

우라늄 전착물로부터 염 제거를 위한 염의 고액분리 및 증류 특성에 관한 연구

박기민, 권상운, 진형주, 김정국

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

kmpark1@kaeri.re.kr

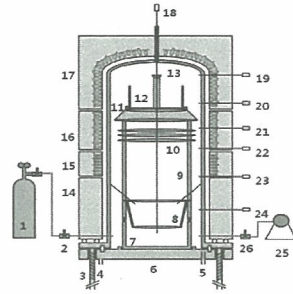
1. 서론

사용후 핵연료로부터 우라늄(U)을 효과적으로 회수할 수 있는 전해정련공정(Electrorefining)은 LiCl(58.8 mol%)와 KCl(41.2 mol%)가 섞여 있는 LiCl-KCl 공용염을 전해질로 사용하여 전기화학적 반응을 이용함으로써 고체음극에 덴드라이트 형상의 우라늄 전착물을 생성한다.¹⁾ 전해정련의 전기화학반응이 종료된 후 고체음극에서 생성된 우라늄 전착물은 ER공정 특성상 공용염이 함유되어 있으며²⁾, 이 공용염을 제거하기 위하여 염 증류 공정(Cathod process)이 필요하다.³⁻⁶⁾ 현재 염 제거 방법에 관해 미국, 일본 등에서 진공증류탑을 공학규모 장치로 개발하여 사용하고 있다. 그러나 이 장치들은 함유된 공용염을 전량 진공증류하게 되어 많은 열량이 소모되고, 단위 시간당 처리 속도를 올리기 위해서 증발 단면적 증가나 증기압이 높은 고온에서 조업되어야 하는 단점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 염 증류 시 염의 상변화 즉, 고체에서 액상화 된 후 기상화 되는 점을 이용하여 액상화 될 때 충분한 염을 제거함(염의 고액분리)으로서 염 증류 효과 증가 및 염 회수율 증가, 그리고 염 증류 시간의 단축 및 투입되는 에너지 절감을 목적으로 염의 고액분리 및 증류를 동시에 수행할 수 있는 장치를 설계하고, 염의 고액분리 거동 특성 및 증류 특성을 알아봄으로서 향후 염 증류 장치 개발의 기초 자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

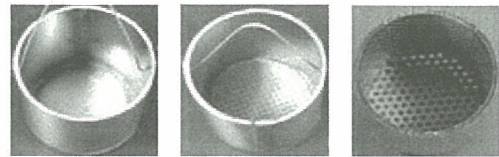
본 연구에 사용된 고액분리 및 증류를 연속적으로 실험 가능한 실험장치의 모식도는 Fig. 1에 나타내었다. 실험에 사용된 crucible의 형태는 Fig. 2에 수록하였다. 실험은 일정량의 LiCl-KCl 공용염을 crucible에 투입한 후, 실험 변수로 온도와 압력, 그리고 sieve의 크기에 따른 염의 고액분리 현상을 관찰하였다. 또한 스틸 볼과 칩을 이용하여 저항인자가 존재할 때의 고액분리 특성을

실험하였다. 실험이 종료된 후 crucible를 회수하여 실험 전·후의 무게변화를 측정하고 물질수지식을 이용하여 염의 분리 wt%를 계산하였다.



1 : Ar gas feeder 2, 26 : Valve 3 : Movement and bolster of Bottom Flange 4, 5 : Cooling jacket input(4) and output(5) 6 : Bottom flange 7 : Condensed Salt Storage basket 8 : Flow guide of Salts 9 : Bolster 10 : The heat shield plate 11 : Bolster of crucible 12 : Crucible 13 : Heater 14 : Insulation 15, 16, 17 : Heater 18~24 : Thermocouple 25 : Vacuum pump

Fig. 1. Photograph of salt separation system.



A type

B type

C type

Fig. 2. The forms of crucible used in the experiment.

3. 실험 결과

염의 고액분리 및 증류 process를 연속적으로 수행하기 위하여 각 단계별 특성을 연구하였다. 우라늄 전착물로부터 염의 효과적 분리는 비교적 저온에서 수행되는 고액분리, 그리고 고온에서 수행되는 염 증류단계에서 이루어진다. 우선적으로 염 증류 단계의 특성을 연구하였다. 염의 증류 효율에 미치는 인자는 크게 온도, 진공도, 도가니의 높이와 면적 등을 들 수 있으며, 증류된 염의 회수율은 반응기 내부의 온도 분포에 영향을 받는다. 염의 적정 증류 온도를 알아보기 위하여 도가

니가 위치한 지역의 온도를 750°C, 850°C 그리고 880°C로 각각 설정하여 실험하였다. 이때의 진공도는 2×10^{-3} Torr로 하였다. 실험결과 염의 증발율은 750°C에서 0.98 g/min, 850°C 2.43 g/min 그리고 880°C에서 3.60으로 온도가 높을수록 증발율도 높게 나타났다. 증류된 염이 염의 회수용기에 도달하기 위해 중간 통로구간으로 이용되는 지역에서는 설정온도를 650°C와 700°C로 하였다. 이때 도가니가 존재하는 지역의 온도는 850°C로 설정하였으며, 기타 조건은 같게 하였다. 실험결과 650°C에서 염의 증발율은 약 2.57 g/min으로 700°C에서 염의 증발율 약 2.3 g/min보다 높게 나타났다. 이러한 결과로 중간 통로구간의 온도는 낮을수록 좋은 효율을 보이는 것으로 나타났다. 마지막으로 증류된 염을 회수하는 구역의 온도는 550°C, 600°C, 650°C로 하였고 이때의 염의 회수율은 각각 65.7wt%, 99.5wt%, 75.2wt%로 600°C일 때 가장 좋은 회수율을 보였다. 염의 고액분리 특성을 알아보기 위하여 여러 가지 형태의 도가니를 사용하였다. 순수 공용염을 이용한 고액분리 실험결과 도가니의 형태는 옆면과 바닥에 구멍이 있는 도가니가 가장 좋은 효율을 보였으며, 염의 고액분리에 있어, 온도의 영향력을 제외한 진공도 및 sieve의 크기는 미비한 영향력을 미치는 것으로 나타났다. 우라늄 전착물과 같이 우라늄이 염의 고액분리에 있어 저항물질로 작용하는 상황에서와 같은 조건에서 실험하기 위하여 스테인 볼과 칩을 이용하여 고액분리 특성을 연구하였다. 실험결과 스테인 볼의 크기가 작을수록 염의 고액분리는 잘 일어나지 않았으며, 염의 함유율이 20wt%이하일 때 가장 낮은 고액분리가 일어났고, 30wt% 이상일 때 가장 좋은 고액분리 효과가 나타났다. 또한 칩의 경우, 볼을 이용했을 때보다 낮은 고액분리 효과를 나타냈는데, 이로서 전착물의 표면의 거칠기도 고액분리에 영향을 미치는 것을 예측해 볼 수 있었다. 마지막으로 고액분리 및 증류 process를 연속적으로 수행하였을 때 고액분리가 가능하게 설계된 도가니에서 그렇지 않은 도가니에 비해 낮은 온도와 짧은 반응유지시간을 나타냄으로서 고액분리의 단계를 연계함으로써 더 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

4. 결론

LiCl-KCl의 순수 공용염을 이용하여 염의 고액

분리 및 증류 공정을 실험한 결과 염의 증류공정에서 850°C, 650°C, 600°C의 온도 기울기를 가지는 것이 좋은 효율을 보였고, 염의 고액분리에 있어 온도, 도가니 표면의 형태에 영향을 받는 것으로 나타났다. 또한 저항체가 존재하는 조건에서는 저항체의 표면의 거칠기도 염의 고액분리에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 그리고 고액분리 단계를 추가함으로써 짧은 반응시간 및 낮은 반응온도를 보였다.

5. 감사의 글

이 논문은 교육과학기술부의 원자력연구개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

6. 참고문헌

- [1] Jong-Hyeon Lee, Young-Ho Kang, Sung-Chan Hwang, Joo-Bo Shin, Byung-Gil Ahn, Eung-Ho Kim and Seong-Won Park., "Electrodeposition Characteristics of Uranium in Molten LiCl-KCl Eutectic and its Salt Distillation Behavior", *J of Nuclear Science and Technology*, Vol 43, pp. 263-269, 2006.
- [2] Park S-B, Cho D-W, Oh G-H, Lee J-H, Hwang S-C, Kang Y-H, Lee H-S, Kim E-H, Park S-W, "Salt evaporation behaviors of uranium deposits from an electrorefiner." *J. Radioanal Nucl Chem* 283 171-176, 2010.
- [3] Wetpha BR, Laug DV Initial cathode processing experiments and results for the treatment of spent fuel. Argonne national laboratory-west technical report, ANL/TD/CP-89650, 1996.
- [4] S. W. Kwon, K. M. Park, H. G. Ahn, H. S. Lee, J.G.Kim., "Separation of adhered salt from uranium deposits generated in electro-refiner", *J. Radioanal Nucl Chem.*, pp 789-793, 2011
- [5] B.R.Westphal, "Distillation Modelling for a Uranium Refining Process", *Report ANL/TD/CP-87031*, INL, ID, USA, 1996.
- [6] LILY L. WANG and TERRY C. WALLACE, SR, "Vacuum Evaporation of KCl-NaCl Salts: Part I. Thermodynamic Modeling of Vapor Pressures of Solid and Liquid solutions", *Metallurgical and Materials transactions B*, Vol 27B, pp 141-146, 1996.