제 7 장 PUREX 공정 I

한국교통대학교 화공생물공학과 박병흥

원자로에서 인출된 사용 후 핵연료는 일정기간 핵연료 저장소에서 냉각기간을 거친 후 재처리 공장으로 반입되어 탈피복 단계 전처리 공정, 공제염 공정, 우라늄/플루토늄 상호분리 공정, 우라늄 최종 제염 공정, 플루토늄 최종 제염공정, 우라늄 농축공정, 플루토늄 농축공정의 단위 공정들로 구성된 Purex 공정을 거쳐 우라늄과 플루토늄을 회수한다.

7.1. 탈피복 단계

탈피복 방법은 피복재 및 연료의 조성에 따라 각기 달리하며 크게 나누어 화학적 방법과 기계적 방법이 사용된다.

화학적 탈피복 방법에서는 피복재를 용해시켜 제거하고 연료 물질을 고체로 남게 한다. 화학적 방법은 피복재를 용해시킨 용액이 피복재보다 많은 부피를 차지한다는 단점이 있으나 때로는 실제적인 탈피복 방법이 된다. 예를 들면 우라늄 스러그를 알루미늄-실로콘 합금으로 접착하여 알루미늄 용기에 넣은 연료의 피복재는 가성소다와 아질산소다의 배합용액으로 제거할 수 있고 이때에 우라늄 금속은 반응하지 않고 남게 된다.

지르칼로이로 피복된 산화우라늄(UO_2)연료는 기계적 방법이 개발되기 이전에 질산 암모늄이 포함된 불화 암모늄의 끓는 용액을 처리되었다. Zirflex방법으로 알려진 이 방법은 대략 다음과 같은 반응식으로 표시된다.

$$\mathrm{Zr} + 6\mathrm{NH_4F} + 0.5\mathrm{NH_4NO_3} \rightarrow (\mathrm{NH_4})_2\mathrm{ZrF_6} + 5\mathrm{NH_3} + 1.5\mathrm{H_2O}$$

역시 기계적 방법이 개발되기 이전에 스테인리스 강으로 피복된 UO_2-ThO_2 연료의 탈피복은 뜨거운 4-6M 황산으로 실시되기도 하였다.

또한 전해적 용해 방법이 개발되었으며 질산 용액에서 백금으로 코팅이 된 니오비움 양극을 사용한 장치가 du Pont회사에 의하여 개발되었다.

기계적 탈피복 방법은 피복재의 제거보다는 피복재를 잘라 연료를 노출시키는데 목적이 있다. 연료 뭉치를 횡단적으로 자르거나 톱질하는 방법과 연료봉을 종단적으로 처리하여 피복재를 제거하는 방법이 있다.

횡단적 방법은 연료 뭉치를 해체하지 않고 칼질하듯 자르거나(Shearing)톱질하는 방법(Sawing)이며 전자는 NFS의 West Valley공장에서 처음으로 성공적으로 사용되었다. 톱질하는 방법은 분진을 더 많이 생성한다. 피복재를 제거할 때에는 가공 시에 주입되기도 하는 헬리움과 핵분열 생성가스들이 방출된다. 이들은 폐기 가스처리 단계에서 처리된다.

7.2. 전처리 공정

전처리 공정은 그림 7.1에 나타낸 바와 같이 사용후핵연료 용해, 배기체 처리, 고-액 분리, 전처리, 화학조성 조절로 구성되어 있다.

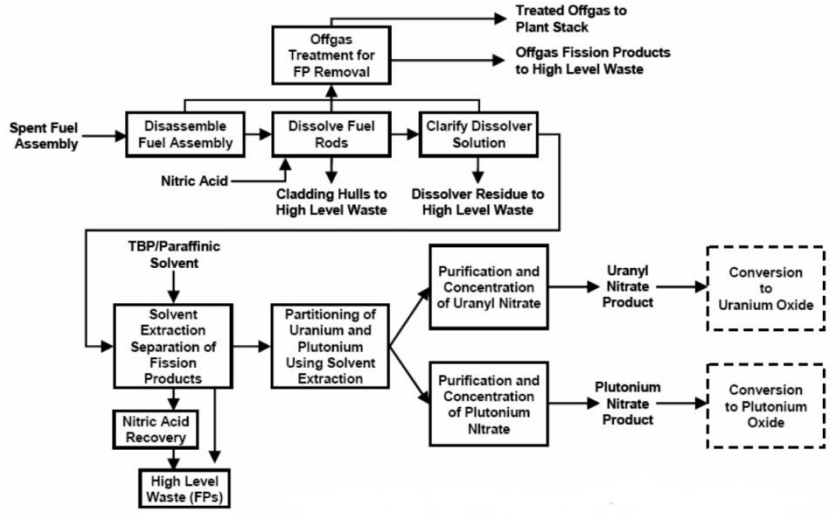

그림 7.1 Purex 공정 흐름도

7.2.1. 용해

(1) 우라늄의 특성

우라늄은 은백색을 띠는 금속 물체로서 광택제의 기능을 지닌다. 우라늄의 금속 표면이 산화됨에 따라 금색으로 변했다가 며칠 뒤에는 푸른색, 갈색, 검은색으로 변하게 된다. 순수한 우라늄의 녹는점은 1133℃로서 탄소 합금체가 되면 그 녹는점이 떨어진다. 끓는점은 4200℃이고 비중은 19.05로서 금이나 텅스텐과 비슷하여 납보다는 약 80%크다. 우라늄은 125℃에서 급속하게 산화되며 불꽃 없이 연소된다.

(2) 우라늄의 용해

우라늄 금속은 질산용액에 의해 산화되어 질산 우라닐($UO_2(NO_3)_2$)로 변하며 결정체로는 UNH로 존재한다. 정상적인 용매 반응에서 우라늄이 6가 상태로 존재한다. 용해과정에서 NOX가 발생되며 초기의 강질산에서는 NO_2가 주발생기체가 되고 반응이 진행됨에 따라 산농도가 감소되면 NO 기체의 생성이 증가된다.

$$U + 4HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + 2NO + 2H_2O$$

$$U + 8HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + 6NO + 4H_2O$$

현재까지 실제 반응메커니즘은 알려지지 않은 상태이며 생성된 NO 및 NO_2의 상대적 양은 다음과 같은 반응의 평형자료로부터 추산된다.

$$3NO_2 + H_2O \leftrightarrow NO + 2HNO_3$$

반응열이 상당히 크기 때문에 질산용액의 끓는점에서 용해를 시키는 본 공정에서는 약간의 열을 가해 주거나 혹은 열을 가해주지 않더라도 그 발열반응을 이용하면 충분하다.

우라늄의 용해 속도는 산도, 온도, 슬러그의 표면적 증가에 따라 증가된다. 초기의 우라늄 용해 속도를 증진시키기 위해서 황산기나 불화물질을 첨가하기도 한다. 우라늄 슬러그의 용해는 통상

질산의 끓는점에서 5-6시간이면 그 용해가 종결된다.

(3) NOX 흡수

Purex 플랜트에서는 배기체로부터 효율적인 NOX 흡수를 위하여 다운드라프트형 응축기를 이용한다. 다운드라프트형 응축기에서 배기체와 응축수의 흐름의 탑상부에서부터 하부로 병류흐름이 일어나고 응축수의 온도는 효과적인 NOX 흡수를 달성하기 위해 낮을수록 좋다. NO의 재산화를 위해 공기가 주입되는데 이는 NO를 물에 쉽게 흡수될 수 있는 NO_2로의 전환을 위한 것이다. 주어진 응축기의 온도에서 이 반응의 형태는 다음과 같고

$$2NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2$$

위 반응의 반응속도는 대단히 빠르다.

물에 의한 NO_2 기체의 흡수는 질산과 더불어 아질산, NO 기체를 생성시킨다.

$$2NO_2 + H_2O \leftrightarrow HNO_3 + HNO_2$$

$$3NO_2 + H_2O \leftrightarrow 2HNO_3 + NO$$

다운드라프트형 응축기가 부착된 용해조에서 우라늄 슬러그의 용해에 의한 질산 소모량은 우라늄 1몰당 질산 약 2.5-3.0몰이 소모된다.

배기체 내의 NO/NO_2 비율에 따라 NO의 재산화를 위한 공기 주입량은 약간의 차이를 나타내며 산도와 우라늄의 몰비가 약 3:1인 경우 용해된 우라늄 1파운드당 7-12ft^3의 공기를 요한다.

통상적인 업드라프트형 응축기에서는 배기체와 응축수가 상호 향류흐름이 일어나게 되는데 이러한 형태의 응축기에서는 응축기 상부에서의 응축수 순환량이 적고 응축기 하부의 온도가 상부의 온도보다 높으며 이로 인한 NO_2기체의 NO전환이 야기되어 NOX 흡수효율이 떨어지는 단점을 지니게 된다. 여기에서 질산 소모량은 우라늄 1몰당 질산 5-5.5몰이 소모된다.

(4) 플루토늄의 용해

질산용액에 의한 플루토늄의 용해 시 플루토늄은 주로 4가상태로 존재한다.

$$Pu + 8HNO_3 \rightarrow Pu(NO_3)_4 + 4NO_2 + 4H_2O$$

상기한 반응에서 약간의 $Pu(NO_3)^{+3}$상태와 더불어 주로 Pu^{4+}상태로 존재하지만 산결핍이 야기되면 플루토늄 폴리머가 생성되고 많은 양의 플루토늄이 3가 상태로 전환된다.

용액의 산도가 아직 여분으로 남아있다 할지라도 용해 반응을 종결시키는 것이 좋다. 왜냐하면 플루토늄의 과용해에 의한 용액 내의 산결핍이 야기되면 플루토늄의 산화상태가 3가로 되거나 혹은 재용해가 아주 어려운 플루토늄 폴리머가 형성되어 고-액 분리공정이나 용매추출 공정에서 플루토늄의 손실을 초래하기 때문이다.

(5) 핵분열 생성물질

U^{235}의 핵분열에 의해 생성된 핵분열 생성물질들의 양은 이로부터 생성된 플루토늄의 양과 거의 비슷하다. 이들 핵분열 생성물질들의 대부분은 질산 용액에 대하여 용해성을 지니고 극히 일부가 비용해성 내지는 용해 과정에서 기화가 된다. 기화성 핵분열 생성물질로는 Kr^{85}, Xe^{133} 및 I^{131}이 있으며 특히 I^{131}은 다른 물질들과 달리 생식세포에 누적되기 때문에 특히 주의를 요한다.

용해 과정에서 발생되는 요오드의 양은 용해온도, 공기 주입속도, 산도, 수은의 존재 여부 등의 함수이며 발생된 요오드 기체는 용해액의 산도가 높을 때에는 응축기에서 재순환되지만 용해 시간이 경과함에 따라 용해액의 산도가 떨어지면 배기체와 함께 배출되어 은 반응기에서 배기체로부터 제거된다.

용해 조건은 비휘발성 핵분열 생성물질들의 용매추출에 지대한 영향을 미치게 된다. 이를테면 Purex 공정의 운전조건에서 용매추출에 의한 핵분열 생성물질의 제염을 어렵게 할 수 있으며 이러한 성격의 핵분열 생성물질들에 루테늄, 지르코늄, 니오븀이 있다. 용해액 내에서 이들 핵분열 생성물질들에 대한 화학적 거동은 완전히 이해가 되지 않은 상태이지만, 실험실적 연구에 있어서는 여러 가지의 용해방법에 따른 용해액 내의 이들 핵분열 생성물질들의 용매추출에 미치는 영향이 조사된 바 있다.

이 연구 결과에 따르면 용해시간이 길거나 용해 종결 뒤 용해액 내의 산도가 높으면 (3-6M HNO_3)용매추출 과정에서 니오븀 및 지르코늄에 대한 제염 효과가 떨어지는 결과를 초래하고, 용해 중에 갑작스런 냉각에 의해 순간적인 용해속도의 감속이 유발되면 니오븀의 제염효과가 떨어지는 것으로 나타났다.

3.2.2. 배기체 처리

(1) 조성

재킷제거 과정과 우라늄 슬러그의 용해과정에서 배출되는 기체의 조성은 다음과 같다.

표 7. 1 배기체 조성

Weight %						
	O_2	N_2	NH_3	NO_2	NO	H_2O
쟈켓제거	21.8	71.8	5.0	-	-	1.4
용 해	14.4	71.1	-	1.3	7.6	5.6

위 조성표에 언급되지 않은 기체로는 H_2, CO_2 등이 조금 있으며 방사성 기체로는 I_2, Kr, Xe이 조금 존재한다.

정상조업 시 배출되는 기체의 총 양은 우라늄 단위 톤당 재킷제거 시 600파운드 정도이고 용해 시 1500파운드 정도이다.

냉각 기간별 사용 후 핵연료의 용해 시 배출되는 기화성 핵분열 생성물질의 양은 다음과 같다.

표 7. 2 기화성 핵분열 생성물질 양

Off - gas Fission Product Radioactivety 600 MWD/T, 180 days exposure				
Total(Theoretical) Curies per Ton Uranium				
	Fission Yield %	Half life	60-Day Cooling	90-Day Cooling
Kr^{85}	0.33	9.4 yr	312	310
I^{131}	3.0	8.0 days	465	35
Xe^{133}	4.7	5.3 days	52	1

업드라프트형 응축기가 부착된 용해조에서 배출되는 요오드의 기체량은 약 50%정도이고 이 중 0.1%만이 은 반응기를 통과하여 대기로 방출되며 다운드라프트형 응축기가 부착된 용해조에서의 요오드 발생량은 명확하지 않다. 용해조로부터 발생되는 요오드의 형태는 I^-, I_2 및 IO_3^-이다.

(2) 은 반응기

은 반응기는 용해조에서 배출되는 요오드 기체의 포집을 위하여 제공되는 장치이다. 요오드는 고온에서 은이나 질산은과 급속히 반응하여 요오드화 은이 생성된다.

$$6AgNO_3 + 3I_2 + 3H_2O \rightarrow 5AgI + AgIO_3 + 6HNO_3$$

구체적인 반응 메커니즘은 아직 연구되지 않은 상태이다. 은 반응기는 질산은을 세라믹제 충진물에 도포시켜 충진한 충진탑 형태로 되어 있다. 다운드라프트형 응축기를 빠져나온 배기체는 열교환기를 통하여 350°F까지 가열된 다음 은 반응기로 주입된다. 반응기의 최적 운전 온도범위는 300-425°F로서 220°F이하로 떨어지면 질산과 수분이 응축되어 도포된 질산은을 용해시키며 이로 인하여 요오드의 제거속도가 떨어지게 된다. 운전온도 상한선은 413°F로 하는 것이 좋다. 이는 질산은의 용융점이 413°F로서 이 온도범위 이상으로 온도가 상승하면 용액의 점도가 6CP정도되어 운전상 어려움을 겪게 된다.

Bismuth phosphate 공정 및 Redox 공정에서 활용된 본 은 반응기의 효율은 약 99.9%를 나타냈고 은과 요오드의 반응에 의하여 소모된 은의 양이 초기의 50-60% 될 때까지 약 95-99%의 효율을 유지한다.

반응성을 잃은 반응기의 재생은 질산은을 이용하여 재생시키는데 Bismuth phosphate 공정과 Redox 공정의 운전경험을 근간으로 하였을 때 Purex 공정에 설치된 은 반응기의 재생은 5M $AgNO_3$용액의 50:1로 두 번 세척시키고 220°F에서 6시간 건조시킨 다음 상기방법을 똑같이 재수행한다. 두 번째 건조가 끝나면 반응기의 온도를 350-375°F까지 상승시켜 2시간에 걸쳐 남아있는 수분을 제거시킨다.

(3) 여과

용해조로부터 배출되는 배기체는 연돌로 배출되기 전에 유리섬유 필터를 거쳐 배출된다. 핫셀에서 배출되는 배출공기와 마찬가지로 용해조에서 배출되는 배기체에는 작은 양의 고체입자와 액

적(0.01-0.03g/1000ft^3)이 포함되어 있다. 배기체에 함유된 고체입자나 액적의 양이 핫셀에서 배출되는 배출공기의 경우보다 약 15배 정도 많은 양이기는 하나 그 입자 크기나 여과 특성상에 있어서는 아주 유사하다.

기체와 함께 딸려나가는 이들 입자들에 있어서 약 80-90%의 방사능량이 0.1-1 마이크론 크기의 입자로 구성되어 있기 때문에 이 입자들을 포집시킬 수 있는 여과장치를 요하며 Purex 플랜트에서 사용된 유리섬유 필터에 의해 99.9-99.99%의 포집효율을 성취하였고 Redox 플랜트에서 사용된 직경 30mesh-2inch의 모래필터에 의해 99.5%의 포집효율을 성취한 바 있다. 여기서 유리섬유 필터의 포집효율은 유리섬유 직경, 여과층 깊이, 기공율, 기체 배출속도, 액적 혹은 고체입자 크기 등의 함수이다. 유리섬유 필터가 수분에 의한 장애가 있기는 하지만 1950년에 설치된 Bismuth phosphate 플랜트와 Redox 플랜트에서 일어난 한번의 사고로 제외하고는 성공적인 조업이 계속 수행되고 있다. 모래필터에 비해 유리섬유필터가 갖는 장점은 그 성능이 우수하고, 설치비용이 적게 들며, 압력손실이 적은 외에 설치면적이 약 7배 적게 소요된다는 장점을 지니고 있다.

7.2.3. 고-액 분리

우라늄 슬럭의 용해 후 비용해성 미세한 고체 입자가 용해액 내에 잔존하는데 Handford 플랜트에서는 이들의 제거를 위해 1500rpm의 회전수를 갖는 원심 분리기를 이용하고 있다. 비용해성 미세한 고체입자들은 주로 규산, 실리콘, 규소화 우라늄 등으로 구성된다. 용해액 내에 이 부유 고체입자들은 용매추출탑에서 상분리를 어렵게 하고 에멀젼의 형성을 쉽게 하는 단점을 지닌다.

7.2.4. 전처리

Purex 공정에서 채택한 우라늄 및 플루토늄에 대한 제염은 3단계의 용매추출공정을 통하여 충분한 제염효과를 기대할 수 있도록 설계, 설치되었으며 만약 이 3단계 용매추출공정에 의한 제염효과가 충분하지 못했을 경우 실리카겔 등과 같은 말단처리공정에 의해 추가적인 제염을 수행할 수 있도록 설계되었다. 따라서 Purex 플랜트에서는 통상 전처리에 대한 언급이 되어 있지 않지만 지금까지 보고된 연구결과들을 근간으로 이에 대하여 소개코자 한다.

다음에 간단히 소개될 전처리 방법은 용매추출공정에서 제거가 잘되지 않는 핵분열 생성물질들의 제거를 목적으로 한다.

주제거 대상 핵분열 생성물질로는 Ru, Zr, Nb으로서 전처리 공정에서는 이들 물질들 중 하나 혹은 그 이상의 핵분열 생성물질들을 제거하도록 개발되었다. 전처리 방법으로는 루테늄은 RuO_4와 같은 휘발성 물질로 전환시키는 방법이 있고 지르코늄과 니오븀에 대해서는 고체입자를 이용한 스캐빈징 방법이 있다.

(1) 루테늄 휘발

루테늄은 과망간산 이온이나 오존과 같은 강력한 산화재에 의해 산화되어 RuO_4(B.P=135℃)가 되며 증발이나 공기주입에 의해 휘발제거 된다. Hanford의 Redox 공정이나 Savannah River의 KAPL에서는 과망간산소다를 이용하여 80℃의 분위기에서 4시간 동안 루테늄을 산화시켰다.

(2) 스캐빈징

과망간산의 환원에 의해 얻어지는 이산화망간은 니오븀이나 지르코늄을 흡착하는데 탁월한 성능을 지닌다. Redox 공정에서는 MnO_2의 침점이 약산 분위기(약 0.1M HNO_3)에서 일어났고 이에 의해 2-3의 제염계수를 달성하였으며 0.01M MnO_2가 용해되지 않은 상태로 남았다. MnO_2와 같은 부유고체입자를 스캐빈징하는 과정에서 Purex 용해액 내의 지르코늄과 니오븀의 제거는 물론 휘발되지 않은 루테늄도 일부 제거된다.

7.2.5. 화학조성 조절

화학조성 조절 단계에서 우라늄과 질산의 농도를 1.35M과 2.0M로 각각 맞추고 플루토늄의 산화상태를 $NaNO_2$를 이용하여 4가 상태로 조절한다. 플루토늄의 질산에 용해되었을 때 그 산화상태는 3가, 4가, 6가 형태로 존재할 수 있는데 용매추출 과정에서 TBP에 대한 추출성이 4가가 가장 크기 때문에 플루토늄의 손실을 방지하기 위해서는 이산화질소나 $NaNO_2$에 의해 Pu(Ⅲ) 및 Pu(VI)을 각각 산화, 환원시켜 Pu(Ⅳ)로 만들 필요성이 있다. 본 반응들은 70℃의 분위기에서 수분 내에 일어나는 것으로 알려져 있다.

한편 화학조성 조절단계에서 많은 양의 요오드가 휘발되어 배출되는데 본 공정에서 배출되는데 본 공정에서 배출되는 배기체도 요오드에 의한 대기오염을 방지하기 위해 은 반응기로 주입하여야 한다.

7.3. 공제염 공정

화학조성 조절이 끝난 용해액은 1차 제염을 위하여 용매 추출탑(HA탑)과 역추출탑(HC탑)으로 구성되어 있다.

7.3.1. HA탑

HA탑의 목적은 핵분열 생성물질로부터 우라늄 및 플루토늄의 분리에 있다. 수용상 주입용액은 HA탑의 중간위치로 주입되고 이 주입구를 기준으로 하부지역을 추출영역이라 명명한다. 이 추출영역에서 우라늄과 플루토늄이 30% TBP유기상으로 추출되고 이와 동시에 일부의 핵분열 생성물질도 추출된다. 추출영역에서 우라늄/플루토늄과 같이 추출된 일부의 핵분열 생성물질은 주입구 기준으로 상부의 세정 영역에서 역추출되어 유기상으로부터 수용상으로 핵분열 생성물질의 물질이동이 일어나 결국 핵분열 생성물질로부터 우라늄 및 플루토늄의 정제효율을 높이게 되며 이 HA탑에서 핵분열 생성물질이 99%이상 제거되어 수용상 폐기물로 탑하부에서 배출된다.

(1) 우라늄 추출

HA탑에서 유기용매의 유량은 될 수 있는 한 우라늄의 추출 포화농도에 가까운 유량을 유지하는 것이 좋으며 포화농도 유량의 1.8배만큼 주입시킨다. 이렇게 하지 않았을 경우 핵분열 생성물질이 과다하게 유기상으로 추출되어 제염효과를 나쁘게 할 수 있다.

이 유기용매의 유량은 주입된 우라늄을 모두 추출할 수 있고 세정영역에서 핵분열 생성물질들과 함께 수용상으로 역추출된 우라늄을 추출할 수 있는 정도의 양이면 충분하다. 한편 세정영역에서 역추출되어 추출영역으로 순환되는 우라늄의 양은 주입된 용액 내 우라늄양의 약 2%에 달한다.

그러나 수용상 주입용량에 대한 유기 추출제의 주입유량을 상대적으로 너무 많이 감소시키면

세정영역에서 역추출되어 추출영역으로 순환되는 우라늄량은 약 20%까지 증가한다.

HA탑에서 수용상 내 자유산도가 적어도 0.5M이상을 유지할 때에는 어느 위치고 간에 우라늄 분배계수가 주입단에서의 우라늄 분배계수보다 크므로 실제 유기용매의 주입유량을 결정할 때에는 수용상 주입단을 기준으로 하는 것이 바람직하다. 한편 우라늄 분배계수가 자유산도 1-3M범위에서는 산농도 변화에 대해서 그렇게 민감하지 않으므로 유기용매의 주입유량 변화도 이 자유산도 범위에서는 그렇게 많이 변하지 않는다. 이를 테면 추출영역에서 자유산도를 3M로부터 1M로 낮추었을 때 이에 대응되는 유기용매의 적절한 유량은 약 6%만큼 증가하고 1M로부터 0.5M로 낮추었을 때에는 약 4%만큼 증가한다.

HA탑에서 우라늄의 추출반응은 발열반응으로 이에 의한 온도증가는 분배계수를 감소시키는 것으로 작용한다. 수용상 주입단에서 온도는 용매추출 작용에 의해 20℃로부터 45℃까지 증가하게 되는데 이에 의한 분배계수 변화는 약 10%만큼 떨어지게 된다.

(2) 플루토늄 추출

우라늄 슬러그를 질산용액에 용해시키면 플루토늄도 질산에 용해되어 주로 플루토늄 4가 상태로 존재하며 극히 일부가 3가 내지는 6가 상태로 존재한다(그림 7.2). 이 질산 플루토늄 용액은 농도 조절 단계에서 아질산소다용액에 의해 4가 상태로 안정화를 시킨 다음 농도조절을 시켜 HA탑으로 주입시킨다.

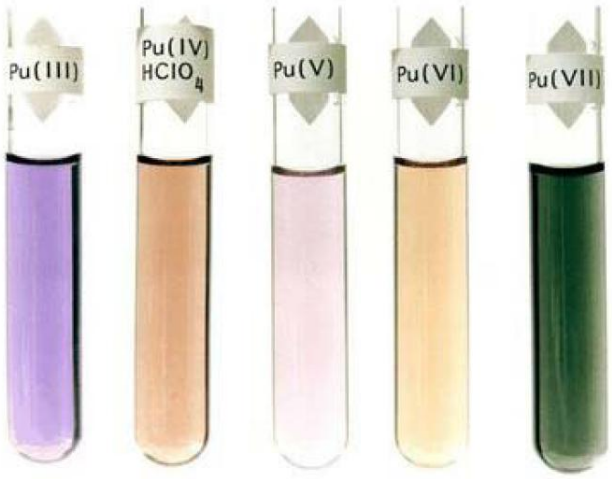

그림 7.2 Pu 산화수에 따른 변화

HA탑에서 플루토늄의 분배계수는 우라늄의 분배계수보다 낮으며 ORNL의 파일롯 플랜트 시험결과에 따르면 HA탑에서의 플루토늄 손실이 우라늄의 손실보다 2-10배 정도 주입농도 기준으로 크게 나타났다. HA탑의 운전조건 기준으로 플루토늄의 분배계수는 우라늄 분배계수에 비해 약 1/5내지 1/4밖에 되지 않으며 플루토늄 6가의 경우에는 약 1/8밖에 되지 않는다. 따라서 HA탑에서의 플루토늄 손실은 플루토늄이 6가 상태로 존재할 때 현저하게 나타나며 더욱이 플루토늄 3가는 거의 유기용매에 추출되지 않으므로 플루토늄 손실을 더욱 가중시킨다.

플루토늄 4가의 경우 우라늄의 경우와 같이 세정영역에서 플루토늄의 순환 때문에 용액주입단에서 그 농도가 주입용액 내의 플루토늄 농도보다 약 1.1배만큼 증가되고 중간 세정용액 주입단

상부에서는 약 2배만큼 농도 증가가 일어난다. 플루토늄이 유기상에 추출될 때 우라늄의 경우보다 염석제의 영향을 더 크게 받게 되는데 이를 테면 수용상 내의 질산농도를 2M과 3M로 했을 때 플루토늄 분배계수는 각각 우라늄 분배계수의 1/5 및 1/4를 나타내며 1M의 질산농도를 유지했을 때에는 우라늄 분배계수의 약 1/6에 지나지 않는다. 플루토늄의 분배계수에 대한 온도의 영향은 우라늄과는 반대로 온도의 증가에 따라 분배계수가 증가한다.

(3) 핵분열 생성물질의 제염

TBP에 대하여 우라늄이나 플루토늄과 같이 핵분열 생성물질도 추출이 되기는 하지만 양에 있어서는 아주 미미하다. 추출영역에서 우라늄, 플루토늄과 함께 유기상으로 추출된 핵분열 생성물질은 세정영역에서 수용상으로 부분적 역추출이 일어난다. HA탑에서 핵분열 생성물질의 제염정도는 핵연료의 연소도, 냉각기간, HA탑의 화학적 조업조건에 따라 다양하게 나타나며 본 경우에 있어서는 추출영역에서 약 100을 나타내고 세정영역에서 약 10만큼 나타난다. 추출영역에서 제염계수는 HA탑의 물리적 운전조건에는 거의 독립적이며 화학조성에 대하여 크게 지배 받는다.

추출영역의 산도를 2M에서 3M로 증가시켰을 때 그 제염계수는 약 1.5배만큼 떨어지지만 루테늄의 경우는 그 반대로 3배만큼 증가한다. 또한 핵분열생성물질들의 추출정도는 유기 추출제 내에 우라늄 추출 포화정도에 따라서도 크게 영향을 받게 되는데 우라늄 추출 포화도가 60%내지 75%에서는 그 영향이 미미하다가 50%로 떨어지면 루테늄의 경우 약 2배만큼 제염계수가 떨어지고 지르코늄의 경우는 약 50배만큼 감소한다.

(4) 질산추출

질산도 TBP에 추출이 되는데 이를 테면 HA탑의 상부에서 세정용액으로 3M 질산용액을 사용할 경우 HA탑을 떠나는 유기상 내의 질산농도는 약 0.2M이 된다. 제 2차 세정용액으로 증류수를 사용할 경우 HA탑을 떠나는 유기상 내의 질산농도는 약 10배만큼 떨어지게 되는데 이 현상은 다음 공정인 역추출공정에서 질산농도를 낮추게 되어 우라늄과 플루토늄의 역추출 효과를 향상시키는 결과를 가져오고 특히 HCP 증발농축기 내의 질산농도를 낮추게 하여 부식현상을 줄일 수 있는 장점을 지닌다.

7.3.2. HC탑

HC탑에서는 HA탑에서 유기상으로 추출된 우라늄과 플루늄이 수용상 내의 질산농도가 낮은 분위기하에서 수용상으로 역추출된다. 역추출 용액으로 증류수를 사용하는 것이 바람직하지만 증류수만을 사용하게 되면 DBP와 같은 계면활성을 띄는 미량의 불순물들 때문에 쉽게 에멀젼이 형성되는 관계로 이러한 현상들을 제거하기 위해서 0.01M 질산용액을 역추출제로 이용한다.

(1) 우라늄 역추출

HC탑에서 우라늄의 역추출은 질산농도에 의존한다. 역추출용 용액의 유량을 실온기준으로 최소이론유량보다 약 50%만큼 많게 잡고 있다. 본 HC탑에서 HCX:HCF의 유량비는 부피비로 약 1:1.8 정도이다. 우라늄의 역추출 반응은 아주 약한 발열반응이며 본 역추출탑에서의 온도 상승은 수용상대 유기상의 유량비를 낮게 하여도 소기의 목적을 달성할 수 있도록 해준다. 실제 HC탑 내에서 우라늄의 분배계수는 온도가 1℃ 증가함에 따라 약 1%씩 감소하게 되며 이 때문에 탑내부의 온

도를 증가시키면 수용상 역추출 용액의 유량을 줄일 수 있는 요인이 된다.

우라늄의 역추출 과정에서 우라늄 손실은 HCX내 질산농도가 0-0.03M 범위에서는 산도에 대한 영향이 명확하게 나타나지 않지만 HCX내의 질산농도가 0.1M이상이 되면 우라늄 손실이 증가한다.

HC역추출탑에서 우라늄의 분배계수에 대한 TBP농도 영향은 그 분배계수가 TBP농도의 1.3승에 비례하며(25-35% TBP범위 내) TBP의 가수분해에 의해 생성되는 DBP는 DBP 한 분자당 우라늄 한 원자와 결합하여 수용상으로 역추출이 되지 않고 HC탑의 유기상(HCW)으로 딸려나가게 하는 요인이 되기도 한다.

(2) 플루토늄 역추출

플루토늄 역추출은 우라늄보다 쉽게 일어나므로 HC탑의 운전조건은 통상 우라늄 역추출 조건을 기준으로 한다.

HC탑에서 플루토늄 4가의 분배계수는 온도 영향을 우라늄만큼 받지 않지만 약 3℃증가함에 따라 2%씩 감소한다. 플루토늄 또한 DBP에 의해 우라늄과 같이 플루토늄의 손실을 야기시키는 중대한 원인이 된다.

(3) 핵분열 생성물질의 제염

HC탑 기능은 핵분열 생성물질의 제염이라고는 할 수 없지만 이 역추출 과정에서 2-10의 제염효과가 나타난다. HC탑에서 제염은 근원적으로 있을 수 없는 일이지만 TBP의 가수 분해에 의해 생성되는 DBP나 유기용매 희석제의 열화에 의해 생성되는 불포화 탄화수소 물질과 핵분열 생성물질이 결합되어 제염효과 결과가 나타난다. 특히 요오드에 대해서는 25정도의 제염계수가 달성된다.

7.4. 상호분리 공정

IA탑에서 우라늄과 플루토늄이 유기상으로 공히 추출되며 그 기능과 운전조건은 HA탑과 동일하다. IB탑에서 우라늄과 플루토늄은 Fe^{++}이온의 첨가에 의해 플루토늄이 3가로 환원되어 우라늄과 플루토늄이 상호 분리되며 플루토늄은 IB세정탑의 하부로 수용상과 함께 딸려나가고 우라늄은 IB추출탑 상부의 유기상과 함께 배출되어 IC탑에서 수용상으로 역추출된다.

7.4.1. IA탑

IA탑의 기능과 조업조건은 HA탑과 동일하며 HC탑에서 배출되는 수용상은 IA탑으로 주입되기 전에 증발 농축 공정에서 농축을 시킨 후 HA탑의 주입 용액 조성과 동일하게 농도조절을 행한다. 이때 플루토늄의 산화 상태가 주로 4가 상태로 존재한다 할지라도 아질산소다를 첨가하여 플루토늄의 산화상태를 안정화시키고 질산수용액 내에서 플루토늄 4가가 부분적으로 플루토늄 6가 상태로 산화되는 것을 방지해야 한다. IA탑을 통한 핵분열 생성물질의 제염계수는 일반적으로 HA탑의 1/10에 해당하는데 이는 이미 기존의 제염성이 큰 핵분열 생성물질들이 HA탑에서 제염이 달성된 이후이기 때문이다.

IA탑에 존재하는 핵분열 생성물질들은 주로 루테늄, 지르코늄, 니오븀이다. HA탑과의 차이점은 세정용액으로 3M 질산용액이 사용된다는 점이고 여기에서 3M 질산용액이 세정용액으로 이용되

었을 때 최종 배출되는 유기상 내의 산도는 0.2M로서 이는 다음 단계인 IB세정탑에서 플루토늄과 함께 수용상으로 딸려나가는 우라늄을 플루토늄으로부터 분리시키기 위한 염석효과로 작용하게 된다.

7.4.2. IB추출탑

우라늄과 플루토늄을 함유하고 있는 유기상인 IAP유체는 IB추출탑의 하단으로 주입된다. 여기에서 Fe(Ⅱ)이온을 함유한 수용액은 탑상부에서 하부로 흐르고 이 IAP유체는 탑하부에서 상부로 상승한다. Fe(Ⅱ)이온은 플루토늄을 환원시켜 플루토늄 3가로 만들며 환원된 플루토늄은 수용상으로 역추출된다. 이 과정에서 우라늄은 계속해서 유기상 내에 존재하게 되는데 이 우라늄 중 약 1%만큼이 수용상으로 함께 딸려나간다. 플루토늄과 함께 수용상으로 딸려나가는 1%만큼의 우라늄은 IB세정탑으로 주입되어 유기상으로 재추출되고 IB세정탑에서 배출되는 유기상은 IAP유체와 혼합되어 IB추출탑 하단으로 재주입된다.

IB추출탑 주입용액에는 2BW유체도 혼입이 되는데 이는 플루토늄의 2차 정제공정에서 역추출되고 배출되는 유기상 내의 플루토늄 손실을 최대로 배제시키기 위한 것으로 그 유체량은 2BXF 총 부피의 약 3%에 해당하는 양이다. IB추출탑에서 우라늄으로부터 플루토늄을 완전히 분리시키는 것에는 전적으로 플루토늄의 환원상태에 달려 있기 때문에 Fe(Ⅱ)이온에 의한 플로토늄의 빠른 환원을 요하며 그 시간은 대체적으로 25℃에서 3-5분 사이에 달성되어야 한다. 여기에서 환원속도는 질산농도와 우라늄농도에 대해서 그다지 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타난다.

Fe(Ⅱ)과 Pu(Ⅲ)이온은 질산 이온에 의해 자동적으로 산화되기 때문에 이러한 재산화를 방지하기 위해 환원 안정제를 주입해야 하며 이 환원안정제로서 Sulfamate이온이 사용된다. Fe(Ⅱ)이온과 Sulfamate이온은 Ferrous Sulfamate용액 혹은 Ferrous Ammonium Sulfate와 Sulfamic acid의 용액으로 주입된다. 주입되는 이들 환원제 양은 완전한 플루토늄의 환원을 달성하기 위해 필요한 양론학적인 양보다 과잉으로 집어 넣는 것이 좋다.

IB추출탑의 조업분위기 하에서 Pu(Ⅲ)의 분배계수는 약 0.03이하인 것으로 추정된다. IB추출탑에서 Pu(Ⅲ)의 분배계수는 질산농도에 대해 큰 영향을 받지 않지만 수용상 내에 질산농도가 낮으면 유기상에 있는 우라늄이 수용상으로 역추출되는 단점을 지닌다. 따라서 IB추출탑에서 배출되는 수용상 내의 질산농도는 IB세정탑에서 우라늄을 유기상으로 추출시킬 수 있는 충분한 질산농도가 유지될 수 있도록 하는 것이 좋다.

IB추출 및 세정탑을 통하여 핵분열 생성물질은 IB추출탑으로 주입되는 용액 내의 핵분열 생성물질 총 양을 기준으로 1/3-1/2이 IBP유체로 딸려간다. 여기에서 핵분열 생성물질들의 수용상 대 유기상의 분배정도는 HA탑에서와 마찬가지로 질산농도 및 TBP내 우라늄의 추출 포화도에 그 상관관계를 갖는다. 초우라늄 계열의 UX1(Th^{234})와 UX2(Pa^{234})는 1BU유체 내의 우라늄과 같이 유기상으로 딸려가며 1BXP내의 플루토늄 담지 수용상으로는 UX1의 약 3%만이 딸려간다. 1BXP유체 내의 UX1농도는 1BU의 TBP내 우라늄 포화도가 증가할수록 증가되고 1B추출탑 내 수용상의 질산농도가 증가할수록 감소된다. 1BU유체 내에 UX1과 UX2가 존재한다 할지라도 어차피 1BU유체 내에 있는 U^{238}이 붕괴되어 그 화학적 평형치만큼 UX1 및 UX2가 존재하게 되므로 이에 의한 손상은 실제 없다. 배타붕괴 모핵종 UX1이 없는 경우에는 UX2는 플루토늄 유체에 대해서는 그 반감기가 짧은 관계로 어떤 손상을 입히지는 않지만 UX1의 경우에는 플루토늄 생산물에 방사성 오염을 시키기 때문에 UX1의 플루토늄 유체에 대한 동반 흐름은 대단히 중요한 문제이다.

7.4.3. IB세정탑

IB추출탑에서 배출되는 수용상 내의 우라늄은 IB세정탑에서 유기상 세정용액에 재추출되어 수용상 내의 플루토늄과 분리된다. IB세정탑에서 유기상 세정용액에 의한 우라늄과 플루토늄의 분리는 대단히 힘든 공정 중 하나로 IB세정탑으로 들어가는 수용상 주입액 조성에서 우라늄의 함량이 플루토늄의 함량보다 20-60배 정도 많으며 IB세정탑을 통하여 플루토늄이 함유된 수용상 내의 우라늄 농도를 무게비로 적어도 0.01이하까지 낮추어야 하며 바람직하기는 0.001이하가 되도록 하는 것이 좋다. 왜냐하면 이 이후 공정부터는 우라늄과 플루토늄을 상호 분리시킬 수 있는 공정이 어느 한 곳도 없기 때문이다.

7.4.4. IC탑

IC추출탑에서 배출되는 유기상 내 우라늄은 IC탑에서 HC탑의 역추출과정과 아주 유사하게 수용상으로 역추출된다. IC탑으로 주입되는 유기상의 유량은 IAP유기상 유체에 IB세정탑에서 배출되는 유기상과 합쳐져 주입되기 때문에 HC탑으로 주입되는 유기상의 유량보다 약 20% 증가된 상태이다. ICX의 유량은 HCX유량과 같으며 ICX:ICF 유량비는 1.47로서 최소 이론 요구량보다 약 20% 큰 값이다.

본 탑에서 달성되는 제염계수는 핵분열 생성물질에 대하여 약 2정도이고 요오드에 대해서는 약 10정도 이다.