

LiCl-KCl공용용염내 요오드의 고정화를 위한 고화매질합성: 제올라이트계 물질과 AgI의 고온반응특성

여선옥, 박환서, 조인학, 박현혜, 김인태, 조용준
한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 1045
sunokv@kaeri.re.kr

1. 서론

사용후 핵연료내 우라늄 및 초우란원소의 회수 및 재활용을 위해 연구되고 있는 pyrochemical process를 통해 방사성 핵종을 포함하는 금속 염화물계 방사성 폐기물이 발생된다. 산화물핵연료의 경우에는 고온 전처리공정을 통해 휘발성 핵종이 분리되므로, 염폐기물내에는 휘발성 핵종이 매우 낮은 농도로 존재하는 반면에, 금속연료의 경우에는 휘발성 핵종이 그대로 존재하게 된다. 이러한 휘발성 핵종으로는 장반감기 핵종인 Tc 및 I와 방열성 핵종인 Cs가 주요핵종으로 고려되어, 선택적 제거 및 고화에 대한 연구가 수행되어 왔다. 그중에서 방사성 요오드는 산화물 핵연료의 경우에는 Ag첨착 제올라이트 필터를 이용하여 제거하는 방법을 KAERI에서 연구를 수행하고 있으며, 금속연료의 경우에는 이러한 휘발성 핵종이 공용용염내에 존재하므로, 제올라이트의 기하학적 공극 내에 금속염화물과 같이 고정화시키는 연구를 INL에서 수행하여 왔다.

본 연구팀에서는 금속연료의 전해정련공정에서 발생하는 공용용염의 제올라이트 고화법의 대안적인 방법으로 SiO₂, Al₂O₃ 및 P₂O₅로 구성된 무기복합체를 이용하여 고화하는 연구를 수행하고 있으며, 반응과정에서 염소와 같이 요오드가 가스상으로 발생되며 이에 대한 처리방법이 요구된다. 요오드의 포집은 Ag-13X와 같은 제올라이트를 이용할 수 있으며, 시멘트 고화법으로 최종처리하는 방법이 제안된 바 있다. 그 외에도, AgI를 제올라이트-4A의 구조내에 고정화시키거나, AgAlO₂, SiO₂등을 이용하여 Ag-sodalite로 합성하는 방법 등이 보고되었다.

본 연구는 탈할로젠화 반응을 통하여 배출되는 할로젠의 포집물질을 다공성 AgO로 고려하여, AgCl 또는 AgI로 전환하고 이를 LTA 또는 FAU구조의 제올라이트 공극 내에 고정화하는 개념을 적용하고자 제올라이트와 AgI의 기초반응특성을 평가하였다.

2. 본론

2.1 실험방법

본 실험에서 사용된 AgI는 AgNO₃와 NaI를 각각 물에 녹인 수용액을 혼합하여 AgI로 침전시켜 200℃에서 건조시켜 얻었다. 사용된 상용 제올라이트 Na-4A와 13X 분말을 650℃에서 12시간 열처리하여 제올라이트내에 수분을 제거한 뒤, 알콘 분위기의 glove box내에서 AgI와 혼합하였다. 이때 AgI의 무게비는 10~30wt%로 하였으며, 혼합물은 650℃, 750℃, 850℃와 950℃에서 1시간동안 반응시켜, 무게감량과 XRD분석을 수행하여 결정상의 변화를 확인하였다.

2.2 실험결과

AgI는 용해도(0.00003g/100ml)가 매우 낮은 물질로서, 녹는점은 558℃의 값을 가지나, 약 800℃내외에서 휘발하는 특성을 가진 물질이다. TGA 결과는 나타내지 않았으나, 800℃내외에서 거의 대부분이 휘발되는 것을 확인하였다. 이러한 점을 고려하여, 제올라이트와 반응 시 AgI의 휘발가능성을 보고자 혼합물과의 반응전후 무게변화를 확인하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

Table 1. Weight loss after reaction at different temperature

| | | AgIwt% | 650℃ | 750℃ | 850℃ | 950℃ |
|------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| 4a LTA | 0wt% | | 3.60% | 4.20% | 5.40% | 5.80% |
| | 10wt% | | 3.56% | 4.31% | 5.05% | 6.14% |
| | 15wt% | | 3.27% | 4.12% | 5.06% | 6.89% |
| | 20wt% | | 2.99% | 3.78% | 5.23% | 8.31% |
| | 25wt% | | 2.84% | 3.69% | 5.29% | 8.83% |
| | 30wt% | | 2.60% | 3.61% | 4.91% | 8.16% |
| 13X FAU | 0wt% | | 2.36% | 5.31% | 6.10% | 6.89% |
| | 10wt% | | 2.53% | 4.17% | 5.17% | 6.16% |
| | 15wt% | | 2.24% | 3.83% | 5.43% | 7.17% |
| | 20wt% | | 2.29% | 3.83% | 5.67% | 7.60% |
| | 25wt% | | 2.05% | 3.44% | 4.54% | 6.44% |
| | 30wt% | | 1.89% | 3.24% | 4.83% | 6.53% |

Table 1에서 보는 것처럼, 열처리후 제올라이트에 여전히 일정수분이 존재하며, 온도에 따라 감량이

일어나는 것을 확인할 수 있었다. 이를 근거로 혼합물에서 제올라이트에 의한 무게감량은 wt%에 따라 달라지며, 4A의 경우에는 4.82~6.20wt%, 13X의 경우에는 4.06~5.22wt%의 값을 가진다. 혼합물의 경우, 13X에서는 제올라이트에 의한 무게감량보다 약 4~5wt%의 추가적 감량이 있으며, 4A의 경우 2~3wt%의 감량이 있는 것으로 확인되었다. 값의 차이는 크지 않으나, 상대적으로 LTA 구조의 4A가 AgI의 열적 휘발에 대한 저항성이 더 큰 것으로 확인되었다. 특히, AgI는 800°C에서 휘발되지만, 제올라이트와 혼합된 경우에는 휘발이 되지 않으며 이는 AgI가 제올라이트 공극내에 고정되어 있는 것으로 판단된다.

AgI가 존재하는 경우에는 4A와 13X 모두 AgI의 혼합비에 따라 특성피크들의 강도와 위치들이 점진적으로 변화되어 가는 것을 볼 수 있다. 앞서 언급된 것처럼, AgI 자체의 휘발은 800°C내외에서 일어나는 반면에, micropore를 가진 제올라이트와 접촉 시에는 용융된 AgI가 공극내에 occlusion되고 이러한 현상이 휘발특성을 제어함으로서, 실험 결과에서처럼, AgI의 휘발이 거의 없는 결과를 나타내었으며, 750°C 이상의 온도에서 제올라이트와 반응하여 다른 형태의 결정상으로 전환되어가는 것으로 보여진다.

3. 결론

본 연구는 공용용염계 염폐기물을 처리하는 과정에서 탈할로겐화 반응에 의해 배출되는 요오드의 제거물질로, AgO를 고려하여 요오드를 AgI로 전환시킨 후, 잘 알려진 요오드 고정 Ag-sodalite의 합성을 목표로, 기본적인 반응특성을 조사하였다. 고온에서 AgI의 휘발특성은 제올라이트와 접촉시, 휘발특성이 거의 사라짐을 확인하였으며, AgI의 함량변화에 따른 결정상의 점진적 변화를 확인하였다. 13X 보다는 4A가 휘발특성의 측면에서 고정화에 더 유리하나, 당량적 반응실험과 추가적인 고온반응 실험을 통해 적정한 제올라이트계 물질을 선정할 계획이다.

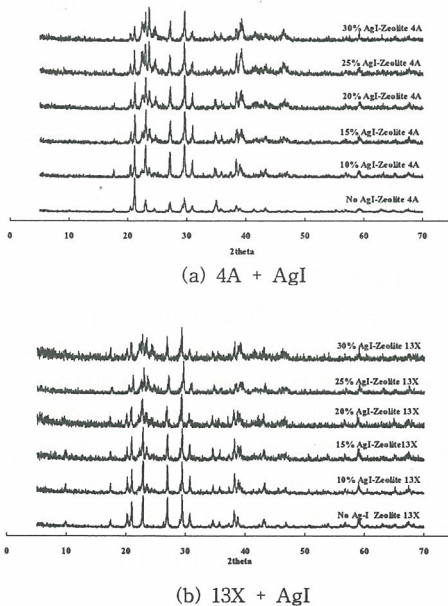


Fig. 1. XRD patterns of products after reaction at 950°C

AgI와 혼합된 제올라이트의 온도에 따른 반응특성을 XRD 분석을 통하여 조사하였다. 원래의 제올라이트구조는 750°C까지는 유지되었으나, 그 이상의 온도에서는 구조가 변화되는 것을 확인하였다. Fig 1은 혼합물을 950°C에서 반응시킨 후 얻어진 생성물의 XRD patterns을 나타낸 것으로, AgI가 없는 경우에는 4A나 13X는 본래의 LTA 또는 FAU구조가 변화되어 nepheline으로 전환되는 것을 확인하였다. AgI가 존재하는 경우에도 이러한 구조변형을 확인할 수 있었다. 그러나