

## 희토류 침전물 함유 LiCl-KCl 공용염 재생을 위한 감압휘발/응축회수공정 개선연구

은희철, 조용준, 손성모, 이태교\*, 김인태, 이한수  
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045  
 \*충남대학교, 대전광역시 유성구 대학로 79  
 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 LiCl-KCl 공용염내에서 희토류 핵종을 염내 불용성 화합물(산화물 or 산염화물 or 인산화물)로 전환 및 침전시켜 공용염에서 분리하고 전해제련공정에서 재사용이 가능한 상부의 순수염을 회수하는 공정을 개발하였으며, 이는 기존의 파잉의 침전촉진제를 주입하여 희토류 핵종을 분리하는 방법과 비교해 기술적 우수성과 환경적 측면에서 훨씬 큰 장점을 보유하고 있음을 확인하였다[1,2]. 그러나 이 공정에서 희토류 핵종 침전물을 함유한 침전층이 발생되며, 이 침전층에는 희토류 침전물의 70 wt% 이상의 공용염이 함유되어 있어 고준위 폐기물 발생량을 최소화하기 위해 반드시 공용염의 추가적인 분리가 필요하다.

공용염과 희토류 침전물간의 분리를 위한 방법으로 2차 폐기물을 발생시키지 않고 효과적으로 분리할 수 있는 감압증류법이 있으며, 공용염과 희토류 침전물과의 증기압 차는 비교적 크기 때문에 분리가 매우 효과적으로 이루어질 수 있다[3]. 따라서 감압조건에서 LiCl-KCl 공용염의 휘발 및 응축특성을 바탕으로 희토류 침전물을 함유한 공용염의 감압휘발/응축회수장치를 제작하였으며, 이 장치를 통해 공용염을 효과적으로 분리 및 회수할 수 있음을 확인하였다. 그러나 장치내 공용염의 거동분석이 진행되지 않아 고온의 휘발조건에서 장시간 운전해야 하는 단점을 보유하고 있으며, 이를 해결하기 위한 방안이 마련되어야 한다.

본 연구에서는 공용염 감압휘발/응축회수장치내 공용염의 증류현황을 파악하기 위해 장치내 온도 및 압력의 변화와 공용염의 거동과의 관계를 규명하고 적절한 운전조건을 도출하여 장치의 운전시간의 단축을 통한 공정효율을 향상 방안을 제시하고자 하였다.

### 2. 실험 및 결과

희토류 침전물 함유 LiCl-KCl 공용염 재생을 위한 감압휘발/응축회수장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 이 장치는 휘발된 공용염의 불필요한 침적을 최소화하고 공용염의 이동경로를 단축시키기 위해 공용염의 휘발부와 응축부를 일체형의 챔버로 제작하였다. 이를 통해 장치를 효과적으로 단순화할 수 있었다. 또한 내부 압력 유지에 의한 진공펌프의 연속가동으로 발생하는 공용염의 소실과 공용염 증기의 불규칙한 응축거동을 방지하고자 공용염의 휘발이 발생되지 않는 일정온도에서부터 단히계 운전이 가능하도록 하였고, 온도구배에 의해 한 곳에서만 휘발된 염이 포집될 수 있도록 하였으며, 이러한 특징으로 인해 응축부에서 회수되지 않은 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 내부의 냉각영역이 응축염을 회수하는 용기 바닥면에만 존재하여 휘발된 염을 한 위치에서 거의 대부분 회수할 수 있기 때문에 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. 이전의 연구에서는 전산유체모사 프로그램을 이용하여 운전조건에 따른 챔버내 온도분포를 살펴보았으며, 그 결과를 바탕으로 희토류 침전물내 잔류 공용염의 분리 및 회수시험을 실시하여 희토류 침전물내 잔류 공용염은 거의 대부분 분리하였고 휘발된 공용염은 99% 이상이 회수용기에서 하나의 덩어리 형태로 회수되었고 그 조성은 순수 공용염의 조성과 거의 일치함을 확인하였다. 이러한 공용염의 휘발 및 응축이 장치내에서 진행될 때 장치내 온도와 압력의 변화가 관찰되었으며, 이 변화와 공용염의 거동과 관계가 있을 것으로 판단되어 blank test를 통해 장치내 온도와 압력의 변화를 비교해 보았다. 그 결과 blank test에서는 일정운전조건에서 온도와 압력의 변화가 관찰되지 않았고 거의 일정하게 유지되는 것으로 확인되었으며, 이를 통해 장치내 공용염의 휘발과 응축이 장치내 온도와 압력의 변화와 관계할 것이라 사료되었다. 이러한 관계규명을 위해 공용염 휘발 및 응축/회수를 위한 운전과정에서의 온도와 압력을 모니터링 하였으며, 휘발부의 온도변화와 장치내 압력변화가 장치내 공용염의 휘발과 응축의 현황을 파악할 수 있는 지표임을 확인하였다. 이 결과를 통해 공차운전시간을 줄임으로서 공용염 감압휘발/응축회수를 위한 설정온도에서의 운전시간을 크게 감소시킬 수 있었다. 또한 응축부의 설정온도 변화를 통해 휘발부와 응축부 사이의 온도구배를 높임으로서 공정진행속도를 증가시킬 수 있음을 확인하였다. 이상의 실험결과를 바탕으로 장치내 공용염의 휘발 및 응축거동을 도식화된 모델로 나타낼 수 있는 자료를 확보하였다.

### 3. 결론

희토류 침전물 함유 LiCl-KCl 공용염의 재생을 위한 감압휘발/응축회수장치내 공용염의 휘발 및 응축현황을 장치내 온도 및 압력변화를 통해 파악할 수 있는 방법과 응축부 설정온도 조절을 통해 운전시간을 크게 단축시킬 수 있는 개선조건을 도출하였으며, 특히 장치내 온도 및 압력에 대한 모니터링 자료는 장치 운전상황 및 문제점을 파악하는데 중요한 지표로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

### 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.

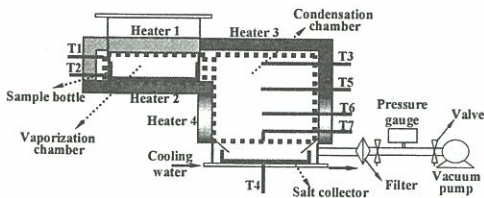


Fig. 1. A schematic diagram of the salt distillation apparatus used in this study.