

## LiCl-KCl-UCl<sub>3</sub> 공용혼합염 제조공정 개선

강희석, 우문식, 이한수

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

hskang1@kaeri.re.kr

### 1. 서론

전식의 고온용융염 전해정련 방법은 사용후핵연료로부터 핵연료 원료인 U 및 TRU 금속의 회수를 위한 제한된 몇 가지 방법 중의 하나이다. 전해정련조에서 사용되는 전해액은 고온에서 액상으로 유지되는 LiCl-KCl 용융염이며, 이 용융염에는 U 및 TRU 금속과 여러 불순물이 포함된 양극에서 전기화학적으로 순수한 우라늄만 선택적으로 음극에 전착 분리시키기 위하여 초기 salt 용액에 충분한 양의 우라늄 이온이 존재해 있어야 한다. 상용의 UCl<sub>3</sub> 확보가 곤란하므로 전해정련 반응을 위해서 직접 제조해야만 한다. UCl<sub>3</sub>의 제조는 Cd의 기화로 인한 여러 가지 문제의 발생과 대량 처리의 불편으로 인하여 전해정련조 안에서 직접 제조하는 방법보다는 일반적으로 외부에서 UCl<sub>3</sub>를 제조하여 전해정련조에 이송하는 방법이 선호되고 있다. 염소가스의 금속에 대한 강력한 부식성에 비하여 철제 반응용기에 대한 부식성이 없으면서 U를 UCl<sub>3</sub>로 염소화시킬 수 있는 적합한 물질인 CdCl<sub>2</sub>는 상용 제품의 매우 높은 비용과 Cd 폐기물로 인한 2차적 비용이 발생하는 단점이 있다. 가스 상태의 Cl<sub>2</sub>와 액체상태의 Cd를 반응시켜 CdCl<sub>2</sub>를 생성시킨 후, 제조된 CdCl<sub>2</sub>와 U를 반응시켜 UCl<sub>3</sub>를 제조할 수 있다면 상용의 CdCl<sub>2</sub>를 구입해서 사용하는 방법보다 훨씬 적은 비용의 이점이 있으며, 반응물중의 Cd가 연속적으로 재순환되어 U와 반응하여 UCl<sub>3</sub>를 생성하는 CdCl<sub>2</sub>의 제조에 사용되므로 Cd 폐기물 발생 측면에서도 유리한 장점이 있다. 본 연구는 Cl<sub>2</sub> gas에 의한 CdCl<sub>2</sub>의 제조 및 제조된 CdCl<sub>2</sub>를 이용하여 LiCl-KCl의 용융염 안에서 U 금속과 반응시켜 LiCl-KCl-UCl<sub>3</sub>의 제조반응을 수행하였다. 따라서 본 논문은 UCl<sub>3</sub>의 제조공정 중에 발생한 여러 형태의 문제점을 확인하고 그 공정의 개선을 통하여 차후에 대용량의 LiCl-KCl-UCl<sub>3</sub>의 제조에 있어서 고려해야할 공정상의 특성자료를 확보하고자 하였다.

### 2. 실험 및 결과

반응기 및 Cl<sub>2</sub> gas 라인은 염소가스에 의한 부식에 비교적 강한 sus316L을 사용하였으며, 그림 1과 같은 개념으로 제조 반응기를 제작하였다. UCl<sub>3</sub>의 제조반응 시 생성물질인 LiCl-KCl-UCl<sub>3</sub> 공용혼합물이 생성되기까지 수반되는 반응식은 다음과 같다.

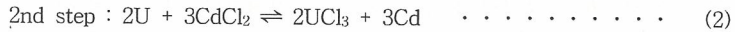


그림 2(a), (b)에 LiCl-KCl-UCl<sub>3</sub> 제조 반응후 반응용기 내에 U ingot 을 넣기 전의 LiCl-KCl 혼합염 및 반응이 완결된 후의 LiCl-KCl-UCl<sub>3</sub> 혼합염 시료를 채취하여 UCl<sub>3</sub> 생성을 확인하기 위한 XRD 분석결과를 나타내었다.

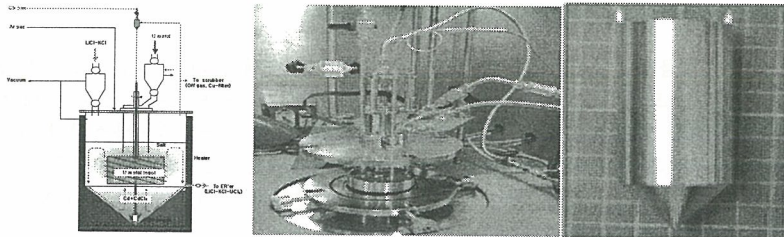


그림 1. UCl<sub>3</sub> 제조장치 개념도 및 반응기

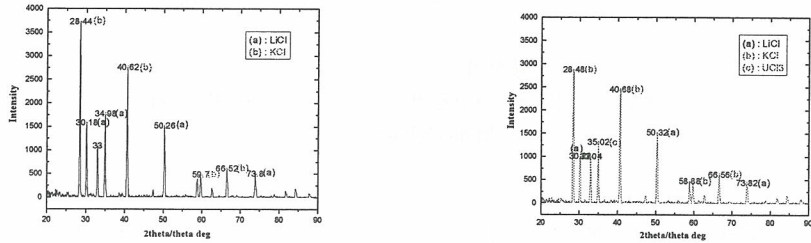


그림 2. (a); 반응 전의 LiCl-KCl, (b); 반응 후의  $UCl_3$ -LiCl-KCl 혼합염의 XRD 분석

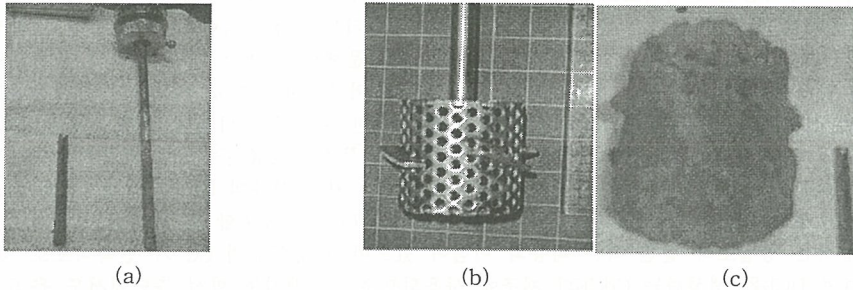


그림 3. 염소에 의한 염소가스 공급관 및 우라늄 바스켓 부식 (a);  $UCl_3$  제조반응 후의  $Cl_2$  공급관 부식, (b); 초기상태의 U-바스켓, (c);  $UCl_3$  제조반응 후의 U-바스켓 부식

그러나 제조반응중에 여러 가지의 공정상 어려움을 경험하였다. 그림 3의 (a)에 나타난 것처럼 염소가스 공급관의 부식과 그림 3의 (b)와 (c)에서 보인 것과 같이 우라늄 바스켓의 부식이 확인되었다. 염소가스 공급관의 부식은 상온에서의 순수한 염소가스는 금속 재질에 대한 부식성을 갖지 않지만 고온에서 부식성을 가지므로 Cd와 반응하기 이전의 고온 상태에서 염소가스가 공급관에 대한 부식성을 갖는 것으로 추정되었다. 따라서 이의 방지를 위해 염소가스 공급관 안에 quartz 판을 삽입시켜 sus 공급관에 염소가스를 직접 노출시키지 않는 방법으로 개선하였다. 우라늄 바스켓의 부식은 반응중에는 확인되지 않았지만 반응 완료 후 흡습성이 강한 LiCl-KCl 혼합염이 묻어있는 상태에서 글로브 박스 내 미량 존재하는 수분과 강하게 반응하여 부식이 진행된 것으로 추정되었다. 따라서 차후의 반응실험 수행 시 글로브박스 내 수분의 차단을 중요하게 고려되어야 할 것으로 판단되었다. 또한 제조된 LiCl-KCl- $UCl_3$  혼합염의 내에 미반응 Cd가 소량 포함된 것으로 확인되었다. 이 결과는 과량의 염소가스 공급으로 인하여 화학양론적으로 U와 반응하기 위한  $CdCl_2$ 량이 과량 생성되어 미반응된  $CdCl_2$ 인 것으로 추정되었다. 이의 해결을 위해서는 LiCl-KCl- $UCl_3$  혼합염 제조반응에 투입된 U 금속이 모두 소모되기 이전에 염소가스 공급을 차단하여 과량의  $CdCl_2$ 가 생성되지 않도록 조절하는 방법을 모색하였다.

### 3. 결론

전해정련조에서 출발물질인 LiCl-KCl- $UCl_3$ 의 제조실험을 수행하였다. 제조공정상의 몇가지 어려움을 확인하고 개선방법을 모색하였다. 염소가스 공급관의 부식성에 대하여 sus 공급관 내에 quartz 튜브를 삽입하여 염소 부식을 방지하였으며, 반응 완료 후 반응기에서 탈착된 U-바스켓의 부식성은 글로브박스 내의 수분함량 조절로 개선되었다. 제조된 LiCl-KCl- $UCl_3$  혼합염 내의 Cd 함유는 제조반응에 투입된 U 금속이 모두 소모되기 이전에 염소가스 공급을 차단함으로써 Cd 함유를 최소화하기로 하였다.