

희토류 침전물 함유 LiCl-KCl 공융염 증류공정에서 장치 형태에 따른 공융염 증기 응축거동에 관한 연구

은희철, 양희철, 이한수, 김인태
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150-1번지
 ehc2004@kaeri.re.kr

1. 서론

LiCl-KCl 공융염을 사용하는 전해정련공정은 pyrochemical process의 주요 공정으로 고준위 핵종인 희토류 염화물을 함유한 공융염 폐기물을 상당량 배출하는 문제점을 가지고 있다[1,2]. 이를 해결하기 위해 한국원자력연구원에서는 산소분산법을 이용하여 공융염내에서 희토류 핵종을 산화침전시켜 분리하는 공정을 개발하였으며, 기존의 침전촉진제를 주입하는 방법에 비해 훨씬 더 효과적임을 확인하였다 [1]. 그러나 이 공정에서 발생하는 침전층에는 희토류 침전물의 약 85-90 wt%의 공융염이 함유되어 있으며, 고준위 폐기물 발생량을 최소화하기 위해서는 반드시 공융염의 추가적인 분리가 필요하다. 공융염과 희토류 침전물간의 분리를 위한 방법으로 2차 폐기물을 발생시키지 않는 증류공정이 사용될 수 있으며, 공융염과 희토류 산화침전물과의 증기압 차가 비교적 크기 때문에 분리가 효과적으로 이루어질 수 있다[3]. 따라서 증류공정을 통해 순수 공융염을 분리할 수 있으며, 이 때 분리된 순수 공융염의 회수는 전해정련공정에서의 재활용에 의한 경제성 확보와 발생폐기물을 최소화에 큰 기여를 할 수 있다.

본 연구에서는 희토류 침전물을 함유한 공융염에서 순수 공융염의 회수를 목적으로 희토류 침전물 함유 LiCl-KCl 공융염 증류시험을 실시하였으며 장치형태에 따른 공융염 증기의 응축형태를 살펴보았다.

2. 실험 및 결과

공융염 증류공정에서 휘발된 공융염을 효과적으로 회수하기 위해서는 공융염 증기의 응축특성을 파악하여야 한다. 이를 위해 본 연구에서는 세 가지 형태의 증류장치를 이용하여 공융염 증류시험을 실시하였고 이 때 발생한 공융염 증기의 응축형태를 살펴보았다. 사용한 장치의 형태는 내부압력을 일정하게 유지시키기 위해 진공장치를 이용하여 연속적으로 흡인하며 증류하는 형태와 일정온도에서 진공장치의 흡인을 중단하고 장치내 온도구배를 이용하여 증류하는 형태로 나눌 수 있다. Fig. 1은 내부압력을 일정하게 유지시키며 증류시험을 수행할 수 있는 장치들의 개략도를 나타낸 것이다. Fig. 1(a)는 cooled jacket을 이용하여 공융염 증기를 응축하는 장치이며, Fig. 1(b)는 cooled cylinder를 이용하여 공융염 증기를 응축하는 장치이다.

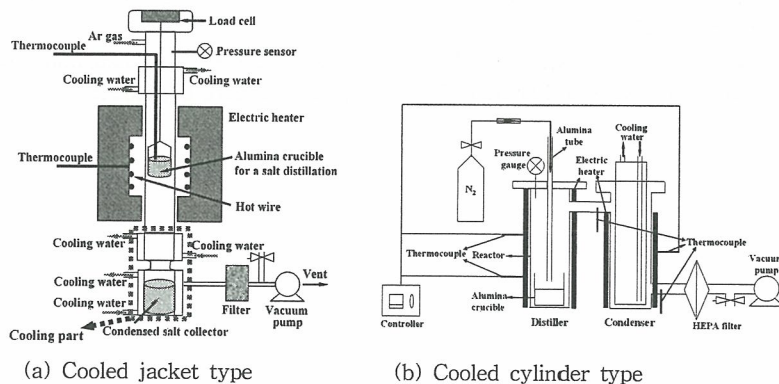


Fig. 1. Schematic diagrams of LiCl-KCl molten salt distillation equipments.

Fig. 1(a)의 장치를 이용하여 공융염 증류시험을 실시한 결과 공융염 증기는 Fig. 1(a)에 점선으로 나타낸 냉각부에서 대부분 응축 및 침적되었고 일부의 미세한 공융염 응축입자들이 stainless mesh로 제

작된 필터에 포집되었다. Fig. 1(b)에 나타낸 장치에서는 공용염 증기가 cooled cylinder와 필터에 비슷한 양으로 침적 및 포집되었다. Fig. 1에 나타낸 장치들에서 침적된 공용염은 덩어리 형태와 미세한 입자형태를 보였다. 덩어리 형태로 침적된 공용염은 침적된 위치에서 증기상으로 접촉(또는 충돌)하여 급격한 속도로 액체상을 거쳐 고체상으로 전환되고 이 과정에 의한 침적이 반복됨에 의해 형성된 것으로 판단되며, 이 형태로 침적된 공용염은 회수가 용이하였다. 반면 미세한 입자형태의 공용염은 증기상에서 충돌없이 냉각부를 지나감에 따라 바로 고체상으로 전환되어 형성된 것으로 사료되며, 유체의 흐름에 동반되어 흐름의 방향이 바뀌는 곳과 필터에서 대부분 침적 또는 포집되었다. 이와 같이 침적 또는 포집된 입자형태의 공용염은 회수가 쉽지 않으며 장치 운전에 문제를 야기할 수 있다. 또한, 공용염은 휘발할 때 각각의 가스상 염화물(가스상의 LiCl과 KCl)로 휘발되기 때문에 각각의 염화물이 응축되어 침적 또는 포집될 것이며, 침적되는 위치에 따라 공용염의 조성이 달라질 수 있다. 실제 이 장치들에서 회수된 공용염내 LiCl과 KCl의 함량을 분석한 결과 냉각부에서 회수된 염과 필터에 포집된 염이 다른 값을 보임을 확인하였다. 따라서 휘발된 공용염을 효과적으로 회수함은 물론 회수한 공용염을 재활용하기 위해서는 공용염 증기가 한 지점에서 하나의 덩어리 형태로 응축되어야 할 것이다. 이상의 염의 불필요한 침적문제를 해소하고 응축된 염의 회수를 용이하게 하기 위해 새로운 개념의 증류장치를 개발하였다. 이 장치는 일정온도에서 진공장치의 흡인을 중단하고 장치내 온도구배를 이용하여 공용염을 증류 및 응축·회수하는 장치로서 공용염 증기가 냉각부의 회수용기에서만 대부분 응축 및 침적되어 쉽게 회수되었으며, 회수된 염의 조성은 전해정련에서 사용되는 공용염의 조성과의 일치하였다.

3. 결론

본 연구에서는 희토류 침전물을 함유한 공용염에서 순수 공용염의 회수를 목적으로 희토류 침전물 함유 LiCl-KCl 공용염 증류시험을 실시하였고, 장치형태에 따른 공용염 증기의 응축형태를 살펴보고, 다음과 같은 결과를 얻었다. 내부압력을 일정하게 유지하며 연속적으로 진공장치로 흡인하는 형태의 증류장치에서는 회수가 용이한 덩어리 형태와 회수가 어려운 입자형태 즉, 두 가지 형태의 공용염이 침적 및 회수되었고, 회수된 위치에 따라 염의 조성이 상이하게 나타났다. 그러나 일정온도에서 진공장치의 흡인을 중단하고 장치내 온도구배를 이용하여 공용염을 증류 및 회수하는 장치를 통해 공용염 증기를 쉽게 회수할 수 있었으며, 회수된 염의 조성은 전해정련에서 사용되는 공용염의 조성과의 일치하였다.

참고문헌

- [1] Y. J. Cho, H. C. Yang, H. C. Eun, E. H. Kim and I. T. Kim, Characteristics of oxidation reaction of rare-earth chlorides for precipitation in LiCl-KCl molten salt by oxygen sparging, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 43, 10, 1280-1286, 2006.
- [2] H. C. Eun, Y. J. Cho, H. C. Yang, H. S. Park, E. H. Kim, I. T. Kim, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 274(3), 621-624, 2007.
- [3] Garcia E., Dole V. R., Griego W. J., Lovato J. J., Axler K., Distillation separation of actinides from waste salts, Nuclear Materials Technology 1994 report, 61, (1994).