

중성자조사 흑연폐기물 고온분해 처리시 방사성 핵종들의 거동에 대한 열역학적 모델분석

양희철¹ · 이동규¹ · 은희철², 오원진¹, 이근우¹

¹한국원자력연구소 핵연료주기기술개발단, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

²과학기술연합대학원대학교 양자에너지화학공학 대전광역시 유성구 어은동 52번지

1. 서론

흑연은 원자로에서 중성자의 감속재(moderator)와 반사체(reflector)로 많이 사용되고 있다. 흑연을 감속재로 사용한 일부 원자로들은 노후화되어 가동이 종료된 상황이며, 이들의 해체과정에서 많은 양의 방사성 흑연폐기물이 발생되고 있다. 중성자조사 흑연폐기물은 다른 방사성 폐기물과 물리적·화학적으로 다른 특성들을 가지고 있을 뿐만 아니라 부식/방사화 생성물, 핵분열 생성물들은 물론 삼중수소와 ¹⁴C 및 ³⁶Cl과 같은 다양한 방사성 핵종들을 함유하고 있다. 최근에 처분단가를 고려하여 감용 효과가 큰 소각 등의 방법에 의한 고온 분해 처리가 중성자 조사 흑연폐기물을 효과적으로 처리할 수 있는 방법으로 주목받고 있다. 그러나 고온 분해 처리과정에서 흑연폐기물에 포함된 방사성 핵종들은 휘발되어 배기가스와 함께 대기로 배출될 수 있다. 따라서 이러한 방사성 흑연폐기물의 부피를 크게 감소시키면서도 흑연폐기물 내에 함유되어 있는 방사성 원소들을 환경으로 배출시키지 않는 적절한 처리기술개발이 필요하며, 이를 위해서는 고온 분해처리 조건에 따른 핵종의 거동특성에 고찰이 선행되어야 한다. 본 연구에서는 열역학적 평형모델을 이용하여 방사성 흑연폐기물 열처리시 운전조건에 따른 방사성 금속들의 휘발특성 및 응축특성에 대하여 살펴보았다. 이를 위해 운전온도와 가스상 성분들의 조성 등과 같은 운전변수들의 변화에 따른 방사성 흑연폐기물내 방사성 금속들의 열적거동을 조사하였으며, 이러한 결과들을 바탕으로 방사성 금속들의 배출을 최소화할 수 있는 최적의 운전 및 설계조건을 도출하고자 하였다.

2. 방법

열역학적 평형모델 계산은 2단계로 수행하였다. 먼저 흑연 고온분해로의 분위기 가스의 조성고찰을 위한 모델계산과 결정된 분위기가스의 조성에 따른 미량원소인 핵종의 평형조성을 계산하는 방법으로 수행하였다. 계산에 고려된 대상핵종은 연구용원자로 해체폐기물에 포함된 주요핵종을 대상으로 수행하였으며 분위기가스조성의 계산은 combustion chemistry 계산용 program 인 Chemkin Collection R 3.1을 이용하고 핵종의 조성은 HSC-Chemistry 5.1 프로그램을 이용하여 실시하였으며, 다음과 같은 두 가지의 가정에 근거를 두고 수행하였다.

1) 열처리 반응기에서 열역학적 평형은 유지된다.

2) 방사성 흑연폐기물내 존재하는 모든 방사성 화학종들 또는 열처리 반응기내 존재하는 모든 중기상 금속들은 충분히 혼합된다.

방사성 흑연폐기물은 99.9% 이상의 탄소를 함유하고 있으며, 일반적으로 10-20%의 공극율을 가지고 있다. 이러한 방사성 흑연폐기물의 과잉공기 연소와 수열산화(hydrothermal oxidation)에 관련된 실험적 연구결과를 참고하여 1,000℃의 온도에서 방사성 흑연폐기물 산화시 과잉공기산화 분해 두가지 경우(소각 및 용융산화) 및 수증기산화분해(수열산화)의 3경우에 다른 가스상 성분들의 평형조성에 대해 계산하였다. 또 어떤 흑연시료가 염소(Cl-36)를 포함하고 있고 그렇지 않은 경우도 있으므로 염소의 존재유무를 또 하나의 조건변화로 고려하여 총 6경우의 흑연폐기물 고온열분해 조건에서 핵종의 거동에 대해 고찰하였다.

3. 결과

소각의 경우, 과잉공기 연소분위기에서는 800℃ 이하의 온도에서 HCl(g)의 존재하지 않을 때

Ba은 비휘발성 (non-volatility)의 BaCO_3 의 형태로 존재하며, HCl(g) 의 존재하에서는 바륨염화물로 휘발되어 배가스가 냉각될 때 550°C 이하의 온도에서 Ba은 제어가 어려운 미세한 입자를 형성하게 될 것이다. Cs은 $1,000^\circ\text{C}$ 이상의 고온에서는 CaOH(g) 형태로 500°C 이하의 온도에서는 $\text{CsNO}_3(\text{g})$ 형태로 존재하고 중간 온도에서는 두 가지의 형태가 공존하는 것으로 나타나며, HCl(g) 이 존재할 때 600°C 이상의 온도에서 CsCl(g) 형태로 존재하고 온도가 감소함에 따라 미세한 CsCl 에어로졸을 형성한다. Eu은 HCl(g) 의 존재여부와 관계없이 가스상의 화학종들을 형성하지 않는 것으로 나타난다. U은 800°C 이상의 온도에서 $\text{UO}_3(\text{g})$ 를 형성하며, $1,200^\circ\text{C}$ 의 고온에서는 $\text{UO}_3(\text{g})$ 가 U 화학종들의 95% 이상을 차지하는 것으로 나타난다.

용융염산화(molten salt oxidation)의 경우, 과잉공기 연소분위기의 소각과 다른 가스상의 조성은 같으나 염소성분이 용융염과 반응하여 NaCl 의 형태로 포집되고 열역학적으로 가장 안정한 물질이 되므로 반응기내에 HCl 이나 Cl_2 가 반응물로 존재하지 않으므로 이들이 휘발에 영향을 미치는 Ba의 경우에는 휘발하지 않고 BaCO_3 의 형태로 반응기내 잔류하게 된다. Cs의 경우에도 용융염산화반응기내에서 CsCO_3 의 형태로 반응기내에 잔류하게 되어 Cl의 존재에 따른 핵종의 휘발거동은 고찰되지 않았다.

수열산화분위기 (hydrothermal oxidation atmosphere)에서 각각의 방사성 핵종들의 거동은 다 음과 같다. 800°C 이상의 온도에서 Ba은 대부분 $\text{Ba(OH)}_2(\text{g})$ 의 형태로 존재하며, HCl(g) 이 존재할 때 Ba은 BaCl(g) 형태로 존재는 것으로 나타났다. Cs은 600°C 이상의 온도에서 주로 CsOH(g) 와 Cs(g) 의 형태로 존재한다. HCl(g) 이 존재할 때 Cs은 500°C 이상의 온도에서 대부분 CsCl(g) 형태로 존재한다. Co의 거동은 수열산화분위기에서도 HCl(g) 에 영향을 받지 않으며, 1200°C - 200°C 의 온도범위에서 각각 응축상의 Co 형태로 존재한다. Eu 은 대부분 응축상의 산화물 또는 수산화물 형태로 존재하여 수열산화분위기에서도 바닥재와 함께 배출될 것으로 예상된다.