파이로 건식처리공정 발생 희토류 유리고화체의 열적특성 분석

최정훈*, 은희철, 이태교, 조인학, 이기락, 한승엽, 박환서, 안도희
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111
*mrchoijh@kaeri.re.kr

1. 서론

후행 핵연료주기에서 발생하는 방사성 폐기물은 고방사성, 고방열성 특징으로 인해 폐기물의 처분 방법에 관하여 활발히 연구가 수행되고 있다. 사용후핵연료로부터 U/TRU 등을 회수하여 SFR 등의 차세대 원자로의 연료로 재사용하고, 방사성 폐기물의 발생량 및 처분면적을 줄이기 위하여, 한국원자력연구원에서는 파이로 건식처리공정 (Pyrochemical process)을 개발 중에 있다[1-3]. LiCl 및 LiCl-KCl 용융염을 전해매질로 사용하는 파이로 건식처리공정은 전해환원, 전해정련 및 전해제련 공정으로 구성되며, 일련의 전기화학 공정처리 후 전해매질 내에는 방사성 핵종이 누적된다. 특히, 전해정련 및 제련공정에서는 LiCl-KCl 공융염이 염폐기물로 발생하며, 공정이 진행됨에 따라 LiCl-KCl 공융염 내에는 방사성 희토류 핵종이 농축되어 존재하게 된다. 이러한 희토류 염화물을 함유한 공융염 폐기물 감축을 위해서 희토류 핵종을 분리/제거한 후 정제된 공융염을 전해정련 공정에서 재사용하고, 분리된 희토류 핵종은 장기건전성이 확보된 형태의 고화체로 제조하여 최종 처분해야 한다.

공융염 폐기물 내 존재하는 희토류 핵종은 반응첨가제를 이용하여 희토류 핵종을 선택적으로 산화물로 전환하여 분리한다. 분리된 희토류 산화물 핵종은 유리매질을 이용하여 장기저장을 고려한 고건전성 유리고화체로 제조하게 된다. 하지만 전해제련 공정에서 TRU 회수율 (TRU Recovery Ratio, TRR)이 저하될 경우, 공융염 폐기물 내에는 TRU 핵종이 불순물로 미량 포함될 가능성이 있다. 희토류 핵종은 고방열 특성을 나타내지 않으나, TRU 핵종이 포함될 경우, 방열성 핵종으로 인하여 유리고화체의 열적 특성이 저하될 가능성이 존재한다. 방열성 핵종이 다량 포함될 경우, 고화체의 중심온도(Centerline temperature)가 증가하게 되며, 중심온도가 증가할 경우, 재결정 및 유리전이 등을 통하여 물리화학적 건전성이 저하될 수 있다. 따라서, 희토류 유리고화체 내에 TRU 핵종이 포함될 경우, 고화체의 중심온도가 고화체의 유리전이 온도 이하로 유지되는지를 확인할 필요가 있다.

본 연구에서는 방열성 핵종에 의한 희토류 유리고화체의 열적 건전성을 평가하고자, TRU 회수율에 따른 각 유리고화체의 방열 특성을 분석하였고, 해당 조성에서 중형급 희토류 유리고화체를 제조할 경우, 고화체의 중심온도(Centerline temperature) 변화 분석을 수행하였다.

2. 본론

2.1 실험 및 계산 방법

희토류 산화물을 유리고화체로 제조하기 위하여 SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3계의 고화매질을 이용하였다. 구체적은 제조 방법은 다음과 같다. 50wt%의 고화매질 (SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3) 및 50wt%의 희토류 산화물을 mortar를 이용하여 grinding 및 mixing을 한 후, graphite 도가니에 tapping을 하며 충진하였다. 가열로에 도가니를 장입 후, 불활성 가스인 Ar으로 치환 후, 6℃/min의 승온속도로 1,450℃까지 승온 후 4 시간 유지하였다. 상온으로 서서히 냉각한 후, graphite 도가니에서 희토류 산화물 고화체를 분리하였다. 희토류 고화체의 열전도도는 고화체 시편을 직경 12.7 mm, 두께 2 mm로 가공 후, 상온에서 700도 구간에서 Ar 분위기 하에서 NETZSCH-LFA457장치를 이용하여 분석하였다. 희토류 및 TRU 핵종의 조성에 따른 희토류 고화체의 방열 특성은 ORIGEN code를 이용하여 계산하였다. TRU 회수율 (TRU Recovery Ratio, TRR)에 따른 희토류 고화체의 중심온도(Centerline temperature)를 예측하고자, 열전도도 식을 이용하여 중심온도 분석을 수행하였다.

2.2 결과 및 고찰

희토류 유리고화체의 열전도도 분석결과를 Fig. 1에 나타내었다. 분석의 오차를 줄이고자 총 5개의 시편을 분석하였으며 평균값을 계산하여 나타내었다. 희토류 유리고화체의 열전도도는 200도에서 0.849 ± 0.004 W/(mK) 및 300도에서 0.944 ± 0.005 W/(mK)를 각각 나타내었으며, 중심온도 계

산을 위하여 위의 열전도도 값을 이용하였다. 각 TRU 회수율에 따른 희토류 유리고화체의 중심온도를 열전도도 식을 이용하여 계산하였으며, 이를 Fig. 2에 나타내었다. 약 1,000 년 기간동안의 중심온도 냉각특성을 계산하였다. TRU 회수율이 100% 일 경우, 즉, 희토류 유리고화체 내에 TRU 핵종이 포함되지 않을 경우, 희토류의 낮은 방열 특성으로 인하여 30 cm급 중형고화체의 중심온도는 140도 수준으로 크게 증가하지 않는 것을 알 수 있었다. TRU 회수율이 80% 수준으로 낮아졌을 경우에도 희토류 유리고화체의 중심온도는 200도 수준을 유지하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 온도에서 희토류 유리고화체가 열적으로 건전한지 파악하고자 고화체의 유리전이온도를 Thermomechanical anlaysis 방법을 이용하여 분석하였으며, 평균 770도 수준의 높은 유리전이온도를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이로부터 TRU 회수율이 80%인 경우에도 희토류 유리고화체를 열적 건정성을 확보할 수 있을 것이라 예측된다.

3. 결론

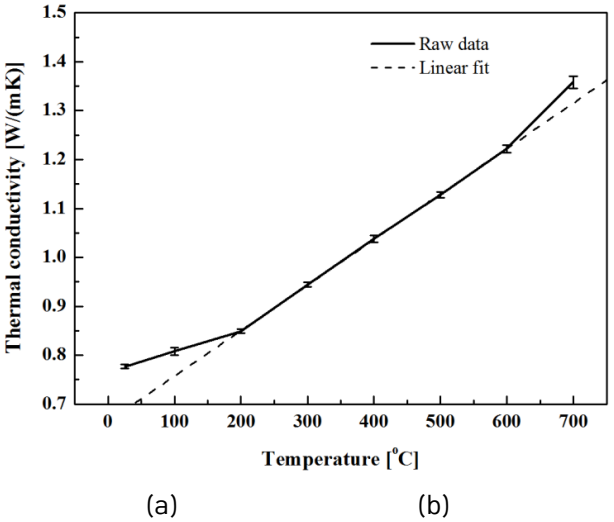
파이로 건식처리공정의 공융염폐기물 핵종분리공정에서 발생하는 희토류 산화물을 안정한 형태로 고화하기 위하여, SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3 유리매질을 이용하여 희토류 유리고화체를 제조하였다. 공학규모 유리고화체 제조 공정에서는 직경 30 cm급의 중형고화체로 제조하게 되는데, TRU 핵종이 유입될 경우, 열적 건전성을 유지하는지 확인하고자, TRU 회수율에 따른 유리고화체의 중심온도를 계산하였다. 이로부터 TRU 회수율이 80% 수준으로 낮아져도, 고화체의 중심온도가 유리전이온도 보다 매우 낮은 수준으로 유지되어, 희토류 유리고화체는 열적으로 건전할 것을 예측할 수 있었다.

4. 참고문헌

[1] H.S. Lee, J.M. Hur, J.G. Kim, D.H. Ahn, Y.Z. Cho and S.W. Paek, "Korean Pyrochemical Process R&D activities", Energy Procedia, 7, 391-395 (2011).

[2] H.S. Lee, G.I. Park, K.H. Kang, J.M. Hur, J.G. Kim, D.H. Ahn, Y.Z. Cho and E.H. Kim, "Pyroprocessing technology develo- pment at KAERI", Nucl. Eng. Technol., 43, 317-328 (2011).

[3] H.S. Lee, G.I. Park, J.W. Lee, K.H. Kang, J.M. Hur, J.G. Kim, S.W. Paek, I.T. Kim and I.J. Cho, "Current Status of Pyroprocessing Development at KAERI", Sci. Tech. Nucl. Install., 2013, 1-11 (2013).



(a) (b)

Fig. 1. Thermal conductivity of rare earth glass waste form.

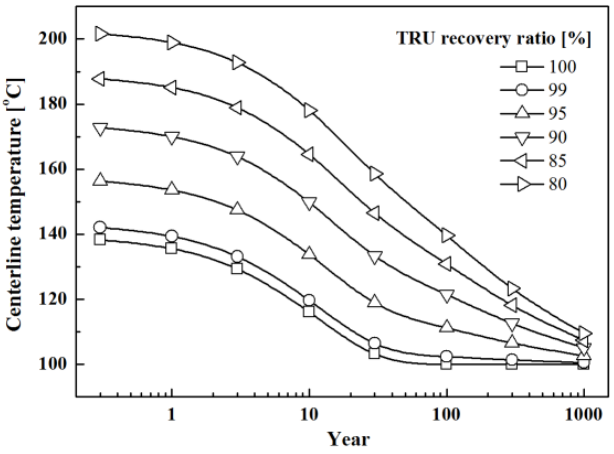


Fig. 2. Centerline temperatures of rare earth glass waste form according to the TRU recovery ratios.