

산화물 사용후 핵연료 파이로공정발생 공용염폐기물 재생기술

이태교, 조용준, 양희철, 이한수, 김인태
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지
tklee@kaeri.re.kr

1. 서론

산화물 핵연료의 전해정련 공정은 핵 비확산성, 환경친화적 및 경제성이 부과된 기술로 물을 사용하지 않고 NaCl-KCl 이나 LiCl-KCl 공용염을 사용하여 용융염내에서 사용 후 핵연료 내에 존재하는 U, Pu 와 함께 장수명핵종인 마이너악티나이드(Np, Am, Cm)를 회수할 수 있다. 이 때 발생하는 염폐기물에는 희토류와 소량의 악티나이드등의 염화물을 포함하고 있다. 공용염폐기물에서 순수한 염을 회수하여 재활용하는 기술은 폐기물의 양을 최소화 할 수 있으며 또한 전해정련 공정의 경제적 측면에서도 매우 중요하다. 전체적인 공용염 재활용공정에 대한 개념도를 그림 1에 나타내었다. 공용염 재활용공정은 크게 공용염내 존재하는 희토류핵종을 산화물로 전화시켜 순수한 염층과 침전층으로 분리하는 공정과 침전층내 존재하는 잔류 공용염을 증류공정을 이용하여 휘발/응축시켜 회수하는 공정으로 구성되어 있다. 잔류 공용염과 분리된 희토류 침전물은 고화체를 제조하기에 적당한 산화물형태로 처리된 후 고화된다. 공용염폐기물에서 70 wt% 이상의 공용염이 산화/침전공정에서 회수되며 전해정련공정에 재활용되기 위해서는 순수한 염 이외에 다른 불순물이 존재하지 않아야 한다. 산화/침전 공정에서 산화제를 사용할 경우 미반응 상태로 존재하는 산화제를 제거해야하는 추가공정이 필요하게 되며, 부반응으로 인해 공용조성이 변화하여 다시 전해정련공정에 재사용하는데 많은 제약이 발생된다. 따라서 본 연구에서는 공용염내 존재하는 희토류 염화물을 분리해냄에 있어 공용조성을 변화시키거나 불순물이 존재하지 않는 방법인 산소가스를 이용하여 LiCl-KCl 공용염내에 존재하는 희토류염화물들을 산화 침전시켰으며, 반응온도에 따른 산화율 특성과 산소와의 반응으로 생성되는 희토류침전물들의 특성파악에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험 및 결과

본 연구에서 사용한 lab-scale 산화/침전 장치는 산화반응기, 공용염이송장치, 침전조 그리고 증분리 장치로 구성되어 있다(그림 2). 본 장치를 사용하여 공용염폐기물내 존재하는 희토류 핵종을 산화물로 전환시킨 후 침전시켜 상부의 순수염층과 하부의 침전물층으로 분리한 후 기계적 방법을 이용하여 두 층을 분리하였다. 표 1은 경수로에서 발생하는 산화물 핵연료 폐기물 속에 포함된 희토류의 무게, 방사능 그리고 붕괴열을 나타낸 표이다. 본 연구에서는 공용염폐기물 내 주로 포함되어 있는 8종의 희토류 핵종을 사용하였다(Y/ La/ Ce/ Pr/ Nd/ Sm/ Eu/ GdCl₃). 2000 g의 공용염과 총 48 g(각각 6 g)의 희토류핵종을 건조한 후 사용하여 실험을 수행하였다. 산소유량은 균일흐름영역을 유도하는 최대유량으로 계산된 5 L/min을 사용하였으며 3 mm-hole cross type 분산관을 사용하였다. 반응시간에 따른 희토류 염화물들의 산화/침전 정도를 측정하기 위하여 일정시간 간격으로 석영관을 이용하여 침전반응 중 공용염을 약 9g정도 채취하였다. 채취한 염을 500ml 증류수에 용해하여 여과한 후 ICP-AES를 이용하여 수용액내 존재하는 희토류 이온의 농도를 분석하였다. 공용염내 존재하는 희토류염화물을 옥시염화물 혹은 산화물 등의 공용염에 불용성인 침전물로 전환시킨 후 침전물과 순수 공용염을 분리하는 것을 목표로 하고 있기 때문에 반응종결 후 완전한 층분리(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 층분리가 발생하다는 것을 알 수 있었다(그림 3). 이때 상부염층에는 희토류 침전물이 존재하지 않았다. 온도(700-800 °C) 및 분산시간에 따른 희토류의 산화효율을 그림 4에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 700 °C의 경우는 12시간을 운전하여도 희토류핵종들의 효율을 90%를 넘지 못하였으나 750 °C에서는 희토류핵종들이 12시간 분산시간 경과 후에 99%이상의 효율을 보였다. 그러나 공용염의 온도가 800 °C인 경우에는 약 6시간의 분산시간 후에 모든 희토류핵종이 99% 이상의 산화효율을 나타냄을 알 수 있다.

표 1. PWR에서 발생하는 사용 후 핵연료 속에 포함 된 희토류

Lanthanide	GRAM	CURI	WATT
Y	6.41×10^2	9.01×10^4	4.99×10^2
La	1.66×10^3	1.49×10^{-10}	1.09×10^{-12}
Ce	3.24×10^3	1.57×10^4	1.04×10^1
Pr	1.52×10^3	1.59×10^4	1.16×10^2
Nd	5.52×10^3	2.16×10^{-9}	0.00
Pm	4.13×10^1	3.83×10^4	1.37×10^1
Sm	1.11×10^3	5.15×10^2	6.04×10^{-2}
Eu	2.12×10^2	1.44×10^4	8.95×10^1
Gd	1.48×10^2	1.11×10^{-1}	9.99×10^{-5}
Tb	3.25×10^0	3.69×10^{-5}	3.00×10^{-7}
Dy	1.89×10^0	0.00	0.00
Ho	1.97×10^{-1}	3.86×10^{-3}	4.27×10^{-5}
Er	7.12×10^{-2}	0.00	0.00
Tm	6.34×10^{-5}	1.93×10^{-4}	3.61×10^{-8}

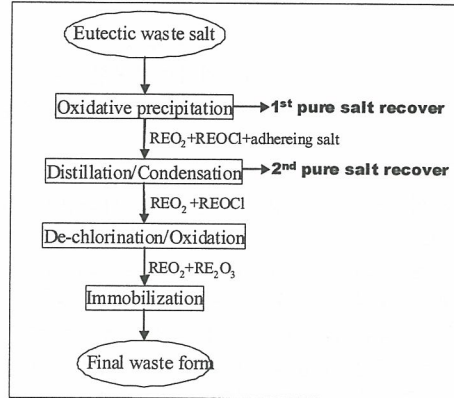
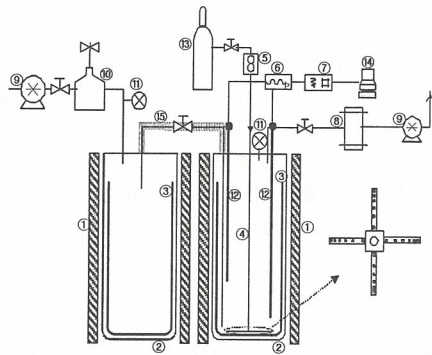


그림 1. LiCl-KCl 염폐기물 처리공정 개략도



- ① electric heater
- ② SUS column
- ③ alumina crucible
- ④ oxygen sparger
- ⑤ oxygen flow meter
- ⑥ differential pressure sensor
- ⑦ A/D converter
- ⑧ Cl₂ gas scrubber
- ⑨ dry vacuum pump
- ⑩ pressure tank
- ⑪ pressure indicator
- ⑫ superalloy tube
- ⑬ oxygen tank
- ⑭ computer
- ⑮ line heater

그림 2. Lab-scale 산화/침전 장치

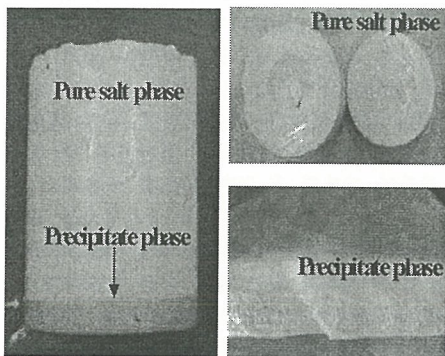


그림 3. 침전반응 종결 후 순수염층과 침전층

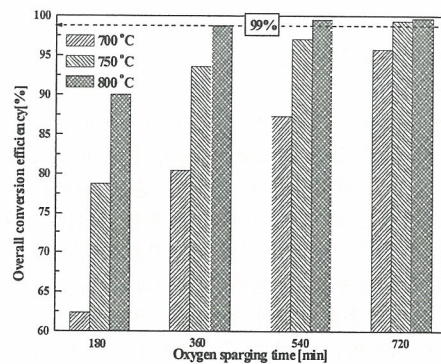


그림 4. 산소분산 시간 및 공용염온도에 따른 RE 산화효율