Proceeding of the Korean Radioactive Waste Society
Vol. 1, No. 2, November, 2003

건식처리에서 염폐기물 재생공정 필요성 (I)
- 폐기물 감량 측면 -

Necessity of Waste Salt Regeneration in Pyroprocessing (I)
- In View of Waste Reduction -

김정국, 김인태, 박근일, 권상운, 유재형, 김준형
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

원자력연구소에서 개발 중인 현재의 건식처리공정에서 발생될 용융염폐기물로 인한 최종 고화체의 발생량을 재생/재순환 공정을 도입할 경우와 비교하여 최종 고화체 발생량 감소와 이로 인한 재료비 절감액을 계산하였다. 현재까지 확보된 자료와 가정 하에 계산한 결과 1 ton HM을 처리하는 것을 기준으로 차세대관리공정 발생 LiCl염폐기물의 최종 고화체는 5.4 톤에서 1.7 톤으로 약 3.7 톤 (부피로는 1.6 m^3) 줄게 되고, 1 ton U 규모의 전해정련공정 발생 LiCl-KCl 공융염폐기물의 최종 고화체는 2.7 톤에서 0.4 톤으로 약 2.3 톤 (부피로는 1.0 m^3)이 줄어드는 것으로 계산되었다. 본 추정으로부터 건식처리공정이 보다 더 경제성을 높이기 위해서는 재생처리공정의 도입이 꼭 필요한 것으로 판단되었다.

Abstract

The reductions in final waste form and material costs, which were induced from an introduction of salt waste regeneration system, have been estimated and compared with those of the present pyrochemical process, which is under development in KAERI. The results calculated on the basis of published data and proper assumption showed that the final waste form of LiCl waste from the Advanced Conditioning Process would be reduced about 3.7 ton/ton HM (from 5.4 to 1.7 ton/ton HM). For the case of LiCl-KCl eutectic salt waste from the electro-refining process, the final waste form would be reduced 2.3 ton/ton U. Thus, these estimation suggested that the introduction of salt waste regeneration system was essential to improve the economical efficiency of the pyrochemical process.

1. 서 론

현재 국내에서 개발 중인 사용후핵연료 (spent fuel; SF) 건식처리 공정(Pyrochemical process)에서는 LiCl 단일염 및 LiCl-KCl 공융염의 2종류의 염폐기물 (Waste salt)의 발생이 예상된다. 아

직 공정이 개발단계에 있어 정확한 염폐기물 발생량을 산정하기에는 이른 감이 있으나, 현재까지의 국내외 연구결과를 토대로 건식처리공정에서 발생되는 염폐기물을 재생하여 다시 재순환시키는 단위 공정이 개발되어 포함된다면 전체 건식처리공정의 폐기물 발생량이 얼마나 줄게 되며 이로 인한 경제적 비용절감 효과는 어느 정도인지를 예측해보고자 하였다.

2. 본 론

2.1 금속전환공정 발생 LiCl 염폐기물 재생공정

현재 한국원자력연구소에서 개발 중인 차세대관리공정은 고온의 리튬 용융염을 사용하여 SF를 금속으로 전환시키며, 동시에 Cs, Sr 등의 고방열 핵종들을 용융염 중에 남겨두는 방법으로 제거함으로 SF의 체적 및 열부하를 원래의 약 1/4로 줄이는 핵비확산성 전처리 공정이다.[1] 이 공정은 현재 전세계적으로 우리나라에서만 개발되고 있는 공정이라 여기서 발생되는 LiCl 염폐기물의 고정화 및 고화처리기술은 본 과제에서만 연구되고 있으며, 현재까지는 제올라이트 A를 이용한 염폐기물의 고정화 후 고온압착 (Hot-pressing) 장치를 이용하여 유리와 함께 압착하여 고화체를 만드는 실험실적 기술만 개발된 상태이다. 따라서 아직은 염폐기물 재생처리기술에 대해 재생 기준, 재생기술 개발비용 및 장치비용, 재생매질 소요량 등의 명확한 자료가 없는 상태라 몇 가지 가정을 가지고 분석하였으며, 상세한 가정은 아래와 같다.

1) 본 과제에서 수행한 염폐기물 고화기술로[2] 최종 고화체 제조
2) LiCl 염폐기물 재생은 목표 제거율을 기준함
3) Hot-cell 시설비용, 인건비, 장치비 및 전기료는 고려하지 않음
4) 최종 고화체 포장용기는 제외함
5) 금속전환공정 내에서 LiCl염을 평균 5 batch 재사용
6) 금속전환공정 내 LiCl 염사용량은 Heavy metal (HM)의 약 9배 사용
7) 고정화를 위해 첨가하는 제올라이트는 염의 약 0.5 - 2배의 범위가 적당하며, 여기서는 1배를 사용[2]
8) 고정화생성물에 유리조성물질 (Glass frit)을 첨가하여 고온압착할 경우 LiCl-KCl 공융염폐기물은 1/3이 적당한 것으로 알려져 있으며[3], LiCl 염폐기물에 대해서는 아직 참고할만한 자료가 없어 여기서는 고정화생성물의 1/2를 첨가하는 것으로 가정
9) 고정화생성물의 겉보기밀도와 최종고화체의 밀도는 각각 1.2, 2.4 g/cm^3
10) 제올라이트, 유리조성물질의 가격은 현 시세대로 각각 11만원/kg, 5만원/kg으로 가정
11) 계산기준 : HM 1 ton

2.1.1 현 공정(재생처리 없음) 발생 고화체량

HM 1 톤을 현재의 금속 전환공정에서 발생된 LiCl염폐기물을 현재 개발 중인 기술을 적용하여 고정화 및 고화처리하였을 경우 발생되는 최종 고화체의 양(포장용기 제외)은 아래의 계산과 같다.

- LiCl 염폐기물 발생량	1.0 ton * 9/5	=	1.8 ton
- 제올라이트 첨가량(고정화처리)	1.8 ton * 1	=	1.8 ton
- 고정화 생성물량		=	3.6 ton (3.0 m^3)
- 유리 첨가량(고화체 제조)	3.6 ton * 1/2	=	1.8 ton
- 최종고화체 발생량			5.4 ton (2.3 m^3)

즉, 금속 전환공정에서는 약 1.8 톤의 LiCl염폐기물이 발생되어 고정화 처리를 거치면서 3.6톤의 고정화 생성물로 되고 여기에 유리조성물질을 첨가한 후 고온압착하여 제조한 최종 고화체의 양은 약 5.4 톤으로 최종고화체의 밀도가 약 2.4 g/cm^{3}임을 감안하면[3] 그 부피는 약 2.3m^3 에 이를 것으로 예상된다. 이러한 처리를 위해 소요되는 비용 중 Hot-cell 시설비용이나 인건비, 처리 장치비 및 전기료 등을 제외한 순수한 재료비는 제올라이트가 약 2억원, 유리조성물질이 약 1억원, 기타 가스비가 1억원 등 총 4억원 가량의 처리비용이 소요될 것으로 추정된다.

2.1.2 재생처리 공정을 추가할 경우 고화체 발생량

계산기준은 2.2.1과 같으나 아직 LiCl 염폐기물의 재생공정에 대해서는 회분식 이온교환처리 실험만 이루어진 상태라 재생 처리용 컬럼의 규모, 용융 LiCl염에 대한 적정 비율, 제거효율 등의 자료가 없어 정확한 계산은 어렵다. 다만, 연속식 재생컬럼에 사용될 제올라이트의 양이 이온교환이 가능한 최소 LiCl/zeolite 비가 4까지는 적용할 수 있으므로 이를 한계 목표치로 잡고 계산하였으며, 이 경우 최종 고화체의 양(포장용기 제외)은 아래의 계산과 같다.

- 재생컬럼회수 제올라이트	1.8 ton * 1/4 * 2	= 0.90 ton
- 제올라이트 첨가량(자유염 고정화)	0.45 ton * 1/2	= 0.23 ton
- 고정화 생성물량		= 1.13 ton(0.9 m^3)
- 유리 첨가량(고화체 제조)	1.13 ton * 1/2 = 0.57 ton	
- 최종고화체 발생량		1.70 ton (0.7 m^3)

여기서, 재생컬럼에 들어가는 깨끗한 제올라이트 (겉보기 밀도가 약 0.73)는 0.45 톤이지만 이온교환에 의한 핵종제거를 끝내고 회수한 제올라이트는 LiCl 염이 제올라이트의 결정의 세공과 결정 사이에 존재함으로 밀도가 2배까지 증가하는 것으로 가정하였다. 이렇게 회수된 제올라이트는 본 과제에서 개발한 기술인 염폐기물을 젱올라이트로 직접 블랜딩하여 제조한 고정화 생성물에 비해 훨씬 더 많은 자유염이 존재하므로 이들을 고정화하기 위해 깨끗한 제올라이트를 첨가하여야 한다. 그 후 적당량의 유리조성물질을 첨가하여 고온압착함으로 유리고화체를 만들게 된다. 이러한 단계를 밟아 만들어지는 최종 고화체는 약 1.7톤 (부피로는 0.7 m^3)에 이를 것이므로 재생공정이 없는 현재의 경우에 비해 HM 1톤당 무게로는 약 3.7 톤, 부피로는 1.6 m^{3}가 줄어드는 것으로 예상된다. 소요되는 재료비는 제올라이트가 약 0.75억원, 유리조성물질이 약 0.3억원, 기타 가스비가 0.45억원 등 총 1.5억원 가량이 소요되므로 약 2.5 억원/ton HM 가량이 절감될 것으로 보인다.

2.2 전해정련 공정 발생 LiCl-KCl 공융염폐기물 재생공정

현재 한국원자력연구소에서 개발 중인 장수명 핵종 소멸처리기술의 근간을 이루는 전해정련 공정은 차세대관리공정에서 제조된 금속체를 출발물질로 장수명 핵종인 TRU를 회수하여 핵종변환로에서 이들을 단수명 핵종으로 바꾸는 기술이다. 이 공정에서는 LiCl-KCl 공융염이 전해매질로 사용되므로 이들의 일부가 염폐기물로 발생된다. 차세대 공정과는 다르게 직접 SF를 다루지 않기 때문에 이 공정에서 발생되는 공융염폐기물에는 핵분열 생성물인 알칼리 및 알칼리 토금속족 핵종은 거의 없을 것으로 예상되고 일부 TRU, 악티나이드 및 RE 등이 존재할 것으로 예상된다. 현재 공정개발의 초기단계라 공융염폐기물 발생량에 대한 상세한 정보가 아직 없으므로 여기서는 같은 전해매질을 사용하여 10 kg U/batch 규모의 실험을 100회 수행한 후 사용된 모든 염이 폐기물로 발생되는 것으로 가정하였다. 또, LiCl-KCl 공융염폐기물의 안정화 처리연구는 국내에서

아직 수행된 바 없으므로 미국 ANL에서 IFR 건식처리공정을 개발과 함께 수행한 LiCl-KCl 공융염폐기물의 고화체 제조기술에서 얻은 결과 즉, 제올라이트 및 유리조성물질의 적정 첨가량과 재생처리할 경우 추정치 등을 참고하여 계산하였으며, 그 상세한 가정은 아래와 같다.

1) 미국 ANL의 LiCl-KCl 공융염폐기물 고화기술로 최종고화체를 제조
2) Hot-cell 시설비용, 인건비, 장치비 및 전기료는 고려하지 않음
4) 최종 고화체 포장용기는 제외함
5) 10 kg U/batch 규모 전해정련공종에서 100회 분리 후 모두 염폐기물로 발생
6) 블랜딩 위해 첨가하는 제올라이트는 공융염의 1.6배 (Glass-bonded zeolite waste form 제조 시) 및 3.8배 (Glass-bonded sodalite waste form 제조 시)를 사용,[3] 여기서는 3.8배를 기준
7) 유리조성물질 첨가량은 고정화생성물의 1/3 사용[4]
8) 고정화생성물과 최종고화체의 밀도는 각각 1.2, 2.4 g/cm^3
9) 계산기준 : U 금속체 1 ton

2.2.1 현 공정(재생처리 없음) 발생 고화체량

10 kg U/batch 규모의 전해정련공정을 100회 수행한 후 사용된 모든 LiCl-KCl 공융염이 폐기물로 발생되는 것으로 가정하여 현재 미국 ANL에서 개발 중인 기술로 고정화 및 고화처리하였을 경우 발생되는 최종 고화체의 양(포장용기 제외)은 아래의 계산과 같다.

- LiCl-KCl 공융염폐기물 발생량		=	415 kg
- 제올라이트 첨가량(고정화처리)	415 kg * 3.8	=	1,580 kg
- 고정화 생성물량		=	1,995 kg (1.66 m^3)
- 유리 첨가량(고화체 제조)	1,995 kg * 1/3	=	665 kg
- 최종고화체 발생량			2,660 kg (1.11 m^3)

금속전환공정에서 발생하는 LiCl 염폐기물에 비해 고방열성 핵분열 생성물이 적게 존재하므로 전해매질을 여러번 사용이 가능한 LiCl-KCl 공융염계에서는 발생되는 최종 고화체의 양은 크게 작다. 계산에 의하면 최종 고화체 발생량은 약 2.66 톤 정도(부피로는 약 1.1 m^3)이며 차세대관리공정에 비하면 절반정도이다. 고화체를 제조하기 위해 소요되는 순수 재료비는 제올라이트가 약 1.75억원, 유리조성물질이 약 0.35억원, 기타 가스비가 0.5억원 등 총 2.6억원 정도의 처리비용이 소요될 것으로 추정된다.

2.2.2 재생처리 공정을 적용할 고화체 발생량

연속식 재생컬럼에 사용될 제올라이트의 양이 이온교환이 가능한 최소 염/zeolite 비가 4까지 적용할 수 있음을 감안하여 소요되는 제올라이트의 양은 재생처리대상 공융염폐기물의 1/4만 필요하고 회수된 염내포 제올라이트는 그 무게가 초기 제올라이트의 2배가 되는 것으로 가정하였다.

- LiCl-KCl 재생컬럼 회수 공융염폐기물(염의 25%)

	415 kg * 1/4 * 2	=	210 kg
- 제올라이트 첨가량(자유염 고정화)	105 kg * 1/2	=	55 kg
- 고정화 생성물량		=	265 kg (0.2 m^3)
- 유리 첨가량(고화체 제조)	265 kg * 1/3	=	90 kg
- 최종고화체 발생량			355 kg (0.15 m^3)

즉, 전해정련공정에 염폐기물 재생공정을 적용함으로 만들어지는 최종 고화체는 약 0.36톤 (부피로는 0.15 m^3)에 이를 것이므로 재생공정 없이 바로 최종고화체로 안정화시키는 경우에 비해 U 1 톤당 무게로는 약 2.3 톤, 부피로는 약 1.0 m^3 가량이 줄어들며, 소요되는 재료비는 제올라이트가 약 0.2억원, 유리조성물질이 약 0.1억원, 기타 가스비가 0.2억원 등 총 0.5억원 가량이 소요되므로 재생공정의 적용으로 인한 절감액은 약 2.1 억원/ton U 으로 추산된다.

2.3 기타 고려할 사항

몇몇 원자력 선진국들에 의해 연구개발이 진행중인 건식처리기술은 현재까지는 근간을 이루는 주요 단위공정을 중심으로 연구되고 있으며, 특히 건식처리공정의 특성상 연속공정으로 이루어지지 않고 전해조를 이용한 회분식 공정이 단계별로 진행된다. 따라서 건식처리공정에 폐기물 재생처리공정을 추가하는 것은 크게 어렵지는 않을 것으로 보인다. 다만, 주요 단위공정의 조업변수로 전해매질의 순도, 운전 변수 및 조건, 함유된 핵종들의 영향 등에 대한 연구가 완결된 상태가 아니므로 재생기준이 아직 설정되어 있지 않을 뿐만 아니라 과연 단일 공정으로 만족할 만한 재생이 이루어질 수 있는가에 대한 기술성 검토도 이루어지지 않은 상태이다. 대부분의 건식처리공정이 400℃ 이상 (차세대관리공정의 경우 650℃)의 고온의 비활성 분위기에서 이루어지며 매우 부식성이 크기 때문에 재생에 사용되는 매질이 제한적이다. 또한, 염폐기물에 함유된 핵종을 효율적으로 제거하기 위해서는 염을 완전 용융상태로 만들어 물리화학적인 방법을 적용하여야 하는데 온도에 민감하므로 재생용 컬럼이 잘 막히는 것으로 알려져 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 단순히 컬럼의 상부에서 용융염을 유입시키기보다 미리 제올라이트 입자가 고온의 용융염에 잠긴 상태에서 용융염폐기물이 유입되도록 하기도 하며,[5] 아르곤 기체를 이용하여 이를 가압함으로 연결된 재생컬럼의 하부로부터 용융염폐기물이 유입되도록 하는 시도가 있었으나[6] 아직 완전한 해결책을 찾지 못한 상태이다.

또 고려할 사항으로는 재생기술의 개발이 가능하다고 해도 기술개발에 소요되는 비용이 과연 깨끗한 염의 현재 가격에 대한 경제성 문제는 고준위폐기물 처분비용을 고려한 체계적인 경제성 검토가 필요하다.

3. 결 론

현재 원자력연구소에서 개발 중인 건식처리공정에서 발생이 예상되는 2종류의 염폐기물에 대해 재생/재순환 공정을 도입할 경우 최종 고화체 발생량 감소와 이로 인한 재료비 절감액을 추정한 결과는 다음과 같았다. 1 ton HM 규모의 금속전환공정에서 발생하는 LiCl 염폐기물의 고화체는 재생공정을 도입하면 약 3.7 ton/ton HM (부피로는 1.6 m^3/ton HM) 줄게 되어 약 2.5억원의 재료비가 절감되며, 1 ton U 규모의 전해정련공정에서 발생하는 LiCl-KCl 공융염폐기물의 고화체는 약 2.3 ton/ton U (부피로는 1.0 m^3/ton U)이 줄어 약 2.1억원의 재료비가 절감되는 것으로 계산되었다.

감사의 글

본 논문은 과학기술부의 원자력 중장기 연구개발 사업의 일환으로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. Y.J. Shin, et al., "Development of Advanced Spent Fuel Management Process", KAERI/RR-2128/2000 (2000).
2. J.-G. Kim, et al., "The Properties of Zeolite A in Molten LiCl Waste", ICEM03, International Conference of Environmental Management 03, Sep. 21-25, Oxford, England, 2003; 2003년 춘계 원자력력학회 및 NUPYRO2003 발표 논문집 (2003).
3. S.M., Frank, et al., "Characterization of Composite Ceramic High Level Waste Forms", Argonne National Laboratory, ANL/ED/CP-93616 (1997).
4. T.P. O'Holleran, T. DiSanto, S.G. Johnson, K.M. Goff, "Fracture Toughness Measurements on a Glass Bonded Sodalite High-Level Waste Form", 101st Annual Meeting Symposium, American Ceramic Society, Indianapolis, Indiana, Apr. 25-30, 1999.
5. C. Pereira and B.D. Bobcock, "Fission Product Removal from Molten Salt Using Zeolite", Argonne National Laboratory, ANL/CMT/CP-87995 (1996).
6. C. Pereira, M.A. Lewis, and J.P. Ackerman, "Overview of Mineral Waste Form Development for the Electrometallurgical Treatment of Spent Nuclear Fuel," Argonne National Laboratory, ANL/CMT/CP-88394 (1996).