

경막결정화를 이용한 LiCl 염폐기물의 누적핵종분리효율 향상을 위한 Make-up 및 Sweating process에 관한 연구

최정훈, 조용준, 이태교*, 은희철, 김준홍, 김인태, 박근일
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111
*충남대학교, 대전광역시 유성구 대학로 99
mrchoijh@kaeri.re.kr

1. 서론

산화물 사용후 핵연료를 이용하는 파이로공정은 고온의 용융염을 전해매질로 사용하는 전해환원, 전해정련 및 전해제련 공정으로 구성되는데, 공정운전을 통해 전해환원 공정에서는 LiCl이 전해정련 및 제련공정에서는 공융염 (LiCl-KCl)이 폐기물로 발생된다. 특히, LiCl 염 폐기물은 고방열성 핵종(^{137}Cs , ^{90}Sr)들을 포함하고 있기 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 최종 처분대상 폐기물의 양을 획기적으로 줄일 수 있다. 하지만 LiCl 염폐기물 내의 I/II족 핵종분리에 관한 연구는 거의 이루어지지 않고 있는 실정이며, 기존의 제올라이트와 같은 이온교환체를 이용할 경우, LiCl의 용융온도인 610 °C에서 구조가 붕괴되는 문제점이 존재하여 실용화에 제한이 되고 있다.

따라서, 한국원자력연구원에서는 경막 결정화 (Layer Melt Crystallization) 방법을 이용하여 고방열성인 I/II족 핵종을 포함하는 LiCl 염폐기물의 재생에 대한 연구를 수행하고 있다[1]. LiCl-CsCl-SrCl₂-BaCl₂계의 상평형도 분석을 통해 LiCl의 결정화를 통한 Cs, Sr 및 Ba의 농축/분리가 가능함을 알 수 있었으며, Lab scale 장치를 이용하여 90% 이상의 높은 핵종분리 효율을 실험적으로 얻을 수 있었다.

공학규모 파이로 일관공정 시험시설(PRIDE)에 제작/시운전 되고 있는 결정화 장치는 20~25 kg-LiCl/batch 규모로 효율적인 공정운전을 위하여 한번의 결정화 공정을 통하여 회수한 양만큼 반응기에 추가/용융하는 보충 과정 (Make-up process)이 필요하게 된다. 이 경우,

make-up 공정이 진행될수록 각 배치의 초기 핵종농도가 변하게 되며, 효율적인 공정설계를 위하여 이에 따른 누적핵종분리효율 변화를 예상할 필요가 있다.

따라서 본 연구에서는 PRIDE 결정화 공정에서 make-up에 따른 핵종농도의 변화와 누적 핵종분리효율의 변화를 예측하는 모델 확립을 통해 적정 운전방법을 도출 하였고, 누적핵종분리효율 90% 이상을 달성하기 위하여 결정화의 post-purification 방법 중의 하나인 sweating 공정의 예비운전특성을 파악하였다.

2. 본론

2.1 Make-up process 모델링

PRIDE 결정화 장치의 용량은 LiCl 염폐기물 20 kg이기 때문에, 염회수율 50%를 가정할 경우, 한 번의 경막결정화를 통하여 회수하는 LiCl 결정은 10 kg에 해당한다. 효율적인 공정을 위하여 20 kg용량 반응기에 추가로 10 kg의 염폐기물을 보충(make-up)하여 결정화공정을 계속 진행하는 것을 make-up process라고 한다. 이때 염폐기물의 초기 핵종농도가 a (wt%)이고, 염회수율을 y ($\times 100\%$), 반응기처리용량 m (kg), 각 결정화과정에서의 핵종분리효율 x ($\times 100\%$)라고 할 경우, 각 make-up 과정에서 추가해야할 염폐기물양은 ym 에 해당하고, 이를 통하여 n 번째 make-up 후 반응기내 핵종농도 ρ_n (wt%)는 식 (1)과 같이 표현 된다.

$$\rho_n = \frac{max^n + may \sum_{i=1}^n x^{i-1}}{m} = ax^n + ay \frac{1-x^n}{1-x} \quad (1)$$

이때, h 번째 결정화 후 전체 공정의 효율을 나타내는 누적 핵종분리효율 S_h (%)는 현재까지 투

입한 총 핵종량 대비 결정화를 통하여 회수한 총 핵종량의 비율을 이용하여 식 (2)로 표현된다.

$$\begin{aligned}
 S_h &= \left[1 - \frac{h \text{ step까지 회수한 총 핵종량}}{h \text{ step까지 투입한 총 핵종량}} \right] \times 100 \\
 &= \left[1 - \frac{m(1-x)(a + \sum_{j=1}^{h-1} \rho_n)}{ma + (h-1)may} \right] \times 100 \\
 &= \left\{ x^h + \frac{xy}{1-x}(1-x^{h-1}) \right\} / \{1 + (h-1)y\} \times 100
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

PRIDE 규모 전해환원공정에서 발생하는 400 kg의 LiCl을 50%의 염회수율로 20 kg을 반응기를 이용하여 처리하기 위해서는 총 39번의 결정화 공정을 거쳐야 한다. Fig. 1에 각 결정화 공정의 핵종분리효율 x ($\times 100\%$)이 80%에서 99.5%로 변화할때의 누적핵종분리효율을 식 (2)를 통하여 나타내었으며, make-up 공정을 통하여 90%이상의 누적핵종분리효율을 얻기 위해서는 각 스텝의 핵종분리효율이 높을수록 더 많은 make-up공정을 진행할 수 있는 것을 알 수 있었다.

2.2 Sweating process 실험 및 결과

정막결정화를 이용하여 LiCl을 회수할 경우 핵종분리효율이 90%수준이기 때문에 이를 높이기 위하여 post-purification인 sweating을 수행하였다. sweating은 결정을 용융점 부근에서 가열할 때, 불순물이 먼저 용해되는 것을 이용하여 순도를 높이는 방법을 말한다. 본 연구에서는 정막결정화를 통하여 결정을 성장시킨 후, LiCl의 녹는 점보다 약간 낮은 605 °C에서 30분간 sweating 공정을 수행하였다.

Sweating 전과 후의 LiCl 결정 이미지를 Fig. 2 (a) 및 (b)에 나타내었다. 결정화를 통하여 얻은 90% 수준의 핵종분리효율 또한 sweating을 통하여 98% 정도로 크게 향상된 것을 파악할 수 있었다. (Fig. 2 (c))

3. 결론

LiCl 염폐기물 내의 I/II족 핵종을 효율적으로 분리하기 위한 make-up process의 모델링을 통하여, 누적핵종분리효율 90%를 유지하면서 보다 많은 make-up process를 진행하기 위해서는 각 스텝의 핵종분리효율이 높아야 함을 알 수 있었다. 각 결정화 과정의 핵종분리효율을 증가시키기 위한 방법으로 후처리인 sweating process를

이용하였고, sweating 후 핵종분리효율이 98%수준까지 향상되는 것을 확인할 수 있었으며, 이를 통하여 효율적으로 누적핵종분리효율 90%를 달성할 수 있으리라 사료된다.

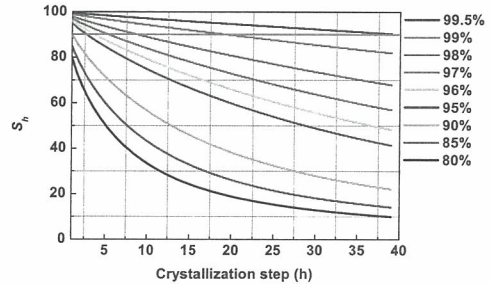


Fig. 1. Accumulative separation efficiency (S_n) for each crystallization step (h) through make-up process with 80~99.5% separation efficiency. (Orange line indicates $S_n=90\%$.)

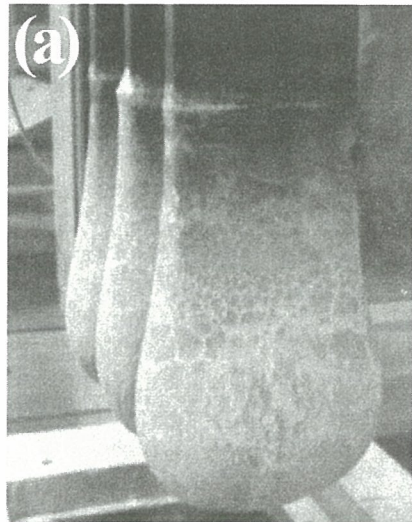


Fig. 2. (a) LiCl crystal image before sweating, (b) LiCl crystal image after sweating, (c) Separation efficiency of Cs, Sr and Ba from LiCl after crystallization and after sweating process.

4. 참고문헌

[1] Y. Z. Cho, J. S. Jung, H. S. Lee, I. T. Kim, J. Kor. Rad. Waste Soc., Vol. 8(1), p.71-77, 2010.