

Fundamental Study on a Distillation Separation of a LiCl-KCl Eutectic Salt from Rare Earth Precipitates

희토류 침전물로부터 LiCl-KCl 공융염의 증류 분리에 관한 기초연구

Hee-Chul Yang¹⁾, Hee-Chul Eun and In-Tae Kim

Korea Atomic Energy Research Institute, 1045 Daedeok-daero, Yuseong-gu, Daejeon

양희철¹⁾, 은희철, 김인태

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

(Received December 18, 2009 / Revised March 24, 2010 / Approved March 29, 2010)

Abstract

The distillation rate on LiCl-KCl eutectic salt under different vacuums from 0.5-50 mmHg was first investigated by using both a non-isothermal and a isothermal thermogravimetric (TG) analysis. Based on the non-isothermal TG data, distillation rate equations as a function of the temperature could be derived. Calculated flux by these model flux equations was in agreement with the distillation rate obtained from isothermal TG analysis. A distillation rate of 10^{-4} - 10^{-5} mole cm^{-2} sec^{-1} is obtainable at temperatures less than 1300K and vacuums of 0.5-50 mmHg. About a 99% salt distillation efficiency was obtained after an hour at a temperature above 1150 K under 50 mmHg in a small scale distillation test system. An increase in the vaporizing surface area is relatively effective for removing residual salt in the remaining particles, when compared to that for the vaporizing time. Over 99.95% of total distillation efficiency was obtained for a 1-h distillation operation by increasing the inner surface area from 4.52 cm^2 to 12.56 cm^2 .

Key words : LiCl-KCl eutectic salt, Vacuum distillation, Salt removal, Rare earth precipitate, Thermogravimetric analysis

요 약

비등온 및 등온조건에서의 열중량분석을 이용하여 다양한 압력조건(0.5 - 50 mmHg)에서 LiCl-KCl 공융염 증류속도를 우선 측정하였다. 비등온조건에서의 열중량분석결과로부터 온도의 함수로 표현될 수 있는 증류 속도식을 도출하였다. 이 속도식에 의해 계산된 휘발플럭스(flux)는 등온조건에서의 열중량분석을 통해 얻어진 증류속도와 일치하였다. 1300 K 이하의 온도조건과 0.5 mmHg와 50 mmHg 사이의 감압조건에서 10^{-4} - 10^{-5} mole cm^{-2} sec^{-1} 의 증류속도를 얻을 수 있다. 실험실규모 실험장치에서 50 mmHg의 압력과 1150 K 이상의 온도 조건에서 한 시간 증류로 약 99%의 염이 분리되었다. 희토류 침전물내에 잔류하는 염을 증류에 의해 제거할 때 휘발시간이나, 온도를 증가시키는 것보다 휘발 계면적을 증가시키는 것이 효과가 더 큰 것으로 나

1) Corresponding Author. E-mail : nhcyang@kaeri.re.kr

타났으며, 휘발면적을 4.52 cm²에서 12.56 cm²로 증가시켜 한 시간 동안 증류하였을 때 99.95% 이상의 염이 분리되었다.

중심단어 : 전해환원, 사용후핵연료, 용융염, 금속전환, 파이로공정

I. 서론

현재 사용후핵연료는 용매를 이용하는 상용규모의 습식재련 공정에서 재처리되고 있으며, 핵분열생성물 및 잔류 우라늄과 초우라늄 원소들로 구성된 폐기물들이 이 습식재처리공정에서 발생되고 있다[1]. 사용후핵연료 건식처리공정(pyrochemical process)은 많은 측면에서 장점을 가지고 있어 기존의 습식재처리공정을 대체할 기술로서 많은 연구가 진행되고 있다[2-7]. 특히, 현재 개발중인 전해정련공정(electrorefining process)은 기존의 습식 재공정에 비해 폐기물 발생량이 훨씬 적어 환경적 및 경제적 측면에서 큰 장점을 보인다.

전해정련공정은 건식공정의 주요공정으로 방사성 금속 염화물을 함유한 염폐기물(waste salt)을 발생시킨다. 이 염폐기물의 부피를 줄이기 위해서는 비방사성 염에서 방사성 금속을 분리하는 것이 가장 효과적이며, 방사성 금속을 염내 불용성 금속화합물로 전환하는 것이 적절한 것으로 보고되고 있다[1,8]. 산소분산공정은 염폐기물내 회토류 원소들을 분리하기 위한 가장 효과적인 방법으로서 산소와 회토류 염화물과의 반응을 통해 회토류 염화물을 염내 불용성인 회토류 산염화물(oxychloride) 또는 산화물(oxide)로 전환시켜 상당량의 순수염을 회수할 수 있다[9]. 그러나 이 공정에서 상당량의 염을 함유한 회토류 침전물이 발생되어 추가적인 분리공정이 필요하며, 회토류 침전물에 비해 휘발성이 큰 염을 증류해서 분리하는 방법이 이 최종 방사성폐기물의 부피를 크게 줄이는데 효과적일 수 있다.

본 연구에서는 산소분산공정에서 발생하는 회토류 침전물내 함유되어 있는 공용염을 효과적으로 분리하기 위해 공용염 증류에 관한 기초연구를 수행하였다. 이를 위해 감압증류가 가능한 열중량분석장치를 이용하여 순수 공용염의 증류특성을 관찰하였고, 실험실 규모의 감압증류장치를 이용하여 회토류 침전물내 존재하는 공용염의 분리특성을 살펴보았다.

II. 실험장치 및 방법

가. 감압증류가 가능한 열중량분석장치

Fig. 1에 감압증류가 가능한 열중량분석장치의 개략도를 나

타내었다. 이 장치는 실린더형 알루미늄 튜브, 로드셀(load cell), 전기히터, 압력센서, 열전대, 필터, 냉각수 순환장치, 알루미늄 도가니, 압력조절장치 등으로 구성되어 있다. 압력센서는 0.01 mmHg까지 감지할 수 있고, 정확도가 ±0.05%인 로드셀은 0.01 g에서 600 g까지 측정이 가능하다. 1,400 K까지 승온시킬 수 있으며, 장치의 감압은 0.1 mmHg까지 가능하다.

이상의 열중량분석장치를 이용하여 순수 LiCl-KCl 공용염의 증류속도를 산출하였고, 열중량분석시험은 등온 및 비등온조건 모두 수행되었으며, 그 시험조건은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Test condition of isothermal and non-isothermal TGA

	비등온 시험	비등온 시험	
온도 (K)	800 - 1,300	873, 923, 973, 1023, 1073	923, 973, 1023, 1073, 1123, 1273, 1323
압력 (mmHg)	0.5, 5, 50	0.5	5
증류 시간 (min)	125	20 - 30	
승온 속도 (K/min)	4	-	
시료 무게 (g)	20±0.5	40±0.5	

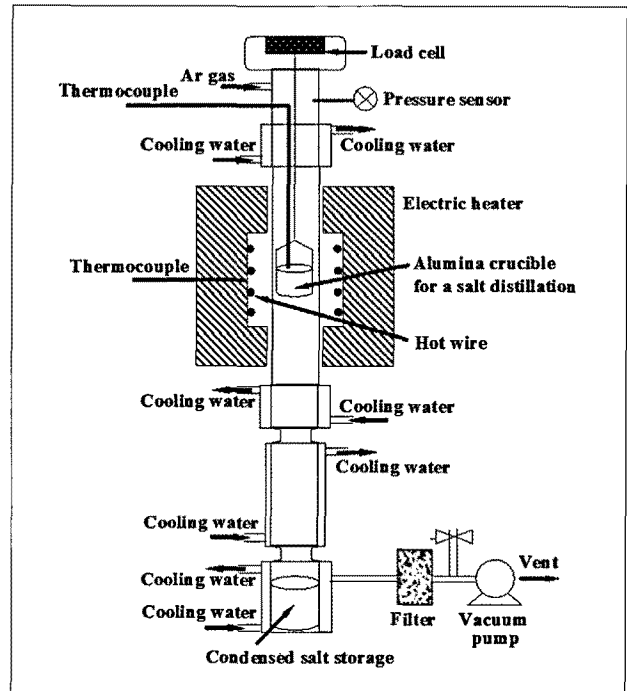


Fig. 1. A schematic of thermogravimetric analyser (TGA).

비등온조건의 시험에서 열중량분석장치는 99 K/min 승온속도로 800 K까지 가열된 후 1,300 K까지 4 K/min 속도로 가열되었고, 압력은 0.5 mmHg에서 50 mmHg까지 조절되었다. 등온조건의 시험에서는 0.5 mmHg 압력조건에서 온도를 873 K에서 1073 K까지 변화시켰고, 5 mmHg 압력조건에서는 923 K에서 1373 K까지 변화시키면서 공융염의 증류특성을 관찰하였다.

나. 희토류 침전물내 공융염 분리시험

순수 공융염의 증류속도에 대한 기초실험결과를 바탕으로 50 g/batch 규모의 소형 감압증류시험장치를 설계 및 설치하였으며, 그 장치의 개략도는 Fig. 2에 나타내었다. 이 장치는 증류챔버, 업증기 이송관, 응축기, 필터, 압력조절장치 등으로 구성되어 있으며, 1,600 K까지 가열할 수 있고 0.1 mmHg까지 감압시킬 수 있다.

본 연구에서 사용된 공융염 함유 희토류 침전물은 산소분산 공정에서 발생된 것으로 ORIGIN 컴퓨터 코드 실행을 통해 얻어진 결과들을 바탕으로 선정된 네 가지(Ce, Eu, Nd, Pr) 희토류의 산염화물 또는 산화물을 보유하고 있으며[10], 85-90 wt%의 공융염과 10-15 wt%의 희토류 산염화물 또는 산화물로 구성되어 있다. 증류시험온도는 1,100, 1,150 그리고 1,200 K로 변화시켰으며, 운전압력은 50 mmHg로 고정하였고, 증류시험 중 고순도 질소가스를 주입하여 비활성 분위기를 유지시켰다.

III. 실험결과 및 고찰

가. 감압조건에 따른 염 증류속도

시간의 함수로서 다양한 감압조건하 시료무게의 변화를 Fig. 3에 도식화하였다. 실린더 타입의 도가니내 휘발계면적

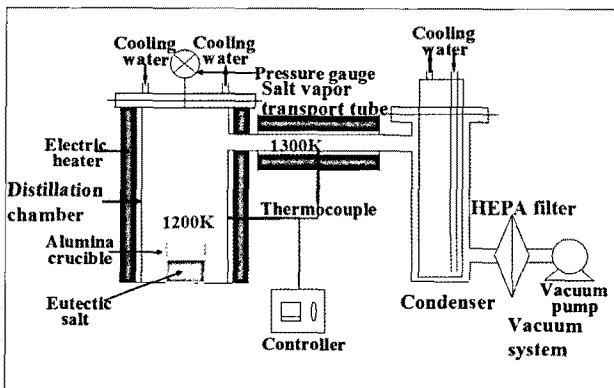


Fig. 2. A small scale salt distillation test system with a capacity of 50 g/batch.

은 시간에 따른 변화가 없기 때문에 휘발계면적에 대한 증류속도는 열중량분석에서 얻어지는 무게감량으로 결정될 수 있으며[11], 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$N_{exp} = - (AM)^{-1}(dw/dt) \dots\dots\dots (1)$$

Eq (1)에서 A는 실린더형 도가니의 내부 단면적(cm²)이고, M은 몰무게(g/mol)를, dw/dt는 시간에 따른 무게감량(g/sec)을 의미한다. B K/min의 고정된 승온속도를 가지는 비등온조건에서 dt는 dT/B(dT/dt=B)로 나타낼 수 있으며, Eq (2)는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$N_{exp} = - (AM)^{-1}B(dw/dT) \dots\dots\dots (2)$$

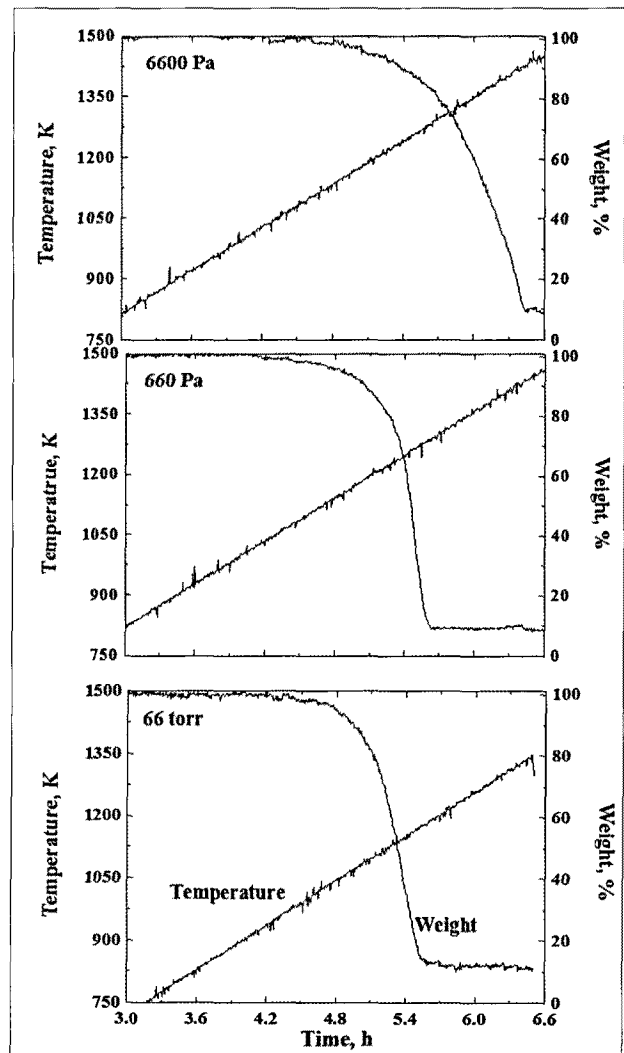


Fig. 3. Weight reduction pattern of eutectic salt during heating up to 1,500 K with a heating rate of 4 K/min at three different vacuum conditions

Eq (2)를 이용하여 증류시험에서 얻어진 증류속도(N_{exp})가 계산되었으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 증류속도 계산 결과를 통해, 1,300 K 이상의 온도와 0.5 mmHg 이하의 압력에서 10^{-3} mol/cm²·sec 이상의 증류속도를 얻을 수 있음을 알 수 있었고, 적절한 증류속도(10^{-4} - 10^{-5} mol/cm²·sec)를 가지는 염 증류운전은 1,300 K 이하의 온도와 5 - 50 mmHg의 압력에서 가능함을 확인하였다.

Fig. 4에 나타낸 바와 같이 증류속도에 대한 대수값들은 온도가 증가함에 따라 선형적으로 증가하는 것으로 나타났다. 그러므로 증류속도식은 시험결과에서 얻어진 증류속도의 선형적 추세선에 의해 온도의 함수로서 결정될 수 있다. 휘발의 기전력(driving force)은 증기압이며 증기압은 온도에 따라 기하급수적으로 증가한다. 이는 $\ln(N_{exp})$ 가 온도의 대수함수로서 표현될 수 있다는 것과 일치한다. 온도의 함수로서 얻어진 증류속도는 Table 2에 나타내었다. 기울기(B)는 압력이 낮을수록 증가하며, 이는 증류속도에 대한 온도의 영향이 압력보다 더 크다는 것을 의미한다. Fig. 5는 등온조건의 열중량분석시험에서 얻어진 증류속도와 Table 2에 나타낸 식을 이용하여 얻은 증류속도를 함께 나타낸 것이다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 등온조건의 열중량분석시험에서 얻어진 증류속도가 비등온조건의 열중량분석시험에 의해 얻어진 모델식을 이용하여 산출한 증류속도와 거의 일

Table 2. Model Equation of salt distillation rate obtained from vacuum TGA

압력 (mmHg)	온도범위 (K)	$\ln(Nv) = A + B T$ (mol·sec ⁻¹ ·cm ⁻²)		
		A	$B \times 10^3$	R ²
0.5	940-1170	-12.012	9.14 0.776	0.950
5	1050-1280	-10.670	6.80 0.951	0.892
50	1130-1410	-9.079	4.43 0.310	0.959

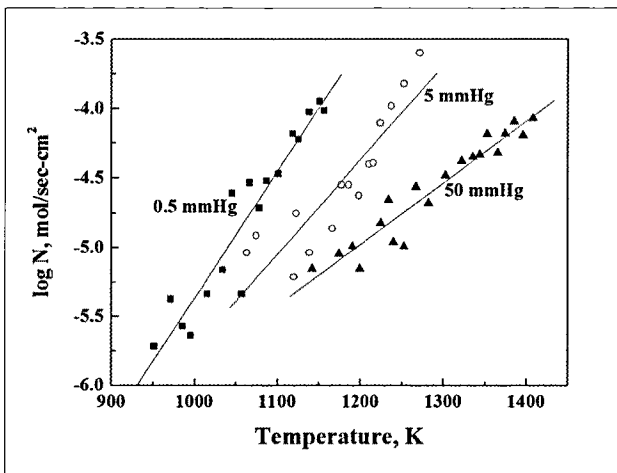


Fig. 4. Distillation rate per unit area obtained from TGA analysis.

치하였다.

나. 희토류 침전물내 공융염 분리특성

소형 증류시험장치를 이용하여 희토류 침전물내 공융염 분리시험결과를 Table 3에 나타내었다. 1,150 K 이상의 온도에서 한 시간 증류할 때 약 99%의 분리효율을 얻었으며, 희토류 산화물 또는 산염화물내 잔류하는 염의 분리를 위해 같은 온도에서 증류시간을 증가시키는 것은 효과적이지 않았다. 그러나 휘발계면적을 증가시키는 것은 휘발시간을 증가시키는 것에 비해 훨씬 효과적이었다. 같은 온도에서 휘발계면적을 4.52 cm²에서 12.56 cm²으로 증가시켰을 경우 한 시간 증류하였을 때 99.95% 이상의 염을 분리할 수 있었다. 이는 휘발계면적의 증가에 따라 잔류하는 희토류 침전물의 높이가 낮아져 희토류 침전물 입자사이에 존재하는 공융염의 휘발거동에 대한 저항성이 낮아졌기 때문으로 판단된다.

희토류 침전물내 공융염 분리시험을 위해 사용된 감압증류시험장치는 일정압력을 유지하고자 진공펌프를 이용하여 연속적으로 흡인하는 조건에서 운전되며, 이러한 형태의 증류장치는 염증기의 불필요부 침적으로 인해 장치의 부식과 염의 소실 등의 문제를 야기한다[12,13]. 이러한 문제점들을 최소화하고자 가스상의 흐름방향에 맞추어 휘발된 염증기

Table 3. Results of salt distillation tests at fixed pressure of 50 mmHg by varying temperature, pressure and time.

시험 번호	T1	T2	T3	T4	T5	T6
온도 (K)	1100	1150	1200	1150	1150	1150
시간 (h)	1	1	1	2	3	1
휘발계면적 (cm ²)	4.52	4.52	4.52	4.52	4.52	12.60
염제거효율 (%)	98.29	98.97	99.21	99.43	99.89	99.95

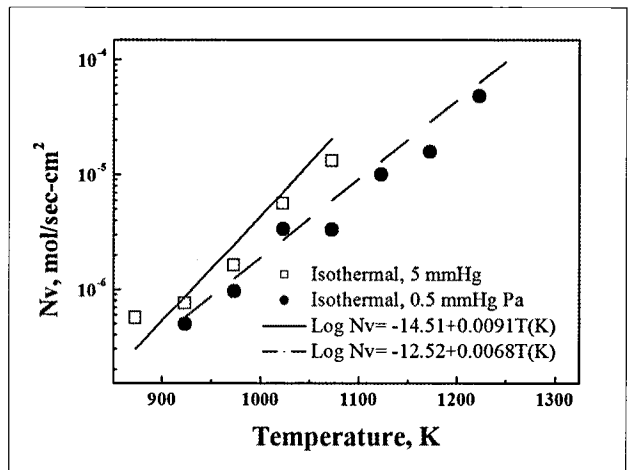


Fig. 5. Comparison of evaporation fluxes obtained from model equation in Table 3 and those from TGA analysis

의 이동을 원활하게 할 수 있도록 염증기 이송관의 온도를 증류온도와 같거나 높게 설정하여 운전하였고, 염증기 이송관 후단부에 저온부 관성충돌에 의해 염증기를 최대한 응축/회수할 수 있는 형태의 응축기를 설치하여 공용염의 회수율을 향상시키고자 하였다. 그러나 휘발된 염증기의 상당량이 밀폐를 위해 냉각수가 순환되는 증류챔버 상부커버에 응축되었으며, 이는 염증기의 거동이 온도구배에 많은 영향을 받음을 의미한다. 따라서 장치부식을 야기하는 염의 불필요부 침적을 최소화하고 회수율을 향상시키기 위해 일정압력 조건에서 감압장치의 운전을 중단하고 온도구배를 이용하여 일정위치에서만 염증기가 응축/회수될 수 있는 장치의 설계 및 개발이 필요할 것으로 판단된다.

Fig. 6에 산소분산공정에서 얻어진 순수한 희토류 침전물과 공용염 증류시험 후 잔류하는 희토류 침전물의 XRD 패턴을 나타내었다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 공용염 증류과정에서 희토류 침전물의 화학적 형태가 변화되지 않았으며, 이를 통해 희토류 침전물이 비활성 분위기하에서는 비교적 열적으로 안정적임을 알 수 있다.

IV. 결론

비등온조건에서의 열중량분석결과를 바탕으로 온도의 함수인 LiCl-KCl 공용염의 증류속도 모델식을 얻었으며, 이 식

을 이용하여 산출된 증류속도는 등온조건에서의 열중량분석을 통해 얻어진 증류속도와 전반적으로 일치하였다. 이상의 열중량분석결과를 통해 염 증류운전은 염이 비등하지 않는 조건에서, 즉, 미세한 입자상의 RE침전물이나 극미량이지만 잔류할 수 있는 RECl₃의 비탈동반을 근원적으로 방지할 수 있는 증류속도($10^{-4} - 10^{-5} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{sec}$)를 1,300 K 이하의 온도와 5 - 50 mmHg의 압력에서 얻을 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부가 시행한 원자력 중장기 연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] V. A. Volkovich, T. R. Griffiths, D. J. Fray, R. C. Thied, "Treatment of molten salt waste by phosphate precipitation: removal of fission products elements after pyrochemical reprocessing of spent nuclear fuels in chloride melts," *J. Nucl. Mater.*, 323, pp. 49-56 (2003).
- [2] T. Inoue, "Actinide recycling by pyroprocess with metal fuel FBR," *Progress in Nuclear Energy*, 40, pp. 547-554 (2002).
- [3] J. J. Laidler, J. E. Battles, W. E. Miller, J. P. Ackerman and E. L. Carls, "Development of pyroprocessing technology," *Progress in Nuclear Energy*, 31, pp. 131-140 (1997).
- [4] J. J. Laidler, L. Burris, E. D. Collins, J. Duguid, R. N. Henry, J. Hill, E. J. Karell, S. M. AcDeavitt, M. Thomson, M. A. Williamson, J. L. Willit, "Chemical partitioning technologies for an ATW system," *Progress in Nuclear Energy*, 38, pp. 65-79 (2001).
- [5] J. P. Ackerman, T. R. Johnson, L. S. H. Chow, E. L. Carls, W. H. Hannum and J. J. Aidler, "Treatment of wastes in the IFR fuel cycle," *Progress in Nuclear Energy*, 31, pp. 141-154 (1997).
- [6] 유재형, 이병직, 이한수, 김응호, "고온전해분리 기술의 개요 및 기존 핵연료주기 대체 기술로서의 적합성 검토," *방사성폐기물학회지*, 5(4), pp. 283-295 (2007).

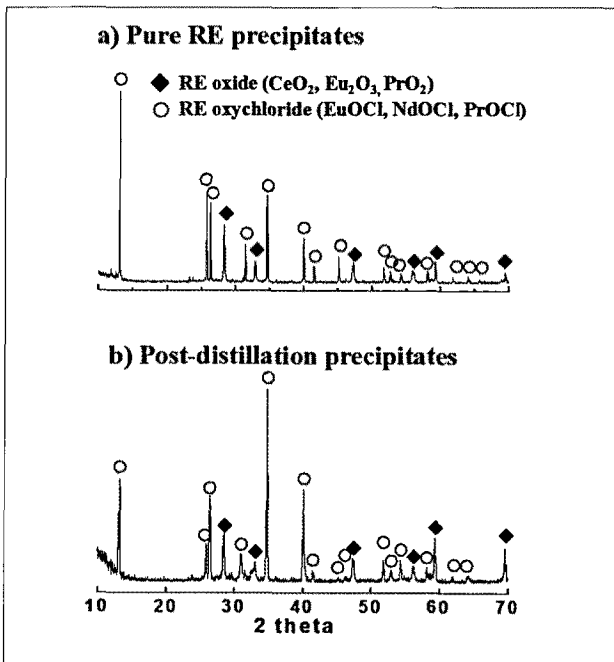


Fig. 6. Comparison of XRD patterns of RE precipitates separated (a) by dissolution in water and (b) by vacuum distillation.

- [7] 은희철, 양희철, 조용준, 이한수, 김인태, "산화조건에서 PrCl_3 의 열적거동," 방사성폐기물학회지, 7(4), 발간증 (2009).
- [8] E. H. Kim, G. I. Park, Y. J. Cho and H. C. Yang, "A new approach to minimize pyroprocessing waste salts through a series of fission product removal, Nuclear Technology, 2, pp. 208-218 (2008).
- [9] Y. J. Cho, H. C. Yang, H. C. Eun, E. H. Kim and I. T. Kim, "Characteristics of oxidation reaction of rare-earth chlorides for precipitation in LiCl-KCl molten salt by oxygen sparging," J. Nucl. Sci. Technol. 43, pp. 1280-1286 (2006).
- [10] A. G. Croff, "ORIGEN2: A versatile computer code for calculating the nuclide compositions and characteristics of nuclear materials," Nucl. Technol., 62, pp. 335 (1983).
- [11] H. C. Yang, J. H. Kim, W. Z. Oh, H. S. Park and Y. C. Seo, "Behavior of radioactive etals in a laboratory furnace and a demonstration-scale incinerator," Environ. Eng. Sci. 15, pp. 199-311 (2004).
- [12] T. Koyama, T. Hijikata, T. Usami, T. Inoue, S. Kitawaki, T. Shinozaki, M. Fukushima, M. Myochin, "Integrated experiments of electrometallurgical pyroprocessing using plutonium oxide," J. Nucl. Sci. Technol., 44(3), pp. 382-392 (2007).
- [13] B. Westphal, K. C. Marsden, J. C. Price, D. V. Laug, "On the development of a distillation process for the electrometallurgical treatment of irradiated spent nuclear fuel," Nucl. Eng. Technol., 40, pp. 163-174 (2008).