

$x\text{SiO}_2-y\text{Al}_2\text{O}_3-z\text{P}_2\text{O}_5$ 무기복합체를 이용한 LiCl-KCl 공용융염의 반응특성

박환서, 강소림, 손미숙, 조용준, 김인태

핵주기공정기술개발부, 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150

hspark72@kaeri.re.kr

1. 서론

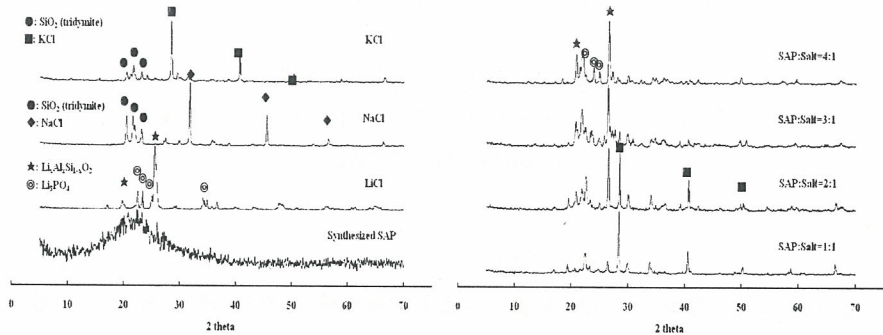
일련의 전해공정으로 구성되어 있는 Pyroprocess에서는 전해질로 금속염화물계를 이용하며, 전기화학적 반응에 의해 사용후 핵연료내에 존재하는 핵분열생성물이 전해질내에 잔존하게되며, 상요횟수가 증가함에 따라 핵분열생성물이 축적되어 공정밖으로 배출되어진다. 산화물핵연료를 처리하는 것과 달리, 금속연료의 경우에는 I/II/III족 핵종들을 모두 포함하는 LiCl-KCl 공용융염 폐기물이 발생되며, 이에 대한 고화방법을 필요로 하게된다. 이러한 공용융염계 폐기물은 전해환원에서 배출되는 LiCl계 폐기물과 달리, 제올라이트의 구조의 용융염내 안정성을 이용하여 미국의 ANL(Argonne National Laboratory)에서는 금속염화물을 sodalite($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$)로 전환하는 방법을 제안하였다. 또한 RIAR에서 제안된 인산염유리를 이용한 고화방법도 고려할 수 있는 방법이다. 제올라이트를 이용하는 경우에는 상대적으로 높은 내구성을 가지는 반면에, 최종처분부피가 크게 증가하는 단점을 가지며, 인산염 유리의 경우에는 최종처분되는 부피는 상대적으로 낮으나 낮은 수화학적 안정성과 아울러 용융장치의 부식에 대한 문제가 발생된다.

이러한 직접고화방법과 아울러 최종처분부피의 감소를 위해 공용융염내 핵종분리를 통하여 배출되는 폐기물을 최소화하는 방법이 연구되어 지고 있다. 이러한 공정을 통해 배출되는 폐기물 또한 여전히 공용융염이 잔존하여 배출되므로, 직접고화 및 핵종분리를 통한 고화를 고려할 때, 항상 공용융염의 안정화에 대한 고려가 필요하다.

이러한 특성을 고려하여, 공용융염이 가지는 열적 화학적 불안정성을 제거하는 방법으로, 합성 무기복합체를 이용하여 탈염소화 후, 신뢰할 수 있는 고화매질을 이용하여 고화하는 방법을 연구중에 있으며, 본 연구는 후보 무기복합체중 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ (SAP)을 이용하여 공용융염과의 반응특성을 평가하여 탈염소화 및 안정한 물질로 전환될 수 있는 무기복합체를 찾았다.

2. 실험 및 결과

TEOS(tetraethyl orthosilicate, Aldrich, Germany), $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 H_3PO_4 를 원료로 하여, Ethanol 및 H_2O 에 상기의 원료를 Si/Al/P의 몰비를 변화시켜 sol-gel법을 이용하여 공용융염을 탈염소화시킬 수 있는 무기복합체를 제조하였다. 공용융염내에 존재할 수 있는 각각의 금속염화물(LiCl, KCl, CsCl, SrCl_2 , CeCl_3)에 대한 반응특성을 확인하기 위해, 650°C 에서 무기복합체와 simulated 공용융염을 반응시켜 XRD 분석을 통하여 반응생성물을 확인하였다. 또한 제조된 무기복합체와 공용융염(45wt% LiCl-55wt% KCl)과 반응무게비를 1,2,3으로 변화시켜 $450^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ 의 온도에서 한시간씩 반응시켜 적정 반응온도와 적정반응비를 찾고자 하였다. 또한 Fig. 1(a)는 각 금속염화물에 대한 무기복합체의 반응특성을 평가한 것으로, LiCl, NaCl 및 KCl에 대해 반응무게비를 2로 하여 750°C 에서 두시간 동안 반응시킨 생성물의 XRD pattern을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것처럼, LiCl의 경우 Li-aluminosilicate 및 Li_3PO_4 로 전환되었으나, NaCl 및 KCl의 경우, 각각의 금속염화물이 존재하는 것을 볼 수 있다. 각 금속염화물의 분자량과 무게반응비를 고려하면, LiCl을 기준으로할 때, NaCl 및 KCl은 약 0.6~0.7배정도 적은 양의 금속염화물이 반응되었음에도 잔존 금속염화물이 확인되었으며, 이는 각각의 금속염화물의 반응성이 다르다는 것을 말해준다. 즉, 주어진 무기복합체는 LiCl과 반응하여 결정상 화합물을 생성시키는 반면에, NaCl 및 KCl에 대해 주어진 무기복합체는 상대적으로 안정하며 이는 낮은 반응성으로 나타나는 것으로



(a) each metal chlorides (b) reaction ratio
 Fig 1. XRD patterns of reaction products at different reaction condition

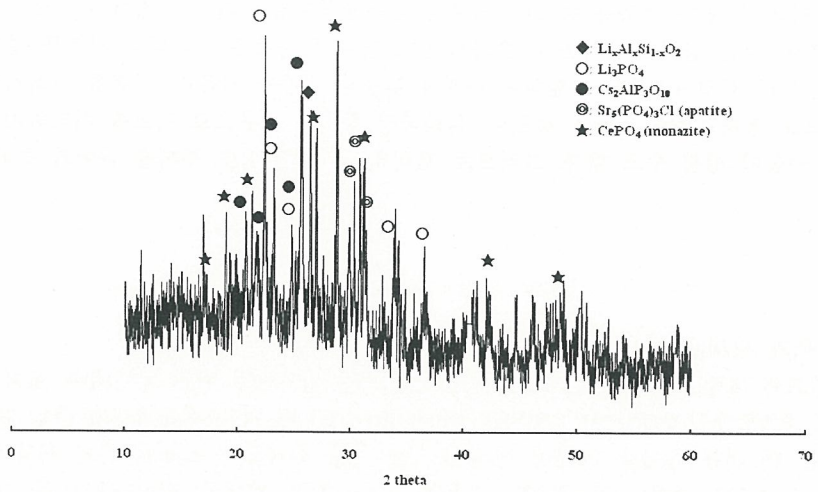


Fig 2. XRD pattern of reaction products with simulated salt waste.

판단된다. Fig. 1(b)는 이러한 점을 고려하여 반응비를 변화시켜 얻은 생성물의 XRD pattern을 확인한 것으로, 반응비가 3이상일 경우, 잔존하는 KCl의 특성피크가 사라짐을 확인하였다. Fig. 2는 Cs, Sr 및 Ce를 함유하는 모의 공용용염폐기물을 무기복합체와 반응시켜 얻은 생성물의 XRD pattern을 나타낸 것으로, Cs, Sr 및 Ce에 대해 상대적으로 열적, 수화학적 안정성을 가지는 화합물로 전환됨을 확인할 수 있었다.

3. 결론

본 연구에서 제안된 SAP을 이용한 공용용염계의 반응특성평가를 통하여 공용용염 1에 대해 무기복합체 약 3의 무게비를 가질 수 있으며, 이는 기존의 방법에 비해 상대적으로 높은 반응비이며, 최종폐기물의 부피를 그에 상응하게 감소시킬 수 있을 것으로 판단된다. 이에 대한 고품화 및 화학적 내구성평가가 진행중에 있다.