, 연료봉 및 연료집합체 제조공정 등으로 크게 분류할 수 있다. 핵연료 제조공정의 개략적인 흐름도는 Fig. 2-1에 나타낸 바와 같다.

### 제 1 절 집합체 해체 및 연료봉 절단 공정

DUPIC 핵연료의 제조에 사용되기로 선정된 핵연료 봉을 집합체로부터 인출하기 위하여 재조립(reconfiguration)이 가능한 핵연료 경우에는 index plate를 이용하여 위치를 고정시키고, extraction tool로서 볼트 및 너트를 제거함으로써 분리가 가능하다. 구형의 핵연료 경우에는 상·하단부가 용접되어 있으므로 절단장치로 제거한다. 인출된 핵연료 봉은 육안검사 등의 routine 검사를 거친 후 PIEF 핫셀로 이송한다.

인출된 핵연료봉은 9404 핫셀에서  $\gamma$ -scanning을 수행한 후 이를 9405 핫셀로 이송하면서 9405 셀에서 연료봉을 puncturing하여 핵연료 봉내의 fission gas를 포집하여 분석하고, 길이가 약 4 m인 경수로 사용후핵연료 봉을 약 25 cm 길이로 low speed 다이아몬드 절단기를 이용하여 절단한다. 절단시 분말의 비산과 절단속도 향상을 위한 별도의 장치 및 냉각유를 사용한다. 절단후 핵연료 제조에 사용할 수 없는 핵연료 rod-cut는 container에 밀봉하여 저장 수조로 이송하여 저장한다. DUPIC 핵연료 제조시험용 절단 핵연료 봉은 capsule에 밀봉하여 지정장소에 저장한다. 이러한 capsule을 9406

셀에서 RD-15 padirac cask에 적재하여 조사재시험시설로 운반한다. 조사 후시험시설에서의 공정흐름은 Fig. 2-2에 나타난 바와 같다. 절단 공정중에서 화학분석을 위한 시편도 준비한다.

## 제 2 절 탈피복, 분말처리 및 소결체 제조공정

조사후시험시설에서 이송된 cask는 조사재시험시설 M6b cell의 rear door에 부착된 padirac adaptor에 접속시킨 후 capsule를 꺼내 다시 NDA 방식으로 동위원소량을 측정한 후 지정장소로 옮겨 저장한다. Capsule을 열어 절단된 핵연료 봉을 꺼내 slitting 기기를 이용하여 연료봉의 축방향으로 slitting하고, 이를 산화로에서 약 450 °C로 가열 산화시키면 소결체의 산화 ( $UO_2 \rightarrow U_3O_8$ )에 따른 부피팽창으로 핵연료와 피복관을 분리시킬 수 있다.

산화방식에 의하여 탈피복된 핵연료는 cladding hull과 사용후핵연료 분말을 sieving하여 기계적 방식으로 분리한다. 이때 산화공정중 발생한 off-gas는 Tc, I, Kr 등을 함유하고 있으므로 별도의 배기체 정화계통에서 처리한 후 시설의 배기계통을 통해 굴뚝으로 방출된다. Cladding hull 및 scrap 등의 폐기물은 일단 핫셀내의 지정장소에 모아 보관하다가 규정된 절차에 따라 핵물질을 계량한 후 50 L 폐기물 드럼에 넣어 intervention cask에 적재한 후 RWTF의 monolith로 운반하여 저장한다. 산화에 의하여 탈피복된 분말은 질소 또는 수소와 아르곤 가스의 혼합가스를 이용하여 약 600~700 °C에서 환원시킨다. 분말의 소결성을 향상시키기 위하여 이러한 산화 및 환원공정을 2~3 회 반복 실시한다. 또한, 분말의 소결성 향상 및 적절한 화학성분 조절을 위하여 천연 이산화우라늄을 혼합하여 milling 공정을 수행한다. Milling은 attritor mill을 사용함으로써 분말의 혼합은 물론 분말의 분

쇄효과를 촉진시키고 분말의 소결성도 향상시켰다.

제조된 DUPIC 분말은 약 100 °C 이하의 온도에서 약간의 산화를 시켜 안정화시킨다. 분말처리 공정의 흐름도는 Fig. 2-3에 나타내었다.

이와 같이 제조된 DUPIC 분말은 전형적이 powder-pellet route에 따라 예비압분 및 granulation, zinc stearate와의 혼합, 최종압분, 소결 및 연삭공정을 거쳐 소결체를 제조하게 된다. 이와 같이 제조된 DUPIC 분말은 전형적이 powder-pellet route에 따라 예비압분 및 granulation, zinc stearate와의 혼합, 최종압분, 소결 및 연삭공정을 거쳐 소결체를 제조하게 된다. 소결체 제조공정의 흐름은 Fig. 2-4에 나타내었다.

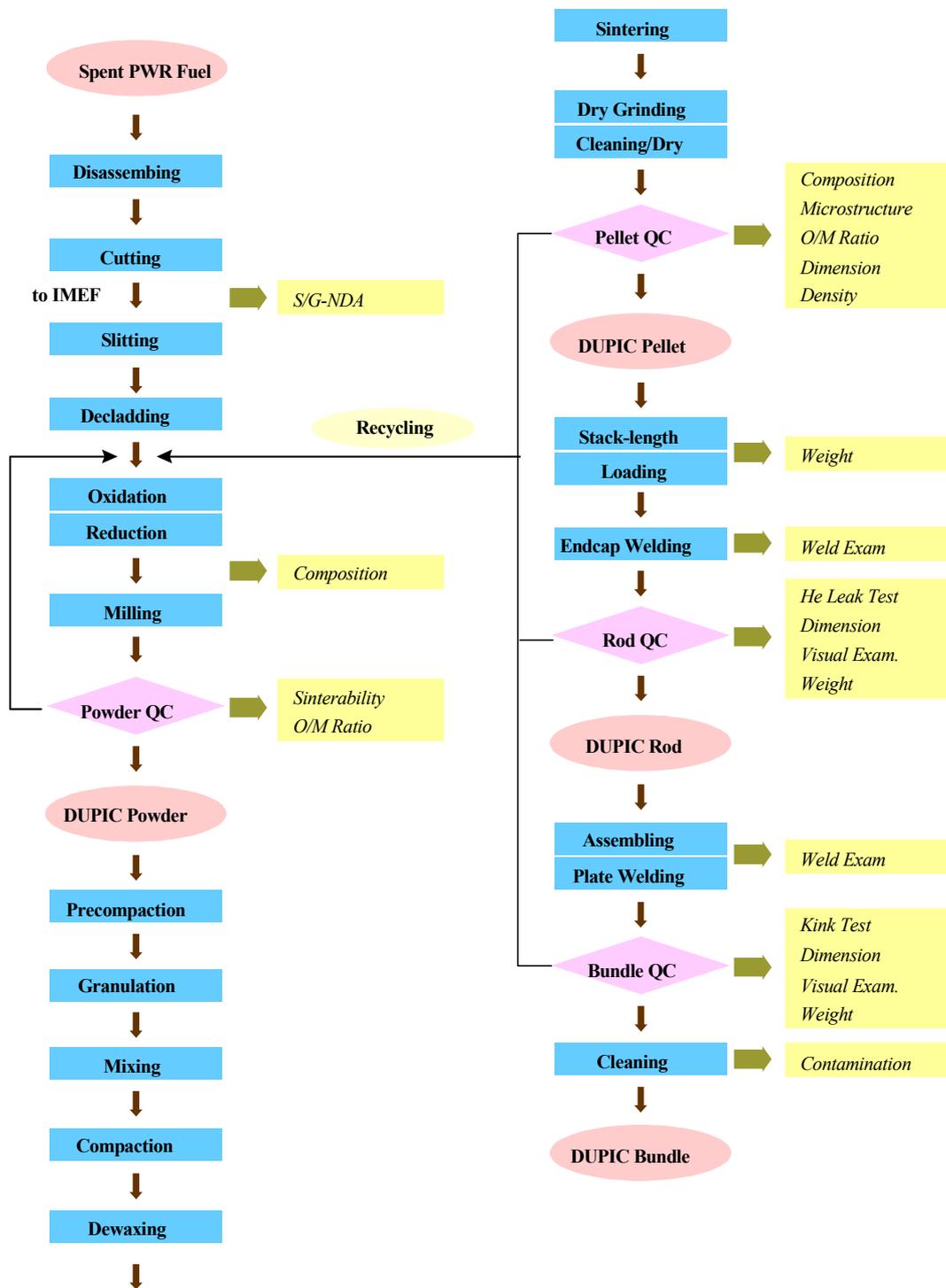


Fig. 2-1. Block flow diagram of DUPIC fuel fabrication process.

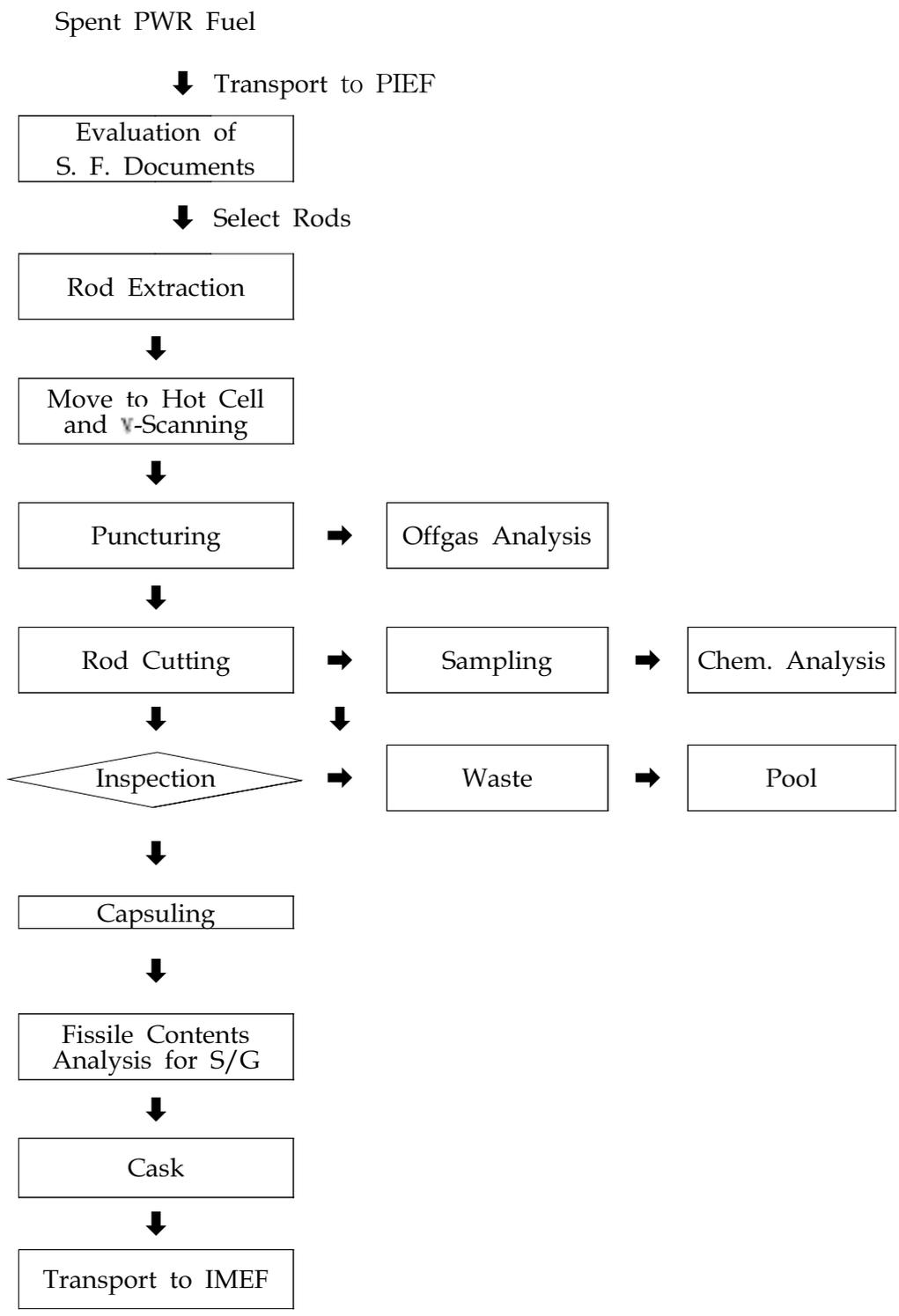


Fig. 2-2. Detailed process in PIEF.

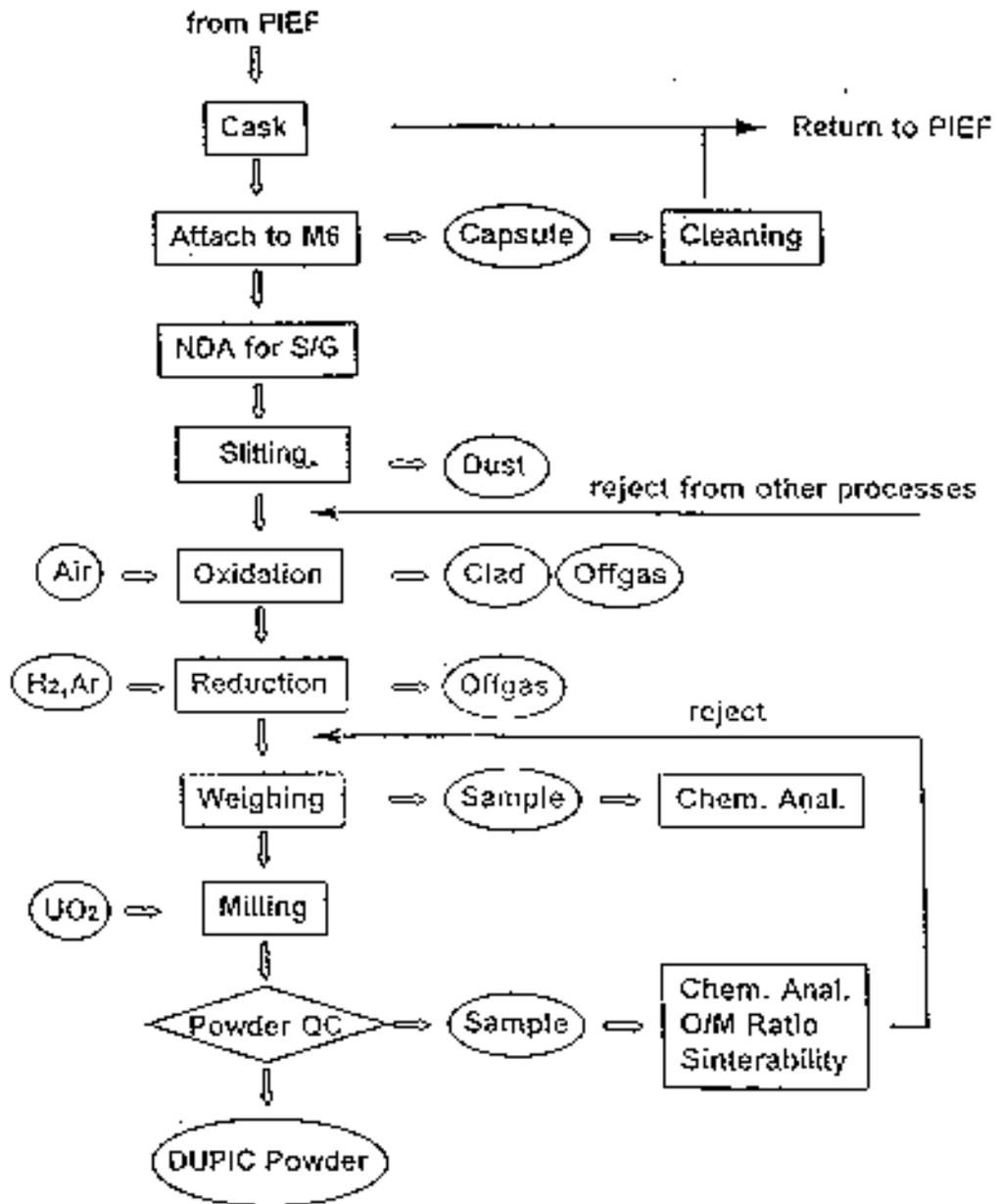


Fig. 2-3. Detailed powder manufacturing process.

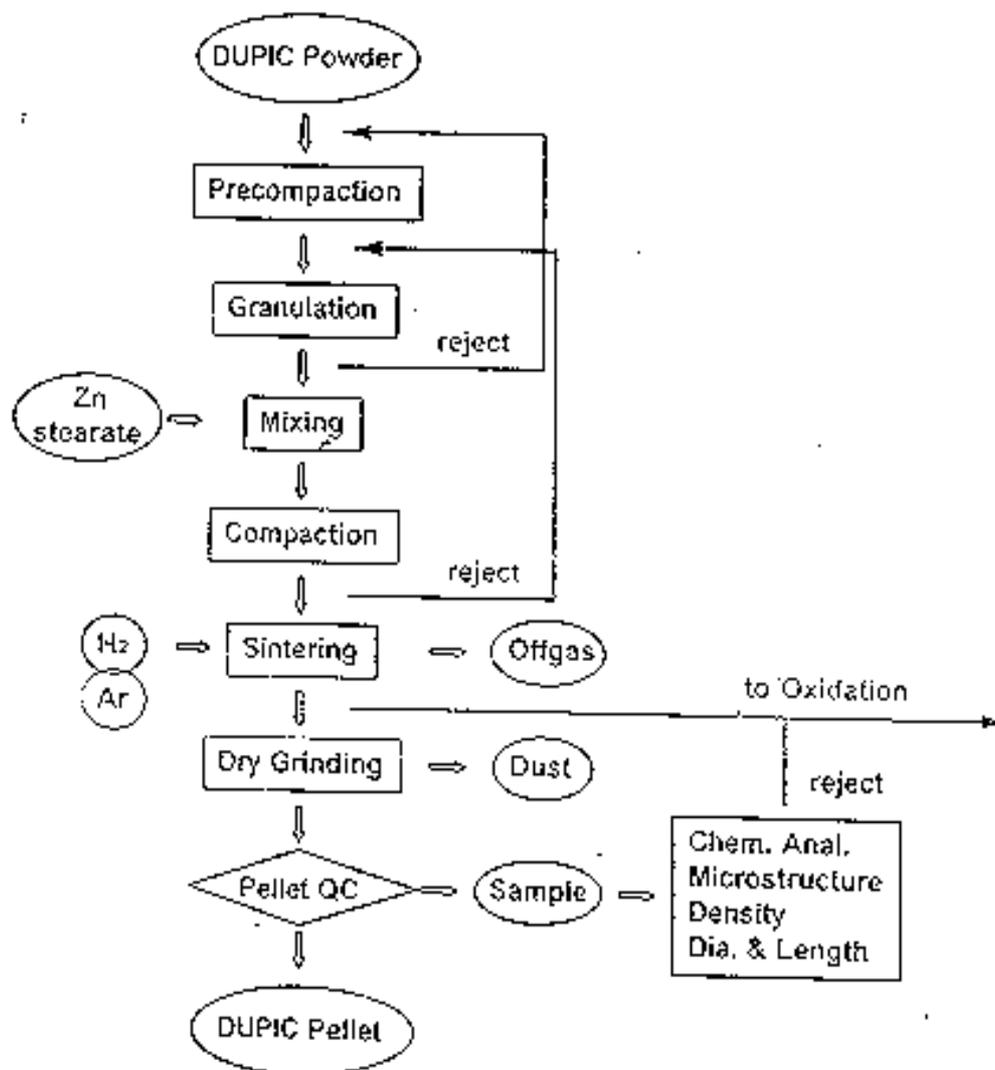


Fig. 2-4. Detailed pellet manufacturing process.

### 제 3 장 피복관의 특성

경수로 사용후핵연료 봉에서 핵연료를 회수한 후 고체폐기물로 남게되는 Zircaloy-4 피복관은 원자로에서 핵분열 반응으로 생성된 actinide와 핵분열 생성물(fission product) 그리고 중성자 조사에 의한 조사생성물(activation product)들로 오염되어 있다. 피복관에는 본래 핵연료의 0.1~1% 정도가 탈피복되지 않고 남아 있어 U와 Pu의 회수율에 영향을 준다. 이러한 방사성 물질에 의한 오염원인은 다음의 현상에 기인한다[2,3].

- (1) 중성자 조사에 의한 Zircaloy-4 내부에서 방사성 핵종의 생성. 즉, 천연 우라늄을 함유하고 있는 합금 원소와 불순물의 방사화.
- (2) 핵분열 반동(fission recoil)에 의한 핵분열 파편의 이식(implantation).
- (3) 핵연료와 반응기 냉각재에서 생성된 삼중수소의 포획.
- (4) 조사되는 동안 피복관 표면층으로 actinide와 핵분열 생성물의 흡장(occlusion).
- (5) 반응기 냉각재로부터 조사생성물의 침적(deposition).
- (6) 핵연료봉의 용해과정 동안 피복관의 표면에 actinide와 핵분열 생성물의 침적.

오염현상 중 (6)은 용해조에 핵연료봉을 용해시키는 습식처리 공정에서 발생하므로 건식 탈피복만을 수행하는 공정에서는 발생되지 않는다.

## 제 1 절 피복관과 hardware의 조성

핵연료 집합체에는 피복관 외에 end piece와 grid spacer 등으로 구성된 hardware가 사용되고 있는데, 이 합금들로 Zircaloy, stainless steel 및 Inconel 등이 사용되고 있다. 이들의 구성과 특성을 Table 3-1에 나타내었다 [4]. 핵연료 집합체에 사용되는 다양한 재료들의 일반적인 화학적 조성은 Table 3-2에서 보는 바와 같다[5]. 이들 대부분의 물질에는 아주 미세한 양의  $^{59}\text{Co}$ 가 포함되어 있고 이것이 열중성자 조사에 의해서  $^{60}\text{Co}$ 으로 변하면서 폐기물에 높은 방사능을 유발시킨다. DUPIC 핵연료 제조를 위한 한국형 경수로 핵연료 집합체(KOFA 17×17)의 핵연료 피복관 및 집합체 구조물의 재료를 구성하고 있는 성분들의 화학적 조성은 Table 3-3에 나타내었다[6].

Table 3-1. Hull and cap characteristics

characteristics	hulls	caps
components	hull pieces structural pieces (spacers, springs)	top and bottom caps structural remains (shards)
materials	Zircaloy, Inconel, various stainless steels, 5wt% water	various Inconel and stainless steels
bulk density*	920 to 1100 kg/m <sup>3</sup>	approx. 1000 kg/m <sup>3</sup>
dimensions	outside diameter = 9 to 15 mm wall thickness = 0.5 to 0.9 mm	cross section 214 × 214 mm <sup>2</sup> massive part length 140 mm for top caps 125 mm for bottom caps shards length approx 100 mm (upper caps)

\* All calculations assume a mean bulk density value (1000 kg/m<sup>3</sup>) for both hulls and caps.

Table 3-2. Properties of Zircaloy, stainless steel and Inconel alloys used in fuel elements

	Zircaloy-2	Zircaloy-4	304 stainless steel	Inconel 718	Inconel 600
Chemical [%]	Sn: 1.2-1.7 Fe: 0.07-0.20 Cr: 0.05-0.15 Ni: 0.03-0.08 Zr: balance	Sn: 1.2-1.7 Fe: 0.18-0.24 Cr: 0.07-0.13 Ni: 0.007 max. Zr: balance	Cr: 18-20 Ni: 8-10 Mn: 2 Si: 1 Fe: balance	Ni: 50-55 Cr: 17-21 Mo: 2.8-3.3 Nb+Ta: 4.7-5.5 Co: 1 max. Ti: 0.65-1.15 Al: 0.2-0.8 Si: 0.35 Mn: 0.35 Cu: 0.3 Fe: balance	Ni: 72 min. Cr: 14-17 Fe: 6-10 Mn: 1 max. Si: 0.5 max. Cu: 0.5 max. S: 0.015 max. C: 0.15 max.
Density [g/cm <sup>3</sup> ]	6.55	6.55	8.0	8.21	8.43
Melting range [°C]	1800-1850	1800-1850	1400-1450	1260-1335	1354-1413

Table 3-3. Cladding and hardware materials of Korean PWR fuel element (KOFA 17×17)

Chemical composition (g/kg)			
Zircaloy-4	Stainless steel-32	Stainless steel-14	Inconel-71
Zr: 979.11	Fe: 656.25	Fe: 708.85	Fe: 179.766
Sn: 16.0	Cr: 290.0	Cr: 180.0	Cr: 189.753
Fe: 2.25	Ni: 115.0	Ni: 77.5	Ni: 519.625
Cr: 1.25	Mn: 20.0	Mn: 10.0	Al: 5.992
Ni: 0.02	C: 1.0	C: 0.9	C: 0.4
Al: 0.024	P: 0.45	P: 0.45	Co: 4.694
B: 0.00033	S: 0.3	S: 0.3	Cu: 0.999
Cd: 0.00025	Si: 10.0	Si: 10.0	Mn: 1.997
C: 0.120	Ti: 5.0	Ti: 12.0	Mo: 29.961
Co: 0.10	Co: 2.0		N: 1.3
Cu: 0.02			Nb: 55.458
Hf: 0.078			S: 0.07
H: 0.013			Si: 1.997
Mn: 0.020			Ti: 7.99
N: 0.080			
O: 0.950			
S: 0.035			
Ti: 0.020			
W: 0.020			
V: 0.020			
U: 0.0002			

## 제 2 절 분석

사용후핵연료 피복관의 방사화학적 특성과 방사성 동위원소들의 정성적·정량적인 평가는 향후 최종적인 처분을 위한 안정성의 확보 및 평가와 monitoring을 위해 필히 이루어져야 한다. 재처리 공정에서 발생된 고체폐기물인 hull의 물리·화학적 특성들을 관찰하기 위하여 다음과 같은 분석들이 수행된다[7].

- Hull의 육안관찰
- 선량률(dose rate) 측정
- Gamma spectrometry를 이용한 beta/gamma 방사능 측정
- Alpha-autoradiography를 이용한 hull 표면의 정성적인  $\alpha$ -activity 분포 측정
- Mass spectrometry(MS)를 이용한 U과 Pu의 동위원소 희석 분석(isotope dilution analysis)
- Alpha spectrometry (gross  $\alpha$ -activity, Am-241 and Cm-244 activity)
- Np-237의 중성자 조사(neutron activation) 분석
- SIMS(secondary ion mass spectrometry) depth profile analysis (U과 핵분열 생성물의 표면 침투거리)
- Light optical microscopy (산화막 두께)
- Scanning electron microscopy(SEM)를 이용한 내부 표면의 구조 분석

위의 분석으로부터 관찰될 수 있는 Zircaloy-4 hull에 오염되어 있는 actinide, 핵분열 생성물 그리고 조사생성물들의 방사성 핵종들을 Table 3-4와 3-5에 나타내었다.

Table 3-4. Inventories of uranium and  $\alpha$ -emitters

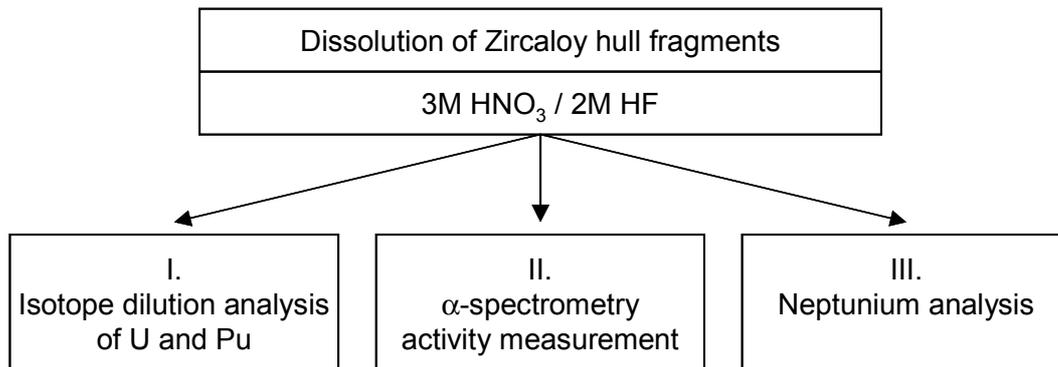
Uranium isotope	Actinide isotope
U-234	Np-237
U-235	Pu-238
U-236	Pu-239
U-238	Pu-240
	Pu-241
	Pu-242
	Am-241
	Am-243
	Cm-242
	Cm-244

Table 3-5. Inventories of  $\beta$ -/ $\gamma$ -emitters

Fission products	Activation products
H-3	Mn-54
Kr-85	Fe-55
Sr-90	Co-57
Ru-106	Co-60
Cs-134	Ni-63
Cs-137	Sn-113
Ce-144	Sn-119
Pm-147	Sb-125
Eu-154	

삼중수소( $^3\text{H}$ )는 He 분위기에서 1273K에서 4시간 동안 가열했을 때 피복관에서 HT나 HTO의 형태로 방출된다. HTO는 water bubbler에 의해서 회수되고 HT는 CuO 컬럼(973K)에서 HTO로 산화된 후 water bubbler에 의해 회수된다. 이와 동시에  $^{129}\text{I}$ 의 방출은 water bubbler에서 0.1M NaOH 용액으로 처리된다. 회수된 삼중수소는 액체 섬광계수관(scintillation counter)으로 측정된다[3].

Restani 등[7]은 hull 시편을 강한 산 용액( $\text{HNO}_3/\text{HF}$ )에 용해시킨 후 동위원소 회석분석과  $\alpha$ -spectrometry를 사용하여 Zircaloy-4 피복관의 actinide 성분을 측정하였으며 다음과 같은 절차에 의해 정성적·정량적으로 분석하였다.



위 각각의 분석에 대한 상세한 절차를 Figs. 3-1~3-3에 나타내었다[7]. Fig. 3-1에는 U과 Pu의 동위원소 회석분석법에 대한 실험방법을 나타냈다. U과 Pu은 음이온 교환탑(anion-exchange column)에 의해 질산화물로 분리가 일어난다. 이를 위해서 Pu은  $\text{NaNO}_2$ 를 사용하여 4가의 산화상태로 전환되고, 반면에 U은 6가의 상태로 남게된다. 질산화물들의 서로 다른 안정도는 음이온 교환탑에서 질산을 사용한 용출에 이용된다. 이 공정에서 분리된 원소들은 이온교환으로 정제되고 시편 용액을 기화시켜 mass spectrometry에 의해 분석된다. 이때 분석될 용액의 gamma 선량률(25 cm에서 대략 4 mR/h)로 인해 납으로 차폐된 장소에서 실험이 수행되어야 한다. 또한  $\text{RuO}_4$ 의 형태로 Ru-106이 휘발되기 때문에 증발조작은 특별한 장치에서 이루어져야 한다.

Actinide를 함유하고 있는 Zircaloy 핵분열 생성물 용액의  $\alpha$ -spectrometry 방사능 측정 절차를 Fig. 3-2에 나타내었다.  $\alpha$ -spectrometry 측정의 정확성과 스펙트럼의 resolution 정도는 준비된 시편의 질에 좌우된다. 첫 번째로 수용액의 전기화학적 침적이 수행되고, Am과 Cm은 전해질에서 높은 수율로 분리된다. Am-241의  $\alpha$ -spectrometry 분석 시, Pu-238과의 피크 중첩이 발생되므로 plutonium은 분리하여 제거되어야 한다. 4가 plutonium의 추출은 trioctylamine(TOA)나 thenoyltrifluoroacetone(TTA)으로 수행된다.

Np-273은 매우 소량이 존재하나 방사독성이 강하고 아주 긴 반감기( $2.41 \times 10^6$ 년)를 갖는다. 이의 분석절차를 Fig. 3-3에 나타내었다. 발생된 Np-238 (984 keV gamma-line)에 의한 gamma spectrometry의 방해 제거를 위해서 neptunium은 몇몇 단계에서 고립시키게 된다. 또한, 높은 조사 준위(플라스크 표면에서 대략 400 mR/h(gamma))로 인해서 실험은 glove box 등

차폐시설에서 수행되어야 한다.

Hirabayashi 등[3]은 Fig. 3-4에서와 같은 분리조작에 의해 용출용액으로 HCl을 사용하는 음이온 교환탑을 이용하여 actinide를 분리하였다. Am, Cm 그리고 양이온 핵분열 생성물들의 분리는 HNO<sub>3</sub>와 함께 양이온 교환기를 사용하여 고성능 액체크로마토그래피(HPLC)에 의해 수행하였다.

## I. Isotope dilution analysis of U and Pu

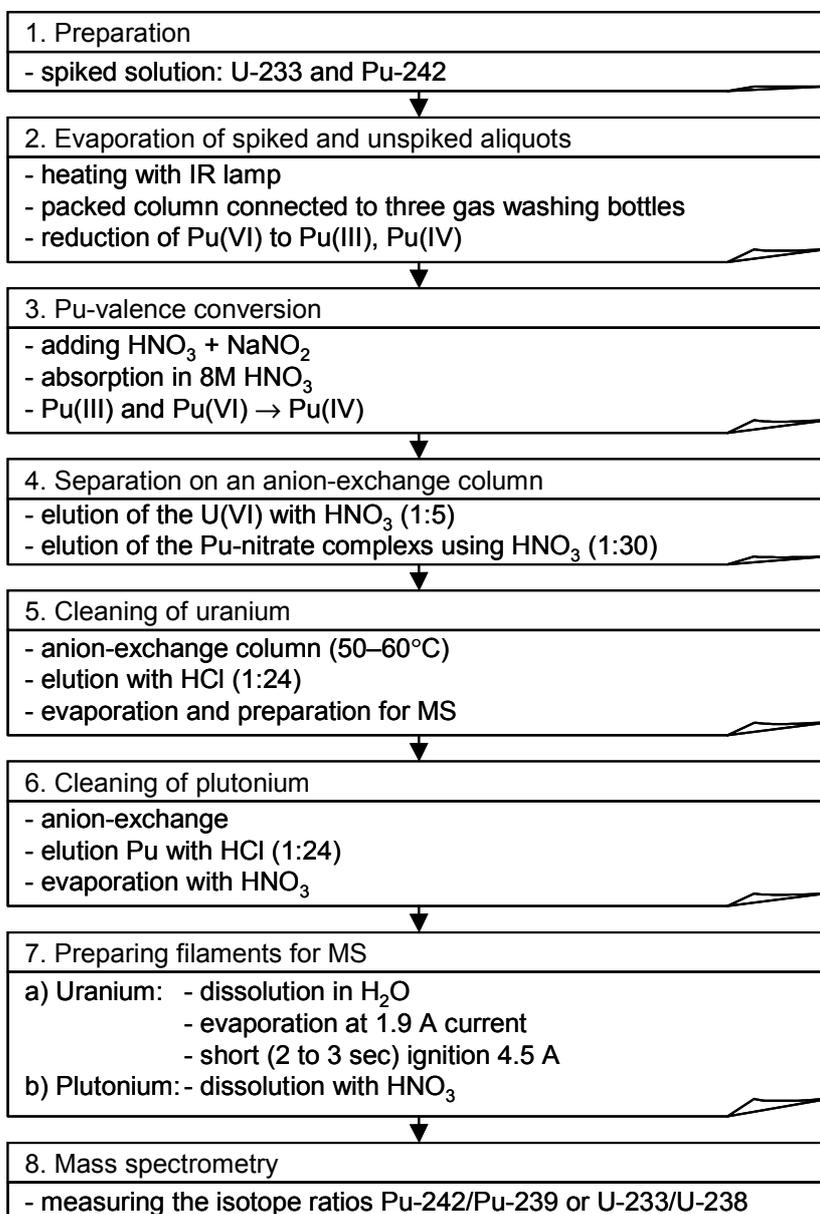


Fig. 3-1. Procedure for isotope dilution analysis of U and Pu.

## II. $\alpha$ -spectrometry activity measurements of Zircaloy fission products solutions containing actinides

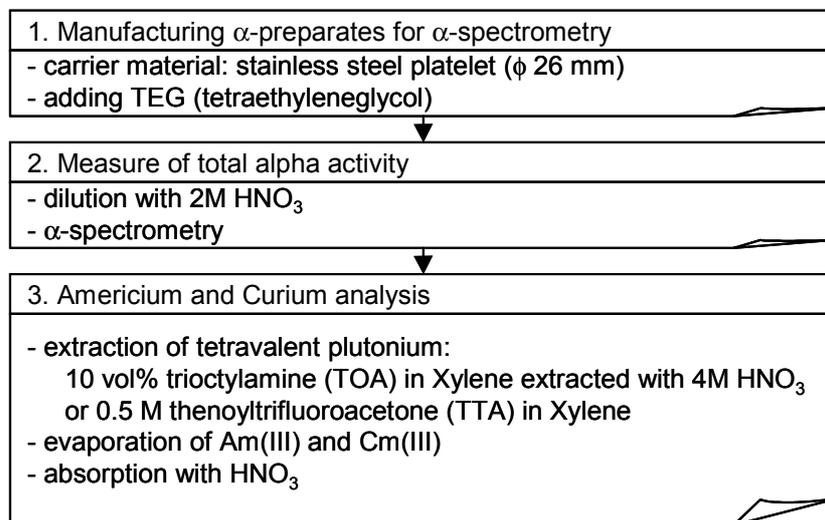


Fig. 3-2. Procedure for  $\alpha$ -spectrometry of Zircaloy hulls.

### III. Neptunium analysis

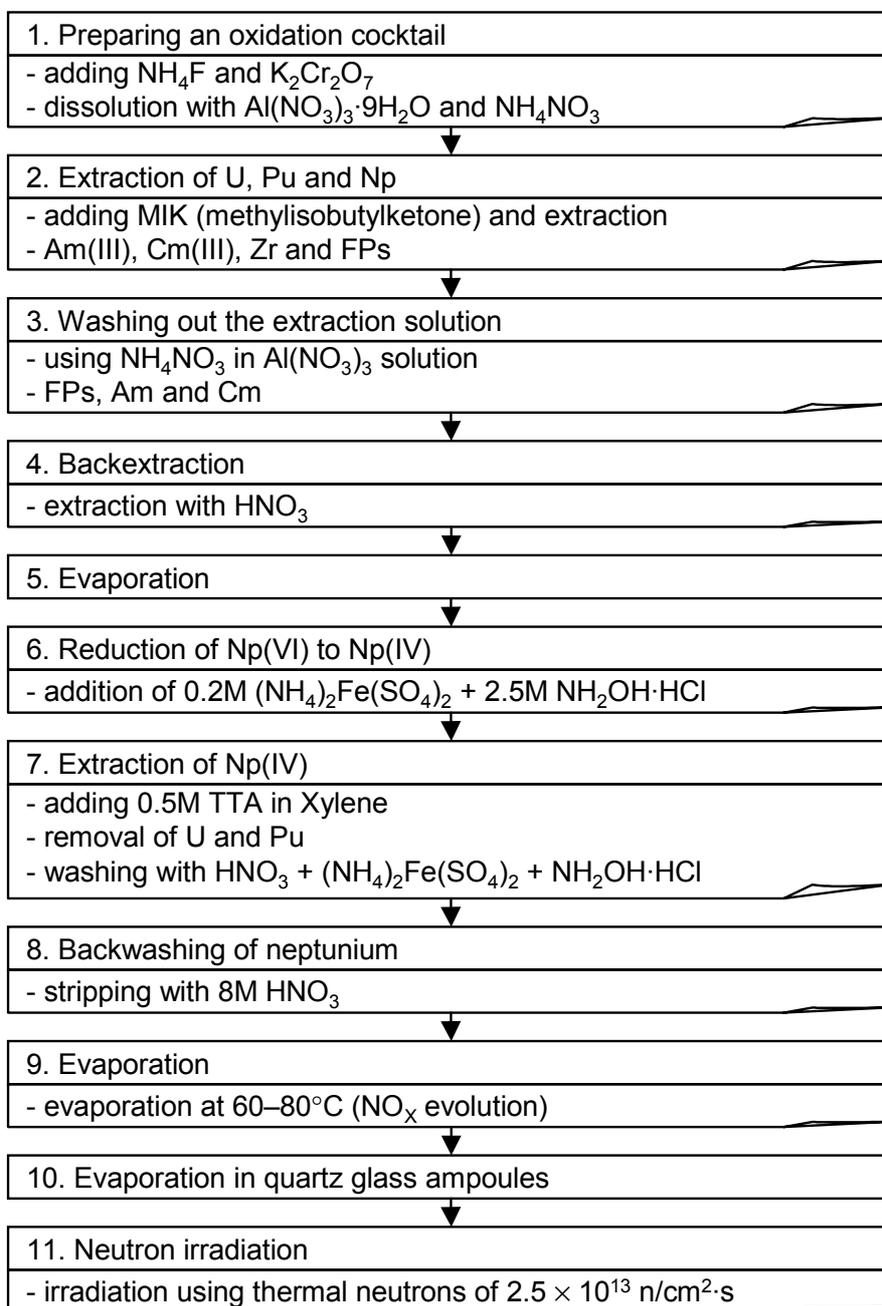


Fig. 3-3. Procedure for neptunium neutron activation analysis.

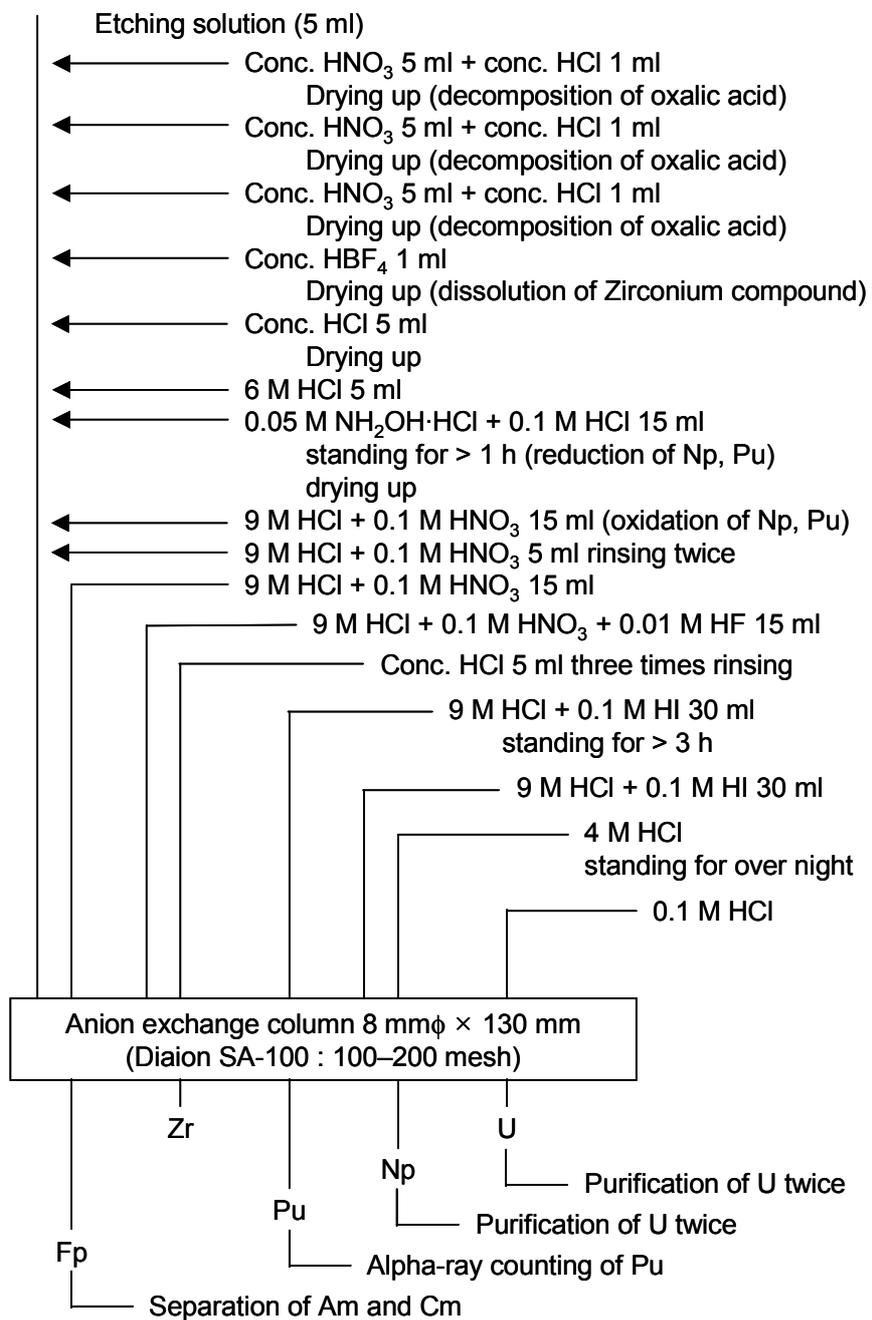


Fig. 3-4. Procedure for the mutual separation of actinides using an anion exchanger.

### 제 3 절 PWR Hull의 특성

가압경수로 사용후핵연료의 습식재처리 공정에서 처리된 hull과 DUPIC 공정에서 처리된 hull의 특성을 비교·분석해 보았다[1,3,7-9]. 기존의 연구자들에 의해 보고된 hull의 제원 및 분석되기 전 사용후핵연료 봉들의 이력을 Table 3-6에 나타내었다. Chun 등[1]에 의한 연구를 제외하고는 모두 습식재처리 공정으로부터 생성된 hull을 나타낸다. 사용후핵연료 봉들을 PWR로부터 인출된 것이고 재질은 모두 Zircaloy-4로 되어있다. Hull의 특성은 사용된 핵연료의 연소도(burnup), 냉각기간, 조사주기, 연료봉의 위치, U-235의 초기 농축도, 원전 운전조건 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 대체적으로 30,000 MWd/tU의 연소도와 5년의 냉각기간을 가진 유사한 사용후핵연료 피복관을 비교대상으로 삼았다.

#### 1. 선량률 및 시각관찰

Zircaloy 피복관은 탈피복을 위해 작은 조각으로 잘려지므로 그 모양은 본래의 관형에서 벗어나 찢겨지고 뒤틀어진 형상을 갖는다. Restani 등[7]에 의한 hull의 특성분석에서 5년간 냉각시킨 Zircaloy 연료봉 조각의 gamma 선량률은 0.5 m 떨어진 거리에서 10~40 mR/h(평균 25 mR/h)를 나타냈다. 반면 Stainless steel과 Inconel 등 구조재(structural component)의 선량률은 Zircaloy hull보다 30배 정도 높았고, 그 값 또한 더 크게 변했다.

#### 2. beta/gamma 방사능

Gamma spectrometry 측정에 의한 beta/gamma 방사능을 Table 3-7에 나타내었다. Table 3-7에서 보는 바와 같이 주요 방사성 핵종으로 핵분열 생성물 중에는 Ru-106과 Cs-137, 조사생성물로는 Co-60과 Sb-125 등이

beta/gamma 방사능에 커다란 영향을 미치는 것으로 나타났다. 이중 gamma-emitter인  $^{125}\text{Sb}$ 는  $^{124}\text{Sn}$ 의 중성자 포획반응(n,γ reaction)으로 생성된다. 주석은 Zircaloy-4 피복관 중에서 Zirconium을 제외하고 가장 많이 포함된 합금원소로서  $^{124}\text{Sn}$ 는 자연상태의 주석에 대략 5.6%의 농도로 포함되어 있고 열중성자 핵분열 단면적이 1.3 barn 정도이다.  $^{124}\text{Sn}$ 의 중성자 포획반응으로 생성된  $^{125}\text{Sn}$ (9.65d)가 beta 붕괴를 함으로써  $^{125}\text{Sb}$ (2.73y)가 생성된다 [10,11]. 이외 경수로 피복관 폐기물에서 유도되는 주요 방사화 원소들의 방사화 경로를 Table 3-8에 나타내었다[12].

### 3. Actinide 특성

Zircaloy-4 hull의 방사화학적 분석 중에서 특히 중요한 actinide의 방사능과 정량적인 농도분석은 동위원소 회석분석법과 α-spectrometry를 이용하여 측정된다. Table 3-6에 표시된 경수로 사용후핵연료 피복관의 α-동위원소별 α-activity와 gross α-activity를 Table 3-9에 나타내었다. Table 3-9에서 보는바와 같이 주 기여핵종들은 Pu-238, Pu-239, Pu-240, Am-241, Cm-244 등으로 구성되어 있다. 아주 적은 양의 Am-243과 Cm-242이 관찰되는데, 이것들은 Am-241과 Cm-244의 방사능 농도에 포함되어 있다. DOE Order에 따르면 TRU 폐기물은 반감기가 20년 이상이고 방사능이  $3.7 \times 10^6$  Bq/kg (100 nCi/g waste) 이상인 초우라늄 원소를 포함하는 것으로 피복관 폐기물은 TRU 폐기물로 분류된다[13,14].

Restani 등[7]은 α-동위원소별 방사능을 측정하였는데, 전체 α-activity 중 50% 정도를 Pu-238이 차지하였다. Gue 등[8,9]은 α-spectrum에 의한 분석에서 각 동위원소별로 Pu-238 43%, Pu-239 + Pu-240 15%, Cm-244 23%, Am-241 18%, Am-243 + Cm-242 1%의 α-activity를 나타낸다고 보

고하였다. 또한 Chun 등[1]은  $\alpha$ -spectrum에 의한 분석에서 전체  $\alpha$ -activity에 대한 분포가 (Pu-238 + Am-241) > Cm-244 > (Pu-239 + Pu-240) 순으로 나타났다고 보고하였다. 한편, Gross  $\alpha$ -activity는 Chun 등의 연구에 의한 값이 다른 PWR Zircaloy-4 hull에 비해 4배 정도 높았다. 이것은 수집된 hull의 연소도, 냉각기간 및 조사특성 등에 따라서 많은 차이가 생길 수 있으나 탈피복 공정의 선택에 의해 영향을 받을 수 있다. Chun 등은 기계적인 방법으로 탈피복시킨 반면, 다른 연구에서는 핵연료봉을 HNO<sub>3</sub>에 용해시키는 습식방법을 사용했기 때문에 피복관의 표면에 부착된 TRU 폐기물들을 더 높은 효율로 제거할 수 있다. 따라서 상대적으로 더 낮은 gross  $\alpha$ -activity 값을 나타내는 것으로 사료된다.

Table 3-10은 mass spectrometry(MS)에 의한 동위원소 회석분석으로 사용후핵연료 피복관에 잔류하는 actinide 농도와 그 동위원소의 조성을 나타내었다. Restani 등[7]에 의하면 여러번의 반복실험에서 U과 Pu의 농도는 크게 변했으나 U과 Pu의 동위원소 조성은 오염정도에 무관하게 일정하다고 보고하였다.

#### 4. 방사능 분포

Zircaloy hull 표면의 정성적인 초우라늄(transuranic) 방사능 분포는 SSNTD(solid state nuclear track detectors)를 사용하는  $\alpha$ -autoradiography로 평가할 수 있다[2,7]. 여기서  $\alpha$ -입자를 감지하는 필름은 공압식 부착기를 사용하여 hull 표면에 압착된다.  $\alpha$ -입자의 방출은 필름 물질(cellulose nitrate)에 방해 궤적을 유발시키고 이 손상된 궤적은 시각에 의해 시각적으로 보여진다. PWR Zircaloy-hull의 autoradiograph를 Fig. 3-5에 나타내었다 [2].

피복관 표면은 핵연료와 접촉한 내부표면과 냉각제와 접촉한 외부표면 모두가 완전하게 오염이 되어 있다. 특히, 내부표면은 아주 높은  $\alpha$ -activity가 국부적으로 불균일하게 분포되어 있고 외부표면은 내부표면보다 낮은  $\alpha$ -activity가 균일하게 분포되어 있다. 외부표면의 오염은 습식으로 탈피복시키는 핵연료 용해과정의 침적 공정에서 이차적으로 발생된다. 내부표면은 완전히 탈피복되지 않고 남아있는 핵연료, Zircaloy와 핵연료 상호작용에 의한 부식 생성물, 그리고 핵분열 반도(recoil)와 열 분산(thermal diffusion)에 의해  $ZrO_2$  층에 이식된 소량의 핵분열성 물질에 의해 오염되어 있다[2, 7].

Dillon[15]과 Griggs and Bryan[16]에 의하면 PWR hull의  $\alpha$ -activity와 Pu-activity의 99% 이상이 내부표면의 산화막에 분포하고 있으며 이들 방사능의 반경방향 분포를 Fig. 3-6에 보는바와 같다. Jenkins and Taylor[17]는 hull의 외부표면에도 상당량의 오염정도를 보인다고 하였는데, 이것은 핵연료의 용해과정에서 침적에 의한 것이고 전체  $\alpha$ -activity 중 8% 미만이라고 보고하였다.

Table 3-6. Origin and appearance in various PWR

	Restani <i>et al.</i> (1992)	Gue <i>et al.</i> (1987)	Gue <i>et al.</i> (1987)	Hirabayashi <i>et al.</i> (1990)	Chun <i>et al.</i> (1994)
Reactor type	PWR, Germany Obrigheim	PWR, Germany Obrigheim	PWR, Germany Stade	PWR, Japan JAERI	PWR, Korea Kori Unit 1
Fuel rod mat.	Zircaloy-4	Zircaloy-4	Zircaloy-4	Zircaloy-4	Zircaloy-4
Hull outer dia.	10.75 mm			10.72 mm	
Hull thickness	0.72 mm			0.62 mm	
Discharge	June 30, 1979	June, 1979	April, 1980		Oct. 24, 1986
Enrichment	3.21 wt% <sup>235</sup> U				3.5 wt% <sup>235</sup> U
Burn-up	30,000 MWd/tU	30,136 MWd/tU	33,153 MWd/tU	29,400 MWd/tU	20-40 GWd/tU
Cooling time	5 years	5 years	5 years	5 years	7 years

Table 3-7. Mean fission and activation product activities in Zircaloy-4 hulls

β-/γ-activities [mCi/kg Zry-4]					
β-/γ- Nuclides	Restani <i>et al.</i> Obrigheim	Gue <i>et al.</i> Obrigheim	Gue <i>et al.</i> Stade	Hirabayashi <i>et al.</i>	Chun <i>et al.</i> Kori Unit 1
H-3		820	750	861.3	
Mn-54	3.4	4	5	3.807	
Co-60	64	130	210	35.1	45.648
Kr-85		40	33		
Sr-90	370	420	480		
Ru-106	458	470	470	256.77	39.590
Sb-125	760	880	1000	928.8	412.943
Cs-134	162	160	190	176.31	87.107
Cs-137	542	570	630	626.4	676.387
Ce-144	70	150	170	67.5	7.190
Eu-154	21	20	20	23.274	25.812

Table 3-8. Activation nuclides in cladding waste

Target nuclides	Natural abundance	Reaction type	Produced radionuclide	Half-life	Type of decay (%abundance)	Type of radiation and mean energy (MeV)	Stable daughter nuclide
Fe-54 Fe-56	5.8 91.7	n, $\nu$ n, 2n	Fe-55	2.7 y	E.C.(100)	$\nu$ : 0.13 Mn X-rays	Mn-55
Ni-58 Co-59	67.8 100	n, p n, 2n	Co-58	70.8 d	E.C.(85) $\beta^+$ (15)	$\nu$ : 0.81; Fe X-rays $\beta^+$ : 0.474 max.	Fe-58
Co-59 Ni-60	100 26.4	n, $\nu$ n, p	Co-60	5.27 y	$\beta^-$ (100)	$\beta^-$ : 0.32 max. $\nu$ : 1.25	Ni-60
Ni-62	3.7	n, $\nu$	Ni-63	100 y	$\beta^-$ (100)	$\beta^-$ : 0.063	Cu-63
Fe-54 Mn-55	5.8 100	n, p n, 2p	Mn-54	312 d	E.C.(100)	$\nu$ : 0.835; Cr X-rays	Cr-54
Ta-181	~100	n, $\nu$	Ta-182	115 d	$\beta^-$ (100)	$\beta^-$ : 0.525 max. $\nu$ : 0.700	W-182
Sn-124	5.8	n, $\nu$	Sn-125/ Sb-125	9.4 d/ 2.77 y	$\beta^-$ (100)	$\beta^-$ : 0.61 max. $\nu$ : 0.480	Te-125
Zr-94	17.5	n, $\nu$	Zr-95/ Nb-95	64 d/ 35 d	$\beta^-$ (100)	$\beta^-$ : 0.4 max. $\nu$ : 0.750	Mo-95
Ni-59	67.7	n, $\nu$	Ni-59	$7.5 \times 10^4$ y	E.C.(100)	Co X-rays	Co-59

E.C.: orbital electron capture.

Table 3-9. Alpha activities in Zircaloy-4 hulls

α-Nuclides	α-activities [mCi/kg Zry-4]				
	Restani <i>et al.</i> Obrigheim	Gue <i>et al.</i> } 4.6 <sup>(2)</sup> Obrigheim	Gue <i>et al.</i> Stade	Hirabayashi <i>et al.</i>	Chun <i>et al.</i> Kori Unit 1
Pu-238	3.12 <sup>(1)</sup>				
Pu-239 + Pu-240	1.24 <sup>(1)</sup>				
Am-241	0.92 <sup>(2)</sup>				
Cm-244	1.26 <sup>(2)</sup>				
Total	6.7 <sup>(2)</sup>	7.1* (2.3~12.1)	9.7* (1.4~26)		29.246 <sup>†</sup>

(1) Mass spectrometry

(2) α-spectrometry

\* Pu-238 43%, Pu-239 + Pu-240 15%, Cm-244 23%, Am-241 18%, Am-243 + Cm-242 1% by alpha spectrum

† (Pu-238 + Am-241) > Cm-244 > (Pu-239 +Pu-240) by alpha spectrum

Table 3-10. Actinide concentrations and isotope compositions in Zircaloy-4 hull

Actinide	Concentration [mg/kg Zry-4]				
	Restani <i>et al.</i> Obrigheim	Gue <i>et al.</i> Obrigheim	Gue <i>et al.</i> Stade	Hirabayashi <i>et al.</i>	Chun <i>et al.</i> Kori Unit 1
<b>Uranium</b>	<b>1132±446<sup>†</sup></b>	<b>1140</b> (430~2390)	<b>1100</b> (570~2410)		
U-234	0.025%				
U-235	1.19%				
U-236	0.38%				
U-238	98.41%				
<b>Plutonium</b>	<b>13.6±5.0<sup>†</sup></b>	<b>14.2</b> (4.6~23.5)	<b>13.1</b> (6.4~27.6)		
Pu-238	1.33%				
Pu-239	61.01%				
Pu-240	23.1%				
Pu-241	10.1%				
Pu-242	4.46%				
<b>Neptunium</b>	<b>0.35±0.14<sup>†</sup></b>	<b>0.27</b> (0.11~0.54)	<b>0.36</b> (0.17~0.99)		

<sup>†</sup> Standard deviation

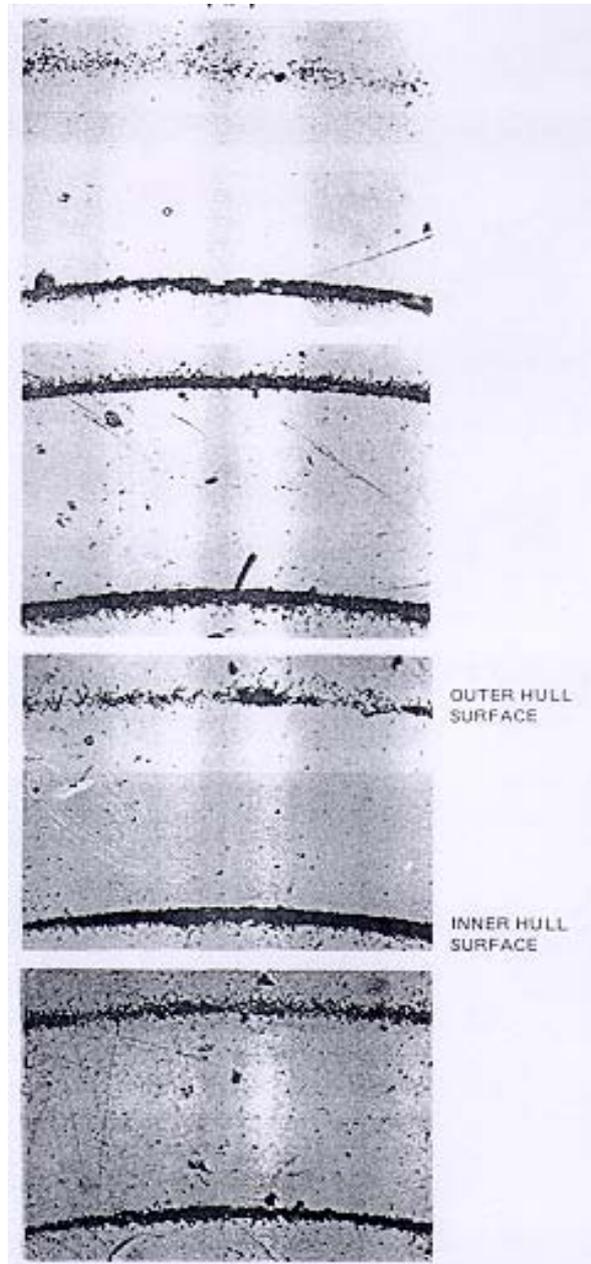


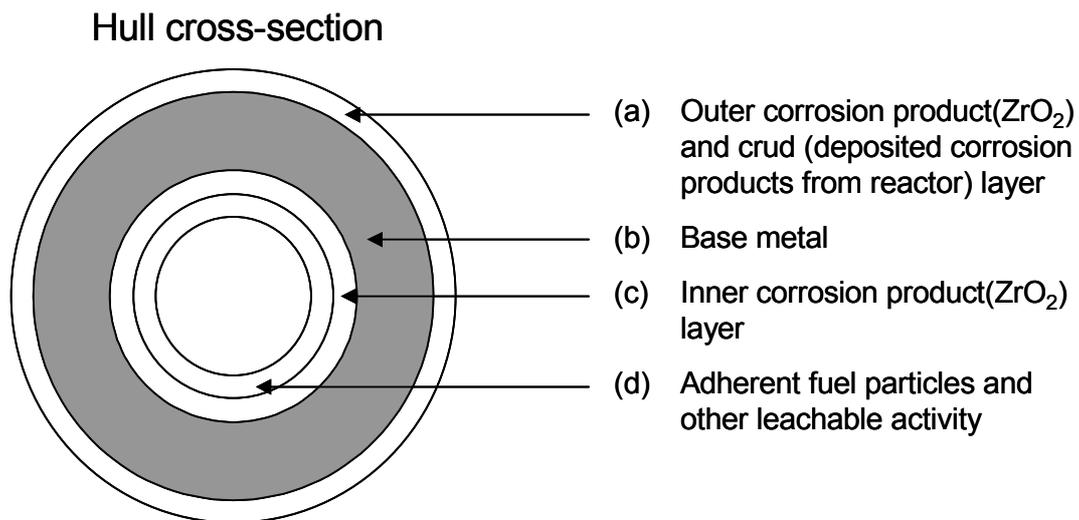
Fig. 3-5. Autoradiographs of PWR Zircaloy-hull.

Zircaloy 금속은 소량의 uranium과 thorium이 불순물로 존재하고 이 불순물들의 조사에 의해 Zircaloy 내에 초우라늄 원소가 균일하게 분포하게 된다 (Fig. 3-6(b)). 따라서 Zircaloy hull에서 TRU 폐기물을 완전히 제염하는 것은 불가능하다. Griggs[18]는 연소도가 33 MWD/kg이고 1 ppm의 uranium 불순물을 갖는 Zircaloy 피복관을 ORIGEN code를 이용하여 정량적으로 예측하였다. 그 계산결과 이 불순물로부터 10 nCi/g 이상의 초우라늄 원소가 생성됨을 확인하였다. 또한, Griggs and Bryan[16]은 U과 Th을 불순물로 포함하는 PWR Zircaloy-hull 모재 금속의 초우라늄 원소 농도를 ORIGEN code로 예측된 값과 실측 자료를 비교하여 분석하였다(Table 3-11). 그 결과 U과 Th은 아주 낮은 준위(less than 0.2 ppm)로 존재하더라도 조사된 모재 금속은 10 nCi/g 이상의 TRU 폐기물로 오염된다고 하였다.

반경방향에 대한 alpha/beta/gamma 방사능 분포는 Fig. 3-7에서와 같이 내부 표면으로부터 에폭시 수지를 이용한 단계적 식각으로 분석할 수 있다 [3]. Hirabayashi 등[3]은 6,900-38,700 MWd/t의 연소도를 갖는 PWR 사용후 핵연료 피복관의 방사화학적 분석을 수행하여 방사성 동위원소의 반경방향 분포를 구하였다. 식각 용액에 존재하는 Zircaloy-4의 구성원소는 ICP-AES (inductively coupled plasma atomic emission spectrometry)로 측정되고, 식각 두께는 용액속 Zr의 함유량과 피복관 시편의 표면적으로부터 평가된다.

연소도가 6,900과 29,400 MWd/t이고 냉각기간이 5년인 사용후핵연료 피복관의 주요 방사성 동위원소에 대한  $\beta$ -/ $\gamma$ -activity의 반경방향 분포를 Figs. 3-8과 3-9에 각각 나타내었다[3]. 그림에서 보는바와 같이 Cs-137과 Ru-106 등 핵분열 생성물의 98% 이상이 내부표면으로부터 10  $\mu$ m 내에 분포하고 있다. 반면, 조사생성물들은 외부표면의 산화막 부분을 제외하고 피복관의 내부에 균일하게 분포되어 있다.

Fig. 3-10은 연소도가 29,400 MWd/t이고 냉각기간이 5년인 사용후핵연료 피복관의 gross  $\alpha$ -activity의 반경방향 분포를 나타냈는데[3], Fig. 3-6의  $\alpha$ -activity 분포와 유사한 결과를 나타내고 있다. Fig. 3-10에서 보는 바와 같이  $\alpha$ -emitter들은 주로 안쪽 표면과 바깥쪽 표면에 존재하고 적은 양만이 피복관의 내부에 균일하게 분포하고 있다. 피복관 내부의 가중평균 비방사능은 내부층(<3.7  $\mu\text{m}$ )과 외부층(>617  $\mu\text{m}$ )을 제외하고 대략 50 nCi/g 정도로 Griggs[18]가 ORIGEN code로 예측한 결과와 유사하였다.



	a	b	c	d
% total alpha	Low*	<0.2	40~50	50~60
% Pu activity (Ci)		0.07	46.1	53.8

Fig. 3-6. Distribution of total alpha and plutonium activity in a piece of PWR  $UO_2$  fuel cladding (Saxton Reactor, USA).

\*The alpha activity in the outer corrosion product layer was not determined separately from the inner corrosion product layer and was assumed to be low.

Table 3-11. Calculated (ORIGEN code) and analyzed significant TRU elements in base metal of two PWR fuel hulls

	PWR-1*		PWR-2†	
	predicted (nCi/g)	found (nCi/g)	predicted (nCi/g)	found (nCi/g)
Pu-238	2.5	2.7	0.46	0.63
Pu-239	0.35	0.49	2.6	2.8
Pu-240	0.44	0.69	0.94	1.4
Pu-241	167	250	104	200
Pu-242	$5.7^{-3}$	$6.5^{-3}$	$4.5^{-4}$	$7.1^{-4}$
Am-241	0.60	1.0	2.6	3.0
Am-243	0.16	$6.4^{-2}$	$2.1^{-3}$	
Cm-242	16	9.4	$1.3^{-2}$	$1.9^{-2}$
Cm-244	49	10	$5.8^{-2}$	$7.9^{-2}$

\* PWR-1: Westinghouse Electric Co.  
 55,000 MWD/MTHM  
 enrichment of 5.8 w/o U-235  
 discharged October 1973  
 analysis in June 1975

† PWR-2: Saxton reactor  
 19,700 MWD/MTHM  
 6.6 w/o mixed oxide fuel  
 discharged October 1968  
 analysis in November 1974

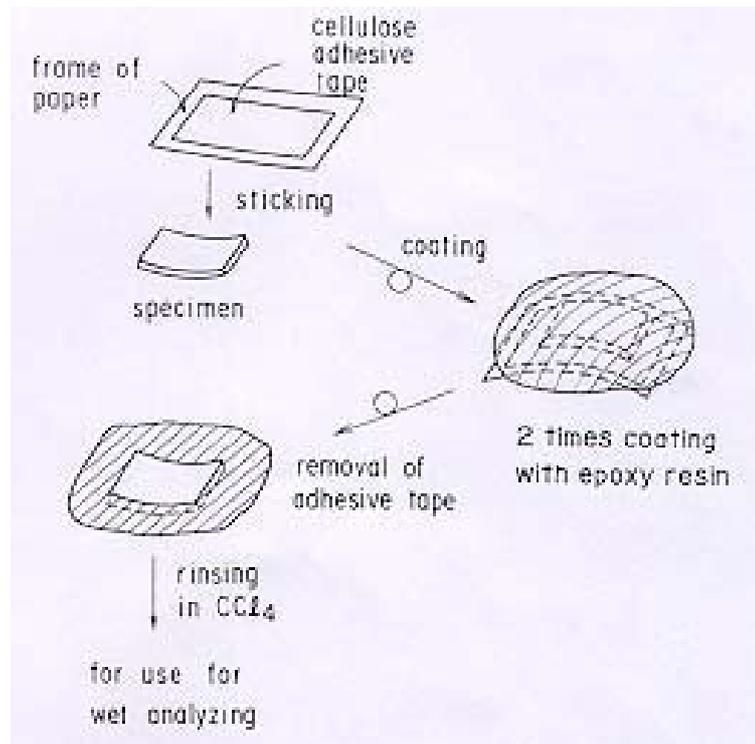


Fig. 3-7. Procedure for coating the specimens used in examining the distribution of radionuclides by stepwise etching from the inner surface.

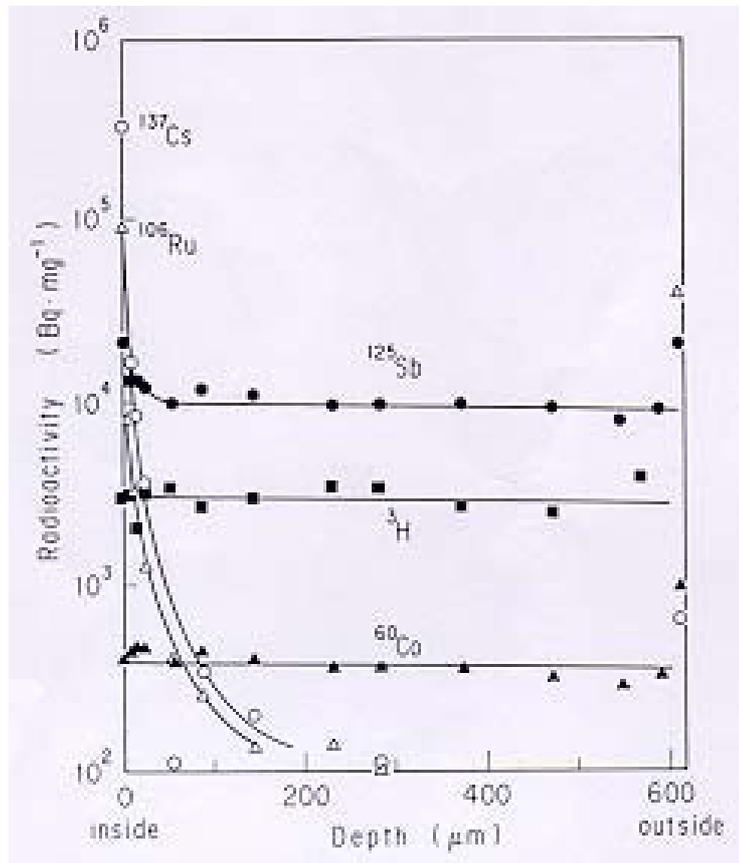


Fig. 3-8. Distribution of the main radionuclides in the cladding of 6,900 MWd/t burnup [3].

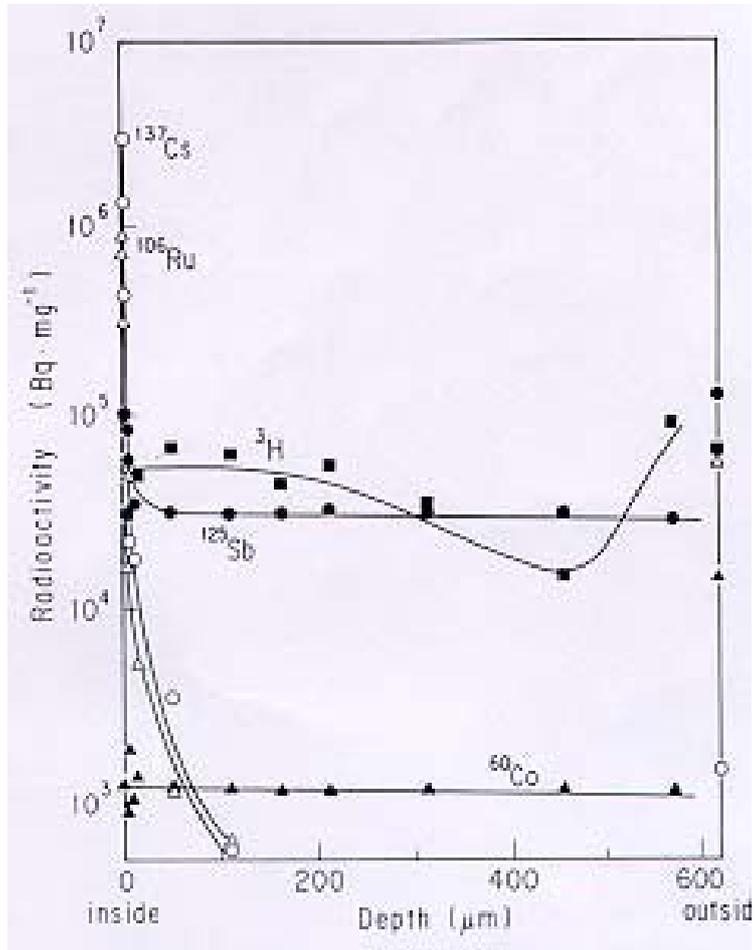


Fig. 3-9. Distribution of the main radionuclides in the cladding of 29,400 MWd/t burnup [3].

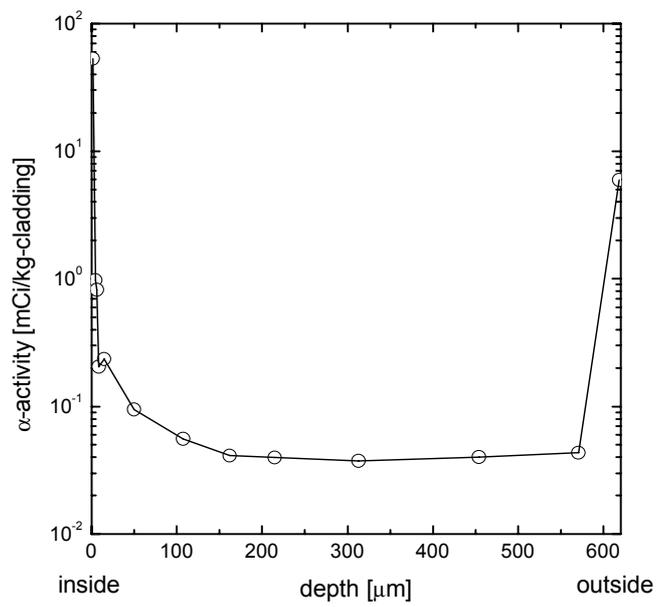


Fig. 3-10. Distribution of the gross alpha activity in the cladding of 29,400 MWd/t burnup [3].

## 5. 피복관의 산화막

Zirconium은 산소에 대한 강한 친화력(affinity)를 가진 원소로 zirconium 격자에서 산소는 8면체 구조를 갖고 zirconia( $ZrO_2$ )가 유일한 산화물이 된다. 이들의 산화과정은 다음과 같이 요약할 수 있다[12].

- 180-250°C : 빠른 산소 흡수
- 250-500°C : 부착되는 산화막의 생성으로 인해 passivation이 발생
- >500°C : 층내에 균열의 발생으로 산화속도가 증가

산화 반응속도에 영향을 미치는 인자들은 다음과 같은 것들이 있다.

- 온도
- 표면의 물리적 상태
- 불순물: Fe, Ni, Cr은 산화속도를 낮추고, C와  $H_2$ 는 산화를 가속시킴
- 압력: 단지 대기압 이상에서 중요

Zircaloy 피복관은 원자로에서 조사되는 동안 관의 내부표면과 외부표면이 산화되면서 zirconium 산화막(zirconia layer)이 생성된다. 이 산화막의 두께는 내부표면에서는 1-10  $\mu\text{m}$  정도이나 외부표면에서는 내부표면보다 더 두꺼운 100  $\mu\text{m}$  정도의  $ZrO_2$  층이 형성되어 있고 이 위에는 (Fe, Ni, Cr) $O_x$  층(crud, 4-5  $\text{mg}/\text{cm}^2$ )이 덮혀 있다. 내부 표면의 산화막은  $UO_2$  연료와의 반응으로부터 생성되고 외부표면에서는 주위의 냉각수와의 접촉으로부터 생성된다[16].

Restani 등[7]의 측정에 의하면, 30,000 MWd/tU의 연소도를 갖는 PWR

Zircaloy hull의 산화막 두께는 내부표면에서 1-2  $\mu\text{m}$ 이고 외부표면에서는 6.5-11  $\mu\text{m}$ 로 나타났다(Fig. 3-11). 연료봉이 조사되는 동안 핵연료와 피복관 사이에서 산화막이 형성되면서 초우라늄 원소들과 핵분열 생성물들은 recoil 입자로 내부 산화막으로 침투하게 된다. 그리하여 사용후핵연료 피복관 폐기물은 높은 방사능을 갖게 되고 산화막으로 인한 부식 저항성이 커지기 때문에 hull을 제염하기가 어렵게 된다[5].

SIMS(secondary ion mass spectrometer)는 피복관 표면 근처의 농도 깊이 분포를 정량적으로 측정하는데 활용된다. Fig. 3-12와 3-13에 나타낸 SIMS 깊이 분포는 Zircaloy 표면에서  $\text{O}_2^+$  이온의 충격발생으로 인한 결과이다[7]. 그림에서 보는바와 같이 SIMS 분석은 uranium이 주로 Zircaloy 표면에 부착되고 내부(처음 2  $\mu\text{m}$ )와 외부 산화막의 농도가 급격히 떨어짐을 보여주고 있다.

PWR(33 GWd/tHM)과 BWR(27.5 GWd/tHM)의 hull과 hardware에 대한 열 발생량의 시간에 따른 변화를 Fig. 3-15[5]에 나타내었다. 여기서 폐기물에는 핵연료의 0.1%가 잔류하는 것을 기준으로 삼았다. Fig. 3-15에서 보면 처음 50년 동안 전체 열 발생률이 급격히 감소하고 다음 1000년 동안은 감소율이 둔화되는 경향을 나타낸다.

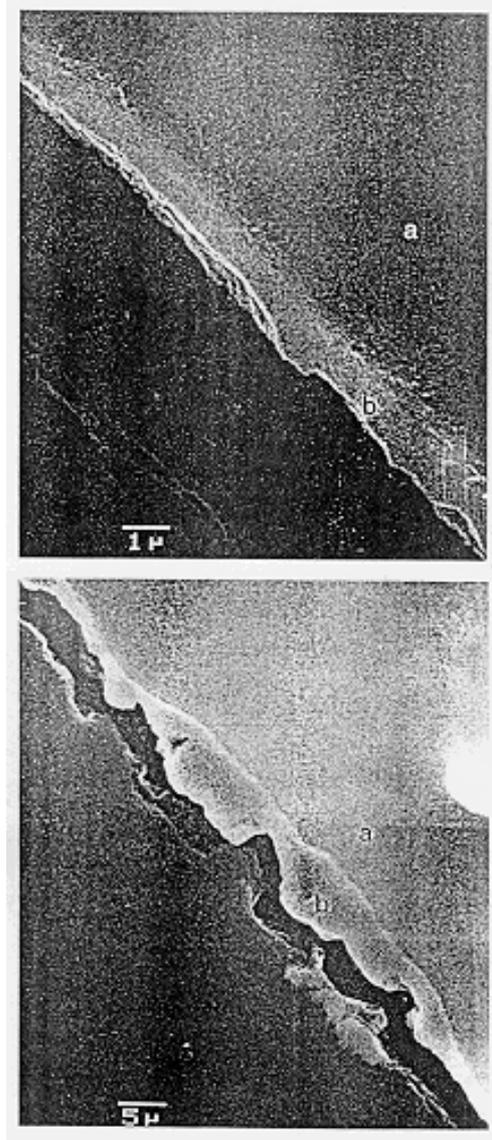


Fig. 3-11. SEM images of the Zircaloy inner surface.  
a: Zircaloy-4, b: Zirconium oxide.

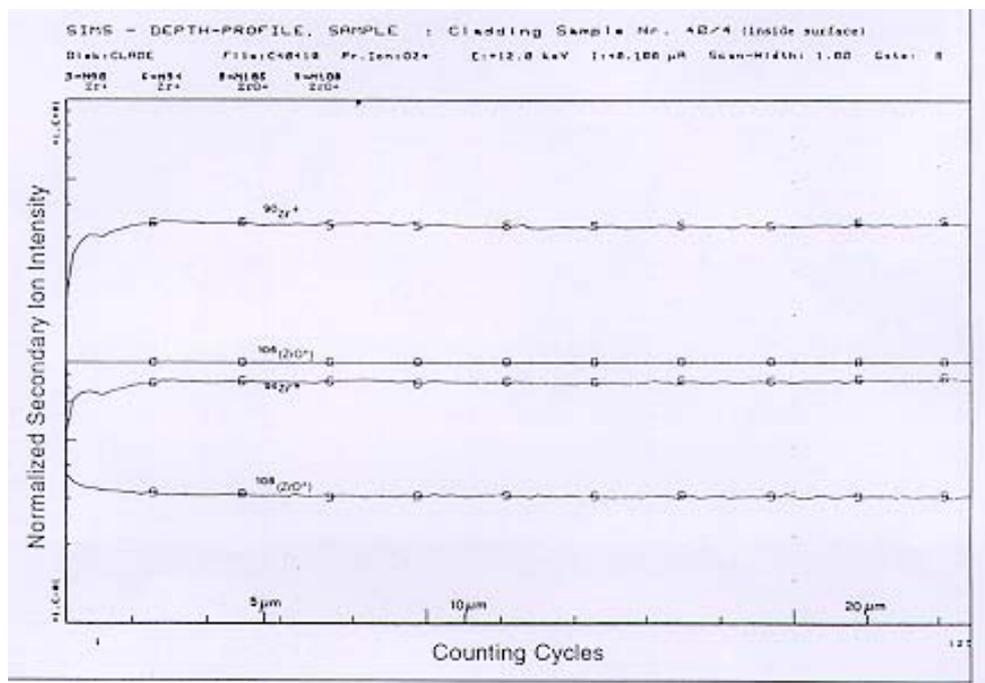


Fig. 3-12. SIMS depth profile on the inside of a Zircaloy hull.  
Intensities normalized to mass 106 ( $ZrO^+$ ).

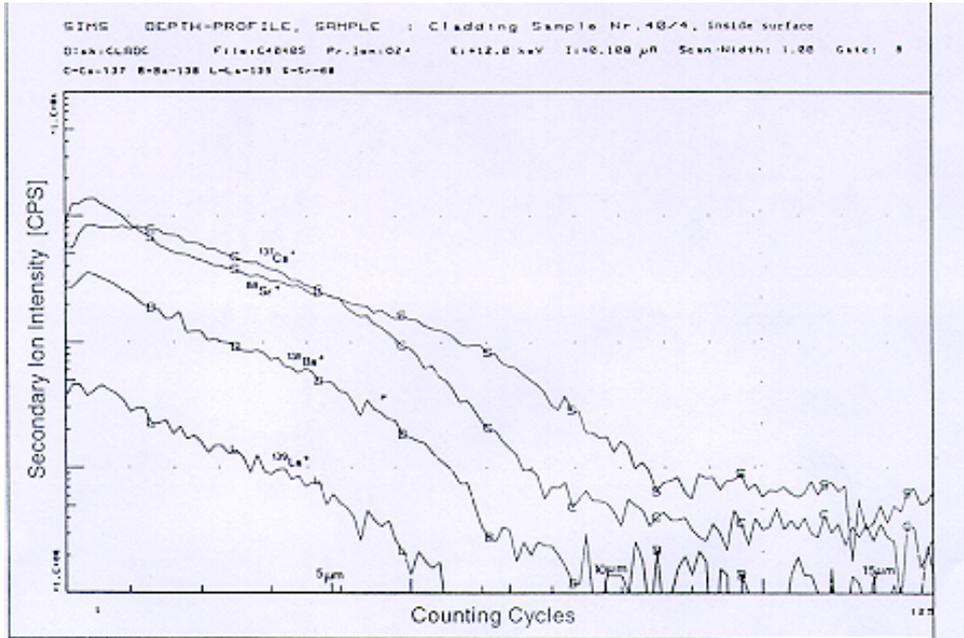


Fig. 3-13. SIMS depth profile on the inside of a Zircaloy hull. Fission product intensities vs. surface depth.

## 6. 연소도의 영향

Hull의 특성은 사용된 핵연료의 연소도, 냉각기간, 조사주기, 연료봉의 위치, U-235의 초기 농축도, 원전 조작조건, 적용된 탈피복 공정 등에 따라 달라질 수 있다. 특히 연소도의 증가는 피복관의 오염에 큰 영향을 미친다.

Chun [19]등은 기계적 탈피복과 산화 탈피복으로부터 배출된 피복관을 각 연소도별(19,550 MWD/MTU, 30,960 MWD/MTU, 39,080 MWD/MTU)로 준비하여  $\alpha$ - $\beta$ -activity를 측정하였다. 그 결과 산화 탈피복으로 배출된 피복관의 방사능이 기계적 탈피복으로 배출된 피복관보다 약간 높은 경향을 보이는 것으로 나타났다. 또한 연소도가 증가할수록  $\alpha$ - $\beta$ -activity가 모두 증가하였는데,  $\beta$ -activity보다  $\alpha$ -activity가 더 큰 폭으로 증가하는 경향을 나타냈다.

질산을 이용한 습식 탈피복 공정으로부터 생성된 PWR hull의 연소도에 의한 영향은 Hirabayashi 등[3]에 의해 연구되었는데, 그 결과를 Table 3-12와 Fig. 3-14에 나타내었다.

Table 3-12. Concentration of radionuclides in the spent fuel cladding

Burnup (MWd/t)	Concentration of radionuclides (Bq/g of cladding)								
	<sup>3</sup> H	<sup>54</sup> Mn	<sup>60</sup> Co	<sup>106</sup> Ru	<sup>125</sup> Sb	<sup>134</sup> Cs	<sup>137</sup> Cs	<sup>144</sup> Ce	<sup>154</sup> Eu
6,900	3.41×10 <sup>6</sup>	5.92×10 <sup>4</sup>	3.52×10 <sup>5</sup>	1.74×10 <sup>6</sup>	1.04×10 <sup>7</sup>	3.04×10 <sup>5</sup>	3.06×10 <sup>6</sup>	9.79×10 <sup>5</sup>	3.26×10 <sup>4</sup>
8,300	-	6.64×10 <sup>4</sup>	4.15×10 <sup>5</sup>	2.11×10 <sup>6</sup>	1.17×10 <sup>7</sup>	4.40×10 <sup>5</sup>	4.58×10 <sup>6</sup>	9.98×10 <sup>5</sup>	4.58×10 <sup>4</sup>
14,600	1.12×10 <sup>7</sup>	1.11×10 <sup>5</sup>	7.48×10 <sup>5</sup>	6.60×10 <sup>6</sup>	2.14×10 <sup>7</sup>	1.74×10 <sup>6</sup>	9.74×10 <sup>6</sup>	1.34×10 <sup>6</sup>	2.22×10 <sup>5</sup>
15,300	1.67×10 <sup>7</sup>	1.16×10 <sup>5</sup>	7.62×10 <sup>5</sup>	5.21×10 <sup>6</sup>	2.23×10 <sup>7</sup>	1.73×10 <sup>6</sup>	9.85×10 <sup>6</sup>	1.85×10 <sup>6</sup>	2.12×10 <sup>5</sup>
21,200	2.24×10 <sup>7</sup>	1.14×10 <sup>5</sup>	9.10×10 <sup>5</sup>	6.19×10 <sup>6</sup>	2.43×10 <sup>7</sup>	3.05×10 <sup>6</sup>	1.37×10 <sup>7</sup>	2.19×10 <sup>6</sup>	4.01×10 <sup>5</sup>
29,400	3.19×10 <sup>7</sup>	1.41×10 <sup>5</sup>	1.30×10 <sup>6</sup>	9.51×10 <sup>6</sup>	3.44×10 <sup>7</sup>	6.53×10 <sup>6</sup>	2.32×10 <sup>7</sup>	-	8.62×10 <sup>5</sup>
32,100	3.40×10 <sup>7</sup>	1.48×10 <sup>5</sup>	1.45×10 <sup>6</sup>	1.10×10 <sup>7</sup>	3.73×10 <sup>7</sup>	7.96×10 <sup>6</sup>	2.59×10 <sup>7</sup>	2.83×10 <sup>6</sup>	1.04×10 <sup>6</sup>
33,600	3.59×10 <sup>7</sup>	1.33×10 <sup>5</sup>	1.42×10 <sup>6</sup>	1.01×10 <sup>7</sup>	3.51×10 <sup>7</sup>	8.13×10 <sup>6</sup>	2.71×10 <sup>7</sup>	3.48×10 <sup>6</sup>	1.03×10 <sup>6</sup>
34,000	3.81×10 <sup>7</sup>	1.53×10 <sup>5</sup>	1.51×10 <sup>6</sup>	1.17×10 <sup>7</sup>	2.78×10 <sup>7</sup>	9.19×10 <sup>6</sup>	2.95×10 <sup>7</sup>	-	1.21×10 <sup>6</sup>
38,100	3.77×10 <sup>7</sup>	-	8.86×10 <sup>5</sup>	1.46×10 <sup>5</sup>	4.37×10 <sup>7</sup>	1.03×10 <sup>7</sup>	3.11×10 <sup>7</sup>	-	1.36×10 <sup>6</sup>
38,700	3.50×10 <sup>7</sup>	8.69×10 <sup>4</sup>	8.08×10 <sup>5</sup>	1.43×10 <sup>7</sup>	4.30×10 <sup>7</sup>	1.06×10 <sup>7</sup>	3.08×10 <sup>7</sup>	-	1.42×10 <sup>6</sup>

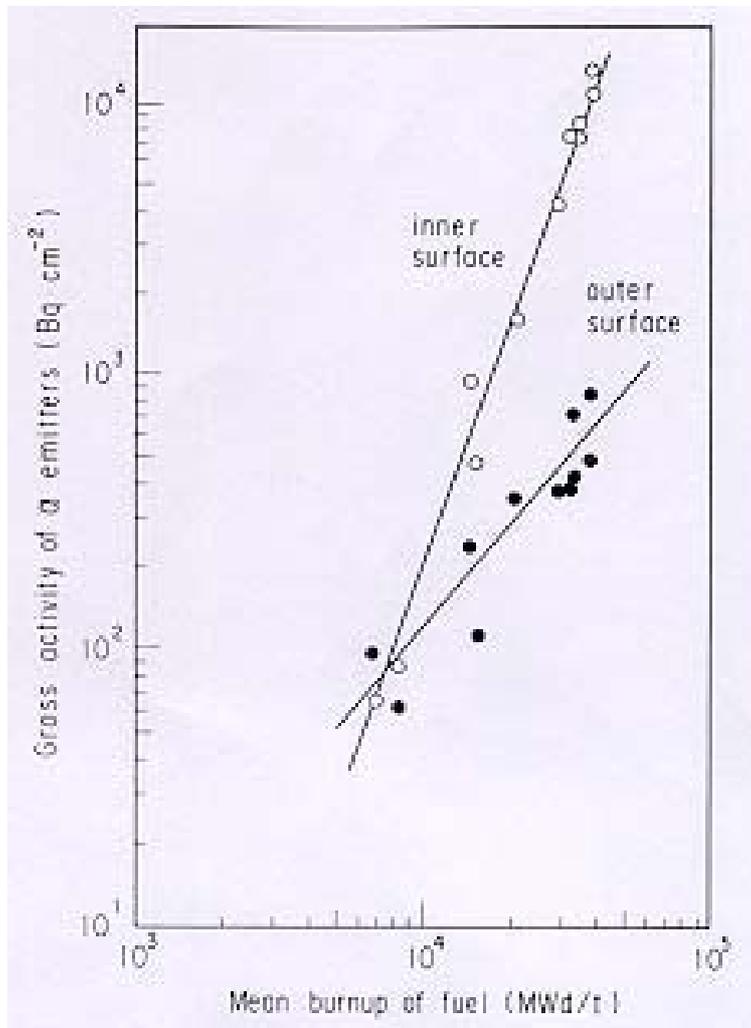


Fig. 3-14. Gross activities of  $\alpha$  emitters on the inner and outer surface of the cladding as a function of mean fuel burnup.

6,900-38,700 MWd/t의 연소도에 대한 사용후핵연료 피복관에 존재하는 삼중수소와  $\gamma$ -emitter들의 방사능은 Table 3-12에서 보는바와 같다.  $^3\text{H}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$  같은 조사생성물은 핵연료의 연소도에 따라 선형적으로 증가하였고,  $^{134}\text{Cs}$ 와  $^{154}\text{Eu}$ 는 연소도의 제곱에 비례하여 증가하는 경향을 나타냈다. 이러한 이유는  $^{235}\text{U}$ 의 핵분열 반응(fission reaction) 후 뒤따르는 중성자 포획(neutron capture)이  $^{134}\text{Cs}$ 와  $^{154}\text{Eu}$ 의 형성에 참여하기 때문으로 해석되어지고 있다. Fig. 3-14는 평균 연소도의 함수로서 피복관의 내부표면과 외부표면의  $\alpha$ -emitter들의 gross  $\alpha$ -activity를 보여준다. 그림에서 보면 연소도가 증가할수록 내부표면과 외부표면의 gross  $\alpha$ -activity에 현격히 차이가 남을 볼 수 있다. 즉 내부표면에서는 핵연료 연소도의 3.1 승에 비례하고 외부표면에서는 연소도의 1.3 승에 비례한다. 반면에 핵연료의 gross  $\alpha$ -ray activity는 연소도의 제곱에 비례한다고 하였다. 내부표면에서 연소도에 따른  $\alpha$ -activity의 급격한 증가는 내부표면에서  $\alpha$ -emitter의 축적이 연소도에 따라 강화된 것으로 보고 있다. 즉, 이러한 현상은 조사되는 동안 핵연료가 내부표면에 흡착(adsorption)과 부착(adhesion) 그리고 산화가 반복되면서 actinide의 흡장(occlusion)이 이루어지기 때문으로 해석된다.

## 7. 피복관과 hardware의 열 발생량

PWR 피복관 폐기물의 발생 열량은 주로 핵분열 생성물과 조사생성물의  $\beta$ -/ $\gamma$ -emitter에 의해 발생된다. Chaudon 등[4]은 초기 농축도가 3.5%  $^{235}\text{U}$ 이고 연소도가 33,000 MWd/tHM인 PWR 피복관의 각 동위원소별 열 발생량과 시간에 따른 열량 변화를 예측하였고, 그 결과는 Table 3-13과 3-14에 보는 바와 같다. 열 발생량에 가장 큰 영향을 주는 동위원소  $^{60}\text{Co}$ 이며 이것의 반감기(5.3 years)는 상대적으로 짧기 때문에 발생하는 열은 시간의 과에 따라 급격히 감소한다.

Table 3-13. Thermal power of the hulls and caps  
(at conditioning time 3 years after discharge from reactor)

Radionuclides	Thermal power (W/tHM)	
	Hulls	Caps
Fission products	5.52	
Dissolution fines	2.27	
Actinides	$9 \times 10^{-3}$	
Activation products	31.7	5.4
Total	39.6	5.4
	45	

Table 3-14. Thermal power evolution versus time

time* (a)	Heat power <sup>†</sup> (kW)		
	Hulls	Caps	Total
0	24	3.2	27.2
1	22	2.7	24.7
2	19	2.5	21.5
3	16	2.3	18.3
4	14	2.1	16.1
5	12	1.9	13.9
10	6.6	0.92	7.7
15	4.0	0.47	4.5
20	2.7	0.25	3.0
25	1.8	0.13	1.9
30	1.5	0.072	1.6
50	0.78	0.012	0.79
100	0.29	0.0051	0.30

\* 0: time of conditioning (3 years after discharge from reactor)

† based upon annual arisings from 600 tHM reprocessed

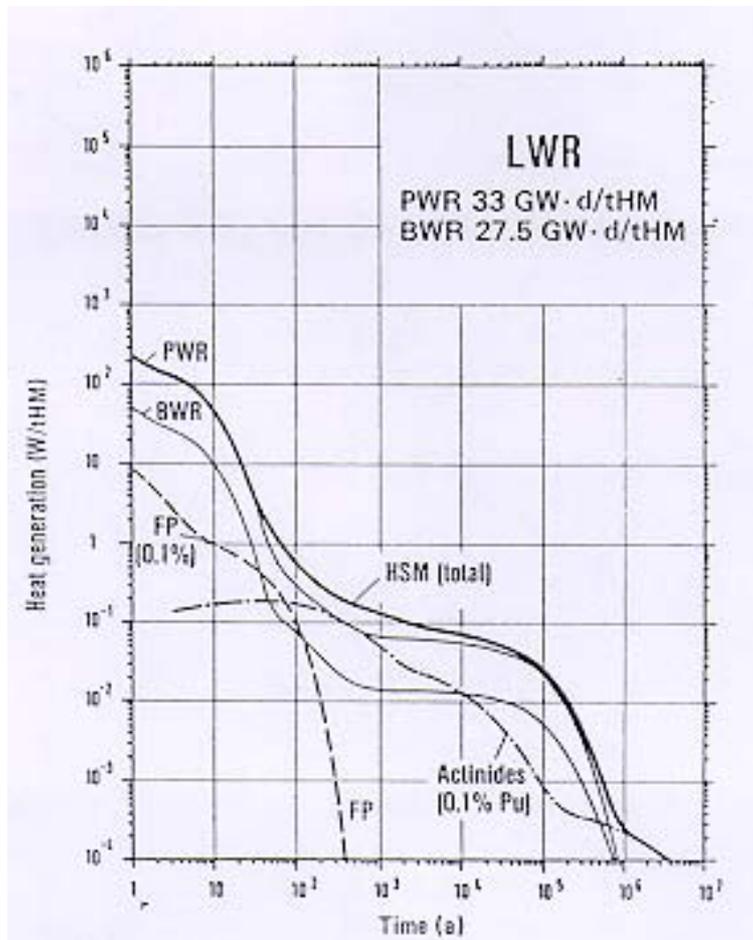


Fig. 3-15. Heat generation in hull and structure materials associated with a PWR and a BWR reactor.

## 8. 물리 및 기계적 특성변화

Zircaloy 피복관은 원자로에서 조사된 후 물리적 및 기계적 특성이 변하게 된다. 사용후핵연료 재처리시설에서 발생하는 hull과 hardware 등의 고체폐기물은 최종처리 및 처분과정의 한 단계로 초고압 압축(compaction)을 시킬 수 있는데, hull의 물리 및 기계적 특성은 이때 필요한 자료로 활용될 수 있다. Zircaloy 피복관의 기계적 특성 변화를 Table 3-15에 나타내었다[5,12].

Table 3-15. Effects of reactor irradiation on properties of Zircaloy

Property	Effects of irradiation in reactor
Young's modulus	Increases exponentially. At 300°C and a $10^{21} \text{ ncm}^{-2}$ flux, the increment is 30%.
Tensile and yield strength	Experimental increase with exposure: 30% increase for $10^{21} \text{ ncm}^{-2}$ at 250-300°C.
Impact and fracture toughness	Stress fracture strength increase with exposure: 10% increase for $3 \times 10^{20} \text{ ncm}^{-2}$ at 250-300°C.
Ductility	Decreases with exposure: 12% decrease for $5 \times 10^{20} \text{ ncm}^{-2}$ and 15% decrease for $2 \times 10^{21} \text{ ncm}^{-2}$ at 280°C.
Surface hardness	Increases with exposure: 20% increase for $5 \times 10^{19} \text{ ncm}^{-2}$ and 30% increase for $10^{21} \text{ ncm}^{-2}$ at 50°C.
Embrittlement	Increases as a result of the other physical property changes. The increase is further enhanced by oxide film formation and hydrogen adsorption.
Corrosion	Increases with exposure: weight increase of $300 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ for $10^{21} \text{ ncm}^{-2}$ and $1200 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ for $5 \times 10^{21} \text{ ncm}^{-2}$ at 280°C. Involves oxide and hydroxide formation.

Young's module은 지수적으로 증가하고 300℃,  $10^{21}$  n/cm<sup>2</sup> flux에서 30%의 증가를 나타낸다. 연성(ductility)은 감소하며 300℃,  $5 \times 10^{21}$  n/cm<sup>2</sup> flux에서 14%의 감소를 나타낸다. 경도(hardness)는 증가하며  $10^{20}$  n/cm<sup>2</sup> flux에서 30%의 증가가 관찰된다.

#### 제 4 절 피복관의 Monitoring

사용후핵연료 피복관과 연계된 핵연료와 핵분열성 물질의 양을 파악하는 일은 공정 제어 및 관리측면에서 꼭 필요한 일이다. 이러한 정보를 습득하는 monitoring에는 수동적인(passive) 방법과 능동적인(active) 방법이 있다. 수동적인 방법으로 다음과 같은 측정들이 포함된다.

- 조사된 핵연료로부터 자발 중성자 방출(spontaneous neutron emission)
- Hull과 연관된 경량 원소(O<sub>2</sub>)의 ( $\alpha, n$ ) 반응 결과로 생성된 중성자
- 핵분열 생성물들로부터 gamma 방출

능동적인 방법에는 즉발 중성자(prompt neutron)와 지발 중성자(delayed neutron)를 이용하나 즉발 중성자를 측정하는 기술은 산업적으로 이용되지 않는다. 능동적인 중성자 측정 방법들은 두 가지 단점을 가지고 있다. 첫 번째로 대규모 시설에 적용하기가 어렵고, 두 번째로 hull과 함께 존재하는 물에 의해 영향을 받는다. 능동적인 방법에서 hull에 존재하는 핵분열성 물질은 본래 핵연료와 같은 조성을 갖는다는 가정을 하므로 연소도가 아주 낮거나 냉각기간이 아주 긴 경우에 한하여 사용된다.

중성자는 hull에서 ( $\alpha, n$ ) 반응에 의해 생성된다. 그러나 이것은 산소의 양이 가변적으로 존재하기 때문에 핵연료의 농도와 중성자 계수(count)사이의 상관식을 얻기가 매우 어렵다.

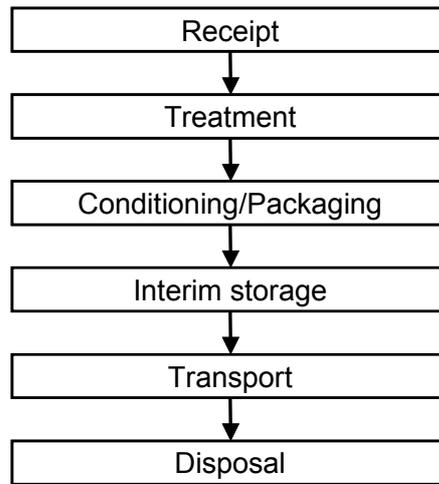
가장 널리 사용되는 Monitoring 기술은  $^{144}\text{Ce} \rightarrow ^{144}\text{Pr} \rightarrow ^{144}\text{Nd}$ 의 방사에 의한 검출을 이용하는 것이다.  $^{144}\text{Pr}$ 는 짧은 반감기(17.3 min)를 가지고 있고  $^{144}\text{Ce}$ 와 효과적으로 평형을 이룬다. 원리적으로  $^{144}\text{Ce}$ 의 붕괴에 의한 0.133 MeV gamma 에너지를 결정하는 것은 가능하나 많은 양의 다른 gamma 핵종이 존재함으로 인해 방해받는다. 반면에  $^{144}\text{Pr} \rightarrow ^{144}\text{Nd}$  붕괴는 쉽게 측정 가능한 gamma 방사(2.18 MeV)와 연계된다. 결론적으로 이 방법은 보편적인 장점으로 인해 널리 사용되고 있다. 주요 monitoring 방법들은 Table 3-16에 나타내었다.

Table 3-16. Methods for monitoring hulls

Method	Advantages	Disadvantages	Detection limits	Comments
Passive neutron measurement of neutrons from spontaneous fission or from ( $\alpha$ , n) reactions	Can be used for long cooled fuel	Assumes fuel remaining on the hulls has the same composition as original fuel; calibration difficult		Not used in industrial plants
Active neutron	Gives direct measure of fissile content	Neutron generator required; difficult to apply to industrial scale plants	0.05% of fissile material in hulls	Used at Dounreay, UK, and in the ATI prototype post-reprocessing facility, La Hague, France
$\gamma$ -emission based on the 2.18 MeV Pr-144 energy	High energy $\gamma$ -ray easy to detect	Limited to fuels cooled < 5 years (NaI detector); calibration needed either by reference to a standard irradiated fuel element or by analysis of dissolver solution	Pr-144/U ratio, 0.1% of original fuel in dissolver; Pr-144/Co-60 or Pr-144 /Mn-54 ratio, about 0.2% of fuel charge to dissolver	Used at Windscale, UK, the WAK plants, FRG, La Hague (for thermal hulls) and in the ATI facility for post-reactor hulls
$\gamma$ -emission based on Ce-144 / Pr-144 0.133 MeV	Can be used for longer cooled fuel (up to 8 years)	Relatively low energy; $\gamma$ -emission from induced activities can interfere		Not generally useful unless structural materials are segregated
$\gamma$ -emission based on Cs-137 and Ru-106		Relatively low energy emissions; Ru-106 has a short half-life (1 year), therefore not viable for long cooled fuel		Used at Tokai Mura, Japan

## 제 4 장 피복관의 처리 및 처분

사용후핵연료 피복관의 처리를 위한 공정 흐름도는 아래 그림에서 보는바와 같다.



피복관은 제염, 압축, melting 등의 선택적인 조작을 거쳐 시멘트 고화 처리된다. 피복관은 TRU 폐기물 또는 GTCC(Greater than class C)로 분류되므로 심지층 처분을 원칙으로 한다. 처분장의 조건은 폐기물의 방사능 준위와 열 발생량에 의존한다. AIROX 공정에서는 PWR 핵연료 피복재와 hardware는 Ni-59, Ni-63 및 Nb-64가 class C의 제한치를 초과하므로 GTCC로 분류하였고 이들 폐기물은 심지층 처분장에 처분해야 한다는 규제 환경을 갖는다. 또한, AIROX에서 피복재에 잔류하는 uranium은 피복관을 용매세척하여 회수하고 피복관은 폐기물 처리공정으로 보내는데, 용매세척은 uranium 회수에 따른 경제적 이점 때문에 수행하는 것이 아니라 폐기물 처

분비용을 감소시킬 목적으로 수행한다[20,21].

## 제 1 절 피복관 폐기물 관리

처분을 위한 적절한 형태로 피복관을 처리하는 방법은 몇몇 나라에서 시행되고 있고 더 진보된 방법들이 현재도 개발 중에 있다. 기계적, 열적 및 화학적 처리방안을 Fig. 4-1에 나타내었다[5]. 이들 처리방안 중에서 굵은 선으로 표시된 부분이 현재 사용중인 방안들이다. 피복관 폐기물을 시멘트 매질에 직접 고정화하거나 압축 후 고정화하는 방안이 현재 사용되고 있고 또한 가장 실질적인 폐기물 관리 방안이다.

## 제 2 절 피복관의 제염

앞에서 설명한 바와 같이 피복관은 주로 내부표면과 외부표면의 5-50  $\mu\text{m}$  내에 대부분의 오염물질이 분포되어 있다. 따라서 이 부위만을 선택적으로 제거하여 주면 상당한 제염효과를 기대할 수 있고 또한, 많은 제염 기술들이 이런 원리를 응용하고 있다. 그러나 일반적으로 Zircaloy-4 피복관의 내부표면과 외부표면에는  $\square$  오염 물질이 부착되어 있는 산화막이 생성되어 있고 이 산화막 층( $\text{ZrO}_2$ )은 부식 저항성이 크기 때문에 제염제의 접촉을 방해한다. 따라서 stainless steel 피복관이 Zircaloy 피복관보다 제염이 더 용이하다고 알려져 있다.

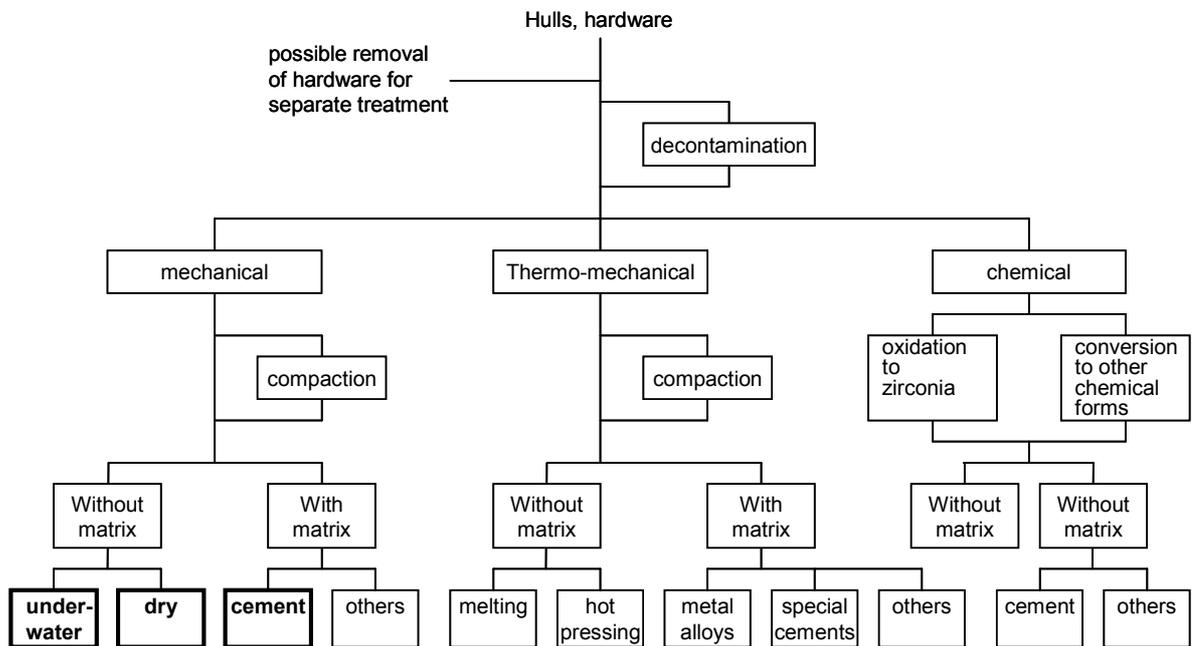


Fig. 4-1. Conditioning process options for hulls and hardware  
(Heavy outlines indicate practices currently in use).

피복관의  $\alpha$  오염 물질을 제거하는 제염 기술로는 유기·무기산을 이용하여 용해 및 환류(refluxing)를 시키는 화학적 습식방법과 고온의 HF 기체를 이용하는 방법 및 전기화학적 방법 등이 있다[5].

### 1. HF 제염공정

고온의 HF 기체를 이용한 제염기술은 미국과 프랑스에서 Zircaloy 피복관을 제염하기 위하여 개발되었고 2단계의 공정으로 구성되어 있다. 첫 단계에서 Zircaloy hull은 600°C의 HF/Ar 혼합기체로 반응시킨다. HF는 금속과 산화막의 계면에 침투하게 되고 그 사이에 산화 불소층이 형성된다. 두 번째 단계에서 불소층은 다음의 혼합용액(Meservey's solution)에서 용해(90°C, 2 h)되어 분리된다[15,16].

0.4M ammonium oxalate

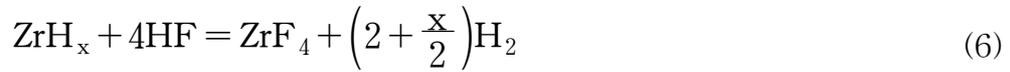
0.16M ammonium citrate

0.1M ammonium fluoride

0.3M hydrogen peroxide

이때의 반응식은 다음과 같이 요약된다.





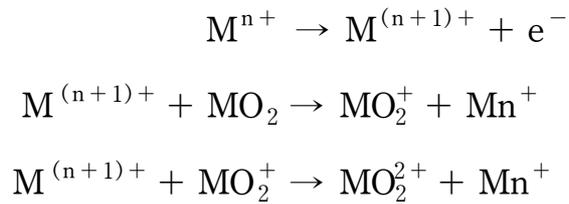
반응 (1)은 전체 공정에 대한 기초 반응이고 반응 (2)와 (3)은 소수의 부분 반응이다. 반응 (4)-(6)은 원치않는 부식 반응으로 이들의 반응 정도는 반응 표면에서  $\text{H}_2$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 의 제거에 의해 결정된다[16]. 이 공정의 제염계수는  $10^3$ - $10^4$  정도이다.

## 2. 초음파 세척

초음파 제염공정에서 변환기 표면에서 생성된 충격파는 공동화 현상(cavitation)을 유발하고 이 효과에 의해 제염이 이루어지고 이때 발생한 난류는 표면의 제염제를 순환시키게 된다. 초음파 제염의 공정 흐름도를 Fig. 4-2에 나타내었다[12]. 영국에서 초음파 교반조(3M  $\text{HNO}_3$  at  $22^\circ\text{C}$ )로 Zircaloy hull을 제염한 결과 0.3-0.5  $\mu\text{Ci/g}$  범위의  $\alpha$ -activity를 가졌다. 이 제염공정은 전력손실이 크기 때문에 상용규모의 시설에는 적절하지 않다.

## 3. 전기화학적 방법

전기화학적 제염기술은 제염 대상물이 양극으로 작용하여 용해되는 전해 연마 제염이 대표적이다. 전기화학적 매개 산화 공정은 전해반응조의 양극에서 생성된 산화제가 제염대상물과 반응하여 표면에 부착된 산화물을 용해시킨다. 이때 전해질로 사용하는 강산에 의한 산 용해능을 복합적으로 이용하며 반응 mechanism은 다음과 같다[6].



#### 4. 화학적 방법

화학적 제염 방법은 무기산 및 여러 혼합물을 이용하여 대상 물질을 환류시켜 오염물질을 용해시킴으로서 제거 및 회수한다. 이들 산과 알칼리 등 사용되는 용액의 종류와 성질을 Table 4-1에 나타내었다[12]. 대표적인 무기산으로 HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HF, HCl 및 왕수(HNO<sub>3</sub>/HF) 등이 있는데, 이중 질산이 가장 널리 사용된다.

유기산으로는 oxalic, citric, tartaric, formic acid 등이 있고 oxalic acid의 제염 효율이 다른 유기산에 비해 효율적인 것으로 알려져 있다. 알칼리 중에는 sodium carbonate와 sodium hydroxide/Na-D-tartrate 등이 있고, ammonium citrate를 사용하는 alkaline permanganate 2단 공정이 매우 효과적인 것으로 알려져 있다[5].

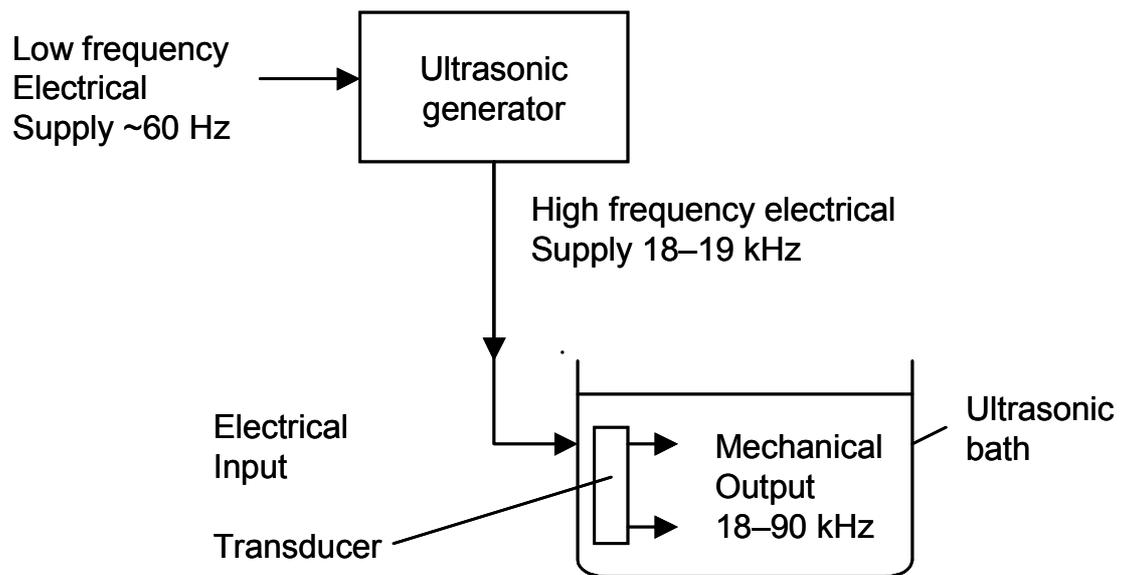


Fig. 4-2. Schematic diagram of ultrasonic system.

Table 4-1. Possible surface treatments for stainless steel and Zircaloy

Reagent	Comments
HNO <sub>3</sub>	Rapid dissolution of UO <sub>2</sub> /PuO <sub>2</sub> . Very little corrosion of stainless steel dissolver vessel.
HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Good for rapid dissolution of UO <sub>2</sub> .
HNO <sub>3</sub> + HF	Fluoride improves dissolution of PuO <sub>2</sub> . May need Al <sup>3+</sup> to complex F <sup>-</sup> and reduce dissolver corrosions.
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> and H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Dissolves UO <sub>2</sub> rapidly. Carbon steel rapidly attacked - 600 mg/cm <sup>2</sup> /h at 60°C but only 0.2 mg/cm <sup>2</sup> /h at 90°C at pH 5-6. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> tends to passivate stainless steel but it oxidises H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . Very good DF's from fission products especially Nb/Zr - due to oxalate complexing.
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + F <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	e.g. 0.4 M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 0.1 M NaF + 0.1 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Corrosion of stainless steel < 0.06 mg/cm <sup>2</sup> /h. Too corrosive for Zircaloy. DF: <sup>95</sup> Zr/ <sup>95</sup> Nb 25-45; <sup>144</sup> Ce/ <sup>144</sup> Pr 20; <sup>106</sup> Ru/ <sup>106</sup> Rh 17. Higher DF's can be obtained at low (0.01-0.02 M) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> concentrations.
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> and citrate + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	e.g. 0.4 M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 0.16 M Citrate + 0.34 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Stainless steel corrosion rate 0.4 mg/cm <sup>2</sup> /h. Suitable for Zircaloy. DF: <sup>96</sup> Zr/ <sup>95</sup> Nb 100-200; <sup>144</sup> Ce/ <sup>144</sup> Pr 200-300; <sup>106</sup> Ru/ <sup>106</sup> Rh 70; <sup>140</sup> Ba/ <sup>140</sup> La 70.
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + Gluconic acid	0.25 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.025 M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 0.5 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 0.013 M Gluconic acid + 0.045 M Na Gluconate at pH 4.5. Used to dissolve UO <sub>2</sub> /PuO <sub>2</sub> fuel-rupture debris. Not corrosive to Zircaloy, stainless steel, Al or Zircaloy.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> and H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Used to dissolve UO <sub>2</sub> and PuO <sub>2</sub> . Dissolver likely to be corroded rapidly (stainless steel).
Sulphuric blend	0.4 M CrSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O + 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> at 85°C. Has been used to remove high temperature scale from BWR systems.
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> and inhibited H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1.5 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 0.7 M Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + 0.2 M CH <sub>3</sub> COOH. Used for decontaminating primary systems of low temperature water-cooled reactors. Relatively slow removal of scale at 100-120°C from stainless steel that had been immersed in uranyl sulphate at 250-300°C (Homogeneous Aqueous Reactor). Corrosion of stainless steel dissolver high.
Alkaline permanganate (A.P)	NaOH + KMnO <sub>4</sub> at 105-120°C or NaOH + KMnO <sub>4</sub> + ammonium citrate. Procedure: (1) Heat with 10% NaOH + 3% KMnO <sub>4</sub> for several hours at 102-110°C, then (2) rinse and heat with 10% ammonium citrate at 90°C. DF's up to 1000 possible. EDTA can also be added but its value has not been proved.
HCl	Can be used to dissolve UO <sub>2</sub> and PuO <sub>2</sub> but corrosion of dissolver would be a problem.

## 제 5 장 결 론

핵연료주기 고체 방사성폐기물로 발생하는 경수로 사용후핵연료 피복관은  $\alpha$  함유 폐기물로서, 그 특성을 파악하고 분석하는 일은 저장, 수송, 처리 및 처분을 위해 필수적으로 이루어져야 한다.

사용후핵연료 Zircaloy-4 피복관은 핵분열 반응으로 생성된 actinide, 핵분열 생성물 및 중성자 조사에 의한 조사생성물로 오염되어 있다. 이들은 차폐된 공간에서  $\gamma$ -spectrometry,  $\alpha$ -spectrometry 및 MS 등으로 분석된다. 주요한  $\beta$ -/ $\gamma$ -emitter들로 Ru-106, Cs-137, Co-60, Sb-125 등이 있고,  $\alpha$ -emitter들로는 Pu-238, Pu-239, Pu-240, Am-241, Cm-244 등이 있다. 이들 actinide의 gross  $\alpha$ -activity는 보통 7 mCi/kg Zry-4 이상으로 TRU 폐기물로 분류되며 심지층 처분되어야 한다.

피복관의 내부표면과 외부표면에는 각각 수  $\mu\text{m}$ 와 수십  $\mu\text{m}$  두께의 산화막이 형성되어 있다. 특히 내부표면 산화막에는 actinide와 핵분열 생성물들이 상당량 부착 및 흡착되어 있어서 hull 폐기물의 방사능 분포는 내부표면에 거의 대부분 집중되어 있다. Zircaloy 내에는 수 ppm의 U과 Th이 불순물로 존재하고 있고 이들의 방사화에 의해 모재금속 내에는 초우라늄 원소가 균일하게 분포하게 된다. 따라서 Zircaloy 피복관의 TRU 폐기물을 완전히 제거하는 것은 불가능하다.

피복관 폐기물을 처리하는 방법으로 시멘트 매질을 이용한 직접 고정화와 압축 후 고정화 방법이 현재 사용중인 가장 타당한 방법이다. 사용후핵연료 피복관을 제염하는 방법으로는 고온의 HF 기체를 이용하는 방법, 초음파 세척법, 전기화학적 방법 및 유기·무기산 등을 이용하는 화학적 습식방법 등이 있다.

현재 우리나라에서는 건식공정 산화물 핵연료 제조, 금속전환체 제조, 장수명핵종 선별처리 등 사용후핵연료를 이용하는 기술을 연구·개발 중에 있으므로 향후 이러한 공정이 성공적으로 상업화된다면 사용후핵연료 피복관이 다량으로 발생할 것이다. 따라서, 이의 처리 및 처분에 관한 규정이나 관계 법령을 정립해야 하며, 폐기물 특성과 우리나라 실정에 맞는 효율적인 처리 방법을 모색하여야 할 것이다.

## 참고문헌

1. Chun, K. S. *et al.*, “A Study on the Radioactive Waste Management for DUPIC Fuel Cycle”, KAERI/RR-1325/93 (1994).
2. Jenkins, I. L., Bolus, D. J., Glover, K. M., Haynes, J. W., Mapper, D., Marwick, A. D. and Waterman, M. J., “The Characterization of Activities Associated with Irradiated Fuel Element Claddings”, Commission of the European Communities, Report EUR-7671 (1982).
3. Hirabayashi, T., Sato, T., Sagawa, C., Masaki, N. M., Saeki, M. and Adachi, T., “Distributions of Radionuclides on and in Spent Nuclear Fuel Claddings of Pressurized Water Reactors”, *J. Nucl. Mater.*, **174**, 45 (1990).
4. Chaudon, L., Cecille, L., Thiels, G., Klein, M., Kowa, S. and Mehling, O., “Evaluation of Management Alternatives for LWR Hulls and Caps”, Commission of the European Communities, Report EUR-14232 (1993).
5. International Atomic Energy Agency, “Management of Cladding Hulls and Fuel Hardware”, Technical Report Series No. 258, IAEA, Vienna, (1984).
6. Oh, W. Z., Lee, K. W., Song, K. C., Choi, W. K. and Kim, Y. M., “Volume Reduction Technology Development for Solid Wastes from the Nuclear Fuel Cycle” KAERI/RR-1828/97 (1998).
7. Restani, R., Aerne, E. T., Bart, G., Linder, H. P., Müller A. and Retrik, F., “Characterisation of PWR Cladding Hulls from Commercial Reprocessing”, Technical Report 92-13, Nagra, Wettingen, Switzerland (1992).

8. Gue, J. P., Isaac, M. and Hebel, W., "Characterization of Whole Assembly Hulls Produced by Industrial Reprocessing of LWR Fuels", CEA-CONF-8969 (1987).
9. Gue, J. P., Findlay, J. R. and Andriessen, H., "Characterization of Spent Fuel Hulls and Dissolution Residues", CEA-CONF-7947 (1985).
10. Reilly, T. D., "The Measurement of Leached Hulls", Los Alamos Scientific Lab., LA-7784-MS (1979)
11. Luksic, A., "Spent Fuel Assembly Hardware: Characterization and 10 CFR 61 Classification for Waste Disposal" PNL-6906-Vol. 1, Activation Measurements and Comparison with Calculations for Spent Fuel Assembly Hardware, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington (1989).
12. Hebel, W. and Cottone, G., "Conditioning and Storage of Spent Fuel Element Hulls", Radioactive Waste Management, Volume 9, Brussels, Harwood Academic Publishers for the CEC (1982).
13. Tsoulfanidis, N. and Cochran, R. G., "Radioactive Waste Management", *Nucl. Technol.*, **93**, 263 (1991).
14. Lowenthal, M. D., "Waste-Acceptance Criteria and Risk-Based Thinking for Radioactive-Waste Classification", *Waste Management*, **18**, 249 (1998).
15. Dillon, R. L., "Decontamination and Melt Densification of Fuel Hull Wastes - Treatment, Conditioning and Storage of Solid  $\alpha$  Bearing Waste and Cladding Hulls", Proceedings of the Technical Seminar, Paris, Dec. (1977).
16. Griggs, B. and Bryan, G. H., "Cladding Hull Decontamination Process - Preliminary Development Studies", Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington, PNL-2985 (1979).

17. Jenkins, I. L. and Taylor, R. F., "Treatment of Stainless Steel and Zircaloy Cladding Hulls", Proceedings of the NEA/IAEA Technical Seminar on the Treatment, Conditioning of Solid  $\alpha$  Bearing Waste and Cladding Hulls, Paris, Dec. (1977).
18. Griggs, B., "Feasibility Studies for Decontamination and Densification of Chop-Leach Cladding Residues", BNWL-1820, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington (1974).
19. Chun, K. S. *et al.*, "A Study on the Radioactive Waste Management for DUPIC Fuel Cycle", KAERI/RR-1469/94 (1995).
20. Lee, H. H. *et al.*, "Recycling of Nuclear Spent Fuel with AIROX Processing, (DOE/ID-10423, 1992)", KAERI/TS-82/99 (1999)
21. Lee, J. Y. *et al.*, "AIROX Reprocessing Facility, (GEN-XR-0007, 1992)", KAERI/TS-83/99 (1999).

## 서 지 정 보 양 식

<b>서 지 정 보 양 식</b>					
<b>수행기관보고서번호</b>		위탁기관보고서번호		표준보고서번호	
KAERI/AR-630/2002					
<b>제목 / 부제</b>		경수로 사용후핵연료 피복관의 특성			
<b>주저자</b>		신진명(사용후핵연료기술개발팀)			
<b>연구자 및 부서명</b>		박장진(사용후핵연료기술개발팀) 이호희(사용후핵연료기술개발팀) 양명승(사용후핵연료기술개발팀)			
<b>출판지</b>	대전	<b>발행기관</b>	한국원자력연구소	<b>발행년</b>	2002
<b>페이지</b>	p.75	<b>도표</b>	있음(○), 없음( )	<b>크기</b>	210×297 mm
<b>참고사항</b>					
<b>비밀여부</b>	공개(○), 대외비( ), __급비밀		<b>보고서종류</b>	보고서	
<b>연구위탁기관</b>				<b>계약번호</b>	
<b>초록 (15-20줄 내외)</b>					
<p>핵연료주기 공정에서 가압경수로 사용후핵연료가 탈피복된 후 피복관 물질과 hard-ware가 고체 폐기물로서 상당량 발생한다. Hull이라고 불리는 피복관 폐기물은 경수로 사용후핵연료의 탈피복공정 중 생성되며 alpha 핵종을 함유한 폐기물로 취급된다. Zircaloy-4 피복관은 원자로에서 핵분열 반응으로 생성된 actinide와 핵분열 생성물(fission product) 그리고 조사생성물(activation product)들로 오염되어 있으므로 취급에 주의하여야 한다. 또한 피복관 폐기물의 처리, 고정화 및 최종처분을 위한 안정성의 확보와 monitoring을 위해 그 특성을 파악하는 일은 매우 중요한 일이다.</p> <p>본 보고서에서는 PWR 피복관 폐기물이 갖는 <math>\alpha</math>-<math>\beta</math>-<math>\gamma</math>-activity, 방사성 핵종의 농도, 방사능 분포 및 기계적 특성 등을 조사하여 비교·분석하였다. 또한, 피복관의 제염, 관리 및 최종 처리법에 대해 연구된 기술들에 대하여 고찰하였다.</p>					
<b>주제명키워드 (10단어 내외)</b>		DUPIC 핵연료, 경수로 피복관 폐기물, Zircaloy-4, $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ 방사능, 핵분열 생성물, 조사생성물, 초우라늄 원소, 방사능 분포			

## BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET

<b>Performing Org. Report No.</b>	Sponsoring Report No.	Standard Report No.	INSI Subject Code
KAERI/AR-630/2002			
Title / Subtitle	The Characterization of the Spent PWR Cladding Hull		
Project Manager and Department	J.M Shin (Spent Fuel Technology Development)		
Researcher and Department	J. J. Park(Spent Fuel Technology Development), H. H. Lee(Spent Fuel Technology Development) M. S. Yang(Spent Fuel Technology Development)		
Publication place	Taejon	Publisher	Korea Atomic Energy Research Institute
			Publication Data
			2001
Page	p. 75	Ill. & Tab.	Yes(○), No( )
			Size
			210×297 mm
Note			
Classified	Open(○), Restricted( ), __Class Document	Report Type	Report
Sponsoring Org.		Contract No.	
Abstract(15-20 line)	<p>Solid wastes including cladding materials and fuel hardware were generated from the nuclear fuel cycle facility after the spent nuclear fuel rods of pressurized water reactors (PWRs) were decladded. Zircaloy cladding waste, called hull, resulting from the decladding of PWR spent fuels represent one of the major sources of alpha-bearing solid waste generated during the nuclear fuel cycle. Due to the cladding waste are contaminated with actinides, fission products and activation products, their characteristics are of great importance not only for the safety of final disposal but also for other managements.</p> <p>In this study, a variety of characterizations of PWR cladding hulls, such as <math>\alpha</math>-<math>\beta</math>-<math>\gamma</math>-activities, radionuclide concentrations, activity distribution and mechanical properties, etc., have been reviewed and compared with earlier investigations. This report also discusses decontamination, conditioning and disposal options of the cladding hull under consideration.</p>		
Subject keywords (about 10 words)	DUPIC fuel, PWR cladding hull, Zircaloy-4, $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -activity, fission product, activation product, actinide, activity distribution		