Residual Liquid Behavior Calculation for Vacuum Distillation of Multi-component Chloride System

다성분 염화물계 진공 증류의 잔류 액체 거동 계산

Byung Heung Park

Korea National University of Transportation, 50 Daehak-ro, Chungju-si, Chungbuk, Korea

박병흥

한국교통대학교, 충북 충주시 대학로 50

(Received June 30, 2014 / Revised August 18, 2014 / Approved August 20, 2014)

Pyroprocessing has been developed for the purpose of resolving the current spent nuclear fuel management issue and enhancing the recycle of valuable resources. An electrolytic reduction of the pyroprocessing is a process to reduce oxides into metals using LiCl as an electrolyte and requires a post-treatment process due to the inclusion of residual salt in porous metal products. A vacuum distillation has been adopted for various molten salt systems and could be applied to the post-treatment process of the electrolytic reduction. The residual salt in the metal products includes LiCl, alkali chlorides, and alkaline earth chlorides. In this paper, vapor pressures of chlorides have been estimated and the composition changes on the residual liquid during the vacuum distillation process have been calculated. A model combining a material balance and vapor-liquid equilibrium relations has been proposed under a constant vapor discharging flow rate and liquid composition changes have been calculated using the vapor pressures with respect to a dimensionless time. The behaviors have been compared with temperature and molten salt composition changes to simulate the process condition variation. The distillation of the residual salt has been dominated by LiCl which is the main component of the salt and CsCl of which vapor pressure is higher than that of LiCl would be readily removed. RbCl exhibits similar vapor pressure with LiCl and maintains its composition. However, SrCl₂ and BaCl₂ of which vapor pressures are much lower than that of LiCl are concentrated with time and expected to be possibly precipitated during the distillation when the initial compositions are increased.

Keywords: Pyroprocessing, Electrolytic reduction, Vacuum distillation, Chloride vapor pressure, Vapor-liquid equilibrium

파이로 공정은 사용후핵연료 관리 이슈 해결과 유용자원 재활용 제고의 목적으로 개발되고 있다. 파이로 공정 중 전해환원 공정은 LiCl을 전해질로 사용하여 산화물을 금속으로 전환시키는 공정으로 금속 전환체에 잔류염이 포함되므로 후속 공정이 요구된다. 진공 증류 공정은 다양한 용융염계에서 적용되어 왔으며 금속 전환체에서도 활용될 수 있다. 전해환원 금속 전환체 잔류염은 LiCl과 알칼리 및 알칼리토 금속 염화물을 포함한다. 본 연구에서는 이들 염화물들의 증기압을 추산하여 진공 증류 공정에서 잔류 액체의 조성변화를 계산하였다. 증류된 기체가 일정하게 제거되는 조건에서 물질수지와 기-액 평형식을 결합한 모델을 개발하였으며 증기압을 이용하여 무차원 시간에 대한 액체 조성 변화를 계산하였다. 공정 조건 변화 모사를 위해 온도와 용융염 조성을 변화시켜 거동을 비교하였다. 잔류염의 증류는 주성분인 LiCl에 의해 지배되었으며 LiCl 보다 증기압이 높은 CsCl은 쉽게 제거될 것이 예상되었다. 증기압이 유사한 RbCl은 LiCl과 일정한 조성이 유지되었다. 반면 증기압이 낮은 SrCl₂와 BaCl₂는 시간에 따라 농축되며 초기 조성이 높은 경우 증류 과정에서 석출될 가능성이 있는 것으로 예상되었다.

중심단어: 파이로공정, 전해환원, 진공증류, 염화물 증기압, 기-액 평형

*Corresponding Author.

Byung Heung Park, Korea National University of Transportation, E-mail: b.h.park@ut.ac.kr, Tel: +82-43-841-5226

1. 서론

지속적인 원자력 발전의 결과로 발생하는 사용후핵연료는 직접처분 대상으로 여겨지기에는 잔존하고 있는 유용한 자원들의 가치가 매우 높다. 이에 따라 사용후핵연료 가치를 인정하고 존재하는 자원들을 회수하여 재활용하기 위한 공정 개발이 다각도로 모색되고 있다[1,2]. 이 중, 가장 높은 기술적 성숙도를 보이고 있으며 상업적으로 운영되고 있는 PUREX 공정은 대표적인 습식공정이다. PUREX를 포함한 여러 습식공정들은 비혼합 액체-액체 상들 사이에서 사용후핵연료 구성성분들의 분배차를 이용하는 것을 기본으로 발전되어 왔으며 다단계 과정을 거쳐 핵종들을 각각의 특성에 따라 분리 회수한다.

최근에는 습식공정들과는 달리 전기화학적 반응을 이용하여 사용후핵연료 내의 핵종들을 분리하는 파이로 공정이 활발히 연구되고 있다. 파이로 공정은 대표적인 건식공정으로, 공정 매질로는 고온 용융염이 사용된다. 파이로 공정은 습식공정에 비해 공정이 단순하며 순수한 Pu를 분리하지 않아 핵확산 저항성이 증대된 공정으로 인정받고 있다. 초창기에는 금속 형태의 고속로 핵연료를 대상으로 개발되었으나 이후 환원 공정의 도입으로 산화물 연료를 사용하는 경수로 사용후핵연료에도 적용이 가능하게 되었다[3-5].

한국에서는 한국원자력연구원을 중심으로 파이로 공정 연구가 진행되고 있으며 경수로에서 발생하는 사용후핵연료 처리를 목적으로 파이로 공정의 기본 개념을 확립하는 한편 고속로 핵연료 주기와의 연계를 모색하고 있다[6-8]. 제안된 파이로 공정은 전기화학적 원리에 기초한 것으로 산화물 사용후핵연료의 전해환원, 환원된 금속의 전해정련, 용해된 금속 이온들의 전해제련의 세 공정들을 중심으로 각 공정들의 전처리 및 후처리 공정들로 구성되어 있다. 전기화학적 원리가 적용되는 전해환원, 전해정련, 전해제련 공정들은 모두 전해질로 용융염을 사용한다. 상들 사이의 접촉 측면에서 공정들을 분류하면 이들 공정 중에서 액체 음극을 사용하는 전해제련 공정은 액체-액체 접촉이 발생하며 전해환원과 전해정련 공정은 고체-액체 접촉이 핵종 분리에 관여하게 된다. 이에 따라 앞서 언급된 세 전기화학 공정의 후처리 공정에서는 특성에 따라 액체-액체 분리 또는 고체-액체 분리 공정이 필요하게 된다.

산화물 사용후핵연료를 대상으로 하는 파이로 공정 흐름

에서 전기화학 공정의 첫 단계는 산화물을 금속으로 전환시키는 전해환원 공정이다[9-11]. 전해환원 공정은 LiCl 용융염을 전해질로 사용하여 산화물 형태의 사용후핵연료 구성 성분들 중 용융염에 용해되지 않는 물질들로부터 전기화학적 방법으로 산소를 제거하여 금속 환원체를 얻는 공정이다. 일반적인 전해 공정과 다른 특징으로 전해환원 공정에서는 산화물 자체가 음극으로 사용되어 환원 반응기 역할을 하게 된다. 이 과정에서 금속 환원체는 외형적으로는 환원 이전의 산화물과 동일한 형태를 유지하고 있으나 내부로부터 빠져나간 산소에 의해 다공성 성질을 지니게 되고 매질로 사용된 용융염은 이러한 기공에 침투되어 회수된 금속 환원체에 포함된다. 후속 공정인 전해정련 공정은 용융염으로 LiCl-KCl 공융염을 사용하므로 전해환원에서 얻어진 금속 환원체에 포함된 LiCl이 제거되지 않고 전해정련 공정에 도입된다면 공융염 조성을 변화시키게 된다. 따라서, 전해환원 공정에는 후처리 공정으로 LiCl 제거 공정이 필수적으로 요구된다.

현재 전해정련, 전해제련과 같은 파이로 공정의 여러 후처리 과정에 감압 진공 증류 방법이 응용되고 있으며 용융염[12] 또는 액체 금속[13, 14]을 금속 생산물 또는 침전물[15-17]로부터 분리하기 위한 방법으로 활용되고 있다. 이론적으로는 전해환원 공정의 후처리 공정도 이와 같은 진공 증류 방법이 적용가능하다. 최근에는 실험적으로 이를 증명하기 위해 전해환원 매질인 LiCl의 증류 장치가 개발되어 < 100 mTorr, 900°C 조건에서 분말형상으로 LiCl을 회수한 결과가 발표되었다[18].

진공 증류 방법으로 전해환원 후 생산되는 금속 전환체에서 잔류염을 제거하는 공정을 개발하기 위해서는 전해환원 공정 조건을 고려해야 한다. 사용후핵연료 내의 핵종 중 일부는 매질인 LiCl에 쉽게 용해되어 금속 전환체 잔류염에 포함되므로 실제로 증류되는 염은 LiCl 단일 물질이 아닌 혼합물이 된다. 혼합물의 증류는 각 물질의 증기압에 따라 기-액 분리가 발생되므로 증류 공정의 조건에 따라 증발되거나 또는 잔류하게 되는 염의 조성이 변화 된다. 따라서, 파이로 공정 전체에서 물질 수지를 맞추기 위해서는 금속 전환체의 잔류염 증발에서 혼합물의 증발 거동을 이해해야 한다. 본 연구에서는 이와 같은 공정 자료를 확보하기 위해 다성분 증류의 기-액 평형 조건 하에서 공정 조건에 따른 LiCl과 이에 용해된 염화물들의 조성 변화를 계산하였다. 먼저 LiCl에 용해되는 핵종들을 열역학적으로 선정한 후 이들의 증기압을 이용하여 다양한 진공 증류 조건에서 조성 변화를 계산하였다.

2. 염화물 특성

2.1 산화물의 염화 용해

산화물 사용후핵연료가 전해환원 반응기에 도입되면 전해질인 LiCl에 대해 용해성 물질들은 녹아나오게 된다. 용해되지 않는 산화물 중 일부는 인가된 전류에 의해 생성된 Li 금속과의 반응(식 (1)과 (2)) 또는 직접 전해환원 되어(식(3)) 금속으로 전환된다. Li에 대해 안정적인 산화물들 또는 Li 분해전위 보다 높은 분해전위를 갖는 산화물들은 전해환원 반응에 참여하지 않고 산화물로 존재하게 된다.

어떤 산화물들이 용해되고, 어떤 산화물들이 환원되며 어떤 산화물들이 안정적인지는 열역학적 계산으로 판단할 수 있으며[19] 일반적으로 알카리, 알카리토 금속 산화물들은 LiCl에 용해되고 악티나이드와 귀금속류 산화물들은 금속으로 환원되며 희토류 산화물들은 안정적인 것으로 알려져 있다.

LiCl에 용해되는 반응은 식(4)와 같이 표현된다. 금속 산화물은 LiCl과 반응하여 염화물로 전환되며 LiCl에 용해되어 다성분 용융염을 형성하고 생성된 Li₂O는 이온화 되어 식(1)과 같이 전해환원 반응에 참여하게 된다.

사용후핵연료 내 산화물 중 식(4)와 같이 LiCl과 반응하는 알카리 및 알카리토 금속 산화물로는 BaO, Cs₂O, Rb₂O 및 SrO가 있으며 이들과 LiCl과의 반응 Gibbs 에너지 변화는 Fig. 1과 같다. LiCl과 반응 Gibbs 에너지 변화가 큰 음의 값을 갖는 알카리 금속 산화물들인 Cs₂O와 Rb₂O는 LiCl과 쉽게 반응하는 것으로 나타났으며 알카리토 금속 산화물 역시 LiCl과 반응으로 염화물로 전환될 수 있는 것으로 나타났다. 특히하게, SrO의 경우 반응 Gibbs 에너지가 630℃ 이상에서 양의 값을 보이고 있다. 그러나 그 값 자체가 20 kJ/g-mol O 정도의 비교적 낮은 값을 보이고 있으며 식(4)와 같은 반응

Fig. 1. Reaction Gibbs energy changes of alkali and alkaline earth oxides with LiCl.

Table 1. Temperature coefficients for vapor pressure

Substance	A	B	C	T _m [K]	Remark
LiCl	-10,760	-4.02	22.30	883	[20]
CsCl	-9,815	-3.52	20.38	918	[20]
RbCl	-10,300	-3.0	18.77	990	[20]
BaCl ₂	-18,810	-6.12	31.70	1,233	This work
SrCl ₂	-18,890	-5.60	29.72	1,147	This work

에서 과량의 LiCl이 도입되는 전해환원 공정에서는 반응이 오른쪽으로 이동하여 대부분의 SrO는 염화물로 전환될 것이 예상된다[19].

2.2 염화물의 증기압

전해환원 공정 후 용융염에 잔류하게 되는 염화물들은 매질로 사용된 LiCl과 사용후핵연료로부터 용해되어 나온 RbCl, CsCl, BaCl₂, SrCl₂이다. 이들은 전해환원된 금속전환체와 함께 진공 증류 공정에 도입되므로 이들의 증기압은 증류 공정의 주요 물성이 된다.

증기압은 온도의 함수로 일반적으로는 상관관계식으로 표현된다. 알카리 금속 염화물들의 상관관계식은 식(5)와 같이 문헌[20]에서 찾을 수 있었으며 계수들은 순수한 물질의 용융점(T_m)과 함께 Table 1에 정리되었다.

$$\log P^s(\text{mmHg}) = A/T + B \log T + C \quad (5)$$

위 식에서 온도는 절대온도 단위를 사용한다. 알카리 금속 염화물과 달리 알카리토 금속 염화물에 대해서는 증기압의 계수를 보여주는 문헌을 찾을 수 없었다. 따라서 본 연구에서는 증기압 관계식을 얻기 위해 열역학적 해석 방법을 적용하였다.

열역학적으로 증기압을 계산하는 방법은 순수한 성분의 증발을 다음과 같은 반응식으로 다루는 것이다.

위 반응의 평형상수는 다음과 같이 표현되며 순수한 액체 염화물의 활동도는 1이므로 평형상수는 순수한 기체의 증기압과 같게 된다.

$$K = \frac{p_{MCl_x(g)}}{a_{MCl_x(l)}} = p_{MCl_x(g)} \quad (7)$$

평형상수 K는 식(6)의 반응 Gibbs 에너지 변화로부터 얻을 수 있으므로 온도에 따른 순수한 액체와 기체의 Gibbs 에너지 자료가 있다면 식(7)로부터 증기압을 계산할 수 있다.

증기압이 알려지지 않은 염화물인 $BaCl_2$, $SrCl_2$ 에 대한 Gibbs 에너지는 문헌[21]에서 찾을 수 있었으며 이를 이용하

여 계산된 증기압 데이터를 식(5)로 표현된 $LiCl$, $CsCl$, $RbCl$ 상관관계식 결과와 함께 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 $LiCl$ 과 $RbCl$ 의 증기압은 매우 유사하여 온도 범위 내에서 거의 일치하는 것으로 도시되었으며 일반적으로 알카리 금속 염화물의 증기압이 알카리토 금속 염화물에 비해 높은 것으로 계산되었다. 수식의 일관성 유지를 목적으로 Gibbs 에너지를 이용하여 얻은 알카리토 금속 염화물의 증기압 자료를 식(5)의 형태로 표현하기 위해 본 연구에서는 식(5)에 맞춰 알카리토 금속 염화물의 증기압을 회귀분석하였으며 이를 통해 얻은 온도 계수를 Table 1에 함께 표시하였다.

3. 염화물 증류 거동 분석

3.1 순수 성분 및 이성분계 상평형도

Table 1에서 보인 것과 같이 용융점이 높은 순수한 $BaCl_2$ 는 진공 증류 조건으로 설정된 900°C [18]에서 고체로 존재하게 된다. 그러나 용융된 $LiCl$ 에 용해되어 있는 경우 낮은 공융점 형성에 의해 이성분계에서는 순수한 물질의 용융점보다 낮은 온도에서 액체로 존재할 수 있으며 진공 조건에서 기체로 상변화가 가능하게 된다. 이러한 현상을 설명하기 위해서는 상평형도를 이해해야 한다.

Fig. 3 (a)는 물질 a와 b로 표시된 두 순수성분의 P-T 상도를 보여준다. Fig. 3 (a)의 t_a , t_b 는 각각 a, b의 삼중점을 의미하며 c_a , c_b 는 각 물질의 임계점을 나타낸다. s_a - t_a 선과 s_b - t_b 선은 각각 a, b의 고-액 상평형 선이며 c_a - t_a 선과 c_b - t_b 선은 각 물질의 기-액 상평형 선을 의미한다. 일정한 압력 P_1 에서 상평형 선과 만나는 온도는 낮은 온도부터 $T_{m1,a}$, $T_{m1,b}$, $T_{b1,a}$, $T_{b1,b}$ 로 그림에 표시하였으며 이들은 각각 a의 용융점(melting point), b의 용융점, a의 기화점(boiling point), b의 기화점을 의미한다. 압력이 P_2 로 낮아지면 이 온도들 역시 변화하여 각각 $T_{m2,a}$, $T_{m2,b}$, $T_{b2,a}$, $T_{b2,b}$ 로 움직이게 된다. 이때, 압력에 의한 상평형 온도의 변화는 다음의 Clapeyron 식에 의존한다.

$$\frac{dP^s}{dT} = \frac{\Delta H^{\alpha\beta}}{T \Delta V^{\alpha\beta}} \quad (8)$$

Fig. 2. Calculated vapor pressure of chlorides: lines by Eq. (5) and symbols by Eq. (7).

위 식에서 $\Delta H^{\alpha\beta}$ 와 $\Delta V^{\alpha\beta}$ 는 각각 α 상과 β 상 사이의 상변화에 따른 엔탈피 변화와 부피 변화를 나타낸다. 고-액 상변화의 경우 두 상 사이의 부피변화가 크지 않기 때문에 $\Delta V^{\alpha\beta}$ 는 작은 값을 갖게 되어 결과적으로 식(8)에서 dP^s/dT 의 값은 커지고 Fig. 3 (a)의 s_a - t_a 선과 같이 상변화 선도는 수직에 가깝게 된다. 따라서 압력 변화에 따른 용융점의 변화는 크지 않아 $T_{m1,a} \approx T_{m2,a}$, $T_{m1,b} \approx T_{m2,b}$ 의 관계를 갖게 된다. 반면 기-액 상변화에서는 두 상의 부피변화가 크므로 압력 강하에 따라 기화점이 낮아지게 된다.

Fig. 3 (b)는 a, b 두 성분으로 구성된 이성분계 상평형도를 보여주고 있다. 우측과 좌측 끝에 표시한 온도는 Fig. 3 (a)에서 정의한 것과 같은 의미를 갖는다. 이성분계 고-액 상평형(SLE)이 Fig. 3 (b)의 E점과 같이 공융점을 갖는 시스템에서, F로 표시된 조건의 온도는 압력이 P_1 일 때 b의 용융점인 $T_{m1,b}$ 보다 낮으나 액체 상태로 존재하게 된다. 압력이 P_2 로 낮아지면 순수성분들의 기화점이 낮아져 기-액 상평형(VLE) 영역이 낮은 온도로 이동하게 된다. 이와 같은 상황에서 F점은 기-액 상평형 영역에 들어오게 되어 기상 V와 액상 L로 상분리, 즉, 증류된다.

이와 같은 상평형도 해석 결과는 본 연구의 대상 염화물계에 적용된다. BaCl_2 와 SrCl_2 는 LiCl 과 각각 514°C , 492°C 에서 공융점을 갖는 이성분계를 형성한다[22]. 따라서, 증류 온

도인 900°C 가 BaCl_2 의 융점보다 낮지만 Fig. 3 (b)의 F점과 같이 감압 조건에서는 증류가 가능하게 된다.

3.2 다성분 증류 모델

용융염 증류 공정은 생성된 기상을 지속적으로 제거하여 회수하는 방법으로 장치가 개발되어 있기 때문에 본 연구에서는 잔류하는 액상의 조성에 관심을 두고 모델을 개발하였다. 시간에 따른 조성 변화를 표현할 수 있도록 다성분 증류 현상을 모델링하기 위해서는 동적 물질수지에서 시작해야 한다. 액상과 기상의 몰수를 각각 L, V라 하고 액상과 기상에서 i물질의 몰조성을 각각 x_i , y_i 라 정의한다면 증류시스템의 총괄 물질수와 i물질의 몰수지의 미분식들은 다음과 같다.

$$dL/dt = -\dot{V} \quad (9)$$

$$d(Lx_i)/dt = -\dot{V}y_i \quad (10)$$

위 식들에서 $\dot{V}$ 시스템에서 제거되는 시간당 기체 몰유량을 나타낸다. 위두식 들을 결합하여 정리하면 다음과 같이 시간에 따른 액상의 조성변화를 계산할 수 있는 식을 얻을 수 있다.

$$(L/\dot{V})(dx_i/dt) = x_i - y_i \quad (11)$$

Fig. 3. Phase diagrams of (a) two pure substances (a and b) and (b) a binary system of a and b.

일정한 $\dot{V}$ 에서 다음 식(12)로 정의되는 초기 액체 몰수 (L_0)에 대한 증류된 기체의 몰수 비 θ 는 식(11)에 대입되어 정리된 식(13)에서 무차원 시간으로 사용된다.

$$\theta = \frac{\dot{V}t}{L_0} \quad (12)$$

$$(1 - \theta)(dx_i/d\theta) = x_i - y_i, \quad 0 \leq \theta \leq 1 \quad (13)$$

한편, 잔류하는 액상과 제거되는 기상 이 평형상태에 있게 되면 x_i 와 y_i 는 다음의 상평형관계식을 만족시켜야 한다.

$$y_i P \phi_i = x_i P_i^s \gamma_i \quad (14)$$

위 식에서 ϕ_i 와 γ_i 는 각각 플레시티 계수와 활동도 계수를 나타낸다. 플레시티 계수는 온도와 압력, 기체 조성의 함수이나 본 연구의 대상인 감압 증류 공정과 같이 저압 시스템에서는 기상이 이상기체 거동을 보이므로 1로 설정할 수 있다. 액체의 비이상성을 고려하기 위해 필요한 활동도 계수는 용융 염화물계에서 알려져 있지 않다. 이는 혼합물의 기-액 상평형 자료가 부족하기 때문으로, 본 연구에는 염화물들의 화학적 유사성에 의해 이상용액으로 가정하여 이 역시 1로 설정하였다.

다성분 기-액 분리 해석을 위해 일반적으로 사용되는 방법은 가장 휘발되지 않는, 즉 증기압이 가장 낮은, 물질을 기준으로 정의된 상대휘발도를 이용하는 것이다. 상대휘발도 α_i 는 다음 식(15)과 같이 정의되며 이를 이용하면 기상의 조성은 식(16)로 정리된다.

$$\alpha_i = \frac{y_i/x_i}{y_H/x_H} \quad (15)$$

$$y_i = \frac{\alpha_i x_i}{\sum_j \alpha_j x_j} \quad (16)$$

식(15)에서 하첨자 H는 가장 휘발도가 낮은 물질을 의미한다. 휘발도인 y_i/x_i 는 식(14)으로부터 주어진 온도에서 압력과 증기압에서 계산된다. 본 연구의 대상 염화물 중에는 Fig. 2에서 보인 것과 같이 SrCl_2 의 증기압이 가장 낮아 이를 기준으로 상대휘발도가 계산된다. 상대휘발도는 온도의 함

Fig. 4. Relative volatilities of chlorides with respect to SrCl_2 .

수로 SrCl_2 를 제외한 4개의 염화물에 대한 상대휘발도는 Fig. 4와 같다. 본 연구에서는 일부 물질에 대해서는 Table 1의 증기압 계수를 융점 이하로 연장하여 사용하였다.

증기압이 비슷한 LiCl 과 RbCl 은 Fig. 4의 상대휘발도 역시 겹쳐 보이며 전체적으로 알칼리 금속 염화물들의 상대휘발도가 알칼리토 금속 염화물에 비해 세 자리이상 크게 나타났다.

3.3 전해환원체 잔류염 증류 계산

3.3.1 공정 조건

사용후핵연료의 조성은 연료의 농축도, 연소도 및 냉각기간에 따라 변화한다. ORIGIN II는 다양한 조건에서 사용후핵연료 특성 계산에 사용되는 코드로 이를 이용하여 계산된, 농축도 4.5%, 연소도 55,000 MWd/tU, 냉각기간 10 년에서의 경수로 사용후핵연료에 존재하는 Cs, Rb, Sr, Ba의 질량분율은 각각 4.074×10^{-3} , 0.560×10^{-3} , 1.231×10^{-3} , 3.046×10^{-3} 이다.

전해환원에 도입된 사용후핵연료와 매질로 사용되는 LiCl 의 질량비는 공정 변수로 공정 조건에 맞춰 변경시킬 수 있으나 본 연구에서는 질량비로 5배의 LiCl 이 사용되는 것으로 산정하였다. 또 다른 운전 변수는 용융된 LiCl 에서 수행되는 전해환원 횟수이다. 동일한 염에서 수회의 전해환원 공정이 운전되면 LiCl 에 알칼리 금속과 알칼리토 금속 원소들의 조성은 점점 높아지게 된다. 본 연구에서는 이에 대한 변화를 추산하기 위해 1, 10, 20회를 기준 시나리오로 생각하였다.

이와 같이 설정된 공정 변수를 기준으로 증류 대상이 되

Table 2. Calculation basis for salt distillation

	Salt composition basis			Distillation condition	
	AM, AEM weight fraction in SF*	SF:LiCl by weight	LiCl usage (times)	Temperature (°C)	Pressure (mTorr)
Case 1	Cs: 4.074×10^{-3}	1:5	1	700, 900, 1100	100
Case 2	Rb: 0.560×10^{-3} Sr: 1.231×10^{-3} Ba: 3.046×10^{-3}		10	900	
Case 3			20	900	

*AM: alkali metal, AEM: alkaline earth metal, and SF: Spent fuel

는 잔류염의 조성이 추산되며 Table 2와 같은 기준으로 계산을 수행하였다. 증류 온도, 압력 역시 중요한 계산 변수들이며 Table 2에 설정된 증류 온도와 압력을 함께 나타내었다. Case 1의 경우 온도 영향을 살펴보기 위해 3가지 온도에서 계산을 수행하였다.

3.3.2 계산 결과

Case 1의 공정 조건에서 계산된 무차원 시간(또는 증류비)에 따른 액상의 조성변화를 Fig. 5에 표시하였다. 전체적으로 주요 성분인 LiCl에 비해 높은 증기압을 보이는 CsCl은 시간에 따라 액상의 조성이 낮아진다. 이는 높은 증기압에 따라 증류되는 기체 내에 높은 조성으로 존재하기 때문이다. LiCl과 유사한 증기압을 보이는 RbCl은 거의 일정한 조성으로 계산되었다. 이는 휘발되는 LiCl과 유사한 비로 기상으로 상변화되기 때문이다. 반면, BaCl₂와 SrCl₂는 시간에 따라 액상에 농축될 것으로 예상되었다.

Fig. 5는 온도에 대한 영향을 함께 나타내고 있다. 700에서 1100°C에 이르는 온도 범위에서 전체적인 거동 변화는 유사하게 보인다. 그러나, Fig. 4에서 나타낸 것과 같이 온도 증가에 따라 상대 휘발도가 감소되고 이는 상대적으로 무거운 물질의 휘발이 증가되는 것을 의미한다. Case 1의 경우 LiCl 외 다른 염화물의 조성이 상당히 낮기 때문에 이러한 현상이 크게 반영되지는 않았으나 CsCl의 경우 최종 조성이 온도 700, 900, 1100°C에서 각각 2.25×10^{-9} , 1.31×10^{-7} , 1.1×10^{-6} 으로 증가하는 것으로 계산되었다.

잔류하는 액상과 증발되는 기상의 조성으로 x-y 도표를 구성하여 Fig. 6에 각 염화물에 대한 결과를 도시하였다. 동일한 액상 조성을 기준으로 BaCl₂와 SrCl₂는 온도에 따라 기상

Fig. 5. Liquid composition changes with dimensionless time for Case 1: top 700°C, middle 900°C, and bottom 1100°C.

Fig. 6. x-y diagrams during distillation for Case 1: (a) CsCl, (b) RbCl, (c) SrCl₂, and (d) BaCl₂.

의 조성이 증가하는 반면 CsCl은 감소하는 것으로 나타났으며 RbCl은 LiCl과 유사한 증기압의 결과로 초기 조성과 최종 조성에서 큰 변화를 보이고 있지는 않다. Fig. 6에서 시간에 따라 CsCl과 RbCl은 액상의 조성이 낮아지는 방향 즉, 오른쪽에서 왼쪽으로 조성이 변화하며 SrCl₂와 BaCl₂는 액상의 조성이 증가하도록 즉, 왼쪽에서 오른쪽으로 조성이 변화한다.

동일한 용융염을 이용하여 수회 전해환원 공정을 진행하면 용해성 물질들은 반복되는 공정의 결과로 용융염에서의 조성이 증가하게 된다. 전해환원 공정의 또 다른 후속공정인 폐용융염 공정은 일정 횟수의 전해환원 공정이 수행된 후 용융염 내에 존재하는 알칼리 및 알칼리토 금속 물질들을 제거하도록 구성되어 있다. 따라서, 잔류염 증류 공정에 도입되는 금속 전환체 역시 수회 전해환원 된 염을 포함 할 수 있다.

동일한 염에서 1, 10, 20회 전해환원이 수행된 경우를 산정하여 동일한 온도인 900 °C 에서 계산된 잔류염 조성 결과를 Fig. 7에 비교하여 도시하였다. 전체적인 거동은 모든 경우 유사하게 나타나 SrCl₂와 BaCl₂는 농축되고 다른 염화물들은 증류되어 제거되는 것으로 계산되었다. 그러나 Table 3에 수치로 결과를 요약 정리한 것과 같이 SrCl₂와 BaCl₂의 최종 조성은 Case 2와 Case 3에서 크게 증가하여 Case 3에서는 LiCl의 조성과 비슷한 수준에 이르게 된다. 이러한 경우에는 Fig. 3 (b)의 F 점이 SLE 영역으로 들어설 수 있게 된다. 이에 대한 계산은 다성분 계에서 SrCl₂ 및 BaCl₂의 용해도 자료가 필요하여 현재 수치적으로 계산할 수는 없다. 다만, 이러한 경향, 즉 반복되는 전해환원에 의해 알칼리토 금속들이 LiCl에 축적되어 농도가 증가할수록 증류 과정에서 기체로 제거되

Fig. 7. Comparison of liquid composition changes for Case 1, Case 2, and Case 3: (a) CsCl, (b) RbCl, (c) SrCl₂, and (d) BaCl₂.

지 못하고 석출될 가능성이 높아진다는 것은 파악할 수 있다.

4. 결론

사용후핵연료의 관리와 활용을 제고시키는 한편 핵확산 저항성을 확보하기 위해 개발되고 있는 파이로 공정은 초창기 금속 연료를 대상으로 시작되어 전해환원 공정의 도입으로 산화물 연료로 대상이 확대되었다. 국내에서는 산화물 연료의 처리와 미래 원전인 고속로 핵연료주기와의 연계를 위해 파이로 공정이 채택되어 단위 공정들이 개발되고 있다.

산화물 연료를 대상으로하는 파이로 공정에서 산화물을 금속으로 전환시키는 전해환원 공정은 LiCl을 전해질로 사용하여 전기화학 반응을 통해 금속 환원체를 생산한다. 이 과정에서 LiCl에 용해되는 알칼리 및 알칼리토 금속 물질들은 금속 환원체의 공극에 포함되어 후처리 공정에서 처리된다. 잔류염을 제거하는 금속 환원체의 후처리 공정으로는 진공 증류 공정이 개발되고 있다.

본 연구에서는 금속 환원체의 진공 증류 공정 해석을 위해 다양한 염화물이 포함된 용융염의 다성분 증류에 대한 계산을 수행하였다. 염화물들의 증기압 계산을 위해 일부 염화물들은 열역학적 관계식을 이용하였으며 증기압을 온도

Table 3. Summary of calculation results at 900°C

Component	Compositions in liquid				
	Initial	Minimal	Maximal	Final	
Case 1	CsCl	2.597×10 ⁻⁴	1.313×10 ⁻⁷	2.597×10 ⁻⁴	1.313×10 ⁻⁷
	RbCl	5.550×10 ⁻⁵	5.550×10 ⁻⁵	5.837×10 ⁻⁵	5.819×10 ⁻⁵
	SrCl ₂	1.190×10 ⁻⁴	1.190×10 ⁻⁴	1.189×10 ⁻²	1.189×10 ⁻²
	BaCl ₂	1.880×10 ⁻⁴	1.880×10 ⁻⁴	1.879×10 ⁻²	1.879×10 ⁻²
	LiCl	0.9994	0.9715	0.9994	0.9715
Case 2	CsCl	2.583×10 ⁻³	5.452×10 ⁻⁷	2.583×10 ⁻³	5.452×10 ⁻⁷
	RbCl	5.520×10 ⁻⁴	4.176×10 ⁻⁴	5.612×10 ⁻⁴	4.176×10 ⁻⁴
	SrCl ₂	1.184×10 ⁻³	1.184×10 ⁻³	0.1184	0.1184
	BaCl ₂	1.868×10 ⁻³	1.868×10 ⁻³	0.1867	0.1867
	LiCl	0.9938	0.6932	0.9938	0.6932
Case 3	CsCl	5.133×10 ⁻³	2.470×10 ⁻⁷	5.133×10 ⁻³	2.470×10 ⁻⁷
	RbCl	1.097×10 ⁻³	4.776×10 ⁻⁴	1.108×10 ⁻³	4.776×10 ⁻⁴
	SrCl ₂	2.353×10 ⁻³	2.353×10 ⁻³	0.2352	0.2352
	BaCl ₂	3.714×10 ⁻³	3.714×10 ⁻³	0.3711	0.3711
	LiCl	0.9877	0.3928	0.9877	0.3928

의 함수로 제시하였다. CsCl, RbCl, SrCl₂, BaCl₂, LiCl의 다섯 성분으로 구성된 다성분 증류 모델을 개발하였으며 기-액 상평형 관계식을 활용하여 잔류하고 있는 액상의 조성 변화를 계산하였다.

증류거동은 용융염의 대부분을 차지하고 있는 LiCl이 주도한다. LiCl 보다 증기압이 높은 CsCl은 증류과정에서 쉽게 기상으로 제거되어 시간에 따라 액상의 조성이 증류 초기부터 낮아진다. RbCl은 LiCl과 증기압이 유사하여 거의 일정한 조성으로 액상에 잔류하는 것으로 나타났다. 반면, SrCl₂와 BaCl₂는 낮은 증기압에 의해 액상에 농축되는 것으로 계산되었다. 이와 같은 거동은 700, 900 및 1100°C에서도 유사하게 나타났다. 다만, 온도가 증가하면서 SrCl₂를 기준으로 한 상대 휘발도가 낮아져서 CsCl의 경우 잔류하는 액체에서 조성이 증가하는 것으로 예측되었다.

전해환원 운전 방법에 의해 용융염의 반복적인 사용을 설정하여 반복 횟수에 대한 증발 거동 역시 계산되었다. 용

융염이 반복 사용됨에 따라 알카리 및 알카리토 금속 성분들의 농도가 증가되고 증류 거동에 영향을 미치게 된다. 1, 10, 20회 사용을 비교한 결과 전체적인 거동은 증기압에 의해 좌우 되어 CsCl은 쉽게 증발되고 SrCl₂와 BaCl₂는 농축되는 경향은 동일하게 나타났다. 그러나, 20회의 경우 공정 후반부에서는 잔류하는 액체에서 SrCl₂와 BaCl₂의 농도가 LiCl에 유사한 정도로 증가되어 석출의 가능성이 높아진다. 이러한 경우 금속 전환체와 함께 알카리토 금속 원소들이 후속 공정인 전해정련 공정에 도입될 것이 예상된다.

본 연구에서는 염화물들의 증기압을 기초로 전해환원 후속 공정인 진공 증류 공정에서 다성분 염화물의 거동을 예측하였다. 보다 정확한 계산을 위해서는 다성분 염화물들의 LiCl에 대한 용해도와 VLE 자료 등이 필요하다. 본 연구의 결과에서 계산된 기-액 거동은 파이프 공정에서 공정간 연계에서 활용되어 물질수지 설정 등에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 논문은 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임.

REFERENCES

- [1] IAEA, "Status and Trends in Spent Fuel Reprocessing", IAEA-TECDOC-1467 (2005).
- [2] IAEA, "Spent Fuel Reprocessing Options", IAEA-TECDOC-1587 (2008).
- [3] J. J. Laidler, J. E. Battles, W. E. Miller, J. P. Ackerman, and E. L. Carls, "Development of Pyroprocessing Technology", Prog. Nucl. Energ., 31, pp. 131-140 (1997).
- [4] T. Inoue and L. Koch, "Development of Pyroprocessing and Its Future Direction", Nucl. Eng. Technol., 40, pp. 183-190 (2008).
- [5] OECD/NEA, "Pyrochemical Separation in Nuclear Applications", OECD Report (2004).
- [6] K.C. Song, H. Lee, J.M. Hur, J.G. Kim, D.H. Ahn, and

- Y.Z. Cho, "Status of Pyroprocessing Technology Development in Korea", *Nucl. Eng. Technol.*, 42, pp. 131-144 (2010).
- [7] H. Lee, G.I. Park, K.H. Kang, J.M. Hur, J.G. Kim, D.H. Ahn, Y.Z. Cho, and E. H. Kim, "Pyroprocessing Technology Development at KAERI", *Nucl. Eng. and Technol.*, 43, pp. 317-328 (2011).
- [8] H. Lee, J.M. Hur, J.G. Kim, D.H. Ahn, Y.Z. Cho, and S.W. Paek, "Korean Pyrochemical Process R&D Activities", *Energy Procedia*, 7, pp. 391-395 (2011).
- [9] J.M. Hur, C.S. Seo, S.S. Hong, D.S. Kang, and S. W. Park, "Metalization of U_3O_8 via Catalytic Electrochemical Reduction with Li_2O in $LiCl$ Molten Salt", *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 80, pp. 217-222 (2003).
- [10] S. M. Jeong, S.B. Park, S.S. Hong, C.S. Seo, and S.W. Park, "Electrolytic Production of Metallic Uranium from U_3O_8 in a 20-kg Batch Scale Reactor", *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 268, pp. 349-356 (2006).
- [11] C.S. Seo, S.B. Park, B.H. Park, K.J. Jung, S.W. Park, and S.H. Kim, "Electrochemical Study on the Reduction Mechanism of Uranium Oxide in a $LiCl-Li_2O$ Molten Salt", *J. of Nuclear Science and Technology*, 43, pp. 587-595 (2006).
- [12] G. Bourges, S. Faure, B. Fiers, S. Saintignon, O. Lemoine, D. Cardona-Barrau, and D. Devillard, "Vacuum Distillation of Plutonium Pyrochemical Salts", *Procedia Chem.*, 7, pp. 731-739 (2012).
- [13] T. Kato, M. Iizuka, T. Inoue, T. Iwai, and Y. Arai, "Distillation of Cadmium from Uranium-Plutonium-Cadmium Alloy", *J. Nucl. Mater.*, 340, pp. 259-265 (2005).
- [14] B. R. Westphal, J. C. Price, D. Vaden, and R. W. Benedict, "Engineering-scale Distillation of Cadmium for Actinide Recovery", *J. Alloy. Compd.*, 444-445, pp. 561-564 (2007).
- [15] H.C. Eun, H.C. Yang, Y.Z. Cho, H.S. Lee, and I.T. Kim, "Vacuum Distillation of a Mixture of $LiCl-KCl$ Eutectic Salts and RE Oxidative Precipitates and a Dechlorination and Oxidation of RE Oxychlorides", *J. Hazardous Materials*, 160, pp. 634-637 (2008).
- [16] H.C. Eun, H.C. Yang, H.S. Lee, and I.T. Kim, "Distillation and Condensation of $LiCl-KCl$ Eutectic Salts for a Separation of Pure Salts from Salt Wastes from an Electrorefining Process", *J. Nucl. Mater.*, 395, pp. 58-61 (2009).
- [17] H.C. Yang, H.C. Eun, and I.T. Kim, "Study on the Distillation Rates of $LiCl-KCl$ Eutectic Salt under Different Vacuum Conditions", *Vacuum*, 84, pp. 751-755 (2010).
- [18] I.S. Kim, S.C. Oh, H.S. Im, J.M. Hur, and H.S. Lee, "Distillation of $LiCl$ from the $LiCl-Li_2O$ Molten Salt of the Electrolytic Reduction Process", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 295, pp. 1413-1417 (2013).
- [19] B.H. Park, S.B. Park, S.M. Jeong, C.S. Seo, and S.W. Park, "Electrolytic Reduction of Spent Oxide Fuel in a Molten $LiCl-Li_2O$ System", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 270, pp. 575-583 (2006).
- [20] O. Kubaschewski and C. B. Alcock, "Metallurgical Thermodynamics", 5th Ed., Pergamon Press (1979).
- [21] I. Barin, "Thermochemical Data of Pure Substances", VCH (1989).
- [22] Factsage, <http://www.factsage.com> (accessed 30 June 2014)