

6. 일본의 건식공정 기술개발II (산화물 건식공정)

6.1. 서론

환경에 대한 부담 감소와 핵확산 저항성 및 경제성이 요구되는 다음 세대의 핵연료 주기 기술로 금속 연료 고속증식로(FBR, fast breeder reactor)와 건식야금 재처리 기술이 주목 받고 있다. 금속 연료 도입을 위해서는 산화물 환원 공정이 금속 물질을 처리하는 전해정련과 같은 건식야금 공정 이전에 필요하게 된다. 이를 위해 최근에 환원제를 사용하지 않는 전기화학 환원 방법이 산화물 사용후핵연료 처리를 위하여 개발되고 있다. 이와 같은 공정에서 cathode로 부터 산소 이온은 용융염으로 용해되며 anode로 이동하여 기체로 제거된다.

일반적으로 경수로(LWR, light water reactor) 사용후핵연료는 FBR의 핵연료에 비해 비교적 적은 양의 Pu와 분열생성물을 포함하고 있다. 그러므로 LWR을 처리하여 FBR 연료를 생산하기 위해서는 다량의 U에 대한 방안이 강구되어야한다. 이에 따라 일본의 전력중앙연구소(CRIEPI)는 전기화학적 환원 기술에 기초하여 새로운 개념의 LWR 사용후핵연료 건식처리 기술을 제안하였다. 이 개념에서 다량의 우라늄이 공정 도입 이전에 산화물 형태로 선택적으로 회수되기 때문에 LWR 사용후핵연료의 일반적인 건식야금 공정에 비해 환원과 정련 공정이 소형화된다. 이와 같이 건식 공정으로 LWR 사용후연료를 처리하여 FBR에 사용하기 위한 타당성 연구가 2000년대 중반부터 일본에서 개념적으로 수행되고 있다.

6.2. 전기화학 환원 기술에 의한 LWR 사용후연료 건식처리 개념

Figure 6.1에 전기화학 환원 기술을 이용한 LWR 사용후핵연료 건식공정 개념도가 제시되었다. 이 공정은 전처리 단계, 전기화학 단계, 회토류 제거 단계로 구성되어있다. 전기화학 단계에서 LWR 사용후연료의 주된 성분인 산화 우라늄은 선택적으로 회수되며 잔류되어 있는 우라늄 산화물은 환원 단계에서 처리된다. 염에 용해되는 분열생성물(FP, fission product)들은 염으로 제거되며 염에 불용성인 회토류 FP는 추가적인 공정에서 제거될 수 있다. 이 후 공정에 의해 얻어진 생산물은 악티나이드 합금으로 생성되며 일부 금속성 FP을 포함하게 된다. 회수된 합금은 적절한 공정을 거쳐 FBR 금속 연료로 처리된다.

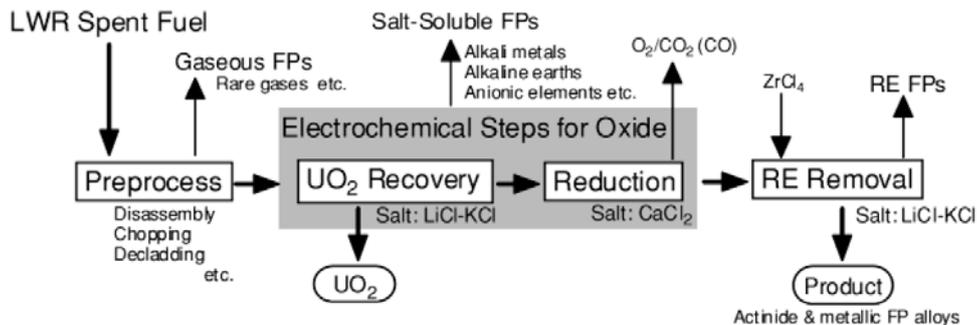


Figure 6.1 Flow diagram of pyroprocessing of LWR spent fuel by electrochemical

reduction technology.

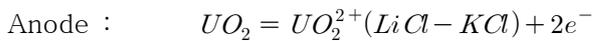
6.2.1. 공정 단계

LWR에서 배출된 사용후핵연료는 일정 냉각기간 후 다음 단계에 적당한 크기로 분해 절단된다. 전기화학적 환원 방법에서 사용후핵연료와 전극과의 전기적 접촉을 유지시키기 위해 탈피복 과정은 필요하지 않게 된다. 그러나 탈피복된 작은 입자 형태 또는 분말 형태의 산화물 연료가 쉽게 환원되는 것이 실험적으로 확인되었기 때문에 탈피복된 입자 또는 분말을 대상으로 공정이 설정되었다.

6.2.2. 전기화학적 UO_2 회수 단계

대부분의 LWR 사용후 연료의 조성은 우라늄이 차지하고 있으며 플루토늄의 양은 상대적으로 낮기 때문에 FBR 금속 연료로 활용 하기 위해서는 LWR 사용후 연료에서 회수된 Pu 이 농축되어야 한다. 따라서 UO_2 회수 단계의 목적은 LWR 사용후 연료에서 환원 공정 이전에 UO_2 를 선택적으로 회수하여 Pu 농축과 함께 환원 공정에 부담을 줄이는 것이다.

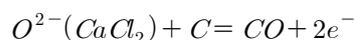
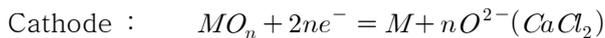
산화 우라늄은 LWR 사용후핵연료로부터 다음과 같은 전기화학적 반응으로 선택적으로 회수된다. (a) UO_2 는 500에서 600 °C로 가열된 공용 LiCl-KCl 용융염으로 음극 용해되며 (b) 내 부식성이 있는 탄소 cathode로 회수된다.



이 공정에서 귀금속 계열의 일부 FP는 UO_2 의 양극 용해 비율에 따라 회수된 UO_2 에 동반된다. 만약 총 UO_2 의 <70 wt%가 회수된다면 FBR 연료 주기에 적당한 조성으로 UO_2 에 대한 금속 FP의 분리 성능을 얻을 수 있게 된다. 그러나 더 높은 회수율인 경우에 대한 연구는 아직 부족한 상황이다.

6.2.3. 전기화학적 환원 단계

UO_2 회수단계에 이어서 잔류 산화물은 $CaCl_2$ 용융염의 전기화학적 환원 단계로 보내지게 된다. 이 공정에서 산소는 용융염에 O^{2-} 이온으로 용해되고 탄소 재질의 anode로 이동하여 CO_2 또는 CO 기체로 제거된다.



전기화학적 환원 단계에서는 각각의 FP은 종류에 따라 Table 6.1과 같이 다르게 거동하

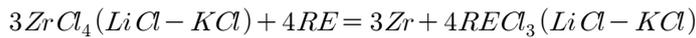
게 된다. 용융염에 용해되는 FP들은 악티나이드에서 제거되며 총 FP의 약 60 wt%를 차지하는 염에 불용성인 물질들은 악티나이드와 합금을 형성하게 된다.

Table 6.1 FP behavior in electrochemical steps

Element Group	Behavior in Electrolytic Process
Alkali metals (Rb, Cs, etc.)	Soluble in salts and decontaminated from matrix
Alkaline earths (Sr, Ba, etc.)	Soluble in salts and decontaminated from matrix
Rare earths (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, etc.)	Sm, Eu: Soluble in salts and decontaminated from matrix Others: Insoluble in salts and reduced to metal in matrix
Anionic elements (Br, I, etc.)	Soluble in salts and decontaminated from matrix
Other transition elements (Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, etc.)	Insoluble in salts and reduced to metal in matrix

6.2.4. 희토류(RE, rare earth) 제거 단계

이전 단계에서 환원된 합금으로부터 잔류 RE FP들을 제염하기 위하여 RE FP들은 $ZrCl_4$ 에 의해 공용 LiCl-KCl로 용해된다.



이 때 제거되는 RE FP의 비율은 악티나이드들의 동반 용해를 막기 위하여 조절되어야 한다. $ZrCl_4$ 가 사용되는 것은 FBR 금속 연료 제조에 Zr이 약 10 wt%가 추가되기 때문에 FBR 금속 연료 제조 공정과 공정 친화성이 있기 때문이다. 이 공정에서 초우란 원소들(TRU)은 용해되지 않고 잔류하게 되며 이에 따라 공정에 도입되는 대부분의 TRU들은 회수될 수 있다. 공정도 수립을 위하여 100 wt%의 용해성 FP와 기체 FP 및 90 wt%의 RE FP들이 사용후핵연료에서 제거되는 것으로 가정하였으며 악티나이드들과 금속 FP들의 회수율은 100 wt%로 설정되었다.

6.3. LWR 사용후 연료 처리 공정의 물질수지

6.3.1. MOX 사용후 연료 재처리

Figure 6.2에 5년의 냉각기간을 처친 MOX 사용후 연료의 공정도와 재처리에 의한 물질수지 추산 값을 나타내었다. 그림에 보인 것과 같이 도입되는 물질을 100 wt%로 설정하였을 때 약 0.6 wt%의 기체 FP이 전처리 단계에서 배출되며 0.9 wt%의 용해성 FP이 전기화학적 단계에서 도입 물질에서 제거된다. 약 7.2 wt%의 비교적 많은 양의 Pu을 포함하고 있는 MOX 사용후핵연료의 경우 Pu의 농축도를 15에서 20 wt%로 맞추기 위해서는 사용후핵연료에서 단지 65 wt%의 (=58.3/88.1) UO_2 를 양극 용해 방법으로 제거해야 하기 때문에 귀금속 FP의 불순물이 존재하지 않는 UO_2 를 UO_2 회수 단계에서 얻을 수 있을 것으로 예상된다. 이 후 0.7 wt%의 Zr을 제외한 잔류하고 있는 FP 조성은 약 1.4 wt%가 되어 회수되는 생산물의 조성은 U:Pu:minor actinides:FPs = 76.4:18.4:1.7:3.5 (=29.8:7.2:0.7:1.4)가 된다.

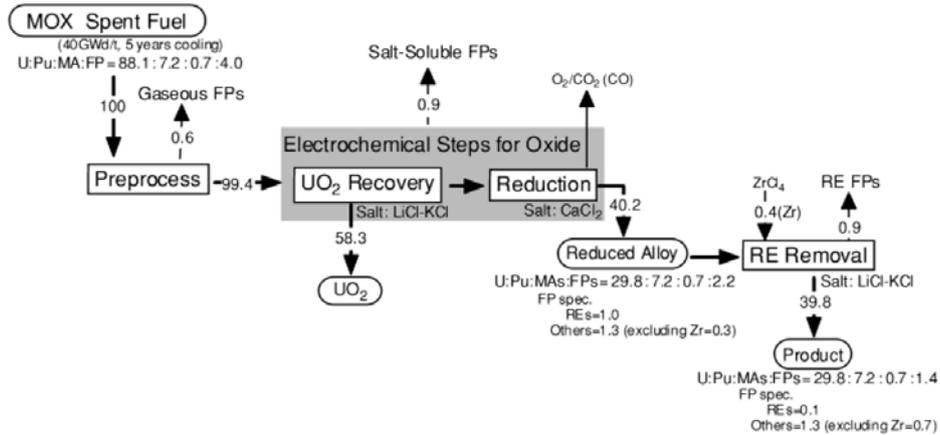


Figure 6.2 Material flow of pyroprocessing of MOX spent fuel.

MOX 사용후핵연료로부터 처리된 생산물의 방사능과 열 부하 역시 계산 할 수 있으며 결과는 Figure 6.3에 나타났다. 일련의 공정에서 FP를 제거함으로써 몇 십년의 냉각에 의해 방사능은 약 25% 감소하였으며 열 부하는 약 15% 감소한 것으로 나타났다. 이와 같은 제염 효과는 수 백년의 냉각 후에는 나타나지 않게 되는데 이는 사용후핵연료 내의 분열 생성물의 반감기가 짧기 때문에 몇 십년의 시간 동안 안정적인 물질로 전환되기 때문이다.

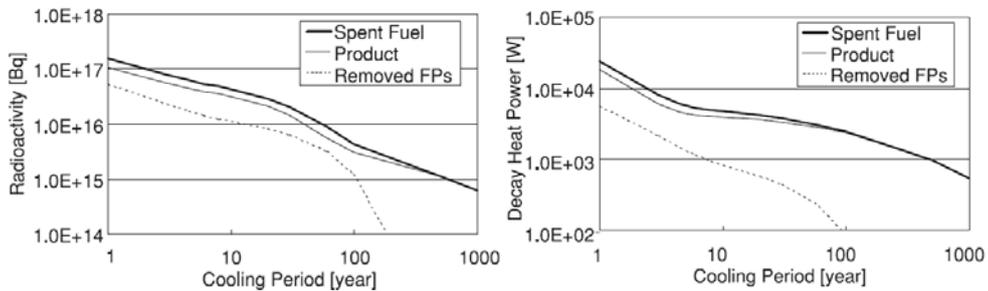


Figure 6.3 The radioactivity and decay heat powder from processed MOX spent fuel with time.

6.3.2. 고연소도 UO₂ 사용후 연료 재처리

Figure 6.4에 5년 냉각 기간 후의 고연소도 UO₂ 사용후 연료에 대한 공정도와 함께 물질 수지를 도시하였다. 그림에서 도입 물질을 기준으로 UO₂ 연료의 고연소에 따라 FP의 양은 약 5.0 wt%를 차지하고 있는 반면 Pu와 minor actinide의 양은 각각 ~1.2와 0.1 wt%에 지나지 않게 된다. 고연소도 UO₂ 연료는 처리 공정에서 약 0.8 wt%의 기체 FP를 전처리 공정에서 잃게 되며 1.1 wt%의 용해성 FP들은 전기화학 단계에서 용융염으로 제거된다. 고연소도 UO₂ 사용후연료에서는 Pu 조성을 15에서 20 wt%를 맞추기 위하여 >90 wt%의 UO₂가 UO₂ 회수 단계에서 전기화학적으로 고체 cathode에서 회수된다. 따라서 MOX 연료의 경우와는 달리 일부 귀금속 FP 또한 UO₂와 동반되어 제거될 것이 예상된다.

Figure 6.4에서는 동반 제거되는 귀금속 FP의 정량적인 자료가 없는 관계로 모든 귀금속 FP들이 양극 용해되어 제거되는 것으로 가정되었다. 따라서 전기화학적 환원 단계에서 회수되는 환원된 금속 합금에서 Zr은 제거되며 조성은 U:Pu:MA:FPs = 63.9:11.1:0.9:24.1 (= 6.9:1.2:0.1:2.6)이 된다. 이와 같은 조성에서는 FP의 조성이 Pu와 비해 상당히 높기 때문에 FBR 연료로 적합하지 않게 된다. 따라서 FP 제거를 위한 추가적인 공정인 전해정련 공정이 필요하다. Figure 6.4에 보인 것과 같이 전형적인 전해정련 공정에 도입되는 물질의 양은 UO_2 회수공정에서 약 90 wt%의 UO_2 가 회수되기 때문에 공정 초기 도입된 사용후 연료에 비해 10 wt% 정도로 감소하게 되고 전해정련 단계에서 희토류를 제외한 모든 FP들은 악티나이드에서 분리된다. 희토류 원소들은 악티나이드와 화학적 성질이 비슷하며 체염계수는 10으로 가정되었다. 따라서 전해환원 공정을 거친 최종 조성은 U:Pu:MA:FPs = 83.1:13.9:1.5:1.5 (=6.9:1.2:0.1:0.1)이 된다.

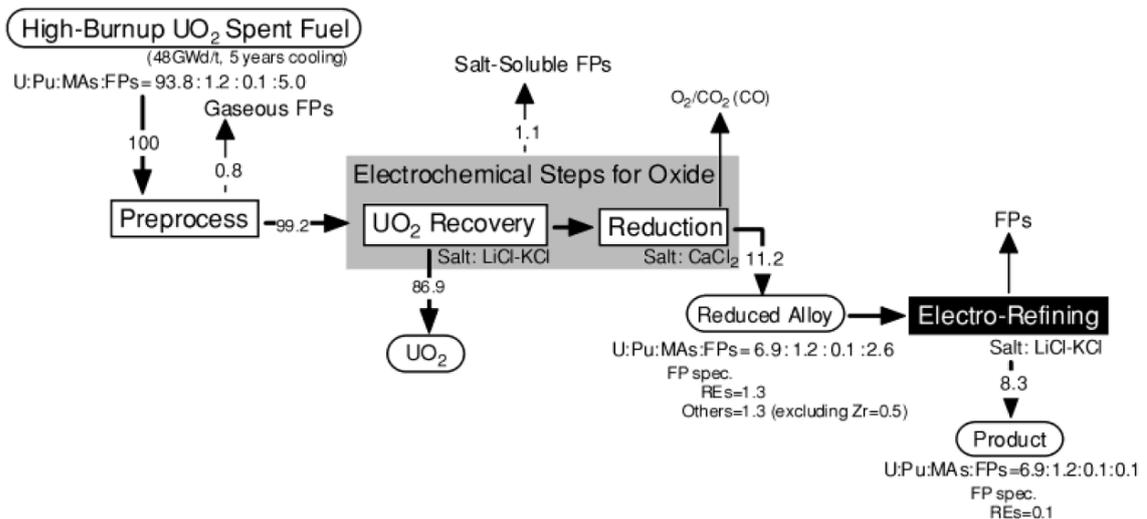


Figure 6.4 Material flow of pyroprocessing of high-burnup UO_2 spent fuel.

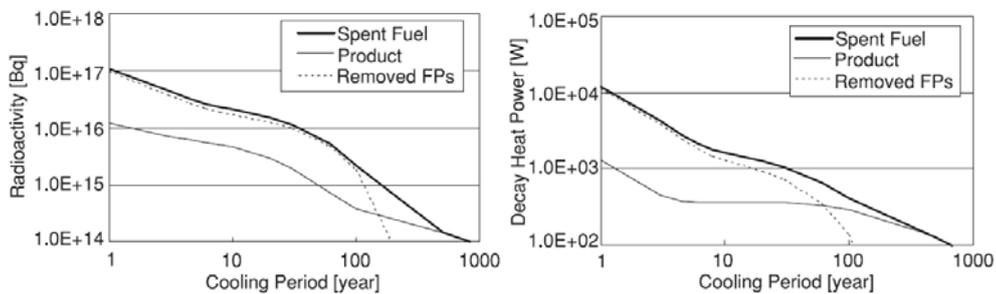


Figure 6.5 The radioactivity and decay heat powder from processed high-burnup UO_2 spent fuel with time.

고연소 UO_2 사용후 연료에서 건식 공정을 거쳐 생산된 금속에 잔류하고 있는 방사능과

열 부하는 Figure 6.5에 표시하였다. 고연소 UO_2 에서 발생하는 대부분의 방사능과 열 부하의 원인은 악티나이드가 아닌 FP들이다. 결과적으로 건식공정에 의한 FP의 제거는 몇 십년 후의 방사능과 열 부하를 ~90% 정도 감소시키는 효과가 있게 된다.

6.4. 결론

일본은 사용후핵연료 건식처리 기술을 차세대 원자로인 FBR의 핵연료 주기와 연결하는 것을 우선순위에 두고 있다. 이에 따라 산화물 사용후 핵연료인 MOX와 고연소도 UO_2 를 대상으로 공정 개발을 비롯한 물질 수지 확립에 연구를 추진하고 있다. 일본에서 개발하고 있는 건식공정의 특징은 미국이나 여타 다른 국가와 달리 UO_2 회수단계를 도입하는 것이다. 이는 앞서 언급한 것과 같이 FBR 핵연료 주기와 연계를 위하여 U:Pu:MA:FPs의 조성을 연료 특성에 맞도록 공정을 개발해야 하기 때문이다. 그러나 UO_2 회수단계의 도입에 의해 전기화학적 환원과 전해정련에 도입되는 물질의 양은 줄어들지만 UO_2 회수단계는 대용량화 되어야 하는 문제가 있다. 따라서 UO_2 회수단계의 반응 속도 등 공정 개발을 위한 기초 연구가 완성되어야 하는 이유가 여기에 있게 된다.