



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년09월17일
(11) 등록번호 10-1553895
(24) 등록일자 2015년09월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G21F 9/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0167699(분할)

(22) 출원일자 2014년11월27일

심사청구일자 2014년11월27일

(65) 공개번호 10-2015-0051928

(43) 공개일자 2015년05월13일

(62) 원출원 특허 10-2013-0133088

원출원일자 2013년11월04일

심사청구일자 2013년11월04일

(56) 선행기술조사문헌

JP3940632 B2*

KR100767053 B1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국원자력연구원

대전광역시 유성구 대덕대로989번길 111(덕진동)

(72) 발명자

이창화

대전광역시 유성구 배울2로 3, 804동 301호 (관평동, 대덕테크노밸리8단지아파트)

전민구

대전광역시 유성구 가정로 63, 110동 903호 (신성동, 럭키하나아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박장원

전체 청구항 수 : 총 11 항

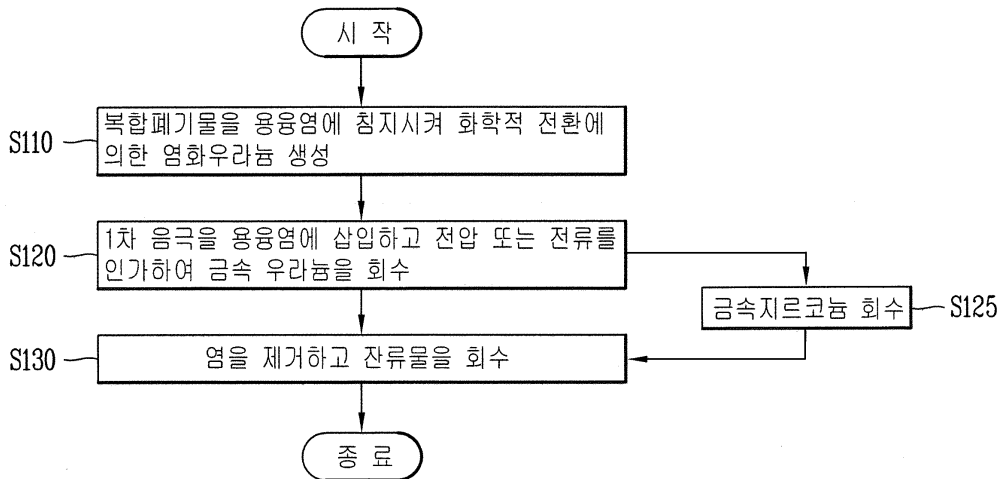
심사관 : 오규환

(54) 발명의 명칭 복합폐기물 처리 방법

(57) 요약

본 발명은 파이로 공정을 위한 우라늄 전해정련 양극 바스켓에서 잔류 폐기물의 분리 및 우라늄을 회수하는 복합 폐기물 처리방법은 제안한다. 본 발명에서 제안하는 복합폐기물 처리방법은, 고온의 용융염에서 화학적 및 전기 화학적 방법을 이용하는 것으로 양극 바스켓에 수용된 복합폐기물을 용융염이 수용된 도가니에 기준전극 및 음극 전극과 함께 침지시키고 기설정된 전압 또는 전류를 인가함으로써 금속 우라늄을 회수할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

강권호

대전광역시 유성구 송림로 20, 201동 301호 (하기동, 송림마을2단지아파트)

박근일

대전광역시 유성구 노은서로 126-5 (노은동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	53313-13
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	원자력연구개발사업
연구과제명	금속폐기물 처리기술 개발
기 여 율	1/1
주관기관	한국원자력연구원
연구기간	2012.03.01 ~ 2017.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

(a1) 산화우라늄, 산화지르코늄, 금속지르코늄 및 귀금속 중 적어도 일부를 포함하며 양극 바스켓에 수용된 전해정련 후의 복합폐기물을 사업화지르코늄이 포함된 용융염에 침지시켜 화학적 전환에 의한 염화우라늄을 생성하는 단계;

(a2) 1차 음극을 상기 용융염 내에 삽입하고 Ag/Ag^+ 기준전극 대비 $-2.2 \sim -0.4$ V의 전압을 인가하여 상기 용융염에 용해된 염화우라늄으로부터 금속 우라늄을 회수하는 단계; 및

(a3) 상기 양극 바스켓 내의 산화지르코늄과 귀금속에 포함된 염을 제거하고 잔류물을 회수하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전해정련 후 복합폐기물의 처리방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a2) 단계와 (a3) 단계 사이에,

(a2') 상기 용융염에 2차 음극을 침지시키고 산화, 환원반응을 촉진하는 개시제로 사업화지르코늄을 선택적으로 첨가하여 상기 양극 바스켓으로부터 금속지르코늄을 회수하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전해정련 후 복합폐기물의 처리방법.

청구항 3

(b1) 산화우라늄, 산화지르코늄, 금속지르코늄 및 귀금속 중 적어도 일부를 포함하며 양극 바스켓에 수용된 전해정련 후의 복합폐기물을 사업화지르코늄이 포함된 용융염에 1차 음극과 함께 침지시키고, 전압 또는 전류를 인가하여 금속지르코늄을 회수하는 단계;

(b2) 상기 사업화지르코늄 또는 추가로 투입된 사업화지르코늄과 상기 산화우라늄을 반응시켜 염화우라늄의 생성을 유도하는 단계;

(b3) 상기 용융염에 2차 음극을 침지시키고 Ag/Ag^+ 기준전극 대비 $-2.2 \sim -0.4$ V의 전압을 인가하여 상기 용융염에 용해된 염화우라늄으로부터 금속 우라늄을 회수하는 단계; 및

(b4) 상기 양극 바스켓 내의 산화지르코늄과 귀금속에 포함된 염을 제거하고 잔류물을 회수하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전해정련 후 복합폐기물의 처리방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

산화, 환원 반응과 관련된 적어도 하나의 단계에서 상기 산화, 환원 반응을 촉진하는 개시제를 사용하고,

상기 개시제의 농도는 상기 용융염 100중량부에 대하여 0.1~40중량부인 것을 특징으로 하는 전해정련 후 복합폐기물의 처리방법.

청구항 5

제2항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 지르코늄의 환원시 Ag/Ag^+ 기준전극 대비 $-1.8 \sim -0.1$ V의 전압 또는 $-0.01 \sim -20$ A/cm²의 전류를 인가하는 것을 특징으로 하는 전해정련 후 복합폐기물의 처리방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용융염은 LiCl, LiCl-KCl, NaCl, NaCl-KCl로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 전해정련 후 복합폐기물의 처리방법.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

산화, 환원 반응과 관련된 적어도 하나의 단계에서 상기 산화, 환원 반응을 촉진하는 개시제를 사용하고,

상기 개시제는 ZrCl₄, ZrF₄, K₂ZrF₆, Li₂O로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 전해정련 후 복합폐기물의 처리방법.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용융염의 온도는 400-900℃인 것을 특징으로 하는 전해정련 후 복합폐기물의 처리방법.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용융염에는 상기 금속지르코늄의 미세구조 개선을 위한 첨가제가 포함되고,

상기 첨가제는 LiF, ZnF₂, AlF₃, CaF₂로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 전해정련 후 복합폐기물의 처리방법.

청구항 11

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 염을 제거하고 잔류물을 회수하는 단계는 잔류하는 염을 제거하는 증류공정을 포함하고,

상기 증류공정은 500~1200℃의 온도와 대기압보다 낮은 압력의 공기 또는 불활성기체 분위기에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 전해정련 후 복합폐기물의 처리방법.

청구항 12

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속지르코늄과 상기 귀금속의 처리시 공기와의 접촉에 의한 급격한 반응의 발생을 방지하도록 이루어지는 산화공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전해정련 후 복합폐기물의 처리방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 파이로 공정의 우라늄 전해정련에서 발생하는 양극 바스켓 내 복합폐기물을 처리하는 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 사용후핵연료(spent nuclear fuel 또는 used nuclear fuel)를 건식 재가공하기 위한 파이로 공정 중 우라늄을 회수하기 위한 전해정련에서 발생하는 양극 바스켓 잔류 폐기물 처리를 위한 공정방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

파이로 공정(pyroprocess)은 사용후핵연료로부터 우라늄을 회수하여 재활용하고, 플루토늄을 비롯한 악티나이드 원소들은 공출시킴으로써 고준위 폐기물의 양을 줄일 수 있는 비핵확산성 사용후핵연료 건식 처리 기술이다.

- [0003] 파이로 공정은 전처리 단계와 후처리 단계로 이루어진다.
- [0004] 전처리 단계는 사용후핵연료 집합체를 해체하고 피복관을 원자로로부터 인출, 절단 및 탈피복하여 사용후핵연료 원료물질을 가공하는 단계이다. 이어지는 후처리 단계는 사용후핵연료 원료물질을 전해환원, 전해정련, 전해제련을 통해 우라늄을 회수하고 초우라늄 화합물을 분리하는 단계이다.
- [0005] 특히, 후처리 단계에서 금속 우라늄 회수를 위한 전해정련 공정 시, 양극 바스켓에는 전해환원에서 미환원된 산화우라늄(U_3O_8), 산화지르코늄(ZrO_2)을 비롯하여 용해되지 않고 남은 금속 우라늄과 지르코늄을 포함한 다양한 귀금속류들이 포함되어 있는 복합폐기물의 형태이기 때문에 폐기물 처리 및 고화가 용이하지 못하며, 연료로 재사용이 가능한 우라늄의 손실이 불가피하다는 문제가 있다.
- [0006] 따라서 이러한 문제를 해결하고 연료로 재사용이 가능한 우라늄을 회수할 수 있는 방법에 대하여 고려될 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 일 목적은 전해정련 후 양극 바스켓에 남은 복합폐기물로부터 잔류 우라늄을 회수하여 파이로 공정의 우라늄 회수율을 향상시키고, 재활용되지 못하는 폐기물의 감축 및 고화체의 안전성을 확보할 수 있는 복합폐기물 처리방법을 제안하기 위한 것이다.
- [0008] 본 발명의 다른 일 목적은 고온의 용융염에서 화학적, 전기화학적 방법을 이용하여 전해정련 양극 폐기물로부터 효과적으로 잔류 우라늄을 분리 및 재활용하고 지르코늄을 비롯한 각종 귀금속과 산화물 등을 함께 또는 분리하여 처리할 수 있는 복합폐기물 처리방법을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 이와 같은 본 발명의 일 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 일 실시예에 따르는 복합폐기물 처리방법은, (a1) 산화우라늄, 산화지르코늄, 금속지르코늄 및 귀금속 중 적어도 일부를 포함하며 양극 바스켓에 수용된 복합폐기물을 사염화지르코늄이 포함된 용융염에 침지시켜 화학적 전환에 의한 염화우라늄을 생성하는 단계, (a2) 1차 음극을 상기 용융염 내에 삽입하고 전압 또는 전류를 인가하여 상기 용융염에 용해된 염화우라늄으로부터 금속 우라늄을 회수하는 단계, (a3) 상기 양극 바스켓 내의 산화지르코늄과 귀금속에 포함된 염을 제거하고 잔류물을 회수하는 단계를 포함한다.
- [0010] 본 발명과 관련한 일 예에 따르면, 복합폐기물 처리방법은 상기 (a2) 단계와 (a3) 단계 사이에, (a2') 상기 용융염에 2차 음극을 침지시키고 산화, 환원반응을 촉진하는 개시제로 사염화지르코늄을 선택적으로 첨가하여 상기 양극 바스켓으로부터 금속지르코늄을 회수하는 단계를 더 포함한다.
- [0011] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따르는 복합폐기물 처리방법은, (b1) 산화우라늄, 산화지르코늄, 금속지르코늄 및 귀금속 중 적어도 일부를 포함하며 양극 바스켓에 수용된 복합폐기물을 사염화지르코늄이 포함된 용융염에 1차 음극과 함께 침지시키고 전압 또는 전류를 인가하여 금속지르코늄을 회수하는 단계, (b2) 상기 사염화지르코늄 또는 추가로 투입된 사염화지르코늄과 상기 산화우라늄을 반응시켜 염화우라늄의 생성을 유도하는 단계, (b3) 상기 용융염에 2차 음극을 침지시키고 전압 또는 전류를 인가하여 상기 염화우라늄으로부터 금속 우라늄을 회수하는 단계, 및 (b4) 상기 양극 바스켓 내의 산화지르코늄과 귀금속에 포함된 염을 제거하고 잔류물을 회수하는 단계를 포함한다.
- [0012] 또한 본 발명의 또 다른 실시예에 따르는 복합폐기물 처리방법은, (c1) 산화우라늄, 산화지르코늄, 금속지르코늄 및 귀금속 중 적어도 일부를 포함하며 바스켓에 수용된 복합폐기물을 음극으로 이용하도록 산화리튬이 포함된 제1용융염에 양극과 함께 침지시키고 산화물을 금속으로 환원하는 단계, (c2) 환원된 금속이 수용된 상기 바스켓을 양극으로 이용하도록 사염화지르코늄이 포함된 제2용융염에 1차 음극과 함께 침지시키고 전압 또는 전류를 인가하여 금속지르코늄을 회수하는 단계, (c3) 상기 1차 음극을 2차 음극으로 교체하고 전압 또는 전류를 인가하여 우라늄을 회수하는 단계, 및 (c4) 상기 바스켓 내의 귀금속에 포함된 염을 제거하고 잔류물을 회수하는 단계를 포함한다.
- [0013] 또한 본 발명의 또 다른 실시예에 따르는 복합폐기물 처리방법은, (d1) 산화우라늄, 산화지르코늄, 금속지르코늄 및 귀금속 중 적어도 일부를 포함하는 복합폐기물을 반응기에서 염소가 포함된 가스로 반응시켜 염화물로 만

드는 단계, (d2) 회수물인 사업화지르코늄과, 잔류물인 산화우라늄, 산화지르코늄 및 귀금속을 양극 바스켓에 수용시킨 후 1차 음극과 함께 용융염에 침지시키고 전압 또는 전류를 인가하여 귀금속을 회수하는 단계, (d3) 상기 1차 음극을 2차 음극으로 교체하고 전압 또는 전류를 인가하여 금속지르코늄을 회수하는 단계, (d4) 상기 2차 음극을 3차 음극으로 교체하고 전압 또는 전류를 인가하여 우라늄을 회수하는 단계, 및 (d4) 상기 양극 바스켓에 포함된 잔류염을 제거하고 산화지르코늄을 회수하는 단계를 포함한다.

- [0014] 본 발명과 관련한 다른 일 예에 따르면, 상기 개시제의 농도는 상기 용융염 100중량부에 대하여 0.1~40중량부이다.
- [0015] 본 발명과 관련한 다른 일 예에 따르면, 상기 지르코늄의 환원시 Ag/Ag^+ 기준전극 대비 $-1.8 \sim -0.1$ V의 전압 또는 $-0.01 \sim -20$ A/cm²의 전류를 인가한다.
- [0016] 본 발명과 관련한 다른 일 예에 따르면, 상기 우라늄의 환원시 Ag/Ag^+ 기준전극 대비 $-2.2 \sim -0.4$ V의 전압 또는 $-0.01 \sim -20$ A/cm²의 전류를 인가한다.
- [0017] 본 발명과 관련한 다른 일 예에 따르면, 상기 용융염은 LiCl, LiCl-KCl, NaCl, NaCl-KCl로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함한다.
- [0018] 본 발명과 관련한 다른 일 예에 따르면, 상기 개시제는 ZrCl₄, ZrF₄, K₂ZrF₆, Li₂O로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함한다.
- [0019] 본 발명과 관련한 다른 일 예에 따르면, 상기 용융염의 온도는 400~900℃이다.
- [0020] 본 발명과 관련한 다른 일 예에 따르면, 상기 용융염에는 상기 금속지르코늄의 미세구조 개선을 위한 첨가제가 포함되고, 상기 첨가제는 LiF, ZnF₂, AlF₃, CaF₂로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함된다.
- [0021] 본 발명과 관련한 다른 일 예에 따르면, 상기 염을 제거하고 잔류물을 회수하는 단계는 잔류하는 염을 제거하는 증류공정을 포함하고, 상기 증류공정은 500~1200℃의 온도와 대기압보다 낮은 압력의 공기 또는 불활성기체 분위기에서 이루어진다.
- [0022] 본 발명과 관련한 다른 일 예에 따르면, 상기 염소가 포함된 가스는 염소가스가 10~80%의 농도로 아르곤(Ar)에 희석되어 있다.
- [0023] 상기 혼합염소가스의 유속은 5 ~ 300ccm일 수 있다.
- [0024] 본 발명과 관련한 다른 일 예에 따르면, 상기 복합폐기물 처리방법은 상기 금속지르코늄과 상기 귀금속의 처리시 공기와의 접촉에 의한 급격한 반응의 발생을 방지하도록 이루어지는 산화공정을 더 포함한다.
- [0025] 본 발명과 관련한 다른 일 예에 따르면, 상기 복합폐기물 처리방법은 상기 (d1) 단계 이전에, (d0) 염을 제거하는 단계를 더 포함한다.
- [0026] 본 발명과 관련한 다른 일 예에 따르면, 상기 귀금속의 회수시 Ag/Ag^+ 기준전극 대비 $-1.5 \sim +0.1$ V의 전압 또는 $-0.01 \sim -20$ A/cm²의 전류를 인가한다.

발명의 효과

- [0027] 상기와 같은 구성의 본 발명에 의하면, 산화우라늄과 지르코늄 및 귀금속이 포함된 복합폐기물을 용융염에 침지시키고 사업화지르코늄을 이용한 화학적 및 전기화학적 방법을 통해 우라늄을 복합폐기물로부터 분리할 수 있으므로, 파이로 공정의 우라늄 회수율을 높일 수 있고 회수된 우라늄을 재활용할 수 있으며 재활용되지 못하는 폐기물의 양을 감소시킬 수 있다.
- [0028] 또한 본 발명은, 복합폐기물의 성격에 맞게 우라늄을 분리하고 폐기물을 처리할 수 있으므로, 건전한 고화체를 효율적으로 제조하는 기반을 마련할 수 있다.
- [0029] 또한 본 발명은, 하나의 반응기에서 단계적으로 전극을 교체하며 처리를 수행하므로 복합폐기물 처리에 필요한 장치의 수를 최소화할 수 있고, 우라늄 및 지르코늄 등의 금속을 재활용할 수 있으므로 경제적 효과도 인정된다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1 및 도 2는 각각 본 발명의 일 실시예에 관련된 복합폐기물 처리방법의 흐름도와 개념도.
- 도 3 및 도 4는 각각 본 발명의 다른 실시예에 관련된 복합폐기물 처리방법의 흐름도와 개념도.
- 도 5 및 도 6은 각각 본 발명의 또 다른 실시예에 관련된 복합폐기물 처리방법의 흐름도와 개념도.
- 도 7 및 도 8은 각각 본 발명의 또 다른 실시예에 관련된 복합폐기물 처리방법의 흐름도와 개념도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하, 본 발명에 관련된 복합폐기물 처리방법에 대하여 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 본 명세서에서는 서로 다른 실시예라도 동일·유사한 구성에 대해서는 동일·유사한 참조번호를 부여하고, 그 설명은 처음 설명으로 갈음한다. 본 명세서에서 사용되는 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0032] 먼저, 하기의 표 1은 HSC 전산코드를 이용하여 500℃에서 다양한 핵종에 대해 사업화지르코늄과의 화학적 반응의 가역성을 나타낸 표이다. 원소 표시 U는 우라늄, TRU는 초우라늄, NM은 귀금속을 나타낸다.

표 1

Elements	Reactions	T(°C)	deltaH (kJ)	deltaS (J/K)	deltaG (kJ)	K
U	U3O8 + 4ZrCl4 = 3UCl3 + 4ZrO2 + 3.5Cl2(g)	500.000	-465.887	381.035	171.290	2.670E-012
	UO2 + ZrCl4 = UCl4 + ZrO2	500.000	-57.079	-15.011	-45.473	1.182E+003
	4UO2 + 3ZrCl4 + Zr = 4UCl3 + 4ZrO2	500.000	-586.081	-72.738	-529.844	6.304E+035
	U3O8 + 2.25ZrCl4 + 1.75Zr = 3UCl3 + 4ZrO2	500.000	-1225.426	-106.378	-1143.179	1.740E+077
TRU	NpO2 + ZrCl4 = NpCl4 + ZrO2	500.000	-34.407	-18.096	-20.417	2.396E+001
	PuO2 + ZrCl4 = PuCl4 + ZrO2	500.000	-43.650	-14.170	-32.694	1.618E+002
	Am2O3 + 1.5ZrCl4 = 2AmCl3 + 1.5ZrO2	500.000	-448.151	-38.437	-418.433	1.871E+028
NM	Cm2O3 + 1.5ZrCl4 = 2CmCl3 + 1.5ZrO2	500.000	-491.245	-111.587	-404.971	2.304E+027
	SnO2 + ZrCl4 = SnCl4(l) + ZrO2	500.000	-60.300	96.587	-134.977	1.318E+009
	2RuO2 + 2ZrCl4 = 2RuCl3 + 2ZrO2 + Cl2(g)	500.000	-98.057	86.306	-164.784	1.361E+011
	2PdO + ZrCl4 = 2PdCl2 + ZrO2	500.000	-229.230	23.045	-247.047	4.922E+016
	Rh2O3 + 1.5ZrCl4 = 2RhCl2 + 1.5ZrO2 + Cl2(g)	500.000	-151.901	163.277	-278.139	6.207E+018
	MoO3 + 1.5ZrCl4 = MoCl2 + 1.5ZrO2 + 2Cl2(g)	500.000	-257.995	237.230	-74.580	9.139E+006
AMFP	2MoO3 + Zr + 2ZrCl4 = 2MoCl2 + 3ZrO2 + 2Cl2(g)	500.000	-450.475	195.939	-601.965	4.706E+040
	2MoO3 + ZrCl4 + 2Zr = 2MoCl2 + 3ZrO2	500.000	-1416.939	-82.583	-1353.090	2.651E+091
AEFP	Cs2O2 + ZrCl4 = 2CsCl + ZrO2 + Cl2(g)	500.000	-567.492	106.848	-650.101	8.414E+043
	2BaO + ZrCl4 = 2BaCl2 + ZrO2	500.000	-736.329	-30.134	-713.031	1.503E+048
Lanthanides	2SrO + ZrCl4 = 2SrCl2 + ZrO2	500.000	-602.378	-8.851	-595.535	1.730E+040
	La2O3 + 1.5ZrCl4 = 2LaCl3 + 1.5ZrO2	500.000	-525.832	-45.422	-490.714	1.431E+033
	2CeO2 + 2ZrCl4 = 2CeCl3 + 2ZrO2 + Cl2(g)	500.000	-172.188	128.274	-271.363	2.163E+018
	Pr12O22 + 11ZrCl4 = 12PrCl3 + 11ZrO2 + 4Cl2(g)	500.000	-1252.266	207.639	-1412.803	2.871E+095
	Nd2O3 + 1.5ZrCl4 = 2NdCl3 + 1.5ZrO2	500.000	-455.505	-47.047	-419.130	2.085E+028
	Pm2O3 + 1.5ZrCl4 = 2PmCl3 + 1.5ZrO2	500.000	-534.044	-271.797	-323.904	7.674E+021
	Sm2O3 + 1.5ZrCl4 = 2SmCl3 + 1.5ZrO2	500.000	-410.860	-40.299	-379.702	4.520E+025
	Eu2O3 + 1.5ZrCl4 = 2EuCl3 + 1.5ZrO2	500.000	-401.327	-45.575	-366.091	5.438E+024
	Gd2O3 + 1.5ZrCl4 = 2GdCl3 + 1.5ZrO2	500.000	-349.732	-43.979	-315.730	2.152E+021
	Etc.	2TcO2 + 2ZrCl4 = 2TcCl3 + 2ZrO2 + Cl2(g)	500.000	93.179	171.152	-39.147
Y2O3 + 1.5ZrCl4 = 2YCl3 + 1.5ZrO2		500.000	-279.244	-27.931	-257.649	2.561E+017

- [0033] 상기 표 1에서 deltaG가 0보다 작은 값이면 안정화되는 반응을 나타내고, 속도 상수 K가 0보다 큰 값이면 자발적인 반응이 일어나는 것을 나타낸다. 표 1에 따르면, 복합폐기물 내에 포함되어 있는 산화우라늄이 열역학적으로 사업화지르코늄에 의해 염화우라늄으로 전환이 가능하고, 용융염 속에 용해된 염화우라늄을 전기화학적으로 환원시킴으로써 음극으로 분리 및 회수할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0034] 상기 표 1에서 deltaG가 0보다 작은 값이면 안정화되는 반응을 나타내고, 속도 상수 K가 0보다 큰 값이면 자발적인 반응이 일어나는 것을 나타낸다. 표 1에 따르면, 복합폐기물 내에 포함되어 있는 산화우라늄이 열역학적으로 사업화지르코늄에 의해 염화우라늄으로 전환이 가능하고, 용융염 속에 용해된 염화우라늄을 전기화학적으로 환원시킴으로써 음극으로 분리 및 회수할 수 있음을 확인할 수 있다.

- [0035] 도 1 및 도 2는 각각 본 발명의 일 실시예에 관련된 복합폐기물 처리방법의 흐름도와 개념도이다.
- [0036] 복합폐기물 처리방법은 염화우라늄을 생성하는 단계(S110), 금속우라늄을 회수하는 단계(S120) 및 염을 제거하고 잔류물을 회수하는 단계(S130)를 포함한다.
- [0037] 먼저, 염화우라늄을 생성하는 단계(S110)는 복합폐기물을 용융염에 침지시킨다. 복합폐기물은 산화우라늄, 산화지르코늄, 금속지르코늄 및 귀금속을 포함한다. 용융염은 LiCl, LiCl-KCl, NaCl, NaCl-KCl로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함한다. 도 1b에 도시된 예에서는 LiCl-KCl 용융염(500℃) 내에 염화우라늄 생성을 촉진하기 위한 사업화지르코늄이 포함된다.
- [0038] 용융염에는 지르코늄의 회수시 미세구조 개선을 위한 첨가제가 포함될 수 있으며, 첨가제에는 LiF, ZnF2, AlF3,

CaF₂로 이루어진 균으로부터 선택된 적어도 하나가 포함될 수 있다.

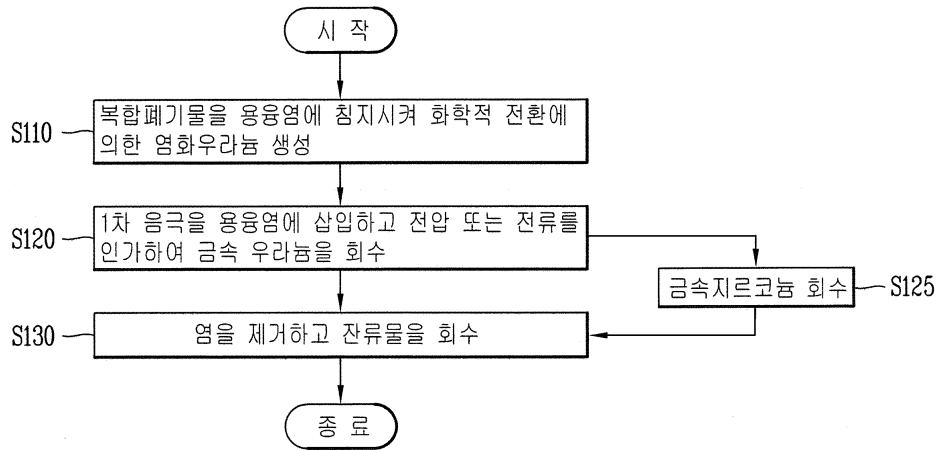
- [0039] 사용후핵연료의 우라늄 전해정련 후 양극 바스켓에 잔류하는 복합폐기물 분리장치는 도가니, 바스켓, 기준전극과 음극전극, 전원공급장치를 포함한다. 바스켓은 메쉬(mesh) 또는 다공성의 금속막이나 세라믹으로 이루어질 수 있으며, 바스켓의 재질은 지르코늄과 우라늄보다 환원전위가 높을 수 있다. 상기 복합폐기물을 양극바스켓에 수용된 상태로 용융염이 수용된 도가니에 침지시킨다.
- [0040] 복합폐기물을 용융염에 침지시키고 소정 시간 반응시키면 화학적 전화에 의해 산화우라늄이 염화우라늄으로 전환된다(U_xO_y → UCl₃ 또는 UCl₄). 바스켓에 포함된 복합폐기물이 용융염 내에서 사염화지르코늄과 활발히 화학반응할 수 있도록 교환하는 과정을 추가할 수 있다. 염화우라늄은 용융염 속에 용해된다.
- [0041] 다음으로, 1차 음극을 용융염에 삽입하고 전압 또는 전류를 인가하여 염화우라늄으로부터 금속 우라늄을 회수한다(S120).
- [0042] 기준전극과 음극전극은 용융염에 내에 침지되며, 음극전극에서는 전기화학적 산화환원 반응에 따라 우라늄, 지르코늄 또는 귀금속을 회수할 수 있다. 금속 우라늄을 회수하는 단계(S120)에서는 1차 음극을 용융염에 삽입하고 전원공급장치를 이용해 Ag/Ag⁺ 기준전극 대비 -2.2 ~ -0.4 V의 전압 또는 -0.01 ~ -20 A/cm²의 전류를 인가하면 용융염 속에 용해된 염화우라늄이 1차 음극에 석출되며 이로부터 금속우라늄을 회수할 수 있다.
- [0043] 마지막으로, 잔류물을 회수하는 단계(S130)에서는 바스켓 내의 산화지르코늄과 귀금속에 포함된 염을 제거한다. 최종적으로 남은 폐기물의 고화를 위해 잔류하는 염을 제거하는 증류공정의 조건은 500~1200℃의 온도 및 대기압보다 낮은 압력의 공기, 진공 또는 불활성기체 분위기에서 이루어질 수 있다. 염을 제거하고 나면 잔류물을 회수할 수 있다. 회수된 잔류물은 금속, 유리, 세라믹 또는 혼합 고화매질을 사용하여 고화시킬 수 있다.
- [0044] 복합폐기물 처리방법은 금속 우라늄을 회수하는 단계(S120)와 잔류물을 회수하는 단계(S130) 사이에 금속지르코늄을 회수하는 단계를 더 포함할 수 있다(S125).
- [0045] 용융염에 2차 음극을 침지시키고 필요에 따라 산화 환원 반응을 촉진하는 개시제로 사염화지르코늄을 선택적으로 첨가한다. 그리고 전원공급장치를 이용하여 Ag/AgCl 기준전극 대비 -1.8 ~ -0.1 V의 전압 또는 -0.01 ~ -20 A/cm²의 전류를 인가하면 금속지르코늄을 추가적으로 회수함으로써 산화물과 분리 처리할 수 있다.
- [0046] 개시제로 사용할 수 있는 재료에는 ZrCl₄, ZrF₄, K₂ZrF₆, Li₂O가 포함될 수 있다.
- [0047] *도 3 및 도 4는 각각 본 발명의 다른 실시예에 관련된 복합폐기물 처리방법의 흐름도와 개념도이다.
- [0048] 복합폐기물 처리방법은 금속지르코늄을 회수하는 단계(S210), 염화우라늄을 생성하는 단계(S220), 금속우라늄을 회수하는 단계(S230) 및 염을 제거하고 잔류물을 회수하는 단계(S240)을 포함한다.
- [0049] 금속지르코늄을 회수하는 단계(S210)는 양극 바스켓에 수용된 복합폐기물을 사염화지르코늄이 포함된 용융염에 1차 음극과 함께 침지시키고, 전원공급장치를 이용해 전압 또는 전류를 인가한다.
- [0050] 복합폐기물은 도 1a 및 도 1b에서 설명한 실시예와 마찬가지로 산화우라늄, 산화지르코늄, 금속지르코늄 및 귀금속을 포함할 수 있으며, 용융염(500℃)은 LiCl-KCl을 포함할 수 있다. 그리고 용융염에는 산화, 환원반응의 촉진을 위한 사염화지르코늄이 첨가될 수 있다.
- [0051] 전원공급장치를 이용해 전압 또는 전류를 인가하면 1차 음극에 지르코늄이 석출되며, 이로부터 금속지르코늄을 회수할 수 있다.
- [0052] 다음으로, 화학적 반응을 이용해 염화우라늄을 생성한다(S220).
- [0053] 금속지르코늄을 회수하고 난 후 소정 시간 동안 사염화지르코늄과 산화우라늄을 반응시키면 염화우라늄이 생성된다.
- [0054] 이어서, 염화우라늄으로부터 금속우라늄을 회수한다(S230).
- [0055] 용융염에 2차 음극을 침지시키고 전압 또는 전류를 인가하면 용융염 내에 생성된 염화우라늄을 금속우라늄으로 회수할 수 있다.
- [0056] 마지막으로, 염을 제거하고 잔류물을 회수하는 단계(S240)는 양극 바스켓 내의 산화지르코늄과 귀금속에 포함된

염을 제거하는 단계이다. 양극 바스켓에 남아 있는 산화지르코늄과 귀금속을 함께 고화처리하거나 필요에 따라 3차 음극을 침지시켜 귀금속을 회수 및 분리할 수도 있다.

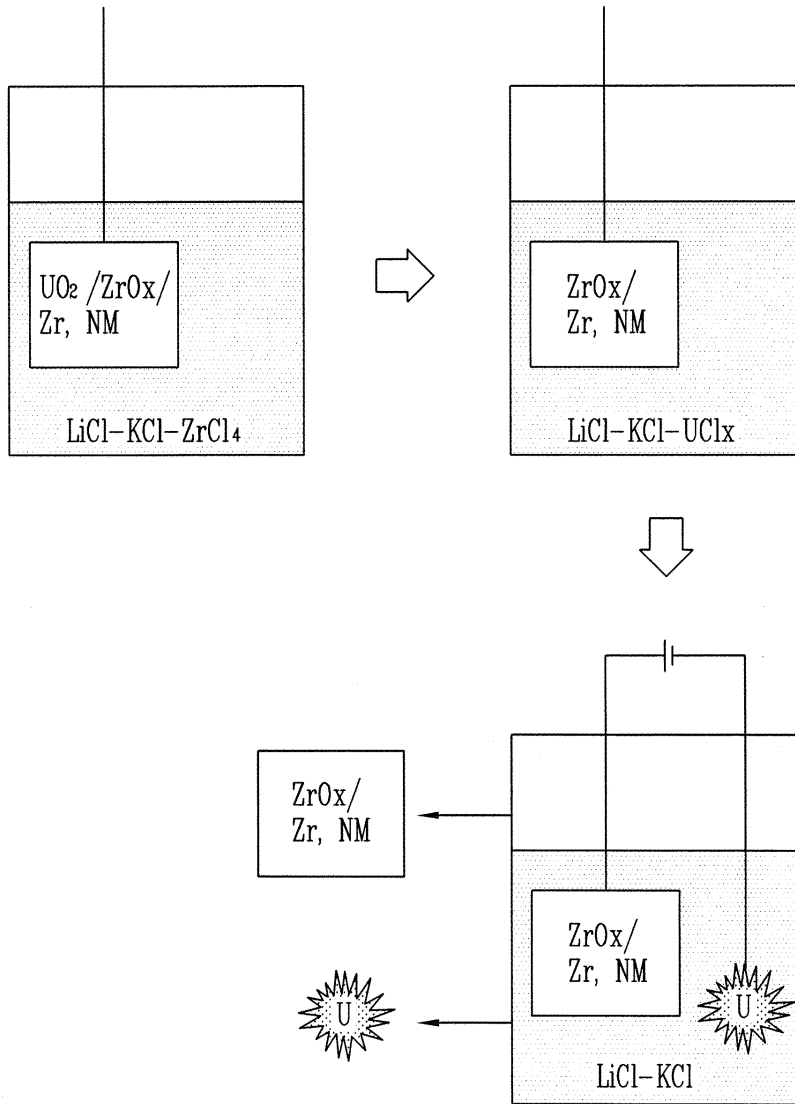
- [0057] 도 5 및 도 6은 각각 본 발명의 또 다른 실시예에 관련된 복합폐기물 처리방법의 흐름도와 개념도이다.
- [0058] 복합폐기물 처리방법은 산화물을 금속으로 환원하는 단계(S310), 금속지르코늄을 회수하는 단계(S320), 우라늄을 회수하는 단계(S330) 및 염을 제거하고 잔류물을 회수하는 단계(S340)를 포함한다.
- [0059] 먼저, 산화물을 금속으로 환원하는 단계(S310)는 복합폐기물을 산화리튬이 포함된 650℃의 염화리튬 제1용융염에 양극과 함께 침지한 뒤 전위를 가해 산화물을 금속으로 환원시킨다.
- [0060] 이어서, 환원된 금속을 포함하는 바스켓을 사염화지르코늄이 포함된 500℃ LiCl-KCl 제2용융염에 1차 음극과 함께 침지시키고 전압 또는 전류를 인가하여 금속지르코늄을 회수한다(S320).
- [0061] 다음으로, 1차 음극을 2차 음극으로 교체하고 개시제로 염화우라늄을 첨가한 후 전압 또는 전류를 인가하여 우라늄을 회수한다(S330).
- [0062] 마지막으로, 바스켓 내의 귀금속에 포함된 염을 제거하고 잔류물을 회수하여 귀금속을 분리 처리한다(S340).
- [0063] 도 7 및 도 8은 각각 본 발명의 또 다른 실시예에 관련된 복합폐기물 처리방법의 흐름도와 개념도이다.
- [0064] 복합폐기물 처리방법은 염화물을 생성하는 단계(S410), 귀금속을 회수하는 단계(S420), 금속지르코늄을 회수하는 단계(S430), 우라늄을 회수하는 단계(S440) 및 염을 제거하고 잔류물을 회수하는 단계(S450)를 포함한다.
- [0065] 먼저, 염화물을 생성하는 단계는 복합폐기물을 염소화장치에 넣고 적절한 온도에서 혼합염소가스를 투입하고 반응시켜 산화우라늄, 지르코늄, 귀금속을 기상으로 염소화시킨다(S410). 혼합염소가스는 염소가스의 농도가 10~80%로 아르곤(Ar)에 희석되어 있는 것이며, 혼합염소가스의 유속은 5~300ccm이 바람직하다. 이때 효과적인 염소화 반응을 위해 복합폐기물에 잔류하는 염을 휘발하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0066] 다음으로, 귀금속을 회수하는 단계(S420)에서는 회수물인 사염화지르코늄과, 잔류물인 산화우라늄, 산화지르코늄 및 귀금속을 양극 바스켓에 수용시킨 후 LiCl-KCl 용융염에 1차 음극과 함께 침지시킨다. 그리고, 전압 또는 전류를 인가하여 귀금속을 회수한다. 상기 귀금속의 회수시 Ag/Ag^+ 기준전극 대비 $-1.5 \sim +0.1V$ 의 전압 또는 $-0.01 \sim -20 A/cm^2$ 의 전류를 인가할 수 있다.
- [0067] 이어서, 1차 음극을 2차 음극으로 교체하고 전압 또는 전류를 인가하여 금속지르코늄을 회수하고(S430), 다시, 2차 음극을 3차 음극으로 교체하고 전압 또는 전류를 인가하여 우라늄을 회수한다(S440). 이때 산화우라늄은 사염화지르코늄에 의해 염화우라늄으로 되어 회수된다.
- [0068] 마지막으로, 염을 제거하고 잔류물을 회수하는 단계(S450)에서는 잔류하는 산화지르코늄을 분리하여 고화 처리한다.
- [0069] 이상에서 설명된 복합폐기물 처리방법은 상기 설명된 실시예들의 구성과 방법에 한정되는 것이 아니라, 상기 실시예들은 다양한 변형이 이루어질 수 있도록 각 실시예들의 전부 또는 일부가 선택적으로 조합되어 구성될 수도 있다.

도면

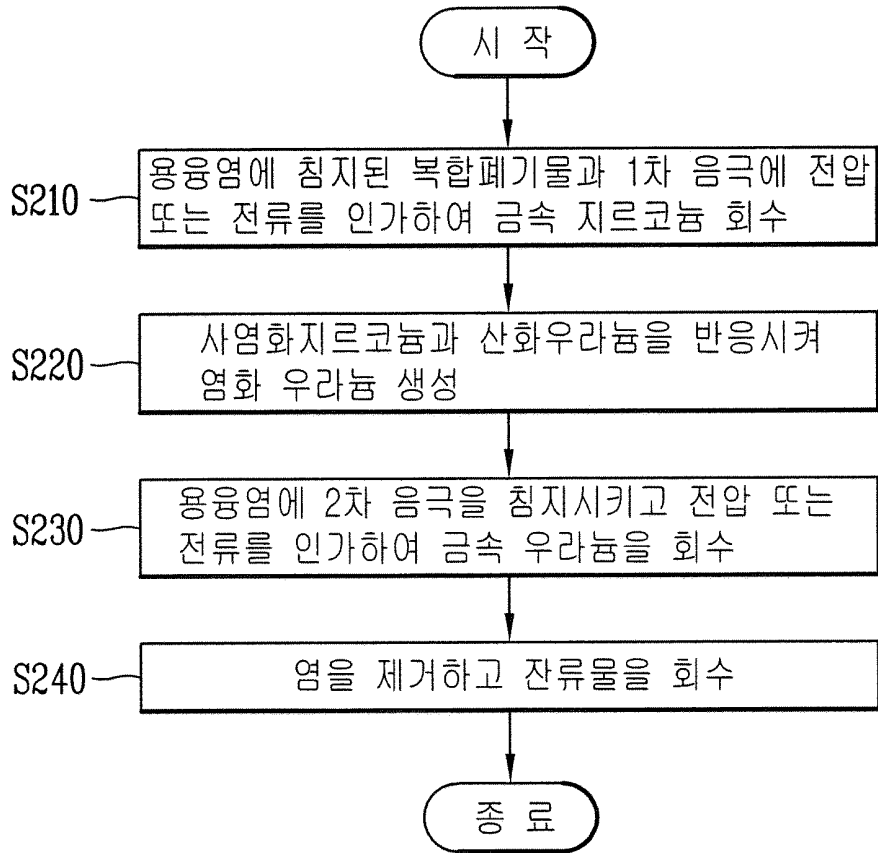
도면1



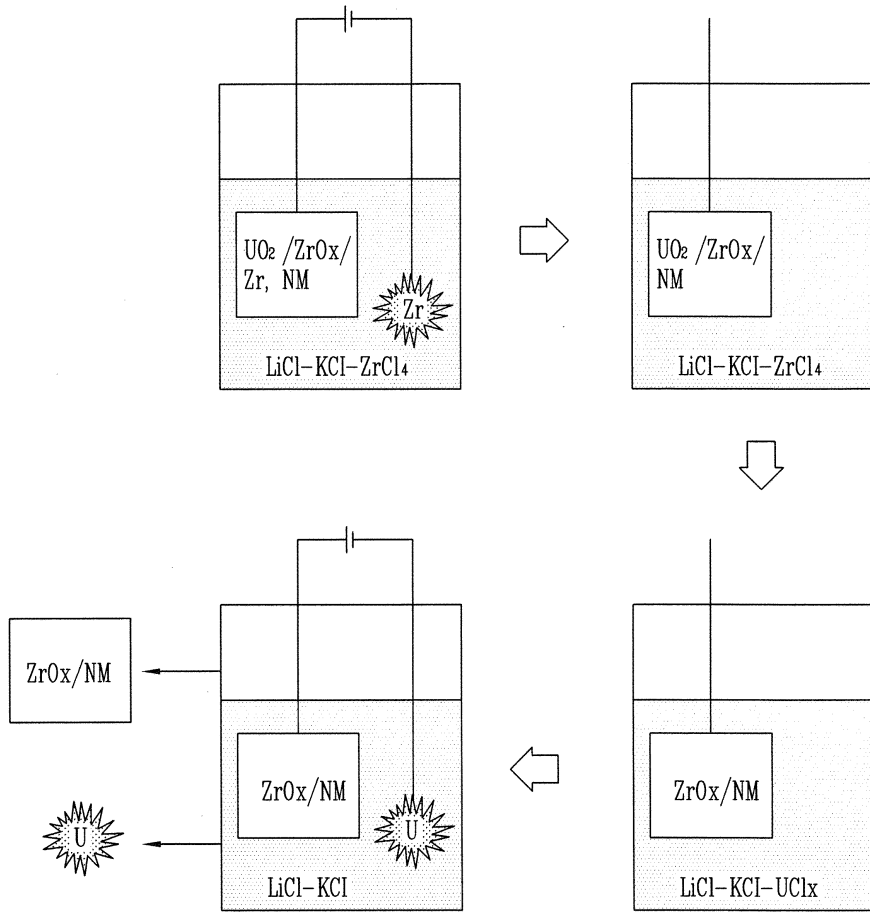
도면2



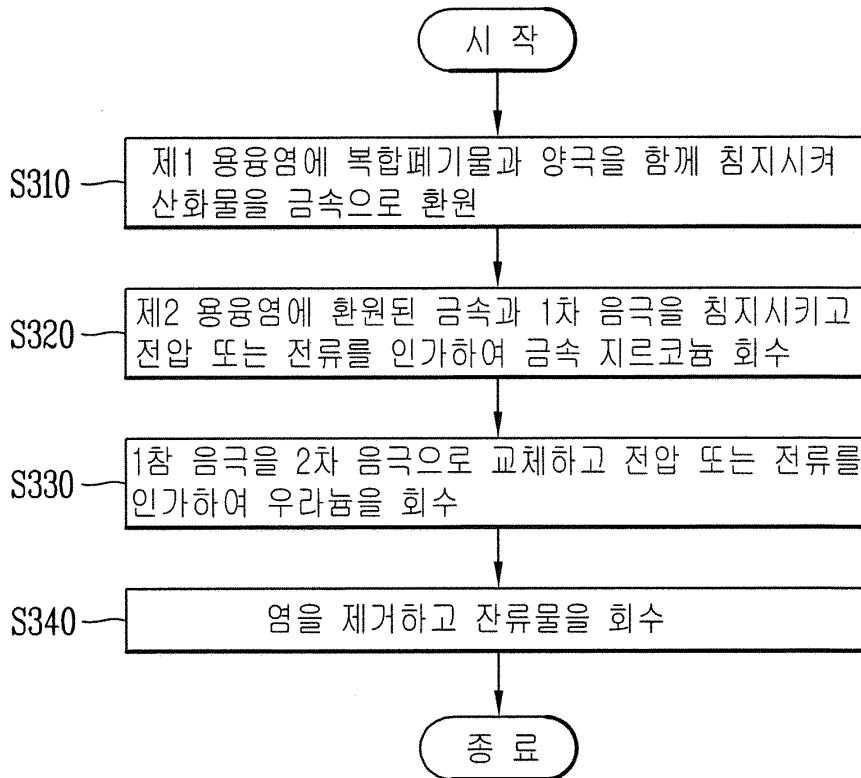
도면3



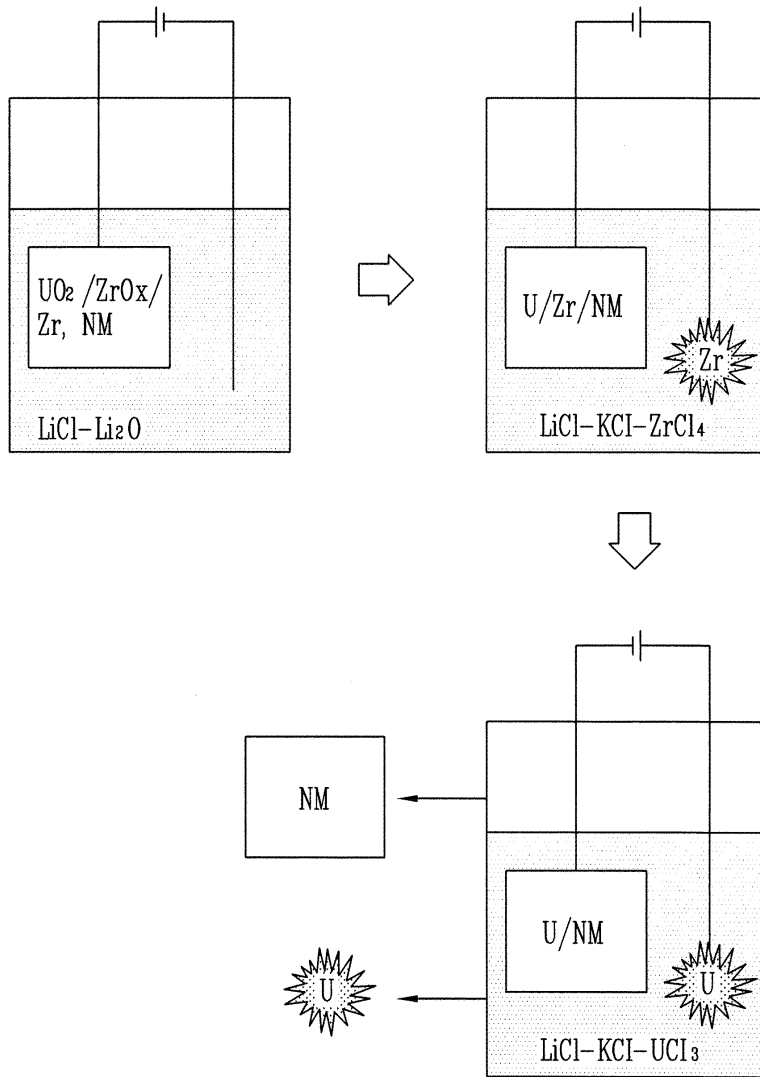
도면4



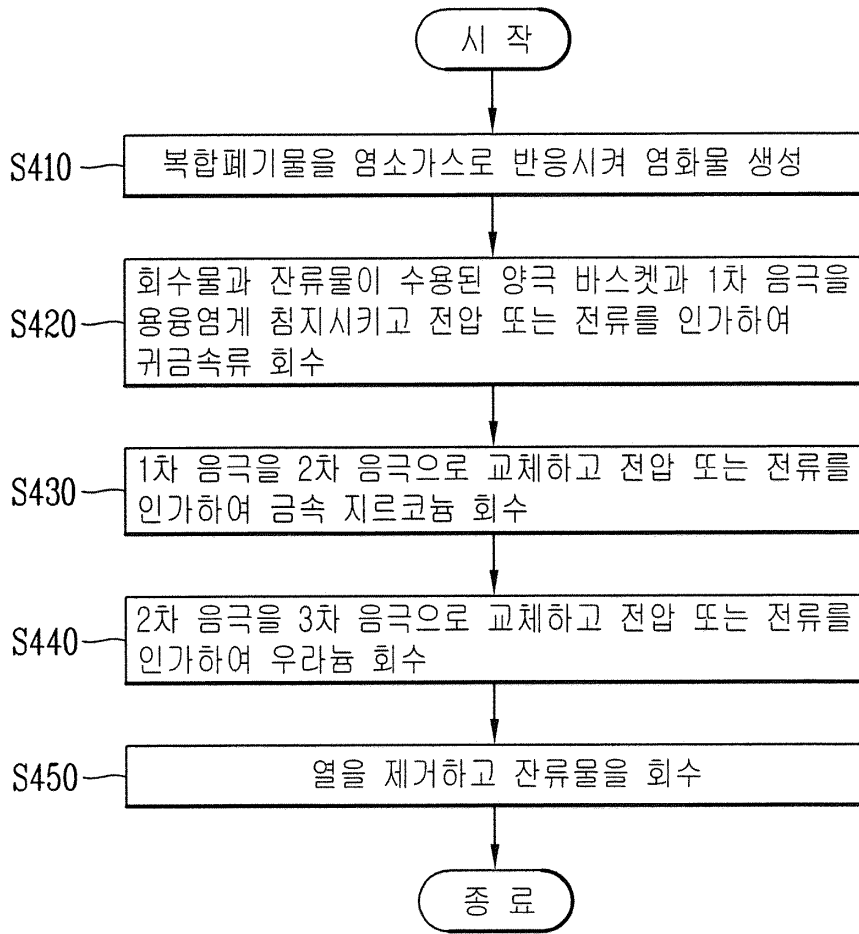
도면5



도면6



도면7



도면8

