

희토류 핵종 산화침전공정 발생 희토류 침전물내 잔류 공용염(LiCl-KCl) 분리 및 회수에 관한 연구

은희철, 양희철, 김인태, 이한수, 조용준
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045
ehc2004@kaeri.re.kr

1. 서론

LiCl-KCl 공용염을 사용하는 전해제련공정은 pyroprocess의 주요 공정으로서 고준위 핵종인 희토류 염화물을 함유한 공용염 폐기물을 상당량 배출하는 문제점을 가지고 있다[1,2]. 공용염내 희토류 염화물은 고방열성과 고방사능 물질로서 고준위폐기물로 분류되며, 이러한 고준위폐기물 발생량을 최소화하기 위해서는 공용염으로부터 희토류 핵종들을 반드시 분리하여야 한다. 이를 해결하기 위해 한국원자력연구원에서는 산소분산법을 이용하여 공용염내에서 희토류 핵종을 산화침전시켜 분리하는 공정을 개발하였으며, 기존의 침전촉진제를 주입하는 방법에 비해 훨씬 더 효과적임을 확인하였다[1]. 그러나 이 공정에서 발생하는 침전층에는 희토류 침전물의 70 wt% 이상의 공용염이 함유되어 있으며, 고준위 폐기물 발생량을 최소화하기 위해서는 반드시 공용염의 추가적인 분리가 필요하다.

공용염과 희토류 침전물간의 분리를 위한 방법으로 2차 폐기물을 발생시키지 않는 증류공정이 사용될 수 있으며, 공용염과 희토류 산화침전물과의 증기압 차가 비교적 크기 때문에 분리가 효과적으로 이루어질 수 있다[3]. 따라서 증류공정을 통해 순수 공용염을 분리할 수 있으며, 이 때 분리된 순수 공용염의 회수는 pyroprocess에서 재활용에 의한 경제성 확보와 발생폐기물 최소화에 큰 기여를 할 수 있다.

본 연구에서는 희토류 핵종 산화침전공정에서 발생하는 희토류 침전물내 잔류 공용염의 감압증류시험을 실시하여 희토류 침전층내 잔류 공용염의 효과적인 분리 및 회수방안을 제시하고자 하였다.

2. 실험 및 결과

희토류 침전물내 잔류 공용염을 효과적으로

분리 및 회수하기 위해서는 공용염의 열적거동특성 파악이 필요하다. 따라서 운전조건에 따른 공용염의 휘발속도와 응축특성에 대한 기초시험을 실시하였다. 그 결과 적절한 운전조건으로서 5 Torr의 압력과 900 °C의 온도조건에서 약 $1 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{h}$ 의 염 휘발속도로 잔류 공용염을 효과적으로 분리할 수 있음을 알 수 있었고, 휘발된 공용염 증기의 응축은 온도구배와 기체의 흐름에 크게 영향을 받아 불필요한 침적에 의한 장치상 문제와 휘발된 염의 소실 등의 문제가 발생할 수 있음을 확인하였다.

이상의 결과를 바탕으로 희토류 침전물내 잔류 공용염을 효과적으로 분리 및 회수하기 위한 장치를 제작하였으며, 그 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 이 장치는 휘발된 공용염의 불필요한 침적을 최소화하기 위해 공용염의 휘발부와 응축부를 일체형의 챔버로 제작하였다. 이를 통해 장치를 효과적으로 단순화할 수 있었다. 또한 내부 압력 유지에 의한 진공펌프의 연속가동으로 발생하는 공용염의 소실을 최소화하고자 공용염의 휘발이 발생되지 않는 일정온도에서부터 단히게 운전이 가능하도록 설계하여 온도구배에 의해 한 곳에서만 휘발된 염이 포집될 수 있도록 하였으며, 이러한 특징으로 인해 응축부에서 회수되지 않는 공용염들이 추후 운전과정에서 다시 회수될 수 있어 휘발된 염을 거의 대부분 회수할 수 있는 장점을 보유하고 있다. 이전의 연구결과에 따르면, 공용염의 휘발은 각각의 염화물로 휘발되어 응축되기 때문에 거의 대부분이 회수되지 않는다면 회수된 염의 조성이 변화될 수 있어 재활용에 문제가 될 수 있다[4]. 그러나 본 장치에서는 휘발된 염을 거의 대부분 회수할 수 있어 상기의 문제를 해결할 수 있다.

본 장치에서 희토류 침전물내 잔류 공용염의 효과적인 분리 및 회수에 대해 내부압력과 온도구배가 가장 큰 영향을 미치며, 특히 단히계에서 일정이하의 내부압력이 유지되기 위해서는 공용

염의 휘발과 응축이 원활히 진행될 수 있도록 온도구배를 조성하는 것이 필요하다. 이를 위해 전산유체모사 프로그램을 이용하여 운전조건에 따른 챔버내 온도분포를 살펴보았으며, 그 결과를 바탕으로 회토류 침전물내 잔류 공용염의 분리 및 회수시험을 실시하였다. 그 결과, 운전온도에서 공용염의 휘발이 활발히 진행될 때 휘발부 온도의 상승이 느려지다가 일정시간 후에 급격히 상승하여 운전온도를 유지하는 현상을 보였으며, 응축부의 온도는 수습도 가량 상승하였다가 감소한 후 일정온도를 유지한 현상을 보였고 내부압력변화는 이러한 응축부의 온도변화와 유사한 경향을 보였다. 이 때 회토류 침전물(약 2kg)내 잔류 공용염은 거의 대부분 분리되어 침전물내에서 검출되지 않았으며, 휘발된 공용염은 99% 이상이 회수용기에서 하나의 덩어리 형태로 회수되었고 그 조성은 순수 공용염의 조성 과 거의 일치함을 확인하였다.

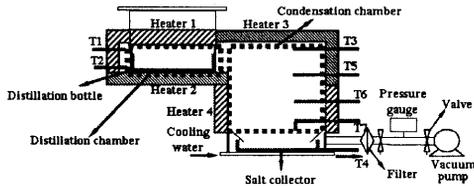


Fig. 1. A schematic diagram of the salt distillation apparatus used in this study.

3. 결론

공용염의 휘발속도와 응축특성을 바탕으로 회토류 침전물내 잔류 공용염을 분리 및 회수하기 위한 장치를 제작하였으며, 그 장치를 이용하여 회토류 침전물내 공용염의 증류시험을 실시하였다. 그 결과 잔류 공용염을 효과적으로 분리 및 회수하여 재활용할 수 있음을 확인하였으며, 공정 효율향상을 위해 챔버내 온도변화 및 압력변화와 챔버내 공용염 거동과의 관계규명에 대한 연구가 추가되어야 할 것으로 사료된다.

4. 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).
- [4] H. C. Eun, H. C. Yang, Y. Z. Cho, H. S. Park, H. S. Lee, I. T. Kim, J. Radioanal. Nucl. Chem., 280(3), 643-649, 2009.
- [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