



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0044748
(43) 공개일자 2016년04월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G21F 9/06 (2006.01) B01D 59/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0139603
(22) 출원일자 2014년10월16일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이종현
대전광역시 유성구 엑스포로123번길 65-38 스마트
시티주상복합아파트 202동 703호
심문수
충청북도 충주시 예성로 279, 103동 1211호(교현
동, 부강맨션아파트)
김대영
세종특별자치시 조치원읍 도장말길 45, 506호 삼
정하이츠
(74) 대리인
특허법인 플러스

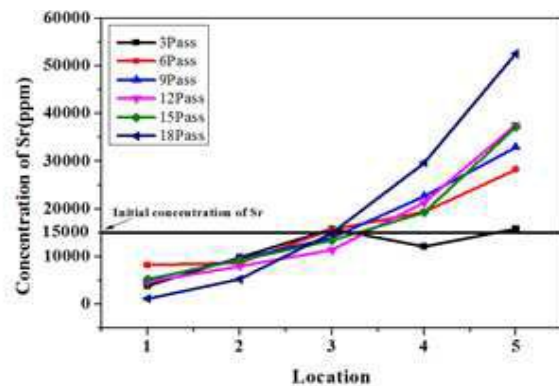
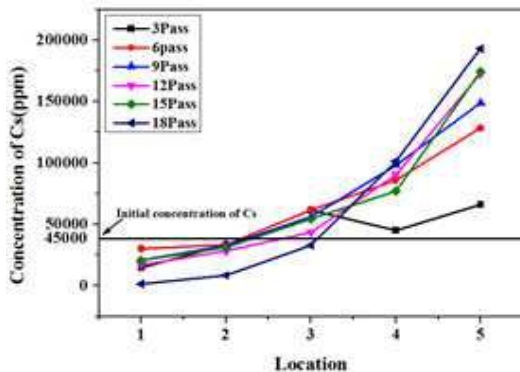
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 구역 정제법을 이용한 염화리튬염 내 고방열성 핵종 분리방법

(57) 요약

본 발명은 구역 정제법을 이용한 염화리튬염 내 고방열성 핵종 분리방법에 관한 것으로, 상세하게, 본 발명에 따른 고방열성 핵종 분리방법은 Cs 및 Sr을 포함하는 고방열성 핵종을 함유하는 염폐기물을 구역 정제(zone refining)하여, 염폐기물에 함유된 방사성 핵종을 편석시켜 제거하는 특징이 있다.

대표도 - 도4



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0031846

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 원자력연구개발사업

연구과제명 파이로 반응 용기 재료 신뢰성 연구

기 여 율 1/1

주관기관 서울대학교

연구기간 2013.12.01 ~ 2014.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

Cs 및 Sr을 포함하는 고방열성 핵종을 함유하는 염화리튬의 염폐기물을 구역 정제(zone refining)하여, 염폐기물에 함유된 방사성 핵종을 편석시켜 제거하는, 고방열성 핵종 분리방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 염폐기물을 관형 용기에 장입하는 단계; 및

상기 관형 용기의 둘레면을 감싸며 상기 관형 용기의 길이 방향으로 이동하는 히터를 이용하여 염폐기물을 구역 정제하는 단계;

를 포함하는 고방열성 핵종 분리방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 구역 정제는 서로 이격된 둘 이상의 히터가 동시 이동하며 수행되는 고방열성 핵종 분리방법.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 히터는 상기 관형 용기의 일 단에서 다른 일 단으로 2 내지 20 회 반복 이동하는 고방열성 핵종 분리방법.

청구항 5

제 2항에 있어서,

상기 관형 용기는 퀴즈 튜브이며, 상기 염폐기물은 퀴즈 튜브 내에 위치하는 서스(SUS) 재질의 보트(boat)인 고방열성 핵종 분리방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 구역 정제법을 이용한 염화리튬염 내 고방열성 핵종 분리방법에 관한 것으로, 상세하게, 염화리튬 용융염 내의 고방열성 핵종을 분리 제거하여, 핵종이 제거된 염화리튬염을 파이로프로세싱 공정에 재활용 할 수 있는 고방열성 핵종의 분리방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 원자력발전 후 발생하는 사용후핵연료의 재활용 기술인 파이로프로세싱(pyroprocessing)은, 반감기를 1/1000으로 줄이고 부피를 1/20으로 줄일 수 있는 건식처리공정으로 현재, 한국원자력연구원(KAERI)을 중심으로 연구중인 기술이다.
- [0003] 파이로프로세싱은 탈피복(deccladding), 산화(voloxidation), 전해환원(electroreduction), 전해정련(electrorefining) 및 전해제련(electrowinning)의 공정으로 구성되어 있다.
- [0004] 파이로프로세싱은 전해환원, 전해정련 및 전해제련의 공정을 거치기 때문에 폐용융염이 다량으로 발생한다. 이러한 폐용융염은 안정한 상태로 고화처리하여 처분하게 된다. 따라서 공정의 경제적, 친환경적 측면에서 방사성

염폐기물을 최소화 시킬 필요가 있다.

- [0005] 파이로프로세싱 중 발생하는 LiCl 및 공융염(LiCl-KCl) 폐기물 발생량을 감소시키기 위하여 염폐기물내의 핵종만을 분리시켜 처분하고 나머지 염을 재활용하는 방안이 필요하다. 전세계적으로 폐용융염 연구가 수행되어 오고 있지만 공융염폐기물에 편중되어 있으며, 산화물핵연료를 사용하는 경우 전해환원공정이 수반되는데, 이때 사용되는 LiCl염폐기물에 관한 연구는 미흡한 실정이다. 또한, 공융염과 달리, LiCl염폐기물의 경우 610℃ 이상의 고온의 작업조건 때문에 대한민국 등록특허 제0861262호와 같이, 제올라이트를 이용한 이온교환법, 산소분산법, 침전제 첨가법등과 같은 종래의 기술을 적용할 수 없는 한계가 있다. 따라서 방사성 LiCl염폐기물 처리를 위한 대체기술 개발은 매우 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제0861262호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 상술한 문제점들을 해결하기 위한 본 발명의 목적은 사용후 핵연료의 파이로프로세싱(pyroprocessing) 공정에서 발생하는 방사성 염폐기물 내에 존재하는 Cs 및 Sr을 효과적으로 제거하여 염폐기물을 재활용할 수 있는 방법을 제공하는 것이며, 에너지 소모를 최소화하며 효과적으로 고방열성 핵종을 분리하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 제조방법을 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0009] 본 발명에 따른 고방열성 핵종 분리방법은 Cs 및 Sr을 포함하는 고방열성 핵종을 함유하는 염화리튬의 염폐기물을 구역 정제(zone refining)하여, 염폐기물에 함유된 방사성 핵종을 편석시켜 제거하는 특징이 있다.
- [0010] 구역 정제(zone refining)를 이용한 불순물 분리공정은 불순물의 고액간 용해도차이를 이용한 것이다. 이는 주조편석의 원리와도 동일하다. 즉, 응고가 진행하면서 생기는 결정에는 순수한 물질이, 남은 액상에는 불순물들이 존재하게 된다. 액상의 응고과정속에서 불순물농도에 따른 결정이 형성되는 온도, 액상구간의 온도의 변화가 존재하며 또한 기지재료(정제 대상)와 불순물간의 화합물이 존재할 수 있기 때문에 구역 정제를 이용하는 경우 재료에 대한 사전지식이 필요하다.
- [0011] 도 1은 염폐기물(기지재료)인 LiCl-Cs-Sr간의 상태도이다. 도 1의 상태도에서 알 수 있듯이, Cs, Sr과 같은 불순물 농도가 증가함에 따라, 염폐기물의 용융온도는 계속적으로 하강하는 것을 알 수 있으며, 고액 상변태를 통해 액상으로 불순물이 이동되는 것을 알 수 있다. 또한 화합물이 존재하지 않아 분리효율이 매우 우수하며, Cs의 경우 40몰%, Sr의 경우 38몰%정도 이하에서 구역 정제에 의한 고방열성 핵종의 제거가 가능한 것을 알 수 있다.
- [0012] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 방법에 있어, 염폐기물은 고방열성 핵종을 함유하는 염화리튬염일 수 있으며, 고방열성 핵종은 Cs 및 Sr을 포함할 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따라, 구역 정제법을 이용하여 염폐기물로부터 고방열성 핵종을 편석시키고, 고방열성 핵종이 편석된 영역을 분리 제거함으로써, 파이로프로세싱 공정에서 발생하는 방사성 폐기물인 용융염의 재활용이 가능해지며, 폐기 처리되는 방사성 핵폐기물의 발생을 억제할 수 있다. 또한, 구역 정제법을 이용함에 따라,

염폐기물이 용융되는 영역이 최소화되어 고방열성 핵종 분리 제거에 소요되는 에너지를 최소화할 수 있다.

- [0014] 상세하게, 본 발명의 일 실시예에 따른 고방열성 핵종 분리방법은 염폐기물을 관형 용기에 장입하는 단계; 및 관형 용기의 둘레면을 감싸며 관형 용기의 길이 방향으로 이동하는 히터를 이용하여 염폐기물을 구역 정제하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0015] 이때, 관형 용기는 밀폐 가능한 밀폐형 용기일 수 있으며, 그 내부는 불활성 가스 분위기일 수 있다. 불활성 가스는 아르곤, 질소, 헬륨 및 이들의 혼합 가스를 들 수 있다. 관형 용기의 길이 및 직경은 처리하고자 하는 염폐기물의 처리 용량에 따라 적절히 설계 변경될 수 있다. 구체적이며 비 한정적인 일 예로, 관형 용기의 직경은 1 내지 10cm일 수 있으며, 관형 용기의 길이는 60 내지 500cm일 수 있다. 관형 용기의 단면은 균일한 가온 측면에서 원형일 수 있다.
- [0016] 히터는 관형 용기의 둘레를 감싸는 링 형태일 수 있으며, 이동 수단에 의해 관형 용기의 길이 방향, 구체적으로 관형 용기의 일 단에서 다른 일 단으로 이동될 수 있다. 히터에 의해, 적어도 히터가 위치하는 영역의 염폐기물은 모두 용융될 수 있으며, 구체적인 일 예로 히터에 의해 650 내지 720℃의 온도로 가열될 수 있다.
- [0017] 이때, 히터에 의해 용융되는 염폐기물의 폭(길이)은 안정적인 고/액 계면이 형성되며, 히터의 이동에 따라 액상으로 밀리는 불순물(방사성 핵종)을 수용할 수 있고, 관형 용기의 일 단에서 다른 단으로 이동하며 액상내에 농축되는 불순물의 농도가 Cs의 경우 40mol% 이하 및/또는 Sr의 경우 38mol% 이하로 유지될 수 있는 한, 에너지 소모 최소화 측면에서 가능한 작은 폭이 용융되는 것이 좋다. 구체적인 일 예로, 히터에 의해 용융되는 염폐기물의 폭(길이)은 5 내지 15cm일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 고방열성 핵종 분리방법에 있어, 도 2의 도면에 도시한 바와 같이, 염폐기물의 처리 효율 향상을 위해, 구역 정제는 서로 이격된 둘 이상의 히터가 동시 이동하며 수행될 수 있다. 히터에 의해 염폐기물이 부분적으로 용융되되, 히터의 이동에 따라 일 고/액 계면에서는 염의 고화가, 다른 일 고액 계면에서는 염의 용융이 발생하며, 용융 영역 또한 이동하게 된다. 이때, 관형 용기의 길이 방향으로 서로 이격된 둘 이상의 히터에 의해, 염폐기물의 용융과 고화가 반복됨에 따라, 고화된 염의 순도를 높아질 수 있으며, 또한 둘 이상의 히터에 의해 용융과 고화가 반복되는 경우, 빠른 히터의 이동에 의해 고/액 계면에서 불순물 농도가 평형 농도 보다 좀 높아지더라도, 최종적으로 수득되는 염의 순도를 높일 수 있다. 구비되는 히터의 수는 처리되는 염폐기물의 양이나 관형 용기의 길이등을 고려하여 적절히 설계변경될 수 있으며, 구체적인 일 예로, 2 내지 4개의 히터가 동시 구비될 수 있다.
- [0019] 히터의 이동 속도는 고/액 계면에서 불순물 농도가 평형 농도 이상으로 과도하게 높아지지 않으면서도 처리 효율을 높일 수 있는 속도인 것이 좋다. 구체적인 일 예로, 히터의 이동 속도는 1mm/분 내지 7mm/분일 수 있다.
- [0020] 용기에 구비되는 히터의 수와 독립적으로, 히터는 관형 용기의 일 단에서 다른 일 단으로 1 내지 20 회 반복 이동할 수 있다. 이러한 반복 이동을 통해서도 최종적으로 수득되는 염의 순도를 높일 수 있으며, 공정 속도(히터의 이동속도)를 향상시킬 수 있다.
- [0021] 구역 정제가 수행된 후, 고방열성 핵종을 포함하는 불순물이 편석된 염 영역을 분리 제거한 후, 정제된 나머지 염을 사용후 핵연료 파이프프로세싱 공정에 재활용할 수 있다. 이때, 분리제거는 염폐기물에 함유되는 고방열성 핵종의 농도 이상의 농도를 갖는 영역을 분리제거함은 물론이다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 방법에 있어, 염폐기물이 장입되는 관형 용기는 퀴즈 튜브일 수 있고, 염폐기물은 퀴즈 튜브 내에 위치하는 서스(SUS) 재질의 보트(boat)에 담길 수 있다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따른 고방열성 핵종 분리방법은 용융염내에 존재하는 고 방열성 핵종의 분리 제거가 가능하고, 회수된 용융염의 재활용이 가능하여, 방사성 핵폐기물 생성을 억제 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 LiCl-Cs-Sr 간의 상태도이며,

도 2는 3개의 히터에 의해 수행되는 구역 정제의 일 개념도를 도시한 도면이며,
 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 방법에 사용되는 장치의 일 예를 도시한 것이며,
 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 정제된 염의 위치별 불순물 농도를 측정 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

(실시예)

시약으로 LiCl(98.2%, (주)삼전화학), CsCl(99.0%, (주)삼전화학) 및 SrCl_2 (98.5% (주)삼전화학)을 이용하여, 41000ppm(질량기준 ppm)의 Cs 및 15000ppm(질량기준 ppm)의 Sr을 함유하도록 LiCl, CsCl 및 SrCl_2 을 혼합하여, 혼합염을 제조하였다.

이후, 도 3에 도시된 장치를 이용하여 구역 정제를 실시하였다. 상세하게, 600mm 길이의 SUS304 재질의 보트에 제조된 혼합염을 채운 후, 보트를 길이 2000mm 및 직경 40mm의 퀴즈 튜브에 장입하였다. 퀴즈 튜브 내부를 아르곤 가스 분위기로 만들고 튜브의 양단을 실리콘으로 밀폐시킨 후, 도 3과 같이 퀴즈 튜브를 감싸는 링 형태의 히터 3개를 튜브의 일 단에서 다른 단 방향으로 이동시켰다. 이때, 모든 히터는 700℃의 온도를 유지하였으며, 각 히터에 의한 용융 폭은 10cm이었고, 히터의 이동속도는 5mm/min이었다. 인접하는 히터에 의한 용융영역이 겹치지 않도록, 히터간 이격거리는 5cm를 유지하였다.

3개의 히터를 3회, 6회, 9회, 12회, 15회 또는 18회 반복 이동시킨 후, 보트 내 염을 위치에 따라 1cm씩 5개 부위로 나눠 Cs 및 Sr 농도를 ICP-OES를 이용하여 분석하였다. 도 4는 히터의 반복 이동 횟수 별, 보트 내 염의 위치에 따른 Cs 및 Sr의 농도를 측정 도시한 도면이다. 도 4에서 location의 단위는 cm이며, 히터의 이동이 시작되는 보트의 일 단을 포함하는 부위가 1이며, 히터의 이동이 끝나는 일 단을 포함하는 부위가 5이다.

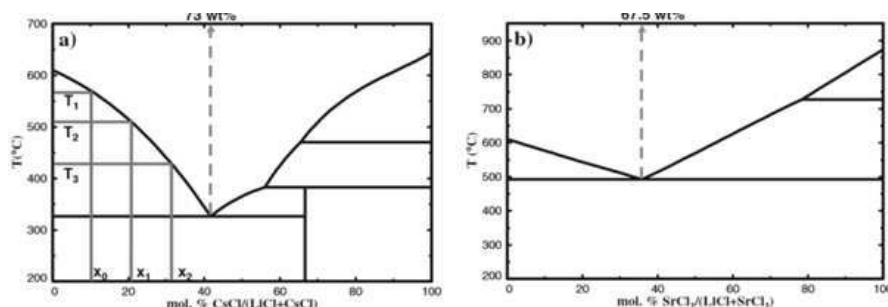
도 4를 통해 알 수 있듯이, Cs농도는 초기농도 41000ppm에서 1320ppm으로 약 1/40으로 불순물이 감소한 것을 확인하였다. Sr은 초기농도 15000ppm에서 1220ppm으로 약 1/10으로 감소되었다. 이 때 수율은 약 20%(부피)였으며, 공정조건인 히터의 이동속도와 용융구간의 길이, 액상의 내부교반 및 고액구간의 길이의 제어를 통해 추가적으로 불순물의 제거효율을 높일 수 있다.

이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

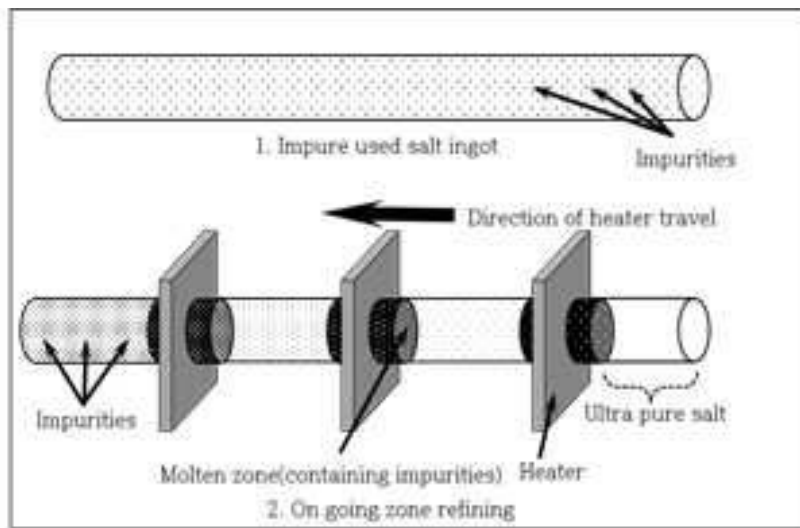
따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3



도면4

