

## Investigation of Pyroprocessing Concept and Its Applicability as an Alternative Technology for Conventional Fuel Cycle

### 고온전해분리 기술의 개요 및 기존 핵연료주기 대체 기술로서의 적합성 검토

Jae-Hyung Yoo, Byung-Jik Lee, Han-Soo Lee and Eung-Ho Kim

Korea Atomic Energy Research Institute, 1045 Daedeokdaero, Yuseong-gu, Daejeon

[njhyou@kaeri.re.kr](mailto:njhyou@kaeri.re.kr)

유재형, 이병직, 이한수, 김응호

한국원자력연구원, 대전시 유성구 덕진동 대덕대로 1045

(Received October 9, 2007 / Approved November 1, 2007)

#### Abstract

The technical feasibility of a pyroprocessing of PWR spent fuels to recover nuclear fuel materials, uranium and transuranic elements group(TRU), was examined in this study. Also its applicability as a new fuel cycle technology in terms of non-proliferation was investigated. First, various unit processes were combined to a pyroprocess. Then the flow aspects of such materials of issue as uranium, transuraniums, rare earth, noble metals and heat generating elements were examined on the flowsheet, which was obtained by the assumptions on the basis of various experimental results in this work or separation data collected from literatures. Consequently, the calculated results of the material balance for the whole process showed that uranium and TRU could be recovered as products by 98.0 % and 97.0 %, respectively, from a PWR spent fuel while removing the other elemental groups into radioactive wastes. On the one hand, the TRU product was found to emit a considerable amount of  $\gamma$ -ray as well as neutrons favorably contributing to the strategy of proliferation resistance.

**Key words** : Pyroprocessing of spent fuel, Nuclear fuel cycle, Separation of uranium and TRU, Non-proliferation

#### 요약

본 연구에서는 경수로 사용후핵연료로부터 다시 핵연료 물질로 재사용할 수 있는 우라늄과 초우라늄원소군을 분리/회수하기 위한 고온전해분리 공정(Pyroprocessing)의 기술적 타당성을 조사하였으며, 나아가서 핵비확산 측면에서 기존 핵연료주기기술의 대체기술로서 적합성이 있

는지를 검토하였다. 먼저 고온전해분리 공정에 편입될 각종 단위공정을 조합하여 전체 공정을 구성하였다. 그리고 사용후핵연료에 들어 있는 여러 가지 물질들의 분리 과정에서, 본 연구에서 확보한 실험결과와 관련 문헌에 발표된 각종 분리도 자료를 바탕으로 문제의 원소군들 즉, 우라늄, 초우라늄원소군, 희토류, 귀금속류, 그리고 열발생원소군들이 공정흐름도에서 어떤 경로를 따라 흘러가는지 그 향방을 추적하여 보았다. 결과적으로 전체 공정의 물질수지 산출 결과에 의하면 우라늄과 초우라늄원소군(TRU)은 각각 98.0 wt%, 97.0 wt%가 제품으로 회수될 수 있으며 나머지 원소군들은 대부분 제거되어 방사성폐기물로 분리될 수 있음을 파악하였다. 게다가 초우라늄원소군 제품이 상당한  $\gamma$ -방사선과 중성자선을 방출하고 있어 핵비확산에 유리하게 작용하고 있음을 알 수 있었다.

**중심단어** : 사용후핵연료 고온전해분리, 핵연료주기, 우라늄 및 초우라늄원소군의 분리, 핵비확산

## I. 서론

현재 인류가 가장 널리 사용하고 있는 에너지원은 석유이다. 그런데 이 석유는 해가 갈수록 가격이 오르고 또 지구상에 그 부존량이 점점 고갈되어 가고 있다. 게다가 그 소모량은 매년 늘어나고 있는 실정 이어서 머지않아 국제적 에너지 쟁탈전을 야기시킬 지도 모른다. 석유를 포함한 화석연료 자원의 경우 또 하나의 단점은 지구의 대기 환경을 악화시킨다는 것이다. 이산화탄소에 의한 지구 온난화 효과로 기상 이변, 기온 상승, 해수면 상승 등 전에 없던 자연 재해의 발생이 예상되고 있다. 한편 이에 대한 대책으로 청정에너지 개발, 원자력 이용 확대 등이 전 세계적으로 강조되고 있다.

원자력의 경우 그 에너지원이 우라늄이기 때문에 이마저도 해가 갈수록 점점 고갈되어 가고 있지만 다행스럽게도 사용후핵연료 내에는 아직도 에너지원으로 사용할 수 있는 U-235 그리고 핵반응에 의하여 새로이 생성된 Pu-239 등이 상당량 포함되어 있으므로 이를 안전하게 회수하여 재사용하는 기술과 그것을 효과적으로 사용할 수 있는 차세대 원자로 기술이 동시에 개발된다면 향후 수천 년간의 에너지 문제는 해결 될 수 있을 것으로 전망된다. 게다가 그 원자로 내에서 연료에 함유된 장수명 핵종들을 단수명 핵종으로 전환시켜 줌으로써 방사성폐기물 처분에 따른 환경 부담까지도 감소시킬 수 있을 것이다.

사용후핵연료로부터 우라늄과 플루토늄을 회수하는 재처리 기술(PUREX법)은 이미 오래 전부터 상용화 되어 왔고 영국과 프랑스에서는 지금도 위탁 재처리를 시행하고 있으며 일부 국가에서는 그것으로 만든 혼합산화물(MOX) 연료를 경수로의 일부 노심으로 사용하고 있다. 그러나 이 재처리 기술은 단일 우라늄과 단일 플루토늄을 최종 제품으로 얻고 있기 때문에 언제나 핵확산 가능성에 노출되어 있다. 따라서 앞으로 새로이 개발되는 핵연료주기는 핵비확산성을 보장해 주지 않으면 국제적인 핵확산 규제 차원에서 그 실용화가 어려울 것으로 전망된다. 뿐만 아니라 경제성은 물론, 환경 부담도 줄일 수 있는 기술이라야 채택 가능성이 있을 것이다. 이렇게 까다로운 요구 조건에 부응할 수 있는 기술로 현재 부각되고 있는 것이 바로 장수명 핵종들을 연소/소멸 시킬 수 있는 차세대 원자로의 개발과 이와 연계하여 핵확산 방지에 초점을 두고 있는 고온전해분리 공정(Pyroprocessing) 기술이다.

따라서 본 연구에서는 이 고온전해분리 기술을 대상으로 상기 조건들을 얼마나 만족시킬 수 있을 것인가 하는 관점에서 그 공정의 타당성 연구를 수행하였다. 먼저 일련의 단위공정으로 조합된 고온전해분리 가상공정을 구성하고 100%에 가까운 우라늄과 초우라늄원소군(TRU)을 제품으로 분리해낼 수 있는가를 검토하였다. 이를 위하여 여러 단위공정에 있어서, 본 연구에서 수행한 실험결과 혹은 문헌에 발표된 분리도 자료를 근거로 각종 분리율을 가정하였으며 이를 바탕

으로 전체 공정의 물질수지를 계산하였다. 그리고 공정흐름도에서 문제의 원소군들 즉, 우라늄(U), 초우라늄원소군(TRU), 희토류(RE), 핵분열생성물(FP), 열발생 원소군(HG)들이 어떤 경로를 따라 흘러가는지, 또 U과 TRU 제품의 회수율과 품위는 적절한지, 그리고 방사성폐기물의 발생량은 어느 정도인지, 그 처리 기술이 적합한지 등, 여러 가지 특성을 추적하여 보았다. 그 밖에도 핵비확산 측면에서 기존 핵연료주기 기술의 대체기술로서 불합리성은 없는지를 검토하였다.

## II. 고온전해분리 공정 구성

### 가. 개요

경수로에서 사용하고 난 핵연료는 일정 기간 물속에 저장하여 그 방사능 및 발열량이 줄어든 후, 고온전해분리를 위하여 해당 처리시설로 운반된다. 그리고 핵연료 집합체를 방사선 차폐공간 내에서 해체하고, 연료봉 절단, 피복관 제거, 피복관과 이산화우라늄(UO<sub>2</sub>) 펠렛의 분리 등 일련의 기계적 처리 과정을 거친다. 그 다음, 고온(500 °C 이상)의 공기 분위기 하에서 UO<sub>2</sub>를 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>로 산화시켜 분말화하는 Voloxidation 공정을 거친다. 우라늄 이외에도 연료

에 포함되어 있는 대부분의 금속원소 성분들은 이 과정에서 산화수 상태가 더 증가한다. 그 다음은 이 산화물 분말을 출발 물질로 하여 용융염 매질 내에서 산화물 환원공정, 우라늄 전해정련공정, TRU 전해제련 공정 등을 거치는데 이 일련의 공정은 곧 수용액의 사용을 일체 배제하고 건식법에만 의존하여 처리된다(Fig.1 참조). 이는 핵확산 저항성 핵연료주기 기술의 일환으로 우리 나라를 비롯하여 미국, 일본, 프랑스, 러시아 등지에서 개발되고 있다. 그리고 이 과정에서 얻어지는 TRU 제품은 앞으로 개발될 차세대 원자로의 연료 물질로 사용함과 동시에 거기에 포함된 장수명 핵종을 소멸시켜, 방사성폐기물 처분 부담을 줄이는 일석이조의 효과를 기대하고 있다.

최종 제품의 하나로 얻어지는 TRU가 플루토늄, 넵투늄, 아메리슘, 그리고 큐리움 등의 혼합물로 얻어지기 때문에 더 이상의 가공을 거치지 않는 한 이상태로는 핵확산에 적용할 수 없다는 사실은 이미 잘 알려져 있다. 뿐만 아니라 제품에 소량의 희토류 원소군(RE)이 불순물로 함유되어 있어 그로 인하여 방사선 준위가 높을 뿐만 아니라 큐리움에 의한 중성자선량 또한 PUREX 법의 제품에 비하여 수십~수백배가 높아 일반인들이 쉽게 접근할 수 없으므로 자기방

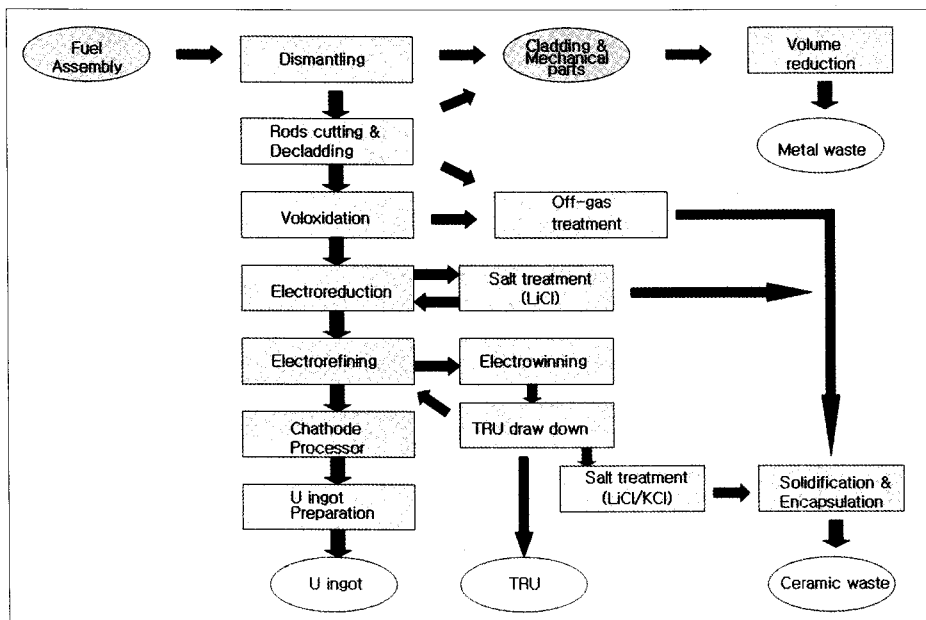


Fig.1. Flowsheet of the pyroprocessing for treating PWR spent fuels

호(self-protection) 기능을 갖는다는 것이 그 이유이다. 그 밖에도 공정이 단순하고, 유기용매를 사용하지 않기 때문에 사용후핵연료의 냉각기간이 짧아도 무방하며(건식 공정에서는 유기용매의 사용이 없음), 습식 공정에 비하여 핵연료 안전성이 높다는 점도 모두 PUREX법과 비교하여 장점으로 작용하고 있다.

건식처리기술은 크게 두 가지 종류로 대별할 수 있는데 하나는 산화물 → 금속 처리, 또 하나는 산화물 → 산화물 처리가 그것이다. 이는 미래에 등장할 새로운 원자료가 어떤 형태의 연료를 사용할 것인가에 따라 어느 방법이 채택될 것인가가 결정될 것이다. 즉, 그 연료가 금속형이면 전자의 기술이 적용될 것이고 그 연료가 산화물이면 후자의 기술을 채택하는 것이 바람직할 것이다. 본 연구에서는 국내에서 연구되고 있는 차세대 원자료가 전자에 해당하기 때문에 산화물 → 금속 처리에 바탕을 둔 고온전해분리 공정을 연구 대상으로 하였다. 본 연구에서 취급하고자 하는 사용후핵연료 및 고온전해분리 공정의 설계 기준은 Table 1에 요약한 바와 같다.

**나. 기계적 전처리 공정**

사용후핵연료 집합체를 차폐 공간 내부로 이송, 집합체를 해체하고 연료봉을 일정한 길이(25 cm)로 절단하며 절단된 연료봉을 절단기날로 쪼개어 피복관과 펠렛을 분리하는 일련의 과정을 기계적 전처리

**Table 1. Major specifications of the spent PWR fuel and design bases in the pyroprocessing**

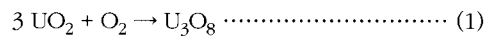
		Conditions/Design bases
Spent PWR fuel	Uranium enrichment	3.5 wt%
	Burnup	35000 MWd/tU
	Cooling time	5 yr
	U content	954 kg/ton
	TRU content	10 kg/ton
	RE content	11 kg/ton
	FP(gas) content	6.2 kg/ton
	Cs content	2.7 kg/ton
	Sr content	0.9 kg/ton
Pyroprocessing	Throughput	20 kgHM/batch
	U&TRU recovery	>99 wt% (including recovery*)
	FP content in the U&TRU products	<1 wt%

\* Recovery from wastes

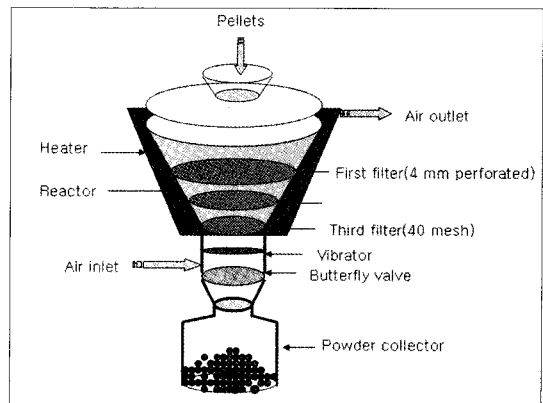
라 부른다. 이 전처리 작업은 모두 공기 분위기의 차폐 공간 내에서 이루어진다. 피복관으로부터 떨어진 연료 펠렛은 다음 공정인 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 분말화 공정으로 넘어가며 피복관과 집합체 부품은 지하 차대(바퀴가 달려 레일 위를 움직이는 소형 운반차량)를 이용하여 금속폐기물 처리 공정으로 이송된다.

**다. Voloxidation 공정 (Fig.2)**

UO<sub>2</sub>는 다음과 같은 화학반응에 의하여 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>로 산화되면서 분말 형태로 바뀐다. 이는 반응물의 비표면적이 크게 증가하여 다음 공정인 전해환원에서 반응속도와 전환율을 높여주는 효과를 갖는다.



이 반응은 밀도가 11.0 g/cm<sup>3</sup> 인 UO<sub>2</sub>가 8.3 g/cm<sup>3</sup> 인 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>로 전환됨으로써 체적 팽창에 의하여 분말화가 일어난다. 또 이 과정에서 기체 형태로 존재하는 핵분열생성물(트리튬, 크립톤, 제논 및 요오드 등)의 대부분과 일부의 금속 원소(세슘, 루테튬 및 테크네튬) 등이 산화되어 휘발성 화합물로 전환됨으로써 반응기에 공급된 공기와 함께 폐기가스(Off-gas) 처리공정으로 유출된다. 이 때 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 분말이 공기를 따라 비말동반되는 것을 최소화하고 반응기 내부압을 용이하게 제어하기 위해서는 공급되는 공기의 유속을 어느 한계치 이하로 조절해 주어야 한다. 이 산화반응에서 기체상 핵분열생성물과 일부 금속원소 산화물들은 기체상으로 유출되는데, 이때 가장 크게 영



**Fig.2. Schematic diagram of a voloxidation reactor**

향을 미치는 조건은 온도이다. 즉, 700~1500 ℃에서 온도가 높을수록 기체로의 유출율이 큰 결과를 나타내었으며, 1500 ℃에 도달하면 상기 원소들의 거의 전량이 폐기가스로 유출되는 실험결과를 보여주었다(1). 그러나 약 1000 ℃ 이상에서는 분말들이 소결되는 현상이 발견되어 오히려 분말화에 불리한 조건을 나타내었다.

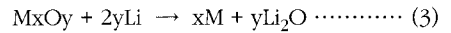
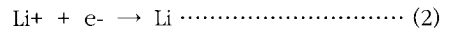
〈운전조건의 일례〉

- 분위기 : 공기
- 반응 온도 : 700 ℃
- 일회분 운전 시간 : 4시간
- 공기 공급량 : 0.24 kg/kg U

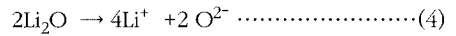
**라. 산화물 전해환원 공정**

앞서 언급한 산화물→금속 공정에서는 산화물로 된 연료물질을 전해정련에 앞서 환원시킬 필요가 있다. 산화물을 금속 형태로 바꾸기 위해서는 크게 두 가지 방법이 있다. 즉, 화학적인 환원법과 전기적인 환원법이 그것이다. 본 연구에서는 이 가운데 후자를 선택하였기 때문에 전해환원법에 대해서만 기술하였다. 전해질은 Fig.3에서 보는 바와 같이 LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융액(Li<sub>2</sub>O 함유량 3 wt%)을 택하였고 양극으로는 백금봉을 사용하였으며, 음극으로는 마그네시아 멤브레인 벽으로 된 용기에 산화물 연료 분말을 채운 후 백금봉을 연결하여 분말 전체가 전극 역할을 하도록 하였다. 이 전해환원의 반응기구는 다음과 같다.

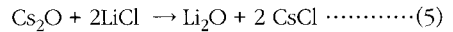
〈음극 반응〉



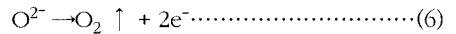
약틴족 원소, 귀금속류, 그리고 희토류 등의 금속 산화물들(M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)은 반응(3)과 같이 환원되어 금속 형태(M)로 전환된다. 한편, 생성된 Li<sub>2</sub>O 는 다음과 같이 용융염 내에서 전리된다.



이 가운데 Li<sup>+</sup> 는 음극으로, O<sup>2-</sup> 는 양극으로 이동하므로 반응 (2)~(4) 의 과정이 순환적으로 반복되면서 환원반응이 일어난다. 이 때 Cs, Sr, Ba 과 같이 반응성이 강한 알카리 및 알카리토 금속 산화물들은 (5)식과 같이 금속염화물로 바뀌어 용융염에 용해된다.



〈양극 반응〉



이 과정에서 대부분의 알카리 및 알카리토 금속류는 염화물로 전환되어 용융염상으로 이동하므로 이들은 용융염 재생시 폐기물로 제거된다. 또 음극처리

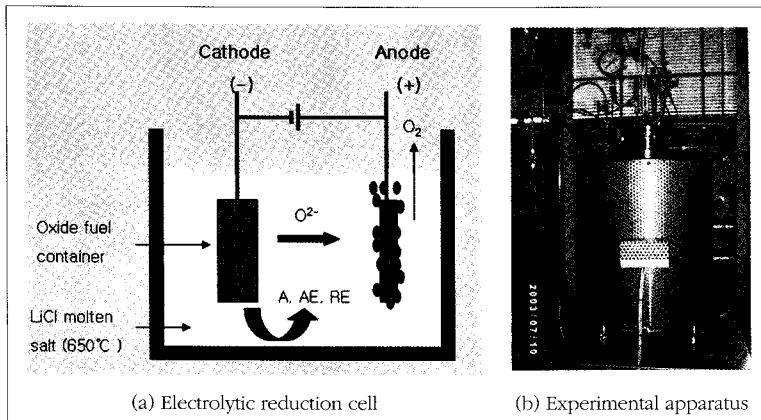


Fig.3.Principle of the electrolytic reduction of spent oxide fuels

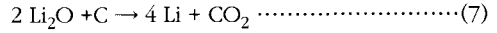
과정에서 대부분의 희토류 원소는 용탕 위에 뜨는 부유물(dross)로 제거되므로 이들도 폐기물 처리 과정으로 이송되며 이에 미량 동반되는 악티늄은 회수되어 전해정련공정으로 재순환된다. 따라서 금속 형태로 바뀐 대부분의 우라늄, 초우라늄 원소, 귀금속류 및 일부 희토류 원소 혼합물은 다공성 여과기에 의하여 LiCl 용융염으로부터 분리된다. 그리고 이 중간 제품은 다음 공정인 전해정련공정의 공급물로 제공된다. 이 과정에서 리튬(Li)은 산소와의 반응성이 굉장히 크기 때문에 산소와 수분의 농도가 엄격히 제어되는 불활성 분위기(예:Ar)의 공간 내에서 다루어야 한다. 다음에 이 공정의 주요 운전 조건의 일례를 제시하였다.

(운전조건의 일례)

- 분위기 : Ar 가스(산소 및 수분 <10 ppm)
- 반응 온도 : 650 ℃
- Li/U 분자량 비율 : 1.2
- LiCl/연료공급량 무게 비율 : 9.5
- 용융염 교반 속도 : 250 rpm

한편, Li는 고가의 금속이므로 사용하고 난 용융염(LiCl)에 함유되어 있는 Li과 Li<sub>2</sub>O를 회수할 필요가 있다. 이는 전해법으로 회수할 수 있으며 본 연구에서 채택하고 있는 방법이다. 즉, 700 ℃에서 용융염이 담긴 격막 용기를 음극, 탄소 전극을 양극으로 하

여 전기분해하면 다음과 같은 반응에 의하여 Li 금속이 생성되고 이것이 비증착에 의하여 용융염 상부로 부유하므로 진공포집법에 의하여 이를 회수한다.



마. 전해정련공정

금속 형태로 전환된 연료물질로부터 우라늄을 선택적으로 분리, 회수하기 위하여 전해정련 방법을 이용한다(Fig.4 참조). 먼저 앞 공정에서 넘어온 연료 물질을 전해조의 양극 바스켓에 장입한다. 그 다음 고온(500 ℃)의 전해조(LiCl-KCl 공용염 전해질; 용점 352 ℃)에서 전기 분해를 통하여 우라늄 금속을 음극에 전착시킨다. 이 때 20~40 wt% (전착물의 무게 비율)의 용융염이 전착물에 포함된다. 즉, 양극에서 음극으로 이동하는 금속은 먼저 양극 표면에서 산화되어 양이온이 되고 이 양이온이 전해매질을 통하여 음극 쪽으로 이동하여 음극 표면에서 전자를 받아 금속 형태로 환원/전착된다. 이때 각종 금속은 Table 2(2)에 보는 바와 같이 그 고유의 산화/환원 전위(Gibbs free energy)가 있고 그것이 원소마다 다르기 때문에 그 차이를 이용하여 원소 그룹별로 선택적 분리가 가능하다. 본 전해정련공정에서는 우라늄만 회수하는 것이 그 목적이기 때문에 양극-음극 사이의 전위를 적절히 조정하여 TRU가 전착되지 않도록 하여야 한다. 따라서 우라늄의 일부와 TRU는 아직도 용융염

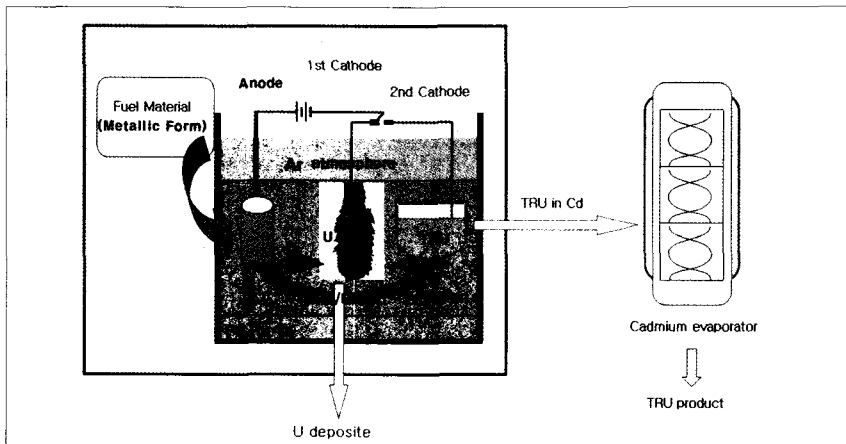


Fig.4.Principle of electrorefining and electrowinning for recovering U and TRU from the metallic fuel material

**Table 2. Free Energies of Formation of Chlorides at 500 °C**

Compound	-ΔG (kJ/g-equiv. chlorine)	Compound	-ΔG (kJ/g-equiv. chlorine)	Compound	-ΔG (kJ/g-equiv. chlorine)
BaCl <sub>2</sub>	367.6	PrCl <sub>3</sub>	288.9	CdCl <sub>2</sub>	136.3
CsCl	366.7	CeCl <sub>3</sub>	287.4	FeCl <sub>2</sub>	124.4
RbCl	361.8	NdCl <sub>3</sub>	281.5	NbCl <sub>5</sub>	107.6
KCl	363.8	YCl <sub>3</sub>	272.5	MoCl <sub>4</sub>	69.5
SrCl <sub>2</sub>	353.8	CmCl <sub>3</sub>	265.0	TcCl <sub>3</sub>	44.3
LiCl	345.3	PuCl <sub>3</sub>	261.4	PdCl <sub>2</sub>	40.5
NaCl	339.6	NpCl <sub>3</sub>	242.9	RhCl <sub>3</sub>	40.3
CaCl <sub>2</sub>	337.8	UCl <sub>3</sub>	232.4	RuCl <sub>3</sub>	18.3
LaCl <sub>3</sub>	293.6	ZrCl <sub>2</sub>	194.2		

중에 남아 있으므로 이들을 회수하기 위하여 용융염은 다음 공정인 전해제련공정으로 이송된다. 전해제련공정에서 시행하고 있는 운전 조건의 일례는 다음과 같다.

(운전조건의 일례)

- 분위기 : Ar 가스(산소 및 수분(10 ppm)
- 전해매질 : LiCl-KCl 용융염(LiCl 41.8 mol%, KCl 58.2 mol%)
- 양극 바스켓 회전속도 : 10~130 rpm
- 전해조 회전속도 : 30~200 rpm
- 전류밀도 : 150 mA/cm<sup>2</sup>
- 전해 온도 : 500 °C

## 바. 전해제련공정

전해제련공정에서 아직도 용융염에 남아 있는 일부 우라늄과 TRU를 분리, 회수하기 위하여 수행하는 2차 전해조작이 전해제련이다(Fig.4 참조). 그 원리는 앞의 전해제련공정과 동일하지만 이 경우에는 액체음극(예:카드뮴)을 사용하여 U/TRU를 혼합물 상태로 함께 분리해내는데 이 때 희토류 원소(RE)들의 일부도 TRU 제품에 동반되는 현상이 나타나고 있다. 그 이유는 카드뮴상에서 TRU와 RE의 Gibbs 자유에너지가 충분한 차이를 갖고 있지 않기 때문이다. 따라서 이 TRU 그룹 내에는 큐리움이 포함되어 중성자선량이 높을 뿐만 아니라 소량의 RE가 불순물로 포함되어 있어  $\gamma$ -방사선 준위를 높게 되는데 결과적으로 이들이 바로 그 핵확산 저항성을 높여주는 실마

리가 되는 셈이다. 그러나 연료 물질로서의 품위 측면에서 보면 불순물이 많이 함유되어 있기 때문에 방사선량( $\gamma$ -선 및 중성자선)과 발열량이 커서 낮은 품위를 갖는다. 또 이로 인하여 핵연료 가공과 취급도 차폐공간 내에서 수행하지 않으면 안될 것이다. 그리고 그 불순물로 인하여 장차 미래형 원자로 내에서 연료로 사용될 때에 중성자 효율이 그만큼 저하될 것 이므로 미래형 원자로는 바로 이점을 감안하여 설계 되어야 할 것이다.

## 사. 전착물 회수 공정

본 공정에서는 두 가지 종류의 전착물이 회수 대상물이다. 첫 번째는 전해제련공정에서 얻어지는 우라늄이고 두 번째는 전해제련공정에서 얻어지는 U-TRU-RE의 혼합물이다. 그런데 전자는 전착물 내에 20~40 wt%의 용융염을 내포하고 있기 때문에 이 용융염을 증발시켜 제거하고 증발 후 남은 우라늄을 제품으로 얻는다. 한국원자력연구원에서 실험한 결과 [3]에 의하면 0.2~0.5 torr의 진공 조건에서 용융염은 700 °C 근처에서 증발이 시작되어 약 900 °C까지 선행적인 증발율을 나타내었다, 우라늄은 그 용점이 1134 °C로 900 °C보다는 높은데도 불구하고 0.2 torr에서 미량이 동반 증발되는 현상을 보였으나 0.5 torr에서는 우라늄 증발이 발견되지 않았다. 반면 진공도가 50 torr인 경우에는 용융염이 모두 다 증발하지 못하고 일부 남아 있기 때문에 진공도, 온도, 처리 시간 등 운전 조건의 최적 조합이 결정되어야 할 것이다.

한편, 전해제련공정에서는 전착물이 액체 카드뮴 내에 함유되어 있기 때문에 카드뮴만 증발시키면 나머지 금속 혼합물을 제품으로 회수할 수가 있다. 카드뮴의 비점이 767 °C로 우라늄이나 TRU의 비점보다 훨씬 낮기 때문에 카드뮴의 증발 제거 방법이 가능하다. 이에 관한 실험결과[3]에 의하면 850 °C, 100 torr의 진공 상태에서 99%의 카드뮴이 증발되어 제거되었다.

## 아. 우라늄 주조 공정

우라늄 주조 공정은 금속 형태로 회수된 우라늄 전착물로부터 혼합된 용융염을 증발시켜 제거한 후

남아 있는 우라늄을 고온(1300 ℃)에서 녹여 금속 용탕으로 만든 후 주조장치에 공급하여 일정한 형태로 성형시키는 공정을 말한다(Fig.5 참조). 우라늄 금속의 용점이 1134 ℃ 이나 조업온도는 여유를 두어 그보다 더 높은 1300 ℃ 로 유지시킨다. 우라늄 용탕 도가니의 재질은 지금도 개발 단계에 있으며 흑연 도가니를 알루미늄, 지르코니아, 니켈-지르코니아 또는 이트리아(Yttria:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 등으로 코팅하여 우라늄과의 반응을 방지하는 방법이 연구 중에 있다. 주조액은 소정 용기에 부어넣고 냉각시켜 잉곳(Ingot)으로 고정화시킨 후 용기를 밀봉한다. 우라늄 금속은 강한 반응성 물질이므로 용해 및 주조 과정은 모두 다 불활성 분위기에서 수행하여야 한다. 또 회수한 우라늄이 핵연료급 품위가 되기 위해서는 탄소 및 산소의 함유량이 2000 ppm 이하로 유지되어야 한다.

〈운전조건의 일례〉

- 분위기 : Ar 가스(산소 및 수분 <10 ppm)
- 우라늄 용융 온도 : 1300 ℃
- 가열 방식 : 고주파 유도 가열
- 주조액 주입 방식 : Tilting
- 일회분 ingot 크기 : 120 mm(∅)×100 mm(H)

**자. 폐기가스 처리 공정(4)**

사용후핵연료의 고온 처리 과정에서는 휘발성 성

분이 기화되는데 이는 곧 기체상의 방사성폐기물이며 적절한 처리 방법을 동원하여 방사성 가스를 포집, 고정화시켜야 한다. 특히 Voloxidation 공정에서 많은 성분이 기상으로 방출되는데 세슘, 크립톤, 제논, 테크네튬, 루테튬, 요오드, 트리튬, 탄소 등이 이에 해당하는 성분이다. 따라서 기체 폐기물 처리 과정에서 이들을 포집/고정화시키는 기술이 여러 가지로 연구되고 있는데 본 연구에서는 아래에 기술한 바와 같이 그 발생, 포집, 고정화에 대하여 다음과 같은 주요 특성을 파악하였다.

-세슘은 Fly ash로 만든 여과기를 이용하여 650 ℃에서 대부분 흡착시킬 수 있다.

-크립톤과 제논은 극저온 증류(cryogenic distillation) 방법을 비롯하여 용매에 의한 흡수, 고체 흡착제에 의한 흡착 등의 방법이 연구되고 있다.

-테크네튬은 산화성 분위기에서 Tc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 형태(비점 311℃)로 바뀌며 고온에서 그 일부가 휘발하여 기체 폐기물에 포함된다.

-루테튬은 산화성 분위기에서 RuO<sub>4</sub> (비점:25.4℃)로 바뀌며 이는 저온에서도 쉽게 기화되며 900 ℃에서 yttria 여과기에 흡착시켜 제거할 수 있다.

-요오드는 은으로 치환된 제올라이트(AgX)에 흡착되므로 150 ℃에서 거의 전량 고정화시킬 수 있다(200~250 mg I<sub>2</sub>/g AgX).

-트리튬은 450 ℃에서 CuO 또는 SDBC(Styrene

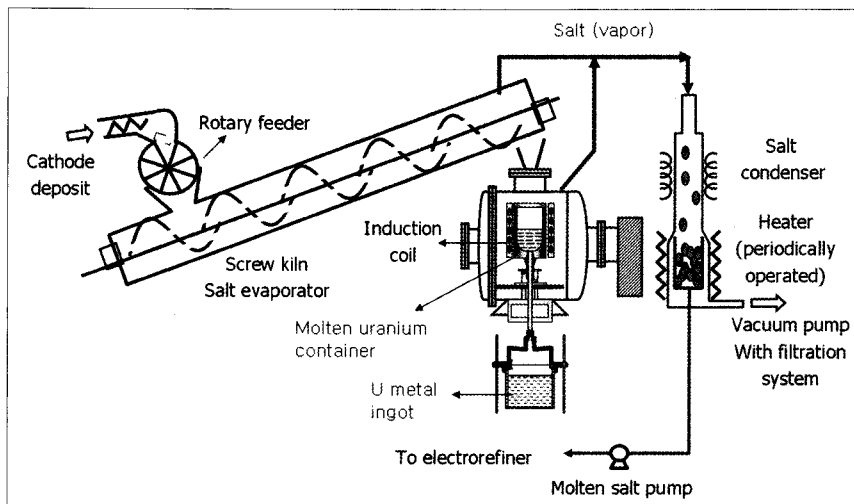


Fig.5.Equipment for manufacturing uranium ingot



Divinyl Benzene Copolymer) 촉매를 사용하여 삼중 수소수로 전환시킨 후 이를 분자체(molecular sieve)에 흡수시킨다.

### 차. 염 재생 공정

전해환원공정에 사용되는 LiCl염과 전해정련공정에 사용되는 LiCl/KCl염은 일부분씩 연속적으로 계외로 뽑아내어 재생시킨 후 다시 연속적으로 계내로 순환시키는 개념을 구상하고 있다. 현재까지는 인산염이나 제올라이트를 이용하여 수명이 다한 용융염을 고화처리하는 기술이 알려져 있다(5,6). 그러나 본 연구에서는 용융염에 포함된 핵분열생성물(주로 알칼리 및 알칼리토 금속)을 연속적으로 제올라이트에 흡착시켜 제거하는 방법을 고려하고 있다. 그리고 이 방법에 의하면 제올라이트 자체가 또 하나의 폐기물로 발생하기 때문에 2차 폐기물 발생량이 늘어나는 단점이 있으므로 이 문제는 아직도 해결되어야 할 숙제로 남아 있다. 최종 고화 폐기물 발생량은 일회분당 20 kg의 연료물질(피복관 제외)을 처리한다고 가정할 때 금속폐기물(피복관 포함) 6.2 kg, 기타 폐기물 3.3 kg으로 추정하고 있다.

### 카. 폐기물 처리 공정(5,6)

고온전해분리 공정에서 발생하는 폐기물에는 집합체 부품, 피복관 등 금속폐기물, 사용이 끝난 LiCl 염, LiCl-KCl염 등 용융염 폐기물, 폐기가스로 발생하는 기체폐기물, 각종 처리공정에서 발생하는 2차 폐기물 등이 있다. 이 가운데 용융염 폐기물은 고준위 폐기물에 해당하며 이를 처리할 수 있는 기술이 미국과 러시아 등에서 개발되고 있다. 먼저 미국의 알곤 연구소(ANL)에서는 두가지의 유리고화 방법에 대하여 연구를 수행한 바 있다. 즉, 용융염 폐기물에 소결성 유리분말(Glass frit)을 첨가하여 유리 형태로 용융, 고화시키는 방법과 용융염을 Zeolite 기공 내에 내포시킨 다음, 소결성 유리분말을 첨가하고 고온 가압시키는 고화 방법이다. 한편, 러시아의 국립원자로 연구소(RIAR)에서는 용융염 폐기물에 포함되어 있는 핵분열생성물을 인산나트륨( $Na_3PO_4$ )에 의하여 인산염으로 침전시킨 후 소결성 유리분말을 첨가하여 유

리 형태로 용융, 고화시키는 방법을 개발한 바 있다. 그러나 이들 모두 아직도 실용화시킬 수 있는 기술은 아닌 것으로 판단되며 더 이상의 연구개발이 필요한 분야이다.

### III. 고온전해분리 공정의 물질수지

본 연구에서 구상하고 있는 고온전해분리 공정의 물질수지를 계산하기 위하여 먼저 연료 성분을 몇 개의 주요 원소군으로 분류하였다. 즉, U, TRU, RE, 열 발생 원소인 세슘과 스트론튬을 대상으로 각 단위공정에서 그들의 향방을 추적하였다. 그리고 처리 대상으로 삼은 사용후핵연료는 연소도 35000 MWd/tU, 우라늄 농축도 3.5 wt%, 냉각기간 5년, 1회분 처리량 20 kg(피복관, 산소 무게 제외)인 경우로 핵연료로 하였다.

#### 가. 물질수지 산출 기준

앞에서 언급한 몇 개의 원소군에 대하여 물질수지를 세우기 위하여 각 단위공정에서 다음과 같은 산출 기준을 가정하였다. 이 가정들은 여러 문헌에 발표된 자료 또는 본 연구에서 수행한 실험 결과들을 토대로 설정한 것이다.

##### ① 연료봉 절단 및 탈피복

-피복관에 부착되어 폐기물처리공정으로 빠져나가는 각종 원소의 양은 연료물질 주입량의 0.5 wt%

##### ② Voloxidation[1]

-기체상 핵분열생성물의 50 wt%가 폐기가스로 배출  
-세슘의 20 wt%가 폐기가스로 배출되고 80 wt%는 산화물에 잔류  
-귀금속류의 50 wt%가 폐기가스로 배출되고 50 wt%는 산화물에 잔류

##### ③ 산화물 환원

-주입된 악틴족 99.5 wt%가 금속으로 전환되어 전해정련공정으로 넘어가고 0.5 wt%는 부유물(Dross)에 포함되며 이는 추후 회수/재순환을 고려함  
-주입된 RE 10 wt%가 금속으로 전환되고 90 wt%는 부유물로 빠져나감  
-주입된 스트론튬과 세슘은 전량 LiCl 용융염에 잔

류, 용융염 정제 시 폐기물로 제거

-주입된 귀금속류는 전량 금속환원체에 함유되어 전해정련공정으로 넘어감

④ 전해정련

-주입된 우라늄은 99 wt%가 음극 전착물로 회수되고 1 wt%가 LiCl-KCl 용융염에 잔류

-주입된 TRU와 RE는 각각 1.0 wt%와 0.1 wt%가 우라늄 전착물에 동반되고 나머지는 용융염에 잔류

-주입된 귀금속류는 전량 양극 슬러지에 함유되어 폐기물처리공정으로 넘어감

④ 전해제련

-카드뮴 액체음극과 KCl-LiCl 용융염 사이에 금속의 분배비(무게 기준)는 Table 3에 보는 바와 같이 셀 전위에 의존하며(7) 본 연구에서는 셀 전위를 -1.6 V로 가정하여 U, TRU, RE의 분배를 산출하였음.

⑤ 잔존 TRU 회수

-전해제련 후 용융염에 남아 있는 잔존 TRU의 99 wt%는 이 공정에서 회수되어 전해제련공정으로 재순환되고 1 wt%는 용융염에 잔류, 폐기물로 처리됨.

-용융염에 남아 있는 RE 10 wt%는 TRU에 동반,

Table 3. Distributions of U, TRU and RE between liquid cadmium and molten salt with the cell potential

Potential (V vs AgCl)	Distribution ratio (Cd/Salt)		
	U	TRU	RE
-1.4	1.92E+02	2.13E-03	1.10E-07
-1.5	4.10E+04	2.25E-01	2.35E-05
-1.6	1.96E+07	5.84E+01	1.12E-02
-1.7	>10 <sup>19</sup>	>10 <sup>19</sup>	>10 <sup>19</sup>

전해제련공정으로 재순환되고 90 wt%는 용융염 중에 포함되어 폐기물로 처리됨.

나. 물질수지 산출 및 공정도상 주요 원소군들의 향방

이상의 물질수지 산출 기준에 따라 전체 고온전해 분리 공정의 물질수지(Fig.6 참조)를 세웠으며 이로부터 문제의 주요 원소군들의 향방을 조사하였다. 그러나 전체 물질수지 가운데 아직도 명확하게 예측하지 못한 부분이 남아 있으며(예: Voloxidation 과정에서 Am의 증발량, 전해질(LiCl 및 LiCl-KCl)의 재생률과 수명 등), 이는 앞으로 더 많은 실험과 외국 자료를 참

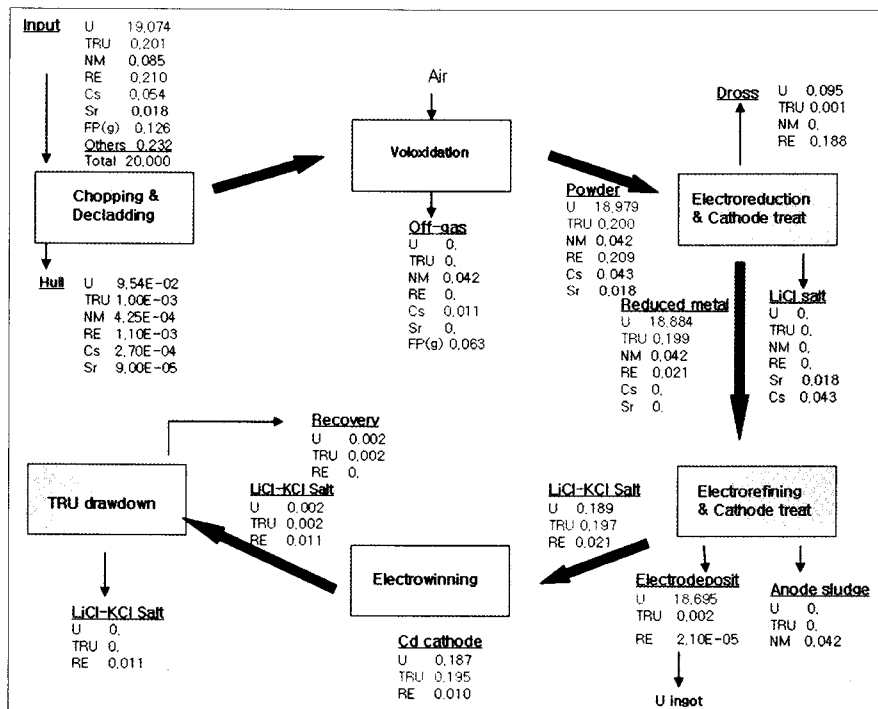


Fig.6. Predicted material balance in the pyroprocessing(unit : kg/batch)

고하여 수정해 나가야 할 것이다.

고온전해분리 공정에 주입된 주요 원소군들이 어떤 경로를 밟아 계외로 배출되는지 또 제품으로 얻어지는 우라늄과 TRU가 어떤 종류의 불순물을 얼마만큼 함유하는지는 앞으로 이 공정의 실용화에 대비하여 대단히 중요한 자료이다. 앞서 지정한 주요 원소군에 대하여 그 계산 결과를 Table 4에 정리해 보았다.

Table 4에서 보는 바와 같이 우라늄은 일회분에 19.08 kg이 계내에 주입되어 계외로 빠져나갈 때는 그 중 98.0 wt%가 우라늄 잉곳에 포함되고 1.0 wt%가 TRU 제품으로, 0.5 wt%가 전해환원 부유물로, 그리고 나머지 0.5 wt%가 금속폐기물 쪽으로 빠져나간다. 또 TRU 제품은 0.20 kg이 주입되어 그 중 97.0 wt%가 TRU 제품으로, 1.0 wt%가 우라늄 잉곳으로, 0.5 wt%가 전해환원 부유물로, 0.5 wt%가 금속폐기물로, 그리고 0.01 wt%만이 폐기물로 빠져나감으로써 대부분의 주입량이 TRU 제품으로 회수된다. 한편, 희토류나

세슘, 스트론튬도 그들의 주흐름이 희토류의 경우 전해환원 부유물로, 세슘과 스트론튬의 경우 LiCl 용융염으로 분리되어 빠져나가는 결과를 예측할 수 있다. 결과적으로 고온전해분리 공정에서 우라늄과 TRU를 회수하는 데에 공정상의 큰 어려움 없이 수행할 수 있을 것이라는 사실을 짐작할 수 있다.

#### IV. 핵비확산성

Table 4에서 보는 바와 같이 고온전해분리 공정에서 얻어지는 TRU 제품에는 TRU와 거의 같은 양의 U이 포함되어 있고(U 전해정련시 100 %의 U을 회수치 않으므로 나머지 U이 전해제련시 동반 회수됨) 또 무시할 수 없는 양의 RE가 불순물로 포함되어 있다. 각 RE 원소의  $\gamma$ -방사선상수 값[8]으로부터 1 m 거리에서의 조사선량을 계산한 결과 Table 5와 같은 값을 얻었다. 한편, PUREX 공정에서 회수한 핵연

Table 4. Direction of flow for each elemental group in the pyroprocess

Elemental group	Input (kg/batch)	Output (kg/batch)	Ratio versus input (wt%)	Impurity (wt%)
Uranium	19.080	U ingot 18.701 TRU product 0.189 Electroreduction dross 0.095 Metal waste 9.54E-02	98.0 1.0 0.5 0.5	TRU 0.011 RE 1.176E-04
TRU	0.200	TRU product 0.194 U ingot 0.002 Recovery from drawdown 0.002 Electroreduction dross 0.001 Metal waste 0.001 Drawdown waste 2.00E-05	97.0 1.0 1.0 0.5 0.5 0.01	U 49.3 RE 0.06
RE	0.220	Electroreduction dross 0.198 Uranium ingot 2.20E-05 Recycle from drawdown 0.002 Drawdown waste 0.020 TRU product 2.44E-04 Metal waste 1.10E-03	90.0 0.01 0.9 9.0 0.11 0.5	
FP(g)	0.125	Voloxidation off-gas 0.063 Other off-gases 0.062	50.0 50.0	
Heat generating				
Cs	0.054	Voloxidation off-gas 0.011 LiCl salt waste 0.043 Metal waste 2.70E-04	20.3 79.5 0.5	
Sr	0.018	LiCl salt waste 0.018 Metal waste 9.00E-05	99.5 0.5	

로급 플루토늄은 1 m 거리에서 고작  $5 \times 10^{-5}$  Sv/h/kg[9]에 지나지 않으므로 이를 고온전해분리 공정의 20 kg Fuel/batch 처리 규모로 환산하면 1회분 회수량이  $1 \times 10^{-5}$  Sv/h 에 지나지 않는다. 따라서 본 연구에서 구상하는 고온전해분리 공정의 TRU 제품은 이보다 훨씬 큰 조사선량을 띠고 있음을 알 수 있다. RE가 방출하는  $\gamma$ -조사선량 외에도 TRU의 자발핵분열에 의한 중성자선량 때문에 사람이 함부로 접근하기에는 위험한 수준이다. Origen 코드를 이용한 계산 결과에 의하면 PUREX 공정의 플루토늄 제품에 비하여 고온전해분리 공정의 TRU가 중성자 방출에 있어서 84배나 큰 결과를 나타내었다[12]. 또한 Koch 등[10]도 LWR 사용후핵연료(40,000 MWd, 1년 냉각)를 처리하였을 때 기존의 PUREX법 플루토늄 제품이 방출하는 중성자선량에 비하여 고온전해분리 공정으로 회수한 TRU 제품이 방출하는 중성자선량이 무려 140배나 크고 열발생량은 약 5배가 크다는 결과를 제시하였다. 이 외에도 Hannum[11]은 고온전해분리 공정으로 처리한 IFR(Integrated Fast Reactor) 핵연료와 PUREX법으로 처리한 경수로 핵연료의 Heavy Metal(HM) 제품을 비교하였다. 즉, IFR 핵연료(100일 냉각, TRU/U 비=2)와 경수로 핵연료(2년 냉각)를 처리하여 동일한 양의 HM(U+TRU) 제품을 비교하였을 때 열 발생량은 IFR 쪽이 약 3배, 자발핵분열에 의한 중성자선량 방출도 IFR 쪽이 약 30배인 결과를 얻었다.

결과적으로 고온전해분리 공정 제품은 안전 관리상 반드시 방사선 차폐 공간 내에서 취급되어야 함을 알 수 있다. 더 이상의 처리나 가공 없이 바로 핵무기 원료로 전용하기가 어려운 것은 바로 이것 때문이다. 한편, 그 TRU 제품은 품위 측면에서 볼 때

장차 미래형 원자로 내에서 연료물질로서의 요구 조건을 충분히 만족시켜야 한다. 그러므로 두 가지 상반되는 조건 즉, 핵확산 조건과 연료 품위 조건을 동시에 만족시켜야 한다. 비록 이 두 조건이 서로 상반적인 관계에 있지만 만약 새로운 원자로 내에서 이 두 조건을 모두 충족시킬 수 있다면 이는 곧 실용화로 연결될 수 있을 것이고 서론에서 언급한 여러 가지 이점을 실현시킬 수 있을 것이다. 따라서 새로운 원자로의 개발 방향도 바로 여기에 그 초점을 맞추어야 함을 알 수 있다.

### V. 결 언

사용후핵연료에는 우라늄이나 플루토늄처럼 다시 원전연료로 재사용할 수 있는 물질이 들어 있다. 그리고 이들을 분리하는 기술, 예를 들어 PUREX 공정은 이미 오래 전부터 일부 국가에서 상용화되어 왔다. 그러나 이 기술은 핵확산을 야기시킬 수 있을 뿐만 아니라 거기에서 발생하는 고준위 폐기물은 그 관리에 있어 환경 부담과 비용이 커져 아직도 실용화되지 못하고 있다. 그러나 앞으로 초우라늄원소군을 연료로 쓸 수 있고 동시에 거기에 포함된 장수명 핵종들을 연소/소멸시킬 수 있는 새로운 미래형 원자로가 개발된다면 그리고 그것이 고온전해분리 공정에 근거한 새로운 핵연료주기와 연계를 이룬다면, 이는 원자력 에너지 활용에 있어 핵확산 방지와 고준위폐기물의 환경부담 저감을 동시에 만족시킬 수 있는, 가히 혁신적인 기술이 될 수 있을 것이다. 또 이로 인하여 원자력은 안전하고 경제적이며 지속적인 에너지원으로 자리매김될 수 있을 것이다. 고온전해분리 공정 기술은 바로 이러한 맥락에서 세계 여러 나라에서 활발히 연구개발되고 있다.

본 연구에서는 지금까지 연구개발되어 온 일련의 단위공정을 조합하여 하나의 가상 고온전해분리 공정을 구성해 보았다. 그리고 이 공정에 있어서 U, TRU, RE, 열발생원소군 등에 대한 물질수지와 최종 TRU 제품의 방사선량을 계산하였다. 그 결과, 핵연료 물질 회수율과 기술적 타당성 측면에서 고온전해분리 공정은 새로운 핵연료주기로 대체할 수 있는

**Table 5.  $\gamma$ -ray dose-equivalent rate at 1 m with cooling time and RE quantities of the TRU product when 20 kg of PWR spent fuel is treated[10]**  
(unit : Sv/h)

RE contained in the TRU product	Cooling time of spent fuel			
	1 yr	3 yr	5 yr	10 yr
10 %	0.52	0.18	0.11	0.07
1.0 %	0.052	0.018	0.011	0.007
* 0.06 %	3.1E-3	1.1E-3	6.6E-4	4.2E-4

\* The TRU product predicted in this study

기술일 뿐만 아니라 핵비확산에도 기여할 수 있는 기술이 될 수 있음을 파악하였다.

## 감사의 글

본 연구는 과학기술부가 주관하는 원자력 중장기 연구의 일환으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

- [1] 박근일, 사용후핵연료 Voloxidation 공정 관련 기술 동향 자료, KAERI (2006).
- [2] L.Burris et al., CONF-861146-14, ANL, 1986.
- [3] KAERI 연구보고서, “장수명핵종 소멸처리기술 개발”, KAERI-RR 2810, Feb. 2007.
- [4] KAERI 기술보고서, “Trapping Technology for Gaseous Fission Products from Voloxidation Process”, KAERI/TR-3047, 2005.
- [5] 선진 핵연료 리사이클 시스템의 설계연구(II), “용융염을 사용한 리사이클 시스템의 개념 구축”, KAERI/TS-196/2004 (일본 JNC TN 9400 98-003의 번역본).
- [6] Electrometallurgical Techniques for DOE Spent Fuel Treatment, Final Report, National Academy Press, Washington, D.C. (2000).
- [7] 김광락, 전해제련의 셀전위 계산 자료, KAERI (2007).
- [8] Laurie M. Unger, D.K.Trubey, ORNL US, Specific Gamma-ray Dose Constants for Nuclides Important to Dosimetry and Radiological Assessment, ORNL/RSIC-45/RI(1982).
- [9] Nuclear Technologies and Non-proliferation Policies-Issue6, Analytical Center for Non-proliferation, Russia (2002).
- [10] L.Koch, T.Inoue, T.Yokoo, “A Safer Nuclear Fuel Management Strategy without

Sensitive Technology and Weapon Useable Material”, Proc. Global 2005, Tsukuba, Japan, Oct 9-13, 2005.

- [11] W.H.Hannum, D.Wade, G.Stanford, “Self-Protection in Dry Recycle Technologies”, ANL, US, selected papers from Global'95, 1995.
- [12] 신희성, ORIGEN code 계산자료, KAERI, 2007.