

반응증류공정에서 첨가제 주입조건에 따른 LiCl-KCl 공용염 내 LaCl₃ 분리특성

은희철*, 최정훈, 이태교, 조인학, 김나영, 한승엽, 이기락, 박환서, 안도희
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111
*ehc2004@kaeri.re.kr

1. 서론

제한적인 원자력 원료물질을 보다 효율적으로 활용하고 방사성폐기물에 대한 환경적 부담을 최소화하기 위해서는 사용후핵연료(spent nuclear fuel)의 재활용이 대안으로 활용될 수 있다[1]. 사용후핵연료 재활용 기술의 하나로써 파이로프로세싱(pyrochemical process)은 고온의 용융염(LiCl or LiCl-KCl)을 전해질로 활용하여 전기화학적 방법으로 U 및 TRU 금속을 회수하는 공정이며, 현재 원자력기술을 보유한 많은 국가에서 연구가 활발하게 진행되고 있다[2,3]. 그러나 파이로프로세싱에서는 핵분열생성물 중 상당부분을 차지하는 희토류(rare earths) 핵종을 함유한 LiCl-KCl 공용염이 방사성 폐기물로서 발생되며, 이러한 파이로프로세싱에서 발생하는 방사성폐기물을 감축하고 안정한 형태로 처분하기 위해서는 비방사성 물질인 공용염 내 핵종을 산화물 형태로 분리하고 공용염은 재활용이 가능한 형태로 정제하는 것이 가장 효과적이다. 이를 위해 한국원자력연구원에서는 산소분산을 이용한 공정을 활용하여 공용염의 조성을 변화시키지 않는 조건에서 희토류 염화물을 산염화물(oxychloride) 또는 산화물(oxide) 형태로 분리할 수 있는 기술을 개발하였다[4]. 그러나 이 산소분산 공정은 높은 운전온도에서 실온의 산소를 상당량 주입하게 되어 산소의 열팽창에 따른 열정변형이 가중되고 부식이 심화될 수 있는 문제점을 보유하고 있으며, 생성된 희토류 산염화물 또는 산화물을 공용염에서 분리하기 위해서 절단과 이송 및 증류 등의 부가공정 및 부가장치들이 수반되어야하기 때문에 희토류 핵종을 분리하기 위한 공정이 복잡해지는 단점을 보유하고 있다. 이러한 문제점 및 단점을 해결하기 위해 본 연구팀에서는 공용염 내 희토류 핵종 분리에 적합한 형태의 반응증류공정을 도안하였으며, 이 반응증류공정을 이용하여 첨가제 주입조건에 따른 공용염 내 LaCl₃의 분리특성을 살펴봄으로써 공정을 크게 단순화하고 공정장치의 운영상 안정성을 개선할 수 있는 공용염 내 희토류 핵종분리공정기술을 제시하고자 한다.

2. 실험방법 및 결과

본 연구에서 반응증류공정을 위해 사용된 장치의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. 반응증류의 목적으로 활용한 장치는 휘발챔버와 응축챔버가 하나의 몸체로 구성된 감압증류장치(2 kg/batch)로 휘발된 공용염을 대부분 회수하는데 초점을 맞추어 공용염 증기가 한 위치에서만 고체상으로 응축될 수 있도록 제작하였다. 이 장치는 독립적으로 제어할 수 있는 네 개의 전기히터(최대 1,100 °C)가 설치되어 있으며, 이를 통해 영역별 온도제어 및 장치 내부의 온도구배 조성이 가능하며, 감압장치(진공펌프, 540 L/min)를 이용하여 장치 내부를 10⁻³Torr 까지 감압할 수 있다.

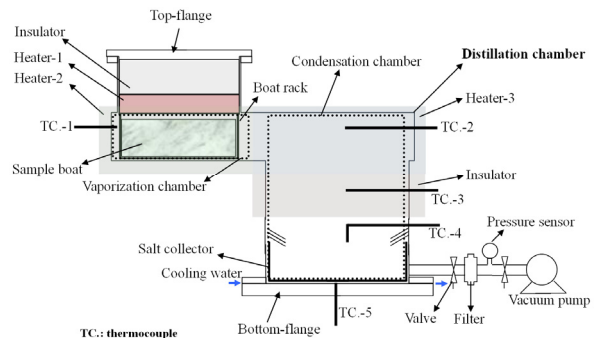


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental equipment used in this study.

반응증류실험은 LiCl-KCl 공용염(Alfa Aesar, 99%, LiCl 몰비: 0.59)과 공용염과의 혼합한 무게기준으로 5wt%의 LaCl₃(Alfa Aesar, 99.9%)을 함유한 모의 공용염폐기물에 첨가제(Li₂CO₃: Alfa Aesar 99%, K₂CO₃: Alfa Aesar 99%, Li₂O:Alfa Aesar, 99.99%)를 LaCl₃에 대한 일정 몰비로 주입한 시료를 이용하여 수행하였다. 세부운전방법은 다음과 같다. 먼저, LaCl₃를 함유한 모의 공용염폐기물 시료를 알루미나 도가니에 담아 Fig. 1에 표기된 시료보트에 넣은 후 휘발챔버 내부에 장입한다. 휘발챔버 내부의 온도를 약 500°C까지 가열한 후 LaCl₃과 탄산화물의 반응이 진행되도록

약 1시간 온도를 유지하며, 이와 함께 장치 내부를 약 100 Torr로 감압하여 반응 중 발생하는 가스(CO_2)가 장치 외부로 원활히 배출될 수 있도록 한다. 1시간의 반응시간이 종료되면 장치 내부를 영역별로 운전조건(취발챔버: 880-900°C, 응축챔버: 50-700°C)을 달리하여 가열함으로써 장치 내부에서 공용염의 취발 및 응축이 진행될 수 있도록 온도구배를 조성하고, 장치 내에서 취발/응축되어 침적된 공용염의 분리를 용이하게 하기 위해 회수용기 바닥면에 냉각수를 순환시키며, 이 때 장치 내부의 압력이 1 Torr가 초과되지 않도록 감압하여 공용염을 증류하는 과정에서 잔류하는 LaCl_3 와 탄산화물의 반응진행에 따라 발생하는 가스의 배기와 공용염의 증류가 잘 진행될 수 있도록 한다. 실험을 종료한 후 반응증류에 의한 LaCl_3 의 전환형태를 관찰하고자 증류잔류물의 회절분석(XRD)을 실시하였다.

LiCl-KCl 공용염 내 LaCl_3 의 반응증류실험을 수행하기에 앞서 반응에 대한 자유에너지(Gibbs free energy)를 기반으로 열역학적 평형계산이 가능한 HSC-Chemistry 프로그램을 이용하여 첨가제와 LaCl_3 와의 반응에 있어 온도 및 첨가제 주입조건에 따른 자유에너지를 이론적으로 산출함으로써 LaCl_3 와 첨가제와의 반응특성을 예측하였다. LaCl_3 에 대한 K_2CO_3 의 반응몰비가 1.5인 경우가 1일 경우보다 자유에너지가 낮아 탄산화물의 주입량을 조절함으로써 LaCl_3 를 산화물 형태로 분리할 수 있을 것으로 사료되며, 탄산화물 중 이온화에너지가 낮은 K_2CO_3 가 Li_2CO_3 에 비해 LaCl_3 와의 반응이 훨씬 활발한 것으로 나타났다. LaCl_3 과 Li_2O 와의 반응은 K_2CO_3 의 반응몰비가 1인 경우와 거의 유사한 자유에너지 값을 보였고, Li_2CO_3 를 주입하는 경우보다 반응이 훨씬 활발히 진행되는 것으로 예상되었다. 반응증류공정에서 첨가제를 이용한 LiCl-KCl 내 LaCl_3 의 산화분리는 이론적인 평형계산과 상이한 경향을 보였으며, LaCl_3 와 반응할 첨가제가 부족하거나 첨가제가 과잉상태로 잔류물과 함께 존재하는 결과가 나타날 것으로 판단되었다. 이러한 문제점을 방지하기 위해서는 반응조건에서 첨가제와 희토류 염화물이 충분히 반응이 진행될 수 있도록 운전조건을 조성하는 것이 필요할 것으로 사료되며, 온도를 증가시키는 경우에는 공용염이 취발될 수 있기 때문에 적절한 교반조건을 도출하여 반응효율을 증진시키는 것이 효과적일 것으로 판단된다.

3. 결론

첨가제를 이용한 반응증류공정은 공용염 내 희토류 핵종을 분리하는데 효과적일 것으로 판단되며, 공용염 내 희토류 염화물의 산화물로의 전환효율을 향상시켜 과잉의 첨가제의 잔류량을 최소화하기 위해서는 적절한 교반조건을 도출하여 LiCl-KCl 공용염 내 LaCl_3 대비 첨가제가 일정몰비로 균일하게 조성되는 것이 필요할 것으로 사료된다.

4. 참고문헌

- [1] B. J. Riley, B. T. Rieck, J. S. McCloy, J. V. Crum, S.K. Sundaram, J. D. Vienna, J. Nucl. Mater., 424, 29-37 (2012).
- [2] M. Matsumiya and H. Matsuura, J. Electroanal. Chem., 579, 329-336 (2005).
- [3] J.H. Yoo, B.J. Lee, H.S. Lee and E.H. Kim, J. Korean Radioactive Waste Society, 5(4), 283-295 (2007).
- [4] Y. J. Cho, H. C. Yang, H. C. Eun, E. H. Kim and I. T. Kim, J. Nucl. Sci. Technol., 43(10), 1280-1286 (2006).