

<기술보고>

용융염 전해방법에 의한 핵연료 Sludge처리

강영호, 양영석, 국일현

한국원자력연구소

(1995. 12. 29)

요 약

핵연료의 가공공정에서 발생하는 슬러지를 건식처리공정으로 회수·정제할 수 있는 건식처리 방법에 대하여 논의하고자 하였다. 건식처리방법은 수용액을 전혀 사용하지 않기 때문에 폐기물의 발생량이 습식처리방법에 비해 훨씬 줄어든다.

산화우라늄은 고온의 용융염중에서 염소개스에 의해 염소화반응을 통하여 우라늄염화물을 생성되게 되어 이들은 전기적으로 이동이 가능한 형태로 바뀌므로 전극에 선택적으로 전착될 수 있기 때문에 다른 금속이온과 분리할 수 있다. 본 보고서에서는 산화우라늄의 염소화공정, 전착공정에 대하여 기술하였고 전착된 산화물의 물리적특성에 대하여 요약하였다.

1. 서 론

용융염을 전해질로 이용하여 핵연료를 처리하는 건식처리공정(Pyroprocess)은 미국내에서 1960년대 초기의 습식법에 대응하는 건식 재처리방법(1-3)에 대한 기초연구가 수행된 경우가 있고, 1980년대의 IFR개념에 의한 EBR-II 연료의 재처리(4-6)의 연구가 진행되어 실증시험까지 수행하였다. 이들은 NaCl-KCl 공융혼합물에 산화우라늄 또는 금속우라늄을 넣고 염소개스를 통과시키면 핵연료는 염화물 형태로 변화하고 반응로의 두 전극에 전기를 통하면 음극에 우라늄이 전착되어 다른 불순물 금속과 분리된다고 하였다.

미국에 이어 일본에서도 건식처리공정에 대하여 집중적으로 연구하고 있다. 일본은 1980년대 이후로 장기계획을 세워 민간연구기관인 전력중앙연구소에서 금속연료 재처리 연구를 하고 있다(7-10). 일본의 경우 특이한 점은 우라늄원광에 염소개스를 주입하여 우라늄산화물을 염화물형태로 1차 분리하고 염화물을 정제하여 우라늄정광을 회수하는 연구를 수행하기도 한다는 점이다(11). 러시아에서는 사용후 핵연료를 용융염중에서 염소화시켜 음극에서 이산화우라늄을 회수하는 연구를 최근에 수행하였다.(12-14).

건식처리공정은 습식처리공정에 비해

1) 화학적 공정의 단계가 적고,

- 2) 방사선에 민감한 유기물 추출제를 사용하지 않으며,
- 3) 공정용적의 축소가 가능하여 간결한 공정채택이 용이하며,
- 4) 불순물에 오염된 염은 불순물을 제거한 후 재사용하기 때문에 폐기물발생량이 대폭 감소될 뿐만 아니라 고체상태이므로 보관이 용이하고,
- 5) 염소는 회수하며 재사용이 가능하다는 장점이 있다. 그러나 건식공정은 습식공정에 비해 높은 반응온도에서 부식성이 강하고 인체에 유독한 염소개스를 사용하기 때문에 부식문제와 취급이 어렵다는 단점이 있다.

현재 국내 CANDU형 원자력발전소에 소요되는 핵연료는 한국원자력연구소에서 생산하고 있으며 한국원전연료(주)에서는 년산 400톤 규모의 핵연료 가공공장을 1998년 생산을 목표로 건설중에 있다.

핵연료슬러지는 가공과정에서 전체 핵연료의 5~10%정도가 발생하게 되는데 이 슬러지는 연마톱날의 부스러기인 SiC를 함유하고 있기 때문에 일단 정제공정을 거친 후 핵연료로 다시 사용할 수 있다. 그러나 현재 한국원자력연구소의 우라늄변환시설은 운전중에 있지 않기 때문에 핵연료 가공공장에서 발생되는 슬러지는 외국에 다시 보내 정제·회수하여 사용하고 있는 실정이며 소요되는 경비는 운송비를 포함하

여 Kg당 15달러에 달하고 있다. 따라서 이같은 문제 점해결을 위해 국내기술의 확립차원과 경제성 및 장기적인 측면에서 핵연료슬러지의 정제·회수를 위한 기술개발이 요청되고 있다.

본 연구에서는 이러한 기술을 국내의 핵연료 가공 공정에서 발생하는 핵연료슬러지의 정제·회수기술 개발에 목적을 두고 이를 위한 기술개발 방향 및 공정에 관하여 기술하고자 한다.

## 2. 본 론

국·내외를 막론하고 핵연료주기기술개발에 있어 상대적으로 액체폐기물이 많이 발생하는 습식방법을 지양하고 소량의 고체폐기물만 발생하는 건식방법의 적용이 활발해질 것으로 예상된다. 본 연구는 이러한 상황에 부합하는 공융혼합염에 의한 핵연료슬러지를 처리하기 위한 공정개발을 예상하여 수행되었다.

### 2.1. 예상 공정흐름도

이산화우라늄의 전착은 정제하려는 산화우라늄을 용융염중에서 용해-염소화반응에서 염소화된 Uranyl chloride가 음극(Cathode)에 단단한 석출물로 생성되어 일어난다. 이 과정에서 전해조건을 잘 조절하면 99~99.5 %의 수율을 얻을 수 있으며 양호한 제품을 만들 수 있다. 산화우라늄의 염소화와 전착은 동일한 반응기내에서 이루어지는데 이를 개념적으로 도시하면 다음 Fig. 1과 같다. 전착된 이산화우라늄은 분쇄를 거쳐 재사용되며 불순물이 누적되는 용융염은 불순물의 제거과정을 거쳐 재사용하므로서 폐기물의 발생을 최소화 할 수 있다.

위의 공정흐름도는 러시아의 Dimitrovgrad 연구소에서 수행중인 전해법을 약간 수정하여 나타낸 것인데 다른 자료의 공정흐름도도 거의 유사하다.

### 2.2. 염소화 반응 (Chlorination)

전해조에 공급되는 원료물질은 어떤 산화상태이든지 반응이 일어나지만  $UO_2$  보다는  $U_3O_8$ ,  $UO_3$ 의 반응속도가 빠른 것으로 알려져 있다(2,15). W.L.Lyon 등은 이산화우라늄으로부터 0.75 molal  $UO_2Cl_2$  용액을 제조하는데 6시간이 소요되며 분쇄하지 않은 이산화

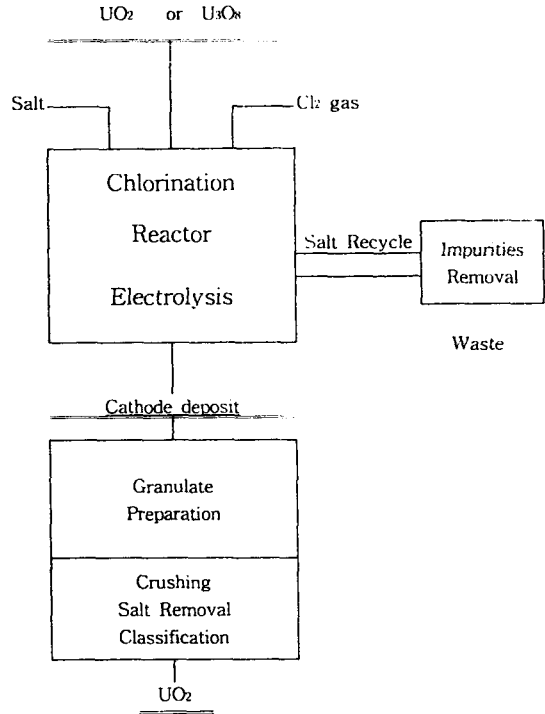


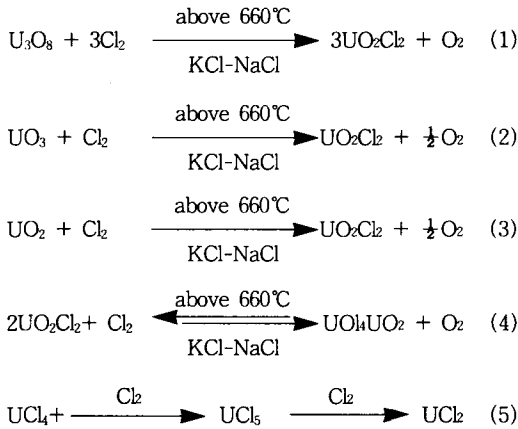
Fig. 1. Principal flow-sheet of  $UO_2$  refining process.

우라늄덩어리 10g을 800°C에서 반응시키면 16시간후에 25%만 용해한다고 하였다. 그러나 우라늄을 500~600°C에서 배소하여  $U_3O_8$ 으로 산화시킨 후 반응시키면 아주 쉬워진다. 즉, 1 mol의  $U_3O_8$ 을 2,000g의 KCl-NaCl용융염중에서 반응(850±50°C)시키면 2시간에 반응이 완결되었다. 염소화반응은 온도증가와 더불어 반응속도가 빠른 것으로 알려져 있는데 이는 염소개스의 용융염에 대한 용해도 증가 때문이다.

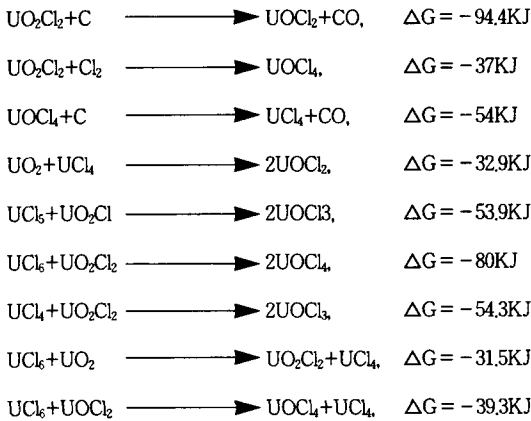
산화제로 작용하여 산화우라늄을 염소화시키는 반응제로는  $Cl_2-CCl_4$ ,  $Cl_2$ , HCl,  $CCl_4$ , HCl- $CCl_4$  등이 있으나,  $UO_2$ ,  $U_3O_8$ 을 염소화하는데 85% $Cl_2$ -15% $CCl_4$ 의 혼합개스가 가장 효과적인 염소화 물질로 알려져 있다(16,17). 그러나  $CCl_4$ 는 고온에서 분해되어 제품에 탄소성분의 퇴적이 일어날 수 있기 때문에 제품의 질을 저하시킬 우려가 있으므로 다시 고온처리하여 퇴적한 탄소를 제거하는 공정이 필요할 수도 있다. 또한 휘발성이 강한  $UCl_4$ ,  $UCl_6$ 를 생성할 우려도 있다.

산화우라늄과 염소의 반응은 아주 복잡하게 일어난다. 즉, 산화우라늄이 들어있는 KCl-NaCl 공융 혼합물에 염소를 주입하면 다음과 같은 주 반응이 일어난

다.



(1)~(5)의 반응에서 알 수 있듯이 일단  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ 가 중간생성물로 생성되어 다음의 복잡한 반응이 계속된다.



위의 반응중 탄소성분은 사용후 핵연료를 재처리하는 공정에서 반응물로서 주입되거나  $\text{CCl}_4$ 의 분해물에서 발생하는 것들이다. 그런데 핵연료스러지에는 SiC가 함유되어 있기 때문에 이 물질의 분해에서 발생한 탄소가 반응에 관여한다고 판단할 수 있다.

Fig. 2는 U-O-Cl 혼합물의 전환반응 및 자유에너지를 표시한 것이다.

용융염은 KCl-NaCl, KCl-PbCl<sub>2</sub>, KCl-ZnCl<sub>2</sub>, KCl-MnCl<sub>2</sub>, KCl-MgCl<sub>2</sub>의 혼합물을 이용할 수 있으나 일반적으로 KCl-NaCl이 사용된다.

W.L.Lyon등이 사용한 반응기는 Fig. 3과 같다.

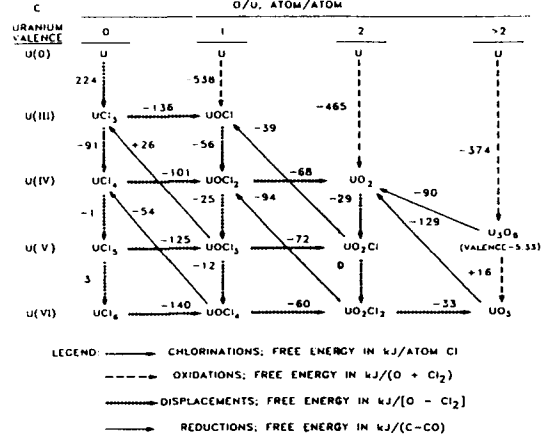


Fig. 2. Conversion reaction for U-O-Cl compounds and free energies at 900K.

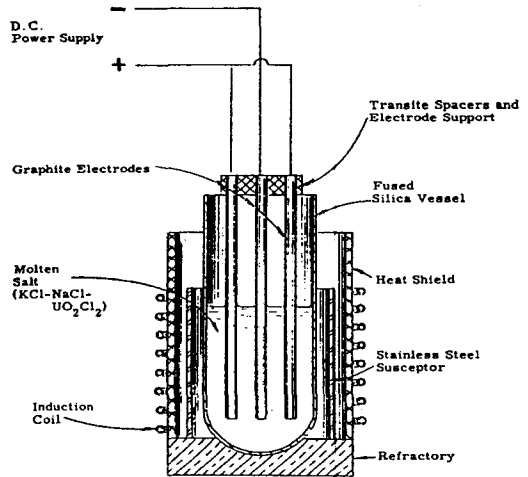
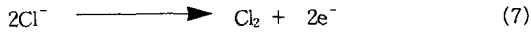
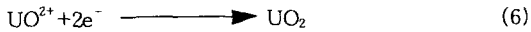


Fig. 3. Diagram of the Molten Salt Electrolytic Cell

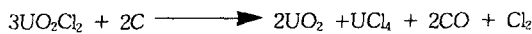
### 2.3. 전착 (Electrodeposition)

Uranyl chloride ( $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ )의 환원은 전기적인 방법으로 하여  $\text{UO}_2$  deposit를 얻는다. 전기분해에 의해 Uranyl chloride는 음극에서 방전되어 전극표면에  $\text{UO}_2$  결정이 전착되기 시작하여 시간이 경과할 수록 커진다. 염소는 양극에서 방출된다.



400°C이상의 용융염 중에서  $UO_2$ 는 전기전도성을 띠기 때문에 금속이온처럼 행동하여 전착이 가능하다.

전해환원시 전극은 흑연봉 또는 백금봉을 사용하며 2~3volt, 전류는 2~40A/dm<sup>2</sup>의 밀도로 보내는데 용융염중  $UO_2$ 의 농도에 따라서 전류를 조절해야 한다. 그런데 흑연을 전극으로 사용할 경우 다음의 부반응이 우려되므로 R. G. Robins등은 백금봉을 사용하였다(18).



Uranyl chloride용액으로 부터  $UO_2$ 전착에 대한 전류효율은 소규모 장치에서는 100%인데 비해 확장규모에서는 보통 60~70%가 된다.

전기분해가 거의 완료되는 시점에서 용융염의 색은 초기에는 붉은색인데 비하여 점차 연한 녹색으로 바뀐다. 이것은 Uranyl chloride가 다음반응에 의해  $UCl_4$ 로 환원되기 때문이다.



이러한 경우 공기 (또는 산소)를 주입하면 다시 Uranyl chloride로 바뀌게 된다.

#### 2.4. 전착물

핵연료 가공과정에서 발생하는 슬러지중  $UO_2$ 에 불순물로 함유되어 있는 SiC의 분리에 대한 연구결과는 없지만 사용후 핵연료의 건식처리에서  $UO_2$ 의 선택적 전착에 대한 연구결과는 분리계수가 대략 100~1000 정도인 것으로 나타나 있다. 또한 용융염성분이 불순물로 들어가는데 Na분 K는 수백 ppm, chloride는 알칼리 성분의 1/10정도이다. 이들 용융염성분은 물로 세척하여 주면 100ppm이하로 줄일 수 있으며, 전압조절로서 최소화가 가능하다(2).

전착물의 산화우라늄의 O/U의 비는 결과에 따라

Table 1. Size distribution

Mesh size	% Retained
14	16.9
20	8.9
35	21.7
48	13.8
100	23.1
150	4.9
200	3.9
- 200	6.8

\*1. Density : 10.7~10.9

2. Tap density : 6.2±0.2g/cc

2.005~2.07로 약간 넓게 분포되어 있으며, W.L.Lyon 등에 의해 얻어진 제품의 입도분포는 Table 1과 같다.

결정체의 크기는 용융혼합물중 우라늄의 농도가 적을수록 입도가 작아지는 경향이 있으므로 용도에 맞는 입도를 얻기 위해서는 우라늄 농도의 조절이 필요하다.

### 3. 결 론

핵연료슬러지의 회수를 위한 방법으로는 우리나라의 핵연료주기기술 상황으로 보면 공정이 간편하고 최소의 폐기물을 발생시킨다는 점에서 앞에서 제시한 방법이 적합하지만 장치의 부식문제등 어려운 점도 있다.

핵연료슬러지의 건식처리공정 개발을 위해서는 핵연료의 회수율 제고, 재가공에 적합한 물리·화학적 특성을 갖는 핵연료물질의 회수방법 및 순도에 관한 연구가 이루어져야 할 것이다. 이러한 연구는 국내에서 전혀 이루어지지 않았기 때문에 원자력기반기술확립 차원에서 이에대한 공정개발이 이루어져야 할 것이다.

### 참고문헌

1. R. Dean Pierce and L.Burris Jr. , "Pyroprocessing of reactor fuels" ANL Report TID-8540.

2. W.L. Lyon and E.E. Voiland, "The preparation of uranium dioxide from a molten salt solution of uranyl chloride", HW-62431(1959)
3. S. Goldsmith, "Plutonium recycle program Annual Report Fiscal Year, 1961", HW-70,000(1961)
4. L. Burris et al, "The application of electro refining for recovery and purification of fuel discharged from the Integral Fast Reactor", for presentation at the meeting, Miami, Florida, Nov. 2-7, 1986, Conf-861146-14(1986)
5. M.J. Steindler et al. Annual Technical Report 1987, Chemical Technology Division, ANL-88-19 (1988)
6. L. Burris, "Rekindled interest in pyrometallurgical processing.", Chem. Eng. Prog. 935 (1986)
7. 吉田和生等, 再評價される 金屬燃料 FBR, 原子力工業, 第32卷(第7號), 56-60(1986)
8. 常磐井守泰等, 金屬燃料 FBR サイクル, 原子力工業 第33卷(第5號), 43-55(1987)
9. 常磐井守泰等, 金屬燃料 FBR サイクル, 原子力工業 第33卷(第6號), 43-52(1987)
10. (財)電力中央研究所 FBR部 金屬燃料研究室, FBR 金屬燃料 サイクル, 原子力工業, 第33卷(第6號), p14(1990)
11. T. Taki et al, "Pyrometallurgical treatment of uranium are using chlorine", in Actinide processing, p 155(1994). Proceedings of an International Symposium held at the 123rd Annual Meeting of the Minerals, Metals, and Materials Society in San Francisco, California, Feb. 28-Mar. 3, 1994.
12. O.V. Skiba et al, "Nuclear Fuel Cycle based on dry methods for fuel reprocessing and fuel elements manufacture automated processes", Global '93 International Conference and Technology exhibition Future Nuclear Systems: Emerging Fuel Cycles and Waste Disposal Options, Sep. 12-17, 1993, Seattle, Washington, p 934(1993)
13. A.V. Bychskor et al, "Pyroelectrochemical reprocessing of irradiated uranium-plutonium oxide Fuel for Fast Reactors", p 1351
14. A. P. Kirilovich et al, Radioactive waste of Fast Reactor Fuel Cycle on the base of dry technology, Properties, handling and reprocessings, p1357
15. T.A. Gens, "Thermodynamic Calculations relating to chloride volatility processing of nuclear fuels, II The capacity of chlorine for transporting plutonium tetrachloride vapor during of chloring for  $U_3O_8$ - $PuO_2$  with carbon tetrachloride", ORNL-3693
16. J. L. Cook R. c. Hammer, "The removal of uranium and thorium from fueled-graphite materials by chlorination", ORNL-3586
17. T. A. Gens, Chlorine volatility experimental studies: The Reaction of  $U_3O_8$  with carbon tetrachloride and mixture of carbon tetrachloride and chlorine", ORNL-TM-1286
18. R.G. Robins, "Uranium dioxide single crystals by electrodeposition", Nucl. P294(1961)