

Zone freezing 방법을 이용한 금속핵연료 Pyroprocessing 발생 LiCl-KCl 공융염 폐기물 처리

조용준, 양희철, 은희철, 이한수, 김인태

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

choyj@kaeri.re.kr

1. 서론

사용후 금속핵연료의 pyroprocessing 공정에서는 Cs 및 Sr과 같은 1,2족 핵종과 희토류핵종을 포함하고 있는 LiCl-KCl 공융염폐기물이 발생한다. 이러한 공융염폐기물은 모두 안정된 형태로 고화처리되어 영구처분 되어야 하므로 공융염폐기물의 양을 줄이는 것은 전체적인 pyroprocessing 공정의 경제성 뿐만 아니라 환경친화성을 높여 pyroprocessing에 대한 국민적수용성을 증대시킬 수 있다. 발생하는 공융염폐기물의 양을 줄이기 위해서는 공융염폐기물내 포함되어 있는 핵종만을 분리하여 분리된 핵종만을 고화처리하고 나머지 정제된 공융염은 pyroprocessing 공정에 재사용하는 방법을 사용할 수 있다. 공융염폐기물 내 포함되어 있는 희토류 핵종의 경우 산소와의 반응으로 산화/침전시켜 99%이상 분리할 수 있다. 1, 2족 핵종의 경우는 제올라이트를 이용하여 이온교환을 통해 분리하는 연구가 미국의 INL을 중심으로 이루어지고 있으나 현재까지 높은 핵종분리효율을 나타내고 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 공융염폐기물 내 존재하는 1,2족 핵종의 경우 zone freezing 공정을 이용하여 농축분리하는 연구와 산소분산 및 zone freezing 공정의 순차적으로 이용하는 SQS(Sequential separation)방법을 이용하여 모든 핵종을 분리하는 공정에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험 및 결과

본 연구에서 사용한 zone freezing 장치는 크게 용융부, 단열부 그리고 냉각부로 구성되어 있다. zone freezing 공정에서 냉각속도는 결정화가 형성되는 속도를 결정하고 이러한 결정화 속도는 불순물들의 분리를 결정하므로 매우 중요한 변수이다. 본 실험에서는 결정화속도를 용기의 상승속도를 변화시키므로 변화하였다. 실험변수로 초기 공융염의 온도(400 - 500℃)와 용기 상승속도(1.7-5.7 mm/hr)를 사용하였다.

2.1. zone freezing을 이용한 Cs/Sr 농축/분리

Zone freezing 공정에서 불순물들의 농축특성은 분리계수(segregation coefficient), K로 나타낼 수 있다. K는 식(1)을 통해서 실험적으로 얻을 수 다.

$$C(h) = KC_0 \left(1 - \frac{h}{h_0}\right)^{K-1} \quad (1)$$

식(1)에서 C(h)는 높이 h에서 결정내에 포함되어 있는 불순물의 농도이고 C₀는 초기 불순물의 농도, h₀는 전체 결정체의 높이 그리고 K는 분리계수이다. K값을 가지고 결정화로 형성된 고상 물질내에 존재하는 불순물들의 축방향 분포를 알 수 있으며 따라서 일정한 공융염 재생율에서 Cs 및 Sr의 분리효율을 알 수 있다. Table. 1에 zone freezing 방법을 사용하여 공융염내 존재하는 Cs 및 Sr을 농축·분리 하였을 경우의 K값과 공융염 재생율에 따른 Cs 및 Sr의 분리효율 결과를 나타내었다. Cs 및 Sr의 제거의 척도가 되는 K값은 알루미나 용기의 상승속도가 증가할수록 증가하였다. 알루미나 용기의 상승속도를 냉각속도를 의미하고 이는 결정성장 속도를 의미하므로 결과적으로 결정성장 속도가 작을수록 Cs 및 Sr의 농축/분리 효율을 증가한다는 것을 알 수 있다. 또한 초기온도의 변화에 따른 K값을 변화를 보면 450 ℃의 초기온도 조건에서 가장 낮은 K값을 나타내었는데 이는 상대적으로 낮은 온도(400℃)에서는 결정이 너무 빨리 형성이 되고 반대로 상대적으로 높은 온도(500℃)에서는 고상으로의 상변화에 필요한 만큼 충분한 냉각이 이루어지지 않아 순차적인 결정공정이 이루어지지 않고 일정부분의 공융염이 동시에 냉각되어 불순물의 분리현상이 원활하게 발생하지 않기 때문인 것으로 판단된다.

Table 1. Cs and Sr separation efficiency by zone freezing process

Dia. [mm]	T [°C]	Vel. [mm/hr]	K		Separation efficiency [%]					
					assuming 80% recovery		assuming 85% recovery		assuming 90% recovery	
			Cs	Sr	Cs	Sr	Cs	Sr	Cs	Sr
44	400	1.7	0.037	0.030	82.7	85.9	77.2	81.4	66.3	72.4
		2.5	0.044	0.054	79.5	75.2	73.0	67.5	60.2	52.3
	450	1.7	0.024	0.026	88.4	87.7	84.6	83.7	77.2	75.8
		2.5	0.033	0.044	84.3	79.3	79.3	72.7	69.3	59.8
	500	1.7	0.027	0.033	86.9	84.5	82.6	79.6	74.2	69.7
		2.5	0.036	0.033	82.9	84.6	77.5	79.6	66.7	69.8
		5.7	0.043	0.039	79.6	81.8	73.1	76.0	60.4	64.5

2.2. SQS 방법을 이용한 Cs/Sr 및 희토류 핵종 동시분리

공용염폐기물내 존재하는 1/2족 핵종과 희토류 핵종을 하나의 반응기에서 모두 분리해 낼 수 있는 SQS(SeQuential Separation) 공정의 개념도를 Fig. 2에 나타내었다. SQS공정을 우선 산소분산법을 이용하여 공용염폐기물내 존재하는 희토류핵종들을 모두 공용염에 불용성이 산화물 또는 옥시염화물 형태로 전환시킨다. 이때 공용염내 존재하는 1족 및 2족 핵종은 산화물로 전환되지 않는다. 희토류들의 산화공정 후에 zone freezing 공정을 수행하고 1/2족 핵종들의 농축과 생성된 희토류 산화물들의 침전을 동시에 수행하게 된다. 일반적으로 산소분산 공정으로 생성된 희토류 산화물들의 침전을 위해서는 많은 시간(7시간 이상)이 소요되지만 본 SQS방법을 이용하면 산화물들의 침전과 1/2족 핵종들의 농축을 동시에 수행할 수 있다는 장점이 있다.

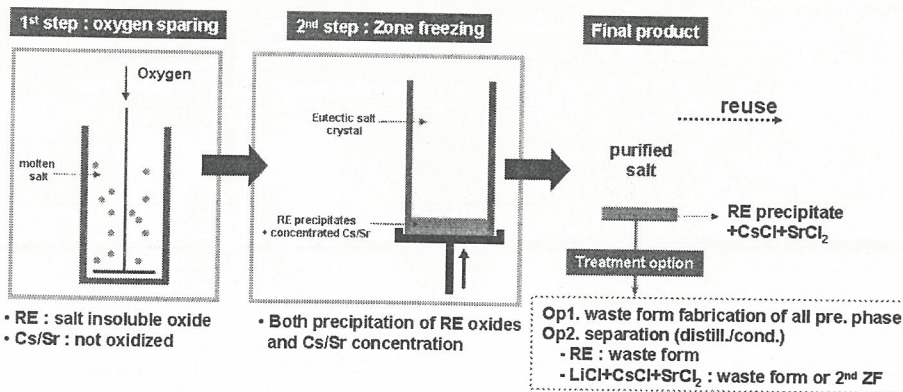


Fig.1. Concept of SQS process for eutectic salt purification

SQS공정 후 생성된 결정체에서는 형성된 결정체의 외부에 희토류염화물을 볼 수가 없었고 상분리가 완벽하게 발생하였으며 전 결정체내에서 희토류핵종의 농도는 0.1ppm 미만이었다. 즉, 산소분산 공정을 통해 희토류염화물들은 대부분 공용염에 불용성인 산화물로 전환되어 침전되었다는 것을 의미한다. 1/2족 핵종의 경우는 80wt%의 공용염 재생율을 가정하였을 경우 약 20%의 분리효율을 나타내었다.