경막 용융결정화를 이용한 LiCl 염폐기물 처리공정에서의 공정조건 도출

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

1. 서론

사용 후 산화물 핵연료를 에너지 자원으로 재사용하기 위한 방법으로 한국원자력연구원에서는 파이로프로세싱에 대한 연구를 수행하고 있다. 파이로 프로세싱은 건식기술이며 핵비확산성, 환경친화적 및 경제성이 부과된 기술로서 공정 중 여러 가지 핵분열성 핵종을 포함하고 있는 염폐기물이 발생한다. 전해환원공정은 사용 후 핵연료를 고온용융 LiCl 계에서 산화물 핵연료를 금속으로 전환시킨다. 대부분의 핵종들은 산화물로 전환되지만 I족 및 II족 핵종들은 염화물형태로 염내에 존재하며 전해환원공정이 진행됨에 따라 핵종의 발열로 인해 더 이상 사용이 불가능해지므로 교체가 필요하다. 이때 발생된 LiCl 염폐기물 내 고방열성 핵종들만 분리하고 정제된 LiCl염을 전해환원 공정에 재사용하는 기술은 최종 처분되는 고준위 고화체의 양을 최소화 할 수 있을 뿐 아니라 염의 재사용으로 인한 전해환원 공정의 경제성을 증대시킬 수 있다. LiCl 염폐기물 내 포함되어 있는 I족 및 II족 핵종을 효과적으로 분리하기 위하여 한국원자력연구원에서는 경막형 용융결정화를 이용한 LiCl 염폐기물 처리에 대한 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 경막결정화를 이용한 LiCl 염폐기물 처리공정에서 초기 용융염온도와 초기냉각유량을 달리하여 초기 조건에 따른 핵종분리효율과 결정화 공정 중 냉각기체 증가율에 따른 핵종분리 효율을 살펴보았다.

2. 본론

2.1 실험 및 결과

본 연구에 사용된 Lab-scale 경막결정화 장치는 세 개의 결정판이 장착되어 있으며 결정판 내부로 냉각공기를 유입함으로서 결정판 외벽에 LiCl 결정을 성장시켜 용융상태의 염폐기물로부터 고체상의 LiCl로 분리하는 장치이다. 결정화 공정에서 보다 쉬운 모니터링을 위하여 TC의 위치를 달리하여 세군데 설치하였으며 각각의 위치를 Fig. 1에 나타내었다. Crystallizer TC는 결정판에 부착된 TC로서 결정화 공정 동안 결정판의 냉각정도를 확인할 수 있으며, Center TC는 각 결정판에 성장된 결정의 순도는 결정과 모액의 계면에서 가장 낮으므로 성장된 결정이 결정판사이에서 서로 붙지 않게 하기 위하여 결정판 사이에 설치되었으며 Salt TC는 결정화 공정 동안 염층의 온도를 관찰하기 위하여 설치하였다.

Lab-scale LiCl 결정화 실험은 3kg-batch로 LiCl 내 Ba, Sr, Cs 핵종의 농도는 전해환원공정 2ton 처리 기준의 핵종농도($BaCl_2$=2.31%, $SrCl_2$=1.11%, CsCl=0.03%)로 수행하였으며 모든 결정화 실험에서 Center TC의 모니터링으로 결정판사이 결정이 서로 붙지 않게 결정화공정을 종결하였다.

핵종분리 실험에 앞서 초기유량에 따른 TC온도를 살펴보았다. 초기유량설정은 2 step의 유량조건에서 공정초기에 염층의 온도를 결정생성온도 부근으로 빠르게 낮춰 전체공정시간은 줄일 수 있으며 결정생성시간을 길게 주어지게 할 수 있다. 초기유량 설정 실험은 염층과 결정판의 평형온도를 645 ℃로 맞추고 각각 7.5, 9.8, 12.9 L/min의 유량을 일정하게 유지시켜 보았으며 그 결과 7.5 L/min의 유량에서는 결정판 TC의 온도가 615 ℃에서 평형을 이루었다. 9.8, 12.9 L/min의 일정유량에서는 결정판 TC의 온도가 각각 596, 592 ℃ 이하로 내려가며 이는 초기 유량에서 이미 결정판에서 결정을 형성함으로 초기유량으로 적합하지 않음을 알 수 있으며 7.5L/min의 유량을 2step 유량조건에서 초기유량으로 설정하였다.

결정화공정 시작 전 염층과 결정판의 평형온도에 따른 핵종분리 효율의 영향을 살펴 본 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 초기 평형온도를 650, 640, 635℃로 변화시켰으며 유량상승률을 0.167 L/min으로 결정화 공정을 수행하였다. 그 결과 초기온

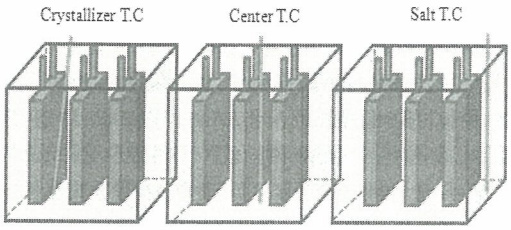

Fig. 1. Thermocouple position for crystallization monitoring.

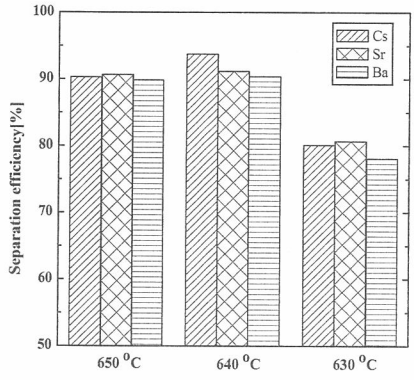

Fig. 2. Comparison the effect of different equilibrium temperature condition.

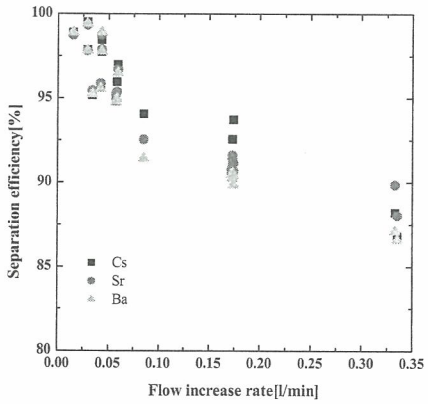

Fig. 3. Comparison the effect of different flow increase rate.

도가 낮아질수록 전체공정시간은 감소하였으나 635℃에서는 분리효율이 낮아짐을 보였다.
초기조건을 7.5L/min의 초기유량과 640℃의 초기 온도로 설정하여 유량증가율을 달리하여 결정화 공정을 수행해 본 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 유량증가율의 변화는 초기유량에서 반응공정시간 동안 상승되는 유량이며 cooling intensity를 의미한다. 0.15L/min 이하의 유량증가율 조건에서 90%이상의 핵종분리 효율을 보였으며 이는 낮은 유량증가조건일수록 낮은 cooling intensity로 인해 결정이 천천히 형성되었음을 알 수 있으며 결정성장속도가 낮을수록 핵종분리 효율이 좋음을 알 수 있다.

3. 결론

경막형 용융결정화 방법을 이용하여 LiCl 염 폐기물 내 포함되어 있는 핵종을 효율적으로 분리하기 위하여 2step 유량조건에서 초기 조건에 따른 결정성장 특성을 알아보았다. 그 결과 초기결정판과 염층의 평형온도는 640℃가 적합하였으며 초기유량은 7.5L/min이 적합함을 알 수 있었다. 유량증가율이 0.15L/min 이하의 조건에서 핵종분리효율이 90%이상임을 알 수 있었으며 낮은 유량상승조건일수록 결정생성속도가 낮아 더 높은 핵종분리효율을 얻을 수 있었다.