

결정화공정을 이용한 LiCl염 폐기물 처리기술

조용준, 손성모, 이태교, 은희철, 김인태, 이한수
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045
jins305@kaeri.re.kr

1. 서론

사용 후 산화물 핵연료의 전해환원(electrolytic reduction) 공정은 사용 후 핵연료를 고온용융 LiCl계에서 Li_2O 를 이용하여 산화물 핵연료를 급속으로 전환시킨다. 이러한 환원공정 중 사용후핵연료내 포함되어 있던 Cs 및 Sr과 같은 고방열성 1족 및 2족 핵종들은 염화물형태로 LiCl염내에 존재하게 된다. 따라서 전해환원 공정이 진행됨에 따라 LiCl 염내에는 고방열성 핵종인 Cs 및 Sr이 축적되게 되며 이로 인한 발열로 인한 공정상의 어려움으로 인해 해 더 이상 LiCl의 사용이 불가능해지므로 계속적인 전해환원공정의 운전을 위해서는 새로운 LiCl염으로 교체를 해야 하고, 따라서 고방열성 핵종을 포함하고 있는 LiCl염이 폐기물로 발생하게 된다. LiCl 염 폐기물은 고방열성 핵종들을 포함하고 있고 물에 대한 용해도가 매우 크기 때문에 모두 안정한 형태로 고화처리 되어야 하므로 이로 인한 최종 처분대상 폐기물의 양이 크게 증가하게 된다. 따라서 LiCl 염 폐기물 내 포함되어 있는 I, II 족 고방열성 핵종을 분리한 후 분리된 고방열성 핵종만을 고화처리하고 나머지 정제된 LiCl염은 전해환원 공정에 재사용하는 방법을 사용한다면 기존의 단순한 "throw-away" 방법에 비하여 최종 처분에 대한 폐기물의 양을 획기적으로 줄일 수 있다. 따라서 본 연구에서는 경막형 용융결정화 방법을 이용하여 LiCl 염 폐기물 내 포함되어 있는 Sr, Ba를 분리하는 LiCl 염폐기물 정제에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용한 경막결정화 장치는 크게 결정판 외부에 결정을 생성시키는 결정화로, 결정판 외부에 형성되어 있는 결정을 용융시켜 분리하는 용융로, 결정판 및 이동장치, 냉각공기 투입장치 그리고 온도변화 display계로 구성되어 있다(그림 1). 수분에 의한 공정장치의 부식을 최소화하기

위하여 수분이 20 ppm 미만으로 유지되는 glove box내에 모든 장치를 설치하였다. 결정화로와 용융로는 3개의 결정판으로 결정생성 및 결정분리 공정을 수행할 수 있으며 최대한으로 dead zone을 줄여 염분리 효율을 극대화하기 위하여 직사각형 구조로 이루어져 있다. 부식을 최소화하기 위하여 인코넬 600 재질을 이용하여 반응기를 제작하였다. 결정판에 주입되는 냉각공기 온도와 배출되는 온도를 측정하기 위하여 냉각공기투입구와 3개의 결정판 출구에 각각 TC를 설치하여 온도측정이 가능토록 하였다. 결정화공정중 온도변화는 온도신호를 data acquisition system을 이용하여 on-line으로 컴퓨터로 관찰할 수 있도록 하였다. 냉각용 공기로는 수분이 제거된 압축공기를 사용하였으며 각 결정판에 유입되는 유량을 조절하여 냉각정도 즉, 결정생성 속도를 조절하였다.

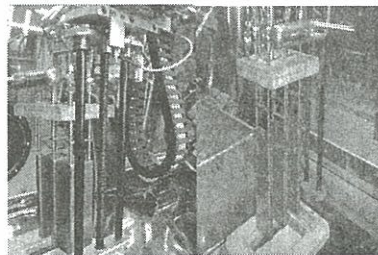


Fig. 1. 경막결정화 장치

3. 실험결과

열역학적 및 수학적 모델링을 통해 유추한 실험조건을 바탕으로 운전조건에 따른 결정생성 특성을 파악을 위한 실험을 수행하였다. 그림 2에 냉각공기 유량에 따른 결정판의벽온도 분포에 대한 모델링 결과를 나타내었는데 냉각공기 유량이 10 l/min일 경우 외벽의 온도가 605°C 이상이 되어 결정생성 및 성장이 불가능하게 되고 냉각공기 유량이 40 l/min을 초과할 경우 결정판 외벽의 온도가 450°C 이상이 되어 결정화의 최소온도인 500°C보다 작게 되어 순수한 LiCl결정 이외에 다른

불순물 결정들이 생성되어 결정화공정을 통한 1, 2족 핵종의 분리/농축이 불가능하게 된다. 따라서 본 연구에서는 냉각공기 유량의 범위가 20~40 l/min이 적당할 것으로 예측되었다

그림 2의 모델결과를 보면 높은 핵종분리효율을 가지는 LiCl 결정 생성을 위한 한계 유량은 약 30 l/min으로 나와 있으나 결정이 생성됨에 따라서 LiCl 결정에 의한 열전달 현상이 감소하여 실제 결정이 성장하는 결정계면과 용융염 사이의 온도는 모델값보다 상당히 높은 온도가 될 것으로 판단된다. 따라서 지속적인 결정성장을 위해서는 결정성장량이 적은 초기에는 낮은 유량을 사용하고 결정이 정상함에 따라서 높은 냉각공기 유량을 사용한다면 높은 결정수율과 상대적으로 우수한 핵종분리효율을 얻을 수 있게 된다. 그림 3은 2가지 결정공정 조작에 따른 결정생성 특성을 나타내었는데 그림에서 볼 수 있듯이 초기 낮은 냉각공기 증가율(0.54 l/min)을 적용한 경우가 높은 냉각공기 증가율(6 l/min)을 적용한 경우보다 더 우월한 분리효율을 나타낸다는 것을 보여 준다.

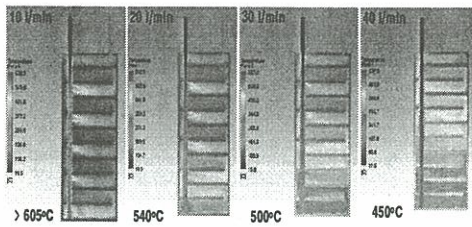


Fig. 2. CFX를 이용한 냉각공기유량에 따른 결정판의 벽온도 모델링 결과

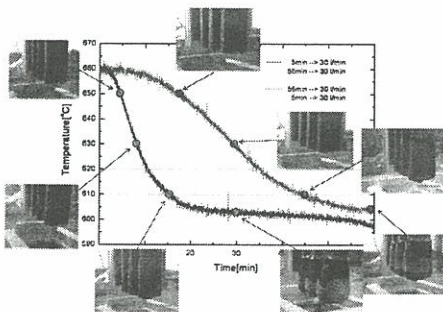


Fig. 3. 냉각공기 증가율에 따른 결정생성 특성

그림 4는 초기 결정이 생성되는 구간(60분, 0.5 l/min의 냉각공기유량 증가율, 최대 30 l/min 냉각공기유량)의 냉각조건을 동일 시 하고 이후 냉각공기 유량을 최대 40과 45 l/min으로 조업한 경우의 용융염 온도분포를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 초기 결정 seed가 생성되는 구간에서의 온도분포는 거의 일정한 경향을 보였으나 45 l/min의 유량을 사용한 경우는 약 100분 경과 후 용융염층의 온도가 급격하게 변화하는 것을 볼 수 있는데 이는 상대적으로 강한 냉각강도로 인해 과결정이 형성되어 빠른 결정생성 flux로 인한 상대적으로 낮은 핵종분리효율을 가지게 된다.

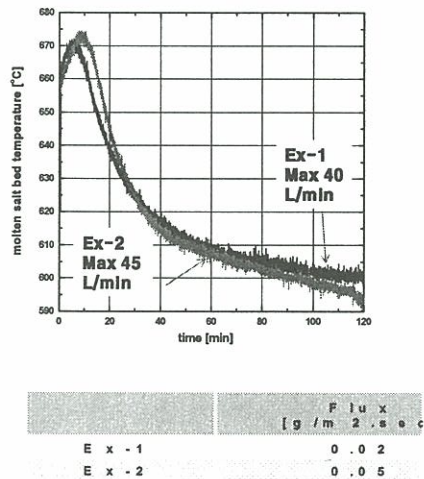


Fig. 4. 조건에 따른 용융염층 온도변화 및 핵종분리효율