

불화물 공정을 이용한 PWR 사용후핵연료의 후행핵연료주기

Back-end Fuel Cycle of Spent PWR Fuel by Fluorination Process

최인규, 최운동, 박영재

한국원자력연구소

대전시 유성구 덕진동 150

요약

발전소에 누적되고 있는 국내 PWR 사용후핵연료의 활용을 위한 후행핵연료주기 기술로서 고온 용융염 공정과 불화물공정을 함께 검토하였다. 고온 용융염 공정기술의 장점인 핵확산 저항성은 그대로 유지하면서 한국의 실정에 보다 적합하다고 생각되는 불화물공정을 사용한 후행핵연료주기를 제안하였다. 불화물 공정을 이용하는 핵연료주기에 필요한 각각의 기술들의 타당성을 검토하였다.

Abstract

To utilize spent PWR fuels accumulated at nuclear power plant sites, molten salt technology and fluorination processes were reviewed for the back-end fuel cycle. The proposed fuel cycle using fluorination processes is thought to be adequate for our nuclear program and maintains the proliferation resistance of molten salt technology. Each process for the proposed fuel cycle was evaluated in detail.

1. 서론

사용후핵연료를 포함한 고준위 방사성폐기물을 어떻게 처리할 것인가 하는 문제는 원자력을 이용하는 국가들에게 큰 부담이 되어 왔으며, 사용후핵연료를 재활용할 자원으로 볼 것인가 아니면 영구 처분해야 할 고준위 폐기물로 간주할 것인가 하는 문제도 각국의 원자력 정책에 따라서 서로 다른 입장에 놓여있다. 핵확산을 우려하고 있는 선진국들은 약소국들에게 사용후핵연료를 있는 그대로 처분하기를 요구해 왔으나, 선진국에서조차

사용후핵연료를 직접 영구 처분한 사례가 없으며 고준위 방사성폐기물 처분장의 확보도 쉽지 않을 뿐만 아니라 대부분의 에너지 자원을 수입에 의존해야 하는 국내의 실정에 비추어 볼 때 사용후핵연료 내 핵분열성 물질의 재활용이라는 이점 때문에 사용후핵연료에 대한 국가 정책의 결정을 미루어 왔던 것이 사실이다.

미국이 사용후핵연료를 아직도 폐기물로 간주한 상태인 1990년대 초반에 미국 LANL(Los Alamos National Laboratory)의 가속기 그룹에 의해서 시작된 장수명핵종소멸처리를 위한 Accelerator-driven Transmutation of Wastes (ATW) program¹은 사용후핵연료를 포함한 고준위 방사성폐기물의 처분문제와 연계하여 프랑스를 중심으로 한 EU와 일본 그리고 한국의 원자력정책 및 연구개발에 많은 영향을 미쳤다.

고온 용융염 공정은 PUREX공정에 비해서 폐기물을 적게 배출시키며 보다 경제성이 있다고 알려져 있으며, 플루토늄의 개별분리가 어렵기 때문에 핵확산 저항성이 있는 공정으로 알려져 있다. 따라서 습식 재처리가 원천적으로 금지되어 온 한국에게는 누적되고 있는 사용후핵연료 처리문제를 해결할 수 있는 획기적인 기술로 받아들여졌다. 따라서 원자력 중장기 연구개발 사업의 일환으로 고온 용융염 공정에 관한 연구가 진행되고 있다.

일본을 포함한 원자력선진국의 경우, 습식 재처리가 가능하기 때문에 사용후핵연료로부터 회수한 우라늄과 플루토늄을 경수로에서 재활용하는 것이 가능하다. 따라서 프랑스와 일본은 회수한 플루토늄을 우라늄과 함께 MOX(mixed oxide) 연료로 재사용하고 MA(minor actinides)와 장수명 핵종들인 요오드와 테크네튬 등은 소멸처리 시킨다는 double strata 개념을 제시하고 있으며,² 미국은 플루토늄을 임계로에서 전력을 생산하는데 사용하고 MA, 요오드 그리고 테크네튬은 ADS(accelerator driven system)로 소멸처리 시킨다는 개념을 개발하고 있다.

한국의 경우, PWR 사용후핵연료 내 핵분열성 물질을 CANDU 원자로에서 재활용하기 위한 개념으로 DUPIC과 CANFLEX 연구가 수행되고 있다. 또한 고온 용융염 공정을 이용하여 사용후핵연료의 효율적인 관리 및 이용을 위한 사용후핵연료 차세대 관리공정개발 과제와 장수명핵종 소멸처리기술개발 과제가 중장기 연구개발 사업의 일환으로 수행되고 있다. DUPIC의 경우, CANDU 핵연료를 제조하는 과정에서 fission gas와 일부 휘발성 성분들이 제거되기는 하지만 대부분의 핵분열생성물을 분리하지 않고 그대로 함유한 상태로 물리적인 가공을 하여 핵연료를 제조하기 때문에 취급의 어려움과 함께, 중성자를 흡수하는 핵종들이 함께 포함되어 있기 때문에 연료의 효율성이 감소된다. CANFLEX에 의한 CANDU 핵연료 제조공정은 PWR 사용후핵연료로부터 우라늄을 분리하여 활용하는 계획이지만, 선진국에 위탁재처리를 하여 얻어진 우라늄을 사용하기 때문에 핵연료 제조를 제외한 대부분의 기술을 해외에 의존하는 실정이다.

본 논문에서 제시하는 불화물공정을 이용한 후행핵연료주기는 고온 용융염 공정의 장점으로 인식되고 있는 핵확산 저항성을 그대로 유지하면서 우라늄을 효율적으로 분리하여 CANDU에서 재활용할 뿐만 아니라, 남아 있는 초우란원소들과 장수명핵종들은 기존의 중장기 과제에서 연구 개발하고 있는 고온 용융염 기술을 활용하여 소멸처리 하는 개념을 포함하고 있다.

2. 본론

2.1. 고온 건식공정에 의한 PWR 사용후핵연료의 후행핵연료주기

산화물 형태의 사용후핵연료를 고온 건식공정으로 처리하는 첫 번째 단계는 리튬금속을 이용한 산화물의 환원 (Direct Oxide Reduction : DOR) 공정을 거쳐서 산화물들을 금속으로 전환시키는 것이다. 리튬금속은 환원력이 매우 크기 때문에 우라늄과 플루토늄을 포함한 초우란 원소들과 핵분열생성물인 Cd, Fe, Nb, Mo, Tc, Rh, Pd 및 Ru 등의 산화물들을 금속으로 전환시킨다. 열역학적으로 안정한 염화물을 형성하며 산화가 잘 되는 알칼리 족, 알칼리 토족 및 란탄족 원소들은 금속으로 환원되지 않고 혼합산화물이나 염화물의 형태로 염화용융염에 녹아있게 된다.³

고온 용융염에 의한 산화물의 환원공정은 단순한 화학반응으로 생각할 수 있지만 650 °C 이상의 고온에서 수행해야만 하며, 부산물로 생성되는 Li₂O에 의한 재질부식, 금속으로 전환된 우라늄 금속분말과 용융염의 분리 및 금속으로 환원된 플루토늄과 MA들이 용융염에 존재하는 화학종들과 반응하여 재 산화하는 등의 문제점이 있다. 또한 사용후핵연료 내 약 96%를 차지하고 있는 우라늄산화물을 금속으로 환원시키기 위하여 상당한 양의 리튬금속을 사용해야 할 뿐만 아니라, 전해정련 공정을 사용하여 금속우라늄을 다른 초우란원소들과 핵분열생성물들로부터 분리하기 위하여 다시 전기분해를 해야만 한다.⁴

또한 공정 중에 부산물로 얻어지는 산화리튬을 전기화학적으로 환원시켜 리튬금속을 회수하여 재순환시킨다는 계획이지만, 염화리튬 용융염에 약 0.5 mole% 정도의 리튬금속 용해도 때문에 전류효율이 좋지 않을 것으로 판단된다.

이러한 어려움 때문에 최근의 미국의 ANL 과학자들은 사용후핵연료로부터 우라늄과 플루토늄을 함께 추출하는 PUREX 공정 대신에 우라늄만 분리하는 UREX 공정을 제시하면서 플루토늄이 다른 MA와 핵분열생성물과 함께 섞여 있기 때문에 핵확산 저항성이 있는 공정이라고 얘기하고 있다.⁵ 그러나 UREX공정은 추가적인 확장에 의해서 보다 손쉽게 PUREX 공정으로 전환시킬 가능성이 내포된 습식공정으로 핵확산 저항성이라는 측면에서 한국의 실정에 어울리지 않는다고 판단된다.

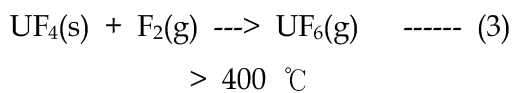
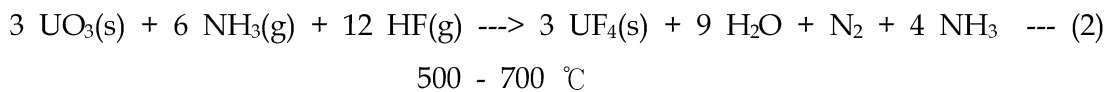
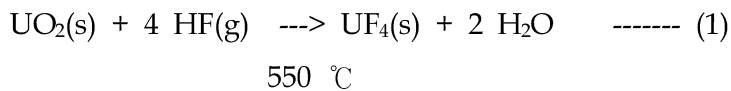
우라늄과 함께 금속으로 전환된 원소들은 전해정련 (Electro-Refining : ER) 공정을 거치면서 금속상태의 우라늄, 초우란원소 그리고 핵분열생성물의 세 개 그룹으로 분리된다.

전해정련 공정은 고속로의 금속핵연료로부터 우라늄을 분리하기 위하여 개발된 공정으로서 얻어진 우라늄 금속은 재사용을 위하여 보관하거나 이산화우라늄으로 변환시켜 중저준위 폐기물로 처분할 수 있다. 염화용융염에 남아 있는 초우란원소들은 액체카드뮴 환원전극을 사용하여 회수시켜 요오드와 테크네튬의 장수명핵종들과 함께 장수명핵종 소멸처리를 위한 원자로에 보내지게 된다.

DOR 공정에서 사용된 염화용융염과 ER 공정에서 남겨진 용융염에는 앞에서 언급했던 알칼리 족, 알칼리 토족 및 란탄족 원소들이 포함되어 있는데 이들 원소들은 다시 액체금속을 이용한 환원추출공정을 이용하여 추출하고 남겨진 염화용융염은 재 순환시킨다는 개념이다.⁶ 액체금속에 의한 환원추출공정과 폐기물 처리공정은 불화물 공정에서도 함께 사용해야만 하는 공정이므로 본 논문에서는 언급하지 않는다.

2.2 Fluorination 공정에 의한 PWR 사용후핵연료의 후행핵연료주기

PWR 사용후핵연료로부터 우라늄을 분리하기 위하여 고온 용융염 공정에서 수행하는 산화물의 환원공정과 전해정련공정 대신에 불화물 전환공정의 사용은 일부 과학자들에 의해서 이미 제안된 바 있다.⁷ 불화물 전환공정에서는 사용후핵연료 내 산화물을 수분이 없는 HF 기체와 반응시켜 산소를 제거시키고, 다시 불소기체와 반응시켜 UF₆를 만들어 UF₆의 휘발성을 이용하여 다른 원소들과 분리시키는 방법으로 화학반응식은 다음과 같다.



UF₆ 제조과정에서 400 °C 이하의 온도에서는 U₂O₉, U₄F₁₇, UF₅ 등의 중간물을 생성하나, 400 °C 이상의 온도에서는 UF₆와 UF₄의 두 화합물만이 평형을 이루면서 존재한다. 얻어진 UF₆는 약 18 °C에서 고체상으로 포집하거나, UF₆의 삼중점이 64.0 °C, 1,137 torr 이므로 희석가스를 함유하는 생성기체를 그 이상의 온도와 압력으로 압축하여 액체상태로 포집할 수 있다.

Table 1은 우라늄과 다른 원소들의 불화물 생성자유에너지를 보여주고 있다. Ba, Sr, La, Ce, Sm 및 Y의 불화물 형성은 우라늄보다 열역학적으로 용이하며, Gd, Fe, Ni, Nb, Mo, Ru, 및 Te 등의 불화물 형성은 우라늄보다 쉽지 않다. Table 2는 휘발성 불화물들의 끓는점 또는 승화점을 나타내었다. 휘발성이 강한 Sb는 SbF_5 로서 UF_6 와 화합물을 형성하여 함께 따라 나오는 것으로 알려졌으며, Mo의 경우에는 MoF_6 또는 oxyfluoride로서 UF_6 와 함께 나올 수 있다. SeF_6 와 TeF_6 의 경우 activated alumina와 charcoal로 제거시킬 수 있으며, 기타 휘발성의 화합물로부터 UF_6 를 정제하기 위하여 UF_6 의 삼중점 이상의 온도에서 증류하거나 UF_6 보다 비휘발성인 용매인 BrF_3 를 사용하면 핵분열생성물들의 불화물과 결합을 형성하여 정제효과를 높일 수 있다.

플루토늄의 경우, 단지 높은 온도로 가열하는 것만으로는 F_2 와 반응하여 휘발성이 강한 PuF_6 를 형성하지 않는 것으로 알려져 있다. 비록 육불화물을 일부 생성한다고 하여도 UF_6 와는 달리 PuF_6 는 NpF_6 와 함께 빛에 의해서 분해될 뿐만 아니라 NaF 또는 MgF_2 에 의한 흡착과 탈착과정을 통하여 이들 육불화물들은 높은 제염도를 갖는 개별 성분으로 분리하는 것이 가능하다고 알려져 있다. 또한 NpF_6 의 경우에는 54.4 °C에서 녹고 55.76 °C에서 끓지만 UF_6 와 달리 일반 조건에서는 승화하지 않는 특성을 갖는다.

Table 3은 3.21%의 우라늄-235 농축도를 갖는 PWR 핵연료가 35,000 MWD/MT의 연소도를 갖고 방출되어 10년간 냉각되었을 때 사용후핵연료에 함유되어 있는 주요 핵종들의 양과 예상되는 불화물 및 이들의 녹는점을 보여주고 있다. Table 3에서 알 수 있듯이 전체 성분중에 약 96%가 우라늄으로 되어 있으며 이들을 불화물로 변환시킬 때 최대 약 0.69%의 휘발성 방사성 핵종들을 함유할 가능성이 있다. 그러나 휘발성 성분들의 대부분을 분리할 수 있는 기술들은 이미 확보되어 있으며, 정제기술이 아직 확보되지 못한 원소들에 대한 연구가 이루어진다면 우라늄 산화물을 우라늄 금속으로 변환시키기 위하여 상당한 양의 리튬금속을 사용할 뿐만 아니라, 얻어진 우라늄 금속으로부터 다시 우라늄을 분리하기 위하여 전해정련을 할 필요가 없게 된다.

제안하는 불화물 변환공정에 의한 후행핵연료주기는 사용후핵연료 내 약 96%의 우라늄을 UF_6 로 변환시켜 분리·정제한 후 상용화 되어 있는 선행핵연료주기의 건식공정을 이용하여 이산화우라늄을 제조하여 DUPIC과 CANFLEX의 목표인 CANDU 핵연료로 성형·가공하여 이용할 수 있다. TRU를 함유하고 있는 나머지 약 4%의 불화물들은 고온 용융염 공정을 이용한 후행핵연료주기의 후반부 공정인 액체금속에 의한 환원추출 공정을 적용하여 TRU를 분리하여 소멸처리시킨다.

불화물 공정의 장점은 사용후핵연료 전부를 고온 용융염 공정으로 처리하는 대신에 단지 약 4%만을 고온 용융염 공정으로 처리할 뿐만 아니라, 산화물의 금속전환 공정과 전해정련 공정을 불화물 공정으로 대체함으로써 이미 상용화 되어 있는 이산화우라늄 제조

공정을 직접 적용할 수 있다는 것이다. 또한 플루토늄이 다른 MA원소들과 분리되지 않기 때문에 핵확산저항성을 그대로 유지할 수 있다고 판단된다.

선행핵연료주기에 필요한 우라늄 농축을 위하여 불화물 공정은 이미 상용화되어 있지만, 사용후핵연료를 사용하여 대규모로 불화물 공정을 적용한 예는 없는 것으로 보인다. 따라서 미량의 사용후핵연료 시편에 불화물 공정을 적용하여 얻어진 UF_6 를 물에 녹여 함께 분리된 불순물의 농도, 우라늄의 제염계수 및 우라늄 회수율을 측정하는 소규모의 예비실험이 필요할 것으로 생각된다. UF_6 와 함께 분리되는 불순물의 농도가 충분히 작고 제염계수가 매우 크다면 얻어진 UF_6 를 상용화 된 UO_2 변환 건식공정을 적용하여 CANDU 연료로 활용할 수 있을 것이므로 DUPIC과 CANFLEX의 연구목적을 달성할 수 있을 것이다. 불화물 공정에 의한 후행핵연료주기의 완성은 CANDU 사용후핵연료의 처분에도 기여할 수 있을 것으로 판단된다. 캐나다의 경우, CANDU 사용후핵연료는 가공 없이 직접 처분하는 개념을 적용하고 있으나, CANDU 사용후핵연료는 약 99% 이상이 우라늄일뿐만 아니라 U-235의 농도가 천연우라늄보다 적기 때문에 불화물 공정을 이용하여 분리한 후 중저준위 방사성폐기물로 처분하고 약 1%의 잔유물을 용융염 공정을 거쳐서 소멸처리 시킨다면 CANDU 사용후핵연료에 의한 고준위 방사성폐기물의 양을 획기적으로 줄일 수 있을 것이다.

3. 결론

불화물 공정에 의한 후행핵연료주기는 사용후핵연료의 약 96%를 차지하고 있는 우라늄을 UF_6 로 분리하여 CANDU의 연료로 활용하고, 약 4%의 잔유물 만을 용융염 공정으로 처리하여 초우란원소들과 장수명핵종들을 분리하여 소멸처리 시킨다는 개념이다.

또한 산화물 핵연료의 처리를 위하여 아직 상용화되지 않은 3 개의 용융염 공정을 사용하는 대신에 전반부 2 개의 용융염 공정을 이미 상용화되어 있는 불화물 공정으로 대체하고 마지막 1 개의 고온 용융염 공정인 액체금속에 의한 환원추출 공정을 이용하여 TRU를 분리할 수 있다.

불화물 공정에 의한 후행핵연료주기는 플루토늄을 대부분의 핵분열생성물들과 MA들로부터 분리하지 않으므로 고온 용융염 공정에서 제공하는 핵확산 저항성을 유지할 수 있다고 판단된다.

PWR 사용후핵연료 내 핵분열성 물질을 CANDU에 활용할 수 있는 여건이 마련된 한국의 입장에서는 핵확산 저항성은 갖으면서도 효율적으로 우라늄을 활용할 수 있는 불화물 공정에 의한 후행핵연료주기 기술을 연구개발 하려는 노력이 필요할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. O. Schriber, "ATW Technocal Review" at MIT in USA (1998).
2. H. Takano et al, Progress in Nuclear Energy, 37, p371 (2000).
3. C. C. McPheeters et al, CONF-941207 (1994).
4. J. J. Laidler et al, Progress in Nuclear Energy, 31, p131 (1997).
5. J. J. Laidler, Progress in Nuclear Energy, 38, p65 (2001).
6. H. Moriyama et al, J. Alloys and Compounds, 271-273, p 587 (1998)
7. C. D. Boman, ADNA/98-04 (1998).

Table 1. Standard Free Energy of Fluorides at 1000 °K (kcal/F atom).

Compounds	ΔG°	Compounds	ΔG°
LiF	- 125	UF ₆	- 74
BaF ₂	- 124	CrF ₂	- 74
SrF ₂	- 123	ZnF ₂	- 68
LaF ₃	- 120	GdF ₂	- 67
CeF ₃	- 118	FeF ₂	- 66.5
SmF ₃	- 115	CdF ₂	- 64
EuF ₃	- 111	SnF ₂	- 62
YF ₃	- 110	NiF ₂	- 58
BeF ₂	- 104	NbF ₅	- 58
ThF ₄	- 101	MoF ₆	- 57
UF ₃	- 100.4	RuF ₅	- 51
UF ₄	- 95.3	TeF ₆	- 40
ZrF ₄	- 94	AgF	- 35
UF ₅	- 82		

Table 2. Boiling Points or Sublimation Point of Volatile Fluorides.

Compounds	°C	Compounds	°C
SeF ₆	- 46	SbF ₅	150
TeF ₆	- 39	NbF ₅	225
MoF ₆	35	MoF ₅	227
SeF ₁₀	47	RuF ₅	272
TeF ₁₀	60	RhF ₅	277
SeF ₄	93	SbF ₃	376

Table 3. PWR Spent Fuel의 조성과 예상 불화물들 및 이들의 녹는점
(U-235 : 3.21%, Burnup = 35,000 MWD/MT, Cooling Time = 10 years).

Element	$\mu\text{g/g}$	wt%	Fluoride	M.P (°C)
U	953,900	96.0	UF ₆	64.5
Pu	8,840	0.89	PuF ₄	1,037
Nd	4,257	0.43	NdF ₃	1410
Zr	3,805	0.38	ZrF ₄	
Mo	3,528	0.35	MoF ₆	17.5
Cs	2,511	0.25	CsF	682
Ce	2,505	0.25	CeF ₃	1,460
Ru	2,330	0.23	RuF ₅	101
Ba	1,835	0.18	BaF ₂	1,355
Pd	1,505	0.15	PdF ₂	volatile
La	1,284	0.13	LaF ₃	?
Pr	1,177	0.12	PrF ₃	?
Sm	907	0.09	SmF ₃	1,306
Tc	809	0.08	?	?
Sr	807	0.08	SrF ₂	1,473
Am	628	0.06	AmF ₄	?
Te	516	0.05	TeF ₆	- 36
Rh	486	0.05	RhF ₆	?
Np	482	0.05	NpF ₆	
Y	477	0.05	YF ₃	1,387
Rb	369	0.04	RbF	795
Eu	142	0.01	EuF ₃	1,350
Gd	137	0.01	GdF ₃	?
Cd	120	0.01	CdF ₂	1,100
Sn	97	0.01	SnF ₄	
Ag	82	0.01	AgF	435
Se	59	0.01	SeF ₆	- 34.5
Cm	23	0.00	?	?
Sb	21	0.00	SbF ₅	7
Pm	11	0.00	PmF ₃	?