

## 제올라이트를 이용한 용융염폐기물 고정화

### Immobilization of Molten Waste Salt Using Zeolites

김정국, 이재희, 김준형  
한국원자력연구소

#### 요 약

현재 국내에서 개발 중인 사용후 핵연료의 금속전환공정에서 발생이 예상되는 LiCl 염폐기물을 제올라이트로 고정화한 후 최종 고화체를 만드는 기술을 개발 중에 있다. 여러 혼합조건에 대해 고정화 생성물의 결정을 분석한 결과 모든 혼합조건에서 제올라이트 A형이 제올라이트 Li-A으로 전이되었으며, 일부 혼합조건에서는 Minor phase로 소달라이트 형도 발견되었다. 자유염 발생이 최소가 되는 혼합조건은 Cs, Sr 핵종이 포함된 LiCl/제올라이트비가 1.0인 조건이었다.

#### Abstract

The technology to fix a molten LiCl waste, which would be generated from the process to convert spent fuel to metal, into zeolite and then make a final waste form is doing developed. The XRD results of salt-loaded zeolites with different mixing ratios showed that all zeolites transformed from zeolite A type into Li-A type, or also Sodalite type as a minor phase for some conditions. The optimum LiCl-to-zeolite ratio to bring a minimum free salt was 1.0 when the molten LiCl waste contained Cs and Sr.

#### 1. 서 론

최근 사용후핵연료 (spent fuel; SF)를 효율적으로 관리하고 핵확산 저항성이 크다는 측면에서도 유리한 건식처리 공정 (Pyrochemical process)이 다양하게 연구되고 있다. 일반적으로 건식처리는 습식처리와는 다르게 고온의 용융염 중에서 전기화학적 방법으로 이루어지는데 폐기물이 거의 발생하지 않는다는 장점을 갖고 있다. 그러나 공정개발이 진행됨에 따라 SF중의 핵분열성 물질 (fission products; FP) 중 일부 핵종이 전기화학적 방법으로는 분리, 제거할 수 없음이 밝혀지고, 이들 원소가 가지는 고방열 특성으로 인해 용융염의 재순환 횟수가 제한되므로 그 일부를 배출시키고 새로운 용융염을 보충하여 방사능을 조절하고 있다. 이와 같이 배출된 용융염을 "염폐기물 (Waste Salt)"라 부르는데, 모든 염폐기물은 물에 잘 녹을 뿐만 아니라 방사선에 의해 쉽게 분해하여 염소와 금속 콜로이드를 생성하므로 처분장 수용기준을 만족하도록 안정화 처리되어야 한다. 여기서는 가장 기술개발이 많이 이루어진 미국의 기술현황을 고찰하고, 국내의 건식처리공정에서 발생이 예상되는 LiCl 염폐기물의 고정화 생성물을 제조하여 그 결정구조와 자유염 (Free salt)의 관계를 살펴보았다.

## 2. 염폐기물 처리기술

### 2.1 미국 ANL의 처리기술

1980년대 말, 미국 ANL (Argonne National Laboratory)에서 개발한 IFR (Integral Fast Reactor)은 금속 사용후핵연료를 On-site에서 건식 재처리하는 개념을 가지고 있었다. 전기화학적 기술에 의해 사용후 IFR 핵연료에서 악티ν 원소를 회수하는 건식 재처리 공정은 용융 LiCl-KCl 공용염이 담긴 전해정련용기에서 회분식으로 이루어진다. 이 과정에서 SF내의 핵분열성 물질(FP) 중 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 핵종들은 주로 염화물 형태로 존재하게 된다.<sup>1)</sup> 이들 중 Cs, Sr 등의 염화물은 화학적 또는 전기적 분해방법에 의해 분리가 불가능하여 용융염과 함께 동반되어 순환되므로 공정내 방사능을 조절하기 위해 그 일부를 배출시키는데, 이를 “염폐기물 (Waste Salt)”이라 부른다. IFR에서 발생하는 염폐기물의 경우 초우라늄 (Transuranic; TRU) 원소의 함량이 100 nCi/g 이하로 매우 낮다.<sup>2)</sup> 그러나 조사된 핵연료의 처리과정에서 직접 배출된 폐기물은 모두 고준위 폐기물(High-level waste; HLW)로 간주하는 규정에 의해 고준위 폐기물로 관리되고 있다.<sup>3)</sup> 염폐기물을 지층 HLW 처분장에 처분하기 위해서는 수용기준을 만족하는 내침출성과 방사선 안정성을 갖도록 처리하여야 한다.<sup>2,4)</sup>

염폐기물 고화처리기술에 관한 미국의 최근 연구방향은 그 대상 핵연료가 EBR-II 사용후 핵연료로 변경되었음에도 불구하고 1990년대에 연구하던 것과 같이 제올라이트 A를 핵종 고정화 매질로 이용하는 방법이다.<sup>5)</sup> 전해정련 공정에서 발생하는 염폐기물의 재순환 가능성에 따라 그림 1과 같이 다음 2가지 기술이 개발되고 있다.

- 공정에서 발생된 염폐기물을 제올라이트 컬럼을 통과시켜 정제된 염을 재순환하고 컬럼의 제올라이트는 유리 분말과 혼합하여 고온로에서 세라믹 고화체로 만드는 기술
- 용융염을 결정상태에서 분쇄한 후 블렌딩 혼합기로 보내고 여기에 제올라이트와 유리를 혼합시켜 세라믹 폐기물 로에서 세라믹 폐기물고화체로 만드는 기술전자의 경우 용융염을 제올라이트 컬럼으로 보내기 전에 미리 악티ν종을 제거하는 단계가 필요한 반면, 후자의 경우 냉각된 염을 분쇄하는 단계가 필요하다. 이렇게 제조된 세라믹 고화체는 제올라이트를 기본으로 하고 유리에 의해 결합된 세라믹인데, 제올라이트의 세공내에 염이 내포되어 있으며 제올라이트의 양이온은 FP와 이온교환된 상태이다. 즉, 전해정련에서 발생된 염폐기물은 방사선을 띤 금속 FP (알칼리, 알칼리 토금속 및 희토류)와 TRU를 가진 채 제올라이트 A에 내포된 후, 염을 내포한 제올라이트 A (salt-loaded zeolite A)는 약 800-925℃에서 소달라이트로 전환시켜 최종 세라믹 고화체를 제조한다.

### 2.2 국내 염폐기물 처리연구

국내에서 연구개발 중인 핵비확산성 SF 건식처리공정에서는 크게 2가지 즉, LiCl 염폐기물과 LiCl+KCl 공용염폐기물의 발생이 예상된다. 전자는 용융온도가 623℃로 미국 ANL에서도 처리대상으로 기술개발 중인 LiCl+KCl 공용염 폐기물의 용융온도 400℃에 비해 고온이고 단일 염이라 핵종 고정화 매질과의 혼합성 및 결정성 등이 서로 상이한 것으로 나타났다.

#### 2.2.1 염폐기물 고정화 실험

LiCl (Aldrich, 99+%) 단독 또는 5.6wt% CsCl (Aldrich, 99.9+%), 3.0wt% SrCl<sub>2</sub> (Aldrich, 99.9+%)가 혼합된 모의 염폐기물을 650℃로 용융한 상태에서 미리 탈수장치를 통과한 건조된 제올라이트 A (Aldrich, Molecular sieve 4A, Bead type, 8-12 mesh)를 혼합하였다. 혼합비 r (= wt

ratio of LiCl/zeolite)이 15, 10, 4.5인 염 과량 혼합은 회분식 이온교환장치를, r이 2.0, 1.0, 0.5, 0.25인 제올라이트 과량 혼합은 블랜딩 혼합기를 이용하였다. 혼합된 고정화 생성물은 상온까지 식힌 뒤 제올라이트만 분리하여 결정구조는 XRD (Philips, X'pert MPD)로, 제올라이트에 내포된 성분은 ICP-AES (Perkin-Elmer, Optima 4300)과 EPMA (Cameca, SC-50)으로, Cl-이온은 Ion Chromatograph (Diones, DX-100)로 분석하였다.

### 2.2.2 제올라이트 결정전이

염폐기물을 제올라이트로 고정화하는 단계에서 제올라이트는 그 혼합비 r 및 CsCl이나 SrCl<sub>2</sub>의 첨가에 무관하게 A형 [Na<sub>12</sub>Al<sub>12</sub>Si<sub>12</sub>O<sub>48</sub>] 결정 구조가 Li-A형 [Li<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] 결정구조로 전이되었다. CsCl이나 SrCl<sub>2</sub>를 혼합하지 않은 LiCl 단독의 경우 r = 15, 10에서는 소달라이트 (Sodalite) 형 [Na<sub>8</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>] 결정 구조도 minor-phase로 발견되었다. 이렇게 2가지 결정상으로의 전이는 CsCl이나 SrCl<sub>2</sub>를 첨가한 경우 r = 1.0 까지 확대되었는데, 이는 Cs, Sr 성분의 첨가가 소달라이트로의 결정전이를 촉진시키기 때문이다.

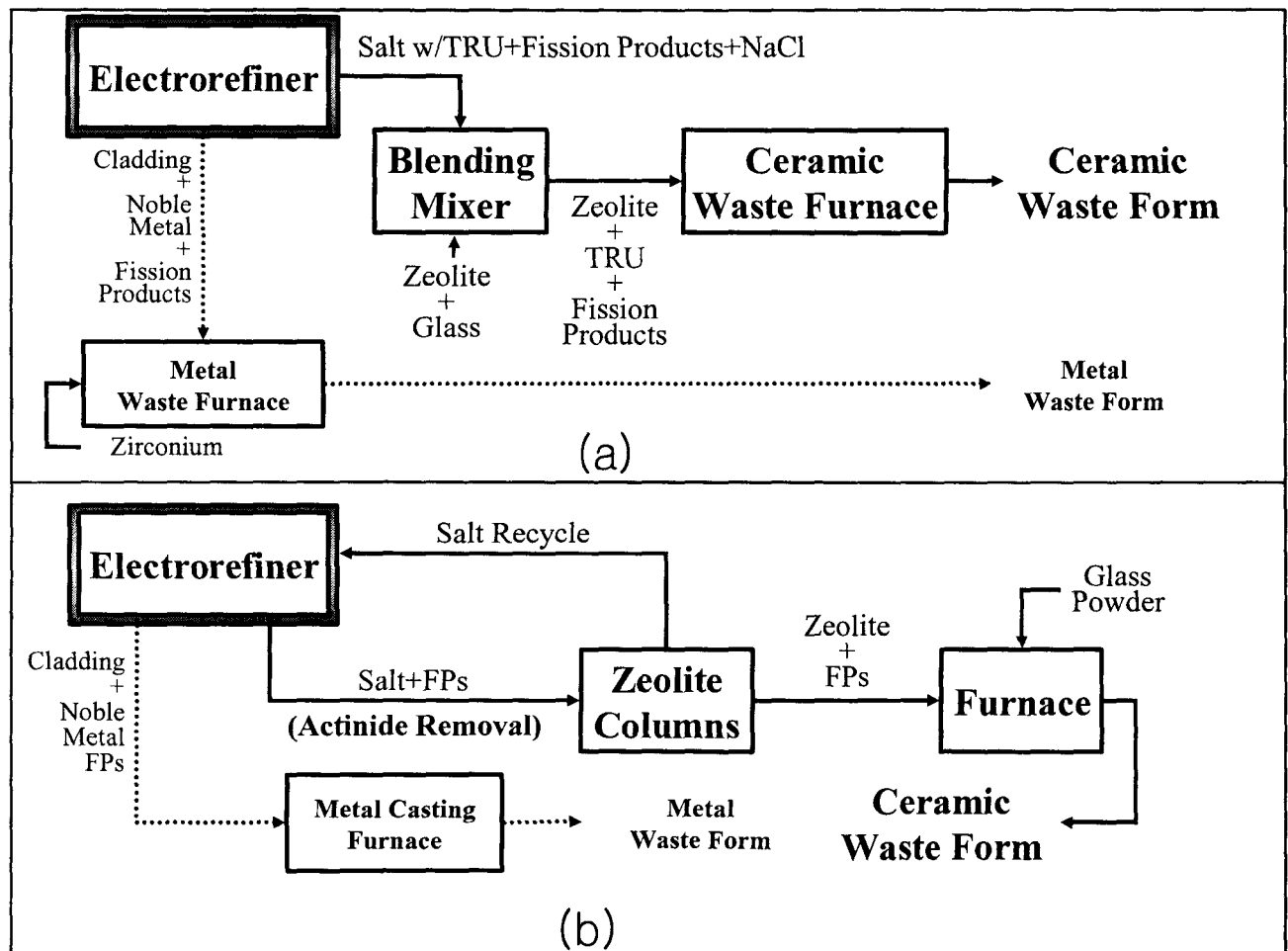


그림 1. 미국 ANL의 염폐기물 처리기술 개발 방향; (a) 염폐기물의 재생 없이 바로 고화처리하는 공정, (b) 염폐기물의 재생, 재순환을 가정한 고화처리공정

### 2.2.3 고정화 생성물중 자유염 존재량

혼합비 r= 2.0, 1.0, 0.25에 대해 블랜딩 혼합기를 이용하여 고정화 생성물을 제조하고 제올라

이트에 완전히 내포되지 않은 자유염 (Free salt) 량을 분석하여 표 1에 보였다. 실험은 고정화 생성물 5g을 취하여 50 ml의 증류수에 1분간을 놓아둔 후 제올라이트는 여과하고 남은 여액중의 Cl<sup>-</sup>이온 량을 분석하여 결정하였다.<sup>6)</sup> Cl<sup>-</sup>이온은 음이온이기 때문에 제올라이트에 존재하는 양이온과는 이온교환하지 않는 대신 제올라이트 결정의 세공 내에 내포되는 것으로 알려져 있으며, 적정 혼합비에서 제조된 고정화 생성물의 경우 내포된 Cl은 거의 녹아 나오지 않고 제올라이트 표면이나 결정사이에 존재하므로 자유염의 양은 물과의 접촉시간에 거의 무관한 반면 초기 혼합비 r에 크게 관련되는 것으로 알려져 있다.<sup>6)</sup> 2가지 혼합비 r = 1.0, 0.25로 제조된 고정화 생성물의 자유염을 비교하면, r = 0.25인 시료가 4배정도 더 많은 제올라이트로 고정화하였음에도 불구하고 자유염은 더 적었다. 이는 제올라이트가 많음으로 인해 충분한 Na<sup>-</sup>이온이 공급되어 이들이 Cl<sup>-</sup>이온과 결합하여 생성되는 Halite [NaCl]가 주원인 것으로 보이며, 이러한 결과는 ZRD 분석을 통해서도 확인할 수 있었다. 따라서 자유염이 최소가 되는 LiCl/제올라이트 혼합비(r)는 Cs과 Sr이 각각 5.6, 3.0 wt% 존재하는 조건에서 r = 1.0인 조건이며, 이 때 자유염 발생량은 약 1 wt%이었다.

표 1. 고정화 생성물의 자유염 생성량

고정화 생성물 r (=salt/zeolite)	LiCl only		LiCl with Cs		LiCl with Sr		LiCl with Cs, Sr	
	1.0	0.25	1.0	0.25	1.0	0.25	1.0	0.25
Free salt (wt%)	16.3	10.2	11.0	6.2	11.6	8.6	1.1	2.8

### 3. 결론

국내의 건식처리공정에서 발생이 예상되는 LiCl 염폐기물을 제올라이트를 이용하여 핵종을 고정화시키고 이를 고화하는 안정화 처리연구의 첫 단계로 LiCl/제올라이트의 혼합비를 변화시키며 제조한 고정화 생성물의 결정을 XRD로 분석하고 자유염 생성량을 측정하였다. 혼합 단계에서 제올라이트 A형은 그 결정구조가 Li-A형 (Major phase)과 소달라이트형 (Minor phase)으로 전이되었다. 자유염 생성이 최소인 혼합조건은 Cs, Sr 핵종을 포함하는 LiCl염에 대해 LiCl/제올라이트의 비가 1.0일 경우 가장 적었으며 이 때 결정에는 소달라이트 결정은 존재하며, Halite [NaCl]은 생성되지 않았다.

### 감사의 글

본 논문은 과학기술부의 원자력 중장기 연구개발 사업의 일환으로 수행되었음.

## 참 고 문 헌

1. J.P. Ackerman, "Chemical Basis for Pyrochemical Reprocessing of Nuclear Fuel", *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**, 141 (1991).
2. M.A. Lewis, D.F. Fischer, and L.J. Smith, "Salt-Occluded Zeolites as an Immobilization Matrix for Chloride Waste Salt", *J. Am. Ceramic Soc.* **76**, 2826 (1993).
3. Nuclear Regulatory Commission. 10 CFR Part 60, "Disposal of High-Level Radioactive Waste in Geological Repositories Procedural Requirements." Federal Register February 25, 1981.
4. M.A. Lewis, D.F. Fisher, and J.J. Laidler, "Leach Resistance Properties and Release Processes for Salt-Occluded Zeolite A," Argonne National Laboratory, ANL/CMT/ CP-77755 (1993).
5. M. Goff, "Pyroprocessing Plans for Spent Fuel Treatment and Waste Form Testing", Private presentation (2003).
6. C. Pereira, V. N. Zyryanov, M.A. Lewis, and J.P. Ackerman, "Mixing of Zeolite Powders and Molten Salt," Argonne National Laboratory, CONF-9604124-3 (1996).