

## 경수로 사용후핵연료 파이로 건식처리과정 발생 LiCl 염폐기물 중의 고방열성 I/II족 핵종 제거 및 잔류물 고화처리

김인태\*, 조용준, 박환서, 김환영, 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/II족 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 금속핵연료의 전해정련 처리공정에서 발생된 LiCl-KCl 공용염 폐기물을 대상으로 제올라이트와 유리매질을 이용한 최종고화체 제조 기술을 개발하였으나, 고온(> 650°C)에서는 제올라이트의 구조파괴가 일어나므로 이 방법은 500°C 이하의 공용염 폐기물 처리에만 적용이 가능하며 결정적으로 최종 고화체 폐기물의 무게가 초기 염폐기물 대비 약 10배 정도 증가한다는 단점으로 인해 처분 부하가 가중되는 문제가 심각하다.

염폐기물의 주요 구성물질은 LiCl, KCl 등과 같은 비방사성 염이므로 이들과까지 고행화하여 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 LiCl 염폐기물을 대상으로 하여 염폐기물 내에 포함된 Cs/Sr과 같은 고방열성 I/II족 염화물 핵종을 경막결정화(layer crystallization) 방법을 이용하여 소량의 염 내에 농축시켜서 제거하는 I/II족 핵종 제거기술과 이들 농축 폐염을 처분에 적합한 형태의 최종고화체로 제조하는 기술에 대한 연구결과를 제시하였다. 상대적으로 정제된 다량의 재생염은 전해환원 공정으로 재순환되어 재사용된다.

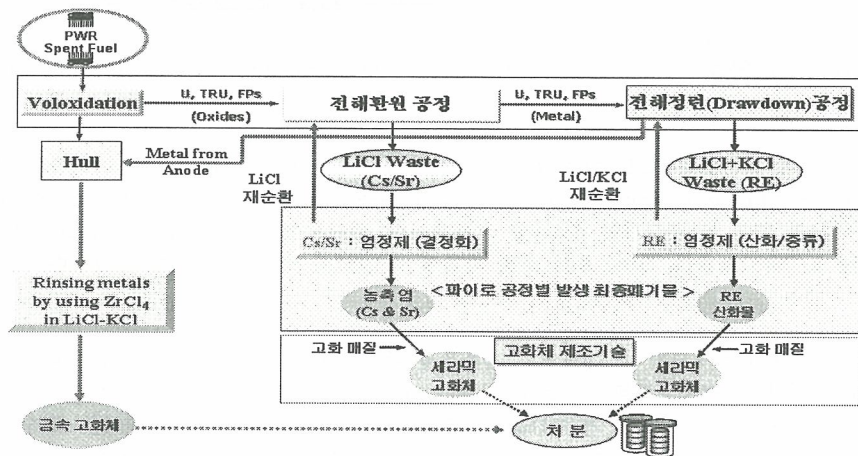


그림 1. 파이로 건식처리 공정에서의 염폐기물 발생원

### 2. 주요 연구 결과

#### 2.1. 경막결정화법을 이용한 I/II족 핵종의 농축 제거

냉각식 결정화법을 이용한 핵종농축 원리는 고온 LiCl 용융염을 냉각시키면 그 안에 포함된 불순물(핵종)은 고상과 액상에서의 용해도 차이로 인해 냉각관에 붙는 LiCl 결정상보다는 용융염 내에 잔류하

게 되며 따라서 상대적으로 핵종농도가 낮은 정제된 LiCl염만을 결정상으로 회수하고 소량의 용융염 내에 초기핵종의 대부분을 농축하여 제거할 수 있다는 것이다 (그림 2 참조).

Cs/Sr 염화물 핵종을 포함하는 LiCl 염폐기물을 모사하여 소형(수백 g 수준) 및 실험실 규모의 장치(~4kg 수준)에서 실험하여 정제된 염을 생산하기 위한 결정성장 flux 조건을 도출하였으며, 잔류 농축염 내에 초기 Cs/Sr의 90% 정도를 포함시켜 제거할 수 있고 또한 결정상 정제염 형태로 90% 정도 회수 가능함을 확인하였다. 본 방법은 제올라이트와 같은 외부매질의 첨가가 없으며 비교적 운전이 단순하고 짧은 운전시간이 필요하다는 장점이 있고, 회수염을 대상으로 2-3차례 결정화법을 적용하면 보다 고도로 염을 정제하는 것도 가능하다.

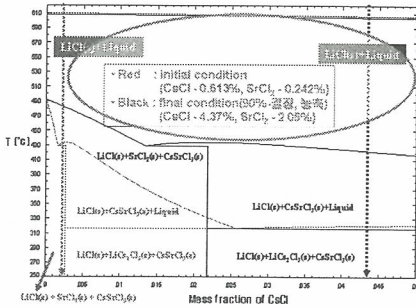
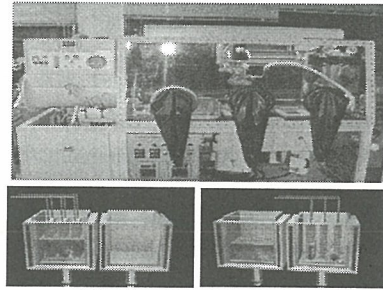


그림 2. LiCl-CsCl-SrCl<sub>2</sub> 상평형도



1. 결정화 2. 결정물의 용융회수

그림 3. 열막결정화법 Lab-scale I/II축 핵종제거장치

### 2.2. 제거한 농축 LiCl폐염의 고건진성 고화체 제조

핵종 제거공정에서 배출된 Cs/Sr을 고도로 포함하는 농축 LiCl폐염을 최종 처분에 적합한 monolithic 고화체로 제조하기 위하여 SAP(Si-Al-P로 구성)이라는 새로운 고화매질의 개발 및 이를 이용한 고화체 제조방안을 독자기술로 확보하고, 농축폐염, SAP 및 유리매질의 혼합비를 변화시키면서 소결시켜 다양한 세라믹 고화체를 제조하고 내침출성 등의 특성평가를 수행하였다.

농축 폐염과 SAP을 혼합하여 650°C에서 16시간 열처리하면 염소가 제거되고 생성물은 1200°C까지도 열적안정성이 우수하였다. 고내구성의 apatite 및 aluminosilicate 상으로 전환된 열처리 생성물을 붕규산계 유리 및 적정비율로 혼합하여 1100°C에서 열처리하여 제조한 세라믹 고화체는 약 25%의 폐염을 혼입 가능하여서 제올라이트법의 6~8%에 비해 약 3배 정도 최종폐기물 부피 감축효과가 있었으며, PCT 침출시험법으로 측정된 Cs/Sr의 침출속도는 10<sup>2</sup>g/m<sup>2</sup> 수준이고, MCC-1법으로 평가한 침출제 pH에 따른 의존성 및 forward rate도 제올라이트법에 의한 세라믹 고화체보다 낮아서 내침출특성이 매우 우수함을 알 수 있었다.

### 2.3. 제올라이트에 의한 고정화/고화 처리법과의 비교 고찰

본 기술의 경우는 핵종이 농축된 소량의 LiCl 염만을 보다 감용효과 증진된 새로운 고화매질을 이용하여 고화 처리하므로 발생된 염폐기물 전량을 고화하는 제올라이트법에 비해 최종 고화체 발생량을 약 1/20 이하로 줄일 수 있으며, 또한 상대적으로 정제된 염의 회수 및 재활용이 가능하므로 파이로 건식처리공정의 운영비 절감을 통한 경제성 제고에도 큰 기여가 기대된다. 향후 공융염폐기물 재생기술과 함께 scale-up 장치의 설계/제작, 원격 운전기술 확보 및 성능 재현성과 장치 운전성 평가 연구를 통해 단계적으로 파이로 건식처리기술의 실용화를 추진해 나갈 계획이다.