

LiCl-KCl 공용용염계에서 Cs 및 Sr 핵종제거 Part 1: 용염의 화학적 특성 및 모델물질의 반응특성

강소림, 박환서, 손미숙, 김인태
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150
solim79@hanmail.net

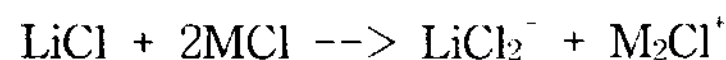
1. 서론

사용후 핵연료내 우라늄 및 초우란 원소의 회수공정으로 연구개발되고 있는 pyroprocess는 일련의 전기화학적 공정으로 이루어져 있으며, 각각의 공정에 따라, LiCl 또는 LiCl-KCl의 전해질을 사용한다. 전해환원공정에서 배출되는 LiCl 염내에는 Cs 및 Sr이 주요 핵종으로 존재하며, 전해정련공정에서 배출되는 LiCl-KCl염내에는 희토류 핵종들이 주로 존재한다. 반면에, 금속핵연료인 EBR-II 핵연료는 전해환원공정이 없이 전해정련공정을 이용하므로, LiCl-KCl염내에는 Cs, Sr 및 희토류 핵종들이 공존하여 존재하게 된다. 최종처분부피를 최소화하기 위해, 미국의 INL에서는 제올라이트-4A로 핵종을 occlusion 또는 ion-exchange로 제거하는 방법을 제안하였다. LiCl-KCl내 존재하는 핵종의 양은 I/II족은 2wt%이고, 희토류핵종은 약 5wt%를 차지하고 있으므로, selective sorption을 통한 핵종제거는 주어진 mechanism이 가지는 제거용량의 한계가 존재한다. 제거대상의 핵종농도를 고려하여 KAERI에서는 selective reaction을 이용하여 공용용염내 핵종을 제거하는 방법과 물리적 조작(melt crystallization)과 같은 제거방법을 개발중에 있다. 희토류의 경우, 산화 침전에 의한 방법을, Cs 및 Sr에 대해 melt crystallization등이 연구되고 있으며, 본 연구에서는 selective reaction을 할 수 있는 후보물질을 선정하여 그 반응특성을 보고자 하였다.

2. 실험 및 결과

공용용염계에 사용되는 제올라이트-4A의 반응특성을 평가하여 용염내 화학적 상태를 묘사할 수 있는 모델을 이용하여 선택적 반응에 용이한 후보물질을 찾고자 하였다. INL에서 제시된 zeolite-4A에 대하여 여러 가지 용염계에서 반응특성을 조사하기 위해, LiCl-KCl, NaCl-KCl 및 NaCl-KCl계를 몰비를 3:7, 5:5, 7:3으로 하여 각각 650°C, 700°C 및 750°C로 녹인후, zeolite 4A를 염의 무게에 10%로 넣은 후 30분간 반응시켜 XRD분석을 통하여 상변화를 확인하였다. 상기의 반응특성 평가를 통하여 반응모델물질로 analcime을 직접 합성하여 반응실험을 수행하였다. aluminum sulfate, sodium silicate와 tetraethanol amine을 원료물질로 하여 200°C에서 24시간동안 수열합성하여 반응특성을 평가하였다.

공용용염계에서 금속염화물의 몰비를 변화시켜 zeolite-4A와 반응시켜 얻어진 생성물의 XRD pattern을 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보는 것처럼, LiCl-NaCl계의 경우에는 zeolite-4A구조가 파괴되고 LiAlSiO₄화합물이 얻어지고, NaCl-KCl계의 경우에는 구조의 변화가 없는 것을 확인할 수 있다. 또한, LiCl-KCl계의 경우에는, KCl의 몰비가 증가할수록, 구조의 변화가 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이러한 반응특성을 설명할 수 있는 공용용염계의 화학적 모델로 다음과 같이 표현할 수 있다.



상기의 모델은 금속원소가 가지는 전자궤도에 의한 shielding effect로 나타나는 핵의 +charge의 크기차이로 인해, 상대적으로 금속염화물이 + 또는 -의 complex ion이 용염내에 형성되는 것을 나타내는 것으로, 상기의 모델에 기초하면, LiCl-KCl염내에 존재하는 핵종은 분자상태의 LiCl 또는 complex ion 상태의 LiCl₂⁻가 경쟁이온이 되기 보다는 동일한 + charge 를 가질

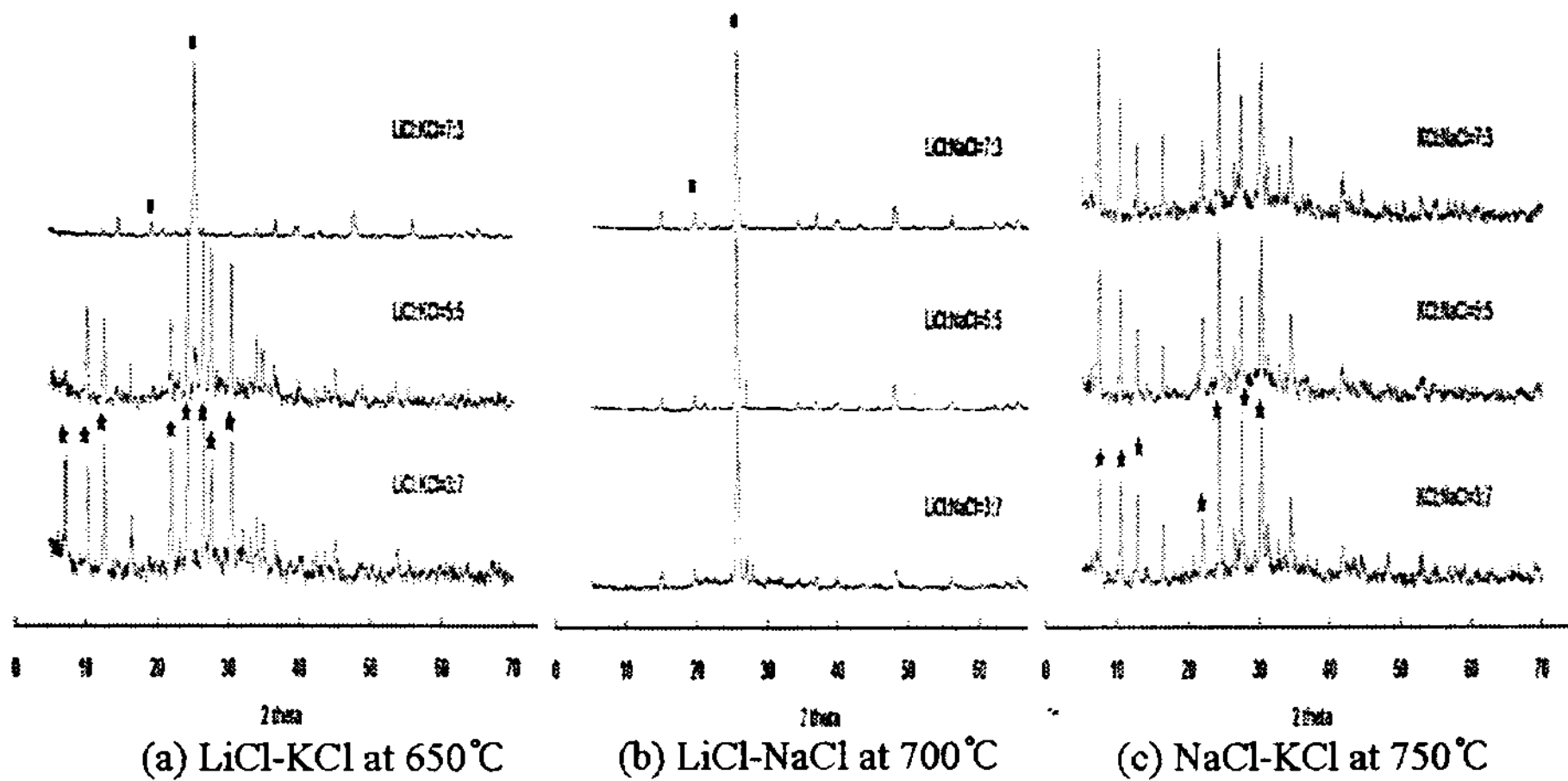


Fig 1. XRD patterns of zeolite-4A after contacting with different molten salt.

수 있는 K가 중요 경쟁이온이 될 수 있다. 분자상태의 LiCl은 zeolite-4A가 가지는 large pore에 의해 occlusion되며 pore내부의 LiCl은 제올라이트 구조내의 Na와 이온교환하여 구조의 안정성을 낮추어줌으로서, LiAlSiO₄의 화합물로 변화하는 것으로 볼 수 있다. 따라서, occlusion이 상대적으로 낮은 물질계를 이용할 경우에는 이러한 효과를 명확히 볼 수 있을 것으로 판단된다. Fig 2는 large pore가 없는 analcime의 물질을 이용하여 얻어진 반응특성을 나타낸 것이다.

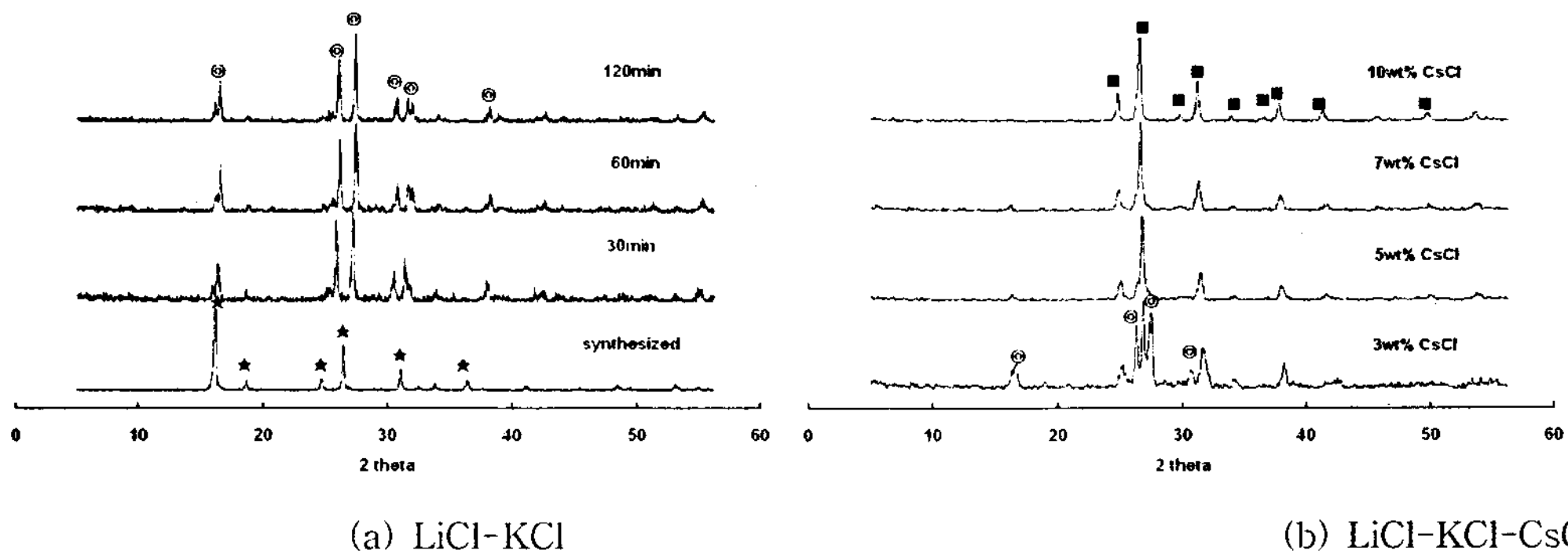


Fig 2. XRD patterns of reaction product in different molten salt system

그림에서 보는 것처럼, zeolite-4A와 달리, Cs가 없는 경우에 NaAlSi₂O₆는 KAlSiO₂화합물로 전환되며, CsCl이 존재할 경우에는 CsAlSi₂O₆로 전환되는 것을 확인할 수 있다. 본 논문에서 나타내지는 않았으나, Sr의 경우에는 Fig 2(a)와 같은 특성피크를 나타내었으며, Sr과 관련된 화합물은 확인되지 않았다.

3. 결론

상기의 결과에서처럼, 과잉의 경쟁이온이 존재하는 상황하에서도 Cs는 수화학적으로 안정한 pollucite로 전환되며, 이는 LiCl-KCl 공용용액내 Cs의 선택적 반응을 통한 제거가 가능함을 말해주는 근거가 되며, 현재 이와 관련된 연구가 진행중에 있다.

사 사

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었습니다.