

표면온도 제어방식에서 무기합성매질을 이용한 LiCl 염폐기물의 탈염화 특성시험 및 염소가스 회수

조인학, 박환서*, 여선옥*, 은희철*, 김인태*, 조용준*, 김동표

충남대학교, 대전광역시 유성구 대학로 79

*한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

choinhak@kaeri.re.kr

1. 서론

고온의 용융염내에서 전기화학적 방법을 이용하여 사용후핵연료에서 U과 TRU 금속을 회수하는 사용후핵연료 건식처리공정(pyrochemical process)에서는 핵분열생성물을 함유한 방사성 염폐기물이 발생된다. 이러한 염화물계 방사성 폐기물은 900℃이하에서 대부분이 휘발되는 물리적 특성을 가지기 때문에, 기존의 유리고화공정에 직접 적용하기 어렵다. 특히, 90wt%이상이 비방사성 알칼리 염화물로 구성되어 있어 현존하는 고화기술로는 만족할만한 수준의 수화학적 안정성을 얻는데 어려움이 따르기 때문에 pyroprocess를 연구 또는 개발하고 있는 여러 선진국에서는 새로운 고화방법들을 개발하고자 많은 연구를 진행하고 있으며, 발표된 연구결과들에 따르면 고화체의 내구성은 우수한 반면에 안정화의 관점이 전해질인 Cl에 치우쳐 있기 때문에 최종 처분되어지는 고화체의 부피가 상대적으로 크며 공정과정이 고온에서 장시간 이루어지는 단점을 가짐을 알 수 있었다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 알칼리 염화물이 가지는 열적/화학적 불안정성을 제거하는 방법으로 무기합성매질을 이용하여 탈염화한 후 고화매질을 이용하여 고화하는 공정개념이 효과적일 것이라 판단된다.

본 연구에서는 표면온도 제어방식에서 무기합성매질을 이용한 모의 LiCl 염폐기물의 탈염화 특성시험을 수행하였으며, 탈염화과정에서 발생하는 다량의 Cl₂ 가스를 회수하여 재사용하기 위해 염소가스 흡수시험을 실시하였다.

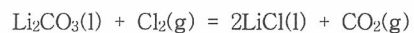
2. 본론

AlCl₃·6H₂O, H₃PO₄, FeCl₃ 및 TEOS(tetraethyl orthosilicate, Aldrich, Germany) 등을 원료물질로 사용하여 Table 1과 같이 물비를 변화시켜

sol-gel법에 의한 무기합성매질(SAP)을 제조하였다. 사용된 모의 염폐기물은 LiCl이며, 무기합성매질과 LiCl의 혼합비는 이전의 기초실험결과를 바탕으로 무게비를 2:1로 수행하였다. 반응시간은 35~50 h, 반응온도는 표면온도를 기준으로 500℃ ~ 750℃까지 단계적으로 증가시켰다.

Fig. 1은 SAP125 1kg과 LiCl을 0.5kg 혼합한 시료의 온도에 따른 탈염화반응의 결과를 나타낸 것이다. 반응온도는 초기에 500℃부터 시작해서 50℃간격으로 단계적으로 700℃까지 수행하였다. 그림에서 볼 수 있듯이, 반응온도에 따라 변곡점이 나타났다. 초기 500℃에서 반응속도는 급격하게 증가되었으며, 이 때 LiCl의 탈염화 반응율은 약 15wt%였다. 550℃에서 반응속도는 높았지만, 반응율은 큰 폭으로 증가되지는 않았다. 반응온도가 600℃ 이상일 때 반응율이 크게 증가되었으며, LiCl의 용융온도인 605℃ 이상인 반응온도 650℃에서는 반응속도와 반응율이 증가폭이 훨씬 크게 나타났고, 700℃에서는 반응속도와 반응율이 현저하게 낮게 나타나 650℃에서 반응이 대부분 진행되었을 것으로 판단된다. 따라서 금속염화물의 탈염화를 위해서는 용융온도 이상으로 설정할 때 반응속도와 반응율이 효과적으로 진행됨을 알 수 있다.

이상의 LiCl의 탈염화과정에서는 많게는 약 20,000ppm의 염소가스가 배기가스로 배출되기 때문에 배기가스 중 염소가스를 반드시 제거하여야 한다. 이를 위해 고온에서 용융된 알칼리탄산염을 이용한 고농도 염소가스 흡수시험을 실시하였으며, 공정장치의 개략도는 Fig. 2에 나타내었다. 본 장치의 공정개념은 다음의 반응식으로 표현할 수 있다.



이 공정을 통해 고농도의 염소가스는 LiCl 염화물 형태로 회수하여 전해공정에서 재사용이 가능하고 또한 고농도의 염소가스를 효과적으로 제어

할 수 있어 경제성과 친환경성을 동시에 얻을 수 있다. 실제 LiCl 탈염화공정에서 발생하는 고농도의 염소가스를 50L/min의 유량으로 회석(최대농도 2,500 ppm)하여 처리한 결과 배기가스에서 염소가스가 검출되지 않았으며, 이를 통해 99%이상의 염소가스를 처리 및 회수할 수 있음을 알 수 있었다.

Table 1. Composition of source materials for a inorganic agent(SAP) synthesis

| | SAP125 | SAP1071 | SAP(Fe)-1 |
|---------------------------------------|--------|---------|-----------|
| H ₃ PO ₄ | 1.25 | 1 | 1 |
| TEOS | 1 | 1 | 1 |
| AlCl ₃ · 6H ₂ O | 1 | 0.75 | 0.9 |
| FeCl ₃ | - | - | 0.1 |

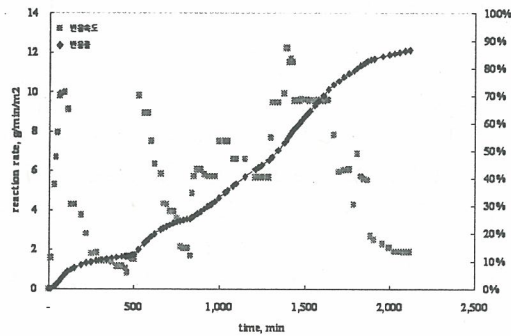


Fig. 1. Results of LiCl dechlorination by using SAP125.

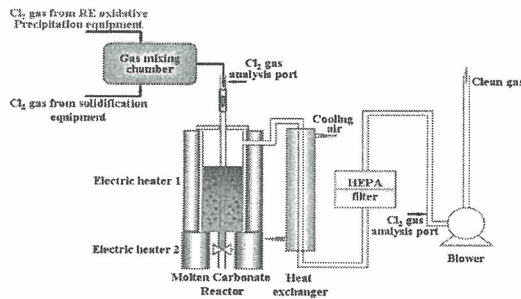


Fig. 2. A schematic diagram of chlorine gas removal apparatus.

3. 결론

금속염화물 고화체 안정성과 부피감량을 목적으로 표면온도 제어방식에서 무기합성매질(SAP)을 이용한 모의 LiCl 염폐기물의 탈염화 및 염소

가스 회수시험을 실시하였으며, 그 결과 표면온도를 금속염화물의 용융점 이상으로 운전할 때 반응율과 반응속도가 효과적으로 나타남을 알 수 있었고, 이 때 발생된 고농도 염소가스는 고온 용융된 알칼리탄산염을 이용하여 대부분 회수 및 재사용 가능성을 확인할 수 있었다.

4. 참고문헌

- [1] Environmental Science & Technology, "Stabilization/solidification of radioactive molten salt waste via gel-route pretreatment", 41, 1345, 2007.
- [2] Environmental Science & Technology, "Stabilization/Solidification of Radioactive Salt Waste by Using $x\text{SiO}_2\text{-}y\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}z\text{P}_2\text{O}_5$ (SAP) Material at Molten Salt State", 42, 9357, 2008.