

ACP 금속전환체로부터 LiCl-Li₂O-Li의 확산증발에 의한 분리

허진목, 서중석, 윤지섭

한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

jmhur@kaeri.re.kr

한국원자력연구소에서는 1997년 이래로 경수로 발생 사용후핵연료를 처리하기 위한 건식공정인 사용후핵연료 관리·이용 기술개발(Advanced Spent Fuel Conditioning Process (ACP))에 대한 연구를 수행하고 있다. ACP 공정은 1) 사용후핵연료 집합체의 dry decladding과 air voloxidation, 2) 사용후핵연료 산화물 분말의 금속분말로의 전해환원, 3) smelting에 의한 금속분말의 금속 ingot으로의 제조 등으로 구성되어 있다.

ACP 전해환원 단계는 LiCl-Li₂O 용융염을 전해질로 사용하는 전해 셀에서 이루어진다. 이러한 금속전환 과정에서 사용후핵연료에 포함된 알칼리와 알칼리 토금속 원소들은 염화물로 전환되어 염에 용해되어 궁극적으로는 금속 전환된 사용후핵연료로부터 분리되며, 이에 따라 저장된 방사능의 사용후핵연료 금속전환체가 얻어진다.

한국원자력연구소의 전해환원 시스템에서는 용융염에 녹아있는 Li₂O의 *in situ* 전해에 의하여 생성된 Li가 전해 셀의 환원전극부 마그네시아 용기에 담긴 사용후핵연료 산화물과 반응하여 이를 금속으로 전환시킨다. 이 결과 Li가 Li₂O로 산화되어 마그네시아 용기 내에 축적되는 현상이 실험적으로 관찰되고 있다. 일반적으로 전해 셀에서 회수된 금속 전환체에 함유된 잔류 LiCl 염은 30 ~ 40 wt%에 달하고 있으며, 이에 포함된 Li₂O도 공정 운전조건에 좌우되지만 염의 3 wt% 이상이다. 그리고 과량 생성된 금속 Li도 금속 전환체 상부에 존재한다. 이러한 LiCl-Li₂O-Li는 smelting 공정에서 증발에 의하여 금속전환체와 분리되어, 재사용을 위하여 전해 셀로 재순환되거나, 염 폐기물 처리공정으로 보내지게 된다.

미국 Argonne National Laboratory는 전해 정련된 사용후핵연료를 대상으로 염 분리에 관하여 광범위한 연구를 수행해 왔다. 하지만 이러한 'Cathode Process'에서는 선행공정인 전해정련 공정이 LiCl-KCl 공용 염상에서 수행되기 때문에 염 염화물의 증발 분리만 고려하고 있다. 그런데 ACP 전해염에는 상대적으로 높은 농도의 Li₂O와 Li가 존재하기 때문에 이의 증발 거동을 조사할 필요성이 있다.

본 연구에서는 전해 환원된 사용후핵연료 금속 전환체에 포함된 잔류염의 증발 분리 거동을 모사할 수 있는 모델을 개발하고, 이를 한국원자력연구소 ACPF 핫셀에 설치된 Smelter의 운전조건 설정에 적용하는 한편, 염 종류 장치 설계에 반영하고자 하였다. 또한 열중량 분석법으로 측정된 염 휘발 실측값과 모델 식에 의한 계산값을 비교하여 모델식 검증을 수행하였다.

ACP smelting 공정에서 잔류염 휘발 단계는 purge 기체 존재하에서 수행된다. 이러한 분위기에서 물질은 액면에서, 확산에 의하여 서서히 증발된다. 이때 증발속도는 Langmuir 식에서 구할 수 있는 최대 증발속도보다는 확산계수에 의존하는 확산속도에 의존하게 된다. 따라서 본 연구에서는 확산지배 증발식을 구하여, Smelter mold 높이, purge 기체압력, 증발온도, purge 기체 종류에 따른 증발속도 변화를 계산하였다. 확산지배 증발식은 이상기체 정상상태를 가정하고 대류와 농도구배를 고려하여 유도하였으며, 1차원 확산만을 다루었다. 그리고 열중량분석기로 측정된 염의 등은

휘발실험 결과로 확산지배 증발식과 Langmuir 휘발식을 비교 평가하였다.

Langmuir 휘발식을 적용할 경우, 950 °C 1 기압 Ar flow 분위기 조건에서 측정된 LiCl 증발의 휘발계수 α 는 2×10^{-4} 이였으며, 이는 진공으로의 휘발을 가정하여 유도된 Langmuir 휘발식이 purge gas 존재하의 증발 거동 모사에 적용될 수 없음을 의미한다. 반면에 확산지배 증발식은 950 °C 1 기압 Ar flow 분위기 조건에서의 LiCl의 증발을 10% 오차범위 내에서 예측할 수 있었다. 즉, purge gas 존재하에서 LiCl의 증발은 확산에 지배되었다.