

결정성장법을 이용한 LiCl-CsCl-SrCl₂ 혼합물에서의 CsCl 및 SrCl₂ 분리

오규환, 이종현, 이한수, 박성빈, 이윤상, 김인태, 김응호
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150-1
 khoh@kaeri.re.kr

1. 서론

Pyrochemical 공정에서의 사용후 산화 핵연료는 LiCl-Li₂O 용융염내에서 우라늄 산화물로부터 우라늄 금속으로 전기화학적 환원이 이루어진다. 이러한 pyroprocessing 공정은 voloxidation, electroreduction, electrorefining 및 폐기물 처리 과정을 포함한다. 사용후핵연료의 voloxidation 과정은 온도 500°C 부근, air-blowing 분위기에서 I, Kr, Xe와 같은 휘발성 핵분열 생성물(VFPs)을 제거하고 분쇄 산화시키는 공정이다. 여기에서의 금속 산화물 분말은 전해환원 공정의 음극 바스켓으로 적재되며 금속 산화물의 산소는 LiCl-Li₂O 용융염내에 있는 양극에서 제거된다. Electrorefiner는 전해환원에 의해 생성된 사용 후 금속 연료에서 LiCl-KCl 공융염을 이용, 순수한 우라늄을 재생시키는 공정이다. alkali-metal, alkaline earth 및 몇몇의 rare-earth 핵분열 생성물들이 용융염내에 축적되기 때문에, 새로운 용융염을 주기적으로 교체해야한다. 또한 사용 후 핵연료 내에 있는 핵분열 생성물 중 Cs와 Sr는 발열특성으로 문제가 된다. Cs 및 Sr의 대부분은 voloxidation 과정 도중 제거될 수 있으나, 소량의 Sr과 Cs가 남아 있기 때문에 문제가 되고 있다. 그러므로 Cs 및 Sr는 electroreduction 과정에서 염화물 형태로 용융염, LiCl-Li₂O 혼합물 등에 용해되어있다. 이것은 염의 용융 온도를 제어할 수 없게 되며 용융염을 새로운 것으로 일정 주기에 따라 교환해야하는 주원인이 된다. 폐기물 발생량을 감소시키기 위해서는 용융염을 재이용 하여야 하는데 먼저 용융염에 있는 Cs와 Sr이 분리되어야만 재이용할 수 있다. 따라서 본 연구는 LiCl에서 CsCl과 SrCl₂을 분리하고자 하였으며 단결정 성장 기술인 Czochralski 결정성장 방법을 사용하였다. Sr뿐만 아니라 Cs도 첨가물 또는 흡착 매체 없이 결정성장 방법으로 LiCl 용융염에서 동시에 분리된다는 것이 실험적으로 확인되었다. LiCl에 포함된 Cs 그리고 Sr의 농도는 1.53 wt % 그리고 4.18 wt %로 하였으며 성장한 LiCl 결정에서 최저 114 ppm 그리고 135 ppm의 농도로 감소하는 것으로 분석되었다. Cs와 Sr의 분리 메커니즘은 melt와 고체 상태에서의 용질의 서로 다른 용해도로 설명할 수 있다. LiCl의 대부분이 재생을 통해 electroreduction 공정에 재이용될 수 있으므로 폐기되는 염의 총량을 획기적으로 줄일 수 있을 것으로 사료된다.

2. 실험 및 결과

본 연구에 사용된 Czochralski 결정 성장장치의 모식도는 Fig. 1. a)와 같다. Fig. 1. b)는 실험에 사용된 LiCl 3.2wt%SrCl₂ CsCl, FACTSage 데이터베이스로 산출한 이원계 상태도이다. LiCl 용융염에서 CsCl의 분리를 위한 예비실험 결과는 Table 1.에 나타내었다. Cs의 초기 농도는 5.9 wt %로 하였으며 생성된 LiCl 결정은 5 부분으로 분리하였다. 1~5부분은 상~하단 순으로 하였으며 Cs는 결정의 상단부에 약간 높게 측정되었으며 하단부에서는 다소 감소하고 있는 것으로 관찰되었다. 따라서 LiCl 용융염에서의 Cs 분리의 가능성은 실험적으로 확인할 수 있었다. 결정 성장 실험은 LiCl-CsCl-SrCl₂ 계에서 Cs와 Sr의 동시 분리 거동을 관찰하기 위하여 실행되었다. 표면 온도 610°C에서 10rpm의 속도로 인출봉을 회전시켰을 때, 결정의 직경이 인출속도에 따라 크게 변화한다는 것을 명확하게 보여주고 있다. 결정의 직경은 인출속도 5 mm/hr일때 14 mm, 20 mm/hr일때 7 mm, 40 mm/hr일때 4 mm 로 각각 나타났다. Cs와 Sr의 농도를 분석한 결과는 Fig. 2.에 나타내었다. LiCl 결정에 있는 Cs 그리고 Sr의 농도가 인출속도에 따라 선형으로 증가하는 것으로 나타났다.

Table 1. Variation of the Cs concentration in LiCl before and after a crystallization process
(Surface temperature: 610 °C, pulling rate : 20 mm/hr, rotation rate of pulling bar : 10 rpm).

Sample no.	Initial salt	1(Top)	2	3	4	5(Bottom)
Cs Conc., wt%	5.9	1.43	0.7	0.62	0.7	0.71

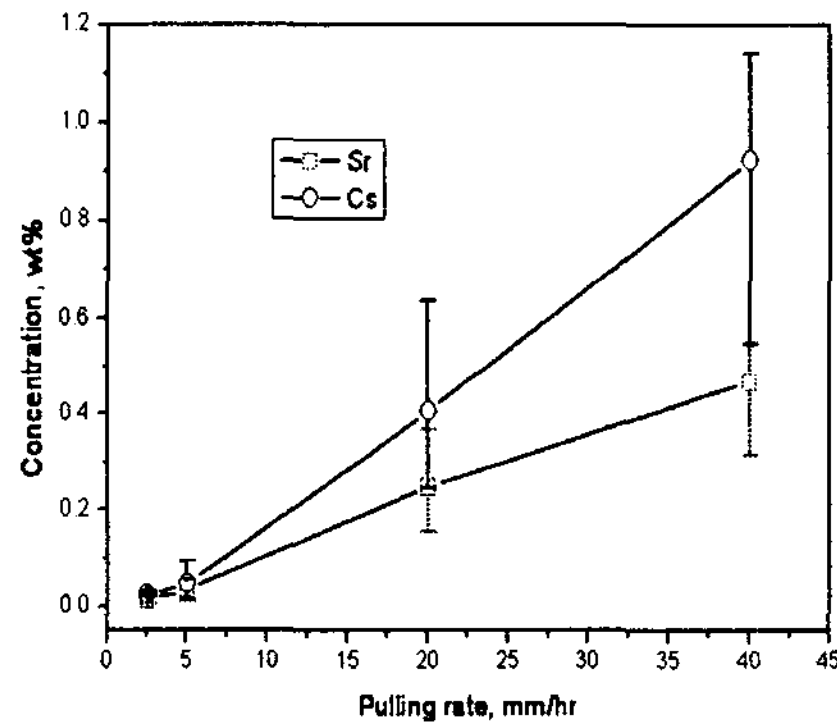
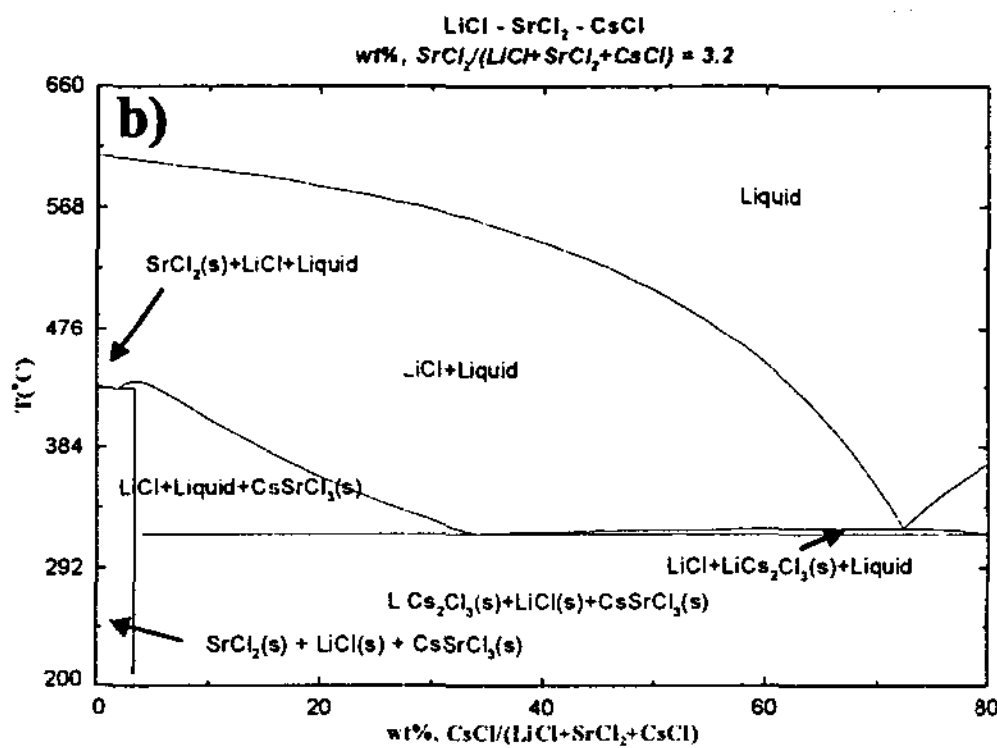
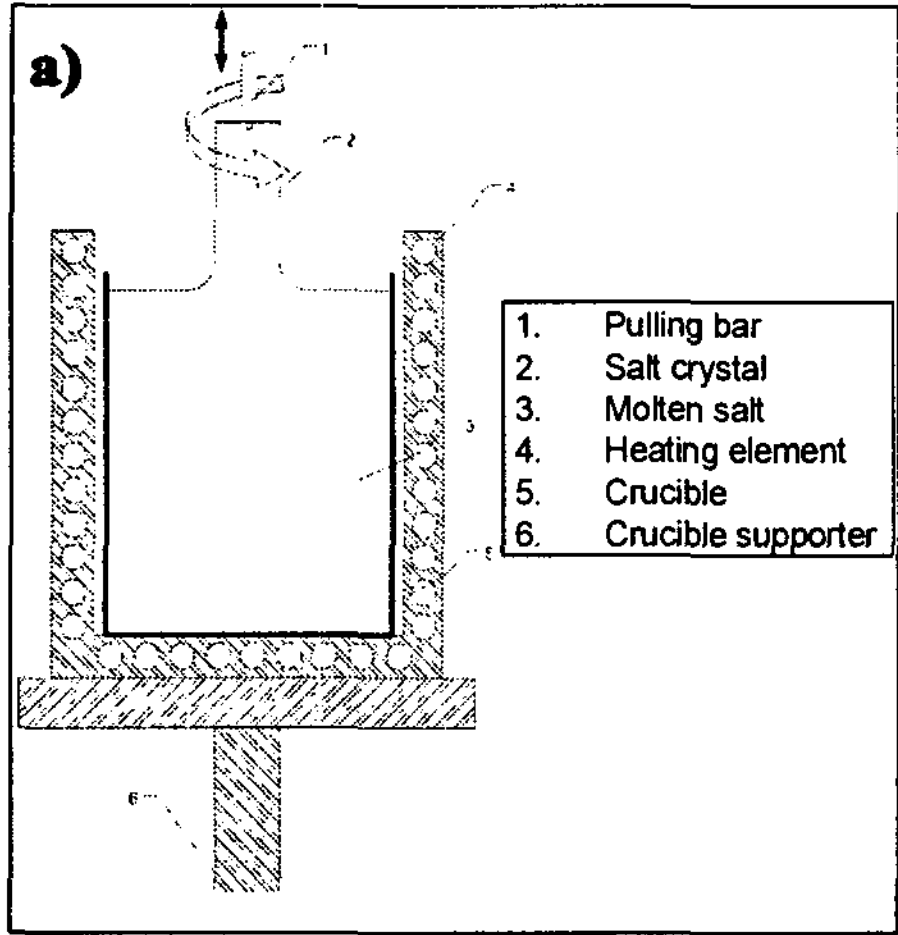


Fig 1. Schematic diagram of the crystal growth of the molten salt (a) and the calculated pseudobinary phase diagram of the LiCl-SrCl₂-CsCl by FACTSage (b).

Fig 2. Concentration of Cs and Sr in LiCl crystal with the pulling rate (Surface temperature: 610°C, rotation rate of pulling bar: 10rpm)

3. 결론

Cs와 Sr과 같은 주요 고방열성 물질을 pyroprocessing 공정의 사용 후 염을 가정한 모의 LiCl 용융염에서의 Czochralski 결정성장 과정으로 성공적으로 분리하였다. 분리 효율은 인출속도에 의해 결정되며, 실험결과 LiCl 결정의 높은 순도를 얻기위한 인출속도 5 mm/hr로 분석되었다. 결정의 순도 및 직경 변화에 미치는 공정 변수의 영향은 기존에 보고된 결과와 잘 일치하는 것으로 나타났다. 용융염에서 Cs 및 Sr를 제거하는 연구에 사용된 결정성장 방법에는 전통적인 분리 과정과 비교해 높은 제거 효율성 및 간단한 공정 등의 추가의 이점이 있는 것으로 평가할 수 있으며 처분될 총 폐기물의 양적 감소 측면에서도 큰 장점이라 사료된다.