

Preliminary Study on the Development of Alternative Methods for the Treatment of TRISO Fuels

TRISO 연료 대체 처리방법 개발에 관한 선행연구

**Jong-Hyeon Lee, Joon-Bo Shim, Byung-Gil Ahn, Sang-Woon Kwon, Eung-Ho Kim,
Jae-Hyung Yoo, Seong-Won Park, Christine T. Snyder* and Leonard Leibowitz***

Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Duck-Jin Dong, Yuseong-gu, Daejeon

*Chemical Engineering Division, Argonne National Laboratory,

9700 South Cass Avenue, Argonne, IL, 60439 USA

jonglee@kaeri.re.kr

이종현, 심준보, 안병길, 권상운, 김용호, 유재형, 박성원,

Christine T. Snyder*, Leonard Leibowitz*

한국원자력연구소, 대전시 유성구 덕진동 150번지

*알곤국립연구소 화공부

(Received July 15, 2005 / Approved August 9, 2005)

Abstract

In this study, conventional head-end processes of spent TRISO fuel have been reviewed to develop more effective treatment methods. The main concerns in the TRISO treatment are to effectively separate the carbon and SiC contained in the TRISO particles. The crush-burn scheme which was considered in the early stages of the development has been replaced by the crush-leach process because of ^{14}C problems as a second waste being generated during the process. However, there are still many obstacles to overcome in the reported processes. Hence, innovative thermomechanical concepts and a molten salt electrochemical approach to breach the coating layers of the TRISO particle with a minimized amount of second waste are proposed in this paper and their principles are described in detail.

Key Words : TRISO, HTGR, head-end processing, thermal shock, breaching

요 약

본 연구에서는 사용후 TRISO 연료 처리를 위한 보다 효과적인 공정개발을 위하여 기존 전처리 기술에 대한 검토를 수행하였다. TRISO 연료 처리에 있어서 가장 중요한 사항은 연료입자에 포함되어 있는 탄소와 SiC성분을 효과적으로 분리하는데 있다. 공정개발 초기에 고려되었던 분쇄 후 배소공정의 경우 ¹⁴C 처리공정에서 발생하는 2차 폐기물로 인하여 분쇄 후 침출공정으로 대체 되었으나 여전히 해결해야 될 근본적인 문제점이 존재하고 있다. 따라서 본 논문에서는 TRISO 입자의 피복층 제거를 위한 새로운 개념의 열적 파쇄와 용융염 전해반응에 의한 피복층 제거 공정을 제안하였으며 각 공정에 대한 원리를 자세하게 기술하였다.

중심단어 : 세라믹피복핵연료, 고온가스로, 전처리, 열충격, 파쇄

I. 서론

고온가스냉각로는 Gen-IV 원자력에너지 기술의 일환으로 개발 중인 원자로 시스템중의 하나로서 여기에 사용하는 핵연료는 표 1에 나타낸 바와 같이 육각 흑연 블록에 핵연료(이하 “연료”라는 용어와 같은 뜻으로 쓸 것이다.)를 장입하는 Prismatic형과 연료를 직접 볼 형태로 성형하여 로내에 장입하는 Pebble형이 있다[1]. 두가지 로형에의 연료 장입 형태는 상이하지만 연료 성분은 중심부에 연료핵이 위치하고 외부에 열분해 탄소와 탄화규소가 피복된 전체 직경이 1 mm 이하인 소위 TRISO(TRIstructural ISOTropic)입자로 구성되는 점은 동일하다. 고온가스로의 연료 element는 흑연이 대부분을 차지하고, compact를 구성하는 filler carbon이 그 다음으로 많으며, 흑연 블록을 제외하면 compact 당 총 탄소량은 약 20.75 kg 내외다. Pebble형 연료의 경우도 kernel외의 탄소량은 93 vol.% 이상으로 대부분 탄소를 구성됨을 알 수 있다. 탄화규소 피복층은 내·외부 열분해 탄소층에 의해 샌드위치 형태로 보호되므로 운전 중 압축응력 상태에 놓이게 되어 매우 높은 연소도에서도 고압의 가스상 핵분열생성물을 내부에 안전하게 보존할 수 있다. 고온가스로는 1960

년대부터 개발이 시작되어 미국의 경우 Fort St. Vrain HTGR로부터 2448개의 element가 발생한 것으로 보고하고 있으며[2], 국내에서도 수소생산용 고온가스로의 실증이 시작되는 2019년 이후부터는 사용후 고온가스로 핵연료의 처리 문제가 대두될 것으로 판단된다. 고온가스로용 사용후 핵연료의 처리 공정에는 직접 처리, 중간 저장 후 처리 및 직접 처분 등 3가지 방안을 검토하고 있다. 가스로 개발 초기에는 중간 저장 후 처리하거나 코팅층의 경제적인 분리방법이 없어 직접 처분하는 개념을 고려하였으나 파손된 코팅층을 통하여 핵분열 생성물이 유출될 가능성이 있고 오염도가 상대적으로 낮은 다량의 탄소를 매우 작은 양의 고방열성 고준위 폐기물과 동시에 처분한다는 비효율성으로 인하여 처리 방법 또한 전 세계적으로 고려하고 있다[3]. 특히 고온가스로의 높은 연소도로 인하여 장수명 핵종의 소멸처리가 가능하여 ORNL의 경우 고온가스로를 도입한 Double strata개념의 소멸처리 전략을 제안하고 있다[1]. 이 개념은 LWR 사용후 핵연료의 처리공정에서 회수한 우라늄을 LWR연료로 재활용 하지만 Pu 및 Np을 고온가스로의 구동연료(driver fuel)로 제조하고, 기타 악티나이드 원소를 변환연료로 각각 제조하여 모듈형 헬륨냉각로기반 변환기(modular

Table 1. Materials in one spent HTGR fuel element and pebble [1]

HTGR Fuel Type	Prismatic					Pebble			
Mass in one fuel element (kg)*					Density (g/cm ³)	Volume (L)	Volume in one pebble		
Component	Complete element	Compacts [†]	TRISO particles	Volume (L)			Volume (L)		
Graphite	90.00	0	0	2.25	40	none			
Filler C	12.14	12.14	0	0.3	40.5	0.068	60.18 %	93.05 %	
Pyro C	6.89	6.89	6.89	1.85	3.72	0.03715	32.87 %		
Porous C	1.72	1.72	1.72	1	1.72				
SiC	4.63	4.63	4.63	3.2	1.45	1.6 %			
Fuel + FPs	5.68+1.25	5.68+1.25	5.68+1.25	11	0.63	0.7 %	0.00785	6.95 %	6.95 %
TOTAL	122.31[†]	32.31	20.17		88.02	0.113			

*Assume: 20% initial enrichment; after burn ~18% fission product by weight and 2.5% enriched in ²³⁵U.

[†] Mass of C in the compacts alone is 20.75 kg.

helium cooled reactor based transmuter, MHR-bT)에서 연소 시키며, 변환연료를 모듈형 헬륨냉각 가속기 기반 변환기(modular helium cooled accelerator based transmuter, MHA-bT)에서 재연소 시킨 후 처분하고 구동연료에서 악티나이드원소와 핵분열생성물(FPs)을 분리하여 재순환하고 및 처분시키는 개념이다. 이 공정의 대부분은 기존의 LWR 연료 분리공정과 유사하지만 구동 TRISO 입자 내의 연료 성분과 SiC, C 층을 분리하기 위해서는 기존의 처리공정과 다른 새로운 개념의 분리공정을 요구한다. 그러므로 TRISO 핵연료의 처리 공정에 있어서 핵심은 95 % 이상을 차지하고 있는 탄소성분을 CO₂와 같은 2차 오염물을 발생 시키지 않으면서 효과적으로 연료 및 핵분열 생성물로부터 분리하고 물리 화학적으로 안정한 SiC 피복층을 파쇄한 후 최소한의 부피로 처분하는데 있다. 따라서 본 연구는 현재 미국 DOE의 AFCI 프로그램에서 수행중인 장수

명핵종 소멸처리 대상 사용후 핵연료에 포함되어 있고, 우리나라의 수소생산용 가스로의 운전시 발생할 TRISO 연료의 경제적인 처리 공정 개발을 위하여 미국 ANL과 I-NERI프로그램의 일환으로 추진된 연구 결과의 일부로서 향후 이를 바탕으로 실증연구를 수행하여 신개념의 사용후 TRISO 핵연료의 처리공정을 확립하고자 한다.

II. 기존 TRISO연료 전처리기술에 대한 검토

사용후 고온 가스용 핵연료 처리를 위하여 현재까지 개발된 공정을 크게 열화학적 공정, 화학적 처리공정, 기계적 분쇄공정 및 전기적 분쇄공정으로 대별할 수 있는데 각 공정의 특징은 표 2에 정리한 바와 같으며, 각 공정이 추구하고 있는 기본 개념은 공정 변수 확립 및 규모 확장이 용이해야 하며, 2차 오염물 발생이 작아야 한다.

Table 2. Summary of the head-end treatment procedures

Process		Description of the process	Advantages	Disadvantages
Thermo-chemical	Thermal shock[4]	Treating whole fuel elements at 2500~3000°C and a succeeding chemical separation treatment	Simple process	U, FPs migration to PyC, SiC layers (2 nd contamination) and a reaction with the graphite part of the furnace
	Electrolytical disintegration[5]	Forming graphite intercalation compounds with anions of the electrolyte.	Low temperature process	U, FPs codissolution(2 nd contamination), vessel corrosion, low reaction rate
Chemical	Pure chemical disintegration[6]	Applying vapors of potassium, cesium, bromine and FeCl ₃	Efficient process by K, Ce, Br, FeCl ₃ gas	Corrosive, sophisticated process
	Halogen gas oxidation [7]	Decomposing the coating layers by Cl ₂ or F ₂ at a high temperature	Selective volatilization, chemical extraction can be adopted	Corrosive, sophisticated process
	Decomposition in molten salt[8]	Decomposing SiC into SiCl ₄ and Silicate in a molten chloride and carbonate	<ul style="list-style-type: none"> · Fast reaction rate · Dust free · Collectable silicon component 	Corrosive, difficulties in handling molten salt
Electrical	Electrical disintegration[8,9]	Passing high voltage electrical pulses through a compact in water	Easy separation of the coated particles from the graphite fines	Difficulties in a technological optimization due to the lack of phenomenological understandings
Mechanical	Jet milling [10]	Jet grinding of burned TRISO particles and a leaching after a second burning	Easy scaling up	Contamination of FPs to crushed fines due to possible Kernel breakage
	Crushing/ Grinding and burning [11,12]	Thoroughly grinding the fuel element including the broken open fuel particles or separating the fuel particles from the element and coring a kernel	<ul style="list-style-type: none"> · Reducing the number of processing steps · Low temperature, minimized 2nd contamination 	<ul style="list-style-type: none"> · Kernel breakage and off-gas treatment including ¹⁴C, CO₂ · Difficulties in maintenance works of roll-gap clearance

열화학적 처리공정의 경우는 약 2500~3000°C의 온도로 TRISO 입자를 가열 하여 PyC층과 SiC에 열충격을 유도하고 kernel과 코팅층이 반응하여 수용성 탄화물을 형성시켜 화학적 처리가 가능하도록 하는 공정이다. 그러나 TRISO 입자로부터 방출된 핵분열 생성물과 흑연 가열로 구조재와의 반응으로 인하여 심각한 부식을 일으키기 때문에 이 공정을 고려 대상에서 제외시켰다[4].

황화물 또는 질화물 전해질을 이용하여 흑연 삽입 (intercalation) 화합물을 형성시켜 흑연의 격자 팽창을 통한 파쇄방법의 경우는 저온공정으로 열충격법

에 비하여 유리하지만 용기부식 및 낮은 반응속도 등으로 인하여 실용화에는 어려움이 있다[5]. 또한 K, Ce, Br 및 FeCl₃ 증기를 이용한 파쇄법도 흑연 삽입 화합물을 형성시키는 공정으로서 PyC층을 효과적으로 제거할 수 있으나 부식문제와 매우 정밀한 공정제어를 요구하여 역시 실용화 시키지 못하였다[6]. 유사한 화학적 공정으로 Cl₂ 또는 F₂ 가스를 취입하여 CF_x, SiF₄, UF₆, PuF₆ 또는 COCl₂, SiCl₄, UCl₄, PuCl₄ 등을 직접 생성시키는 방법을 제안하였으나 이 방법 역시 부식성이 강한 가스를 취급해야 하며, 가스상의 생성물을 분별증류법으로 처리해야하는 어려움 등으

로 극복해야할 문제점들이 많이 있다[7].

최근에 용융염 내에 Cl_2 가스를 취입하여 SiC층을 제거하려는 노력을 수행하였는데 이 공정에서는 SiC로부터 분리된 탄소가 산화물 kernel의 염소화 반응에 참여하므로 용융염 내에서 직접 악티늄핵소의 회수가 가능하여 기존의 고온용융염공정(pyroprocess)과 연계 가능기술로 평가받고 있다[8]. 최근에 시도하고 있는 고전압 통전에 의한 전기적 파쇄법의 경우는 흑연의 미분화에는 성공하였으나 아직까지 TRISO 입자처리에 적용된 사례가 없어 추가적인 연구를 수행하여야 할 것으로 판단된다[8,9].

한편 기계적 분쇄공정의 경우는 현재 가장 합리적인 공법으로 받아들여지고 있는데 파쇄 방법으로 첫째 제트밀링을 이용하여 코팅층 뿐만 아니라 kernel까지 분쇄시키고 배소를 거쳐 습식 처리가 가능한 형태로 kernel 분말을 회수하는 공정과[10], kernel의 파손을 최소화하기 위한 기계적 분쇄공정으로 대별한다[11,12]. 두 공정 모두 분쇄 후 탄소 성분과 탄화규소를 제거하기 위한 추가 공정을 수반 하는데 각각

에서 진행해 오고 있는 공정을 그림 1에 도시하였다. 독일의 경우 개발 초기의 개념으로서 파쇄 후 탄소 제거를 위한 배소과정에서 발생하는 ^{14}C 와 혼합된 CO_2 가스 처리를 위하여 $Ca(OH)_2$ 와의 반응에 의해 $CaCO_3$ 형태로 처분하며 공정 자체는 단순하지만 2차 폐기물량이 증가하는 단점이 있다[13]. 미국의 분쇄 후 침출공정은 배소 단계를 제거하여 2차 폐기물량은 최소화 되지만 침출과정에서 탄화물과 질산의 반응에 의해 생성된 유기산이 용매추출 단계를 저지하므로 이를 제거하기 위한 추가 공정이 필요하다[14]. 일본의 경우 분쇄 후 배소공정을 실시하며, 2차 폐기물량의 증가를 피하기 위해 배기 가스를 분해시켜 흑연상의 폐기물로 전환하여 처분시키는 연구를 수행중에 있다[15]. 상기공정들은 코팅층 제거를 위하여 기계적 분쇄법을 사용하며, 탄소성분의 처리를 위하여 연소, 침출 및 연소 후 분해공정을 거쳐 2차 폐기물량을 최소화 하려는 각각의 특징을 지니고 있으며, 연료 성분의 재활용을 위한 습식 공정을 수반한다.

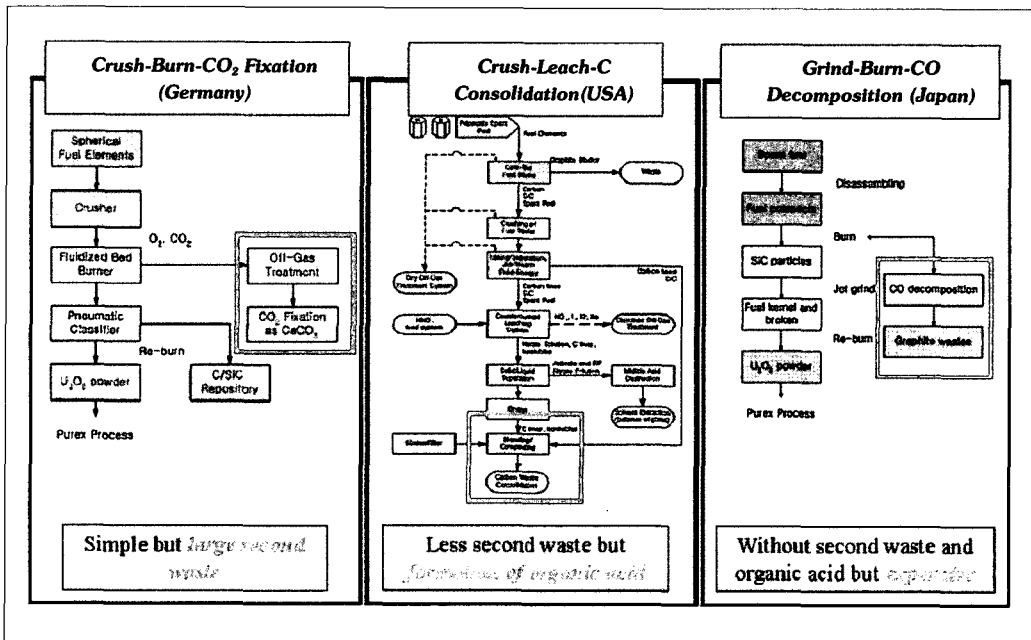


Figure 1. Comparison of TRISO fuel treatment of foreign countries

Ⅲ. 고려중인 사용후 TRISO 연료 피복층 제거 개념

가. 피복층 파쇄를 위한 임계 온도구배

SiC 및 ZrC-TRISO 혹은 BISO와 같은 세라믹 피복 핵연료는 우수한 고온특성으로 인하여 약 2400℃까지도 안정된 구조를 유지하는 것으로 보고되고 있다 [16]. 종래의 열충격에 의한 파쇄공정은 TRISO연료를 2500~3000℃까지 가열하여 코팅층의 취화를 유도하는 공정으로서 고온에서 연료성분과 피복층과의 화학반응에 의하여 추후 연료 성분의 분리가 어려워지는 단점이 있었다[4]. 따라서 열충격시 보다 낮은 온도에서 피복층의 파괴를 유도하고자 임계 온도구배 개념을 도입하였다. 냉각 및 승온시 재료의 양단이 서로 다른 온도조건에 놓일 경우 그림 2와 같이 온도구배(ΔT)가 존재하는데 이때 유발되는 열응력을 식 (1)과 같이 표현한다.

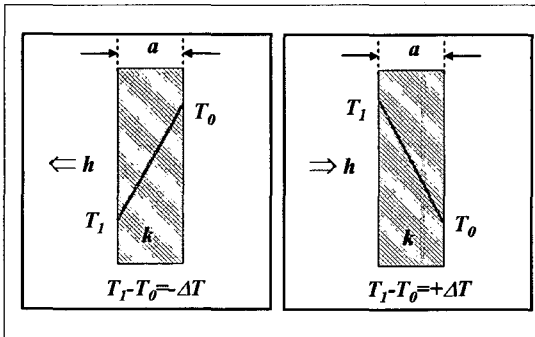


Figure 2. Temperature gradient on cooling(left) and heating(right)

$$\sigma_{max} = \frac{E\alpha\Delta T}{1-\nu} f(\beta) \dots\dots\dots(1)$$

여기서 σ_{max} 는 최대 열응력, E는 탄성계수, α 는 열팽창계수, ΔT 는 온도구배, ν 는 Poission's ratio, $f(\beta)$ 는 열전달조건의 함수 및 $\beta = ah/k$ (a:재료두께, h:열전달계수, k:열전도도)이다.

이때 σ_{max} 가 재료의 인장강도(σ_i)를 초과할 때 재

료에 파괴가 일어나게 되는데 이때의 임계 온도구배 (ΔT_c)를 식 (2)와 같이 나타낸다.

$$\Delta T_c = \frac{\sigma_i(1-\nu)}{E\alpha f(\beta)} \dots\dots\dots(2)$$

따라서 임계 온도구배에 미치는 변수는 재료의 기계적 특성 뿐만 아니라 재료의 크기와도 밀접한 관계를 지닌다. 탄화규소와 유사한 기계적 성질을 지닌 질화규소의 경우 두께가 작아질수록 ΔT_c 값은 증가하며 그림 3과 같이 TRISO의 코팅층 두께일 경우 1400℃에 달하는 것으로 ΔT_c 값을 예측하였다[17]. 즉 TRISO 피복층을 열충격에 의해 파쇄하기 위해서는 피복층 내외부에 1400℃이상의 매우 높은 온도 차를 인가시켜야 한다.

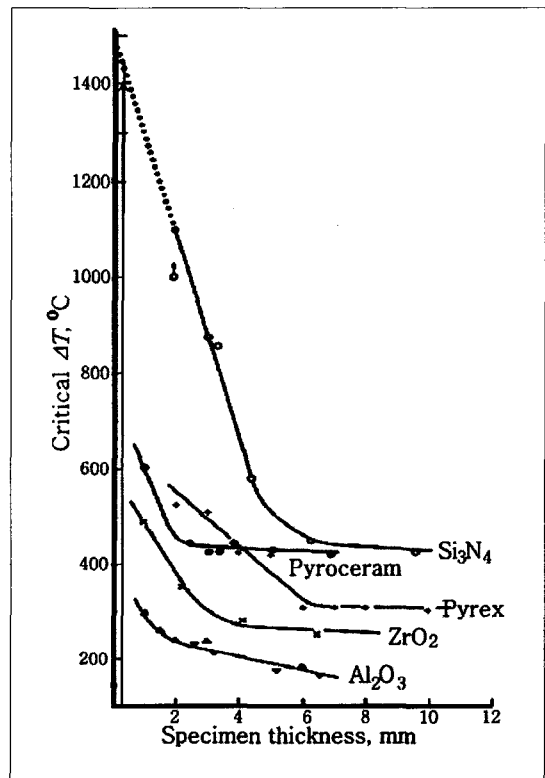


Figure 3. Effect of a specimen size variation on the ΔT_c for various ceramics. Note: Biot number is proportional to the specimen size(dotted line is interpolated)[13]

나. 전자기파 가열공정

승온 및 냉각시에 예측된 ΔT_c 값에 도달하기 위하여 기존의 저항가열로는 한계가 있으므로 보다 높은 승온속도를 얻기 위해 전자기파 가열을 적용할 경우에 있어서 TRISO 연료 입자의 가열 특성을 조사하였다. 유도가열시 중요한 고려사항 중의 하나는 표피 효과이다. 유도전류는 피가열체의 표면에서 가장 강하고 하부로 갈수록 급격히 감소한다. 이러한 현상을 수식 (3)의 침투깊이(skin depth)로 표현하는데, 재료의 저항(ρ)이 작을수록, 투자율(μ) 및 인가 주파수(ω)가 클수록 침투깊이는 감소한다. 따라서 주파수에 의해 재료의 최적 가열 크기를 결정하며, 그 이상 주파수를 증가시킬 경우 가열 효율이 감소하게 된다.

$$d_s = 5.03 \sqrt{\frac{\rho}{\mu\omega}} \dots\dots\dots(3)$$

철 재료의 경우 직경 3 cm의 환봉의 경우 최적 주파수는 3~10 kHz이며 0.5 cm일때 200 kHz 까지 증가하며, 0.1 cm의 경우 1000 kHz 이상의 주파수를 필요로 하는 것으로 보고하고 있다[18]. 이러한 결과를 바탕으로 효과적인 가열을 위한 TRISO연료의 형태를 조사하여 표 3에 제시하였다. 즉 10 kHz의 비교적 저주파의 경우 유효 시료 크기로부터 TRISO 개별 입자의 가열보다는 compact의 가열이 보다 효과적이며, 무선주파수 범위에서는 TRISO 입자 혹은 기계적으로 파쇄한 후의 미립 형태가 보다 효율적일 것으로 판단된다. 특히 마이크로파 범위에서는 피복층 부위의 선택적 가열이 가능하여 이론적으로 내,외부층에 보다 큰 온도구배를 인가시킬 수 있다.

그러나 단순 가열에 의한 피복층에의 균열생성을 위한 ΔT_c 도달 여부는 현재 예측이 불가능하므로 보다 파쇄 효과를 높이기 위하여 가열과 더불어 급냉 공정을 유도가열과 연계시켜 그림 4 a)와 같은 시스템을 구성할 수 있다. 가스발생이 없는 냉매를 사용해야 되므로 가열된 TRISO 입자와의 접촉 면적을 극대화 한 블록상태의 냉각 장치가 필요하며, 가열 후 냉각 블록으로 나하시 충분한 ΔT_c 의 확보가 가능할 것으로 판단된다. 가열시 보다 높은 온도구배를 위하여 플라즈마 가열을 사용할 수 있으며, 그림 4 b)와 같이 이중 플라즈마 토치를 이용하여 TRISO 입자를 통과시킬 경우, 플라즈마 온도에 따라 최저 4000 K의 온도구배가 가능하다. 플라즈마 온도를 8000 K라고 가정하고 TRISO 입자의 체류 시간에 따른 내부 온도변화를 상용 유한요소코드 (Ansys v.5.5)로 계산하였다. 표 4에 계산에 이용한 물성을 나타내었으며, 그림 5 a) 및 b)에 온도 측정 위치 및 계산 결과를 각각 도시하였다. 플라즈마와 접촉시 TRISO 입자 내부의 급격한 온도 상승을 관

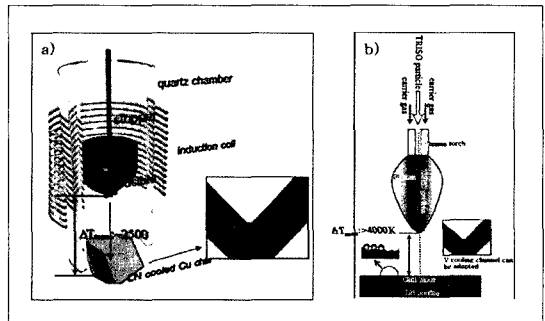


Figure 4. Schematic diagram of the electromagnetic wave(a) and plasma(b) assisted quenching process of the spent TRISO particle.

Table 3. Characteristics of various induction heating methods

Heating methods	Frequency range	Characteristics
Induction heating	~10 kHz	Applicable to large sample, suitable for the heating of fuel compact
Radio frequency heating	70 kHz~0.3 GHz	Wide choosability of frequency according to sample size, suitable for the heating of TRISO particle
Microwave heating	0.3~300 GHz	Surface heating, suitable for the heating of TRISO particle

찰할 수 있으며, 0.1초 이내에 완충(buffer)층까지의 온도상승이 2000 K에 달하는 것을 알 수 있다. 흥미로운 사실은 완충층 자체의 낮은 열전도도와 kernel과의 낮은 열전달계수로 인하여 kernel의 온도상승은 0.2초 까지도 1000 K 이하로 유지된다는 점이다. 따라서 피복층에는 매우 큰 온도구배가 인가되지만 kernel은 완만한 온도조건에 놓이므로 열응력이 낮아 피복층의 선택적 파괴 가능성이 있을 것으로 판단된다. 플라즈마 가열의 경우 담체(carrier)가스의 처리문제 등의 해결 방안을 모색하여야 하지만 대체 파쇄공정으로서의 가능성을 확인할 수 있다.

다. 용융염 전해 분리공정

앞서 기술한 열적 파쇄 공정의 파쇄 효율은 TRISO 입자에 얼마만큼 균일한 온도구배가 형성되느냐에 달려있다. 특히 kernel 부위까지 큰 열충격이 가해질 경우 미세하게 파쇄된 kernel 성분의 물리적 분리가 어려워지는 문제점이 예상되고, 오염된 파쇄 입자 처리를 위하여 습식 침출공정 등이 수반될 경우 핵확산 저항성 문제가 대두된다. 따라서 기존의 TRISO처리 공정에서 kernel의 회수 과정에 이용하고 있는 습식공정을 완전히 배제한 용융염 전해 분리공정의 개념을 도입하였으며, 전기 화학적 공정을 요약하면 식 (4) 및 (5)와 같다.

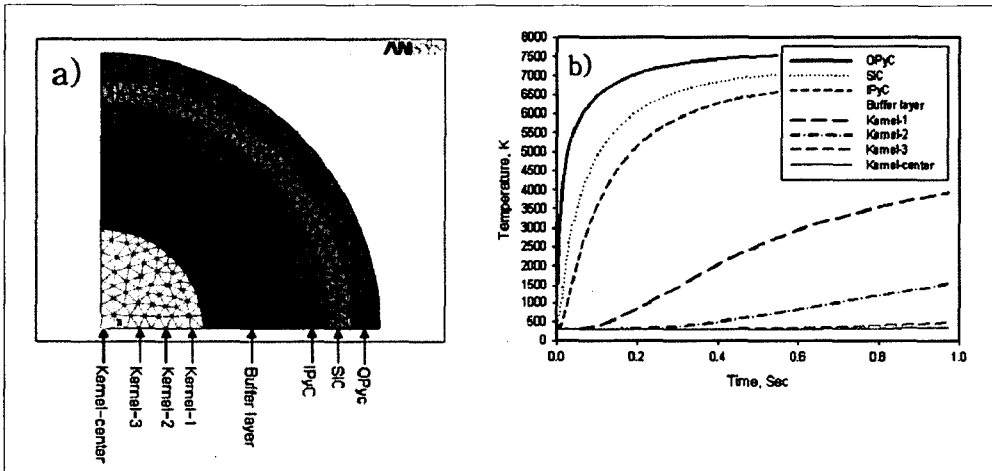


Figure 5. FEM mesh indication the temperature measurement points a) and their profiles b)

Table 4. Material properties of the components in the TRISO fuel for the calculation of the temperature distribution

	Thickness(m)	Density(kg/m ³)	Thermal conductivity(W/mK)		Specific heat(W.sec/kgK)		Heat transfer coefficient(W/m ² K)
			300 K	1773 K	300 K	1773 K	
Kernel	300 × 10 ⁻⁶ (dia)	10000	300 K	9.76	300	235	4500
			1773 K	2.52	1773	338.4	
			3120 K	3.959	3120	792	
Buffer layer	150 × 10 ⁻⁶	1000	300 K	~200	300 K	~540	Thermal contact
IPyC	35 × 10 ⁻⁶	1850	300 K	340	300 K	711.72	
SiC	35 × 10 ⁻⁶	3200	300 K	250	300 K	720	10000
OPyC	40 × 10 ⁻⁶	1850	300 K	340	300 K	711.72	

Exfoliation of Carbon Layers

- Cathode reaction: $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$
- Anode reaction: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ (4)
- Whole reaction: $2\text{LiCl} \rightarrow 2\text{Li} + \text{Cl}_2 (\Delta G_{f(1000\text{K})} :- 78.8 \text{ kcal/g} - \text{eq.Cl})$
- Li intercalation \rightarrow carbon layer disintegration

Disintegration of SiC layer

- Mg reduction: $\text{MgCl}_2 \rightarrow \text{Mg} + \text{Cl}_2 (\Delta G_{f(1000\text{K})} :- 57.7 \text{ kcal/g} - \text{eq.Cl})$ (5)
- SiC corrosion: $\text{SiC} + 2\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}_2\text{Si} + \text{C} (\Delta G_{f(1000\text{K})} :- 5 \text{ kJ/mol})$

즉 처리대상인 TRISO 입자를 용융염내 음극에 위치시키고, 식 (4)에 의하여 Li, Na, K등 알칼리 금속을 환원시키면 탄소층과의 삽입반응에 의해 탄소격자의 분해가 일어난다[19,20]. 분해된 미세 탄소입자는 용융염과의 밀도차로 인하여 용융염 표면으로 부상하며 물리적 제거가 가능하다. 또한 탄소층 제거 후의 SiC층은 Mg, Ca등 알칼리 토금속에 의한 화학반응으로 제거가 가능하며 식 (5)에서와 같이 반응의 가능성을 확인할 수 있고 역시 용융염보다 밀도가 낮은 Mg₂Si상을 형성하면서 박리되어 용융염 표면으로 부상할 것으로 판단된다.

용융염내에서의 안정성을 조사하기 위하여 환원제로 Mg 및 Ca을 사용할 경우의 열역학적 평형상을 계산한 결과를 그림 6 a) 및 b)에 각각 도시하였다. 먼저 LiCl+xMg+SiC 시스템에서 Mg의 몰비에 따른 열역학적 계산을 수행한 결과 그림 6 a)에서와 같이 Mg의 함량이 증가함에 따라 Mg₂Si 및 C량은 증가하며, SiC는 감소함을 알 수 있고, Mg 함량이 화학량론비보다 다소 높은 2.1 몰에서 SiC층이 완전히 분해됨을 알 수 있다. 또한 그림 6 b)와 같이 보다 반응성이 좋은 Ca의 경우는 SiC와 반응하여, CaSi, Ca₂Si 및 CaC₂등을 형성하며 1.7 몰의 Ca첨가에 의해 SiC상을 대부분 제거할 수 있는 것으로 나타났다. 본 반응은 LiCl-MgCl₂ 및 LiCl-CaCl₂ 용염계가 각각 ~750 ℃ 및 ~800 ℃이하에서 전체 조성에 걸쳐 액상이므로, 기술적으로 용이하게 실현시킬 수 있다. 제안된 용융염 전해 처리 공정을 그림 7에 요약하여 도시하였다.

Step I에서는 삽입반응공정에 의해 OPyC층을 제

거하며, Step II에서 용융염 내에 MgCl₂를 첨가하고 SiC층 표면에 Mg을 환원 석출시켜 Mg₂Si를 형성시키고 SiC층을 분해한다. IPyC 및 buffer C층을 Step III에서 Step I에서와 동일한 반응기구에 의해 제거한다. 이때 공급된 Li 및 Mg은 2차 폐기물을 형성하므로 삽입화합물인 Li_xC₆ 형태의 생성물을 회수하여 양극으로 사용하면 C₆Li_x ↔ 6C + xLi⁺ + xe⁻의 반응이 가능

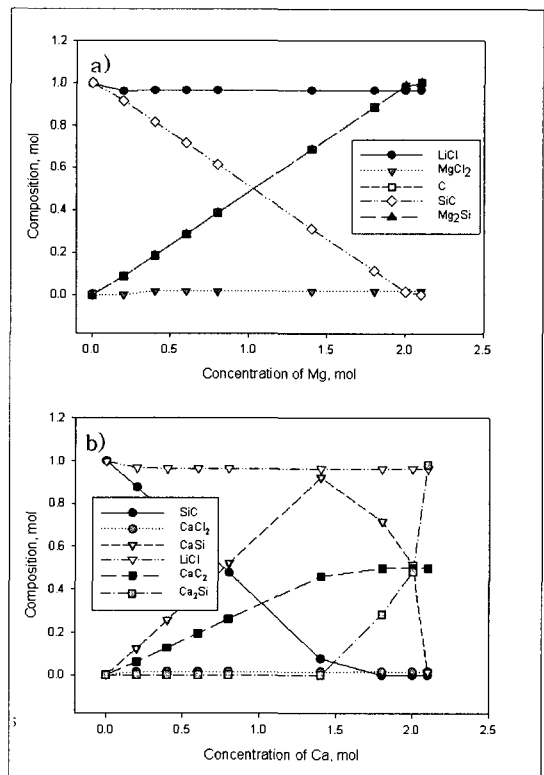


Figure 6. Thermodynamical calculation data of LiCl+xMg(Ca)+SiC systems according to mole ratio of Mg(a) and Ca(b)(calculated by THERMO® at 1000 K)

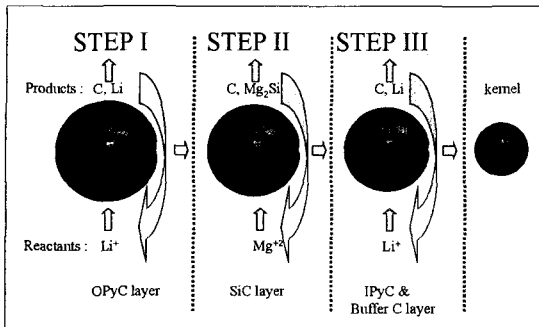


Figure 7. Exfoliation sequence of TRISO layers by the proposed molten salt electrolytic disintegration process.

하여 Li의 추가 공급이 없이 폐사이클이 가능하다. Mg₂Si 역시 전기화학적으로 용해가 가능하므로 Mg²⁺의 공급원으로 재활용이 가능할 것으로 판단된다. 특히 본 반응은 기존의 PWR 사용후 핵연료의 금속화 공정과 유사한 전해 시스템으로 구성되므로 회수된 kernel을 직접 환원시킬 수 있고, 고온용융염공정과 직접 연계가 가능하여 장수명 핵종의 분리 및 소멸처리공정과 호환성이 있으므로 핵확산 저항성이 큰 새로운 TRISO처리 공법으로 판단된다.

IV. 결론

고온가스냉각 원자로 핵연료인 사용후 TRISO 연료의 처리 타당성을 검토한 결과 약 95 % 이상을 차지하고 있는 탄소 성분의 효율적 처리공정 개발이 관건인 것으로 나타났다. 탄소 폐기물은 방열이 거의 없어 고 방열성의 kernel과 분리 없이 그것을 처분할 경우 처분 효율이 떨어질 것으로 보이며, 코팅층으로부터 kernel을 분리하기 위한 보다 경제적인 처리공정을 개발한다면 장수명 핵종의 소멸처리공정과 연계하여 처분대상 고준위 폐기물의 부피를 대폭 감용시킬 수 있다.

본 연구에서 제안한 열충격 및 용융염 전해반응에 의한 피복층 제거 공정을 적용할 경우 기존 공정보다 용이하게 kernel과 피복층의 분리가 가능하며 특히 용융염에 의한 분리 공정의 경우 PWR 사용후 핵연

료의 전해환원공정 시스템 적용이 가능할 뿐만 아니라 고온 용융염공정과 직접 연계가 가능하여 핵확산 저항성이 큰 공정으로 판단된다.

감사의 글

- 본 연구는 과학기술부에서 시행하는 원자력 연구기반 확충사업(I-NERI 과제번호 2004-006-K)의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

- The work is funded by the United States Department of Energy Advanced Fuel Cycle Initiative under Contract No. W-31-109-Eng-38.

참고문헌

1. G.D. Del Cul, B.B. Spencer, C.W. Forsberg, E.D.Collins, and W. S. Rickman, TRISO-Coated Fuel Processing to Support High Temperature Gas Cooled Reactors, Oak Ridge National Laboratory Report, ORNL/TM-2002/156 (2002).
2. OECD/NEA, Trends in the Nuclear Fuel Cycle, Report, OECD, Paris, France(2001).
3. A.L. Lotts, et al., Options for Treating High-Temperature Gas-Cooled Reactor Fuel for Repository Disposal, Oak Ridge National Laboratory Report, ORNL/TM-12027 (1992).
4. N.G. Hoogen and E.R. Merz, "Evaluation of Potential Head-End Procedures for Graphite-Containing Fuel Elements", Nuclear Technology, 61, pp.380 (1983).
5. F. Calori, A. Compagnone, O. Nepi and G. Orsenigo, An Experimental Investigation and Assessment of Reprocessing and Refabrication of High Temperature Reactor Fuel:Part 1 through 4, Dragon Project Report 461 (Feb. 1967).

6. E. Merz, Disintegration of the Graphite Matrix by Cesium Metal, *Nukleonik*, 11, 38 (1968).
7. M. Maeda and E. Yagi, Feasibility Study for Removal of SiC Coating in HTGR-Type Fuel by F₂-Fluorination, JAERI-M7060, Japan Atomic Energy Research Institute, (Apr. 1977).
8. G. Dominique, M. Michel and B. Philippe, "The Reprocessing Issue for HTR Fuels: An Assessment of its Interest and its Feasibility", Proc. of Global 2003, pp. 1309-1317, Nov. 16-20, 2003, New Orleans, LA, .
9. U. Andres, Parameters of Disintegration of Rocks by Electrical Pulses, *Powder Technology*, 58, pp. 265-269(1989).
10. H. Tischer, Fluidized-Bed Burning as Part of an HTGR-Reprocessing Plant, *Jahresbericht 1978/79, Kernforschungsanlage Julich*(1979).
11. K. Sawa, S. Yoshimuta, S. Shiozawa, S. Fujikawa, T. Tanaka, K. Watarumi, K. deushi, F. Koya, Study on Storage and Reprocessing Concept of the High Temperature Engineering Test Reactor (HTTR) Fuel, in *Technologies for Gas Cooled Reactor Decommissioning, Fuel Storage and Waste Disposal*, Proc. of a Technical Committee Meeting, pp. 177-189, 8-10 Sep, 1997, Julich, Germany.
12. M. Meada, T. Tsujino, K. Iwamoto, "Process Study on Advanced Graphite-burn Method for Head-end Step of HTR Fuel Reprocessing", Proc. of IAEA Specialists' Meeting on Gas Cooled Reactor Fuel Development and Spent Fuel Treatment, pp. 345-356, 18-21 Oct. 1983, Moscow.
13. G. Kaiser, H.B. Wiemer, N. Hoogen, J. Wolf, "Head-end Processing of HTR Fuel Elements", Proc. of IAEA Specialists' Meeting on Gas Cooled Reactor Fuel Development and Spent Fuel Treatment, pp. 357-368, 18-21 Oct. 1983, Moscow.
14. B.B. Spencer, G.D. Del Cul and E.D. Collins, "Processing of Spent TRISO-Coated GEN IV Reactor Fuels", Proc. of Spent TRISO-coated GEN-IV Reactor Fuels, in *Actinide and Fission Product Partitioning & Transmutation*, Eighth Information Exchange Meeting, pp. 120-128, 9-11 Nov, 2004, Las Vegas, Nevada, USA.
15. J. Sumita, S. Ueta, K. Kunitomi, S. Yoshimuta and K. Sawa, Reprocessing Technologies of the High Temperature Gas-Cooled Reactor(HTGR) Fuel, *日本原子力学会論文誌*, 2(4), pp.546-554(2003).
16. T. Ogawa and K. Ikawa, "High-Temperature Heating Experiments on Unirradiated ZrC-Coated Fuel Particles", *Journal of Nuclear Materials*, 99, pp. 85-93(1981).
17. D. Lewis III, "Thermal Shock and Thermal Shock Fatigue Testing of Ceramics with the Water Quench Test", in: *Fracture Mechanics of Ceramics*, Vol. 6, R.C. Bradt, A.G. Evans, D.P.H. Asselman and F.F. Lange, eds. pp. 487-496, Plenum Press, New York (1983).
18. S.L. Semiatin and D.E. Stutz, Practical Induction Heat Treating, pp. 13, American Society for Metals, Ohio(1986).
19. W.K. Hsu, J.P. Hare, M. Terrones, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, P.J.F. Harris, "Condensed-phase Nanotubes", *Nature*, 377, pp.687(1995).
20. G.Z. Chen, X. Fan, A. Luget, M.S.P. Shaffer, D.J. Fray, A.H. Windle, "Electrolytic Conversion of Graphite to Carbon Nanotubes in Fused Salts", *J. Electroanalytical Chemistry*, 446, pp.1-6(1998).