

민간부문에서 발생한 감손우라늄 폐기물 처분을 위한 부피감용 및 고형화 특화 기술

김광욱, 이근영

한국원자력연구원 책임연구원

김광욱

- 한양대학교 화학공학 학사
- 한국과학기술원 화학공학 석사, 박사
- UST(과학기술연합대학원대학교) 교수
- 한국원자력연구원 책임연구원

이근영

- 전남대학교 자원공학 학사
- 광주과학기술원 환경공학 석사, 박사
- 한국원자력연구원 책임연구원

들어가는 말

원자력발전소를 비롯한 원자력 관련 시설들이 운영되거나 해체되는 과정에서 많은 양의 방사성폐기물이 발생하고, 그 밖에 의료기관 및 산업체 등의 비원자력 분야에서도 다양한 방사성폐기물이 발생하고 있다. 이러한 방사성폐기물 중에서 원자력안전법의 적용 대상에서 제외되는 것은 소각, 매립, 재활용 등의 자체처분 방법으로 처리하지만, 그 밖의 방사성폐기물은 고준위, 중준위, 저준위, 극저준위 폐기물로 분류되며 궁극적으로 방사성폐기물 처분장으로 보내져야 한다. 처분 대상 폐기물은 처분장 인도규정 및 인수기준에 맞도록 처리, 포장되어야 처분이 가능하며, 방사성폐기물의 높은 처분비용과 처분장 활용성 증대의 측면을 고려할 때, 대상 폐기물의 부피감용은 매우 중요한 문제가 된다. 따라

서 모든 방사성폐기물 처리기술 연구개발은 궁극적으로 폐기물의 처분 안정성 향상과 부피감용을 목표로 하게 된다.

방사성폐기물을 처리하는 데 어떤 만능의 유일한 방법은 있을 수 없으므로, 처리방법의 선정은 대상 폐기물의 성상, 물리·화학적 특성 그리고 각 국가의 상황에 따른 처분조건, 처분비용 등 여러 요소를 고려하여 결정하여야 한다. 국내의 민간 분야에서는 우라늄을 함유한 방사성폐기물이 과거 대량으로 발생하였고, 처리방법의 부재로 장기간 발생 장소에서 저장, 관리되고 있다. 한국원자력연구원에서는 최근에 해당 방사성폐기물의 특성과 국내의 처분조건 등을 고려한 특화된 처리기술을 개발하였고, 본고에서 그 과정과 관련 기술을 소개하고자 한다.

감손우라늄 폐기물의 발생

섬유화학이 발달한 미국, 일본, 한국, 대만 등의 국가에서는 대략 1970년대부터 화학섬유 원료인 아크릴로니트릴을 생산하기 위하여 한때 우라늄 촉매를 사용하였다. 우라늄 촉매는 촉매 지지체인 SiO_2 에 촉매성분인 UO_2 (~10wt%), Sb_2O_3 (~35wt%), FeO (~8wt%) 및 기타 금속산화물이 담지되어 있는 촉매($\text{U-Sb-MO}_x/\text{SiO}_2$: $\text{M} = \text{Fe}, \text{V}$ 등)로서, 이때 사용된 우라늄은 감손우라늄(국내의 경우; 0.001% ^{234}U , 0.194% ^{235}U , 99.804% ^{238}U)이다.^{1,2)} 국내에서는 울산시 소재의 한 석유화학 회사가 2004년까지 약 10년간 우라늄 촉매를 사용하였고, 그 과정에서 약 7,100드럼의 우라늄 폐촉매와 일부 운영폐기물을 발생시켰다. 우라늄 촉매를 사용한 모든 나라에서는 발생한 해당 폐기물의 처리방법이 딱히 없어 현재까지 대부분 발생 현장에서 저장, 관리되고 있는 것으로 알려졌다. 한편 우리나라에서는 2010년 중반부터 방사선안전관리법 등의 시행과 법규 강화에 따른 핵물질 및 방사성폐기물의 엄격한 관리가 요구되고, 2015년 경주 방사성폐기물 처분장이 완공됨에 따라, 우라늄 폐촉매 발생 지역에서는 해당 폐기물을 방사성폐기물 처분장으로 조속히 이송해 달라는 요구가 증대하여 현안 문제가 되었다. 그간 여러 관련 기관에서도 처리방안을 모색해 왔지만, 해당 폐기물의 처리기술 부재, 처분장 인수기준 부적합성, 막대한 처분비용 등의 문제로 우라늄 폐기물은 발생 현장에 보관되고 있는 상태이다.

방사성폐기물의 처분을 위한 관련 법규 및 규정의 검토

방사성폐기물의 처리와 처분을 목적으로 실제 적용 가능한 기술을 개발하기 위해서는 최종적으로 개발되는 공정 및 이를 통해 발생하는 배출물이 국내 관련 법규 및 규정을 만족시켜야 하므로, 먼저 원자력안전위원회 고시 및 관련 규정이 상세히 검토되어야 한다. 우라늄 폐기물 발생자가 현장에서 대상 폐기물의 처리 및 이송을 위해서는 먼저 원자력 관련 최상위법인 원자력안전법 45조, 63조 등과 관련하여 핵연료물질 취급 시설의 운영 안전성, 설계 및 공사 방법, 건설 및 운영에 관한 품질 보증 계획 등의 여러 요소를 충분히 검토해야 하고, 동시에 공정에서 발생하는 폐기물의 배출 규정 및 최종 방사성폐기물을 처분장으로 인도하기 위한 규정을 검토하고, 이를 만족시킬 수 있는 기술을 개발해야 한다.

최종 처분장으로 보내지는 폐기물은 원자력안전위원회 고시 제2014-003호의 핵종의 처분장 방사능 농도 제한치, 원자력안전위원회 고시 제2014-004호의 중저준위 방사성폐기물 인도 규정, 한국원자력환경공단(KORAD) 인수기준 등을 정리한 안전성분석보고서(SAR 8.3)에 따른 포장물의 여러 가지 물리, 화학적 특성을 만족하도록 포장되어야 한다. 자체처분 대상이 되는 폐기물은 원자력안전위원회 고시 제2014-003호에 나타나는 핵종에 따른 자체처분 허용 농도를 만족시켜야 하고, 우라늄과 같은 전 알파

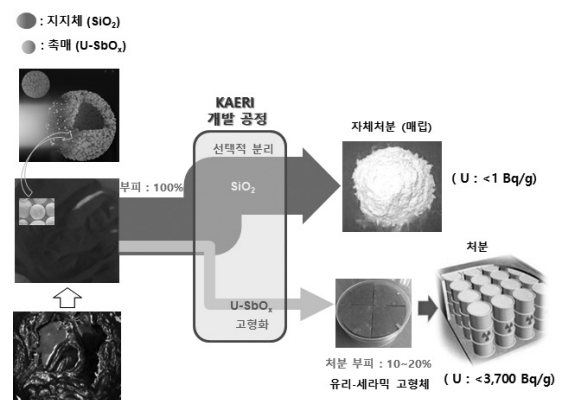
핵종 함유 폐기물의 경우에는 자체처분 시 매립장에서의 선량평가 즉, 개인 피폭 방사선량에 대하여 연간 $10\mu\text{Sv}$ 이하, 집단선량에 대하여 연간 $1\text{man}\cdot\text{Sv}$ 이하를 동시에 만족하는 방사능 농도를 규정하고 있다. 이를 위해서는 RESRAD와 같은 부지잔류방사능 평가코드를 사용하여 처분 시나리오 평가에 따른 자체처분 농도를 계산하고, 최종 자체처분 농도는 관련 규제기관과 협의의 통해 결정해야 한다. 또한 개발되는 공정에서 환경으로 배기, 배수가 발생할 때는 원자력안전위원회 고시 제2014-003호에서 규정하는 방사성 방호기준에 따라 액체의 배출관리 기준을 만족하도록 공정이 개발되어야 한다.

감손우라늄 폐기물 처리 개념 및 공정

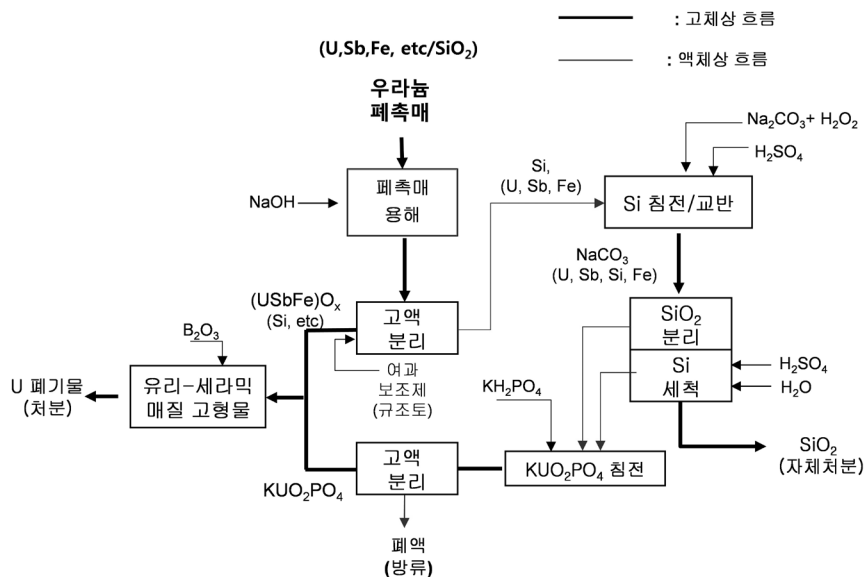
감손우라늄 폐기물은 여러 가지 형태로 발생하였다. 일부는 사용되지 않은 우라늄 촉매, 일부는 사용된 후 처리과정에서 구조토와 혼합된 형태, 일부는 사용과정에서 발생한 화학적 부산물인 타르 성분과 같은 발화성 또는 유독성이 있는 매우 복잡한 질소-탄소 혼합화합물 및 수분 등과 혼재된 상태로 존재한다. 이러한 성상의 우라늄 폐촉매는 한국원자력환경공단 SAR 8.3절의 여러 인수기준을 만족할 수 없기 때문에 현재 상태로는 이송하기가 어렵다. 우라늄 촉매 자체는 0.2mm 이하 입자가 80% 정도를 차지하는 미분체 형태이어서, SAR 8.3절에서 규정하는 “직경 0.2mm 이하의 입자가 15% 이상 구성

되어 있는 입자성 폐기물은 비분산성이 되도록 처리하여 포장해야 한다”는 규정에 따라 비분산성 처리 즉, 고형화 처리가 필요하다. 또한 우라늄 촉매에 존재하는 Sb는 +3가 산화물인 Sb_2O_3 형태로 존재한다. SAR 8.3절에서는 유해화학물질 관리법에 의해 유해 그림이 표시된 물질은 유해성 물질로 간주되고 이들 물질은 사전에 제거되어야 하는 것으로 규정하고 있는데, 2015년부터 환경부에서는 Sb_2O_3 를 유해물질로 고시하였다. 따라서 우라늄 폐촉매가 국내 처분장으로 이송되기 위해서는 우라늄 폐촉매의 이러한 비분산성, 유해성 요소가 제거되어야 한다.

한국원자력연구원에서는 감손우라늄 폐기물을 효과적으로 처리하는 방법으로 [그림 1]과 같은 부피감용 개념을 고안하고, 이를 구현하기 위하여 [그림 2]에 나타난 SENSEI(Selective Extraction of Non-radioactive Species and the final solid waste with glass-Encapsulated wasteform



[그림 1] 감손우라늄 폐기물(우라늄 폐촉매) 처리 및 부피감용 개념



[그림 2] 감손우라늄 폐기물 처리 공정 흐름도

for Immobilization) 공정을 개발하였다^{1,2)}.

이 공정은 우라늄 폐촉매를 처리하기 위해 개발된 세계 최초의 우라늄 폐촉매 처리 특허 공정이다. 여기에서는 먼저 우라늄 촉매 부피의 50~60%를 차지하는 지지체 성분인 이산화규소(SiO₂)만을 알칼리 조건에서 선택적으로 물유리(Water glass) 형태로 용해 추출하고, 이 물유리 성분은 다시 회수하여 최종적으로 자체처분이 되도록 하여 처분 대상 폐기물의 부피를 감소시키는 방법을 사용하였다.

한편 우라늄 촉매에서 SiO₂ 성분이 빠져나가고 남은 미용해 UO₂-Sb₂O₃-FeO-SiO₂ 고형물에 유리용제(Glass flux) 성분인 붕소삼산화물(B₂O₃)을 첨가하고 소결시킴으로써 미용해 고형물에 잔류하는 SiO₂와 Sb₂O₃을 유리질화하

고, 이러한 유리질이 미용해 고형물의 나머지 성분 즉, 우라늄과 기타 금속산화물 등을 감싸면서(Encapsulated) 전체 매질을 안정적인 유리-세라믹 복합체(Glass-ceramic composite) 형태로 만드는 고형화 개념을 사용하였다.

우라늄 폐촉매에서 SiO₂ 성분을 제거하고 남은 우라늄 산화물을 유리-세라믹 매질로 만드는 소결(Sintering) 과정에서는 매질 내 산화물 입자들이 결합하면서 입자 간의 공극이 줄어들어 최종 부피는 초기 부피와 비교해 현저히 감소하며, 이때 유해성인 Sb₂O₃는 소결과정에서 비유해성인 Sb₂O₅(Sb는 +5가 산화물)로 산화되면서 대상 폐기물로부터 유해성이 제거된다.

이렇게 만들어지는 최종 처분대상 유리-세라믹 고형체 내의 우라늄 농도는 국내 중저준위

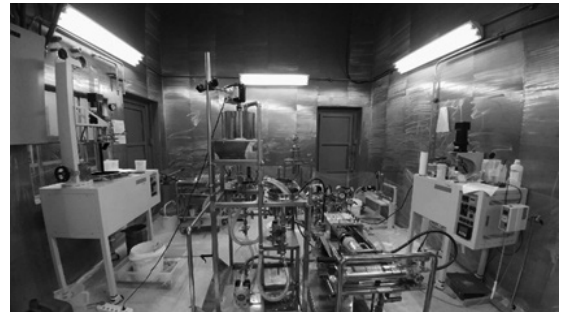
처분장 인도규정인 전알파 방사능 3,700Bq/g 이하 조건을 만족할 수 있다. 또한 폐촉매로부터 분리된 자체처분 대상 SiO_2 는 충분히 세정되어 매립 처리 조건을 만족하는 방사능 농도 1Bq/g 이하가 되도록 하고, 이 과정에서 발생하는 폐수의 우라늄 이온은 우라늄인산화물로 침전 분리되어 최종 방류수의 우라늄 농도는 1ppm 이하로 낮아지도록 하여 환경으로의 배수기준을 맞출 수 있게 된다.

이처럼 한국원자력연구원에서 개발한 우라늄 폐촉매 처리공정에서는 당초 우라늄 폐촉매로부터 촉매 지지체 성분만을 제거시킴으로써 처분 대상 폐기물의 부피감용 효과를 만들며, 또한 그 과정에서 남게 된 우라늄 함유 폐기물은 유리-세라믹 복합 매질화를 통해 안정화 및 이차적인 감용 효과를 추가로 갖게 됨으로써 최종 방사성폐기물의 처분 부피를 최대 1/10 정도까지 감용할 수 있게 된다.

감손우라늄 폐기물 처리 공정의 실증

앞서 설명한 우라늄 폐촉매 중 수분 및 타르 성분과 같은 물질로 혼합된 경우의 폐촉매는 먼저 600°C 미만에서 열처리를 통해 이들 물질이 제거된 건조 분말형태로 만들어 전술한 부피감용 공정[그림 2]으로 들어가게 되다.

본 부피감용 공정은 세계 최초로 시도되는 것이고 기존의 문헌과 실험적 자료가 거의 없기 때문에, 이를 개발하기 위해서는 우라늄 촉매



[그림 3] Bench scale 공정 장치



[그림 4] Pilot scale 공정 장치

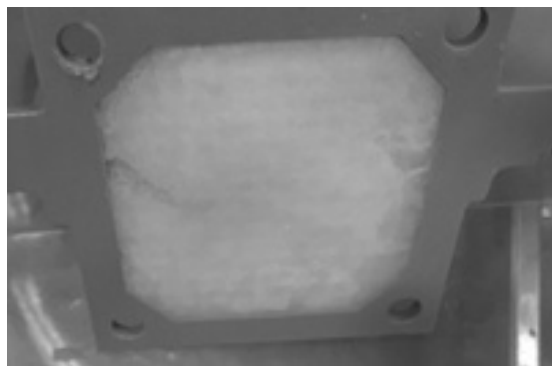
에 포함된 각 원소의 화학적 특성을 먼저 충분히 파악하고, 이를 기반으로 고안된 각 단위 공정 조작과 관련한 실험자료의 확보와 이에 대한 기술적 실증이 필수적이었다. 따라서 각 단위 공정의 특성과 조업조건을 먼저 실험실 규모(Laboratory scale)에서 반복적인 실험을 통해 평가하였고, 이후 이들 실험실 규모의 결과가 공학적 규모 장치에서 구현되는 효율을 파악하기 위해 먼저 벤치 규모(Bench scale) 장치 평가를 통해 각 단위 장치 및 장치 간의 특성 및 문제점을 파악하였으며, 최종적으로 이러한 결과를 종합하여 상용 공정의 약 1/10 정도에 해당하는

파이롯 규모(Pilot scale)로 본 공정의 실증 시험을 수행하였다.

[그림 3]과 [그림 4]에는 우라늄 폐축매 처리를 위한 공정을 실증하기 위하여 사용했던 벤치 규모와 파이롯 규모 실험 장치들이 나타나 있다.

[그림 2]의 부피감용 공정에서 각 단위 공정에 해당하는 축매 지지체인 SiO_2 를 용해하는 단계, SiO_2 의 회수 및 정제 단계, 발생한 폐수에 존재하는 미량 우라늄의 침전 및 분리 단계, 그리고 최종 유리-세라믹 고형체 제조 단계의 주요 화학적 특징과 조업 조건은 다음과 같다.

축매 지지체의 용해 단계에서는 축매 성분의 주성분인 U, Sb, Fe 산화물의 용해도가 알칼리 조건에서는 매우 낮은 특성과 지지체 성분인 Si의 용해도는 반대로 매우 높은 특성을 이용하여 가성소다(NaOH) 용액으로 축매의 지지체 성분만을 선택적으로 용해하며, 우라늄을 포함하는 다른 축매 성분은 대부분 미용해 물질로 남도록 하였다. 이때 축매의 우라늄이 매우 낮은 수준으로 부분 공용해되어 Si 용해액에 포함된다. 미용해 고형물과 Si 용해액은 필터프레스를 통해 분리되는데, 이때 필터 막의 효율 증대와 이후 미용해 고형물이 유리-세라믹화될 때 활용되는 유리 물질을 공급할 목적으로 필터프레스의 필터 막에 여과보조제인 규조토를 1~2mm 정도로 사전에 코팅하여 사용하였다. 분리된 알칼리 용해액의 pH를 10 이하로 조절하면 쉽게 용액 내 Si 이온은 SiO_2 로 다시 침전되는데, 이때 용액에 공존하는 우라늄 이온이 SiO_2 침전물로 혼



벤치 규모



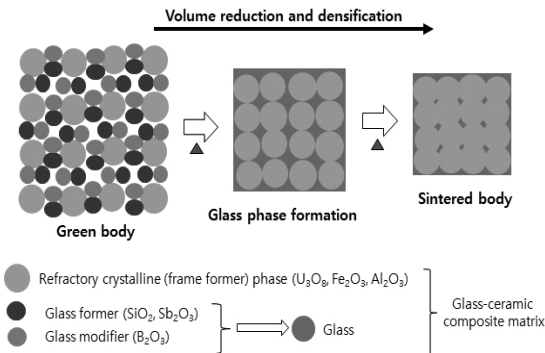
파이롯 규모

[그림 5] 필터프레스 셀 내 분리된 SiO_2 케이크

입되지 않고 용액에 남도록 하기 위해 먼저 용액의 우라늄 이온을 탄산염 과산화우라늄 착물 이온($\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{CO}_3)_2^{4-}$) 형태로 바꾸어 주었다. SiO_2 침전물과 잔류 용액은 필터프레스를 이용하여 분리하고, 이때 필터프레스에서 만들어지는 SiO_2 케이크는 물과 산용액을 흘려 보내줌으로써 충분히 세척되어, 최종 회수되는 SiO_2 케이크 내의 우라늄 방사능 농도는 자체처분 수준인 1Bq/g 이하로 만들 수 있음을 확인하였다.

[그림 5]는 벤치 규모와 파이롯 규모의 필터

프레스 셀 내에서 만들어진 SiO_2 케이크를 보여 주고 있다. 위의 과정에서 발생하는 우라늄 함유 폐액은 모두 최종 탱크에 모이고, 여기에 인산염을 넣어 용해도가 매우 낮은 우라늄인산염(KUO_2PO_4) 형태로 침전시킨 후 이를 소형 필터 프레스를 이용하여 분리하였다. 이때 배출되는 용액의 잔류 우라늄 농도는 1ppm 이하로 낮아져 방류수 조건을 충분히 만족하게 됨을 확인하였다³⁾. 분리된 우라늄 침전물은 SiO_2 의 용해 단계에서 발생하는 미용해 우라늄 고형물과 섞여 최종 유리-세라믹화를 통해 안정적인 처분 고형화물로 만들어지게 된다.



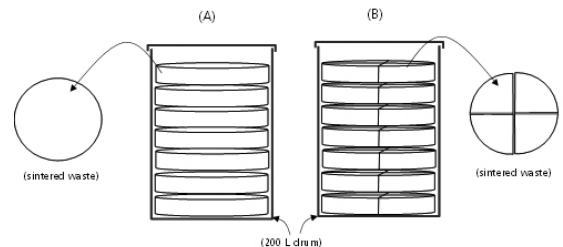
[그림 6] 감손우라늄 폐기물의 유리-세라믹 복합체 제조 기구

지금까지는 [그림 2]의 부피감용 공정에서 화학적인 방법으로 우라늄 폐축매에 존재하는 지지체인 규소 성분을 제거하여 처분 대상이 되는 우라늄 함유 폐기물을 최소화하는 과정을 설명하였다. [그림 2]의 공정에서 최종 발생하는 처분 대상 우라늄 폐기물은 아직 처분인수 규정에서 정하는 유해성 물질인 Sb +3가 산화물이 존재하고 이들 폐기물 형태가 분산성을 가지고 있

으므로, 이러한 문제를 해결하기 위해서는 대상 폐기물의 안정화 및 고형화 과정이 필요하다.

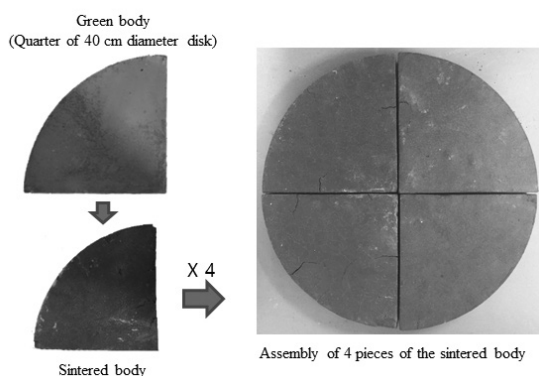
본 연구팀에서는 대상 폐기물에 존재하는 유리화 물질인 Si 성분에 유리용제인 B_2O_3 를 소량 첨가하여 일정한 형태로 성형하고 이를 소결하는 방법을 개발하였다. 소결과정에서의 유리-세라믹화 반응을 통해 공극은 감소하고 입자 간의 공극에 유리질이 채워지면서 전체 부피가 감소하여 최종 처분 폐기물의 부피가 추가로 감용된다. 또한, 이 과정에서 +3가 Sb는 산화되어 +5가의 산화물로 변화되면서 폐기물의 유해화 물질 포함 문제가 해소된다. [그림 6]은 이러한 소결과정에서 발생하는 부피감용 기구를 보여 준다⁴⁾.

일반적으로 소결체는 약제와 같은 형태의 펠렛 또는 블록 형태의 일정한 형틀을 사용하여 성형체를 만들고 이를 최종 열처리하여 만든다. 펠렛 형태의 물체가 드럼에 포장될 때는 펠렛 간에 만들어지는 공간에 의해 드럼 내에는 높은 공극률(Void fraction)이 발생한다. 일정한 크기와 모양의 펠렛이 원기둥 공간에 채워질 때 발생하는 공극률은 약 50% 정도인 것으로 알려



[그림 7] 유리-세라믹 소결체 드럼 포장 방법

졌다. 따라서 이러한 펠렛 형태의 소결체는 방사성폐기물의 처분부피 최소화 관점에서 불리하게 된다. 이러한 공극 발생의 문제를 해소하기 위해서는 드럼 내 전체를 채우는 대형 소결체가 제작되어야 하는데, 대상 폐기물 분말을 성형체로 만들기 위해 시료를 일정한 형틀에 넣고 큰 압력으로 압축하려면 매우 큰 규모의 압축 장비를 사용하여야 하는 어려움이 발생하며, 또한 소결할 때도 유리-세라믹의 낮은 열전도성 때문에 소결체의 표면과 내부를 균질한 구조로 만들기 어렵게 된다.



[그림 8] 디스크형 유리-세라믹 대형 소결체 제조

대형 소결체 제조 때 발생하는 문제를 극복하기 위하여 본 연구팀은 [그림 7]에서 보는 것과 같이 디스크형 또는 분할된 디스크형 소결체를 이용하는 폐기물의 드럼 포장 방법을 고안하였다. 현재 국내의 방사성 폐기물의 처분 인수조건에는 처분 대상 폐기물의 물리, 화학적 특성은 규정하고 있지만 그 형태는 규정하고 있지 않다.

[그림 8]에는 [그림 2]의 공정에서 발생하는 최종 처분 대상 우라늄 폐기물과 유사한 모의

시료를 이용하여 만들어진 직경 40cm, 두께 3.5cm 크기의 유리-세라믹 디스크형 소결체가 나타나 있다. 이것은 디스크의 1/4 조각 4개를 조합하여 디스크 형태로 만든 것이다.

이 결과는 제조 시 가압을 통해 만든 성형체 내에 유리화되지 않는 내열성 물질이 적절히 혼합되어 있을 경우, 가열을 통해 만들어지는 최종 소결체는 큰 뒤틀림이 없이 등방향으로 수축하는 특징을 보여준다. 이를 통하여 본 연구에서 제안한 유리-세라믹 매질의 고형화된 폐기물을 200L 표준 드럼(56.7cmD×87.7cmH)에 채워질 수 있는 대형 디스크 타입 소결체로 충분히 제작할 수 있음을 알 수 있었고, 이 과정에서 감손우라늄 폐기물에 존재하는 유해성 +3가의 Sb는 모두 +5가의 Sb 산화물로 전환되는 것 또한 확인되었다⁵⁾.

맺는말

방사성폐기물의 처리에서 모든 폐기물에 범용적으로 사용할 수 있는 기술은 존재하지 않으므로, 해당 국가의 규제기관에서 정하는 관련 법규 및 규정과 방사성폐기물 처분에 요구되는 인도 및 인수기준을 종합적으로 고려하여야 한다. 국내 민간부문에서 발생한 감손우라늄 폐기물 처리 방안 연구의 사례를 통해서도 방사성폐기물의 특성에 맞는 폐기물별 특화 기술이 필요함을 알 수 있었다.

본고에서 소개한 우라늄 폐촉매의 화학적 처

리 및 고형화 방법은 폐기물의 처분 부피를 효과적으로 감용시키면서 복잡한 처분 인수기준을 충분히 만족시킬 수 있음을 확인하였다. 본 개발 기술은 대상 폐기물이 발생한 지역의 현안을 해결할 수 있다는 매우 긍정적인 가능성을 보여주는 것으로, 향후 관계 규제기관 및 해당 기업과의 긴밀한 협의를 통해 필요한 인허가를 준비할 것이다.

본 기술은 상용화되어 적용성이 입증되면 동일한 폐기물이 발생한 다른 국가에도 수출될 수 있을 것으로 보이며, 기술개발 과정에서 사용된 개념과 단위 공정 기술들은 현재 국내에서 발생하는 다양한 방사성폐기물의 처리를 위한 고도의 기반 기술이 될 수 있을 것으로 기대한다.

KAIF

[참고문헌]

- 1) R.I. Foster, M.O. Oh, K.Lee, K.-W. Kim, pilot scale treatment of a spent uranium catalyst Formally Used in the SOHIO Process: Pilot Plant Verification of the SENSEI Process, ACS omega, 2020, 5, 10939.
- 2) K.-W. Kim, M.-J. Kim, M.-K Oh, J. Kim, H.-H. Sung, R.O. Foster, K.Y. Lee, Development of a treatment process and immobilization method for the volume reduction of uranium-bearing spent catalysts for final disposal, J. Nucl. Sci. & Tech, 2018, 55(12), 1459.
- 3) R.I. Foster, K.-W. Kim, K. Lee, Uranyl phosphate (MUO_2PO_4 , $M = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$) precipitation for uranium sequestering: formation and physicochemical characterisation, J. Radioanal. & Nucl. Chem., 2020, 324, 1265.
- 4) K.-W. Kim, R.I. Foster, J. Kim, H.-H Sung, D. Yang, W.-J. Shon, M.-K. Oh, K.-Y. Lee, Glass-ceramic composite wasteform to immobilize and stabilize a uranium-bearing waste generated from treatment of a spent uranium catalyst, J. Nucl. Mat., 2019, 516, 238.
- 5) 김광욱, 손성준, 김지민, 포스터 리차드, 이근영, Evaluation of Characteristics of Anisotropic Deformation in Manufacturing of Large-scale Glass-ceramic Composite Sintered Body, JNFCWT, 2020, 18(1), 31.