

염폐기물 탈염화 공정에서 발생하는 Cl₂ 가스 재생 시스템 개발

이기락*, 전민구, 박환서, 조인학, 은희철, 최정훈 안도희
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111
 *kirakki@kaeri.re.kr

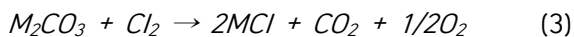
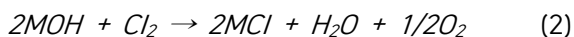
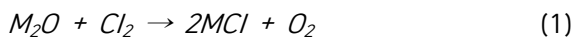
1. 서론

사용 후 핵연료를 처리하기 위한 방법으로 건식법인 파이로 프로세싱에 대한 연구가 주목 받고 있다. 일반적으로 파이로 프로세싱에서는 전기화학적 공정이 수행되는데 전해질로 LiCl과 LiCl-KCl 공유염이 사용되며 이때 방사성을 띄는 핵종이 잔류하게 되어 방사성의 염폐기물이 발생하게 된다. 원자력연구원에서는 이러한 염폐기물을 해결하기 위하여 SAP(SiO₂-Al₂O₃-P₂O₅)을 활용한 유리 고화 매질 개발 연구를 수행하였다 [1]. SAP을 활용한 고화법은 탈염화 공정을 거치는 고화 공정으로 염폐기물 처리 시 Cl₂ 가스가 발생하게 된다. 발생한 Cl₂ 가스는 유독성 및 방사성 폐기물로 관리되어 새로운 폐기물을 발생하게 되어 이를 해결할 연구가 필요하다. 기존의 연구에서는 염소가스를 재활용 하기 위하여 Li₂CO₃를 사용한 흡착법을 수행하였으나 이 또한 고온의 공정, CO₂ 가스 발생, 염소가스 제거 효율 하락 등의 문제점을 가지고 있다. 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위하여 알칼리 금속산화물을 활용하여 탈염화 공정에서 발생하는 염소가스를 수집하여 파이로 프로세싱 공정의 전해질로 재활용하기 위한 방법을 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 염소화 반응 gibbs free energy 변화 계산

알칼리 금속산화물을 활용하여 염소가스를 흡착할 경우 다음과 같은 반응식을 가지게 된다. 수산화물 및 탄산염 반응식도 아래에 나타내었다.



HSC 프로그램을 활용하여 각 반응의 Gibbs free energy를 계산한 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

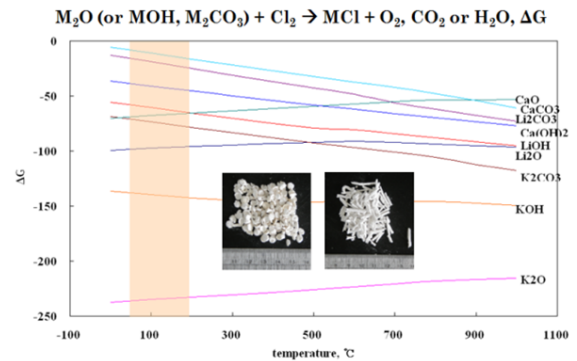


Fig. 1. Calculated gibbs free energy change for chlorination reaction of the candidate materials.

탄산화물에 비하여 산화물의 경우 반응성이 더 좋은 것으로 나타나며, 특히 100 ~ 200°C 정도의 저온에서도 높은 반응특성을 보이고 있다. Li₂O를 선정할 경우 LiCl로 프로덕트를 회수 할 수 있어 파이로 공정에 재활용 할 수 있을 것으로 고려된다. 또한 염소화 과정에서 발생하는 산소는 탈염화 공정에서 필요한 반응물로 재활용될 수 있어 2차 폐기물을 제거할 수 있다. Fig. 2에 탈염화 공정 및 염소 흡착 공정 개념도를 나타내었다.

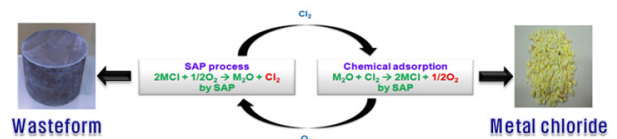


Fig. 2. Conceptual image of closed loop system for dechlorination and chlorine gas recovery.

제안된 아이디어의 가능성을 평가해 보기 위하여 기존의 탈염화 공정 후단부에 염소가스 흡착부를 설치하여 염소 흡착 특성을 평가하였다. 흡착물은 Li₂O₂-Li₂O (7:3 wt ratio)를 cold pressing 기법을 활용하여 디스크 형태로 제작하여 사용하였다. 탈염화 공정에서 발생하는 염소가스의 농도는 1,000 ~ 30,000 ppm 이며 60 시간 동안 20 L/min을 흘려 주었다. 염소흡착 온도는 150°C를 유지하였다. Fig. 3은 초기 및 반응 후의 흡착제 모습을 나타내고 있다.

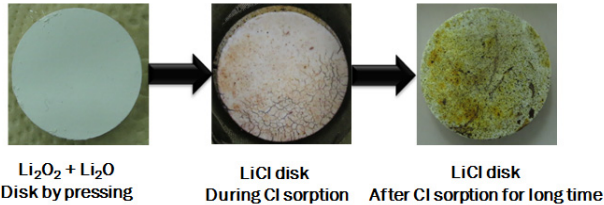


Fig. 3. Image of Cl_2 adsorbent disk before and after reaction.

흡착 후에는 잉곳 형태의 딱딱한 형상을 지녀 핸들링이 용이할 것으로 고려된다. 흡착제의 반응 전 후를 XRD 및 TGA를 활용하여 분석하였다. 반응결과물의 경우 내부와 외부로 분리하여 디스크의 내부까지 반응이 완전히 진행되었는지 분석하였다. Fig. 4는 반응 전후의 XRD 결과를 나타내었다.

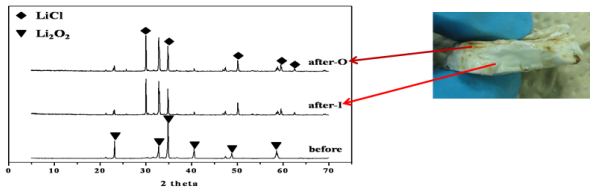


Fig. 4. XRD results of Cl_2 adsorbent disk before and after reaction.

XRD 결과로부터 내부와 외부 모두 LiCl로 반응이 된 것을 확인할 수 있었으며 잔류한 Li_2O_2 의 픽을 확인할 수는 없었다. 명확한 순도를 알기 위하여 TGA 분석을 수행하였으며 반응 후의 TGA 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

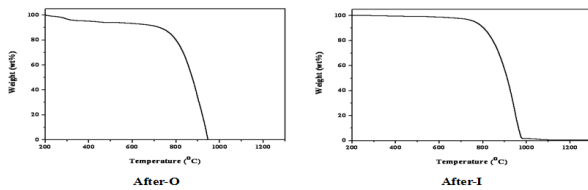


Fig. 5. TGA study for products of inside part and outside part.

TGA 결과로부터 외부의 경우 100% 반응이 진행된 것을 확인할 수 있었으며, 내부에는 2% 정도 미반응된 잔류물이 존재함을 확인하였다. 이는 Li_2O_2 가 분해되고 만들어진 Li_2O 중 미반응된 부분이 남은 것으로 고려된다.

3. 결론

본 연구에서는 염폐기물 처리 중 발생하는 염소가

스를 재활용 하기 위한 연구를 수행하였다. HSC 프로그램을 활용하여 선정된 Li_2O_2 , Li_2O 물질을 활용하여 실제 탈염화 공정에서 나오는 배기가스를 사용한 염소흡착 실험을 수행하였다. XRD 및 TGA 결과로부터 파이로 프로세싱에서 재활용 할 수 있는 수준의 결과물을 얻을 수 있었다.

4. 참고문헌

[1] H. Park, I. Kim, Y. Cho, H. Eun, and H. Lee, Environ. Sci. Technol. 2008 42 9357-9362.