

5. 일본의 건식공정 기술개발I (산화물 전처리 기술)

5.1. 서론

건식야금(pyrometallurgy) 공정에서 우라늄, 플루토늄과 소수 악티나이드들(minor actinides)은 LiCl-KCl 용융염에 용해된 후 전해정련(electrorefining) 또는 액체 금속을 사용하는 환원 추출(reductive extraction) 공정에 의해 선택적으로 회수된다. 이러한 공정은 용융염에 쉽게 양극 용해(anodic dissolution) 현상을 일으키는 금속 연료와 질화물 연료에서는 적용이 가능하지만 용융염에 거의 용해되지 않는 산화물 연료와 탈질화 공정을 거친 고준위 폐기물의 산화물에는 적용이 어렵다.

전해정련 또는 환원 추출 단계에서 회수된 생산물에 잔류하고 있는 염과 카드뮴은 악티나이드 금속에 대한 불순물로서 이를 제거하기 위하여 고온 증류 공정을 거치게 된다. 이 증류 단계에서 일부 악티나이드 금속들은 증류 공정에 사용되는 도가니의 코팅 물질인 ZrO₂ 또는 Y₂O₃와 반응하거나 불순물인 산소와 반응하여 산화물 또는 산염화물의 용재(dross)로 존재하게 된다. 이러한 용재는 높은 악티나이드 회수율을 얻기 위하여 이전 공정으로 순환되어 보내진다.

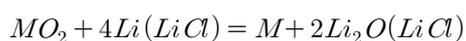
그러나 이와 같은 건식야금 방법을 산화물 연료에 직접 적용하기는 어려우며 산소를 제거하는 전처리 단계가 도입될 경우 건식야금 방법과 연계되어 산화물 형태의 사용후핵연료를 건식처리할 수 있게 된다. 이에 따라 일본 전력중앙연구소(CRIEPI)에서는 건식공정의 전처리 기술 개발의 일환으로 산화물을 금속으로 환원하는 기술과 함께 산화물을 염화물로 전환시키는 다음과 같은 공정을 개발하고 있다.

- Lithium reduction
- Electrochemical reduction
- Chlorination using chlorine gas
- Chlorination using ZrCl₄

5.2. 환원 기술

- 리튬 환원 (Lithium reduction)

반응성이 높은 금속을 이용하는 리튬 환원 공정에서 악티나이드 산화물들은 LiCl 용융염조에 투입되는 환원제 리튬 금속에 의해 650 °C에서 다음과 같은 반응으로 환원된다.



위 식에서 MO₂는 악티나이드 산화물이며 (LiCl)은 용융 LiCl 상을 의미한다. 실험적으로 UO₂, NpO₂와 PuO₂는 금속으로 환원된다는 것이 밝혀졌으며 AmO₂의 경우 용융염에서의 Li₂O의 농도가 5.1 wt% 이하의 조건을 유지해야 완전히 금속으로 환원되는 실험결과를 얻었다. Figure 5.1은 U, Pu, Np, Am, Cm, Ce, Nd, Sm, Ba, Pd, Mo, Zr으로 이루어진 모

의 MOX 펠렛을 대상으로 리튬 환원 실험을 수행한 결과이다. 환원 실험 이후 단면을 검사한 결과 금속 희토류 산화물의 고용체가 발견되었으나 이를 제외한 다른 원소들은 대부분 금속으로 환원되었음을 확인하였다.

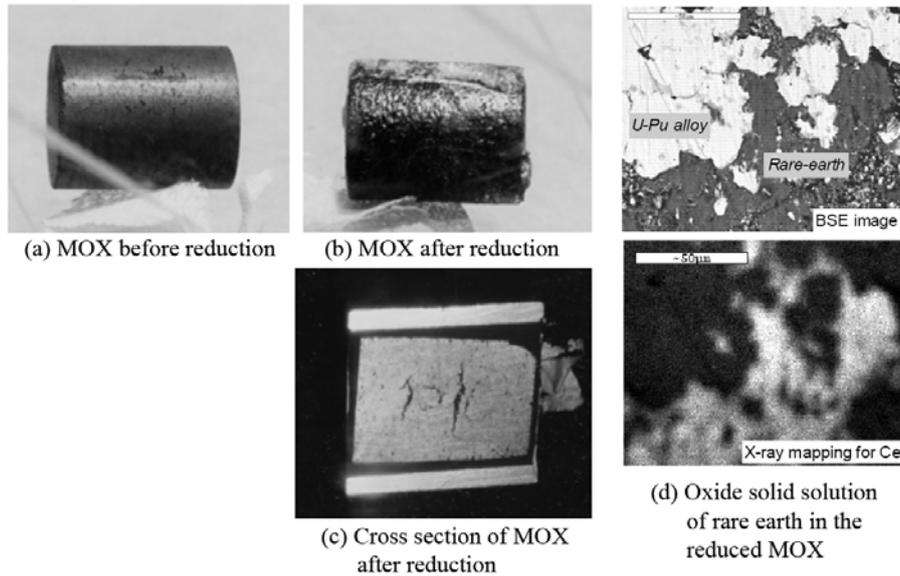
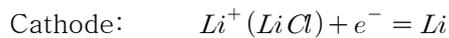
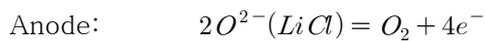


Figure 5.1 The simulated spent MOX pellet reduced by lithium reduction technology.

산화물 연료가 반응기 내에서 환원됨에 따라 반응 생성물인 Li_2O 가 용융염에 축적된다. 따라서 Li_2O 를 분해하여 리튬을 금속으로 전해회수(electrowinning)하는 공정이 Li_2O 농도를 낮게 유지시키며 금속 리튬을 환원 공정으로 순환시키기 위하여 필요하다.

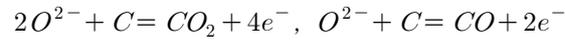
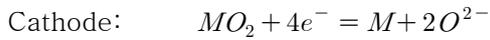


실험적으로 Li_2O 농도를 3.0 wt%에서 0.2 wt%까지 낮추는 동안 전류 효율을 90% 이상 유지할 수 있었으며 리튬 금속의 LiCl 에 대한 용해도는 650 °C에서 0.6 at%를 넘지 않기 때문에 대부분의 리튬 금속이 전해회수 공정의 환원전극에서 회수되었다.

- 전기화학적 환원(electrochemical reduction)

최근에는 환원공정을 보다 효율적으로 하기 위하여 전기화학적 환원 공정이 개발되기 시작하였다. 전기화학적 환원 공정은 악티나이드 산화물이 충전되어 있는 cathode를 전기분해하여 산화물로부터 산소 이온을 용융염 상으로 제거하고 금속 악티나이드만을 cathode에 잔류시키며 산소 이온을 anode로 이동시켜 기체로 산화 제거하는 공정이다. 탄소 재질의 anode가 사용되면 산소 이온은 전극과 반응하여 CO_2 또는 CO 가 발생하며 반응은 다음과

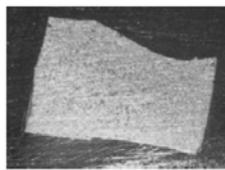
같다.



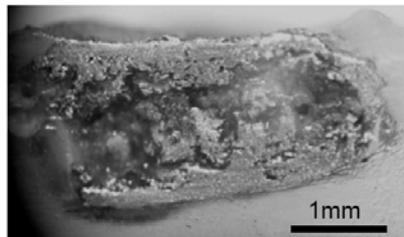
위 반응으로 발생하는 전기화학적 환원 기술은 기존의 리튬 환원 공정에 비해 다음의 장점을 지니고 있다.

- 환원과 전해회수 과정이 동시에 이루어진다.
- 용융염 내의 산소 이온의 농도가 거의 일정하며 낮은 값으로 유지된다.
- 산소 이온이 축적되지 않기 때문에 적은 용융염이 필요하게 된다.

CRIEPI에서는 전기화학적 환원 기술로 UO_2 와 혼합 산화물을 대상으로 LiCl과 $CaCl_2$ 용융염 시스템에서 환원 실험을 수행하였다. Figure 5.2는 0.2 g의 UO_2 환원 실험을 통해 얻은 금속 우라늄의 사진이다. LiCl 용융염을 사용한 실험에서 시료는 환원 단계에서 수축하여 Figure 5.2(a)와 같이 균일한 기공을 갖는 우라늄 금속으로 환원되었다. $CaCl_2$ 를 용융염으로 사용한 경우 온도는 $CaCl_2$ 의 높은 용융점(772 °C)에 의해 공정은 820 °C에서 수행되었으며 Figure 5.2(b)와 같이 우라늄 금속은 속에 빈 공간을 형성하며 환원되었다. 이는 높은 공정온도에 의한 영향으로 표면에 생성된 높은 밀도의 우라늄 금속 층이 환원 진행을 저해하는 것으로 판단된다. 그러나 MOX를 대상으로 한 실험에서는 이와 같은 높은 밀도의 우라늄 금속 층은 발견되지 않았다.



(a) A product in a LiCl salt bath at 650°C



(b) A product in a $CaCl_2$ salt bath at 820°C

Figure 5.2 The cross section of sliced UO_2 after reduction.

보다 큰 용량의 실험을 위해 100 g의 UO_2 를 사용하여 LiCl 시스템에서 전기화학적 환원 실험을 수행한 결과 Figure 5.3에 보인 것과 같이 성공적으로 우라늄 금속을 얻을 수 있었으며 MOX 연료 환원 실험에서는 우라늄이 플루토늄 보다 먼저 환원되어 Pu이 금속전환체에 분산되어 존재하는 것이 확인되었다. 이것은 MOX의 환원속도가 순수 UO_2 보다 빠르다는 것을 의미한다.

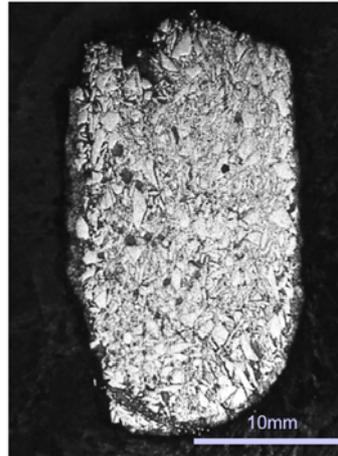
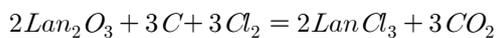
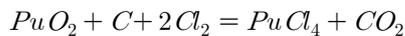
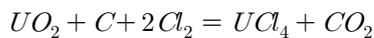


Figure 5.3 The product of 100g- UO_2 reduction test.

5.3. 염화물 전환 기술

- 염소기체를 이용한 염화물 전환(chlorination using chlorine gas)

우라늄, 플루토늄과 희토류 산화물들이 염화물로 전환되면 LiCl-KCl과 같은 염화물 기반 용융염에 용해될 수 있다. 산화물들을 염화물로 전환시키기 위해서는 산소를 제거하는 동시에 염소를 추가해 주어야 하기 때문에 염소기체를 이용한 염화물 전환 기술에서는 탄소를 활용하여 염화물로 전환시키며 반응은 다음과 같다.



염화물 전환 실험을 위하여 pyro-coating graphite 도가니에 LiCl-KCl 공융염을 용융시킨 뒤 산화물을 투입하여 700 °C에서 graphite 튜브를 통해 용융염으로 염소 기체를 공급하였다. 그 결과 Figure 5.4와 같이 우라늄, 희토류 원소, 귀금속 원소 및 알카리 알카라토 금속 원소들이 염화물로 전환되었다. Mo, Fe, Zr과 같은 일부 전이금속들은 염화물로 휘발되는 것으로 나타났으며 염화물 전환 동안 약 5%의 우라늄이 휘발되는 것으로 검출되었기 때문에 이 휘발물질들은 회수되어야 한다. 염화물로 전환된 시료를 환원 추출 공정을 통해 액체 카드뮴 상에서 금속으로 전환시켜 우라늄을 회수할 수 있었다.

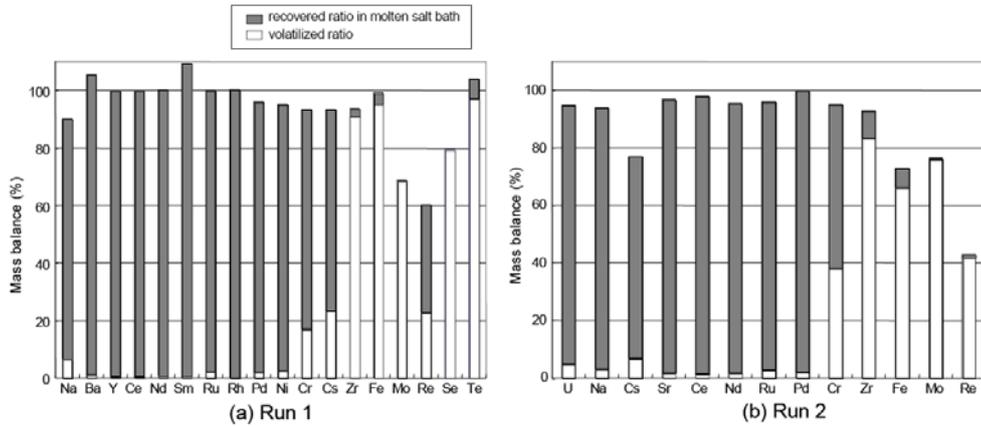


Figure 5.4 Mass balance in chlorination tests.

- $ZrCl_4$ 를 이용한 염화물 전환(chlorination using $ZrCl_4$)

$ZrCl_4$ 는 산소와 반응성이 높은 반면 철과 같은 금속을 쉽게 부식시키지 않는 장점이 있다. 악티나이드와 희토류 산화물들이 500 °C 공융염 LiCl-KCl 시스템에서 $ZrCl_4$ 와 반응하면 산화물들은 염화물로 전환되고 산소는 ZrO_2 로 침전하게 된다. 산화수가 4인 악티나이드의 염화물 전환을 위해서는 안정적인 3가 염화물을 얻어야 하며 이를 위하여 Zr 금속이 환원제로 도입되어 다음과 같이 반응한다.

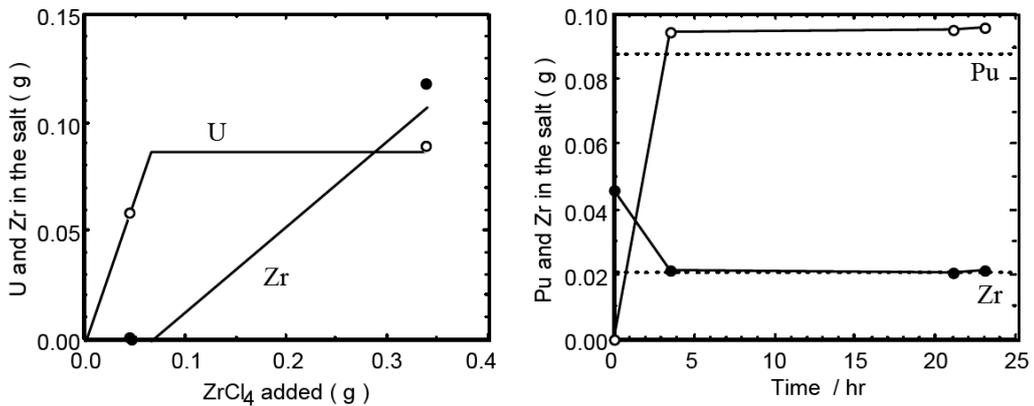
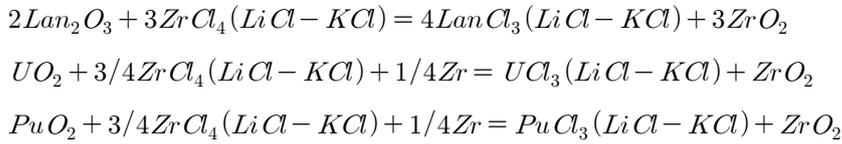


Figure 5.5 Results of UO_2 and PuO_2 chlorination using $ZrCl_4$.

Figure 5.5는 UO_2 와 PuO_2 가 과량의 $ZrCl_4$ 에 의해 완전히 염화물로 전환되어 용융염에

용해된 결과를 보여주고 있으며 열역학적 고찰을 통해 소수 악티나이드 산화물 역시 쉽게 염화물로 전환되는 것을 알 수 있다. 산화물들이 분말형태일 때 반응은 빠르게 진행되며 용약을 정치시키면 침전물인 ZrO_2 를 쉽게 분리할 수 있다.

$ZrCl_4$ 를 이용한 염화물 전환기술은 (1)매우 간단하며 (2)반응속도가 빠르고 (3) $ZrCl_4$ 의 부식성이 낮으며 (4)용융염 조성과 온도 측면에서 대용량화가 가능하며 (5)악티나이드 금속과 산화물 모두 염화물로 전환시킬 수 있는 한편 (6)부산물인 ZrO_2 를 쉽게 분리 제거 할 수 있는 장점이 있다.

5.4. 결론

산화물 형태의 연료는 건식야금 방법에 의해 직접 처리되기는 어려우며 전해정련 또는 환원 추출과 같은 공정과의 연계를 위해서는 환원 또는 염화물 전환의 전처리 기술을 필요로 한다. 일본 CRIEPI에서는 다양한 환원 기술과 염화물 기술을 시도하고 있으며 환원 기술에서는 적용가능성이 있는 $LiCl$ 과 $CaCl_2$ 의 두 가지 염에 대해 실험을 수행하여 기술 성능을 평가하고 있다. 현재 일본에서는 Table 5.1에 요약되어 있는 각 기술의 특성에 맞추어 공정 필요 요건에 따라 기술이 선택될 것을 기대하고 있다.

Table 5.1 Summary of the pretreatment techniques for oxide fuel.

	Reduction technique			Chlorination technique	
	Li reduction	Electrochemical reduction		Cl_2 method	$ZrCl_4$ method
Molten salt	$LiCl$	$LiCl$	$CaCl_2$	$LiCl-KCl$ etc.	$LiCl-KCl$ etc.
Temperature	650 °C	650 °C	~800 °C	~700 °C	~500 °C
Active material	Li metal	None	None	Cl_2 , C	$ZrCl_4$, Zr
Product	U, Pu metal	U, Pu metal	U, Pu metal	UCl_4 , $PuCl_4$	UCl_3 , $PuCl_3$
By-product	Li_2O	O_2 , CO_2	O_2 , CO_2 , CO	CO_2	ZrO_2
FP Chemical form	(O : Separated from actinides, X : Accompany actinides)				
-Noble metal	X (Metal)	X (Metal)	X (Metal)	X (Chloride)	O (Metal)
-Rare earth	X (Oxide or oxychloride)	X (Oxide or oxychloride)	X (Metal)	X (Chloride)	X (Chloride)
-Alkali, alkaline earth	O (Chloride)	O (Chloride)	O (Chloride)	X (Chloride)	X (Chloride)