

전해환원 공정의 LiCl-Li₂O 용융염에서 I, II족 염화물의 증발 특성

김익수, 강대승, 홍순석, 김종국, 허진목

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

niskim@kaeri.re.kr

1. 서론

사용후핵연료의 안전한 관리 및 환경친화적 재활용을 위해 한국원자력연구원에서 연구개발 중인 파이로공정(pyroprocessing)은 사용후핵연료로부터 우라늄 등의 유효한 성분을 회수해서 차세대 원자로인 고속로의 연료로 재활용하고 고준위 방사성폐기물의 양과 독성, 발열량을 대폭 줄임으로써 원자력 발전의 안전성과 경제성을 향상시킬 수 있는 기술로 평가되고 있다[1].

파이로공정은 고온 용융염을 이용한 전해환원 공정을 통해 산화물 형태의 사용후핵연료를 금속 형태의 사용후핵연료로 바꾼 뒤, 고온의 용융염 매질에서 정련공정을 이용해 우라늄을 선택적으로 회수하고, 다시 제련공정을 이용해서 잔여 우라늄과 플루토늄을 포함한 미량의 핵물질 균을 함께 회수하는 것이 기술의 핵심이다. 첫 번째 단계인 전해환원공정에서는 산화물 사용후핵연료가 금속으로 전환되며, 이때 Cs, Sr, Ba 등의 I, II족 핵분열생성물들이 염화물의 형태로 LiCl-Li₂O 용융염 전해질로 녹아 들어가게 된다. 전해환원 공정을 거쳐 제조된 금속 사용후핵연료는 다음 단계인 전해정련 공정의 원료로 사용되어 전기화학적 방법에 의해 우라늄, 초우라늄 및 각종 핵분열 생성물을 용해시킨 후 음극에서 고순도의 우라늄만을 선택적으로 회수하게 된다. 전기화학적 공정인 전해환원과 전해정련의 두 공정은 전해질 매질로서 용융염을 사용하는데, 전해환원 공정은 LiCl을 기반으로 하는 용융염을 사용하는 반면에 그 후속공정인 전해정련 공정에서는 LiCl-KCl 공융염을 사용하고 있으며, 각 공정에서 생산되는 사용후핵연료의 금속전환체에는 약 20~30 wt%의 용융염이 잔류하게 된다. 따라서 연속되는 두 공정의 연계성을 위해서는 전해환원공정에서 생산된 금속전환체에 잔류하는 용융염을 제거하여 순수한 금속전환체를 전해정련 공정의 원료로 제공하는 것이 바람직하며, 금속전환체로부터 잔류 용융염을 제거하기 위한 목적으로 용융염 증발장

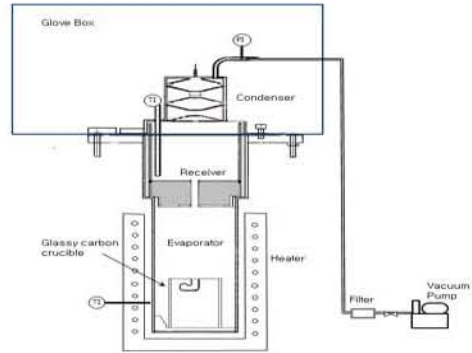


Fig 1. Schematic of the experimental set-up.

치를 개발하였다[2]. 잔류용융염의 증발 제거 시 용융염 내에 존재하는 핵분열생성물들의 증발 거동은 각 공정에서의 물질수지 및 제량관리 측면에서 중요한 자료이다. 본 연구에서는 Li₂O-LiCl에 I, II족 핵분열생성물들이 포함된 용융염의 증류 거동에 대한 연구를 수행하였다.

2. 본론

2.1 실험장치 및 방법

용융염 증발 실험을 위하여 사용한 실험장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 장치는 그림에 나타낸 바와 같이 용융염 증발용기(Glassy carbon)와 가열로, 증발용융염 분말 포집기(Receiver & Condenser), 배기시스템(미세분말 trap & 진공펌프) 등으로 이루어져 있으며, 용융염과 접촉되는 주요 구성품은 내식성이 강한 인코넬 재질로 제작하였고, Ar 분위기의 글로브박스 내에 설치되어 조작되므로 가능한 간단하게 제작하였다. Glassy carbon crucible 용기의 크기는 직경 3 cm, 높이 6 cm이며, 이를 직경 8 cm, 높이 20 cm의 외통에 넣고 글로브박스 하단부에 조립하고 외부에 원통형의 가열로를 설치하였다. 증발된 용융염 기체는 유로를 따라 냉각부로 상승하며 응축 고화되는데 이를 포집하기 위한 receiver가 있으며, 배출되는 미세분말을 포집하기 위하여 필터를 설치

하였다. 온도를 측정하기 위한 열전대를 증발조 (evaporator)와 receiver의 바닥면 두 곳에 설치했고, 진공압력계를 배기라인에 설치하여 계 내의 감압 압력을 측정할 수 있도록 하였다.

용융염의 증발실험은 다음과 같은 방법으로 수행하였다. CsCl, SrCl₂, BaCl₂ 등의 I, II 족 염화물을 첨가한 10~20 g의 LiCl 혼합 용융염을 용기에 넣고 장치를 조립한 후 가열한다. 정해진 온도에 도달하면 진공펌프를 가동하여 계 내의 압력을 진공으로 유지하며 일정 시간동안 용융염이 증발되도록 한다. 실험이 끝나면 장치를 해체하고 증발조 내의 증발용기를 꺼내어 미증발된 잔류 용융염의 양의 무게를 측정하고 성분 분석을 하였다.

2.2 결과

LiCl 및 Cs, Sr, Ba 염화물들의 온도 변화에 따른 증기압들을 계산[3]하여 그림 2에 나타내었다. LiCl과 CsCl은 800°C 이상의 고온에서는 온도변화에 따라 증기압이 급격히 증가하는 반면에 SrCl₂와 BaCl₂는 온도가 증가하여도 증기압이 거의 변함없이 낮은 값을 보인다. 따라서 SrCl₂와 BaCl₂는 전해환원공정의 금속전환체로부터 증발에 의해 쉽게 분리되지 않을 것으로 예상할 수 있으며, 이를 확인하기 위하여 LiCl 10g에 각각 1g씩의 CsCl, SrCl₂, BaCl₂ 그리고 Li₂O를 첨가한 혼합용융염들에 대한 증발시험을 수행하였다. 온도 850°C에서의 증발을 측정 실험결과 그림 3에서와 같이 CsCl은 완전히 증발되었으며, SrCl₂, BaCl₂, Li₂O는 각각 5, 7, 11%만이 증발되었다. Sr과 Ba의 염화물보다 증기압이 훨씬 낮은 Li₂O가 상대적으로 높은 증발율을 보이는데, 이는 한

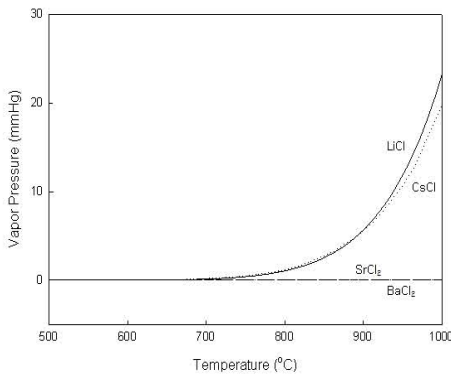


Fig. 2. Vapor pressure of chlorides.

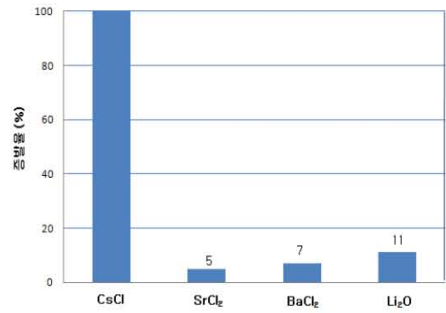


Fig. 3. Vaporization rate of chlorides and Li₂O in LiCl.

정된 범위에서 LiCl에 일정량 용해되는 Li₂O가 LiCl과 oxygen bridge compound를 형성하여 LiCl의 증발 시에 비발동반되기 때문인 것으로 생각된다.

전해환원공정에서 사용하는 LiCl-Li₂O(1wt%) 용융염에 CsCl, SrCl₂, BaCl₂를 각각 소량씩 첨가한 혼합용융염들에 대한 증발시험에서, CsCl이 첨가된 혼합용융염에서는 LiCl과 CsCl은 모두 증발되고 Li₂O만 증발되지 않은 것으로 나타났다. SrCl₂와 BaCl₂가 첨가된 혼합용융염의 증발에서는 XRD 분석 결과 각각 SrO와 BaO가 증발되지 않고 잔류하는 것으로 판명되었다. SrCl₂와 BaCl₂는 Li₂O와 화학반응을 하여 각각 SrO와 BaO, 그리고 LiCl을 생성하며, 생성된 SrO와 BaO를 제외한 나머지 염화물은 모두 증발한다.

LiCl-Li₂O(1wt%)에 CsCl, SrCl₂, BaCl₂를 함께 첨가한 용융염은 초기에는 LiCl과 CsCl이 증발되며 높은 증발율을 보이지만, 시간이 지남에 따라 증발율이 낮아진다.

3.감사의글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었습니다.

4.참고문헌

[1] H.S.Lee et. al., "Pyroprocessing technology development at KAERI", Nucl. Eng. Technol., 43, 317, 2011
 [2] I.S.Kim et al., KAERI/TR-4443/2011
 [3] HSC Chemistry 7, Outokumpu Research, 2002, version 7.