

## 붕산에 의한 염폐기물의 탈염소화공정을 활용한 고화방법

김환영, 박환서, 김인태

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

[nhykim@kaeri.re.kr](mailto:nhykim@kaeri.re.kr)

### 1. 서론

사용후핵연료의 파이로공정에서 발생되는 염폐기물은 1종의 염화물을 다량 함유하고 있어 이를 처리 후 처분하기 위해서는, 물에 높은 용해도를 나타내는 핵종과 폐염을 그대로 고화하여 처분할 수가 없다. 따라서 염화물이 다른 종으로 바뀌는 반응을 수반하는 처리공정을 거쳐 내침출성을 가지는 고화체가 얻어져야 한다. 이때 방사능을 띄는 방사성폐기물 만에 그치지 않고, 고화체 내에 함께 고화되는 비방사성물질인 폐염(LiCl, KCl)까지도 물에 불용인 화학종으로 바꾸어야 고화체가 높은 내침출성을 실현할 수 있다. 그리하여 미국의 ANL에서는 신선한 제올라이트를 첨가하여 새로운 무기물인 소다라이트를 형성하여 유리염을 없애는 고화연구가 실시되었다. 그러나 이 경우에는 유리염 무게의 10배에 이르는 제올라이트와 반응시키지 않으면 아니 되어, 발생하는 고화체의 양이 크게 늘어나는 단점이 있다. 또한 한국원자력연구원에서는 염화물과 반응을 하는 실리카 함유 무기매질(SAP)로 반응시킬 때, 유리염 무게의 약 두 배인 SAP과 반응시켜도 높은 내침출성을 나타내 고화체의 발생량을 대폭 줄일 수 있음을 보였다. 그런데 SAP은 졸-겔법으로 얻어지는 화합물로 비용부담이 요구된다. 그리하여 본 연구에서는 일찍이 Griscom에 의해 밝혀진 염화물이 붕산과의 반응으로 산화물로 바뀌는 반응을 활용하여 염폐기물을 값싸게 처리하는 최적의 방법을 찾고자 하였다. 특히 Griscom은 1000°C의 높은 온도에서의 염화물과 붕산의 반응에 대하여 살펴본바, 휘발성이 높은 핵종이 함유한 폐염의 처리에는 활용성이 낮아 이보다 낮은 온도에서도 충분한 탈염소반응이 가능한 지에 대한 여부를 살펴볼 필요가 있다. 또한 탈염소반응으로 생성되는 알칼리금속의 산화물은 휘발특성이 높아, 탈염소반응에 이어 곧바로 알루미늄이나 실리카와의 반응이 연속적으로 일어나 매우 안정한 화학종으로 바꾸는 것이 매우 바람직하다. 따라서 탈염소반응과 안정한 화합물로의 변환이 동시에 일어날 수 있는 반응계가 가능한 지도 살펴볼 필요가 있어 본 연구에서는 염과 붕산뿐만 아니라 여기에 알루미늄, 실리카를 각각 혹은 함께 넣어 탈염소반응을 관찰하였다. 그리고 탈염소반응으로 얻어진 화합물을 그대로 혹은 유리를 넣어 고화한 고화체의 침출특성도 살펴보았다.

### 2. 실험 및 결과

전해환원공정에서 발생하는 염폐기물에서의 주종염인 LiCl이 붕산과 반응을 살펴보기 위하여 붕산의 용융온도(169°C) 이상인 200°C에서 반응을 시키면 염소화합물계통의 독한 냄새를 내며 점도가 큰 액상으로 변화하였다가 가열이 계속되면 점도가 없는 고체로 바뀐다. 이때의 반응결과를 살펴보기 위해 반응물의 성분분석과 XRD분석을 실시하였다. 표1과 그림1로부터 200°C에서 4시간이나, 이어서 500°C로 4시간을 더 반응시키더라도 상변화만을 거쳤지 탈염소반응은 극히 적게 나타남을 알 수 있다. 이로부터 아래와 같은 반응이 예측될 수 있다.

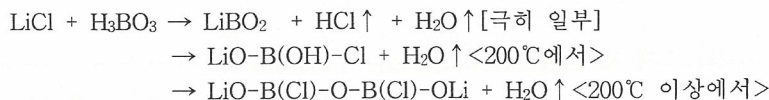


표1. Li/B의 몰비를 달리하여 200℃로 4시간, 그리고 이어서 500℃로 반응한 것의 특성

	염 / 붕산 (몰비)	B의 함량 (%)	Li의 함량 (%)	Cl의 함량 (%)		휴발율 (%)
				측정값	계산값	
200℃로 반응 (4시간)	1/1.0	13.5	8.6	35.4	34.1	29.1
	1/1.5	17.2	6.9	25.1	26.3	47.6
	1/2.0	19.9	5.8	18.0	21.4	35.6
500℃로 4시간 이어서 반응	1/1.0	14.8	9.1	32.3		34.7
	1/1.5	19.1	7.5	22.3		52.5
	1/2.0	21.9	6.3	17.3		41.9

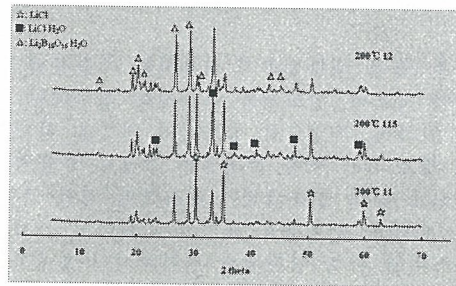


그림1. Li/B의 몰비를 달리하여 200℃로 4시간 반응한 것의 XRD결과

그러나  $\text{LiBO}_2$ 의 용융온도(845℃) 이상인 860℃로 가온하면 액상을 유지한다. 따라서 위의 가상 중간체의 화합물은 고온의 반응에서는 염소를 잃고  $\text{Li}_x\text{BO}_y$ 의 화합물로 변할 수 있겠다. 한편으로 탈염소반응으로 얻어지는  $\text{Li}_x\text{BO}_y$ 는 매우 안정한 LiCl과 달리 알루미늄이나 실리카와 같은 산화물과도 반응성을 나타내 Li이 이들과 반응하여 물에 용해도가 낮은 리튬알루미늄노실리케이트, 리튬알루미늄네이트, 리튬실리케이트와 같은 화학종이 얻어질 수 있나의 확인도 필요하다. 따라서 Li/B/Al/Si의 몰비를 변화시키며 반응하여 얻은 반응물의 성분분석과 XRD분석으로 탈염소반응 ( $\text{LiCl} + \text{H}_3\text{BO}_3 + 1/2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{LiAlSiBO}_4 + 1/2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{HCl} \uparrow + \text{H}_2\text{O} \uparrow$ ) 의 정도와 얻어진 반응물은 물에 용해도가 높은 염화물의 양이 낮아 유리를 넣거나 혹은 그대로 고화하여도 고화체는 충분한 내침출성을 보임을 확인 하였다.

### 3. 결론

알칼리족의 염화물은 열적이나 화학적으로 매우 안정하여 다른 화합물과 직접적으로 반응을 시키기가 어려우나, 염소를 떼어내 알칼리금속의 산화물 등으로 바뀌게 되면 반응성을 높일 수 있다. 값싸게 얻어질 수 있는 붕산도 이 목적으로 쓰여 질 수 있음이 확인되었고, 또 핵종의 휘발이 적게 되도록 낮은 온도에서도 탈염소반응을 일으키는 조건을 찾았다. 한편으로 탈염소가 된 리튬은 알루미늄이나 실리케이트와 같은 산화물과 반응하여 안정한 화합물로 바뀌나, 이때 유리되는 산화붕소는 물에 큰 용해도를 가져 고화체의 내침출성을 떨어뜨려 이 양을 적게 할 필요가 있다. 그리하여 본 연구에서는 탈염소반응의 완결도와 아울러 첨가되는 붕산의 양을 낮추는 조건도 찾았다.