무기합성매질을 이용한 LiCl-KCl 공융염 내 희토류 핵종 포집/고화에 관한 기초연구

김나영*, 은희철, 박환서, 안도희
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111
*kny@kaeri.re.kr

1. 서론

고온의 용융염을 전해질로 사용하여 사용후핵연료로부터 유용한 자원을 회수하기 위해 한국원자력연구원에서 개발하고 있는 사용후핵연료 파이로프로세싱(Pyroprocessing)은 전처리, 전해환원, 전해정련, 전해제련 등의 공정으로 구성된 공정으로서 재활용이 가능한 U 및 TRU 금속을 회수한다[1]. 이러한 파이로프로세싱에서는 방사성 희토류 핵종을 함유한 폐전해질(LiCl-KCl)이 방사성 폐기물로서 상당량 발생된다. 이러한 폐전해질은 물에 대한 용해도가 높고 고화처리가 용이하지 않아 안정한 형태로 처리하는 기술개발이 필요하며[2], 이를 위해서는 폐전해질 내 방사성 핵종을 고화처리가 용이한 안정한 형태로 분리하고 폐전해질을 재활용이 가능한 형태로 정제하는 것이 가장 효과적인 방법이다. 현재 한국원자력연구원에서는 첨가제를 이용한 선택적 반응공정을 통해 LiCl-KCl 공융염 내 희토류 핵종을 고화체 제조가 용이한 안정한 형태로 분리하고 공융염폐기물을 재활용이 가능한 형태로 정제하는 기술을 개발하고 있다[3]. 그러나 이 기술을 수행하기 위해서는 공융염폐기물을 반출해야 하므로 많은 양의 공융염을 취급해야 하는 어려움이 있고, 공융염 내 방사성 핵종 반응과 분리된 핵종의 고화체 제조를 위해 각각의 첨가제(반응매질, 고형화 매질)를 주입하여야 하며, 고화매질을 첨가한 후에는 혼합과정을 거쳐 열처리를 통해 고화체를 제조하게 되어 공정이 복잡해 질 수 있는 문제점을 가지고 있다.

본 연구에서는 전해제련공정 반응기 내의 공융염폐기물을 반출하지 않고, 염화물 형태의 희토류 핵종들의 선택적 포집과 부가적인 고화매질(binding material)의 주입 없는 고화체의 제조 등이 가능한 무기합성매질을 제조한 후 이를 이용하여 공융염 내 희토류 핵종들을 포집/고화시험을 수행하였으며, 이 결과를 전해제련공정 반응기 내 공융염폐기물의 정제와 희토류 핵종의 분리/고화를 위한 단순 공정 수립에 활용하고자 한다.

2. 실험방법 및 결과

본 연구에서 사용한 무기합성매질을 제조하기 위해 붕산(H_3BO_3), TEOS(Tetraethyl orthosilicate), 염화알루미늄($AlCl_3 \cdot 6H_2O$), 수산화리튬(Lithium hydroxide) 등을 B, Si, Al, Li의 원료물질로 사용하였다. TEOS를 제외한 각각의 원료물질들은 합성매질의 조성을 고려하여 일정한 몰비의 양만큼 취해 증류수에 용해한 후 혼합하였고, 혼합된 시료에 TEOS를 일정 몰비의 양으로 주입한 후 에탄올을 주입하여 TEOS가 다른 혼합시료들과 잘 혼합되어 반응될 수 있도록 하였다. 이 과정에서 얻은 반응 생성물은 감압여과를 통해 용매(증류수, 에탄올)와 분리하였으며, 150℃에서 2 시간 동안 건조한 후 650℃의 전기로에서 약 10 시간 동안 열처리함으로써 무기합성매질을 제조하였다. 이 과정을 통하여 얻어진 시료는 균질화를 목적으로 100 ㎛ 이하로 분쇄하였으며, 이상의 무기합성매질의 제조과정을 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1. Procedure for manufacturing the inorganic synthesis composite.

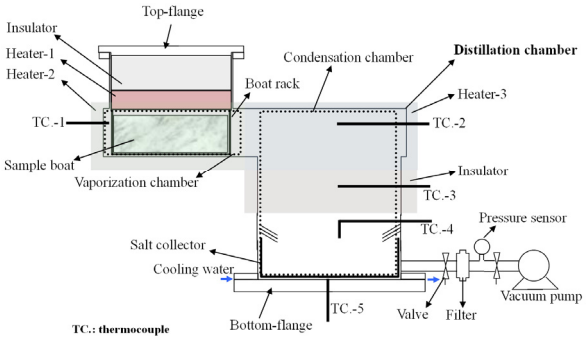

Fig. 2. Schematic diagram of the experimental equipment used in this study.

희토류 핵종 포집/고화를 위해 LiCl-KCl 공융염(Alfa Aesar, 99%, LiCl 몰비: 0.58)에 5wt%의 $NdCl_3$(Alfa Aesar, 99.9%)를 주입한 모의 공융염 폐기물과 제조한 무기합성매질을 혼합하여 Fig. 2에 나타낸 감압증류장치에서 무기합성매질을 이용한 공융염 내 희토류 핵종의 포집/분리를 위한 시험을 실시하였으며, 세부운전방법은 다음과 같다. 먼저, $NdCl_3$를 주입한 모의 공융염폐기물 시료와 무기합성매질을 혼합하여 알루미나 도가니에 담아 휘발용기에 넣은 후 휘발챔버 내부에 장입한다. 휘발챔버 내부의 온도를 약 450℃까지 가열한 후 희토류 핵종 포집반응이 진행되도록 1 시간 동안 온도를 유지하며, 이 때 장치 내부를 약 100 Torr로 감압하여 반응 중 발생되는 가스가 장치 외부로 원활히 배출될 수 있도록 한다. 이후 장치 내부를 감압조건에서 영역별로 운전조건(휘발챔버: 880-900℃, 응축챔버: 50-700℃)을 달리하여 가열함으로써 장치 내부에서 공융염의 휘발 및 응축이 진행될 수 있도록 온도구배를 조성하여 공융염을 희토류 포집 무기합성매질에서 분리한다. 포집반응 종류 후 얻어진 희토류 핵종 포집 무기합성매질은 전기로 내 1,450°C의 온도에서 소결한 다음 급냉한 후 500°C에서 일정시간 열처리하여 고화체를 제조하였다. 실험을 종료한 후 무기합성매질에 포집된 희토류 핵종(Nd)의 화학적 형태와 고화체의 구조적 형태를 관찰하고자 포집생성물과 고화체에 대해 XRD 분석을 실시하였고, SEM을 이용한 미세표면 분석을 통해 고화체의 균질성을 평가하였으며, 휘발/응축을 통해 희토류 핵종 포집 무기합성매질에서 분리된 공융염 내 희토류 핵종의 농도 분석을 통해 무기합성매질을 이용한 희토류 핵종의 포집효율을 산출하였다.

이상의 실험에서 공융염 내 희토류 핵종은 무기합성매질을 이용하여 97wt% 이상의 포집효율을 보였고, 무기합성매질에 포집된 희토류 핵종(Nd)은 $LiNdSiO_4$의 형태로 존재하였으며, 고화체는 비정질의 유리고화체를 형성하였다. SEM 분석 결과 제조한 고화체는 상분리 없이 매우 균질한 형태를 가진 것으로 확인되었다.

3. 결론

무기합성매질을 이용한 공융염 내 희토류 핵종의 포집은 매우 효과적이었고, 희토류를 포집한 무기합성매질은 고온소결을 통해 균질한 유리고화체로 제조될 수 있음이 확인되었다. 이상의 결과들은 전해제련공정 반응기 내 공융염폐기물의 정제와 희토류 핵종의 분리/고화를 위한 단순공정 수립에 기초자료들로 활용될 수 있으리라 판단된다.

4. 참고문헌

[1] H.S. Lee, G.I. Park, G.H. Kang, J.M. Hur, J.G. Kim, D.H. Ahn, Y.Z. Cho and E.H. Kim, Nucl. Eng. Technol., 43, 317-328 (2011).
[2] YZ Cho, TK Lee, HC Eun, JH Choi, IT Kim, GI Park, J Nucl Mater., 437, 47-54 (2013).
[3] H.C. Eun, J.H. Choi, T.K. Lee, I.H. Cho, N.Y. Kim, J.U. Yu, H.S. Park, D.H. Ahn, JNFCWT 13, 3, 181-186 (2015).