

## LiCl-KCl 공용염내 희토류 염화물의 산화침전공정에서 발생하는 침전층내 희토류 침전물의 분리 및 탈염소화산화

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

### 1. 서론

LiCl-KCl 공용염을 사용하는 전해정련공정은 pyrochemical process의 주요 공정으로 고준위 핵종인 희토류 염화물을 함유한 공용염 폐기물을 상당량 배출한다[1,2]. 따라서 염폐기물에서 희토류 핵종을 분리하고, 최종 고화체 제조를 위해 그 핵종들을 산화물로 전환시켜야 한다. 한국원자력연구원에서는 산소 분산법을 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 약 85-90 wt%의 공용염이 함유되어 있으며, 고준위 폐기물 발생량을 최소화하기 위해서는 반드시 추가적인 분리가 필요하다. 또한 희토류 침전물은 안정한 고화체를 제조하는데 문제가 되는 염소를 함유하고 있어 이를 안정한 산화물로 전환시킬 필요가 있다[3-5]. 본 연구에서는 침전층에서 공용염을 효과적으로 분리 및 회수하기 위해 감압에 따른 희토류 침전물 함유 공용염의 증류 및 응축특성을 살펴보고, 희토류 침전물내 희토류 산염화물의 탈염소산화시험을 실시하여 희토류 산염화물의 산화물로의 전환특성을 관찰하였으며, 이 결과들을 바탕으로 LiCl-KCl 공용염 폐기물내 희토류 핵종을 최종 고화체 제조에 용이한 형태로 전환하기 위한 자료를 구축하고자 하였다.

### 2. 실험 및 결과

본 연구에서 사용된 공용염 감압증류 및 응축장치는 상부에 load cell을 장착하여 공용염 증류과정에서 열적무게감량을 측정할 수 있게 하였고 공용염의 온도를 정확히 측정하기 위해 thermocouple을 시료도가니 바로 위에 설치하였다. 이 장치에서 가장 중요한 부분은 압력조절과 내부 가스의 흐름이다. 본 실험에서는 내부 가스의 흐름은 일정량으로 고정하면서 압력을 변화시키기 위해 진공펌프 앞에 바이패스밸브를 설치하여 압력을 조절할 수 있도록 하였다. 공용염 증류시험의 세부조건은 Table 1에 나타낸 것과 같다.

공용염 휘발플럭스에 대한 객관적인 비교를 위하여 이론적인 최대 휘발플럭스와 실험적 휘발플럭스를 이용하여 공용염의 휘발상수를 계산하였다. 그 결과 압력을 760 Torr에서 0.5 Torr로 감압함에 따라 휘발량이 약 1,000배 증가함을 알 수 있었다. 휘발된 염은 회수된 위치에 따라 조성이 다른 것으로 나타났다. 이는 공용염이 휘발시 각자의 염화물 형태로 거동하기 때문이다. 따라서 회수되는 공용염을 재활용하기 위해서는 공용염 증기가 한 지점에서만 응축되어야 하며 회수가 용이하여야 할 것이다.

희토류 침전물내 희토류 산염화물의 탈염소산화시험은 TGA (SDT 2960; TA Instrument Co.)를 이용하여 수행하였다. 각 운전온도까지 도달하는데 1시간이 소요되도록 설정한 후 각 운전온도에서 2시간동안 유지시켰다. 산화분위기를 유지하기 위해 고순도 (>99.999%) 산소를 주입하였으며, 세부조건은 Table 2에 나타내었다.

희토류 산염화물의 탈염소화산화는 산소의존적인 흡열반응인 것으로 확인 되었다. 산화물로의 전환 온도는 단일성분일 때에 비해 복합성분일 때 낮게 나타났으며, 반응이 종료할 때까지 염소가스가 배출되는 것으로 확인되었다.

Table 1 Experimental condition for a vacuum distillation of LiCl-KCl eutectic salts containing rare earth precipitates

Temperature (°C)	Pressure (Torr)	Sample weight (g)	Injection gas	Distillation time (min)
600 ~ 1,100	0.5, 5, 760	40±0.5	Ar (>99.999%)	10 ~ 30

Table 2 Experimental condition for a dechlorination and oxidation of the rare earth precipitates containing the rare earth oxychlorides

Temperature (°C)	Maintaining time at a setting temperature (h)	Sample weight (mg)	Injection gas
1,000, 1,100, 1,200	2	15±0.1	O <sub>2</sub> (>99.999%)

### 3. 결론

본 연구에서는 감압에 따른 희토류 침전물을 함유한 LiCl-KCl 공융염의 휘발 및 응축특성을 살펴보고, 희토류 침전물내 희토류 산염화물의 탈염소산화시험을 실시하여 산화물로의 전환특성을 관찰하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 압력은 760 Torr에서 0.5 Torr로 감압함에 따라 공융염의 휘발플럭스를 약 1,000배 증가시킬 수 있었으며, 휘발된 염을 재활용하기 위해서는 염 증기가 한 지점에서만 응축될 수 있도록 공정을 디자인 하여야 한다. 희토류 산염화물의 산화물로의 전환은 산소의존적인 흡열반응으로 염소가스의 배출농도를 통해 반응의 종료여부를 확인할 수 있다.

### 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] I.W. Donald, B.L. Metcalfe, S.K. Fong, L.A. Gerrard, D.M. Strachan, R.D. Scheele, *J. of Nucl. Mater.*, 361, 78-93, 2007.
- [4] P. Bhunia, A. Pal, M. Bandyopadhyay, *J. Hazard. Mater.*, 141, 826-833, 2007.
- [5] M.Y. Wey, K.Y. Liu, T.H. Tsai, J.T. Chou, *J. Hazard. Mater.*, B137, 981-989, 2006.