

## SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 이용한 공용염염(LiCl-KCl) 폐기물의 안정화 및 고형화

박환서, 조인학, 박현혜, 조용준, 김인태  
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150  
[hspark72@kaeri.re.kr](mailto:hspark72@kaeri.re.kr)

### 1. 서론

전기화학을 기반으로 하는 파이로공정은 전해질을 필요로 하며, 이러한 공정의 과정에서 전해질은 방사성 핵종들로 오염되어 배출된다. 파이로공정에서 사용되는 전해질은 공정의 특성에 따라 여러 가지 전해질을 사용하며, 국내 및 미국의 INL(Idaho National Laboratory)의 전해정련공정에서 금속염화물로써, LiCl-KCl의 공용염염을 사용한다. 이러한 금속염화물은 900°C 이하의 온도에서 휘발하는 특성을 가지며 규산질 유리화 상용성이 낮아, 기존의 유리고화법을 이용하여 고화시키기 어려운 방사성 폐기물이다. 이러한 이유로, 미국의 ANL(Argonne National Laboratory)에서는 제올라이트를 이용하여 염화물을 sodalite(Na<sub>8</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>)로 전환하는 방법을 제안하였는데, 수화학적 안정성은 우수한 반면 최종처분부피가 10배 이상 증가하는 단점을 가지고 있다. 러시아의 경우에는 금속염화물과 상용성이 높은 인산유리를 이용하여 고형화시키는 방법을 제안하였으나, waste loading이 높은 반면에, 고화체가 낮은 화학적 안정성을 가지는 단점을 가진다. 국내에서는 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 이용하여 LiCl 폐기물을 탈염소화시킨 후, 고형화 시키는 방법을 통하여 염폐기물에 대해, 상대적으로 높은 waste loading과 화학적 안정성을 가지는 고화체를 제조할 수 있는 대안적인 고화기술을 제안하여 연구중에 있다. 본 연구에서는 LiCl의 연구결과를 바탕으로 얻어진 무기복합체를 이용하여 LiCl-KCl로 이루어진 공용염염의 탈염소화 특성과 얻어진 생성물의 고화특성을 조사하고자 하였다.

### 2. 실험 및 결과

본 실험에 사용된 공용염염은 45wt% LiCl과 55wt%의 KCl로 구성되며, 5wt% CsCl과 5wt%의 SrCl<sub>2</sub>를 추가하여 모의 공용염염 폐기물로 사용하였다. SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(SAP)은 tetra orthosilicate, phosphoric acid 및 aluminum chloride를 원료로 하여 다음과 같은 과정을 통하여 제조하였다. 상기의 원료로 이루어진 혼합용액을 50°C에서 하루동안 겔을 형성시킨후, 70~90°C에서 6일동안 숙성한 후, 110°C에서 2일간 건조하고 다시 650°C에서 열처리 후, 분쇄하여 분말상의 무기복합체를 얻었으며, 이를 이용하여 공용염염의 반응비를 1, 2, 3, 4로 변화시키고 반응온도를 450~850°C로 반응시간을 1~48시간동안 변화시켜 반응특성을 조사하였다. 얻어진 생성물은 여러 가지 종류의 유리매질과 혼합하여 1150°C에서 4시간동안 열처리하여 고화체를 제조하였다. 상기의 반응생성물은 XRD 및 TGA를 이용하여 반응특성을 확인하였으며, 제조된 고화체는 PCT-A법을 이용하여 수화학적 안정성을 비교평가하였다.

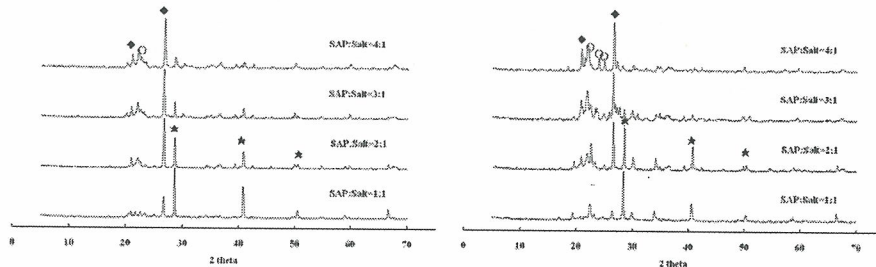


Fig. 1. XRD patterns of reaction products of SAP 125 with LiCl-KCl salt at 650°C 4hrs(left) and 16hrs(right). ★: KCl, ◆: AlPO<sub>4</sub>, ○: Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

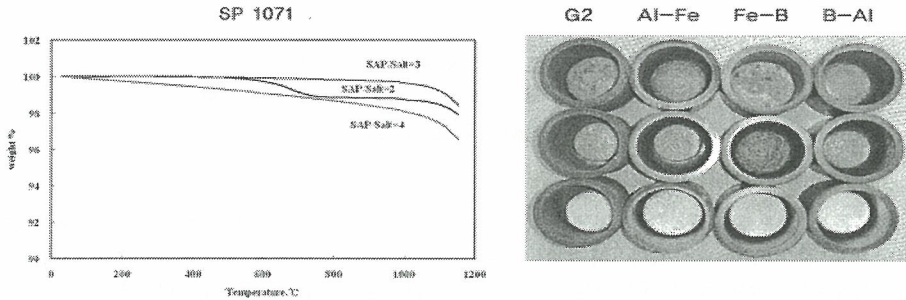


Fig. 2. Thermogravimetric analysis of reaction products(left) and photographs of solidified products(right) for SAP 1071.

Fig. 1은 650°C에서 SAP125과 LiCl-KCl염의 반응비 및 반응시간을 변화시켜 얻은 생성물의 XRD분석결과를 나타낸 것으로, 반응시간이 짧은 경우, 모든 조건에서 KCl이 확인된 반면에, 반응시간이 상대적으로 긴 경우에는 SAP/salt의 비가 증가할수록 KCl의 특성피크는 사라졌다. 또한 LiCl만을 처리하는 경우와 달리, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>의 결정상 위에는 Li 또는 K를 함유하는 결정상은 확인되지 않았다. 이는 공용용염의 경우, 반응생성물은 비정질상으로 존재하며, LiCl이 KCl보다는 높은 반응성을 나타내기 때문에, 반응성이 낮은 KCl이 잔존하여 Fig 1과 같은 XRD결과가 얻어진 것으로 판단된다. Fig. 2는 SAP 1071을 LiCl-KCl과 48시간 동안 반응시켜 얻어진 각 생성물의 TGA결과와 얻어진 생성물을 고형화시킨 사진을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것처럼, 약 600~700°C에서 약 1wt%내외의 감량이 발생되며, 이는 미반응 금속염화물의 휘발 또는 후차적인 탈염소화반응에 기인되는 것으로 판단된다. TGA의 결과를 통해, SAP 1071의 경우, SAP/salt의 비는 2이상되어야 함을 알 수 있었고, 고형화 시료사진에서 보는 것처럼, SAP/salt의 비가 3에서 가장 좋은 고형화특성을 보임을 확인하였다. 상기의 시료에 대한 PCT-A의 침출결과, 알칼리 원소의 침출율은 10<sup>-3</sup>~10<sup>-2</sup>g/m<sup>2</sup>day 였으며, 알칼리도 원소에 대해서는 10<sup>-3</sup>~10<sup>-5</sup>g/m<sup>2</sup>day, 고형화시료의 주 구성원소의 경우, 10<sup>-2</sup>~10<sup>-4</sup>g/m<sup>2</sup>day의 침출속도를 보였다.

### 3. 결론

본 연구에서는 LiCl 염폐기물에 대해 적용된 무기복합체를 이용하여 LiCl-KCl 공용용염 폐기물을 고형화하고자 하였으며, 이를 위해 탈염소화반응특성 및 고형화특성에 대한 기초적인 연구를 수행하였다. 공용용염에 존재하는 KCl의 반응성이 LiCl에 비해 낮기 때문에, 적정반응비는 LiCl폐기물보다 상대적으로 높게 나타났으나, 반응생성물의 휘발감량은 1wt%이하로, 고화체의 수화학적 안정성은 LiCl처리 고화체와 상응하는 수준으로 나타났다. 이러한 무기복합체를 이용한 고화기술은 제올라이트를 이용한 기술에 비해 상대적으로 높은 처리효율을 얻을 수 있으며, 최종처분 부피를 저감화할 수 있는 기회를 제공할 수 있을 것으로 판단된다.