

## 무기합성 매질을 이용한 LiCl-KCl 공용용염의 안정화 고형화

손미숙, 박환서, 강소림, 조용준, 김인태

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150-1

shrick@lycos.co.kr

### 1. 서론

사용 후 핵연료 내 우라늄 및 초우라늄 원소의 회수공정으로 연구 개발되고 있는 pyroprocess 는 일련의 전기화학적 공정으로 이루어져 있으며, 각각의 공정에 따라, LiCl 또는 LiCl-KCl 의 전해질을 사용한다. 전해환원(electro-reduction)공정에서 배출되는 LiCl 염내에는 Cs 및 Sr 이 주요 핵종으로 존재하며, 전해정련공정에서 배출되는 LiCl-KCl 염내에는 희토류 핵종들이 주로 존재한다. 금속염화물은 높은 휘발성과 용해특성으로 인하여 유리고화 공정이나 시멘트 고화공정과 같은 기존의 고화방법에 적용하기가 어렵다. 고화공정에 제한을 주는 금속염화물의 이와 같은 문제점 때문에 금속염화물의 물리화학적 특성을 제거하여 고화에 용이한 물질로 전환하는 것이 바람직하다. 산화물 사용 후 핵연료와 달리 금속연료의 경우, LiCl-KCl 공용용염내에 존재하는 핵종은 I/II 족 및 희토류 핵종을 포함하고 있으며, 미국에서는 제올라이트를 이용해 금속염화물을 sodalite ( $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ )로 전환하는 방법을 제안하였다. 제올라이트를 이용한 고화방법은 제올라이트 구조의 용융염 내에서의 안정성을 이용하기 때문에 상대적으로 높은 안정성을 가지는 반면 최종 처분량이 10 배 이상 많아지기 때문에 처분 효율이 낮다. 인산염 유리를 이용한 고화의 최종 처분량은 제올라이트에 비해 낮으나 수화학적 안정성이 상대적으로 낮고 용융장치가 쉽게 부식되는 단점이 있다. 때문에 본 연구팀에서는 무기합성 매질을 이용하여 켈을 함유한 공용용염의 안정화/고형화 방법(GRSS: Gel-Route Stabilization /Solidification)으로 상기의 고화방법에 비해 2배의 처리효율과 높은 수화학적 안정성을 갖고 있는 GRSS 를 제안하였다. 그러나, GRSS 는 습식공정이기 때문에 처리량에 상응하는 용매의 사용과 반응원료에서 기인하는 산 가스( $\text{HNO}_3$ )의 발생이 한다. 따라서, 상기의 문제를 해결하면서 GRSS 의 물질계 반응 특성을 유지해 나가는 방법으로 CaO 와  $\text{SiO}_2$  및  $\text{P}_2\text{O}_5$  로 구성된 무기 합성매질을 제조하여 LiCl-KCl 공용용염과 반응시킨 후  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , CaO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  로 이루어진 붕규산 유리를 이용한 고화체 제조를 제안하였다. 본 연구에서는 합성무기매질의 반응특성과 적정 반응비를 확인하고자 하였으며, 침출 시험법 중 하나인 PCT-A 를 이용하여 제조된 고화체의 수화학적 내구성을 확인하고자 하였다.

### 2. 실험 및 결과

LiCl-KCl 공용용염의 안정화, 고형화를 위해 이용한 유기합성 매질인 CaPS 는 TEOS, calcium chloride와 phosphoric acid 를 원료로 하여 sol-gel 법으로 합성한 후 50°C 에서 하루 동안 gel 을 형성시키고, 70°C 에서 5 일간 숙성한 후 110°C 에서 건조하여 650°C 에서 열처리한 후에 분쇄하여 제조하였다. CaPS 의 제조 과정 중 calcium chloride 의 함량 변화에 따른 고온에서의 휘발정도를 관찰하고 공용염과 무기매질의 적정 혼합비를 찾고자 calcium chloride 를 0.6, 0.8, 1.0 mol 로 조절하였다. 반응실험은 0.6, 0.8, 1.0 CaPS 와 LiCl-KCl 공용용염이 각각 2:1과 3:1 의 무게 비율이 되도록 배합하여 600°C 에서 산소분위기 열처리를 하였다. 이 중 LiCl-KCl 공용용염은 45:55 의 비율로 배합하였으며 CsCl 과  $\text{SrCl}_2$  가 각각 5wt% 의 농도가 되도록 하였다. 고화체 제조에는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , CaO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  로 이루어진 붕규산 유리를 사용하였다. CaPS 와 LiCl-KCl 공용용염의 반응성격과 붕규산 유리의 상용성을 확인하기 위해 유리 함량을 25, 30, 35wt% 로 변화시켜 반응 생성물과 혼합 후, 1150°C 에서 3 시간 동안 열처리 하여 고화체를 제조하였다. 고화체 제조 후 단 기간에 고화체의 성능테스트가 가능한 PCT-A 법을 수행하여 실험 중에 있다. 고화체를 150~75 $\mu\text{m}$  의 크기로 분쇄하여 체취한 후 고화체 무게의 10배에 해당하는 증류수를 적용하여 90°C 에서 7 일 동안 시행하는 PCT-A 침출법을 수행하였으며, 침출속도 환산에는 (a)의 식을 이용하였다.

$$\text{Leach rate} = \text{Ci} \times V / (\text{duration}) \cdot (\text{surface area}) \cdot (\text{fraction}) \quad \cdots (a)$$

상기의 모든 시험에서는 고온에서 방출되는 용기의 유해물질에 의한 영향을 배제하기 위하여 테프론 용기를 사용하였으며 침출액은 ICP 와 AAS 로 분석하였다. 그리고 XRD 분석을 통해 CaPS 와 LiCl-KCl

반응물의 핵종 반응특성을 살펴보았으며 그 결과를 각각 Fig 1. 과 Fig 2. 에 나타내었다. Fig. 1 은 CaPS 와 LiCl-KCl 을 2:1 로 반응시킨 것으로 0.8, 1.0 CaPS 반응물에서 KCl 이 잔여하고 있는 반면 0.6 CaPS 반응물에서는 KCl 이 존재하지 않으며 CaPS 와 LiCl-KCl 을 3:1 로 반응시킨 Fig. 2 에서는 세 가지 반응물 모두에서 KCl 이 나타나지 않음을 볼 수 있다. 즉, 2:1 반응물 중 0.6 CaPS 와 3:1 반응물 모두에서 KCl 이 나타나지 않았는데 이는 무기매질과 공용용염이 적절한 비율로 혼합되었음을 보여주는 하나의 증거이다. TG 를 이용하여 CaPS 와 LiCl-KCl 공용용염 반응물의 온도에 따른 weight loss 를 확인하였으며 결과를 Fig. 3 에 나타내었다. TG 분석조건 중 공기의 흡입량은 200ml/min 이고, 온도는 10°C/min 씩 상승되도록 조정하였다. 1.0 과 0.8 CaPS 는 800~1150°C 에 도달하였을 때 2~3% 의 weight loss 현상이 있었는데 이는 온도가 상승함에 따라 미반응 금속염화물이 휘발되었기 때문이다. 반면에 0.6 CaPS 는 온도가 1150°C 에 이르는 동안 0% 에 가까운 휘발특성을 보여 가장 안정적이고 효율적인 혼합비임을 확인할 수 있다.

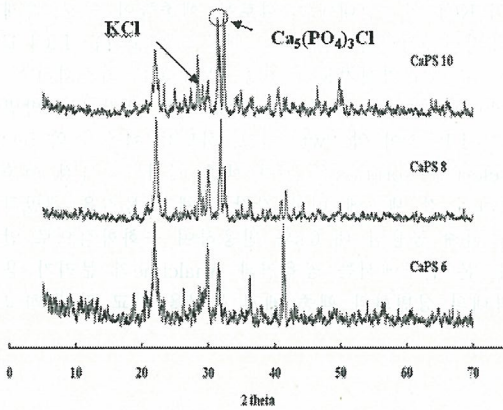


Fig. 1 XRD-pattern of CaPS/LiCl-KCl=2/1

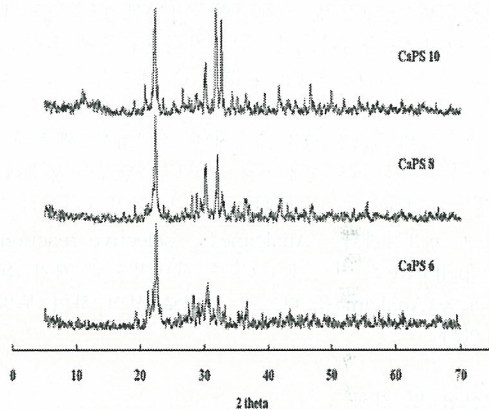


Fig. 2 XRD-pattern of CaPS/LiCl-KCl=3/1

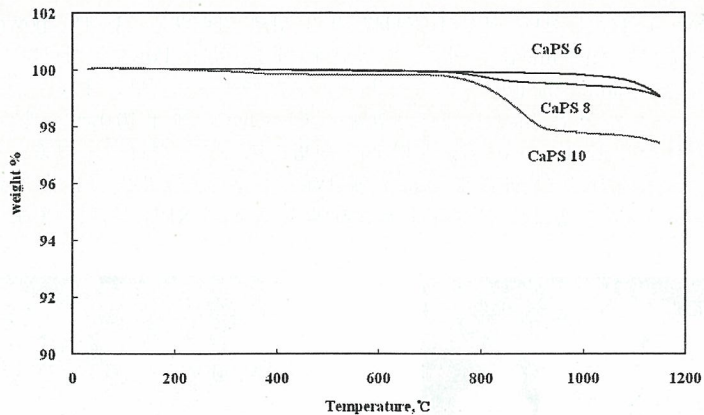


Fig. 3 Weight loss of reaction product

### 3. 결론

본 연구에서는 휘발특성이 높고 고온에서 직접 적용하여 고화하기 어려운 방사성 폐기물의 처리 효율을 높이고 최종 처분 부피를 감소시키기 위해 습식 GRSS 법을 개선시킨 고화 방법을 제안하고자 하였다. 상기의 실험 결과를 종합해 볼 때 0.6 CaPS 의 휘발특성이 낮아 안정적이고 이를 사용한 2:1 반응물의 혼합비가 가장 적정함을 확인할 수 있었다.