

교반장치 개량을 통한 공용염내 회토류 염화물 인산화 침전특성 평가

김준홍, 은희철, 조용준, 최정훈, 이태교*, 김인태, 박근일
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111
 *충남대학교, 대전광역시 유성구 대학로 79
hong2208@kaeri.re.kr

1. 서론

사용후핵연료 파이로프로세싱(Pyroprocessing)은 용융상의 알칼리 염화물내에서 전기화학적 방법을 이용하여 사용후핵연료로부터 재활용이 가능한 U 및 TRU 금속을 회수하는 친환경적이고 미래 지향적인 공정이다[1-6]. 그러나 이 공정에서 고준위 핵종인 회토류 염화물을 함유한 LiCl-KCl 공용염 폐기물이 상당량 배출되며[7], 고준위폐기물 발생량을 최소화하기 위해서는 공용염 폐기물로부터 회토류 핵종들을 반드시 분리하여야 한다.

이를 위해 공용염내 용해되어 있는 회토류 핵종 염화물을 불용성의 산화물 형태로 전환시켜 분리하기 위한 방법으로서 화학적 첨가제(Li₂O, V₂O₅)를 주입하는 연구가 수행되었으며, 회토류 염화물이 산화물 형태로 효과적으로 진행되는 것으로 보고되고 있다[8,9]. 그러나 산화물 형태로의 높은 전환효율을 얻기 위해서는 과잉의 화학적 첨가제가 주입되어야 하며 이로 인해 LiCl-KCl 공용염내 불순물이 다량 생성되어 폐기물량이 늘어나는 단점을 보였다. 따라서 LiCl-KCl 공용염내 회토류 핵종 염화물을 불순물 발생 없이 불용성 화합물로 전환시킬 수 있는 방법이 연구되어야 한다.

이상의 문제를 해결하기 위해 한국원자력연구원에서는 산소분산법을 이용하여 회토류염화물을 공용염내 불용성 화합물인 산화물 또는 옥시염화물 형태로 전환한 후 침전/분리함으로써 회토류 핵종을 효과적으로 분리할 수 있고 상당량의 공용염을 재활용할 수 있는 형태로 회수할 수 있는 공정을 개발하였으며, 이 공정의 단점을 개선하기 위해 산소분산법에 인산화 침전법을 적용한 HYBRID 공정을 개발하여 기존의 산소분산법과 비교하여 운전온도와 운전시간을 크게 단축시킬 수 있음을 확인하였다. 특히 이 공정에서 인산화에 의한 회토류 핵종의 침전비율이 크게 차지하고 있다. 이에 따라 회토류 염화물의 인산화에 큰 영향을 미칠 수 있는 교반장치의 중요도는 증가하였으며, 교반장치의 개량을 통해 공용염내 회토

류 염화물의 인산화 침전효율을 증진시킬 수 있을 것으로 판단된다.

본 연구에서는 교반장치 개량을 통해 증류수내 불용성 화합물의 혼합형태를 관찰하고 적절한 교반조건범위를 결정한 후 운전조건에 따른 회토류 염화물의 인산화 침전특성을 평가하였으며, 이 결과를 공용염내 회토류 핵종 침전공정의 효율을 증진시키기 위한 기초자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험 및 결과

본 연구에 사용된 개량된 교반장치가 설치된 lab-scale 공용염내 회토류 핵종 침전장치의 개략도는 Fig. 1.과 같다. Fig. 1.에서와 같이 회토류 핵종 침전장치는 pitched four blade 형태의 임펠러에 배플(baffle)용 가스분산관으로 구성된 교반장치 설치된 플랜지, 반응용기, 반응기, 전기히터, 전기모터 등으로 구성되어 있다. 교반장치로 설치된 pitched four blade와 배플은 상/하 교반효과를 증가시켜 공용염내 혼합특성을 증진시키기 위해 적용하였다(Fig. 2. 참조).

개량된 교반장치가 설치된 lab-scale 공용염내 회토류 핵종 침전장치를 이용한 공용염내 회토류 염화물의 인산화 실험에 앞서 증류수내 불용성 화합물인 인산화리튬(Li₃PO₄)를 주입하여 개량된 교반장치를 이용한 혼합형태를 살펴보았다. 그 결과 200rpm 이상의 교반속도에서 사각공간(dead space)이 없이 매우 효과적으로 혼합이 진행됨을 확인할 수 있었으며, 이 결과를 바탕으로 회토류 염화물 인산화침전을 위한 최저 교반속도를 200rpm으로 결정하였다.

공용염내 회토류 염화물 인산화침전 실험은 공용염의 온도를 기준으로 400-500℃로 변화시켰고, 침전제거 효율 및 침전생성물의 형태에 대한 명확한 평가를 위해 단일 핵종의 회토류 염화물(NdCl₃)을 사용하였으며, 인산화 침전제로서 Li₃PO₄와 K₃PO₄를 반응 당량비 1로 맞추어 주입하였다. 시간에 따른 침전효율을 평가하기 위해

10, 20, 30, 60, 120분마다 시료를 채취하였으며, 시료 채취는 석영관을 이용하였다. 채취한 시료는 0.1M HNO₃ 용액 200ml에 일정량(5g 내외)을 용해하여 ICP-AES를 이용하여 수용액내 존재하는 희토류 이온의 농도를 분석하였으며, 본 실험을 통해 발생된 침전물은 회절분석기와 입도분석기를 이용하여 화학적 구조 및 입도분포를 살펴보았다.

개발된 교반장치를 설치한 lab-scale 장치를 이용한 공용염내 희토류 염화물의 인산화 침전실험을 실시한 결과 전체적인 경향은 기존의 연구결과와 유사함을 보였다 그러나 같은 운전온도에서 기존의 인산화실험결과에 비해 효율이 증가된 것으로 확인되었으며, 효율의 증가는 운전온도가 낮은 조건에서 두드러지게 확인되었다. 침전물의 회절분석 결과 낮은 온도조건에서 인산화 침전실험의 부산물로 발생할 수 있는 Li₃PO₄가 검출되지 않았으며, 이를 통해 인산화 침전효율이 효과적으로 진행됨을 예상할 수 있었다. 또한 침전물의 입도분포 분석결과 평균입径의 크기가 증가된 것으로 확인되었다.

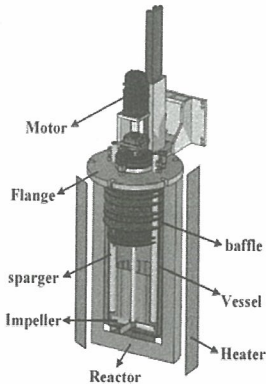


Fig. 1. A schematic diagram of the lab-scale equipment used in this study.

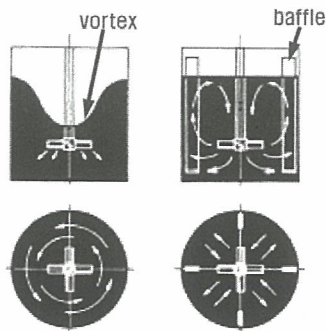


Fig. 2. Flow patterns.

3. 결론

본 연구에서는 교반장치의 개량을 통한 공용염내 희토류 염화물의 인산화 침전특성을 살펴보았으며, 교반장치 개량을 통해 공용염의 혼합특성을 증진시킴으로써 공용염내 희토류 염화물의 인산화 침전효율을 효과적으로 증가시킬 수 있음을 확인하였다. 따라서 이 연구결과는 공용염내 희토류 핵종 침전공정의 효율을 증진시키기 위한 기초자료로 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 참고문헌

- [1] T. R. Griffiths, V. A. Volkovich, S. M. Yakimov, I. May, C. A. Sharrad, J. M. Charnock, J. Alloy and compound, 418, 116-121, 2006.
- [2] V. A. Volkovich, T.R. Griffiths, R.C. Thied, J. Nucl. Mater., 323, 49-56, 2003.
- [3] M. Matsumiya, H. Matsuura, J. Electroanal. Chem., 579, 329-336, 2005.
- [4] O. Shirai, M. Iizuka, T. Iwai and Y. Arai, Anal. Sci., 17, 51-57, 2001.
- [5] J. P. Ackerman, Ind. Eng. Chem. Res., 30, 141, 1991.
- [6] T. Kato, T. Inoue, T. Iwai, Y. Arai, J. Nucl. Mater., 357, 105-114, 2006.
- [7] H. C. Eun, Y. Z. Cho, H. S. Park, T. K. Lee, I. T. Kim, K. I. Park, H. S. Lee, J. Nucl. Mater., 408, 110-115, 2011.
- [8] Y. Katayama, R. Hagiwara and Y. Ito, "Precipitation of rare earth compounds in LiCl-KCl eutectic", J. Electrochem. Soc., 142, 2174-2178, 1995.
- [9] D.M. Smith, M.P. Neu, E. Garcia and V.R