

LiCl 및 LiCl-KCl 폐용융염 고화체의 물리화학적 특성평가

박환서, 조인학, 박현혜, 안병길, 김환영, 김인태, 조용준

한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 1045

hspark72@kaeri.re.kr

1. 서론

전기화학을 기반으로하는 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 금속염화물로서, LiCl-KCl의 공용융염을 사용한다. 이러한 금속염화물은 900°C이하의 온도에서 휘발하는 특성을 가지며 규산질 유리와 상용성이 낮아, 기존의 유리고화법을 이용하여 고화시키기 어려운 방사성 폐기물이다. 이러한 이유로, 미국의 ANL(Argonne National Laboratory)에서는 제올라이트를 이용하여 염화물을 sodalite($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$)로 전환하는 방법을 제안하였는데, 수화학적 안정성은 우수한 반면 최종 처분부피가 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 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 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 제안하였으며, 이러한 방법을 LiCl-KCl 공용융염 폐기물에 대해서 적용하는 연구를 수행중에 있다.

본 연구에서는 SAP을 이용한 탈염소화법을 적용하여 파이로프로세싱에서 발생가능한 두가지 폐용융염의 고화특성과 고화체의 물리화학적 특성들을 비교평가하고자 하였다.

2. 본론

2.1 실험방법

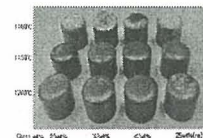
LiCl염으로 구성된 모의 폐기물의 조성은

90wt% LiCl, 6.8wt% CsCl 그리고 3.2wt% SrCl_2 로 하였으며, LiCl-KCl 모의 폐기물은 90wt% LiCl-KCl(eutectic composition), 5wt% CsCl 그리고 5wt% SrCl_2 로 하였다. 상기의 폐용융염을 고화하기 위해 사용된 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ (SAP)의 조성은 LiCl염에 대해서는 Si/Al/P=1/1/1.25로, LiCl-KCl폐기물에 대해서는 Si/Al/P=1/0.75/1로 하였다. 상기의 SAP은 aluminium(III) chloride hexahydrate, TEOS 그리고 phosphoric acid를 원료로 하여 솔젤법에 의해 50°C/70°C/90°C/110°C/650°C의 젤형성/숙성/건조/열처리의 단계를 거쳐 분말상으로 제조하였다.

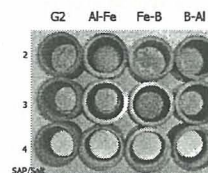
LiCl염에 대해서는 SAP/salt의 비를 2로 하였으며, LiCl-KCl염에 대해서는 SAP/salt의 비는 2~4로 하였다. 이와 같은 무게비로 혼합된 시료를 650°C에서 완전히 탈염소화시킨 후, 붕규산 유리를 25wt% 혼합비로 혼합후 1150°C에서 4시간동안 열처리하여 monolithic wasteform을 제조하여 물리화학적 특성을 평가하였다.

고화체의 분석을 위해, XRD, SEM등을 이용하였으며, 내구성 평가를 위해, PCT-A 및 ISO 동적침출시험법을 이용하여 침출속도를 확인하였다.

2.2 실험결과



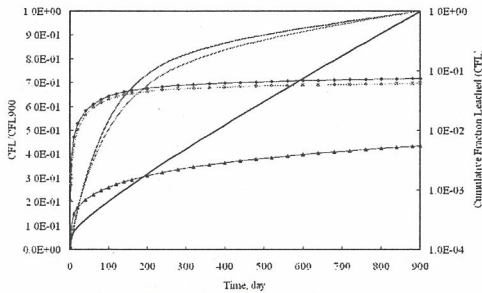
(a) LiCl with different G2 glass mixing ratios



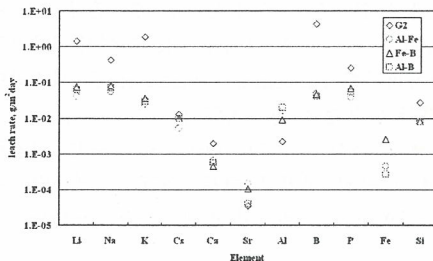
(b) LiCl-KCl with different glass composition

Fig. 1. photographs of wasteform for LiCl and LiCl-KCl waste

Fig 1은 각각의 폐기물에 대해 SAP을 이용하여 탈염소화반응 후 적정 유리매질을 binder로 이용하여 제조한 고화체를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것처럼, LiCl의 경우에는 주어진 조건하에서 대부분의 형상이 매우 균질하여 bulk separation이 없는 것으로 확인되었으나, LiCl-KCl의 경우에는 SAP/salt의 비에 따라 고형화의 정도가 달라지며, 유리의 조성에 따라서도 기포가 발생하는 고형화생성물도 존재하였다. LiCl-KCl의 경우에는 반응비가 3일때 가장 좋은 형상의 고화체를 제조할 수 있었다.



(a) ISO method for LiCl wasteform



(b) PCT-A method for LiCl-KCl wasteform

Fig. 2. Leaching test result by ISO method and PCT-A method.

Fig. 2는 각각의 고화체에 대한 침출시험결과를 나타낸 것으로, LiCl염에 대한 고화체는 유리의 혼합비에 따라 장기안정성에서 차이가 나타났다. 유리함량이 낮은 고화체의 경우, 900일에서 누적 침출분율이 약 7-8%인 반면에 유리함량이 높은 고화체의 경우 누적 침출분율은 1%이하로 나타났다. 이때, LiCl염 고화체의 PCT-A의 Cs/Sr의 침출속도는 $10^{-3}g/m^2/day$ 이며, 고화체 자체의 침출속도는 $10^{-2}g/m^2/day$ 였다. LiCl-KCl염 고화체의 침출속도는 G2 유리를 제외하고 대부분의 원소들이 $10^{-1}g/m^2/day$ 이하였으며, Cs/Sr의 경우는

$10^{-3}g/m^2/day$ 이하로 나타났다. 이 경우에도 고화체 자체의 침출속도는 $10^{-2}g/m^2/day$ 을 유지하였다. LiCl계와 달리 LiCl-KCl에서는 G2유리는 내구성이 낮게 나타나는 것을 확인하였으며, 이는 공용 용염내의 KCl이 SAP과 반응하여 형성되는 생성물의 상과 밀접한 관계가 있다. 생성물내에 K를 포함하는 상이 주어진 G2유리와 화학적 결합을 통하여 수화학적 안정성이 낮은 쪽으로 전환되어, Li나 K 모두 상대적으로 낮은 침출저항성을 가진다. 이러한 단점은 유리조성에 Fe, Al, B의 조성을 변경하여 상용성과 아울러 화학적 안정성을 높일 수 있으며, 그러한 결과로, G2를 제외한 대부분의 고화체에서는 LiCl염 고화체와 유사한 내구성을 얻을 수 있었다.

현재까지 LiCl염 또는 LiCl-KCl염 고화체의 밀도는 큰 차이를 나타내지 않고 $2.3\sim 2.4g/cm^3$ 을 보였으며, 거의 동일한 탈염소화물질을 사용하기 때문에, 물리적 특성치에서도 큰 차이를 나타내지 않았다.

3. 결론

파이로프로세싱공정에서 발생하는 금속염화물계 방사성 폐기물은 두가지 종류로 배출되며, 본 연구에서는 이와 같은 방사성 폐기물의 고화처리를 위해 SAP으로 명명되는 무기매질을 적용하여 탈염소화 및 고화의 단계를 통해 내구성이 우수한 고화체를 제조할 수 있었다. 동일한 형태의 탈염소화 물질을 적용함에 있어서, KCl의 존재유무는 반응특성, 반응조건, 유리매질의 반응물과의 상용성 및 고화체의 내구성에 큰 차이를 발생시키며, LiCl염에서 적용되는 조건을 동일하게 적용하기보다는 조성의 변경, 반응비의 변경 및 유리조성의 조정이 필요함을 알 수 있었으며, 이를 통해 두가지 종류의 염폐기물을 고형화시켜 동일한 수준의 내구성을 확보할 수 있었다.