

Lab-scale 장치를 이용한 공용염폐기물내 존재하는 희토류핵종의 산화/침전 특성

조용준, 박길호, 이한수, 김인태

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

choyj@kaeri.re.kr

1. 서론

사용 후 핵연료의 재처리를 위한 습식법의 대안으로 건식기술인 전해정련공정 (pyroprocessing)이 전 세계적으로 원자력기술 선진국들을 중심으로 많은 연구가 이루어지고 있다. 전해정련 공정은 핵비확산성, 환경친화적 및 경제성이 부과된 기술로 물을 사용하지 않고 NaCl-KCl이나 LiCl-KCl 공용염을 사용하여 용융염내에서 사용 후 핵연료 내에 존재하는 U, Pu와 함께 장수명핵종인 마이너악티나이드(Np, Am, Cm)를 회수할 수 있다. 산화물 핵연료의 전해정련 공정에서는 희토류과 소량의 악티나이드등의 염화물을 포함하고 있는 염폐기물이 발생하게 되는데 발생하는 염폐기물에서 순수한 염을 재활용하는 기술은 전해정련 공정의 경제적 측면에서 매우 중요하다. 전해정련 공정에서 발생하는 염폐기물을 재활용 하기 위해서는 재활용된 염내 순수한 염 이외에는 다른 불순물이 존재하지 않아야 하는데 산화제를 사용하는 경우에는 염폐기물내 존재하는 희토류염화물의 고효율 산화반응을 위하여 과잉으로 첨가되어 미반응 상태로 존재하는 산화제를 제거해야하는 추가 공정이 반드시 필요하다. 또한 전해정련 공정은 공용염 상태에서 이루어지는데 산화제를 사용하는 경우 부반응으로 인해 공용조성이 변화하게 되므로 염폐기물을 다시 전해정련 공정에 재사용하는데 많은 제약이 있을 것으로 판단된다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 산화제를 사용하지 않고 산소와의 반응으로 염폐기물 내 존재하는 희토류 등의 금속염화물을 산화시키는 공정이 사용될 수 있다. 산소를 사용하는 경우에는 산화제를 사용하지 않기 때문에 추가적인 과잉 산화제의 제거공정이 불필요할 뿐만 아니라 부반응이 발생하지 않아서 공용조성이 변하지도 않기 때문에 재사용성에 많은 이점이 있다. 따라서, 본 연구에서는 LiCl-KCl 공용염내에 존재하는 희토류염화물들의 산소에 의한 산화반응 특성에 대한 연구를 수행하여 온도에 따른 산화율 특성과 산소와의 반응으로 생성되는 희토류침전물들의 특성파악에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험 및 결과

본 연구에서 사용한 zone freezing 장치는 lab-scale 산화/침전 장치는 1) 산화반응기, 2) 공용염이송 장치, 3) 침전조 그리고 4) 충분리 장치로 구성되어 있다(그림 1). 본 장치는 공용염폐기물내 존재하는 희토류 핵종을 산화물로 전환시킨 후 침전시켜 상부의 순수염층과 하부의 침전물층으로 분리한 후 기계적 방법을 이용하여 두 층을 분리하여 1차로 순수염을 회수하고 침전층을 휘발/옹축공정으로 보내어 침전층내 존재하는 순수염을 2차로 회수할 수 있도록 하는 기능을 가지고 있다

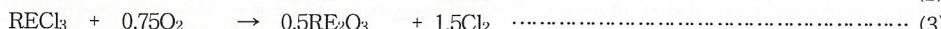
2.1. 공용염온도 및 산소분산 시간에 따른 산화특성

Lab-scale 산화/침전 장치에서 공용염 폐기물내 존재하는 희토류핵종의 산화 및 침전에 의한 분리특성에 대한 연구를 수행하였다. 희토류 핵종으로는 공용염폐기물 내 주로 포함되어 있는 8종의 희토류핵종을 사용하였다(Y/ La/ Ce/ Pr/ Nd/ Sm/ Eu/ GdCl₃). 2000 g의 공용염과 총 48 g(각각 6 g)의 희토류핵종을 사용하여 실험을 수행하였다. 산소유량은 균일흐름영역을 유도하는 최대유량으로 계산된 5 L/min을 사용하였으며 3 mm-hole cross type 분산관을 사용하였다. 온도(650~800 °C) 및 분산시간에 따른 8가지 핵종의 산호효율을 그림 2에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 650 °C의 경우는 12시간을 운전하여도 Ce을 제외한 나머지 희토류핵종들의 효율을 90%를 넘지 못하였으나 700 °C에서는 La를 제외한 나머지 핵종들은 12시간 분산시간 경과후에 99%이상의 효율을 보였다. 750 °C인 경우는 La를 포함한 모든 핵종들의 산화효율이 99.5% 이상을 나타내었다. 그러나 공용염의 온도가 800 °C인 경우에는 약 6시간의 분산시간 후에 모든 핵종이 99% 이상의 산화효율을 나타냄을 알 수 있다.

2.2. 희토류산화물의 물리/화학적 특성 및 침전특성

그림 3에 산소와의 반응으로 형성된 희토류 침전물들에 대한 XRD결과를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 육시염화물(REOCl)로 형성되는 희토류는 Eu, Gd, Sm, La, Nd 그리고 Pr 이었으며 산화물의 형태로 침전되는 희토류는 Ce와 Pr(REO₂) 그리고 Y(RE₂O₃)이었다. Pr의 경우는 육시염화물과 산화

물로 모두 형성됨을 알 수 있다. 침전물들은 구조적으로 작은 크기를 가지는 cubic 형태의 산화물과 큰 크기를 가지는 tetragonal 형태를 가지는 옥시염화물로 구분되었다. 그림 4에 침전물들에 대한 SEM-EDS를 실시한 결과를 나타내었는데 cubic과 tetragonal 형태의 침전물로 구분이 된다는 것을 확실히 알 수 있으며 이러한 결과는 XRD 분석결과와도 잘 일치하는 결과였다. 이러한 결과를 바탕으로 희토류 염화물을 산화반응식을 다음과 같이 나타낼 수 있다.



본 연구에서는 공용염내 존재하는 희토류염화물을 옥시염화물 혹은 산화물 등의 공용염에 불용성인 침전물로 전환시킨 후 침전물과 순수 공용염을 분리하는 것을 목표로 하고 있기 때문에 반응종결 후 완전한 충분리(순수염층, 침전물층)가 이루어지도록 하는 것은 매우 중요하다. 본 연구에서 완전침강을 위하여 공용염의 용융상태에서 7시간 정도의 침강시간이 소요되었으며 이러한 침강시간이 지난 후 공용염은 상부의 순수염층과 하부의 침전물층으로 깨끗한 충분리가 발생하다는 것을 알 수 있었다. 이때 상부염층에는 희토류 침전물이 존재하지 않았다.

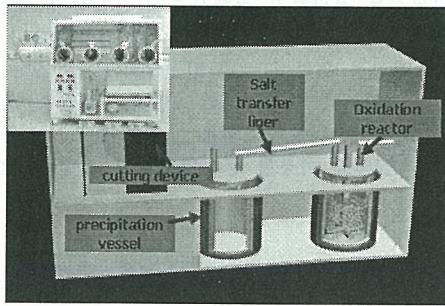


그림 1. Lab-scale 산화/침전 장치의 개념 및 실물도

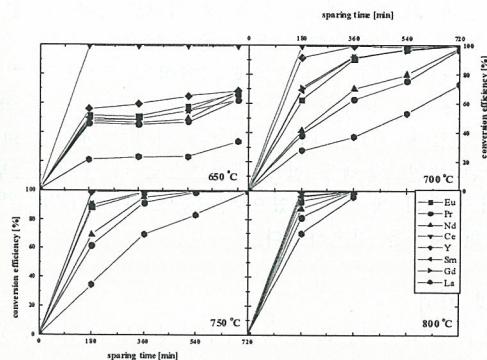


그림 2. Lab-scale 장치에서 산소분산 시간 및 공용염 온도에 따른 RE 산화효율

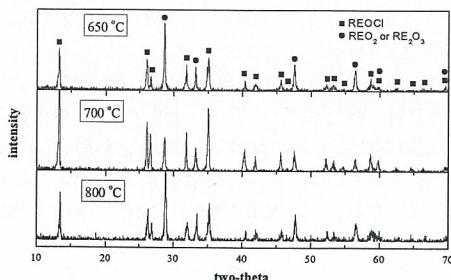


그림 3. 8종의 희토류 산화/침전물들에 대한 XRD 분석 결과



그림 4. 8종의 희토류 산화/침전물들에 대한 SEM 분석 결과