

## 인산화물 침전제를 이용한 LiCl-KCl 공용염내 희토류 분리공정

이태교, 조용준\*, 이한수\*, 황택성

충남대학교, 대전광역시 유성구 대학로 79

\*한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150-1

tklee@kaeri.re.kr

### 1. 서론

사용후핵연료 파이로공정 중 전해환원공정은 핵비확산성, 환경친화성 및 compactness 등이 부과된 기술로 물을 사용하지 않고 NaCl-KCl 이나 LiCl-KCl 공용염을 사용하여 용융염내에서 사용후핵연료 내에 존재하는 U, Pu와 함께 장수명핵종인 마이너악티나이드(Np, Am, Cm)를 회수할 수 있다. 그러나 파이로 공정에서 발생하는 LiCl-KCl 공용염폐기물내에는 방사능 또는 고방열성의 희토류와 소량의 악티나이드 등의 염화물을 포함하고 있어 이를 처리하는 기술개발이 반드시 필요하다. 따라서 파이로 프로세싱에서 발생하는 공용염폐기물 내에 포함되어 있는 핵종들만을 분리/회수하여 최종처분하고 정제된 염을 재활용한다면 전체적인 파이로 프로세싱 공정의 운전성을 크게 향상시킬 수 있게 된다. 회수한 공용염을 재사용하기 위해서는 공용염내 불순물이 없어야 하고, 일정한 공용조성을 유지하고 있어야 한다. 사용후핵연료의 파이로 프로세싱에서 발생하는 공용염폐기물내에 희토류핵종은 염화물 형태로 공용염내 용해되어 있으며 이러한 희토류핵종의 분리를 위해서 희토류핵종을 공용염에 불용성인 화합물로 침전/분리하는 기술에 대한 연구가 수행되고 있다. 일반적으로 화학적 첨가제 투입법이 사용되고 있는데 이 방법의 경우 높은 전환효율을 얻기 위해 첨가제를 반응당량 이상으로 투입하게 되며, 이 때 미반응 상태로 존재하는 첨가제가 공용염내 잔류하게 되고 이들로 인해 발생하는 부반응으로 LiCl 및 KCl이 형성되어 공용염 조성이 변하게 됨으로써 공용염 재사용에 부가적인 2차공정이 필요로 하게 된다. 그러나 산소분산을 이용하는 기술은 첨가된 화합물질이 없어 부반응이 발생하지 않아 희토류 원소의 침전/분리 및 공용염의 재사용성에 매우 효과적인 기술로 보고되고 있다. 하지만 높은 운전온도(750-800℃)와 10시간이상의 긴 운전시간으로 공용염의 휘발

과 같은 문제점을 보유하고 있다.

따라서 본 연구에서는 공정온도를 낮추고, 운전시간의 단축하기 위한 방안을 마련하고자 인산화물을 사용하여 비교적 낮은 온도에서 공용염내 희토류를 침전시키고, 잔여의 희토류를 산소분산법을 이용하여 침전시켜 침전층과 순수염층을 분리하는 연구를 수행하였다.

### 2. 본론

#### 2.1 실험 및 결과

본 연구에 사용한 lab-scale RE침전 장치는 인산화물과 산소를 주입하여 희토류핵종과 순수한 염층으로 분리하는 층분리장치와 층분리된 고체공용염을 분리하기 위한 분리장치, 분리된 고체공용염을 순수염층과 침전층으로 기계적으로 분리하는 장치로 구성되어 있다(Fig. 1). 실험은 LiCl-KCl 공용염 2000g, 희토류염화물 8가지(Y/La/Ce/Pr/Nd/Sm/Eu/GdCl<sub>3</sub>)를 각각 13g씩 104g을 사용하였다. 인산화물은 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>와 K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>를 사용하였으며 초기 희토류 양의 70%를 투입하였다. 이때 공용염 조성을 유지하기 위하여 투입한 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>와 K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>의 몰비를 0.583:0.417로 하였으며 이는 LiCl-KCl 공용염의 몰비와 같다. 인산화물과 희토류염화물과의 반응속도를 촉진하기 위하여 수직분산관을 이용하여 Ar(1.5 L/min×3)을 분산시켰으며 반응온도를 400-550℃로 변화시켜 수행되었다. 이후 잔여의 희토류 염화물을 침전시키기 위하여 온도를 650℃로 상승시킨 후 산소(1.5 L/min×3)를 수직분산관을 통하여 주입하였다. 반응시간에 따른 희토류염화물의 침전 정도를 측정하기 위하여 일정시간 간격으로 석영관을 이용하여 침전반응 중 공용염을 약 9g정도 채취하였다. 채취한 염은 증류수에 용해하여 여과 후 ICP-AES를 이용하여 수용액내 존재하는 희토류 이온의 농도를 분석하였다. 인산화물 침전반응 후 희토류침전물과 이후 산소분산반응까지 종결된

침전물에 대한 XRD 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 인산화물 침전반응 후 침전물은  $REPO_4$  형태를 보였으며, 산소분산반응 후 침전물에서는 산소분산반응으로 희토류산화물이 침전되어  $REPO_4$ 와  $REO_2$  또는  $RE_2O_3$  형태가 함께 존재함을 확인할 수 있었다. 또한 미반응 phosphate입자가 존재하지 않음을 알 수 있었다. 반응종결 후에는 완전한 층분리 (순수염층, 침전물층)가 이루어지도록 하는 것은 매우 중요하며 완전침강을 위하여 용융상태에서 7시간 정도의 침강시간이 소요되었다. 반응기내 냉각된 염은 반응용기에서 분리하기 위하여 Fig. 3과 같이 반응기를 뒤집어 놓은 상태에서 weight balance 장치로 상하이동이 가능한 전기히터로 좌우 및 상부에 열을 가할 수 있는 장치를 이용하여 반응용기에서 고체상태의 공용염을 용이하게 탈착시킬 수 있었고 탈착된 공용염은 Fig. 4에 나타낸 기계적 절단장치를 이용하여 상부의 순수 공용염층과 하층의 희토류 침전층으로 분리하였다.

### 3. 결론

본 연구에서는 희토류 산화침전공정의 높은 운전온도와 긴 운전시간 등의 운전조건을 개선하고자 복합침전법(인산화물 첨가법 + 산소분산법)을 이용한 LiCl-KCl 공용염내 희토류 염화물의 분리 특성을 살펴보았다. 그 결과 인산화물을 사용함으로써 반응온도를 낮출 수 있었으며 반응시간 또한 줄일 수 있었다. 이후 층분리된 냉각염을 고체염 분리 장치를 이용하여 용이하게 반응기내에서 분리할 수 있었으며 기계적인 방법을 이용하여 순수염층과 침전층으로 효과적으로 분리하여 회수할 수 있었다.

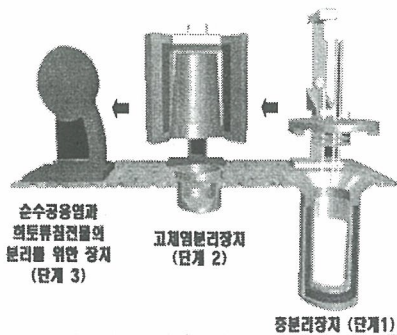


Fig. 1. Rare-earth separation apparatus

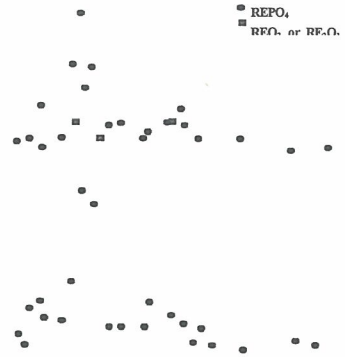


Fig. 2. X-ray diffraction analysis. upper: after phosphate and oxygen process, lower: after phosphate process

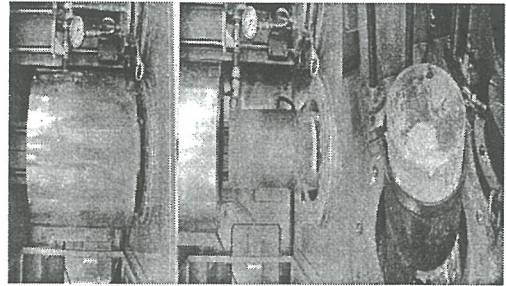


Fig. 3. Cooled salt separation apparatus

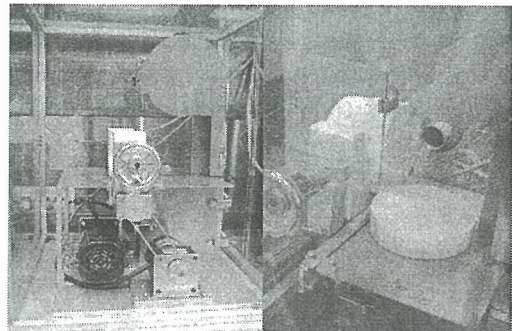


Fig. 4. Separation of pure salt and precipitation layer