

## 인화물 첨가반응을 이용한 LiCl-KCl 공융염내 존재하는 희토류원소 분리

조용준, 손성모, 이태고, 은희철, 김인태, 박근일  
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111  
 choyi@kaeri.re.kr

### 1. 서론

Pyroprocessing은 핵비확산성, 환경친화적 및 경제성이 부과된 기술로 물을 사용하지 않고 NaCl-KCl 이나 LiCl-KCl 공융염을 사용하여 용융염내에서 사용 후 핵연료 내에 존재하는 U, Pu 와 함께 장수명핵종인 마이너악티나이드를 회수할 수 있다. 산화물 사용후 핵연료의 전해정련 공정에서는 희토류과 소량의 악티나이드를 포함하고 있는 공융염폐기물이 발생하게 되는데 발생하는 염폐기물에서 순수한 염을 재활용하는 기술은 전해정련 공정의 운전비용 절감을 통한 경제성 증대 및 최종 처분장의 면적을 크게 줄일 수 있다. 전해정련 공정에서 발생하는 염폐기물내의 염을 재활용하기 위해서는 염폐기물내에 존재하는 희토류염화물을 염과 분리하여야 하는데 이를 위하여 염 증류공정이 사용될 수 있다. 염 증류공정은 염과 염내 존재하는 희토류등의 금속들 간의 증기압 차이를 이용하여 순수한 염만을 분리하는 공정으로 일반적으로 증류하고자 하는 두 성분 간의 증기압의 주어진 온도에서 12배 이상의 차이가 발생할 때 가장 효율적인 증류에 의한 분리가 가능하다고 알려져 있다. 따라서, 전해정련공정에서 발생하는 염폐기물에서 순수한 염을 증류공정을 이용해서 효과적으로 분리하기 위해서는 염폐기물내에 염화물 상태로 존재하는 금속성물질을(희토류)를 공융염에 불용성이며 휘발성이 상대적으로 매우 낮은 화합물의 형태로 침전시키는 공정이 필요하다. 또한, 전해정련 공정에서 발생하는 염폐기물을 재활용 하기 위해서는 재활용된 염내 순수한 염 이외에는 다른 불순물이 존재하지 않아야 하는데 산화제를 사용하는 경우에는 염폐기물내 존재하는 희토류염화물의 고효율 산화반응을 위하여 과염으로 첨가되어 미반응 상태로 존재하는 산화제를 제거해야하는 추가 공정이 반드시 필요하다. 또한 전해정련 공정은 공융염 상태에서 이루어지는데 산화제를 사용하는 경우 부반응으로 인해 공융조성이 변화하게 되므로 염폐기물을 다시 전해정련 공정에 제사용

하는데 많은 제약이 있을 것으로 판단된다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 한국원자력연구원에서는 산화제를 사용하지 않고 산소와의 반응으로 염폐기물 내 존재하는 희토류 등의 금속염화물들을 산화시켜 희토류산화물 또는 희토류 옥시염화물 형태로 전환/분리 하는 산소분산 공정에 대한 연구를 수행하여 99% 이상의 희토류를 분리하는 연구를 수행하고 있다.

하지만, 산소분산 공정을 이용할 경우 고온에 의한 재료부식 문제와 산소분산 공정중 이상이 발생하여 산소가 Ar-cell내로 분산되어 전체적인 Ar 분위기를 오염 시킬 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 전해정련(제련) 공정에서 발생하는 공융염 폐기물 내 존재하는 희토류의 효과적인 분리를 위하여  $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{K}_3\text{PO}_4$  투입에 의한 희토류 분리방법에 대한 연구를 수행하였다.

### 2. 본론

#### 2.1 실험

본 연구에 사용한 lab-scale 희토류분리 장치는 반응/침전로, 기체분산장치, 고체염분리장치, 층분리장치로 구성되어 있다(Fig. 1).



Fig.1. Rare earth separation apparatus.

LiCl-KCl 공용염 800~3000g에 8가지 희토류를 공용염 무게의 7%를 첨가하여 연구를 수행하였다. 인산화 침전제를 사용하여 희토류 핵종을 제거하기 위하여  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 와  $\text{K}_3\text{PO}_4$ 를 사용하였다.

$\text{Li}_3\text{PO}_4$  및  $\text{K}_3\text{PO}_4$ 와 희토류와의 침전 반응 특성을 알아보기 위하여 ICP 분석을 통하여 시간에 따른 희토류의 농도 분석, 공용염의 조성 변화, 공용염내의 phosphate 농도 분석 및 침전물의 XRD 분석을 수행하였다. 알루미늄 도가니에 공용염에, 희토류를 녹인 후 반응 온도는 400, 450 550°C에서 연구를 수행하였다. 전체적인 실험방법을 Fig.2에 나타내었다.

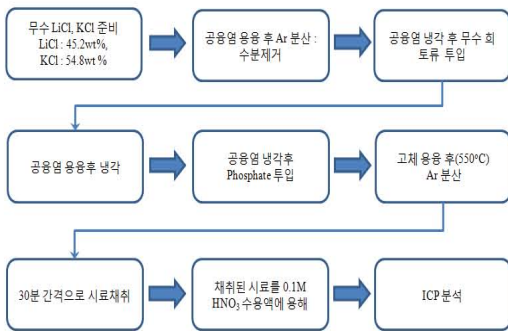


Fig. 2. Rare-earth separation procedure.

2.2. 결과

Fig. 3에  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 를 사용하였을 경우 반응온도 반응 시간에 따른 희토류의 전환 효율을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 반응 온도가 400°C에서 550°C로 증가함에 따라 희토류의 총괄 제거 효율은 증가하는 것을 알 수 있다. 반응 온도가 550°C로 재생된 공용염의 시료에서 측정된 phosphate의 농도는 ICP 분석 장비의 검출 한계 이하로 존재하였는데, 이는 초기에 투입된 phosphate의 양의 99.99% 이상이  $\text{REPO}_4$ 전환 반응에 사용되어졌다고 할 수 있다.

Fig. 4에는  $\text{K}_3\text{PO}_4$ 를 사용하였을 경우 반응 시간에 따른 희토류의 전환 효율을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 공용염의 온도가 반응 온도에 도달한 후 Ar 분산 후 30분 이내에 약 99% 이상의 희토류가  $\text{REPO}_4$  형태로 전환되어 제거되는 것을 알 수 있었다. 공용염 내에 투입된 8가지 희토류에 대해서 전환율의 차이를 나타내지 않았다.

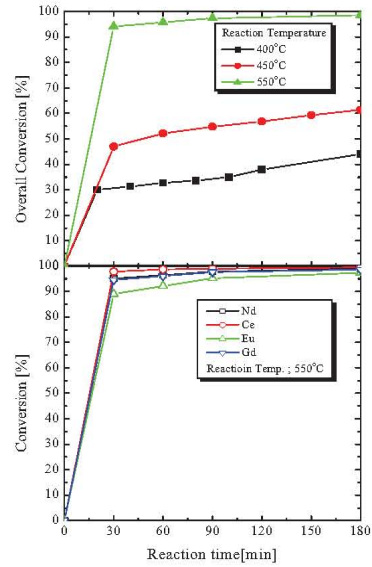


Fig. 3. Conversion of rare earth material precipitation using  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  in the lab scale experiment(T=450°C).

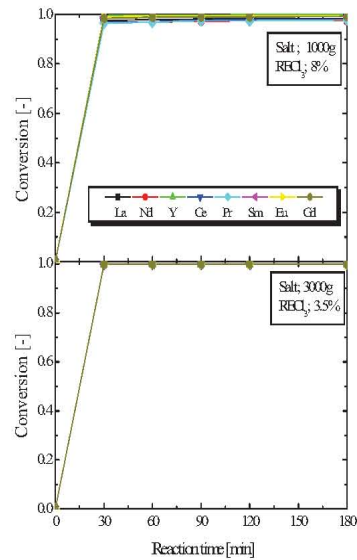


Fig. 4. Conversion of rare earth material precipitation using  $\text{K}_3\text{PO}_4$  in the lab scale experiment(T=450°C).