

LiCl-KCl-UCl₃ 공융혼합염 제조특성

강희석, 우문식, 이한수

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

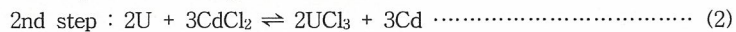
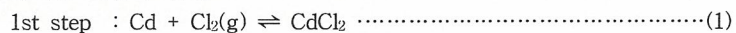
hskang1@kaeri.re.kr

1. 서론

고준위 사용후핵연료 폐기물로부터 핵연료 원료인 U 및 TRU 금속을 회수하기 위해 건식의 고온용 용염 전해정련 방법을 사용한다. 전해정련조에서 사용되는 salt는 LiCl-KCl 용융염이며, 이 용융염은 U 및 TRU 금속과 여러 불순물이 포함된 양극에서 전기화학적으로 순수한 우라늄만 음극에 전착시켜 분리하기 위하여 초기 salt 용액에 충분한 우라늄 이온이 용해되어 있어야 한다. salt 안에 충분한 우라늄 이온의 존재를 위해 일정량의 UCl₃를 전해정련조에 미리 공급해야하므로 전해정련반응 전에 미리 충분한 양의 UCl₃를 확보해야 한다. 상용의 UCl₃ 확보는 불가능하므로 직접 제조해야할 필요가 있다. UCl₃의 제조는 전해정련조 안에서 직접 제조하는 방법과 외부에서 제조하여 전해정련조에 공급하는 방법이 있다. 전해정련조 안에서 직접 제조하는 경우 별도의 UCl₃ 제조장치가 필요없으므로 장치가 간편해진다. 장점이 있지만 우라늄 금속의 산화제로 사용되는 CdCl₂에서 Cd의 기화로 인하여 전해정련조의 내부에 일으키는 여러 가지 문제점과 대량처리의 불편함 때문에 일반적으로 외부에서 UCl₃를 제조하여 전해정련조에 이송하는 방법을 이용한다. 염소가스의 금속에 대한 강력한 부식성에 비하여 CdCl₂는 철제 반응용기에 대한 부식성이 없으면서 U를 UCl₃로 염소화시킬 수 있는 적합한 물질이다. 만일 상용화된 CdCl₂를 구입해 UCl₃ 제조공정에 사용한다면 매우 높은 비용과 Cd 폐기물로 인한 2차적 비용이 발생하는 단점이 있다. 이에 비하여 가스 상태의 Cl₂와 액체상태의 Cd를 반응시켜 CdCl₂를 생성시킨 후, 제조된 CdCl₂와 U를 반응시켜 UCl₃를 제조할 수 있다면 상용의 CdCl₂를 구입해서 사용하는 방법보다 훨씬 적은 비용의 이점이 있으며, 반응물중의 Cd가 연속적으로 재순환되어 U와 반응하여 UCl₃를 생성하는 CdCl₂의 제조에 사용되므로 Cd 폐기물 발생 측면에서도 유리한 장점이 있다. 그러므로 본 연구는 Cl₂ gas에 의한 철제 반응용기 및 주변장치의 부식이 발생되지 않는 조건에서 gas 상태의 Cl₂와 액체상태의 Cd, 그리고 U metal을 이용하여 LiCl-KCl의 용융염에서 UCl₃의 제조 및 특성을 연구하였다.

2. 실험 및 결과

반응용기 및 부대설비의 재질에 대한 부식을 피하고 다량의 UCl₃를 제조하기 위해 U 금속과의 반응물인 CdCl₂를 이용하였다. 반응기 및 Cl₂ gas 라인은 염소가스에 의한 부식에 비교적 강한 sus316L을 사용하였으며, 그림 1과 같은 구성으로 제조장치를 설치하였다. UCl₃의 제조반응 시 생성물질인 UCl₃가 생성되기까지 수반되는 반응식은 다음과 같다.



반응기 하단의 액상 Cd층에 Cl₂ gas를 주입하여 반응식(1)과 같은 반응으로 CdCl₂를 생성시켰다. 제조된 CdCl₂(3.37)와 Cd(7.82)의 밀도차이에 의해 생성된 CdCl₂는 위쪽 층인 LiCl-KCl 혼합염 층으로 이동하게 된다. 이동된 CdCl₂는 LiCl-KCl 혼합염 층에 위치한 U 금속과 반응하여 UCl₃를 생성하게 된다. 반응 후 Cd 금속은 밀도차이 때문에 다시 반응기 하단의 액상 Cd 층으로 내려와서 재순환하게 되고, 제조된 UCl₃는 salt층에서 용해되어 LiCl-KCl-UCl₃ 형태로 존재하게 된다. 그림 2에 LiCl-KCl-UCl₃ 제조 반응후에 반응용기 내의 반응완결된 상태를 보였다. 반응 완결 후 반응기의 온도를 낮추어 반응생성물을 고형화시켰다. 반응기 내 U ingot을 넣기 전의 LiCl-KCl 혼합염 및 반응이 완결된 후의 LiCl-KCl-UCl₃ 혼합염 시료를 채취하여 UCl₃ 생성을 확인하기 위한 XRD 분석결과를 그림 3(a), (b)에 나타내었다.

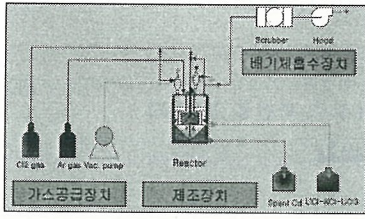


그림 1. UCl_3 제조장치 개념도

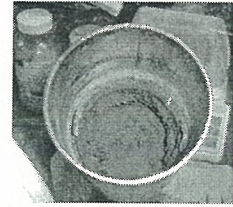
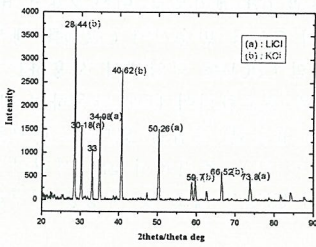
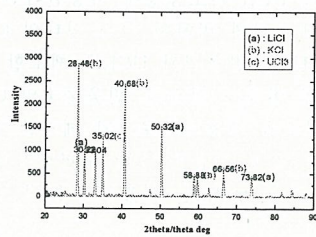


그림 2. $LiCl-KCl-UCl_3$

(a)의 $LiCl-KCl$ 혼합염에 대한 각각의 성분 에 대한 peak들과 비교하여 (b)에는 제조된 UCl_3 에 해당하는 peak들이 추가로 나타나 있음을 확인할 수 있었다. 그림(4)는 채취된 $LiCl-KCl-UCl_3$ 혼합염 시료 중 일부 시료의 XRD 분석결과에서 $LiCl$ 및 KCl , 그리고 UCl_3 혼합염에 해당하는 peak 외에 추가의 또다른 peak이 확인된 결과를 나타내었는데 이는 $KCdCl_3$ 로 확인되었다. $KCdCl_3$ 는 그림(4)의 물질상태도에 나타낸 바와 같이 반응기 내에 혼합염으로 포함되어 있는 KCl 에 $CdCl_2$ 의 함량 증가에 따라 온도별로 존재하는 상태가 달라짐을 알 수 있다. 따라서 Cd 에 염소가스를 공급하여 생성된 $CdCl_2$ 전량이 U 금속과 반응하여 UCl_3 및 Cd 로 변환한 다음 더 이상의 U 금속이 존재하지 않을 때 염소가스의 계속적인 공급으로 $CdCl_2$ 의 생성량이 증가함에 따라 반응기 내의 KCl 과 반응하여 $KCdCl_3$ 로 생성됨을 확인할 수 있었다. 그러므로 $KCdCl_3$ 의 생성을 억제하기 위해서는 U 금속이 전량 UCl_3 로 전환된 시점에서 염소공급을 차단하여 더 이상의 불필요한 $CdCl_2$ 의 생성을 억제시켜야 할 것으로 판단되었다.



(a)



(b)

그림 3. (a); 반응 전의 $LiCl-KCl$, (b); 반응 후의 $UCl_3-LiCl-KCl$ 혼합염의 XRD 분석

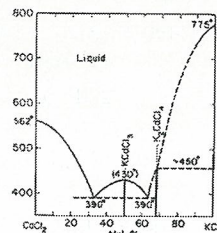
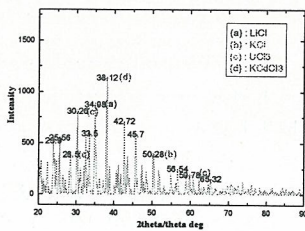


그림 4. $UCl_3-LiCl-KCl$ 혼합염 중 $KCdCl_3$ 의 XRD 분석 및 상태도

3. 결론

전해정련조에서 출발물질인 $LiCl-KCl-UCl_3$ 의 제조실험을 수행하였다. 저비용 및 낮은 부식성을 갖는 $CdCl_2$ 를 Cd 와 Cl_2 의 반응을 이용하여 생성시킨 후, U metal과 반응시켜 UCl_3 를 제조하였다. 과량의 염소가스에 의한 $KCdCl_3$ 의 생성을 규명하였으며, 이의 생성방지를 위한 실험조건을 수립하였다.