

전해정련공정발생 KCl-LiCl 공융염 내 존재하는 희토류염화물들의 산화/침전 분리

박길호, 조용준, 이한수, 김인태

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

pghpass131@kaeri.re.kr

1. 서론

사용 후 핵연료의 재처리를 위한 습식법의 대안으로 건식기술인 전해정련공정(pyroprocessign)이 전 세계적으로 원자력기술 선진국들을 중심으로 많은 연구가 이루어지고 있다. 산화물 핵연료의 전해정련 공정에서는 희토류와 소량의 악티나이드 등의 염화물을 포함하고 있는 염폐기물이 발생하게 되는데 발생하는 염폐기물에서 순수한 염을 재활용하는 기술은 전해정련 공정의 경제적 측면에서 매우 중요하다.

전해정련 공정에서 발생하는 염폐기물을 재활용하기 위해서는 재활용된 염 내 순수한 염 이외에는 다른 불순물이 존재하지 않아야 하는데, 산화제를 사용하는 경우에는 염폐기물 내 존재하는 희토류염화물의 고효율 산화반응을 위하여, 과잉으로 첨가되어 미반응 상태로 존재하는 산화제를 제거해야 하는 추가 공정이 반드시 필요하다. 또한 전해정련 공정은 공융염 상태에서 이루어지는데, 산화제를 사용하는 경우 부반응으로 인해 공융조성이 변화하게 되어 염폐기물을 재사용하는데 많은 제약이 있을 것으로 판단된다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 산소를 사용하는 경우에는 산화제를 사용하지 않기 때문에 추가적인 과잉 산화제의 제거공정이 불필요할 뿐만 아니라, 부반응이 발생하지 않아서 공융조성이 변하지도 않기 때문에 재사용성에 많은 이점이 있다. 따라서 본 연구에서는 LiCl-KCl 공융염 내에 존재하는 8종의 희토류염화물들의 산소에 의한 산화반응 특성에 대한 연구를 수행하여 온도에 따른 산화율 특성과 산소와의 반응으로 생성되는 희토류침전물들의 특성파악에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험 및 결과

4kg-salt/batch 규모의 lab-scale 희토류 산화/침전 장치를 설계·제작하였다. 장치는 크게 산화반응기, 침전로, 염이송장치 그리고 층분리장치로 구성되어 있다(그림 1). 산화반응기에서는 공융염내에 존재하는 희토류염화물을 산소와 반응시켜서 옥시염화물 또는 산화물로 전환시킨다. 이때 산소를 분산시키는 산소분산관은 매우 중요한 실험변수가 된다. 본 실험에서는 적절한 산소분산관의 선정을 위하여 십자형태의 알루미늄 재질과 인코넬 재질을 사용하였다. 알루미늄 분산관의 경우 부식현상이 발생하지 않았으나 기계적 강도가 부족하여 반응도중 생성되는 희토류 침전물에 의하여 분산구가 막혔을 경우 분산관이 깨지는 현상이 발생하였다. 인코넬 재질을 사용하였을 경우 부식현상이 약간은 발생하였으나 공정에 영향을 미칠 만큼 큰 부식현상은 발생하지 않았다. 그러나 1, 2mm의 분산구(hole)의 경우 희토류 침전물에 의해 분산관이 막혀 균일한 산소분산(even distribution)이 발생하지 않아 전체적인 산화효율을 떨어트리는 결과를 초래하였다. 하지만 3mm 분산구의 경우는 이러한 막힘 현상이 발생하지 않았다.

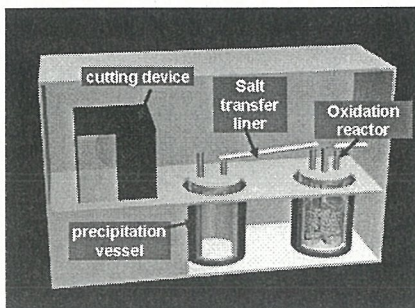


그림 1. Lab-scale 희토류 산화/침전 장치의 구성도

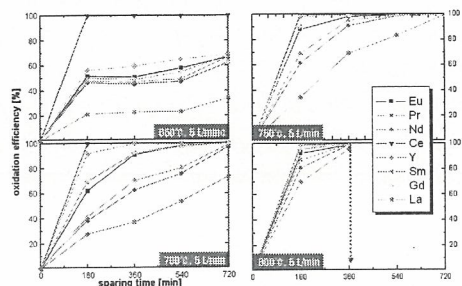


그림 2. 분산시간 및 온도에 따른 8종의 희토류핵종에 대한 산화효율

따라서 산소분산 공정에서 가장 적절한 산소분산관은 인코넬 재질을 사용하고 3mm 분산구를 가진 분산관을 선정하여 사용하였다.

충분리되어 용기에서 분리된 고체염을 하부의 침전층과 상부의 순수염층으로 분리하기 위하여 본 연구에서는 기계적 방법(툽날)을 사용하였다. 툽날을 사용하고 염층을 분리할 경우 툽날의 부피에 해당하는 만큼의 염분체가 발생하게 되는데, 이러한 작업을 glove box내에서 수행할 경우 염분진에 의한 box내 오염이 발생하기 때문에 분리장치 외부에 box를 만들고 발생하는 분진을 배출시켜 필터에 포집하는 장치를 부가로 설치하였다

Lab-scale 장치를 이용하여 LiCl-KCl 공용염내 8종의 희토류염화물이 포함되어 있을 때 산소분산에 의한 공침전 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 8종의 희토류는 Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu 그리고 Gd로 이들 희토류핵종들은 금속 사용후 핵연료에 가장 많이 함유되어 있는 희토류핵종이다. 실험은 이러한 8종의 희토류핵종을 사용하여 2,000g의 공용염과 총 48g의 희토류염화물을 사용하였다.

그림 2 에 분산시간 및 공용염 온도에 따른 산화효율 결과를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 공용염온도가 700°C인 경우는 La를 제외한 나머지 7가지 핵종들의 산화효율은 12시간이 지나면 99% 이상에 도달하였으며, 750°C인 경우는 La를 포함한 모든 핵종들의 산화효율이 99.5% 이상을 나타내었다. 그러나 공용염의 온도가 800°C인 경우에는 약 6시간의 분산시간 후에 모든 핵종이 99% 이상의 산화효율을 나타냄을 알 수 있다.

산소분산법에 의한 희토류 핵종의 산화/침전 공정에서 가장 중요한 공정운영 변수는 재료의 부식현상과 염의 유출(entrainment)을 들 수 있으며, 이러한 변수를 고려하여 최적 운전조건을 설정하여야 한다. 그림 2 에서 볼 수 있듯이 모든 희토류 핵종들에 대하여 99% 이상의 높은 산화효율을 얻기 위해서는 750°C온도에서 12시간 운전, 800°C에서 6시간 운전의 2가지 조건이 유효하다. 이러한 2가지의 운전조건 중에서 최적의 운전조건을 설정하기 위해서는 앞에서 언급한 2가지 중요 공정운영변수를 고려하여 한다. 재료 부식의 경우 750°C와 800°C는 큰 온도차가 아니기 때문에, 운전시간이 재료의 부식현상에 많은 영향을 줄 것으로 판단되므로, 800°C에서 6시간 운전조건이 좀 더 좋은 조건일 것으로 판단된다.

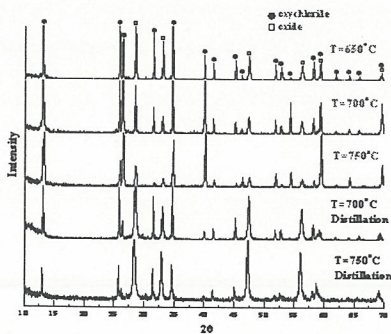


그림 3. 8종의 희토류 침전물에 대한 XRD 분석결과

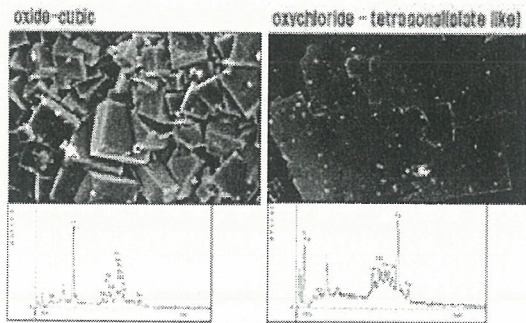


그림 4. 8종의 희토류 침전물에 대한 SEM(-EDS) 분석결과

그림 3 에 산소와의 반응으로 형성된 희토류 침전물들에 대한 XRD결과를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 옥시염화물(REOCI)로 형성되는 희토류는 Eu, Gd, Sm, La, Nd, Y 그리고 Pr 이었으며, 산화물(REO2)의 형태로 침전되는 희토류는 Ce와 Pr이었다. Pr의 경우는 옥시염화물과 산화물로 모두 형성됨을 알 수 있다. 이러한 결과를 바탕으로 희토류 염화물을 산화반응식을 다음과 같이 나타낼 수 있다. 즉,



침전물들은 구조적으로 작은 크기를 가지는 cubic형태의 산화물과 큰 크기를 가지는 tetragonal 형태를 가지는 옥시염화물로 구분되었다. 그림 4 에 침전물들에 대한 SEM(-EDS)분석 결과로 cubic과 tetragonal 형태의 침전물로 구분이 된다는 것을 확실히 알 수 있으며, 이러한 결과는 XRD 분석결과와도 잘 일치하였다.