

경수로 사용후핵연료 파이로 건식처리공정 발생 공용염 폐기물 중의 희토류핵종 제거 및 고화처리

김인태, 조용준, 양희철, 안병길, 박환서, 은희철, 이한수
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지
nitkim@kaeri.re.kr

1. 서론

경수형 원자로에서 발생하는 산화물 사용후 핵연료의 파이로 건식처리(pyroprocessing) 공정에서는 그림 1과 같이 산화물의 금속전환공정인 전해환원공정으로부터 Cs 및 Sr과 같은 방열성 I/II 족 핵종을 함유하는 LiCl 염폐기물이 발생하며, 금속전환체로부터 우라늄과 초우라늄원소를 제거해내는 전해정련(전해제련)공정으로부터 희토류핵종을 다량 포함하고 있는 LiCl-KCl 공용염 폐기물이 발생하게 된다. 현재 미국의 경우에는 EBR(Experimental Breeder Reactor)-II의 사용후 금속 핵연료의 전해정련 처리공정에서 발생된 LiCl-KCl 공용염 폐기물을 대상으로 제올라이트 무기매질을 이용한 최종고화체 제조기술을 개발하였으나, 고온(> 650°C)에서는 제올라이트의 구조파괴가 일어나므로 이 방법은 500°C 이하의 공용염 폐기물 처리에만 적용이 가능하며 결정적으로 최종고화체 폐기물의 무게가 초기 염폐기물 대비 약 10배 정도 증가한다는 단점으로 인해 처분장에 부하가 가중되는 문제가 심각하게 된다.

염폐기물의 주요 구성물질은 LiCl, KCl 등과 같은 비방사성 염이므로 이들까지 고형화하여 버리는(처분) 기존의 처리개념을 탈피하고자, 한국원자력 연구원에서는 이들 염폐기물 중에서 문제가 되는 방사성 핵분열생성물(Fission Products; FPs)을 제거하여 염폐기물을 정제한 후에 이를 파이로 건식공정에 재순환하여 재활용하는 기술을 개발함으로써 근원적으로 염폐기물의 발생량을 최소화하여 파이로 건식처리공정의 경제성 제고와 함께 처분부하를 경감시키는 방향으로 연구를 진행하고 있다.

본 논문에서는 상기 2종류의 염폐기물 중에서 공용염 폐기물을 대상으로 하여 염폐기물 내에 포함된 희토류 염화물 핵종을 산소와의 반응으로 산화시키고, 생성된 산화생성물을 침전시켜서 층분리(phase separation)한 후에 상부의 순수 공용염은 1차 회수하고, 하부의 침전잔류물(소량의 공용염+희토류 산화물)은 증류법으로 휘발시켜서 기체상의 순수염은 응축하여 2차 회수하며 최종적으로는 희토류 핵종만을 소량의 산화물 고체폐기물로 배출하는 희토류핵종 제거기술과 이들 희토류 산화물을 처분에 적합한 형태의 최종고화체로 제조하는 기술에 대한 연구결과를 제시하였다.

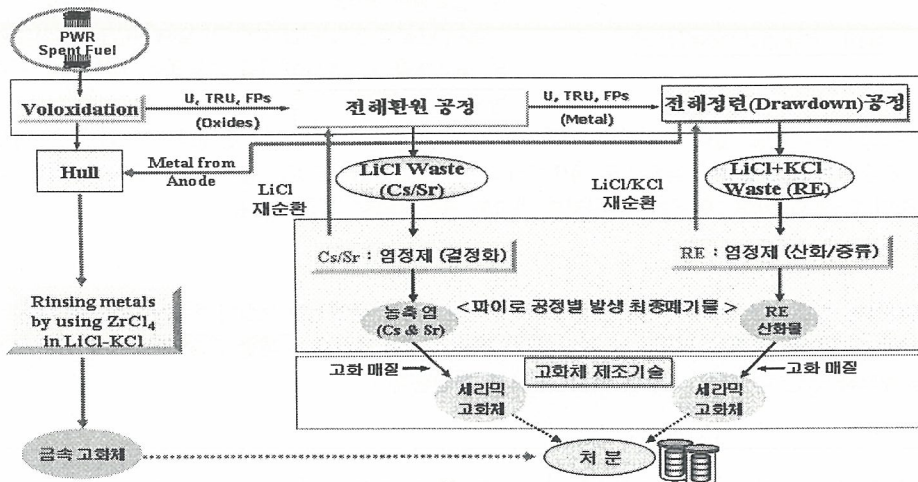


그림 1. 파이로 건식처리 공정에서의 염폐기물 발생원

2. 주요 연구 결과

2.1. 산화/침전 및 증류/응축공정을 이용한 희토류핵종의 제거

본 공정에 대한 공용염 회수 및 희토류핵종 제거 개념은 그림 2에 나타난 것과 같다. 공용염 폐기물 내에 존재하는 희토류 염화물 핵종은 산소와의 반응을 통해 핵종별로 안정된 형태의 옥시염화물(oxychloride) 또는 산화물(oxide) 형태로 공용염과 분리/제거된다.

단일 희토류 또는 복합 희토류 염화물 핵종을 포함하는 공용염 폐기물을 모사하여 소형(수백 g 수준) 및 실험실 규모의 장치(~4kg 수준)에서 실험한 결과, 공용염(LiCl, KCl)은 염화물 상태를 유지하는 반면에 희토류 염화물들은 산소와의 선택적 반응을 통해 최소 99.0% 이상이 산화물로 전환되었으며, 침전을 통해 이들의 층분리가 가능하여서 이로부터 1차적으로 최소 약 60% 이상의 순수염을 회수 가능하였다. 또한 하부 침전층의 증류/응축 실험을 통해 최소 90% 이상의 순수염을 회수 가능함을 알 수 있었다. 따라서 본 기술을 이용하여 공용염 폐기물 중에서 최소 약 96% ($60 + 40 \times 90 = 96\%$)의 순수염을 회수하여 재활용 가능함을 확인하였다.

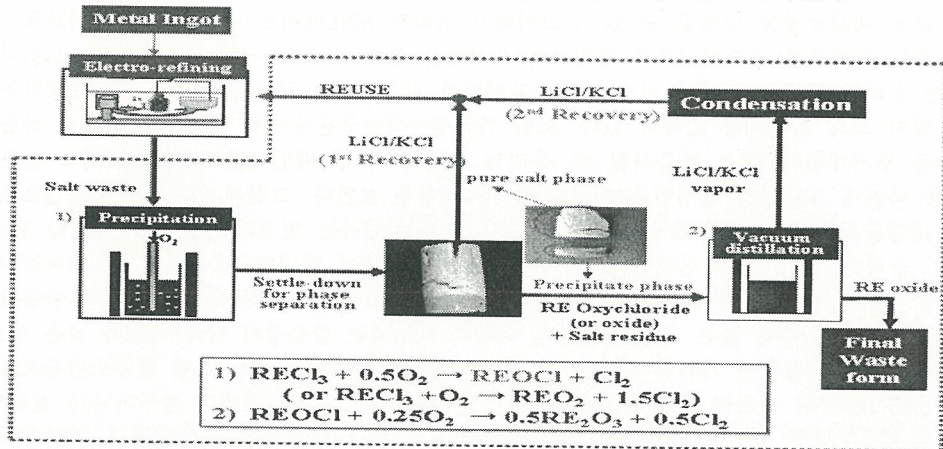


그림 2. 공용염 폐기물로부터 희토류 염화물 핵종의 제거 및 순수 공용염 회수 개념도

2.2. 제거한 희토류 산화물의 고건전성 고화체 제조

핵종 제거공정에서 배출된 고체상 희토류 산화물을 최종 처분에 적합한 monolithic 고화체로 제조하기 위하여 1)인산염계 첨가물과 반응시켜 희토류 산화물을 monazite 결정질로 전환시킨 후에 유리매질과 혼합하고 소결시켜서 세라믹 고화체를 제조하는 방안과 2)Ca-Si-B-Al(or -Ca) 물질과의 혼합 반응후 소결에 의한 세라믹 고화체 제조 방안을 도출하여 현재 첨가물의 종류, 조성, 운전조건 변화에 따른 다양한 고화체를 제조하고 특성평가를 수행 중이다.

$NH_4H_2PO_4$ (Ammonium di-hydrogen phosphate)와 희토류(RE) 산화물을 $650^\circ C$ 에서 1시간 정도 반응시킨 결과 RE-monazite가 형성됨을 확인하였다. 이들 RE-monazite를 붕규산계 유리매질과 1:4의 비율로 혼합(폐기물 혼입율 20wt%)하여 약 $950^\circ C$ 에서 4시간동안 소결하여 고화체를 제조하고 PCT 침출시험을 통해 내침출성을 측정한 결과, 희토류 핵종의 침출속도는 $10^{-4} g/m^2 \cdot d$ 이하로서 화학적 내구성이 우수함을 알 수 있었다.

2.3. 제올라이트에 의한 고정화/고화 처리법과의 비교 고찰

본 기술의 경우는 선택적으로 제거해 낸 희토류 핵종만을 고화 처리하므로 공용염 폐기물 전량을 고화하는 제올라이트법에 비해 최종 고화체 발생량을 약 1/20 이하로 줄일 수 있으며, 또한 순수염의 회수 및 재활용이 가능하므로 파이로 건식처리공정의 운영비 절감을 통한 경제성 제고에도 큰 기여가 기대된다. 향후 큰 규모 장치의 설계/제작/운전기술 확보 및 성능 재현성과 장치 운전성 평가 연구를 통해 단계적으로 파이로 건식처리기술의 실용화를 추진해 나갈 계획이다.