

무기합성복합체의 Al/Fe 조성변화에 따른 LiCl염폐기물의 고형화 특성

조인학, 박환서, 박현혜, 김인태, 조용준
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045
 choinhak@kaeri.re.kr

1. 서론

사용 후 핵연료의 우라늄을 회수하면서 동시에 부피감소와 처분 전처리 대안공정으로 개발되고 있는 건식처리(pyroprocessing)는 일련의 전해공정을 기반으로 하기 때문에 LiCl 또는 LiCl-KCl로 구성된 염화물계 방사선 폐기물이 발생된다. 금속염화물은 높은 휘발특성과 높은 용해특성으로 인하여 유리고화 공정이나 시멘트 고화공정과 같은 기존의 고화방법에 적용하기 어렵기 때문에, 금속염화물의 물리화학적 특성을 변화시켜 고화에 용이한 물질로 전환하는 것이 필요하다. 미국의 ANL에서는 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 최종처분부피가 10배 이상 증가하는 단점을 가지고 있다. 또한 인산염유리를 이용한 고화방법도 연구되었지만, 최종처분되는 부피는 상대적으로 낮으나 낮은 수화학적 안정성과 아울러 용융장치의 부식에 대한 문제가 발생된다. 이러한 직접 고화방법과 아울러 최종처분부피의 감소를 위해 공용용염내 핵종분리를 통하여 배출되는 폐기물을 최소화하는 방법이 연구되어 지고 있다. 이러한 공정을 통해 배출되는 폐기물은 여전히 공용용염이 잔존하여 배출되므로, 직접고화 및 핵종분리를 통한 고화를 고려할 때, 항상 공용용염의 안정화에 대한 고려가 필요하다. 이러한 특성을 고려하여, 공용용염이 가지는 열적 화학적 불안정성을 제거하는 방법으로, 무기합성복합체를 이용하여 탈염화 후, 고화매질을 이용하여 고화하는 방법이 연구, 개발되었다. 본 연구팀에서는 솔겔법을 이용하여 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 로 이루어진 무기합성복합체에 FeCl_3 를 첨가하여 Al/Fe 조성변화에 따른 금속염화물계에 대한 탈염소화 반응특성을 살펴보았다. 무기합성복합체를 이용하여 금속염화물과 반응시켜 얻어진 생성물을 유리와 혼합하여 고온열처리함으로써 균질 고화체를 제조하였다. 본 연구에서는 이와 같은 방법으로 제조된 고화체의 물리화학적 특성을 조사

하고자 하였다.

2. 본론

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_3PO_4 , FeCl_3 및 TEOS(tetraethyl orthosilicate, Aldrich, Germany)를 원료로 하여, 표 1과 같이 상기의 원료의 물비를 변화시켜 sol-gel법을 이용하여 무기합성복합체를 제조하였다.

Table 1. composition of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ (SAP)

	SAP1	SAP2	SAP3	SAP4	SAP5
H_3PO_4	1	1	1	1	1
TEOS	1	1	1	1	1
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1	0.75	0.5	0.25	-
FeCl_3	-	0.25	0.5	0.75	1

사용된 모의 LiCl염폐기물은 90wt%의 LiCl, 6.8wt% CsCl 그리고 3.2wt%의 SrCl₂로 이루어져 있으며, 이를 무기합성복합체 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 와 무게비가 1:2가 되도록 하여 혼합하여 650°C에서 24시간 반응시켰다.

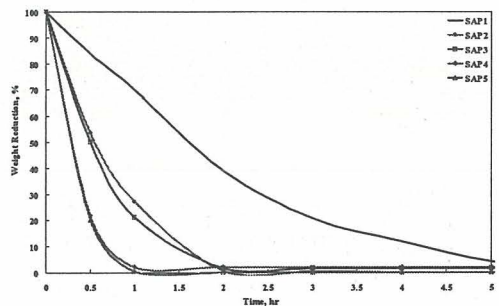


Fig. 1. Weight reduction after dechlorination of LiCl by using SAP series.

Fig. 1에서 볼 수 있듯이 무기합성복합체에서 Fe의 조성비가 증가할수록 무게감량이 효과적으로 발생되었으며 이를 통해 Fe의 조성비가 증가할수록 탈염소화 반응속도 또한 증가함을 알 수 있다. 또한, 반응이 종료되었을 때 감량된 무게는

금속염화물내 염소가 모두 제거되었을 때 나타나는 이론적인 무게감량 값에 근접하여 무기합성복합체를 이용한 금속염화물의 탈염소화가 효과적임을 알 수 있다. 탈염소화 반응 후 생성물을 유리와 혼합시켜 1150 °C에서 3시간 동안 열처리하여 균질 고화체를 제조하였다. 표 2에 나타낸 바와 같이, glass A는 일반적인 붕규산 유리의 조성이고, glass B는 열적 안정성을 높이고자, Fe 함량을 높였다.

Table 2. Composition of glasses (wt%)

	glass A	glass B
Al ₂ O ₃	8.84	11.54
B ₂ O ₃	22.84	5.77
CaO	1.6	15.38
Fe ₂ O ₃	0	11.54
Na ₂ O	7.74	5.77
SiO ₂	58.98	50

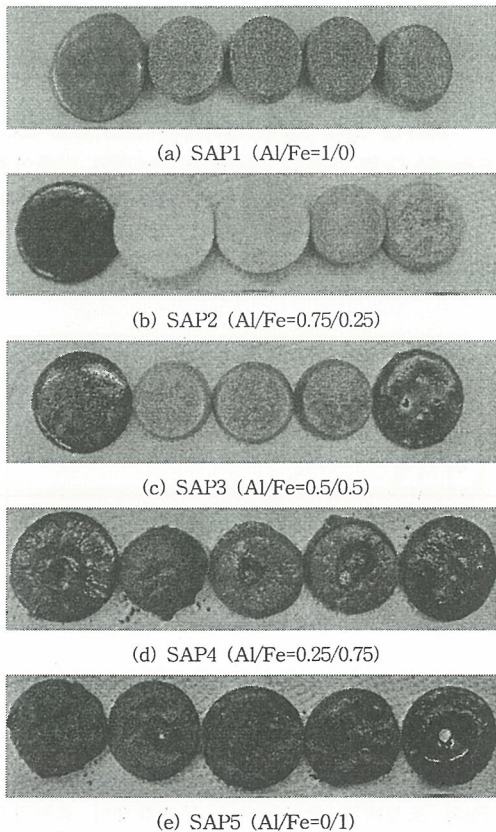


Fig. 2. Photographs of solidified products containing LiCl waste salt with changing of Al/Fe mole fraction in SAP.

(Temperature : 1150 °C)

Fig. 2는 무기합성복합체에서 Al/Fe 함량에 따른 LiCl 염폐기물의 고화체의 사진을 나타낸 것이다. 사진의 왼쪽부터 순서대로 glass A를 25wt%, glass B를 25wt%, 30wt%, 35wt%, 40wt% 로 혼합시켜 제조하였다. 무기합성복합체에서 Fe의 함량이 높아질수록, 이를 이용해 얻어진 생성물과 유리를 혼합시켜 제조한 고화체의 형상이 불안정한 것을 알 수 있었다. 또한, 열적 안정성을 높이고자, Fe를 첨가한 glass B의 혼합비가 증가될수록, 제조한 고화체의 형상 역시 불안정한 것을 확인하였다.

3. 결론

이 실험의 결과로서 무기합성복합체에서 Fe의 조성비가 증가할수록 금속염화물에 대한 탈염소화 반응속도가 빨라짐을 알 수 있었다. 탈염소화 후 생성물을 유리와 혼합시켜 1150 °C에서 제조한 고화체의 경우 무기합성복합체에서 Fe의 함량이 높아질수록, 이를 이용해 얻어진 생성물과 유리를 혼합시켜 제조한 고화체의 형상이 불안정한 것을 알 수 있었다. 이를 통해서, 유리의 조성에서 Fe의 함량을 조절함으로써 열적 안정성이 높은 고화체를 제조할 것으로 판단된다.

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 xSiO₂-yAl₂O₃-zP₂O₅ (SAP) Material at Molten Salt State", 42, 9357, 2008