

3. 미국의 건식공정 기술개발II (환원공정)

3.1. 서론

미국 ANL(Argonne National Laboratory)은 1990년대 중반 경수로(LWR) 사용후핵연료 내의 TRU 원소들(넵티늄, 플루토늄, 아메리슘, 큐륨)을 IFR(Integrated Fast Reactor)로 재순환하기 위하여 악티나이드 재순환 프로그램을 진행하였다. 마이너 악티나이드(넵티늄, 아메리슘, 큐륨) 원소들과 원자량이 작수인 플루토늄 동위원소들은 중성자 흡수와 분열 비가 적절하지 않기 때문에 열중성자를 이용하는 원자로에서는 연료로서 효용성이 낮다. 그러나, 이러한 물질들과 원자량이 홀수인 플루토늄 동위원소들은 중성자 흡수와 분열의 비가 좋은 IFR에서는 훌륭한 연료로서 사용할 수 있다. 따라서, 금속 TRU를 생산하는 건식공정은 LWR 연료주기와 선진 IFR 연료 주기를 연결하여 LWR 사용후핵연료의 직접 처분에 대한 매력적인 대안을 제시한다.

건식공정은 TRU 99.9% 이상 회수, 지질학적 처분장으로 보내지는 폐기물의 최소화, 처분장에 적합한 폐기물의 형태와 TRU 원소들의 군사적 목적 사용을 억제하기 위한 낮은 제염성과 함께 경제성을 담보하기 위한 목적으로 개발되었다.

3.2. 공정개념

LWR 사용후핵연료 처리 목적을 위해 개발된 건식공정은 그림 3.1.과 같이 크테 6가지 공정으로 구성되어 있다. (1) 연료집합체의 해체와 지르칼로이 피복관 제거, (2) 환원제 금속을 사용한 산화물 연료의 금속으로 산화, (3) 폐기물 최소화과 환원제 금속 회수를 위한 전해공정, (4) 우라늄 금속에서 TRU 금속의 분리, (5) 잔류 TRU 원소들 회수를 위한 우라늄 금속 정제, (6) IFR 연료 주기에 적합한 형태로 TRU 고화.

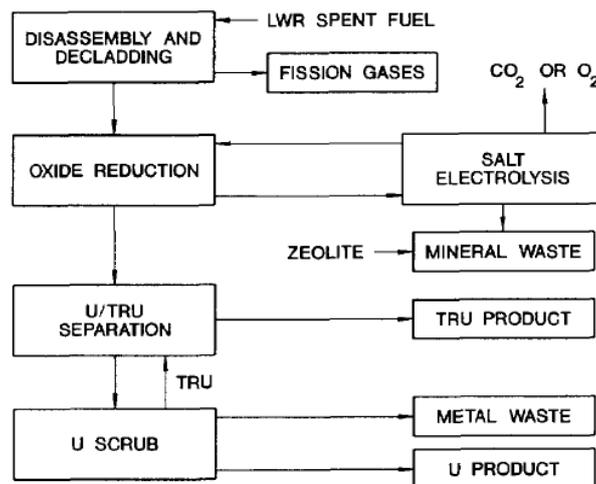
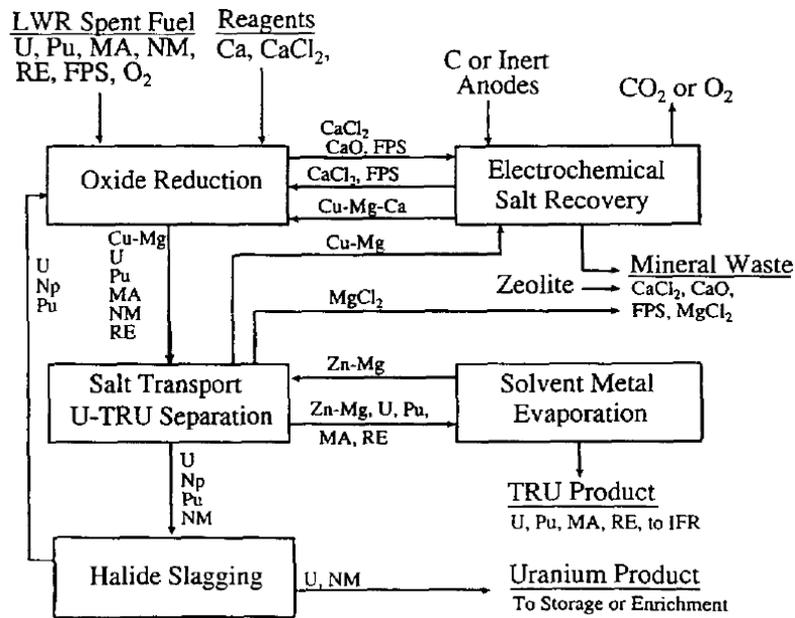


그림 3.1. 악티나이드 재순환 일반 공정 흐름도

많은 재순환 공정 개념 중 칼슘 환원제를 이용하는 염 이송 공정(salt-transport process)과 리튬 환원제를 이용하는 리튬 공정(lithium process)의 두 공정이 심화 연구되었다. 염 이송 공정과 리튬 공정은 각각 그림 3.2와 3.3으로 도시되었다. 염 이송 공정은 환원 단계에서 Cu-Mg-Ca 합금과 용융 CaCl₂ 염을 사용한다. 용융염 상에 용해되는 환원 공정에서 생성되는 CaO는 염의 순환과 칼슘의 회수 단계인 전해 단계에서 제거된다. 환원된 TRU 원소들과 희토류 및 귀금속 분열 생성물들은 Cu-Mg 액체 금속상에 용해되며 우라늄은 고체상으로 침전되어 분리된다. TRU 원소들과 희토류들은 Cu-Mg 합금으로부터 MgCl₂ 용융염 추출제로 추출된다. MgCl₂는 가열관을 통해 이송되어 거의 대부분의 TRU 원소들과 희토류를 추출하는 Zn-Mg 합금과 접촉된다. 반복적인 추출과 이송 단계로 TRU와 희토류 원소들은 Cu-Mg 합금에서 Zn-Mg 합금으로 이동한다. TRU들은 Zn-Mg 합금의 증류에 의해 고화되어 회수된다. 우라늄 침전물은 액체 Cu-Mg 합금으로부터 물리적으로 분리되며 최종적으로 추출단계 또는 전해정련 단계에서 우라늄 침전물의 잔류 넵티늄이 회수된다.

리튬 공정은 산화물 사용후핵연료를 금속으로 환원시키기 위하여 리튬 금속을 사용하며 환원 염은 Li₂O 전해공정으로 순환된다. 금속 침전물은 염과 분리되어 IFR 연료 주기에 사용되는 전해정련 공정과 유사한 정해정련 공정으로 보내지며 우라늄과 TRU는 분리되어 고화된다.



MA = Minor Actinides (Np, Am, Cm)
 FPS = Alkali, Alkaline Earth, and Iodine Fission Products
 NM = Transition Metal and Noble Metal Fission Products
 RE = Rare Earth Fission Products

그림 3.2. 염 이송 공정 흐름도

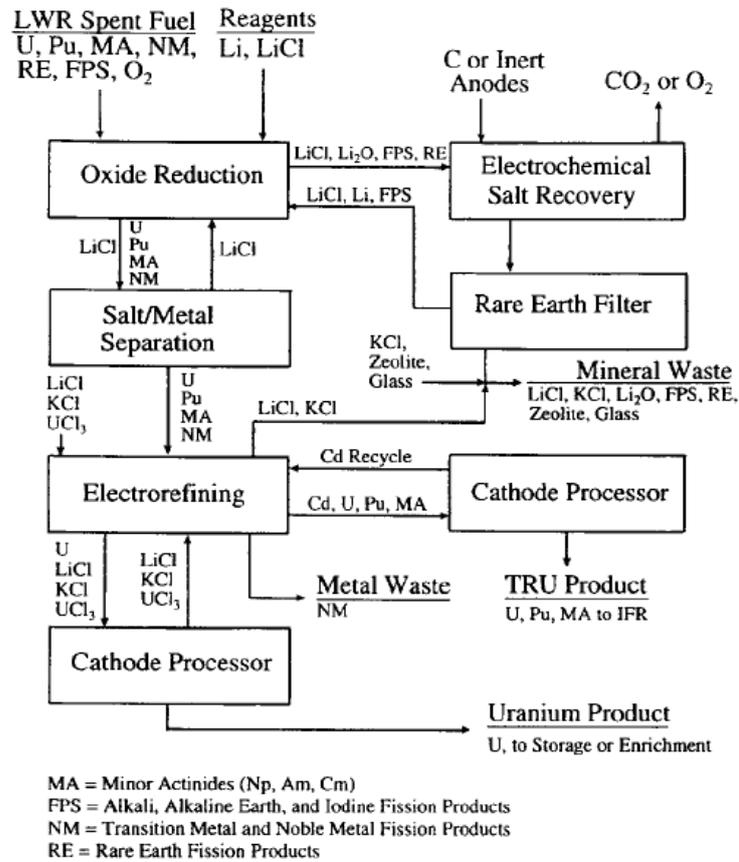


그림 3.3. 리튬 공정 흐름도

3.3. 환원공정

환원공정을 위한 실험은 그림 3.4와 같은 도가니에서 수행된다. 리튬 환원 공정에서 도가니는 스테인레스 스틸로 제작되었다. 반응물질들은 도가니에 상온에서 담겨지며 금속 합금이 사용되는 실험에서는 합금이 바닥에 위치하여 염이 위를 덮게 된다. 조립된 반응기는 칼슘 환원에서는 800에서 850 °C로 가열되며 리튬 공정에서는 500에서 750 °C로 가열된다.

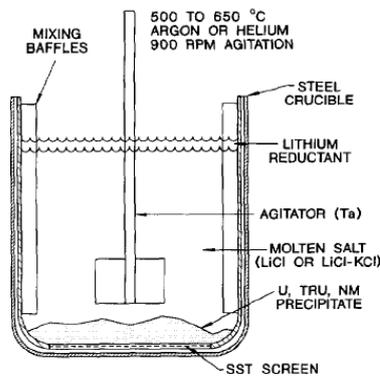
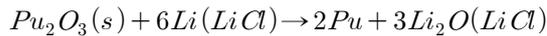


그림 3.4 리튬 공정 환원 반응기

모의 사용후연료를 사용한 두 공정의 결과는 표 3.1에 요약되었다. 악티나이드 원소들과 귀금속들은 일반적으로 리튬 시스템에서 금속으로 침전되었으며 몇몇 희토류 원소들은 산염화물(oxychloride)을 형성하였으나 다른 희토류 원소들은 환원되지 않은 산화물 형태로 나타났다. 환원되지 않은 산화물들과 산염화물들은 일반적으로 염에 부유하게 된다.

공정의 주된 관심인 TRU 원소들의 환원 정도는 LWR 사용후핵연료에서 99.9% 이상이 목표이며 실험에서는 표 3.2와 같은 결과를 얻었다. 염 이송 공정에서 잔류 TRU 원소들은 미반응 산화물이 아니라 염에 동반된 금속 침전물로 판단된다. 이것을 알아보기 위해 염은 액체 아연과 접촉되어 혼합되었다. 만약 잔류 TRU 원소들이 금속으로 존재하면 액체 아연에 용해되기 때문에 염에 잔류하는 TRU 원소들의 성분을 확인할 수 있다. 실험에서 얻어진 염에 액체 아연을 접촉한 결과 잔류 TRU는 액체 아연에서 발견되었으며 금속 성분임이 판명되었다.

리튬 시스템에서 잔류 TRU 원소들이 염에서 발견되었으며 이는 산염화물과 같은 용해성 물질이거나 매우 작은 입자들인 것으로 생각된다. 리튬 공정에서 다음과 같은 환원 반응이 발생한다.



위 반응에서 LiCl 내의 Li₂O의 농도가 증가함에 따라 환원 반응 속도는 느려지며 임계 Li₂O 농도에서 반응은 멈추게 된다. 따라서, LiCl의 양은 Li₂O 농도를 완전 환원을 위해 임계농도 이하로 유지시킬 정도로 공급되어야 한다. 이와 같은 조건에서 LiCl에 존재하는 Li 금속에 의해 표 3.2에 보인 바와 같이 완전히 환원된 결과를 얻을 수 있다.

표 3.1. 환원 실험에 의한 사용후핵연료 분배

Element/Type	Salt Transport Process	Lithium Process
Uranium	Precipitate	Precipitate
TRU Elements	Cu-Mg solution	Precipitate
Transition Metals	Cu-Mg solution and precipitate	Precipitate
Noble Metals	Cu-Mg solution and precipitate	Precipitate
Cesium	Salt and Cu-Mg	Salt
Alkaline Earths, I, Te, and Eu	Salt	Salt
Rare Earths	Cu-Mg solution	Salt as oxychlorides and oxide precipitate
Samarium	Salt and Cu-Mg	Salt as oxychloride
C ¹⁴	Carbide precipitate	Carbide precipitate

표 3.2. 환원 실험 결과

Oxide Reduced	Salt Transport (800°C)	Lithium (650°C)
UO ₂	100.0	100.0
PuO ₂	99.8	99.996
NpO ₂	99.8	99.998
AmO ₂	99.9	99.982
CmO ₂	99.8	99.986

3.4. 염 재순환

칼슘과 리튬 환원제의 재생을 위하여 두 종류의 전기화학 반응이 연구되었다. (1) 탄소 양극과 칼슘 또는 리튬을 회수하기 위한 액체 금속 음극, (2) 리튬 음극과 비소모성 양극. 실험에 사용된 반응기는 그림 3.5와 같으며 첫 번째 형태의 반응기에서 음극은 Cu-Mg 합금이며 리튬 반응기에서는 스테인레스 스틸 전도체로 시작하여 리튬 금속이 생성됨에 따라 리튬 금속이 음극으로 사용된다. 리튬 금속은 밀도가 낮기 때문에 용융염 상부에 뜨며 칼슘 금속은 높은 밀도에 의해 바닥에 가라앉게 된다. 리튬 형태의 반응기는 그림 3.5에 제시되었다.

이러한 전기화학 실험에서 탄소 양극에서 가루가 생성되며 탄소는 우라늄과 TRU와 반응하여 안정적인 탄화물을 생성하므로 탄소 양극은 다공성 세라믹(MgO)에 의해 싸여지게 된다. 반응 종료후 다공성 세라믹은 들어 올려져 염이 빠져나가며 건져진 탄소는 연소되어 세라믹은 재사용된다.

표 3.3에 전기화학 반응의 결과가 요약되어 있다. LiCl과 Li₂O 분해전위 차이가 CaCl₂와 CaO의 분해전위 차보다 크기 때문에 운전 전위가 리튬 시스템에서 크게 나타나며(3.0 V 리튬 시스템, 2.7 V 칼슘 시스템) 전류 밀도 또한 크게 나타난다.

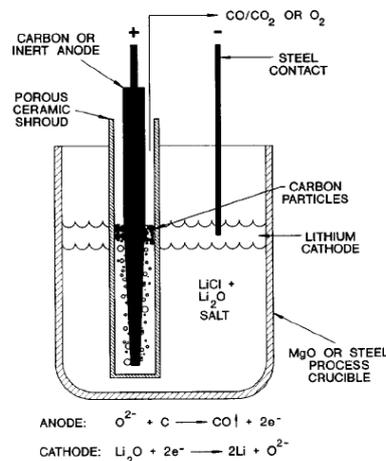


그림 3.5. Li₂O 전해 공정용 전기화학 반응기

표 3.4. CaO 및 Li₂O 전해반응 결과

Parameter	Salt Transport Process	Lithium Process
Temperature (°C)	800	650
Cathode Material	Cu-Mg	Li
Current Density (mA/cm ²)	170	540
Current Efficiency (Percent)	70	91