

## 사용 후 산화물 핵연료의 전해환원공정에서 발생한 LiCl 염폐기물 재생기술

정진석, 조용준, 이한수, 김인태  
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045  
dijanghds00@kaeri.re.kr

### 1. 서론

사용 후 산화물 핵연료의 전해환원공정(electrolytic reduction)은 사용 후 핵연료를 고온용융 LiCl계에 서  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 이용하여 산화물 핵연료를 금속으로 전환시킨다. 이때 U, TRU 및 희토류핵종들은 거의 대부분의 산화물로 전환되지만 1족 및 2족 핵종들은 염화물형태로 LiCl 염내에 존재하며 전해환원공정이 진행됨에 따라 1·2족 핵종의 발열로 더 이상 LiCl 사용이 불가능해지므로 LiCl 을 교체해야하므로 폐기물로 발생되며 이러한 LiCl 염 폐기물은 고방열성 핵종들을 포함하고 있기 때문에 모두 안정한 형태로 고화처리 되어야 하므로 최종 폐기물의 양이 크게 증가하게 된다. 따라서 1, 2족 고방열성 핵종을 분리한 후 분리된 고방열성 핵종만을 고화처리하고 나머지 정제된 LiCl염은 전해환원 공정에 재사용하는 방법을 사용한다면 기존의 “throw-away” 방법에 비하여 폐기물의 양을 획기적으로 줄일 수 있다. 따라서 본 연구에서는 경막형 용융결정화 방법을 이용하여 LiCl 염 폐기물 내 포함되어 있는 Sr, Cs 의 분리효율을 최적화하기 위해 냉각공기의 유량, 초기용융염 온도, 그리고 결정생성을 등의 실험조건에 대한 연구를 수행하였다.

### 2. 실험 및 결과

본 실험에 사용한 경막결정화 장치의 모습을 그림 1에 나타내었다. 장치는 크게 결정판 외부에 결정을 생성시키는 결정화로, 결정판외부에 형성되어 있는 결정을 용융시켜 분리하는 용융로, 결정판 및 이동장치, 냉각공기 투입장치 그리고 온도변화 display계로 구성되어 있다. 수분에 의한 공정장치의 부식을 최소화하기 위하여 수분이 20ppm 미만으로 유지되는 glove box내에 모든 장치를 설치하였다. 정화로와 용융로는 3개의 결정판으로 결정생성 및 결정분리공정을 수행할 수 있으며 최대한의 dead zone을 줄여 염분리 효율을 최대하기 위하여 직사각형 구조로 이루어져 있다. 부식을 최소화하기 위하여 인코넬 600 재질을 이용하여 반응기를 제작하였다. 3개의 결정판을 사용하여 결정에 의한 회수율을 높이도록 결정판을 제작하였으며 결정판 내부는 최대한 균일한 온도분포를 나타내도록 하기 위하여 10mm 간격으로 baffle을 설치하였다. 결정판에 주입되는 냉각공기 온도와 배출되는 온도를 측정하기 위하여 냉각공기 투입구와 3개의 결정판 출구에 각각 TC를 설치하여 온도측정이 가능토록 하였다. 결정화공정 중 온도변화는 온도신호를 data acquisition system을 이용하여 on-line으로 관찰할 수 있도록 하였다.

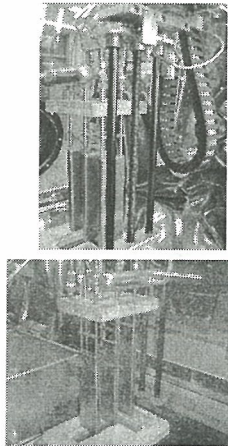


그림 1. 경막결정화 장치

결정화 운전 중 시간에 따른 냉각판 출구온도 및 용융염 온도를 on-line으로 관찰하여 용융염의 온도가  $610^{\circ}\text{C}$  이하가 되거나 냉각판 출구온도의 변화가 더 이상 발생하지 않았을 때 냉각공기 주입을 중지하고 결정판을 용융염층에서 들어 낸 후 이를  $650^{\circ}\text{C}$ 로 가열되어 있는 용융로에 주입하여 결정판 외부에 형성되어 있는 결정을 용융/분리하였다. 용융/분리된 LiCl은 glove box 외부로 반출하여 냉각시킨 후 무게를 측정하고 약 2,000 ml의 증류수에 전체를 용해시킨 후 AA분석기기를 이용하여 결정 내 포함되어 있는 Cs 및 Sr의 농도를 측정하였다. 이러한 조작을 수차례 반복하여 용융염층의 높이가 낮아 더 이상 결정이 불가능할 때 까지 결정화조작을 수행하였다.

그림 2는 LiCl염내 포함되어 있는 초기 핵종농도에 따른 상평형도를 나타내었는데 경막결정화 공정을 통해서 고효율로 핵종을 분리할 수 있는 냉각온도의 하한은 약  $420^{\circ}\text{C}$ 인 것을 알 수 있다. 그림 3에는 실험으로 얻어진 결정 flux [ $\text{g}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ ]에 따라서 결정 내 존재하는 Cs 및 Sr의 무게분율(=Kd)의

변화양상을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 결정 flux가 약 0.2 까지는 Kd값에 큰 변화가 없었으나 0.2 이상이 되면 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. Kd값이 증가한다는 것은 결정화로 분리해낸 LiCl 결정 중에 Cs 및 Sr의 농도가 높아 낮은 분리효율을 나타낸다는 것을 의미하므로 본 장치를 이용하여 높은 핵종분리 효율을 얻기 위해서는 0.2 이하의 결정 flux 조건에서 운전이 이루어져야 한다는 것을 알 수 있다. 낮은 결정 flux로 운전을 수행할 경우 높은 핵종분리 효율을 얻을 수 있으나 1번의 결정화 조작으로 얻는 결정의 양이 작아 90% 정도의 결정화수율을 얻기 위해서는 여러 번 결정화 조작을 하여야 하기 때문에 운전시간이 길어지는 단점이 발생하게 된다. 따라서 경막결정화를 이용한 핵종분리공정에서 높은 핵종분리효율 및 가능한 짧은 운전소요시간을 동시에 얻기 위해선 용융염의 높이에 따라서 즉, 용융염량의 양의 따라서 냉각공기 유량을 변화시키는 것이 필요하다는 것을 알 수 있다. 본 실험에서 총괄적으로 얻어진 결정수율 및 핵종분리효율을 그림 4에 나타내었는데 lab-scale I/II주 핵종분리 장치를 이용하여

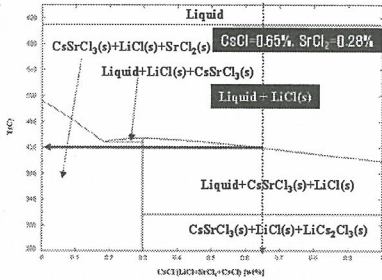


그림 2. 상평형도

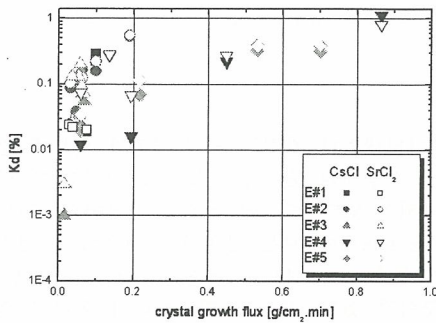


그림 3. 결정 flux가 핵종분산에 미치는 영향

90% 정도의 결정화 수율이 가능하다는 것을 알 수 있었고 높은 핵종분리 효율이 가능하다는 것을 알 수 있다.

그림 4를 보면 CsCl 및 SrCl<sub>2</sub> 모두 90%의 결정화율에서 핵종분리효율은 80%이상을 나타내었으며 특히 #E-3 실험은 25 l/min의 낮은 유속에서 실험을 수행하여 모두 작은 결정 flux값을 나타낸 경우인데 이 경우 90%의 결정화율에서 90% 정도의 핵종분리효율을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 모든 경우 90% 이상의 핵종분리 효율은 80%의 결정화수율에서 얻을 수 있었다.

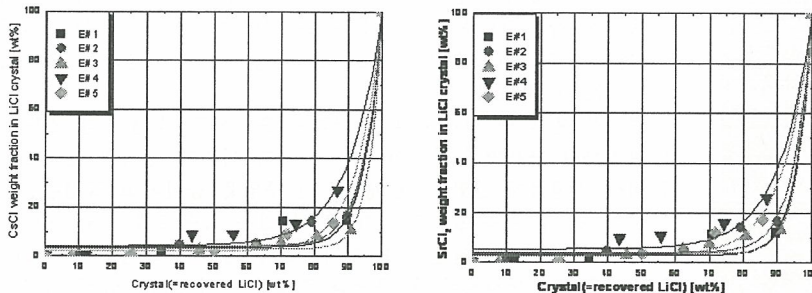


그림 4. 경막결정화에 의한 Cs 및 Sr핵종 분리특성