

디스크형 무기매질을 이용한 공용염(LiCl-KCl)계에서 Cs 제거특성

박현해, 박환서, 조인학, 김인태
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150-1
 cuocuo02@hanmail.net

1. 서론

산화물 핵연료내 U 및 TRU원소를 회수하는 국내 pyroprocess와 달리, 금속핵연료를 처리하는 경우에는 LiCl-KCl의 전해질을 사용하며, Cs, Sr 및 REE(희토류) 방사성 핵종을 모두 함유하는 금속염화물계 폐기물이 배출된다. 산화물 핵연료를 처리하는 경우에는, 전해환원공정에서 배출되는 LiCl 염내에 Cs 및 Sr이 주요 핵종으로 존재하며, 전해정련공정에서 배출되는 LiCl-KCl 공용염내에는 희토류 핵종들이 주로 존재한다. 반면, 금속연료를 전해정련공정만을 이용하여 처리할 경우, 배출되는 LiCl-KCl 공용염은 처리하기에 매우 다양한 핵종들이 존재하므로, 화학적 방법을 이용하여 이러한 종류의 방사성 폐기물을 처리할 경우에는 각각의 핵종에 적합한 분리매질을 적용하는 것이 바람직하다. 미국의 INL에서는 제올라이트-4A로 핵종을 occlusion 또는 ion-exchange에 의해 제거하는 방법을 제안하였으나, 다양한 핵종들에 대한 선택적 제거특성을 가지나, 제거용량이 매우 낮고, 폐기물내에 존재하는 핵종의 양은 상대적으로 높아 특정 원소에 대해서만 최종폐기물의 최소화를 위한 분리공정의 장점을 얻을 수 밖에 없다. 따라서 제거대상의 핵종농도를 고려하여 염내에서 효과적으로 핵종을 분리할 수 있는 기술개발이 필요하다. 본 연구에서는 공용염내 핵종을 제거하고자 제올라이트의 한 종류인 아날사임(analcime)을 수열합성법으로 제조하여 넓은 농도범위에서 제거용량을 확인하였으며, 시간에 따른 제거특성을 조사하였다.

2. 실험 및 결과

Cs 제거를 위한 Analcime은 aluminum sulfate, sodium silicate 그리고 tetraethanol amine 등을 혼합한 후 200°C에서 24시간동안 수열합성하여 제조하였다. 650°C에서 열처리한 후에 분말상을 이용하여 평형실험을 수행하였으며, 분말상의 analcime을 sodium silicate를 이용하여 5mm에서 20mm의 디스크형태의 입상을 제조하여 Cs제거에 대한 동적특성을 조사하였다. 평형실험은 LiCl-KCl 공용염 200g에 CsCl 농도를 0.5wt%에서 10.0wt%까지 변화시켜 450°C에서 녹인 후, 분말상 아날사임을 10g을 투입하여 24시간 경과후 5~10g의 시료를 채취하여 Cs의 농도를 분석하였으며, 동일한 조건으로 펠렛을 이용하여 20분~24시간 동안 3~5g의 시료를 채취하여 시간에 따른 Cs의 농도를 분석하였다. 실험종료 후 아날사임을 XRD를 이용하여 상의 변화를 확인하였다.

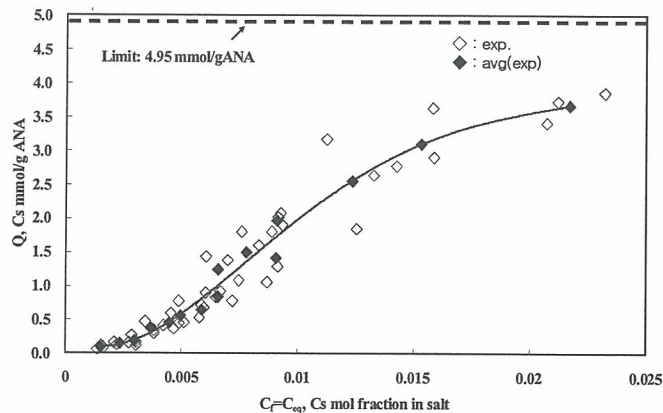


Fig. 1. LiCl-KCl-CsCl (0.5~10wt%CsCl)에서 분말형 아날사임의 Cs 제거 평형특성

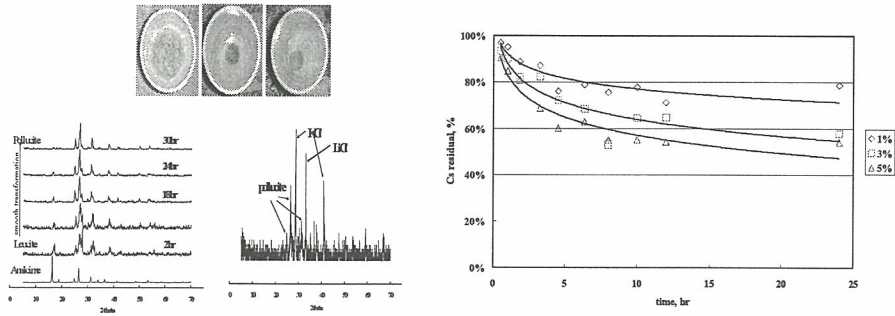


Fig. 2. 디스크형 아날사임 사진과 시간에 따른 아날사임의 상변화(좌) 및 시간에 따른 Cs의 제거특성

그림 1은 아날사임의 Cs에 대한 평형실험결과를 농도에 따라 나타낸 것이며, 그림 2는 펠렛형 아날사임을 제조하여 용융염상에서의 안정성평가와 CsCl의 농도에 따른 아날사임의 상거동을 나타낸 것이다. 그림 2에서 보는 것처럼, 아날사임은 농도에 따라 루사이트($K_{16}Al_{16}Si_{32}O_{96}$)와 폴루사이트($Cs_{16}Al_{16}Si_{32}O_{96}$)로 변화되며, 용융염상에서 이러한 상변화에서도 디스크형태가 안정적으로 유지됨을 확인할 수 있었다. 아날사임이 루사이트에서 폴루사이트로 변화시, Cs의 이론적 최대제거용량은 4.95mmol/g으로서, Cs의 평형농도가 약 0.025에서 약 4.0mmol/g의 제거용량을 나타내었으며, 이는 폴루사이트내 알칼리 금속의 약 80%가 Cs로 치환되어 있음을 의미한다. 아날사임이 Cs를 제거하여 폴루사이트로 전환되는 것은 분리공정 잔류폐기물을 고화하여 최종처분하는 관점에서는 Cs의 고정화를 위한 host matrix를 고려하지 않고 고형화(solidification)하여 최종처분할 수 있음을 의미한다.

그림 2의 우측은 디스크형의 아날사임을 이용하여 시간에 따른 Cs의 제거특성실험결과를 나타낸 것으로, 사용한 아날사임과 공용염의 무게비는 0.1로 하였으며, 24시간동안 측정하였다. 그림에서 보는 것처럼, 일반적인 이온교환 또는 흡착제의 특성과 달리 농도가 높을 수록, 제거율은 보다 높은 것을 확인할 수 있었으며, 이는 루사이트와 폴루사이트간 상변화에 의한 제거메커니즘의 변화에 기인되는 것으로 판단된다. 24시간이내에 주어진 디스크형의 아날사임은 주어진 농도에서 평형제거용량에 접근하며, 농도에 따라 제거율은 30~50%임을 확인하였다. 따라서, 90%이상의 제거율을 달성하기 위해서는 많은 양의 아날사임을 부가하거나, column형태의 제거시스템이 필요함을 알 수 있다.

3. 결론

본 연구에서는 공용염내 제거대상의 핵종농도를 고려하여 selective reaction을 이용한 방법으로 공용염내 Cs에 대한 분리매질로 아날사임을 선정하여 공용염내 핵종의 평형 및 동적 제거특성을 살펴보았다. Cs는 ANA와 반응하여 수화화적으로 안정한 pollucite 형태로 전환되어 제거되며, 고농도에서 보다 높은 제거효율을 보였다. 공용염내 핵종을 농축할 수 있는 결정화기술과 아날사임의 제거특성을 결합하여 적용할 경우, 공용염의 재활용, 핵종제거 및 잔존폐기물의 고화의 관점에서 아날사임은 매우 효과적인 후보물질로 고려될 수 있다.