

사용후 핵연료 파이로공정발생 공용염폐기물내 희토류염화물 분리 및 염 회수공정

이태교, 조용준, 김인태, 이한수
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150-1
tklee@kaeri.re.kr

1. 서론

국내에서 개발하고 있는 사용후핵연료 파이로공정은 전해환원공정과 전해정련공정 그리고 전해제련공정으로 구성되어 있으며, 이러한 공정들은 통해 산화물의 사용후 핵연료에서 핵연료 물질을 대부분 회수할 수 있고 고준위 방사성 폐기물량을 크게 감소시킬 수 있다. 그러나 파이로 공정에서 발생하는 LiCl-KCl 공용염 폐기물내에는 방사능 또는 고방열성의 희토류과 소량의 악티나이드등의 염화물을 포함하고 있어 이를 처리하는 기술개발이 반드시 필요하다. 공용염폐기물에서 순수한 염을 회수하여 재활용하는 기술은 폐기물의 양을 최소화 할 수 있으며 또한 경제적 측면에서도 매우 중요하다. 공용염내 존재하는 희토류염화물은 산화물로 전환시켜 순수염층과 침전층으로 분리 할 수 있으며 회수된 순수한 염이 전해정련공정에 재활용되기 위해서는 순수한 염 이외에 다른 불순물이 존재하지 않아야 하며 일정한 공용조성이 변하지 않아야 한다. 많은 연구결과에서 침전제와 산화제를 사용하여 공용염 내의 희토류염화물을 침전하는 연구를 수행하여 효과적으로 희토류 핵종을 분리할 수 있음을 확인하였다. 하지만 높은 전환효율을 얻기 위해 과량의 침전제를 투입하여 미반응 상태의 침전제가 공용염내 잔류하고 있어 전해정련공정에 재활용되기 위해서는 추가공정이 필요하게 된다. 또한 부반응으로 인해 공용조성이 변화하여 전해정련공정에 재사용하는데 많은 제약이 발생된다. 따라서 본 연구에서는 공용염내 존재하는 희토류 염화물을 분리하는데 있어 공용염내 불순물이 존재하지 않고 공용조성 또한 변화시키지 않는 산소가스를 이용한 방법으로 희토류염화물을 산화/침전 시켰으며 산소분산 형태의 변화와 반응온도에 따른 산화를 특성파악 하였으며, 또한 침전반응 후 반응용기 내에 층분리 된 상태로 냉각되어 있는 냉각염을 분리하기 위한 장치를 고안하여 분리한 후 침전층과 순수염층을 분리하여 최종적인 재생염을 회수하는 연구를 수행하였다.

2. 본론

2.1 실험 및 결과

본 연구에 사용한 lab-scale 산화/침전 장치는 산화/침전로, 산소분산장치, 고체염분리장치, 층분리장치로 구성되어 있다(Fig. 1). 산소를 이용한 공용염내 희토류염화물의 침전실험에서 산소분산관의 형태를 Fig. 2와 같이 수직형과 십자형의 형태로 달리하여 산소분산의 형태에 따른 희토류핵종의 전환효율을 비교하였다. 실험은 LiCl-KCl 공용염 2000g, 희토류염화물 8가지(Y /La /Ce /Pr / Nd/ Sm/ Eu/ GdCl₃)를 각각 6g씩 48g, 70 0℃와 800℃의 조건에서 수행하였다. 산소유량은 십자형분산관은 4 l/min, 수직분산관은 분산관 4개를 이용하여 각각 1.1 l/min씩 사용하였다. 반응시간에 따른 희토류염화물의 산화/침전 정도를 측정하기 위하여 일정시간 간격으로 석영관을 이용하여 침전반응 중 공용염을 약 9g정도 채취하였다. 채취한 염은 증류수에 용해하여 여과 후 ICP-AES를 이용하여 수용액내 존재하는 희토류이온의 농도를 분석하였다. 공용염내 존재하는 희토류염화물을 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 소요되었다. 산화침전 반응 후 반응용기에서 냉각염을 분리해내기 위하여 Fig. 3과같이 용기를 고체염분리장치에 삽입한 후 외부를 가열하여 냉각염을 용기로부터 분리하였다. 냉각염을 층분리장치를 이용하여 순수염층과 침전층으로 분리되었으며 Fig. 4에 나타내었다. 상부의 순수염층과 하부의 침전물층으로 깨끗한 층분리가 일어남을 알 수 있었으며 상부 순수염층에는 희토류침전물이 존재하지 않았다. Fig. 5에는 산소분산형태와 반응 온도에 따른 총괄전환효율을 나타내었다. 800℃의 반응조건에서는 큰 차이를 보이지 않았으며 700℃의 반응조건에서는 반응초기에 수

직분산관을 사용한 경우가 더 높은 전환율을 보임을 알 수 있다. 반응 중 십자형분산관의 경우 분산관의 막힘현상이 일어났으며 수직분산관의 경우 막힘현상이 전혀 발생하지 않았다. Fig. 6은 수직분산관을 사용한 경우 희토류 핵종별 전환효율을 나타내었다. 핵종별 전환효율은 $Ce > Y, Sm > Gd > Eu, Nd > Pr > La$ 을 보였으며 12시간의 반응 후에는 모든 희토류 핵종들의 전환효율이 99% 이상에 도달하였다.

3. 결론

본 연구에서는 공용염내 희토류염화물의 침전에 있어 불순물이 없고 공용조성이 변하지 않는 산소를 이용하여 희토류 핵종을 침전하였다. 산소분산관의 형태를 십자형과 수직형으로 달리하여 침전실험을 수행해 본 결과 수직형분산관이 더 나은 효율을 보였으며 분산관 막힘현상 또한 발생하지 않았다. 12시간의 침전반응으로 모든 희토류 핵종을 99% 이상 침전시킬 수 있었으며 고체염분리장치와 층분리 장치를 통하여 순수염층과 침전층을 완전히 분리하여 회수할 수 있었다.

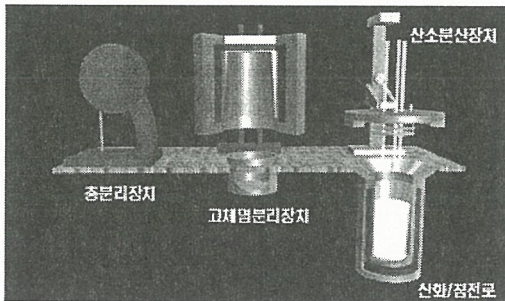


Fig. 1. Rare-earth separation apparatus.

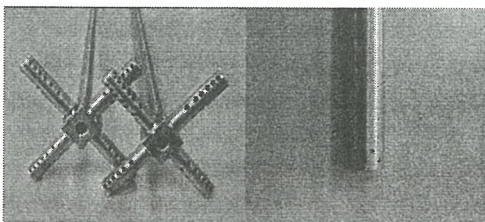


Fig. 2. Vertical and cross-type oxygen sparging unit.

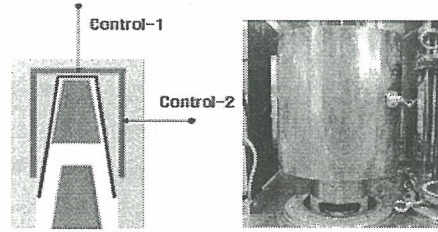


Fig. 3. Cooled salt separation apparatus.

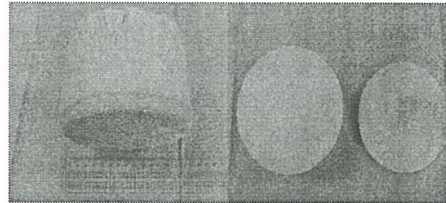


Fig. 4. Photo of pure salt and precipitation layer.

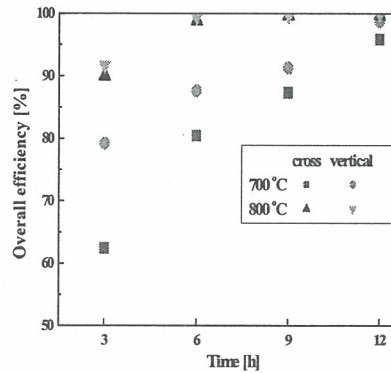


Fig. 5. Comparison of vertical and cross-type oxygen sparger on conversion efficiency.

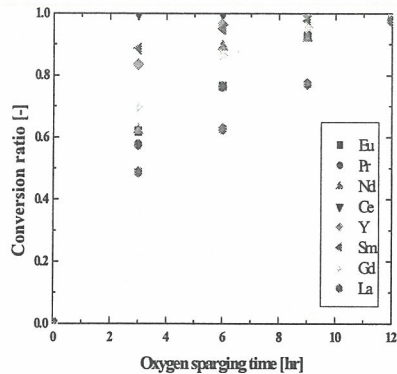


Fig. 6. Rare-earth conversion efficiency