LiCl-KCl 공용융염 폐기물과 무기복합체의 탈할로겐화 반응특성

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

1. 서론

사용후 핵연료내 U 및 TRU의 회수공정으로 연구되고 있는 pyrochemical process는 일련의 전기화학적 공정으로 이루어져 있으며, 각각의 공정에 따라 LiCl 또는 LiCl-KCl의 전해질을 사용하며 이 과정에서 방사성 핵종을 함유한 방사성 염폐기물이 발생된다. 전해환원공정에서 배출되는 LiCl 염내에는 Cs 및 Sr이 주요 핵종으로 존재하며, 전해정련공정에서 배출되는 LiCl-KCl 공융염내에는 희토류 핵종들이 주로 존재한다. 반면, 금속핵연료의 경우에는 전해환원공정 없이 전해정련공정만을 이용하며 배출되는 LiCl-KCl 공융염내에 Cs과 Sr 및 희토류 핵종들을 포함한 대부분의 방사성 핵종들이 존재하게 된다.

미국의 Argonne National Laboratoty(ANL)에서는 제올라이트를 이용하여 전해질로 사용되는 금속염화물을 sodalite로 상 전환시켜 부수적으로 핵종의 안정화를 유도하는 방법을 개발하여 실증실험 중에 있다. 고화제의 내구성은 우수한 반면에 안정화의 관점이 전해질인 Cl에 치우쳐 있기 때문에 최종 처분되어지는 고화체의 부피가 상대적으로 크다는 단점을 가진다. .

본 연구에서는 Cl로 발생되는 고화체 부피증가 및 공정제한의 문제점을 해결하기 위한 방법으로, 적정온도에서 효과적으로 탈염화반응을 유도할 수 있는 무기합성복합체인 SAP(SiO2-Al2O3-P2O5)를 기본 탈염화물질로 고려하여, Ag 및 B의 산화물이 첨가된 modified SAP의 탈할로겐화 반응특성을 평가하고자 하였다.

2. 본론

2.1 실험방법

공용융염 의 안정화, 고형화를 위해 이용한 유기합성 매질인 SAP은 Aluminium(III) chloride hexahydrate, TEOS 그리고 phosphoric acid 를 원료로 하였다. 또한 Ag의 합성을 위하여 $AgNO_3$ 을 사용하였으며, B의 합성을 위하여 H_3BO_3의 시약을 원료로 하였다. 이렇게 sol-gel 법으로 합성한 SAP gel을 oven에서 50℃ 로 24시간 gel 을 형성시키고, 70℃의 oven에서 120시간 gel을 안정화 시켰다. 이렇게 안정화 시킨 SAP gel을 수분과 용매를 건조하기 위하여 110℃ oven에서 48시간 건조하였다. 이렇게 건조된 SAP를 전기로를 이용하여 650℃에서 약3시간 열처리한 후에 디스크밀을 이용하여 분쇄하여 분체상태로 생산하였다.

또한 본 연구에서 사용된 방사성 폐기물의 모의 시약으로 LiCl, KCl 그리고 MI(LiI, KI, NaI, CsI)를 사용하였다.

반응실험은 SAP 와 LiCl-KCl 공용융염과 MI(이하 Li-K-MI라고 함)을 각각 3대 1의 무게 비율이 되도록 배합하였다. 이렇게 혼합된 SAP과 Li-K-MI을 전기로를 이용하여 산소분위기에서 각각 350℃, 450℃, 550℃, 650℃, 750℃온도에서 반응실험을 실시하였다. 이때, MI(LiI, KI, NaI, CsI)는 LiCl-KCl대비 10wt%가 되도록 하였다.

2.2 실험결과

SAP과 LI-K-MI의 혼합물의 온도별 무게 감량 측정 결과를 Fig.1. , Fig 2. 그리고 Fig 3에 나타내었다.

Fig 1.에 나타낸 SAP 1071의 MI(LiI, KI, NaI, CsI)종류에 따른 온도별 무게 변화를 보면 LiI>KI>CsI>NaI 순으로 무게 감량이 일어난 것으로 나타났다. 특히 550도 이상에서는 LiI를 첨가한 SAP 1071의 경우 이론적 감량비에 약 98wt.%이상이 감량 되것으로 나타났다. 또한 KI, NaI그리고 CsI의 경우 각각 약 80에서 83%이상이 감량되는 것으로 나타났다.

또한 Fig 2.에 나타낸 SAP-Ag의 MI(LiI, KI, NaI, CsI)종류에 따른 온도별 무게 변화를 보면 LiI>KI>CsI>NaI 순으로 무게 감량이 일어난 것으로 나타났다. 특히 550도 이상에서는 LiI를 첨가한 SAP-Ag의 경우 이론적 감량비에 약 86wt.%이상이 감량을 나타났다. 또한 KI, NaI그

리고 CsI의 경우 각각 약 76에서 77%이상이 감량되는 것으로 나타났다.

또한 Fig 3.에 나타낸 SAP-B의 MI(LiI, KI, NaI, CsI)종류에 따른 온도별 무게 변화를 보면 LiI>KI>CsI>NaI 순으로 무게 감량이 일어난 것으로 나타났다. 특히 550도 이상에서는 LiI를 첨가한 SAP-B의 경우 이론적 감량비에 약 94wt.% 이상이 감량된 것으로 나타났다. 또한 KI, NaI 그리고 CsI의 경우 각각 약 86에서 91%이상이 감량되는 것으로 나타났다.

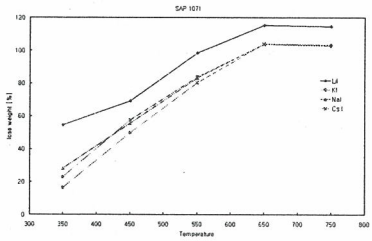

Fig. 1. Dechlorination rate with temperature for SAP 1071.

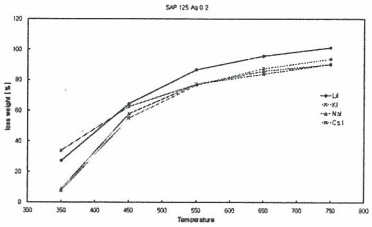

Fig. 2. Dechlorination rate with temperature for .SAP125 Ag0.2

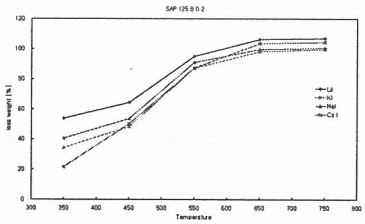

Fig. 3. Dechlorination rate with temperature for SAP 1071.125 B0.2

SAP 1071, SAP-Ag 그리고 SAP-B의 무게 감량 비교한 결과 550도에서 LiCl-KCl 공융염 LiI의 무게 감량 결과 SAP 1071 > SAP 125 -B0.2 > SAP 125-Ag 0.2의 순으로 같은 온도조건에서 무게 감량을 나타낸 것으로 나타났다.

SAP 1071과 SAP125 B0.2는 750도 반응실험 후 KCl은 나타나지 않았으며 결정상 SiO_2외에 금속염화물의 특성피크는 확인되지 않았다. SAP 125 Ag0.2에서는 반응실험 후 결정상 SiO_2외에 AgCl의 형성을 확인할 수 있었다.

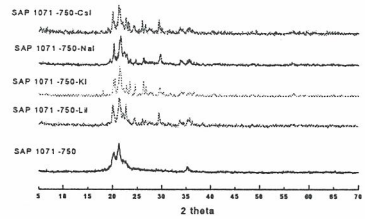

Fig. 4. XRD pattern of SAP 1071-750 after reaction at 750℃.

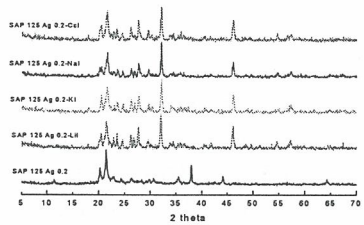

Fig. 5. XRD pattern of SAP125 Ag0.2 after reaction at 750℃

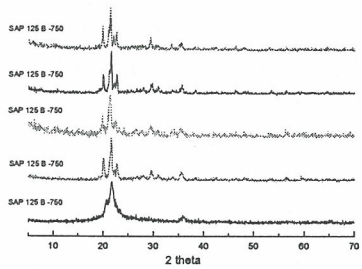

Fig. 6. XRD pattern of SAP125 B0.2 after reaction at 750℃.

3. 결론

공융용염내 존재하는 할로겐원소들은 SAP과 반응하여 가스상으로 방출되며, Ag나 B의 첨가된 SAP의 경우 탈할로겔화율이 낮게 나타났음을 확인하였다. 이는 SAP의 조성변화에 의해 탈염소화와 탈요오드화 반응특성이 변화되었음을 의미하며, 할로겐중 방사성 핵종인 요오드의 선택적 고정화의 가능성을 보여주는 결과이다. 이에 대한 분석시험이 현재 진행 중에 있다.