

U-SAP을 이용한 LiCl 금속염화물계 방사성폐기물의 고화 및 반응특성

안수나, 박환서, 조인학, 김환영, 안병길, 김인태

한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 989번길 111

snahn@kaeri.re.kr

1. 서론

사용후 핵연료내 U 및 TRU를 회수하기 위한 건식처리공정으로서 연구되고 있는 pyrochemical process는 일련의 전기화학적 공정으로 이루어져 있다. 각각의 공정에 따라 전해질로서 금속염화물인 LiCl 또는 LiCl-KCl 공용염을 사용하며, U 및 TRU를 회수하는 과정에서 방사성 핵종들이 전해질 내에 남아 방사성 염화물계 폐기물로 발생된다. Cs와 Sr 및 희토류 방사성 핵종들이 포함된 금속 염화폐기물들은 휘발성이 크고 silicate 유리 와 호환성이 낮기 때문에 기존의 유리고화나 시멘트 고화법으로 처리하여 안정화시키기 어렵다. 본 연구실에서는 이를 해결하기 위한 방법으로서 염화폐기물의 탈염화반응을 유도할 수 있는 무기 복합체인 SAP ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$)을 고안하였다. SAP을 이용하여 금속 염화물을 탈염소화 반응시켜 열적으로 안정한 물질로 만들고 핵종의 휘발 특성을 제어한 후에, 추가적으로 유리매질과 혼합·열처리 하는 공정을 거쳐 최종 고화체로 제조할 수 있다.

본 연구에서는 기본물질체인 SAP을 바탕으로 반응성 향상과 고화공정성 증진을 목적으로 universal-SAP (이하 U-SAP)이 고안되었다. U-SAP은 기존에 SAP을 이용한 고화체 제조 공정에서 필수적인 유리매질의 혼합 단계를 생략하고, 염화폐기물과의 반응생성물을 바로 최종 고화체로 제조할 수 있는 장점을 가지고 있다. 제안된 U-SAP과 염화폐기물과의 반응 비율에 따른 탈할로겐화 반응 특성을 확인하고, 그에 따른 고형화 시험을 통하여 U-SAP 내 유리 조성의 비율과 온도 및 혼합비를 변화시켜 적정 고형화 조건을 확인하고자 하였다.

2. 본론

2.1 실험방법

복합체 U-SAP ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$)의 원료물질로서 tetraethyl orthosilicate (TEOS),

aluminium(III) chloride (AlCl_3), phosphoric acid (H_3PO_4), FeCl_3 그리고 boric acid가 사용되었다.

모든 시약을 에탄올/증류수에 녹인 혼합물을 밀봉하여 $50^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ 의 oven에서 3일 동안 겔화시켰다. 이 후 110°C 에서 2일 동안 U-SAP 겔의 용매를 건조시키고, 650°C 에서 약 3시간 열처리한다. 모의 염화폐기물은 LiCl 90wt%, CsCl 6.8wt%, SrCl_2 3.2wt% 조성으로 혼합하여 사용하였다. 제조된 U-SAP과 모의 염화폐기물을 글러브 박스에서 완전하게 혼합한 후, 혼합물을 650°C 산소분위기하에서 반응시켜 탈염소화 시켰다. 탈염소화 반응후, 반응물을 질소분위기에서 1150°C 4시간 동안 열처리하여 고화체로 제조하였다.

2.2 실험결과

제조된 U-SAP과 모의 염화폐기물의 혼합비를 1.6~2.0으로 설정하여 650°C 산소분위기에서에서 탈염소화 하였다.

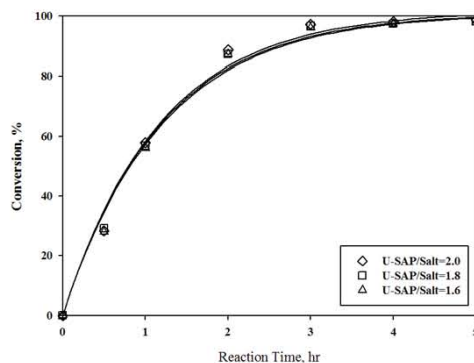


Fig 1. The conversion of dechlorination with U-SAP/Salt at 650°C .

각 비율에 따른 탈염화반응의 진행을 파악하기 위하여, 반응시간별로 화합물의 무게 감량을 체크하였다. 이론적으로 100% 탈염화반응이 진행되었을 때 감량되는 무게를 기준으로 하여 각 시간별 감량된 무게의 비율로 반응율을 계산하였으며, 반응시간에 따른 반응율의 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 시험된 U-SAP/salt의 모든 반응비에서 탈염화가 잘 진행되었으며, 유사한 반응속도로 반

용 5시간 만에 전환율이 100% 도달되었음을 확인할 수 있다.

반응 생성물의 TGA 측정결과를 Fig. 2에 나타내었으며, 이를 통하여 탈염화정도를 검증할 수 있다. 그림에 보이는 바와 같이 U-SAP과 각 반응 생성물들은 1100°C까지 열안정성을 가지고 있음을 확인할 수 있으며, SAP/Salt의 비가 1.6인 경우에는 약 800°C에서 0.5wt% 미량의 무게 감량이 일어나는 것을 확인하였다.

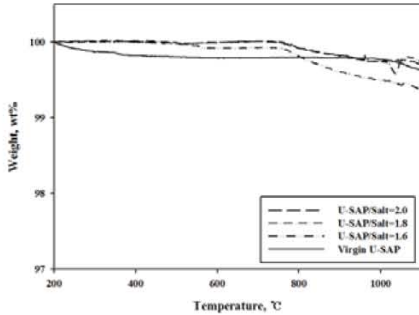


Fig 2. Thermo gravimetric analysis of reaction products.

U-SAP과 salt의 탈염화반응 후 생성물의 XRD 패턴을 Fig 3에 나타내었으며, 그림에 나타난 바와 같이, 주 결정상은 Li_3PO_4 , $AlPO_4$, lithium aluminosilicate로 확인되었다. $AlPO_4$ 는 SAP과 salt와의 반응에서 reaction indicator로서 작용하므로, 그 XRD 피크를 확인함으로써 salt에 대한 해당 SAP의 탈염화 처리능력을 추측할 수 있다. Fig. 3에서 U-SAP/Salt의 반응비가 낮아질수록 $AlPO_4$ 피크의 intensity가 점차 낮아져, 반응비 1.6의 경우에는 그 피크가 미세하게 남아있음을 확인할 수 있다.

U-SAP과 염화물의 반응비율에 따른 생성물의 고화체 사진을 Fig 4에 나타내었다. 기존과 동일한

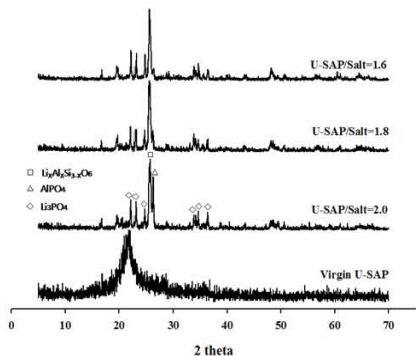


Fig. 3. XRD pattern of products by U-SAP/Salt.

조건에서 제조된 U-SAP의 고화체는 상분리나 깨짐 현상 없이 제조되었으며, 반응비가 낮을수록 고밀도의 고화체로 형성되었다. 반면, 내부에 기공이 분포하므로 U-SAP의 조성변화가 필요함을 확인하였다.



Fig 4. Photographs of consolidated forms.

3. 결론

본 연구에 사용된 U-SAP과 염화폐기물의 반응 결과, 시험된 반응비 1.6 까지 100% 전환율을 얻었으며, TGA와 XRD 분석결과 또한 반응비 1.6 일 때 미반응 휘발염의 존재 가능성이 매우 낮다는 것을 확인할 수 있었다. 금속 염화폐기물의 탈염화 반응매질로서 유리성분이 추가된 U-SAP을 사용함으로써, 효과적인 탈염화반응을 유도할 수 있었으며, 추가적인 유리매질의 배합 없이도 동일 조건에서 고화체의 제조가 가능함을 확인하였다. 이에 따라 최종 폐기물량을 최소화하고 고화공정을 용이하게 개선하기 위한 목적으로 제안된 U-SAP이 기대한 바와 같이 방사성핵종 폐기물의 처분매질로 적합하다고 판단할 수 있다. 나아가, 보다 균질하고 적합성이 높은 고화체로 제조하기 위하여 U-SAP의 성분을 조정하는 연구가 진행 중에 있다.

참고문헌

[1] H. -S. Park, I. -T. Kim, Y. -J. Cho, H. -C. Eun and H. -S. Lee, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 9357 (2008).
 [2] H. -S. Park, I. -H. Cho, H. -C. Eun I. -T. Kim, Y. -J. Cho and H. -S. Lee, *Environ. Sci. Technol.*, 45, 1932 (2011).