

SQS방법을 이용한 사용후 금속핵연료 전해정련 공정발생 공용염폐기물 처리

조용준, 김인태, 이한수

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150-1

chovi@kaeri.re.kr

1. 서론

사용후 산화물핵연료를 이용한 전해정련 공정에서는 희토류를 포함하고 LiCl-KCl 공용염폐기물 발생하지만, 하용후 금속핵연료의 전해정련 공정에서는 Cs 및 Sr과 같은 1,2족 핵종과 다량의 희토류핵종을 모두 포함하고 있는 LiCl-KCl 공용염폐기물이 발생한다. 이러한 공용염폐기물은 모두 안정된 형태로 고화처리되어 영구처분 되어야 하므로 공용염폐기물의 양을 줄이는 것은 전체적인 파이로공정의 경제성 뿐만 아니라 환경친화성을 높여 파이로공정에 대한 국민적수용성을 증대시킬 수 있다.

발생하는 공용염폐기물의 양을 줄이기 위해서는 공용염폐기물내 포함되어 있는 핵종만을 분리하여 분리된 핵종만을 고화처리하고 나머지 정제된 공용염은 전해정련 공정에 재사용하는 방법을 사용할 수 있다. 공용염폐기물 내 포함되어 있는 희토류 핵종의 경우 산소와의 반응으로 산화/침전시켜 99%이상 분리할 수 있으나 1, 2족 핵종의 경우 희토류와 같이 희토류만을 분리하는 기술은 현재까지 개발된 것이 없다. 다만, 제올라이트를 이용하여 이온교환을 통해 분리하는 연구가 미국의 INL을 중심으로 이루어지고 있으나 높은 핵종 분리효율을 나타내고 있지 않다.

따라서, 본 연구에서는 공용염폐기물 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

SQS공정은 공용염폐기물 내 존재하는 1/2족 핵종과 희토류 핵종을 하나의 반응기에서 모두 분리해 내기 위하여 산소분산 공정과 결정화(zone freezing)공정을 순차적으로 사용하는 기술로 우

선 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. SQS공정이 종결되면 최종 결정체는 상부의 정제된 공용염층과 하부의 희토류침전물 및 1/2족 핵종들이 농축되어 있는 혼합물층으로 분리된다. 혼합물 층에는 공용염과 희토류침전물 그리고 높은 농도의 1/2족 핵종들이 포함되어 있기 때문에 물리적인 방법으로 상부의 정제염층과 분리한 후 하부의 혼합물층 전체를 고화처리 할 수도 있고 휘발/응축공정을 통하여 희토류 침전물들을 분리하여 각각 처리하는 공정을 수행할 수도 있다.

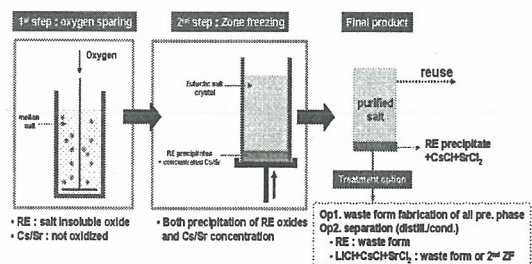


Fig. 1. Operation procedure of SQS process

본 연구에서 사용한 SQS 공정장치의 실제모습을 Fig. 2에 나타내었다. 본 장치는 장치의 부식 및 포함핵종의 산화를 방지하기 위하여 glove box내에 설치되어 있으며 산소분산 공정과 zone freezing 공정을 동시에 수행할 있도록 설계/제작되어 있다. 즉, 반응로는 상부의 산화/침전 반응부

와 하부의 zone freezing부로 나뉘어져 있으며 특히 Fig.2에서 볼 수 있듯이 결정이 이루어지는 부분의 세밀한 온도제어를 위하여 상부와 하부의 온도를 각각 제어할 수 있도록 하였고 축방향으로 4개의 TC를 설치하여 적정 온도에서 결정이 생성되도록 조절하였다. Fig. 3에 zone freezing 공정에 따른 축방향 온도분포의 예를 나타내었다.

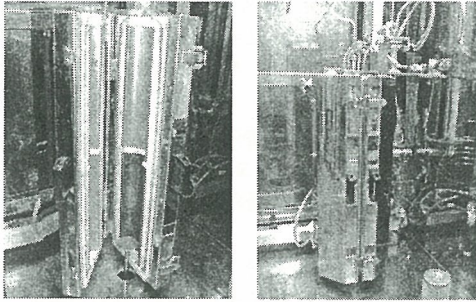


Fig. 2. Photo of SQS experimental apparatus

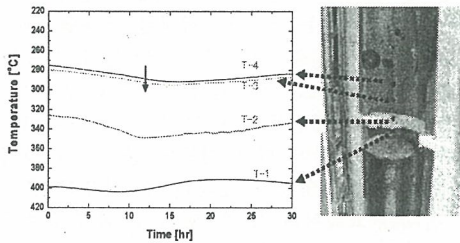


Fig. 3. Axial temperature distribution during zone freezing process

Table 1에 실험조건을 정리하여 나타내었는데 직경이 65mm이고 높이가 300mm인 알루미늄용기를 사용하였고 1, 2축 핵종으로 각각 CsCl 및 SrCl₃를 희토류핵종으로는 Y, Cs, Pr, NdCl₃를 사용하였다. 실험은 우선 1000g의 LiCl-KCl 공용염 (KCl=53.8%)에 1/2축 및 희토류 핵종을 넣은 후 모두 용해시키고 산소분산 공정을 수행한다. 산소분산 공정이 종결되었으면(6시간) 용기 하강장치를 이용하여 일정속도로 결정화공정을 수행한다. 이때 실험변수로는 냉각부로의 하강속도(3.2-5.3 mm/hr)를 선정하여 하강속도에 따른 1/2축 핵종 분리특성을 파악하였다. Fig. 4에 SQS공정의 운전 순서를 도식적으로 나타내었다.

Fig. 5는 SQS 공정이 종결된 후 알루미늄 용기에서 분리한 고체 공용염을 나타낸 것인데 그림에서 볼 수 있듯이 상부의 순수염층과 하부의

순수염층으로의 깨끗한 층분리 현상을 얻을 수 있었으며 상부의 순수염층에서 산화와의 반응으로 형성된 희토류입자가 존재하지 않았다.

Table 1. Detailed experimental conditions

Crucible size [mm]	eutectic salt [g]	Amount of FPs addition			Oxygen sparging process			Zone freezing process
		Group I/II		Lanthanide V/Ce/Pr/NdCl ₃ [g]	Oxidation temp. [°C]	sparging rate [L/min]	sparging Time [hr]	Vel. [mm/hr]
		CsCl [g]	SrCl ₂ [g]					
65 LD 300 H.	1,000 (KCl=54%)	10 3.5wt%	5 1.5wt%	48 (12 each) 4.3wt%	800	1.5	6	3.2-5.3

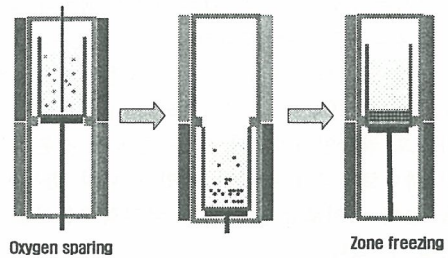


Fig. 4. Experimental procedure

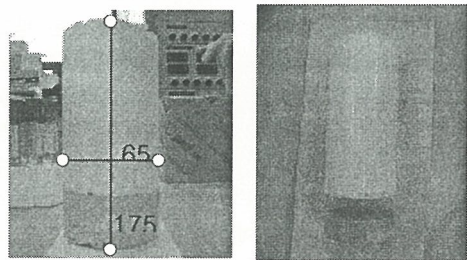


Fig. 5. Phase separation after SQS process

SQS공정 후 생성된 결정체에서는 형성된 결정체의 외부에 희토류염화물을 볼 수 가 없었고 상분리가 완벽하게 발생하였으며 전 결정체내에서 희토류핵종의 농도는 500 ppm 미만이었다. 즉, 산소분산 공정을 통해 희토류염화물들은 대부분 공용염에 불용성인 산화물로 전환되어 침전되었다는 것을 의미한다. 1/2축 핵종의 경우는 80wt%의 공용염 재생율을 가정하였을 경우 약 20%의 분리효율을 나타내었으며 알루미늄 용기의 하강속도(즉, 결정속도)가 증가할 수록 1/2축 분리효율을 감소하였으나 3.7-4.7 mm/hr의 하강속도 범위에서는 거의 일정한 값을 나타냄을 알 수 있었다.